## УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Х.И.АМИРХАНОВА ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Арсланов Темирлан Расулович

## КИНЕТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> и Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 7 ГПА.

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители: член-корреспондент РАН Камилов И.К. кандидат физико-математических наук Моллаев А.Ю.

Махачкала – 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введе	ение	4
Глав	а I. Литературный обзор	7
1.	Кристаллическая структура соединений $A^{II}B^{IV}C^{V}{}_{2}$	8
	1.1 Кристаллическая структура CdGeAs <sub>2</sub> .	9
	1.2 Кристаллическая структура CdGeP <sub>2</sub>	
	1.3 Кристаллическая структура ZnGeAs <sub>2</sub>	
	1.4 Кристаллическая структура ZnGeP <sub>2</sub>	14
2.	Электрофизические свойства полупроводников А <sup>II</sup> В <sup>IV</sup> С <sup>V</sup> <sub>2</sub>	15
3.	Влияние введения d-элементов (Mn, Cr, Fe) на магнитные	свойства
	полупроводников $A^{II}B^{IV}C^{V}{}_{2}$	
	3.1 $CdGeAs_2$	
	3.2 $CdGeP_2$	23
	3.3 $ZnGeAs_2$	
	3.4 $ZnGeP_2$	
	3.5. Магнитные свойства MnAs и MnP	30
Глав	а II. Методика и техника эксперимента	
2.1.	Обзор методов создания гидростатического давления	31
2.2.	Аппарат высокого давления типа «Тороид»	36
2.3.	Создание гидростатического давления до 9 ГПа с помощью	
	аппарата «Тороид»	41
2.4.	Экспериментальная установка и методика измерения у	удельного
	сопротивления, магнитосопротивления и коэффициента Хо	элла при
	гидростатическом давлении до 9 ГПа	53
2.5.	Методика измерения магнитной восприимчивости и	объемной
	магнитострикции под давлением	60

## Глава III. Экспериментальная часть

- 3.2. Кинетические и магнитные свойства CdGeAs<sub>2</sub> с различным содержанием Мп при всестороннем давлении. Обсуждение полученных результатов .....77

## Глава IV. Экспериментальная часть

- 4.2. Кинетические и магнитные свойства CdGeP<sub>2</sub> с различным содержанием Мп при всестороннем давлении. Обсуждение полученных результатов ...........103
  Выводы 114

116

Список литературы

#### Введение

Начиная с 90-х годов активно развивается новое направление физики твердого тела, связанное с возможностью переноса ориентированного спина электрона из ферромагнетика в немагнитный полупроводник [1, 2]. Прикладное направление этих исследований получило название спинтроники [3]. Эти исследования важны для создания одноэлектронных логических структур и спин-информационных систем для информатики (в данном случае спиновой информатики, в которой информационной ячейкой памяти служит спин электрона: один спин - один бит информации [4]). В твердотельной электронике спиновый токоперенос открывает новую возможность управления магнитным полем характеристиками различных устройств - диодов, триодов и т. д., т.е. появляется дополнительная степень свободы. Использование в качестве эмиттеров поляризованных спинов ферромагнитных (ФМ) металлов дает степень спиновой поляризации не более 10%. Значительно более высокая степень поляризации (до 100%) была получена в структурах полупроводник -EuO И полупроводник-халькогенидные шпинели, при но криогенных температурах, что неудобно для практических приложений. Кроме того, в этом случае возникает технологическая проблема создания хорошего электрического контакта между ферромагнетиком и полупроводником.

электрический Получить хороший контакт И высокую степень поляризации по спину тока можно, создав ФМ-полупроводник с температурой Кюри выше комнатной путем легирования примесями с неполностью заполненными 3d-оболочками. Именно поэтому внимание исследователей создании ФМ-полупроводника сосредоточилось на путем легирования марганцем широко используемых в микроэлектронике полупроводников, в первую очередь соединений  $A^{III}B^V$ . Наиболее изученным представителем этого  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , В класса материалов является котором был обнаружен ферромагнетизм с температурой Кюри Т<sub>с</sub>, не превышающей 170 К [5, 6].

Тройные полупроводники А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С2<sup>V</sup> известны давно. Эти соединения являются кристаллохимическим и электронным аналогом полупроводников  $A^{III}B^{V}$ . В матрице  $A^{II}B^{1V}C^{V}_{2}$  в зависимости от степени легирования переходные элементы (в частности Mn) могут замещать в различных пропорциях как позиции A<sup>II</sup> (Cd, Zn) элементов второй группы, так и позиции B<sup>IV</sup> (Ge) элементов четвертой группы. Интерпретируется предположении, что магнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) дырочного типа на основе  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$ формируется В матриц результате конкуренции двух противоположных эффектов: антиферромагнитного сверхобменного  $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ и взаимодействия ферромагнитного двойного обменного взаимодействия Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup> [7]. При низких концентрациях ионов марганца доминирует первый, приводя к состоянию типа спинового стекла, а для случая с относительно высокой концентрацией ионов марганца, когда происходит частичное замещение ионов Ge<sup>4+</sup> ионами Mn<sup>3+</sup>, доминирует второй вариант обменных взаимодействий, проявляющийся в ферромагнетизме. Стоит отметить важную роль вакансий и нестехиометрии в формировании ферромагнетизма в этих РМП. Для системы CdGeP<sub>2</sub>:Мп показано, что наличие в ней вакансий типа (Cd, V<sub>C</sub>,Mn)GeP<sub>2</sub> или нестехиометрии типа (Cd, Ge, Mn) GeP<sub>2</sub> делает энергетически более выгодным ФМ-состояние, чем состояние спинового стекла [8].

Недавно высокотемпературный ферромагнетизм был обнаружен в халькопиритах  $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ , легированных Mn. Это были соединения ZnGeP<sub>2</sub> :Mn [9] и ZnSnAs<sub>2</sub> :Mn [10], в которых точка Кюри достигала 350 К.

В качестве объектов исследования были выбраны CdGeAs<sub>2</sub>, в котором, температура Кюри  $T_{\rm C}$  была еще выше - 355 К и CdGeP<sub>2</sub> на основе которого был впервые синтезирован высокотемпературный ферромагнетик [11]. Интерес к CdGeAs<sub>2</sub> и CdGeP<sub>2</sub> обусловлен возможностью легирования алмазоподобных матриц переходными элементами (Mn, Fe, Cr и др.) в довольно широких пределах, высокой подвижностью носителей дырочного типа, высокими

температурами Кюри, а также технологичностью их получения в виде качественных поликристаллов и монокристаллов. Поскольку характер легирования и наличие свободных носителей заряда определяют не только кинетические свойства, но и магнитные свойства таких материалов то, эффективно воздействуя давлением, можно изучать процессы, происходящие в высокотемпературных ФМ полупроводниках.

## Глава I. Литературный обзор

Объединение в одном материале магнитных и полупроводниковых свойств представляет существенный интерес как с точки зрения развития спинтроники [3], так и для фундаментальных исследований [12-14]. Фундаментальный интерес к исследованию РМП определяется тем, что в них наряду с известными и широко исследуемыми в полупроводниковых структурах взаимодействиями (кулоновское, электрон - электронное, электрон - фононное, деформационным и случайным потенциалом, вызванным неоднородностью в распределении примесей и наличием дефектов) существенную роль играет магнитное, обменное взаимодействие. В результате исследования ЭТИ приобрели значительную актуальность [15].

## 1. Кристаллическая структура соединений А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub>

Тройные соединения  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$ , где A – Zn, Cd; B – Ge; C – As, P имеют тетраэдрическую сингонию, кристаллизуется в стабильную структуру халькопирита (рис. 1) с пространственной группой *I* – 42d.



Рисунок 1 – Структура халькопирита.

Элементарную ячейку структуры халькопирита, обладающей тетрагональной симметрией, можно представить себе в виде удвоенной ячейки структуры сфалерита. В структуре халькопирита имеет место упорядоченное расположение «катионных» составляющих соединений –  $A^{II}$  и  $B^{IV}$  относительно «анионов»  $C^{V}$ . Однако наблюдается и второй тип упорядочения, а именно упорядоченное расположение атомов  $A^{II}$  относительно атомов  $B^{IV}$  в пределах

«катионной» подрешётки. Последнее обстоятельство приводит к явлению так называемого тетрагонального сжатия, то есть к отклонению значения отношения с/а от 2. Значение с/а у различных соединений  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$  изменяется в пределах от 1.769 до 2 [16].

В структуре халькопирита атомы  $A^{II}$  и  $B^{IV}$  расположены на осях 4а, а атом  $C^{V}$  – на оси второго порядка. Каждый атом имеет тетраэдрическое окружение, связь между атомами осуществляется sp<sup>3</sup>-гибридизацией. Атомы  $A^{II}$  и  $B^{IV}$  координированы четырьмя атомами  $C^{V}$ , которые в свою очередь координированы двумя атомами  $A^{II}$  и двумя атомами  $B^{IV}$ .

## 1.1 Кристаллическая структура CdGeAs<sub>2</sub>.

Кристаллы CdGeAs<sub>2</sub> имеют тетрагональную сингонию, тип халькопирита, а также в метастабильном состоянии имеют кубическую сингонию с типом сфалерита [17]. В таблице 1 приведены ранние данные по параметрам решётки для CdGeAs<sub>2</sub>.

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V	Источник
5.942(2)	11.224(4)	396.29	[18]
5.945	11.212	396.27	[19]
$5.9432 \pm 0.0001$	$11.2163 \pm 0.0003$		[20]

Таблица 1 – Параметры кристаллической решётки CdGeAs<sub>2</sub>.

В работе [21] направленной кристаллизацией расплава по вертикальному варианту метода Бриджмена был получен монокристалл CdGeAs<sub>2</sub>. Структура CdGeAs<sub>2</sub> была расшифрована методом тяжелого атома и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов, и сообщалось, что параметры кристаллической решётки CdGeAs<sub>2</sub> следующие:

- a = b = 5,9410(8)
- c = 11,2104(17)
- E; V = 395,71(09)  $E^3$
- $d_{BbH} = 5,621 \Gamma/cM^3$

Окончательное значение фактора достоверности: R=0.054; wR=0.1750; GOFF=1.203. Все атомы в структуре CdGeAs<sub>2</sub> занимают частные позиции – атомы Cd и Ge расположены на осях - 4а, атом As - на оси второго порядка. Каждый атом имеет тетраэдрическое окружение, связь между атомами осуществляется  $sp^3$  –гибридизацией. Атомы Cd и Ge координированы 4-мя атомами As, которые в свою очередь координированы двумя атомами Cd и двумя атомами Ge. GeAs<sub>4</sub> - практически правильный тетраэдр, а CdAs<sub>4</sub> и As Cd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> – несколько искаженные тетраэдры. В таблице 2 представлены длины связей в структуре CdGeAs<sub>2</sub>.

Связь	l, Å	Источник
Cd – As	2.633(3)	[21]
	$2.629\pm0.001$	[21]
$(Cd - Cd)_{min}$	4.084(1)	[21]
As – Ge	2.425(2)	[21]
	$2.430 \pm 0.001$	[21]
(Ge – Ge) <sub>min</sub>	4.084(1)	[21]

Таблица 2 – Длины связей в структуре CdGeAs<sub>2</sub>.

Как видно из рис. 2, структура CdGeAs<sub>2</sub> имеет слоистое строение. Однородные слои из атомов As чередуются с неоднородными слоями из атомов Cd и Ge в направлениях, перпендикулярных к  $\{100\}$  и  $\{001\}$  перпендикулярно направлению  $\{111\}$  идут связанные друг с другом гетерогенные цепочки из Cd-As-Ge-As-Cd (рис. 2). Вдоль направления, проходящего через середину ребра элементарной ячейки **a**, расположены пустые каналы, образуемые сопряженными цепочками. Диаметр сечения канала равен ~3,5 Å.



Рисунок 2 – Проекции элементарной ячейки CdGeAs<sub>2</sub> вдоль оси <100> (a), <001> (б), <111> (в), вдоль направления, составляющего угол 45<sup>0</sup> с осью <100> (г).

Связь	l, Å	Источник
	2.5519	[23]
Cd – P	2.5519	[19]
	2.5539	[24]
	3.9361	[23]
$(Cd - Cd)_{min}$	3.9356	[19]
	3.9337	[24]
	2.3291	[23]
P – Ge	2.3290	[19]
	2.3251	[24]
	3.9361	[23]
(Ge – Ge) <sub>min</sub>	3.9356	[19]
	3.9337	[24]
	3.9361	[23]
Cd – Ge	3.9356	[19]
	3.9337	[24]

r		
Связь	<i>l</i> , Å	Источник
	2.4885	[18]
Zn – As	2.4422	[19]
	2.4553	[25]
	3.9758	[18]
$(Zn - Zn)_{min}$	3.9767	[19]
	3.9725	[25]
	2.3963	[18]
As – Ge	2.4422	[19]
	2.4246	[25]
	3.9758	[18]
(Ge – Ge) <sub>min</sub>	3.9767	[19]
	3.9725	[25]
	3.9758	[18]
Zn – Ge	3.9767	[19]
	3.9725	[25]

Таблица	4 –	Длины	связей	В
структуре CdGe	$eP_2$ .			

Таблица 6 – Длины связей в структуре ZnGeAs<sub>2</sub>.

Связь	l, Å	Источник
	2.3979	[18]
Zn D	2.3754	[27]
$\Sigma \Pi = 1$	2.4059	[19]
	2.3803	[28]
	3.8326	[18]
(7n  7n)	3.8239	[27]
$(\Sigma \Pi - \Sigma \Pi)_{\min}$	3.8258	[19]
	3.8355	[28]
	2.3093	[18]
D. Ca	2.3236	[27]
P – Ge	2.2980	[19]
	2.3295	[28]
	3.8326	[18]
$(\mathbf{C}_{2}, \mathbf{C}_{2})$	3.8239	[27]
$(0e - 0e)_{min}$	3.8258	[19]
	3.8355	[28]
	3.8326	[18]
7n Ca	3.8239	[27]
	3.8258	[19]
	3.8355	[28]

Таблица 8 – Длины связей в структуре ZnGeP<sub>2</sub>.

## 1.2 Кристаллическая структура CdGeP<sub>2</sub>.

Кристаллы CdGeP<sub>2</sub> имеют тетрагональную сингонию, тип халькопирита, а также в метастабильном состоянии имеют кубическую сингонию с типом сфалерита [17]. Метастабильная фаза CdGeP<sub>2</sub> и параметры решётки исследовались в [22] и были найдены параметр решетки, a=5.592Å и V =174.86Å. В таблице 3 приведены данные по параметрам решётки для CdGeP<sub>2</sub>.

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V	Источник
5.74	10.775	355.01	[23]
5.741	10.77	354.97	[19]
5.738(1)	10.765(4)	354.43	[24]

Таблица 3 – Параметры кристаллической решётки CdGeP<sub>2</sub>.

Длины химических связей структуры CdGeP<sub>2</sub> приведены в таблице 4.

## 1.3 Кристаллическая структура ZnGeAs<sub>2</sub>.

Кристаллы ZnGeAs<sub>2</sub> имеют тетрагональную сингонию, тип халькопирита, а также в метастабильном состоянии имеют кубическую сингонию с типом сфалерита [17]. Метастабильная фаза ZnGeAs<sub>2</sub> и параметры решётки исследовались в [22]. В структуре халькопирита, в кристалле ZnGeAs<sub>2</sub>, атомы Zn и Ge формируют сверхрешётку вдоль направления [201] в сторону одной из гранецентрированных подрешёток. Атом As смещён из центра тетраэдра структуры Zn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, что приводит к разнице в значениях длин химических связей Zn–As и Ge–As. В таблице 5 приведены данные по параметрам решётки для ZnGeAs<sub>2</sub>.

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V	Источник
5.670(2)	11.15	358.46	[18]
5.672	11.151	358.75	[19]
5.6676(5)	11.1359(12)	357.7	[25]
5.6712	11.1496	358.6	[26]

Таблица 5 – Параметры кристаллической решётки ZnGeAs<sub>2</sub>.

Длины химических связей структуры ZnGeAs<sub>2</sub> приведены в таблице 6.

## 1.4 Кристаллическая структура ZnGeP<sub>2</sub>.

Кристаллы ZnGeP<sub>2</sub> имеют тетрагональную сингонию, тип халькопирита, а также в метастабильном состоянии имеют кубическую сингонию с типом сфалерита [17]. Метастабильная фаза ZnGeP<sub>2</sub> и параметры решётки исследовались в [22]. В таблице 7 приведены данные по параметрам решётки для ZnGeP<sub>2</sub>. В работе [27] на основании рентгенофазового анализа с помощью метода наименьших квадратов установлены значения длин связей: Zn – P: 2.375 (0.002) Å; Ge – P: 2.324 (0.002)Å. Окончательное значение фактора достоверности составляло R=0.029. Длины химических связей структуры ZnGeP<sub>2</sub> приведены в таблице 8.

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V	Источник
5.46(1)	10.76(2)	320.77	[18]
5.46(1),	10.71(1)	319.28	[23]
5.465	10.711	319.9	[19]
5.465	10.766	321.54	[28]

Таблица 7 – Параметры кристаллической решётки ZnGeP<sub>2</sub>.

## 2. Электрофизические свойства полупроводников А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub>

Анализ свойств соединений А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> показывает, что большинство этих соединений обладают специфическими особенностями, которые слабо проявляются или полностью отсутствуют у полупроводниковых соединении А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> и элементарных полупроводников IV-й группы и которые не могут быть объяснены на основе дефектов, связанных с наличием примесных атомов. Ряд соединений этого семейства привлекает своими высокими нелинейнооптическими характеристиками (ZnGeP<sub>2</sub>,  $CdGeAs_2$ ), поляризационнооптическими и излучающими свойствами и высокой фоточувствительностью (CdGeP<sub>2</sub>). У большинства соединений А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> наблюдается устойчивый тип проводимости. Этот тип проводимости сохраняется не только при получении данного соединения различными способами (получение из раствора-расплава, химические транспортные реакции и др.), но и при попытках легирования соединений различными веществами. Соединения A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub> не всегда подчиняются простым правилам легирования полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>IV</sup>, когда введение какой-либо примеси с большим числом валентных электронов, чем у собственных атомов полупроводника, приводит к проводимости *n*-типа, а С меньшим числом валентных электронов - к проводимости р-типа. Комплексом электрофизических методов были исследованы физические свойства (таблица 9) полупроводников группы А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub>, (где А – Zn, Cd; В – Ge; C - As, P.)

Вещество	Т <sub>пл.</sub> , <sup>0</sup> К Температура плавления	Ед, эВ Ширина запрещённой зоны при Т=300 К.	μ <sub>P</sub> , см <sup>2</sup> /в·сек Подвижность дырок	n <sub>n</sub> , см <sup>-3</sup> Концентрация носителей тока (электронов)	n <sub>p</sub> , см <sup>-3</sup> Концентрация носителей тока (дырок)	р, ом'см Удельное электросопротивление
CdGeAs <sub>2</sub>	944 [29] 928 [30]	0.53 [31] 0.61 [32] 0.5 [33]	400 [34]	$10^{17} - 5.10^{18} [34]$	$2 \cdot 10^{15} - 7 \cdot 10^{18} [34]$	1 – 0.1 [31]
CdGeP <sub>2</sub>	1072 [35] 1073 [36]	1.8 [37] 1.73 [38] 1.65 [39] 1.4 (сфалерит) [40]	25 [37] 85 [41]	$10^{10} - 10^{12}$ [37] $10^9 - 10^{11}$ [41]	$10^{15} [37]$ $10^8 - 10^{10} [41]$	$10^{5} - 10^{10} [42]$ 6.5·10 <sup>-1</sup> - 4.8·10 <sup>7</sup> [36]
ZnGeAs <sub>2</sub>	1148 [29] 1150 [43]	1.16 (терм.) [44] 1.05 (опт.) [33] 1.15 [45]	100 [46]		$10^{18} - 5 \cdot 10^{19} [46]$	
ZnGeP <sub>2</sub>	1293 [31] 1298 [36] 1300±3 [47]	2.1 [48] 2.0 [33]	18 – 24 [49, 50] 60 [51]	$1 \cdot 10^{13} - 2.8 \cdot 10^{15}$ [50, 52]	$\frac{1.5 \cdot 10^{10}  [51]}{10^{10} - 5 \cdot 10^{16}  [53]}$	(1.5 – 2) <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup> [49]

Таблица 9 – Физические свойства соединений  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$ 

# 3. Влияние введения d-элементов (Mn, Cr, Fe) на магнитные свойства полупроводников A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub>

Преимущество соединений А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> перед другими соединениями, как матриц лля новых высокотемпературных создания ферромагнитных полупроводников, по-видимому, состоит В возможности вхождения значительных количеств атомов переходных элементов (Mn, Cr, Fe и др.) в структуру халькопирита, что способно, в принципе обеспечить переход материала в ферромагнитное состояние с достаточно высокой температурой Кюри.

С практической точки зрения с помощью изменения состава кристалла можно добиваться оптимальных значений постоянных решетки для слоёв гетероструктуры, поскольку взаимное соответствие последних имеет, большое значение для стабильной работы устройств. Алмазоподобные полупроводники, легированные переходными элементами, обладающие необходимым набором магнитных свойств могут рассматриваться как подложки для создания эпитаксиальных структур, обеспечивающих инжекцию высокоскоростных электронов.

Известно, что в Периодической таблице ряд химических элементов способен проявлять валентность, отличную от номера группы. Переходной d-металл Mn проявляет валентность  $2^+$  в твёрдых растворах с бинарными соединениями  $A^{II}B^{VI}$  и валентность  $3^+$  с бинарными соединениями  $A^{III}B^{V}$ . Кроме того, марганец может проявлять валентность более высокую (плоть до  $7^+$ ) в неалмазоподобных неполупроводниковых оксидах. Элемент II группы – Cd или Zn (металл подгруппы IIB) в полупроводниках  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$  проявляет свою обычную валентность  $2^+$ .

Анализ литературных данных по влиянию допированного Mn на магнитные свойства рассмотренных полупроводников A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub> показывает, что их магнитные свойства зависят как от концентрации Mn, так и от способа, с помощью которого он вводился. Очень малые концентрации Mn как

легирующей примеси не показали сколь либо примечательных магнитных и других свойств [54]. В случае получения равновесных растворов – монокристаллов или поликристаллов медленным охлаждением, магнитные свойства во многом определяются микровключениями пниктидов марганца. Увеличение скорости охлаждения приводит к соответствующему увеличению растворимости Мп и увеличению  $T_c$ , превышающую температуру Кюри у соответствующих пниктидов. Поэтому представлялось важным разработать такой способ изготовления образцов, обеспечивающий максимальную растворимость Мп в матрице  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ , в частности в CdGeAs<sub>2</sub> и CdGeP<sub>2</sub>.

### 3.1 CdGeAs<sub>2</sub>

Получены, поли- и монокристаллы диарсенида германия-кадмия, легированного марганцем: (CdGe,Mn)As<sub>2</sub> [15]. При синтезе поликристаллов использованы предварительно приготовленный CdAs<sub>2</sub>, германий, мышьяк и марганец, причём, содержание последнего в шихте составляло 1, 3, 6, 10 и 15 масс.% Мп. Для роста монокристаллов (CdGe,Mn)As<sub>2</sub> с 0.5 масс.% Мп вариант метода Бриджмена с применён вертикальный последующей термообработкой. Содержание Mn определено методом атомной абсорбции. Установлена зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации марганца (рис. 3), отличающаяся от закона Вегарда, однако данная зависимость вызывает некоторые сомнения в достоверности. Определена также граница области гомогенности в районе ~6 масс.% Mn.



Рисунок 3 – Зависимость параметра *а* элементарной ячейки от содержания марганца в CdGeAs<sub>2</sub>{Mn}.

По данным РФА, некоторые образцы CdGeAs<sub>2</sub>{Mn} имели небольшую примесь диарсенида кадмия. Ранее в CdGeAs<sub>2</sub> также обнаруживали включения арсенидов кадмия, а иногда и арсенида германия, происхождение которых объясняли переохлаждением системы Cd – Ge – As в условиях метастабильных равновесий [17]. Поэтому границу области гомогенности в исследуемой системе была определена по излому на кривой зависимости параметра элементарной ячейки *a* от состава образца.

В полученных кристаллах намагниченность измеряли СКВИДмагнитометром, магнитную восприимчивость - методом Фарадея с электромагнитной компенсацией, электросопротивление – четырёхзондовым методом. Данные измерений представлены в таблице 10.

Температуры Кюри образцов (CdGe,Mn)As<sub>2</sub>, приведённые в таблице 6, определены как температуры пересечения экстраполированной наиболее крутой части кривой M(T) с осью температур. При этом использовались кривые M(T) в поле H = 50 kЭ, представленные на рисунке 4:



Рисунок 4 – Температурные зависимости намагниченности при H = 50 kЭ образцов CdGeAs<sub>2</sub>{Mn}, содержащих Mn (масс.%): 1 - 0.5, 2 - 1.0, 3 - 3.0, 4 - 6.0. (Образец 1 – монокристалл, остальные – поликристаллы.)

Содержа обра	ние Мп в изцах	Ферромагнитная температура	Парамагнитная температура	Магнитный момент µ, М.Б.	Температура максимума сопротивления Т <sub>р макс</sub> , К	Тип проводимости
	м, ин. д.	кюри 1 <sub>С</sub> , к	кюри в, к			
0.5	0.03			7.1		р
1	0.06	329	301	7.4	276	р
3	0.18	355	329	8.0	324	п
6	0.34	355	321	8.0	291	п

Примечание: образец с 0.5 масс.% Мп – монокристалл, остальные образцы – поликристаллы.

Таблица 10 – Магнитные и электрические свойства образцов CdGeAs<sub>2</sub>{Mn} [15].

Также из таблицы 10 видно, что температуры Кюри твёрдых растворов (CdGe,Mn)As<sub>2</sub> превышают комнатную температуру, достигая для образцов с x=0.18 и x=0.34 значений  $T_C \approx 355$  К. Магнитная восприимчивость образцов подчинялась закону Кюри-Вейсса.

Экстраполяцией экспериментальных кривых M(T), измеренных при 50 kЭ от T>50 K до T $\geq$ 0 K, получена удельная намагниченность поликристаллических образцов: она увеличивается с ростом содержания марганца и составляет 12% от суммарной намагниченности у образца с 1 масс.% Mn, 76% – у образца с 3 масс.% Mn и 91% – у образца с 6 масс.% Mn. По мнению авторов, этот результат свидетельствует, что в синтезированных образцах (CdGe,Mn)As<sub>2</sub> ферромагнетизм увеличивается с ростом степени легирования, сопровождающимся увеличением концентрации дырок.

На рисунке 5 показана температурная зависимость удельного электросопротивления ρ для поли и монокристаллических образцов CdGeAs<sub>2</sub>, допированных марганцем в количествах от 0.5 до 6 масс.%.

Видно, что монокристалл (рис. 5, вставка) имеет зависимость  $\rho(T)$ , невырожденных полупроводников, характерную для где с ростом наблюдается уменьшение электросопротивления. В температуры поликристаллических образцах на кривых р(Т) авторы наблюдали максимум при T<sub>о макс</sub>  $\leq$  T<sub>C</sub>. В данном случае проводимость при T > T<sub>о макс</sub> имеет полупроводниковый характер, а при Т < Т<sub>о макс</sub> – металлический. Магнетосопротивление в исследованных образцах отсутствовало ДЛЯ температур  $80 \le T \le 400$  К в пределах точности эксперимента  $\approx 0.01\%$ .



исунок 5 – Температурные зависимости удельного электросопротивления моно (1) и поликристаллических (2 – 4) образцов CdGeAs<sub>2</sub>{Mn}, содержащих 0.5 (1), 1.0 (2), 3.0 (3) и 6.0 мас.% Mn (4). (Образец 1 – монокристалл, остальные – поликристаллы.)

## 3.2 CdGeP<sub>2</sub>

Методом твёрдофазных химических реакций в работе [55] был получен твёрдый раствор (CdMn,Ge)P<sub>2</sub>. В качестве материала-хозяина был использован монокристаллический CdGeP<sub>2</sub>. Вакуумное нанесение слоя марганца и последующая реакция, сопровождаемая диффузией Mn в подложку, была проведена в камере установки молекулярно-пучковой эпитаксии. Нанесение слоя марганца приводит к исчезновению атомного упорядочения монокристаллического типа. После завершения реакции полученный слой характеризуется однородной микроструктурой по поверхности с характерной текстурой.

Толщина и процентный состав полученных слоев твёрдого раствора  $(CdMn,Ge)P_2$ контролировался с помощью методов энергетического дисперсионного рентгеновского анализа (EDX) и полевой эмиссионной сканирующей микроскопии (FE-SEM). В работе показано, ЧТО В предположении первостепенного замещения атомов кадмия атомами марганца отношение концентрации Mn/Cd на поверхности достигало 53.4%.



Рисунок 6 – Рентгеновский дифракционный спектр при сканировании 20 в сцепке 20/0. Ориентация кристалла (112), температура T=300 К. Пики рефлексов всех 4-х порядков для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> смещены относительно подложки CdGeP<sub>2</sub> в сторону больших углов.

Возможность подстановки атомов Mn в позиции других атомов (Ge и P) значительно ниже и малое количество фазы GeP на поверхности также поддерживает предположение о том, что главный процесс замещения есть Mn→Mn<sub>Cd</sub>.

Рентгеновские дифракционные измерения кристаллов показали, что выращенный слой  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  не отличается сильно по кристаллической структуре от CdGeP<sub>2</sub>. Было обнаружено присутствие второй фазы CdP, однако её концентрация во много раз ниже концентрации основной фазы. На рентгеновской дифракционном спектре (рис. 6) главный максимум рефлекса (112), как и для следующих порядков (224), (336) и (488), оказывается смещённым относительно подложки CdGeP<sub>2</sub> в сторону больших углов 20.

Это смещение указывает на меньший параметр кристаллической решётки для полученных слоёв. По оценке авторов, исходя из ковалентных радиусов для Cd и Mn (1.405 и 1.17 Å) можно ожидать уменьшения межплоскостных расстояний в случае твёрдого раствора с увеличением концентрации Mn. Расчёты параметра решётки были проведены в предположении близких кристаллических структур для CdGeP<sub>2</sub> и (CdMn,Ge)P<sub>2</sub> и с использованием выражения:

$$\alpha = d\sqrt{2/\cos\theta_{112}} \tag{1}$$

где  $d = n\lambda/2\sin\theta$  – межплоскостное расстояние,  $g_{112} = 37.0^{0}$  – угол между тетрагональной осью и плоскостью (112) в кристалле CdGeP<sub>2</sub>.

Полученные величины для двух образцов с разным составом показывают уменьшение параметра решётки с концентрацией Mn: a = 5.741 Å  $\rightarrow$  5.710 Å  $\rightarrow$  5.695 Å для ряда CdGeP<sub>2</sub> $\rightarrow$  Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> $\rightarrow$  Cd<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>GeP<sub>2</sub> (x < y).

Измерение температурной зависимости намагниченности дало температуру Кюри T<sub>C</sub>=320 К [12, 56].

## 3.3 ZnGeAs<sub>2</sub>

Методом вертикального температурного градиента в работе [43] были получены монокристаллы ZnGeAs<sub>2</sub> с различным содержанием марганца. Для синтеза были использованы высокочистые (99.999%) цинк, германий, марганец и мышьяк, которые были измельчены в микрогранулы с размером <-200 меш для увеличения площади соприкосновения и, соответственно, для увеличения кинетики реакции. Методом Лауэ рентгенограмм были определены параметры кристаллической решётки: ZnGeAs<sub>2</sub> {5 масс.% Mn} а = 5.691 Å и с = 11.292 Å, что на 0.43 % больше, чем параметры решетки для нелегированного ZnGeAs<sub>2</sub>.

Намагниченность измеряли СКВИД-магнетометром в области температур 5 – 400 К в поле 100 Э (рис. 7). Была определена температура Кюри T<sub>C</sub>=333 К.



Рисунок 7 – Температурная зависимость намагниченности ZnGeAs<sub>2</sub> {5 масс.% Mn} в магнитном поле 100 Э

образцах была измерена Ha ЭТИХ же зависимость удельного электросопротивления (рис. 8). Удельное OT температуры электросопротивление падает с ростом температуры, причём, при температуре T=333 К (T<sub>C</sub>=333 К из рис. 7) явно наблюдается изменение кривой, что является, по мнению авторов, наклона eщë ОДНИМ подтверждением существования фазового перехода из ферромагнитного, в парамагнитное состояние.



Рисунок 8 – Температурная зависимость удельного электросопротивления ZnGeAs<sub>2</sub> {5 масс.% Mn}.

## 3.4 ZnGeP<sub>2</sub>

В работе [57] было изучено влияние легирования ZnGeP<sub>2</sub> марганцем. Показано, что профиль диффузии марганца отражает неоднородность образца с металлическим поверхностным слоем, под которым располагается (ZnGe,Mn)P<sub>2</sub>. Послойное травление показало, что обе фазы – поверхностная и внутренняя - являются ферромагнитными. Монокристалл (8 мм × 8 мм) и поликристаллы синтезировали исходя из Zn, Ge, Mn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> и P в кварцевых ампулах поэтапным подъёмом температуры до 1400 K и последующим медленным охлаждением. Были получены монокристаллический образец с концентрацией Mn, равной x = 0.045, 0.056, 0.2 из расчёта, что материал имеет состав Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub>. Образцы с x= 0.056 и 0.2 имели T<sub>C</sub>=312 K и были антиферромагнитными ниже 47 K (рис. 9). Исследованы [58] составы (ZnGe,Mn)P<sub>2</sub>, содержащие Mn в количестве x = 0.08 и 0.15, синтезированные методом, описанным в работе [59]. Измерения спектров ЯМР изотопов <sup>55</sup>Mn и <sup>31</sup>P выше и ниже T<sub>C</sub>  $\approx$  300 K образцов с x = 0.15 показали, что более 90% атомов Mn кластеризуется в примесной фазе MnP с размерами кластеров порядка 10 нм.



Рисунок 9 – Температурная зависимость намагниченности (М) состава (Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)GeP<sub>2</sub> с содержанием марганца (*x*) в магнитном поле 100 Э. На вставке: зависимость намагниченности от содержания марганца (*x*).

## 3.5 Магнитные свойства MnAs и MnP

В работе [60] сообщалось 0 получении наноразмерных ферромагнитных кристаллов MnAs с помощью имплантации ионов Mn<sup>+</sup> в подложку GaAs и последующим отжигом. Структурные и магнитные свойства полученных образцов были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа, индуцированного электронным пучком рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и СКВИД-магнетометром. После оптимизированного отжига при температуре 750 С, были получены кристаллы размером в 50 нм. На данных образцах была определена температура Кюри T<sub>c</sub>=315 К.

В работе [61] с помощью РФА в магнитных полях до 5 Т были изучены структурные превращения MnAs. Температурная зависимость намагниченности была измерена в поле 0.01 Т и температура Кюри была определена в 315 К.

На монокристаллах MnP с помощью вибрационного магнетометра в интервале температур 5 – 400 К были измерены магнитные свойства [62]. Температура Кюри составляла 291.5±0.1 К.

## ГЛАВА II. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРЕМЕНТА.

#### 2.1 Обзор методов создания гидростатического давления.

Традиционно, в области физики высоких давлений аппараты большого объема разделяются на гидростатические и квазигидростатические. Они обусловлены конструктивными особенностями аппаратов высокого давления, величина которых не превышает *3 ГПа* и *10 ГПа* соответственно.

Камера поршень-цилиндр [63], применяемая для исследований монокристаллов при сравнительно невысоких давлениях, позволяет работать со средами, обладающими большой сжимаемостью, так как ход поршня в цилиндре может быть сделан достаточно большим. Однако, уже при давлениях *P>2 ГПа* возникают серьезные трудности, связанные с деформацией поршней и стенок цилиндра. Многопуансонные [64] аппараты и «белт» [65] обладают ограниченным ходом сближающихся пуансонов, так как давление в этих аппаратах создается за счет сжатия и истечения твердой среды, а давление в центре камеры удерживается силами трения в между пуансонами. Значительное экспериментов, прокладках число особенно в физике конденсированного состояния при высоких давлениях, требует работы с монокристаллами при давлениях *P*>3 ГПа. Представляет интерес, например, измерение параметров зонной структуры в области давлений, близких к давлению фазового перехода и выяснение вопроса об изменении их электронного спектра вблизи точки потери устойчивости кристаллической решетки. Традиционный же диапазон гидростатических возможность определить лишь величину барических давлений дает производных спектра, так как при сравнительно низком давлении все изменения в спектре, обычно, линейны по давлению. Стремление повысить информации качество получаемой В опыте стимулировало экспериментаторов К поиску технических решений создания гидростатического давления *P>3 ГПа*. Наиболее очевидный путь к этому -

усовершенствование аппаратов типа поршень-цилиндр. Усовершенствование заключается в том, что поршень и цилиндр делаются из твердого сплава, на основе карбида вольфрама, усиливается боковая и торцевая поддержка цилиндра и поршня. В результате аппарат имеет значительные размеры и вес, становясь весьма сложным в изготовлении и использовании. Одна из подобных конструкций аппарата, в котором достигается давление  $P \sim 5 \Gamma \Pi a$ , была разработана Джайараманом и его коллегами [66]. Образец в этом случае размещается в тефлоновой ячейке, заполненной смесью пентана и изоамилового спирта (гидростатика до 4,8  $\Gamma \Pi a$ ), а ячейка, в свою очередь, находится в канале цилиндра и подвергается воздействию давления. Основные недостатки, которые присущи такого рода устройствам.

Во-первых, давление *P*~5 ГПа близко к предельному для аппарата поршень-цилиндр и не может быть существенно увеличено за счет конструктивных изменений. Сборка обеспечивает не более 4-6 электровводов из области высокого давления.

Второй путь создания гидростатического давления *P>3 ГПа* - это использование квазигидростатических аппаратов, в которых ампула с жидкостью размещается в отверстии внутри сжимаемого пирофиллитового блока. В этом случае твердая среда - пирофиллит давит на стенки ампулы и передает давление на жидкость.

В первых экспериментах, проведенных С использованием [67], тетраэдрического аппарата применялись достаточно вязкие силиконовые жидкости, которые затвердевают при комнатной температуре уже при *P>1.5 ГПа*. Давление не превышало *4 ГПа*. Ампула представляет собой металлическую трубку, закрытую с обоих концов тефлоновыми пробками. Стенки ампулы служат нагревателями, электровводы от термопар выходят через тефлоновые пробки. В работе Норриса [68] ампула нержавеющей стали, также размещалась внутри тетраэдрического аппарата. Электроввод из ампулы проходил через стальную крышку по керамическому

изолятору. Давление в экспериментах Норриса достигало 60 кбар, а в качестве передающих давление сред использовались различные жидкости, в том числе пентан. Следует сразу же сказать, что при давлениях выше 3 ГПа большинство жидкостей либо затвердевают, либо становится чрезвычайно вязким. Лишь некоторые жидкости обладают (выше 3 ГПа) вязкостью, которая значительно ниже вязкости обычных стекол ( $\eta \sim 10^{12}$  nyaз). С давлением вязкость быстро растет, приближаясь к значению, которое можно считать пределом гидростатичности. По мере приближения к этому пределу все большую роль начинает играть скорость изменения давления. При быстрых изменениях давления в очень вязкой жидкости сдвиговые напряжения в ней не успевают релаксировать и воздействуют на находящийся в жидкости образец. Норрис [68] оценил сдвиговые напряжения  $\sigma$ , возникающие в жидкости при изменении давления со скоростью dP/dt, по формуле:

$$o = k \cdot \eta \cdot \chi \cdot \frac{dP}{dt} \cdot f(a, r), \qquad (2)$$

где:  $\eta$  - вязкость жидкости; а  $\chi$  - ее сжимаемость; *k*-безразмерная константа; f(a,r) - геометрический фактор, зависящий от положения образца внутри объема жидкости.

Дальнейшее развитие техника [67] получила в работах Барнетто и Боско [69, 70], где был использован многопуансонный кубический аппарат большого объема (диаметр ампулы *1.27 см*, высота *3.8 см*). Давление внутри ампулы измерялось манганиновым датчиком сопротивления и достигало 6 ГПа. Были исследованы вязкость различных жидкостей под давлением и установлено, что для петролейного эфира  $\eta \sim 10^{10}$  пуаз при P=5.8 ГПа, а для смеси пентан-изопентан (*1:1*):  $\eta \sim 10^{10}$  пуаз при P=6 ГПа.

Таким образом, эти жидкости пригодны в качестве сред, передающих гидростатическое давление на образец в указанном интервале давлений.

Основными трудностями, при использовании многопуансонных

квазигидростатических аппаратов для сжатия ампул с жидкостями, являются проблема деформация ампулы и проблема электровводов.

Серьезной дилеммой явилось также предотвращение выброса материала сжимаемой прокладки и разрушение ампулы при уменьшении давления, если давление не превышало *5 ГПа* [69].

Так как сжимаемая жидкость имеет меньшее давление затвердевания (по сравнению с пирофиллитом), ампула после опыта имеет характерную форму с вогнутостью внутрь. Поэтому при общем начальном объеме ампулы  $4.8 \ cm^3$  эффективно может быть использовано только  $2.2 \ cm^3$  внутреннего пространства [69]. Обычно, количество электровводов ограничено числом пуансонов в аппарате (4-6), вследствие чего выведение дополнительных электровводов из камеры высокого давления через прокладку связанно с большими техническими трудностями [71].

Аппарат высокого давления «белт» также применялся для получения высокого гидростатического давления до 6 ГПа в ампуле, заполненной жидкостью [72, 73]. Ампула с жидкостью помещается внутрь графитового нагревателя, в которой можно создавать температуры до  $350^{\circ}C$  (при более высокой температуре начнется плавление тефлона). В ампулу вводятся четыре электроввода, что позволило автору работы [73] строить магнитные фазовые диаграммы ряда ферритов-гранатов.

В работах [67-70,73] количество электровводов было небольшим, температура создавалось внешним нагревателем, и была не очень высока. В большинстве случаев экспериментаторы работали при комнатной температуре. Давление не превышало *6 ГПа* и обычно определялось при помощи, предварительно полученной по реперным точкам градуировочной кривой аппарата.

В работе Н.А. Бенделиани и Л.Ф. Верещагина [74], посвященной измерению сопротивлению манганина под давлением при комнатной



Рисунок 10. Ампула, предназначенная для работы с жидкими средами в аппарате типа «тороид» [74].

температуре, впервые была использована камера «тороид» для сжатия ампулы объемом 1 см<sup>3</sup> до давления Р~9 ГПа. Ампула, имеющая вид тефлоновой трубки обладающая С медными крышками, шестью электровводми (рис. 10), была заполнена бензином. Начало систематическим исследованиям термоэлектрических свойств и фазовых переходов В полупроводниках и полуметаллах при гидростатическом давлении до 9 ГПа с помощью аппарата «тороид» было положено в работе Л.Г. Хвостанцева, Л.Ф. Верещагина и Н.М. Ульяницкой [75]. В этой работе для нагрева образца, помещенного в жидкость, были применены внутренние нагреватели, количество электровводов достигало десяти. Оказалось, что из всех квазигидростатических аппаратов высокого давления именно камера «тороид» обладает рядом важных достоинств, которые делают ее наиболее пригодной для научных исследований при высоком давлении. В настоящей работе будет описан опыт таких исследований при гидростатическом давлении до 9 ГПа. Но в начале необходимо описать возможности, которые открывает для научной работы аппарат «тороид».

### 2.2 Аппарат высокого давления типа «тороид».

Получение давления в камерах («белт», многопуансонные аппараты) основано, как и в камерах типа «наковальня», на принципе создания давления за счет комбинации сжатия и истечения твердой среды. Истечение твердой среды от центра камеры высокого давления регулируется величиной зазора между боковыми поверхностями пуансонов. В центре камеры высокого давления твердая среда, испытывающая сжатие, удерживается только за счет трения в твердой среде, расположенной между боковыми поверхностями пуансонов кактивает в каждой точке действие силы, всегда направленной от центра камеры к периферии. Истечение твердой среды, поэтому весьма значительно, и давление в камерах «белт» или тетраэдрической установке не превышает, как
правило, 6 ГПа. По этой же причине существуют большие трудности с введением проводов внутрь камеры. Наиболее напряженные части пуансонов эффективной не имеют поддержки co стороны твердой среды, расположенной в зазорах между боковыми поверхностями пуансонов. Поэтому камеры «белт» быстро выходят из строя при давлении выше 6 ГПа. Для того чтобы эти камеры уверенно работали даже в этом диапазоне давлений, требуется применение сложной технологии их изготовления, включая горячую посадку, специально подобранные сорта сталей для поддерживающих колец и т.д. Кроме того, эти камеры требуют использования прецизионного прессового оборудования, обеспечивающего строгую параллельность опорных поверхностей, т.к. в противном случае разрушаются поршни аппарата. Именно сложность в изготовлении и эксплуатации, а также относительно высокая стоимость при весьма ограниченном сроке службы привели к тому, что камеры типа «белт» в настоящее время почти не применяются для физических исследований свойств твердых тел при высоких давлениях *Р*~10 ГПа. Для исследований такого рода потребовалось создать универсальную камеру, которая должна была отвечать различным требованиям:

а) быть простой по технологии изготовления и удобной в эксплуатации при проведении эксперимента;

б) уметь создавать высокое давление  $P \sim 9 \Gamma \Pi a$  в объеме ~ 80 мм<sup>3</sup> и обеспечивать при этом равномерное распределение давления в центре камеры, где расположен образец;

в) позволить ввести большое число электровводов в зону высокого давления и обеспечить их сохранность при увеличении и уменьшении давления;

д) использовать для создания давления нагрузку простых одноосных прессов;

е) должна быть создана на основе нового принципа, который позволяет

активно регулировать соотношение между объемами сжимаемой и сжимающей твердых сред в каждом конкретном случае.

В 1968г. ИФВД им. Л.Ф. Верещагина была разработана камера «тороид» [76], которая показана на рис. 11. Две соосно-расположенные одна над другой наковальни из сплава ВК-6 (1) с фрезерованной поверхностью, запрессованные с натягом в поддерживающие кольца (2), разделены пространством, заполненным твердой передающей давление средой (3). Плоские грани наковален (пуансонов), расположенные друг против друга, снабжены круговой канавкой, концентричной с центральной рабочей частью *А*. При сближении наковален они образуют пространство в форме тороида, заполненное твердой средой (3). Аппаратура действует следующим образом:

Когда наковальни (1) под действием силы F сближаются, в среде (3) внутри и между центральными частями А наковален создается давление P<sub>1</sub>, а в тороидальном пространстве, образованном канавками создается давление  $P_2$ . Давление  $P_2$  препятствует истечению среды подвергнутой давлению  $P_1$ . Поэтому находящаяся под действием давления твердая среда (3), может считаться заключенной внутри замкнутого объема, который подвергается действующему со стороны «тороида» давлению P<sub>2</sub>. Это приводит к тому, что даже при максимальном давлении толщина заключенной между плоскими участками наковален (1) твердой среды будет значительно больше, чем у плоских наковален или наковален с лункой [77], а значит: в пространстве между наковальнями можно поместить большее число электровводов в зону высокого давления P<sub>1</sub>. Возникновение давления P<sub>2</sub> вызывает равномерный градиент давления в твердой среде, заключенной между наковальнями, и дает дополнительную поддержку центральной части наковален А. Под действием давления P<sub>2</sub> в корпусе наковален (в области кольцевой канавки) тангенциальные напряжения направленные противоположно  $\tau_2$ тангенциальным напряжениям  $\tau_l$ , которые возникают в корпусе наковален в





Рисунок 11. Аппарат высокого давления типа «тороид» [76].

области центральной части А под действием давления P<sub>1</sub>. Так как давление P<sub>2</sub> значительно меньше давления P1 (опыт показывает, что P2 ~3 ГПа при  $P_1 = 8 \Gamma \Pi a$ ), то вызываемые давлением  $P_2$  тангенциальные напряжения  $\tau_2$ также не будут большими. Вследствие этого наковальни не подвергаются большим сдвиговым деформациям, как на внутреннем, так и на внешнем участке ПО отношению К кольцевой канавке. Одновременно С тангенциальными напряжениями, под действием давления P<sub>1</sub>, в корпусе наковален, в области центральной части А возникают нормальные напряжения  $\sigma_l$ , которые по своей величине больше, чем нормальные напряжения  $\sigma_2$ , возникающие в области кольцевой канавки под действием давления Р<sub>2</sub>. Центральная часть А наковален (1), которая подвергается нормальным наибольшим напряжениям  $\sigma_1$  и касательным напряжениям  $\tau_l$ , будет активно поддерживаться той частью наковален, где имеется кольцевая канавка, и где действуют меньшие по величине напряжения  $\sigma_2$  и  $\tau_1$ . Такое устройство с активной (т.е. возрастающей с ростом давления) поддержкой центральной части наковален позволяет получить большие давления без их разрушения. Если рассмотреть изменение объема  $\Delta V$  твердой среды, заключенной между центральными частями А наковален (1), при их сближении, можно написать следующее соотношение:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 , \qquad (3)$$

где  $\Delta V_1$  - изменение объема за счет сжатия твердой среды в области A;  $\Delta V_2$  изменение объема за счет истечения твердой среды из области центральной части A к периферии;  $\Delta V_3$  - изменение объема за счет деформации наковален под действием давления P<sub>1</sub>. Наличие тороида, в котором развивается давление P<sub>2</sub>, способствует уменьшению  $\Delta V_2$  и  $\Delta V_3$ , так что большая часть изменения объема  $\Delta V$  за счет сближения наковален идет собственно на их сжатие, таким образом, повышается максимальное давление P<sub>1</sub>. Уменьшение  $\Delta V_3$  за счет действия тороида можно представить следующим образом.

Под действием напряжений  $\sigma_l$  и  $\tau_l$  центральная часть A наковален (1)

деформируется. Деформация центральной части передается к остальным частям тела наковален. Введение при помощи тороида противоположно направленных на периферийной части наковален напряжений способствует уменьшению напряжений (а значит и деформации их центральной части).

Изменяя параметры наковален (глубину и форму кольцевой канавки, и ширину пояска между центральным углублением и тороидом), а также параметры твердой среды (материал среды, ее толщину, начальную степень заполнения кольцевой канавки) можно эффективно влиять на величины напряжений в корпусе наковален, предельно достижимое давление и в целом на надежность работы устройства. Можно также добиться надежной работы камеры «тороид» с ампулой, заполненной жидкостью, помещенной в твердую среду в центральной части *А*, которая соединена большим числом электровводов с измерительной аппаратурой за пределами аппарата высокого давления.

#### 2.3. Создание гидростатического давления до *9 ГПа* с помощью аппарата «тороид».

Известно сравнительно небольшое число жидкостей, которые не кристаллизуются и не переходят в стеклообразное состояние при давлениях выше *3 ГПа*. Еще Бриджмен обнаружил, что у метанола и пентана вязкость под давлением возрастает наименее значительно в диапазоне давлений до *3 ГПа*. Поэтому можно было надеяться, что именно эти жидкости могут быть использованы для получения гидростатического давления в более широком диапазоне давлений. В настоящее время при исследованиях наиболее употребляемая смесь *4:1* в объемном отношении метанола и этанола. Предел гидростатичности этой жидкой смеси, как установлено по ширине линии люминесценции рубина в [78], равен при комнатной температуре *10.4 ГПа*. Кроме того, проведено непосредственное измерение вязкости этой жидкости методом падающего шарика, с помощью технических алмазных наковален

[79]. Падение шарика наблюдалось даже при давлении 7 ГПа. Другими жидкостями, обеспечивающими высокий предел гидростатичности при комнатной температуре, является смесь (1:1) пентана и изопентана  $(6.5 \ \Gamma \Pi a)$ при 20 С [78]) и петролейного эфира (5.5 ГПа при 20 С [79]). На рис. 12, 13 изображены зависимости вязкости от давления для смеси (4:1) метанолэтанол, которая была использована как жидкая передающая давление среда в настоящей работе, и петролейного эфира для сравнения. Одной из главных трудностей при работе с жидкостями в квазигидростатических аппаратах высокого давления является их большая сжимаемость по сравнению с традиционно используемыми твердыми сжимающимися средами: пирофиллитом и литографским камнем (катлинитом). Большая разница сжатия приводит к тому, что ампула, первоначально имеющая правильную цилиндрическую форму, в процессе эксперимента деформируется, и ее стенки сильно прогибаются внутрь [80]. Это может привести к повреждению образца, если он имеет большие размеры, а также обрыву электровводов. Для того чтобы избежать подобных неприятностей, нужно стремиться сохранять цилиндрическую форму ампулы в процессе эксперимента.

Рассмотрим преимущества камеры «тороид» по сравнению, например, с кубическими многопуансонными аппаратами, которые можно реализовать для работы с жидкостными ампулами (рис. 10). В кубическом аппарате сжатие пирофиллитового куба, в котором помещена ампула, производится шестью поршнями одновременно, со всех сторон. Высота истечения пирофиллита между поршнями находится на ребрах куба, на максимальном расстоянии от центральной части ампулы. Перераспределение пирофиллита внутри объема камеры при сжатии происходит в этом случае за счет уменьшения объема сильно сжимаемой жидкости, при чем пирофиллит



Рисунок 12. Изменение с давлением вязкости смеси (4:1) метилового и этилового спирта [78].



Рисунок 13. Изменение с давлением вязкости петролейного эфира [79].

занимает этот объем там, где наиболее затруднено его истечение, т.е. в центральной части ампулы в направлении, перпендикулярном ее оси. В камере «тороид» сжатие ампулы осуществляется двумя пуансонами в направлении, совпадающем с осью ампулы. Твердая окружающая среда, обеспечивающая поддержку боковых стенок ампулы, имеет возможность истечения в зазор между пуансонами, который расположен как раз напротив центральной части ампулы (рис. 10). В этом случае соотношение между уменьшением объема ампулы по высоте, при сближении пуансонов, и объемом истекающего из центральной части катлинита, компенсирует разность сжимаемостей жидкости в ампуле и катлинита, в результате ампула сохраняет свою правильную цилиндрическую форму и просто уменьшается по высоте. Здесь следует иметь в виду то обстоятельство, что жидкость обладает сжимаемостью более значительной, чем твердое тело лишь при сравнительно малых давлениях до  $1 \div 2 \Gamma \Pi a$ , а при более высоких давлениях существенных деформаций стенок ампулы уже не произойдет. Наибольшее истечение катлинита из центральной части камеры происходит в «тороиде» именно при давлениях до  $1 \div 2 \Gamma \Pi a$ , пока в торе еще не развилось достаточное давление, которое препятствует истечению. Это является благоприятным обстоятельством при работе с жидкостями. Регулируя соотношение между высотой катлинитовой прокладки в зазоре между пуансонами и степенью заполнения тороидальной канавки, можно добиться того, что ампула, заполненная сильно сжимаемой жидкостью, смесью этанол-метанол, будет хорошо работать в аппарате «тороид», сохраняя свою форму и все электровводы. Авторы работы [69] применяли ампулу специальной конструкции, выступающую из пирофиллитового куба. Для того чтобы компенсировать высокую начальную сжимаемость жидкости, сначала ампула сжималась одним поршнем, а лишь затем проводилось всестороннее сжатие. В наших опытах мы добились меньшей степени деформации ампулы, чем в [69]. Ампула для исследования в условиях гидростатического давления  $P \sim 9 \Gamma \Pi a$ , которая применялась в нашей работе, изображена на рис. 14. Она

состоит из пяти основных деталей: двух медных крышек, и трех тефлоновых такой цилиндров. Основное отличие конструкции OT ампулы Н.А. Бенделиани и Л.Ф. Верещагина [74] состоит в способе введения электровводов внутрь ампулы. В работе [74] электровводы входили внутрь ампулы через отверстие в стенке, расположенной на середине ее высоты. В данной конструкции электровводы входят в пространство между стенками тефлоновых цилиндров (рис. 14), а затем через отверстия в стенке внутреннего цилиндра. Такой способ введения проводов внутрь ампулы особенно удобен, когда нужно ввести большое их количество (8-12 штук). Стенки тефлоновых ампул служат самоуплотняющимся затвором при Для высоком давлении для жидкости. начального уплотнения И предотвращения испарения летучих жидкостей через отверстия для проводов и пространство между цилиндрами, последние, после ввода проводов, склеивались между собой эпоксидным клеем. Из ампулы наружу выходят провода диаметром 0.2-0.3 мм. Если требуется, то они соединяются внутри ампулы с проводами меньшего диаметра 0.05-0.1 ММ. идущими непосредственно к образцу. Провод диаметром 0.2 мм, выходящий из ампулы, и удлинительный провод диаметром 0.5 мм проходят через область высокого давления внутри металлического капилляра из материала, соответствующего материалу провода (медь). Капилляр изготовлен методом однослойной или двухслойной намотки провода на стержень нужного диаметра. Для удобства работы с электровводами катлинитовая прокладка выполнена разъемной по высоте, и в двух ее половинках фрезеруются радиальные канавки для укладки в них капилляров с проводами. Готовую, проклеенную эпоксидным клеем и просушенную ампулу, с образцом и выходящими из нее проводами, полностью погружают в ванночку с жидкостью, и под слоем жидкости надевается крышка, и ампула переносится в прокладку из катлинита, нижняя половина которой укреплена на пуансоне



Рисунок 14. Гидростатическая ампула высокого давления типа «тороид» (*V*=80 мм<sup>3</sup>, *P*=9 ГПа, 8-12 электровводов).

- 1. манганиновый датчик давления, 2. тефлоновые цилиндры,
- 3. образец, 4. висмутовая проволочка, 5. медная крышка,
- 6. жидкость, 7. электроввод.

камеры «тороид». Затем надеваются металлические капилляры, в них вдвигаются удлинительные провода, они крепятся к поддерживающим кольцам камеры липкой лентой, надевается верхняя половина катлинитовой прокладки. Между моментом извлечения ампулы из ванночки с жидкостью и началом сжатия камеры проходит 10-15 мин. За это время не происходит заметных утечек жидкости из ампулы. Измерение давления при комнатной температуре производилось при помощи датчика давления из манганиновой проволоки, такие датчики являются самыми распространенными вторичными эталонами гидростатического давления  $P \le 1.5 \ \Gamma \Pi a$ . Бриджмен показал, что они с успехом могут применяться и при давлениях до 3 ГПа, при этом зависимость сопротивления датчика от гидростатического давления остается практически линейной. В работах Зито и Ванфлита [81], и Барнетта и Боско [70] манганиновые датчики успешно использовались для измерения гидростатического давления  $P < 6 \Gamma \Pi a$ , в смеси (1:1) пентана и изопентана. Калибровка датчика в работе [81] осуществлялась в реперных материалах по фазовым переходам, которые происходят при некоторых давлениях, являющихся общепринятыми. При таком способе калибровки достигается высокая относительная точность измерения давления, т.к. сопротивление манганиновой проволоки плавно и обратимо изменяется при увеличении и уменьшении давления, в условиях всестороннего сжатия. Абсолютные величины давления зависят от принятой в мировой практике шкалы давлений фазовых переходов в реперных материалах. Данная шкала неоднократно пересматривалась, особенно в области давлений выше 6 ГПа. В работе Зито и Ванфлита [81] показано, что фазовый переход в висмуте происходит при давлении 2.54 ГПа, в таллии при 3.67 ГПа, в барии 5.88 ГПа. Зависимость сопротивления манганинового датчика от давления апроксимировалась полиномом второго порядка, а нелинейность датчика при 6 ГПа составляла не более 4 %.

Н.А. Бенделиани и Л.Ф. Верещагин [74] осуществляли подобную калибровку манганиновых датчиков в более широком интервале давлений до

 $P \sim 10 \ \Gamma \Pi a$ , который создавался в ампуле, заполненной бензином; при этом давление фазовых переходов принималось для висмута 2.54 и 8.93 ГПа, для бария 5.9 ГПа. Зависимость сопротивления датчика от давления описывалась полиномом третьего порядка в работе [74]. Бензин, однако, не является истинно гидростатической жидкостью в диапазоне давлений до *P*~10 ГПа, так как он затвердевает уже при  $P \sim 4 \Gamma \Pi a$ . Опыт нашей работы с различными передающими давления жидкостями показывает, что затвердевание жидкости под давлением может самым различным образом сказаться на зависимости сопротивление манганинового датчика от давления. При этом наблюдается несовпадение показаний после полного снятия давления с начальными показаниями. Наблюдается: R>R<sub>0</sub>; R<R<sub>0</sub>; R~R<sub>0</sub> - монотонное изменение сопротивления датчика при снижении давления, то есть рост сопротивления датчика при уменьшении давления, а также зависимость этих эффектов от величины максимального давления, скорости изменения давления и положения датчика внутри ампулы. Стабильные значения коэффициента и степенной зависимости R(P) могут быть получены только в том случае, если давление Р~9 ГПа является истинно гидростатическим. Поэтому при давлениях  $P > 6 \Gamma \Pi a$ , где петролейный эфир и смесь 1:1 пентана и изопентана теряют свою гидростатичность, манганиновый датчик должен находиться в среде 4:1 метанол-этанол. В случае применения этой среды не наблюдается никаких нежелательных эффектов в поведении манганинововых датчиков под давлением. Их сопротивление плавно и обратимо изменяется при увеличении И уменьшении давления. а конечное значение сопротивления, после проведения опыта вплоть до *Р~9 ГПа*, всегда совпадает с начальным значением с высокой точностью до 0.025%, что соответствует давлению 10 MПа=100 бар. Кроме того, величины коэффициентов зависимости *R(P)* остаются для данного типа манганиновой проволоки стабильными от опыта к опыту. В наших опытах мы калибровали манганиновый датчик (1) на рис. 15 по точкам фазовых переходов Bi<sub>I-II</sub> Bi<sub>V-VI</sub>. Датчик представляет собой небольшую катушку из проволоки диаметром

0.05 мм, намотанную свободно на бумажный каркас. Сопротивление катушки составляло 20-50 Ом, а не 100 Ом, как обычно в аппаратах при давлении до 10 ГПа. Это связано с тем, что смесь 4:1 метанол-этанол является слегка проволяшей жидкостью (типичные значения сопротивлений межли электровводами 50-100 кОм) и поэтому может шунтировать высокоомную катушку и исказить показания датчика. По этой же причине необходим рациональный выбор режимов измерения электрических величин И взаимного расположения электровводов в ампуле. В противном случае, возникают наводки между различными измерительными цепями через проводящую среду. Висмутовая проволочка диаметром 0.15 мм (на рис. 14) помещается вместе с манганиновым датчиком внутрь ампулы в каждом отдельном опыте. Давление фазового перехода *Bi*<sub>I-II</sub> при 25 C составляет 2.54 ГПа. В настоящее время эта величина общепринята и уже не пересматривается. Для давления фазового перехода *Ві*<sub>Ш-V</sub> разные авторы дают различные значения. В работе Джеферри и др. [82], которая была тетраэдрическом выполнена на аппарате рентгеновским методом, определялся параметр решетки хлористого натрия, где одновременно наблюдались фазовые переходы в реперных материалах: Bi, Tl, Ba, Sn, помещенных в *NaCl*. Давление определялось исходя из параметра решетки NaCl по полуэмпирическому уравнению состояния Деккера. Было получено, что для переходов в висмуте: *P*<sub>III-V</sub>=7.57±0.13 ГПа; *P*<sub>V-III</sub>=7.19±0,13 ГПа. В работе [83], выполненной в аппарате поршень-цилиндр специальной конструкции, было получено давление 6.8 ГПа, и изучалась линия фазового перехода *Ві<sub>Ш-V</sub>* на *Р-Т* диаграмме. Для границы перехода была получена зависимость:

$$P_{III-V} = 96.343 - 1.4431 \cdot 10^{-3}T - 2.0774 \cdot 10^{-4}T^2,$$
(4)

где *P* в *кбар*, *T* в *K*. Экстраполяция этой зависимости к  $T = 20^{0} C$  (298 K) дает



Рисунок 15. Зависимость давления в ампуле от усилия пресса для аппарата типа «тороид» с объемом ампулы *V*~80 мм<sup>3</sup> при увеличении давления до 9 ГПа (●) и его уменьшении (▼).

значение  $P_{III-V}$  (20 C) = 7.75 ГПа. Мы приняли для давления фазового перехода  $B_{III-V}$  величину 7.7 ГПа, которая сейчас общепризнанна ( $P_{III-V} = 7.57 \pm 0.13$  ГПа как наиболее вероятное значение [84]). В этом случае для манганина, который применялся в наших опытах:

$$P(\Gamma\Pi a) = 40.04 \cdot (\Delta R/Ro) + 5.1 \cdot (\Delta R/Ro)^2,$$
(5)

где  $\Delta R/R_0$ - относительное изменение сопротивления датчика при давлении *P*. Манганин изменяет свое сопротивление под действием гидростатического давления почти линейно. Так, если пользоваться для расчета давления барическим коэффициентом манганина, полученным в точке *Bi*<sub>*I*-*II*</sub> ( $\Delta R/R_0 = 0.063$  при *P* = 2.54 ГПа), то ошибка определения давления *P*<sub>*III-V*</sub> = 7.7 ГПа составит лишь 0.12 ГПа (1.5 %).

В работе Номура и др. [85] производилось одновременное измерение электросопротивления манганиновой проволоки, параметра решетки *NaCl* и наблюдение фазовых переходов в висмуте при гидростатическом давлении  $P\sim10$  ГПа (смесь 1:4 этанол- метанол в ампуле диаметром 1.5 мм и высотой 2мм миниатюрного кубического аппарата). Давление определялось по параметру решетки *NaCl* с помощью уравнения Деккера. Получено, для  $P_{III}$ .  $\gamma=8.01$  ГПа при 7 С. Пересчет этой величины к T=25 С с помощью выражения 2.3 дает  $P_{III-V}=7.76 \pm 0.04$  ГПа [85]. Для применявшегося в работе манганина было получено следующее значение:

$$P(\Gamma\Pi a) = 40.14\Delta R/Ro + 10.43(\Delta R/Ro)^2$$
(6)

в диапазоне до 9 ГПа. Степень нелинейности R(P) для манганина из работы [85] в диапазоне до 10 ГПа также невелика (2.5%), но больше, чем в нашей работе. Если говорить о точности измерения давления манганиновым датчиком при давлении  $P \sim 9$  ГПа, то в пределах одного эксперимента она составляет 5 МПа (50 бар). Совпадение давлений, полученных в различных опытах, составляет (0.3-0.5 кбар) вдали от точки фазовых переходов в висмуте. Что касается абсолютной точности измерения давления давления, то она зависит от давления, принятого для перехода в  $Bi_{III-V}$ , которое в настоящее

время известно с точностью до 0.01 ГПа. Измерение давления внутри ампулы с помощью манганинового датчика позволяет более подробно использовать такую важную характеристику камеры «тороид», как зависимость давления в центре камеры от усилия пресса при увеличении и уменьшении нагрузки (рис. 15). Интересно отметить, что камера «тороид» надежно работает даже при экстремальных для нее давлениях. Кроме того, появляется возможность изучать кинетические свойства монокристаллов, испытывающих фазовые переходы, при снижении давления. Высокая эксплуатационная надежность камеры «тороид» позволяет наладить систематическое изучение различных свойств полупроводников при высоком давлении.

# 2.4. Экспериментальная установка и методика измерения удельного сопротивления, магнитосопротивления и коэффициента Холла при гидростатическом давлении до 9 ГПа.

Для получения магнитного поля при исследованиях гальваномагнитных эффектов под давлением применяются различные методы. Согласно [86], установка высокого давления изготовляется из немагнитных материалов и помещается между полюсами электромагнита. Второе решение [87] заключается в использовании немагнитной ячейки высокого давления, при этом полюсами электромагнита служат наковальни. И, наконец, третье решение [88, 89] электромагнит заключается в пространство высокого давления. Однако в этом случае ограничен верхний предел измеряемого давления из-за конструктивных особенностей установки. Тем не менее, мы нашли способ преодоления этих трудностей, что позволило расширить диапазон измеряемых давлений до 9 ГПа, при которых возможны гальваномагнитные измерения.

С этой целью был использован многовитковый соленоид, который располагался вокруг камеры высокого давления типа «тороид» [76, 90]. Конструкция этого устройства показана на рис. 16. В центральной части

катлинитовой прокладки (4), сжимаемой пуансонами (2) из твердого сплава ВК, размещена фторопластовая ампула (6), внутри которой зафиксирован исследуемый образец (8). По диаметру фторопластовой ампулы выходят наружу 8-12 электровводов (5). Ввод в камеру высокого давления электровводов осуществлен способу, описанному работе по В Н.А. Бенделиани и Л.Ф. Верещагина [74]. Две медные крышки (7) надетые на фторопластовую ампулу могут, служит дополнительными контактами. Внутри ампулы расположен манганиновый датчик давления (3), который изменяется линейно с ростом давления до 9 ГПа. При увеличении давления фторопластовая ампула сжимается и сжимает передающую давление жидкость (смесь метанол-этанола в отношении 4:1), которая сохраняет гидростатичность до 10,4 ГПа [78]. К образцу формой прямоугольного параллелепипеда с размерами 3×0.5×0.5 мм<sup>3</sup> припаивались оловом шесть медных зондов. Ток через образец контролировался цифровым амперметром. Зонды для измерения удельного сопротивления и холловского напряжения присоединялись к измерительным приборам (*Р3003М1* или Щ300). Токовые и потенциальные электрические цепи снабжены переключателями, для измерения тока и магнитного поля в двух направлениях. Во избежание межвиткового замыкания соленоид пропитан эпоксидной смолой. Измерения эффекта Холла и магнитосопротивления производились на постоянном токе в постоянном магнитном поле.

Для характеристики исследуемой системы нужно знать пять величин: магнитное поле H; ток I через образец; холловское напряжение  $V_{H}$ ; удельное электросопротивление  $\rho$  и давление P.

Для определения магнитного поля установка градуируется при атмосферном давлении, так как градуировка при высоких давлениях сложна. Такая градуировка пригодна при выполнении двух условий: магнитное поле сохраняется при небольших изменениях расстояния между наковальнями; магнитные свойства карбида вольфрама и стали, практически не зависят от давления в исследуемом диапазоне давлений.



Рисунок 16. Устройство для измерения кинетических коэффициентов
твердых тел при высоком гидростатическом давлении до 9 ГПа.
1. кольцо поддержки, 2-вставка из твердого сплава ВК-6,

- 3-манганиновый датчик давления, 4-катленитовая вставка,
- 5. электроввод, 6. фторопластовая ампула, 7. медная крышка,
- 8. образец, 9. соленоид.

Поле между торцами наковален измерялось с помощью холловского датчика из пластинки антимонида индия, проградуированного в прецизионном электромагните. Неоднородность поля в пределах площади плоских торцов наковален составляет ~10%. Неоднородность поля в пределах объема образца оценивается меньше чем в 3%. Максимальное поле, которое может быть создано в объеме образца с помощью описываемой установки, составляет 5  $\kappa$ Э. Абсолютная погрешность измеряемого поля 2 %, что определено из выражения:

$$\delta H = (1.5 + \frac{100}{B})\%, \tag{7}$$

где В – измеряемая величина напряженности магнитного поля.

'Расстояние между токовыми контактами составляет *3 мм*, а между потенциальными ~ *2.0 мм*. Ожидаемое холловское напряжение должно иметь величину порядка нескольких десятков микровольт.

Положение потенциальных зондов подбиралось таким образом, чтобы свести к минимуму паразитный сигнал, наблюдаемый в отсутствии магнитного поля и обусловленный падением напряжения на активном сопротивлении образца. Для компенсации той части этого сигнала, которая оставалась несбалансированной, использовался потенциометр. все же Несбалансированный сигнал вызывает серьезные трудности, особенно в том случае, когда магниторезистивный эффект в образце незначителен. В этом случае приложенное магнитное поле вызывает появление кажущегося холловского сигнала, обусловленного изменением сопротивления образца. В связи с этим все измерения проводились при двух противоположных позволяло исключить направлениях тока И поля, что влияние магниторезистивного эффекта, так как при изменении направления поля, холловское напряжение меняет знак, а паразитный сигнал - нет. Проведение измерений при всех двух возможных сочетаниях знаков магнитного поля и тока через образец позволяет исключить влияние остальных гальваномагнитных И термомагнитных эффектов, кроме эффекта

Эттингсхаузена. Удельное сопротивление образца вычислялось по известной формуле:

$$\rho = \frac{V_x \cdot a \cdot b}{I \cdot l_3},\tag{8}$$

где:  $V_x$  – измеряемое напряжение; a – ширина образца; b – толщина образца; I – ток на образце;  $l_3$  – расстояние между зондами.

Абсолютная точность определения удельного сопротивления составляет 3%, однако, точность определения относительных значений удельного сопротивления при различных давлениях должна быть не более 2%.

Выражение для холловского напряжения V<sub>H</sub> имеет вид: [91]

$$V_H = H \cdot I/R_H \cdot t, \tag{9}$$

где t - толщина образца. Величину  $R_H$  с хорошей точностью можно считать константой материала. Значение  $R_H$  определяется концентрацией и подвижностью электронов и дырок в веществе. Когда носителями тока являются свободные электроны,  $R_H=1/ne$ ,

где: *n* — концентрация электронов; *е* - заряд электрона.

Результаты измерения магнитосопротивления в висмуте при давлениях 0.7 и

*1.7 ГПа* представлены на рис. 17. Теоретическое выражение для магнитосопротивления имеет вид [91]:

$$\Delta \rho / \rho_o = \beta \cdot H^2. \tag{10}$$

Здесь:  $\Delta \rho$  - изменение удельного сопротивления, обусловленное магниторезистивным эффектом;  $\beta$  - константа. В связи с этим данные на рис. 17 представлены в виде зависимости величины  $\Delta \rho / \rho_o$  от *H*, причем за нулевой уровень было принято удельное сопротивление образца с учетом остаточной намагниченности наковален при *H*=20Э. На рис. 18 изображена зависимость коэффициента Холла *R*<sub>H</sub> для теллура от давления. Измерения проводились при комнатной температуре. Абсолютная погрешность при определении коэффициента Холла составила 4 %.



Рисунок 17. Магниторезистивный эффект в висмуте (▼, •)-наши данные, сплошная кривая [86].



Рисунок 18. Зависимость коэффициента Холла в теллуре от давления (•) - наши данные, сплошная кривая [86].

Рассмотрение тепловых и электрических условий эксперимента показывает, что ток через образец можно увеличить, по меньшей мере, в 20 раз. В этом случае чувствительность системы улучшится до  $1 \cdot 10^{-13}$  *В · см/а · Э*, что позволит использовать измерение холловского напряжения для исследования процессов переноса заряда даже в истинных металлах. Воспроизводимость результатов измерения магнитосопротивления и эффекта Холла при циклических изменениях давления примерно такова же, как воспроизводимость результатов измерения удельного сопротивления.

### 2.5. Методика измерения магнитной восприимчивости и объемной магнитострикции под давлением

Измерение динамической магнитной восприимчивости проводилось регистрацией изменения частоты резонансного контура сердечником катушки, индуктивности которого является образец. Вариант использования автогенератора на основе такого контура для измерения динамической магнитной восприимчивости имеет свои преимущества, так как этот вариант удобен как для записи спектральных характеристик, так и для записи температурных зависимостей, а также полевых зависимостей от И давлений. При приложенных внешних переходе через точку ферромагнитного упорядочения или структурного перехода, его собственная частота изменяется в пределах от 2 MHz до 20 kHz. Измерения частоты автогенератора проводились с использованием частотомера. Магнитная проницаемость  $\mu$  определялась из условия равенства индуктивности тороидальной катушки с числом витков N, намотанной на образец с индуктивностью, полученной из собственной частоты колебательного контура автогенератора:

$$\mu = \frac{\tau^2 \cdot 10^7}{8\pi^2 C N^2 h \ln b/a}$$
(11)

где *С* – емкость конденсатора,  $\tau$  – период колебаний, *a*,*b*,*h* – внутренний радиус, внешний радиус и высота тороидальной катушки. Магнитная восприимчивость рассчитывалась из выражения  $\chi=(\mu-1)/4\pi$ . При слабой выраженности эффекта измерения осуществлялась в режиме накопления и усреднения. Такая методика оправдывается тем, что не приходится беспокоиться по поводу такого важного параметра измерительной установки для частотных измерений, как широта динамического диапазона. На рис. 19. приведена схема измерения динамической магнитной восприимчивости.



Рисунок 19. Блок-схема установки для измерения динамической магнитной восприимчивости.

Ha исследуемые В работе ферромагнитные образцы, наклеены проволочные тензодатчики, изготовленные ИЗ тонкой константановой проволоки. Константан имеет очень малый температурный коэффициент омического сопротивления и пригоден для выполнения прецизионных измерений. В результате явление магнитострикции при намагничивании образца изменяются и линейные размеры тензодатчика, что приводит к омического изменению сопротивления. По его величине изменения омического сопротивления можно судить о величине магнитострикции. Коэффициент пропорциональности изменения омического сопротивления тензодатчика называют коэффициентом тензочуствительности.

На рис. 20 приведена электрическая схема установки для измерения магнитострикции. Схема собрана в виде стенда с клеммами для подключения

внешних приборов, а именно: источника постоянного напряжения 10В. и микровольтметра постоянного тока. Через клеммы также подключается тензодатчик исследуемого образца и источник постоянного магнитного поля (соленоид). Измерительный проволочный тензодатчик ИТД является одним из плеч измерительного моста, во второе плечо которого включен компенсационный тензодатчик КТД, наклеенный на стальную полоску, находящуюся вне магнитного поля. Два других плеча измерительного моста образованы прецизионными резисторами R1 и R2. Потенциометр R3 служит для грубой компенсации моста, а реохорд R4 для точной компенсации. К диагонали измерительного моста через подвижный контакт реохорда и клеммы x3,x4 "мкВ".

Подключается внешний микровольтметр. Резистор R5 задает ток питания датчиков. На стенде размещен также переменный резистор R6 для регулировки тока в соленоиде и, соответственно, амплитуды магнитного поля в нем. Конструктивно-технологические особенности выполнения измерений магнитострикции.

Измерение магнитострикции является прецизионным процессом, в силу малости измеряемой величины. Даже у никеля, имеющего одну из самых больших величин магнитострикции, она составляет всего  $30 \times 10^{-6}$ . Поэтому при питании тензодатчиков током порядка 5мA, разбаланс моста составляет в зависимости от величины  $\lambda$  от 1 до 10 мкB, что соответствует изменению сопротивления тензодатчика  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Ом. Для сравнения: величина термоЭДС контакта медь-конктантан – 30 мкB/град C, а переходные сопротивления контактов могут достигать величин десятых долей Ома, т.е., по крайней мере, два мешающих фактора существенно превосходят измеряемую величину. Основные способы отстройки от мешающих факторов использованные в стенде:

-размещение контактов индуцирующих термоЭДС в соседних плечах моста для компенсации ее;

-использование скользящего контакта реохорда (контакта с большим переходным сопротивлением) в высокоомной потнциалометрической цепи;

-обеспечение стабильного температурного режима за счет изготовления соленоида с большим запасом по мощности (во избежание его нагрева) и удаление его от измерительной схемы.



Рисунок 20. Электрическая схема установки для измерения магнитострикции.

#### Глава 3. Экспериментальная часть

## 3.1. Кинетические свойства CdGeAs<sub>2</sub> с различным содержанием Mn при атмосферном давлении

Исследованы электрические и гальваномагнитные свойства  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с (x=0.18, 0.24 и 0.30) при атмосферном давлении. Полученные результаты представлены на рис. 21 - 28. Магнитные и электрофизические свойства измеренных образцов представлены в таблице 11, где x - содержание марганца в процентах,  $T_c$  - температура Кюри,  $\theta$  - парамагнитная температура Кюри,  $\mu$  - магнитный момент,  $\rho$  - удельное электросопротивление,  $R_H$  - коэффициент Холла. Значения  $\rho$  и  $R_H$  приведены в таблице при T=297 K и атмосферном давлении.

На рис. 21 представлены кривые температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ . Поликристалл  $Cd_{0.94}Mn_{0.06}GeAs_2$  отличается от остальных поликристаллов тем, что его сопротивление значительно выше и в области низких температур носит полупроводниковый характер, тогда как в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с (x=0.18, 0.24 и 0.30) при T < T<sub>C</sub> наблюдается металлический ход сопротивления с  $d\rho/dT > 0$ .

Холловское сопротивление *R* в ферромагнетиках определяется соотношением [91]

$$R = R_0 B + R_S M, \tag{12}$$

где  $R_0$  и  $R_s$  - соответственно нормальный и аномальный коэффициенты Холла, В - индукция магнитного поля, М - намагниченность. В тонких пластинах В мало отличается от напряженности внешнего магнитного поля Н. В ферромагнитной области температур в области парапроцесса

$$\mathbf{M} = M_s + \chi \mathbf{H},\tag{13}$$

№ образ	Содержание Мп в образцах		Тип прово	T <sub>c</sub> ,	θ, Κ	μ, μ <sub>Β</sub>	ρ, Ом∙см	R <sub>H</sub> , см <sup>3</sup> /Кл
ца	мас. %	х, ат. д.	димос	Κ		12		
			ТИ					
1	1	0.06	р	329	301	7.4	10	2250
2	3	0.18	р	329	329	8.0	2.3	90
3	4	0.24	р	355	325	8.0	0.25	7
4	5	0.30	р	355	325	8.0	0.03	0.8

Таблица 11 – Магнитные и электрические свойства образцов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub>.



Рисунок 21. Температурные зависимости удельного электросопротивления Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> для различных составов х: 1 - 0.06, 2 - 0.18, 3 - 0.24, 4 - 0.30.

где M<sub>S</sub> - спонтанная намагниченность, χ - восприимчивость парапроцесса. Таким образом,

$$R = (\mathbf{R}_0 + \chi R_s)\mathbf{H} + R_s M_s.$$
<sup>(14)</sup>

Для нахождения коэффициентов  $R_0$  и  $R_S$  необходимо проводить магнитные измерения, но при T>T<sub>C</sub> из-за малых значений  $\chi$  коэффициент  $R_0 > \chi R_S$  может быть найден в области парапроцесса из угла наклона линейного участка кривой R(H) без проведения магнитных измерений. Таким способом коэффициент  $R_0$  определяли в большинстве работ. Однако в ферромагнитных материалах наибольший интерес представляет область вблизи  $T_C$ , где парапроцесс велик и полевая зависимость намагниченности уже не носит линейного характера. В этом случае для определения коэффициентов  $R_0$  и  $R_S$  выражение (12) удобно переписать в виде

$$R/H = R_0 + R_s (M/H).$$
(15)

Построив зависимость *R*/H) от M/H), из наклона кривой можно получить коэффициент R<sub>s</sub>, а из пересечения с осью ординат - коэффициент R<sub>0</sub> [92-96].

В парамагнитной области, где  $M = \chi H$ , выражение (12) принимает вид  $R = R_{eff}H$ , где  $R_{eff} = R_0 + \chi R_s$  - эффективный коэффициент Холла. В этой области температур нормальный и аномальный коэффициенты Холла невозможно разделить описанным выше способом. Однако если коэффициенты  $R_0$  и  $R_s$  слабо (по сравнению с  $\chi$ ) зависят от температуры, то их можно найти, построив зависимость  $R_{eff}$  от  $\chi$ . Этот способ был использован при изучении некоторых ферромагнитных сплавов [97, 98].

Кривые R(H) в исследованных поликристаллах имеют одинаковый характер. На рис. 22, 23 представлены полевые зависимости холловского сопротивления R для поликристаллов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> с (x=0.18, 0.24 и 0.30). В исследованном интервале температур R>0. В ферромагнитной области линейная зависимость R от H наблюдается при H> 2 kOe.

На рис. 24, 25 представлены температурные зависимости  $R_0$  и  $R_s$ , рассчитанные из кривых R(H). В исследованном интервале температур коэффициент Холла положителен, нормальный что указывает на преобладание дырочного вклада в проводимость. При *T* < 300 К коэффициент  $R_0$  слабо зависит от температуры. При T > 300 К наблюдается значительный рост  $R_0$ , который заканчивается приблизительно при  $T \sim 340$  K, после чего  $R_0$ уменьшается. Аномальный коэффициент Холла отрицателен и имеет минимум при  $T \sim 345$  К. Следует отметить, что при T > 340 К коэффициенты Холла определяются со значительной (порядка 30%) погрешностью. Особенности вблизи  $T_C$  на кривых  $R_{o}(T)$  и  $R_{s}(T)$  не видны, однако производные  $dR_0 / dT$  и  $dR_s / dT$  имеют экстремумы при  $T \sim 327$  К.

К сожалению, из-за малой величины спонтанной намагниченности, нормальный и аномальный коэффициент Холла определяется указанным методом со значительной (порядка 30%) погрешностью, поэтому для поликристалла Cd<sub>0.94</sub>Mr<sub>0.06</sub>GeAs<sub>2</sub> мы эти результаты не приводим.

Разбавленные магнитные полупроводники характеризуются наличием сильного магнитного и немагнитного беспорядка [99]. Основную роль в формировании транспортных свойств такого рода материалов играет взаимное расположение края подвижности  $E_C$  и уровня Ферми  $E_F$  [100]. Если уровень Ферми  $E_F$  лежит в области делокализованных состояний, кристалл является металлом. При этом величина холловской подвижности  $\mu_{Hall}$  должна уменьшаться с ростом температуры. Коэффициент  $R_0$  должен быть постоянным и положительным в случае дырочного легирования. При переходе от ферромагнитного в парамагнитное состояние край подвижности сдвигается за счет роста магнитного беспорядка от потолка зоны к ее центру и при некоторой температуре может пересечь уровень Ферми. Если  $E_F$  лежит в области локализованных состояний, то кристалл является диэлектриком и проводимость может осуществляться двумя способами: 1) термически активированными прыжками носителей с энергией вблизи  $E_F$ , коэффициент



Рисунок 22. Изотермы холловского сопротивления (*R*) в Cd<sub>0.82</sub>Mn<sub>0.18</sub>GeAs<sub>2</sub> при различных температурах T(K): 1 - 77.6, 2 - 248, 3 - 293, 4 -310, 5 - 324, 6 - 342.



Рисунок 23. Изотермы холловского сопротивления *R* в Cd<sub>0.76</sub>Mn<sub>0.24</sub>GeAs<sub>2</sub> при различных температурах T(K): 1 – 77.4, 2 – 132, 3 – 187, 4 – 251, 5 – 293, 6 – 337.



Рисунок 24. Изотермы холловского сопротивления *R* в Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> при различных температурах T(K): 1 – 96, 2 – 201, 3 – 278, 4 – 297, 5 – 315, 6 – 350.



Рисунок 25. Температурная зависимость нормального  $R_O$  и аномального  $R_S$  Холла в  $Cd_{0.82}Mr_{0.18}GeAs_2$ .


Рисунок 26. Температурная зависимость нормального  $R_O$  и аномального  $R_S$  Холла в  $Cd_{0.76}Mr_{0.24}GeAs_2$ .



Рисунок 27. Температурная зависимость нормального  $R_O$  и аномального  $R_S$  Холла в  $Cd_{0.70}Mr_{0.30}GeAs_2$ .

 $R_0$  в этом случае должен иметь отрицательный знак независимо от знака носителей [100]; 2) возбуждением носителей на край подвижности; в магнитных полупроводниках в температурной области, где преобладает активация на край подвижности, коэффициент  $R_0$  должен быть положительным, поскольку петля Ааронова-Бома включает четыре иона марганца [101]. Величина холловской подвижности  $\mu_{Hall}$  в этом случае порядка 0.1 см<sup>2</sup> B<sup>-1</sup> c<sup>-1</sup> [100].

Обратимся к нашим экспериментальным результатам. На рисунке 28 показана температурная зависимость холловской подвижности  $\mu_{Hall} = R_0/p$ . В Cd<sub>0.82</sub>Mn<sub>0.18</sub>GeAs<sub>2</sub>, Cd<sub>0.76</sub>Mn<sub>0.24</sub>GeAs<sub>2</sub> и Cd<sub>0.7</sub>Mr<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> зависимости  $\mu_{Hall}(T)$  подобны: в области T<270 К при росте температуры происходит уменьшение  $\mu_{Hall}$ , после чего  $\mu_{HaU}$  от температуры практически не зависит.

Уменьшающаяся при росте температуры холловская подвижность (рис. 28), положительный и слабо зависящий от температуры коэффициент  $R_0$  (рис. 23, 24) указывают на то, что при *T*<270 К основными носителями тока в поликристаллах являются дырки, и рост сопротивления происходит из-за уменьшения их подвижности. При вычислении концентрации дырок по формуле  $R_0$ = (ne)<sup>-1</sup> получаем, что значение п заметно превышает ожидаемое исходя из уровня легирования. Это может указывать на наличие существенного электронного вклада в  $R_0$  [102-105]. Такое предположение косвенно подтверждается и зонными расчетами [106].

В области T>270 К в  $Cd_{0.7}Mr_{0.3}GeAs_2$  и  $Cd_{0.82}Mn_{0.12}GeAs_2$   $\mu_{Hall} > 1 \text{ см}^2 \text{B}^{-1} \text{c}^{-1}$  (рис. 28), а коэффициент R<sub>0</sub> положителен (рис. 23, 24). Следовательно, при этих температурах изменение сопротивления и коэффициента R<sub>0</sub> в поликристаллах с x=0.18, 0.24 и 0.30, обусловлено изменением концентрации носителей в делокализованных состояниях.

В окрестности  $T_C$  линейная зависимость  $R_S$  от р наблюдается в кристаллах с x = 0.18, 0.24 и 0.30. Температурная зависимость  $R_S$  в этой области определяется, скорее всего, изменением концентрации подвижных носителей тока.



Рисунок 28. Температурные зависимости холловской подвижности µ<sub>Hall</sub> в Cd<sub>1-x</sub>Mr<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> для различных составов х: 1 - 0.18, 2 - 0.24, 3 - 0.30..

Таким образом, из анализа данных по эффекту Холла следует, что в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с x=0.18, 0.24 и 0.30 при низких температурах проводимость осуществляется в основном за счет перескоков между локализованными состояниями, а в окрестности  $T_C$  - за счет активации дырок на край подвижности.

В Cd<sub>0.82</sub>Mn<sub>0.18</sub>GeAs<sub>2</sub> и Cd<sub>0.7</sub>Mr<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> при T<270 К основными носителями тока являются дырки, находящиеся в металлическом состоянии, а рост сопротивления происходит из-за уменьшения их подвижности. При T>270 К температурная зависимость сопротивления обусловлена, изменением концентрации носителей в делокализованных состояниях.

В окрестности T<sub>C</sub> во всех исследованных поликристаллах температурное поведение нормального и аномального коэффициентов Холла определяется изменением концентрации подвижности носителей тока.

## 3.2. Кинетические и магнитные свойства CdGeAs<sub>2</sub> с различным содержанием Mn при всестороннем давлении

Исследованы барические зависимости поперечного  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  и продольного  $\Delta \rho_{zz}(P)/\rho_0$  магнетосопротивлений, относительной магнитной восприимчивости  $\chi(P)/\chi_0$  и относительной объемной сжимаемости  $\Delta V(P)/V_0$  на поликристаллических образцах  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с (x=0÷0.30) при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. Полученные результаты представлены на рис. 29-38. В [107-120] исследовались структурные фазовые переходы полупроводник-металл для  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с (x=0÷0.30).

Увеличение давления и магнитного поля во всех исследованных поликристаллах приводит к росту положительного магнетосопротивления (ПМС), амплитуда ПМС при этом достигает максимума в поле H=5 kOe при Р≥1 GPa. Дальнейшее увеличение давления приводит к подавлению ПМС. При Р≥2.5 GPa магнетосопротивление становится отрицательным. В области фазового превращения отрицательное магнетосопротивление (OMC) при

давлении P>4.5 GPa и поле H=5 kOe составляет максимальное значение ~3% для образца Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub>. При сбросе давления на зависимостях  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$ обнаруживается гистерезис магнетосопротивления. Гистерезис 30, 32. 35, магнетосопротивления рис. по-видимому, является характеристикой аномального рассеяния носителей заряда, возникающего при переходе в магнитоупорядоченное состояние при формировании ферромагнитных кластеров наноразмера (ферронов) [121-127].

Марганец в атомарном состоянии имеет электронную конфигурацию внешних оболочек  $3d^54s^2$ . Результаты исследования поведения примесей переходных металлов позволяют предположить, что ионы Mn в CdGeAs<sub>2</sub> занимают узлы в Cd подрешетке. Ионы с такой электронной конфигурацией обладают орбитальным моментом количества движения L=0, а их спиновые моменты S=5/2. Магнитный момент  $\mu$  каждого такого иона определяется как:

$$\mu = g \cdot \mu_B \sqrt{S(S+1)} = 5.92 \cdot \mu_B. \tag{16}$$

Здесь:  $g - \phi$ актор Ланде; а  $\mu_B - магнетон Бора.$ 

Температурная зависимость магнитной восприимчивости коллектива таких ионов при отсутствии взаимодействия между ними должна описываться законом Кюри:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}.$$
(17)

Здесь N – концентрация ионов примеси.

О взаимодействии носителей заряда с магнитными моментами ионов марганца говорит также и наблюдаемое ОМС. Кривые ОМС рис. 29, 31, 34 хорошо описываются выражением:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -B_1^2 \ln(1 + B_2^2 H^2), \qquad (18)$$

впервые предложенным в [128, 129]. В формуле (18) *B*<sub>1</sub> и *B*<sub>2</sub> включают в себя физические характеристики обменного взаимодействия. В частности, коэффициент *B*<sub>2</sub> определяется выражением:



Рисунок 29. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_o$  в различных магнитных полях для  $Cd_{0.94}Mn_{0.06}GeAs_2.$ 



Рисунок 30. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  в магнитном поле H= 5 кЭ при подъеме (темные символы) и сбросе давления (светлые символы) для  $Cd_{0.94}Mn_{0.06}GeAs_2$ .



Рисунок 31. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_o$  в различных магнитных полях для  $Cd_{0.82}Mn_{0.18}GeAs_2.$ 



Рисунок 32. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  в магнитном поле H= 5 кЭ при подъеме (темные символы) и сбросе давления (светлые символы) для  $Cd_{0.82}Mn_{0.18}GeAs_2$ .



Рисунок 33. Барические зависимости поперечного Δρ<sub>xx</sub>(P)/ρ<sub>o</sub> и продольного Δρ<sub>zz</sub>(P)/ρ<sub>o</sub> магнетосопротивления в магнитном поле H=5 кЭ для Cd<sub>0.82</sub>Mn<sub>0.18</sub>GeAs<sub>2</sub>.



Рисунок 34. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_o$  в различных магнитных полях для  $Cd_{0.70}Mn_{0.30}GeAs_2.$ 



Рисунок 35. Барические зависимости поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  в магнитном поле H= 5 кЭ при подъеме (темные символы) и сбросе давления (светлые символы) для  $Cd_{0.70}Mn_{0.30}GeAs_2$ .



Рисунок 36. Барические зависимости поперечного  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  и продольного  $\Delta \rho_{zz}(P)/\rho_0$  магнетосопротивления в магнитном поле H=5 кЭ для  $Cd_{0.70}Mn_{0.30}GeAs_2$ .

$$B_{2}^{2} = \left[1 + 4S^{2}\pi^{2} \left(\frac{2J \cdot \rho_{F}}{g}\right)^{4}\right] \frac{g^{2}\mu_{B}^{2}}{(\alpha \cdot kT)^{2}}.$$
(19)

Здесь J – энергия обменного взаимодействия;  $\rho_F$  - плотность состояний на уровне Ферми;  $\alpha$  - некоторый числовой множитель, который можно считать равным единице.

Сопоставление выражение (18) с экспериментальными данными позволяет вычислить коэффициенты  $B_1$  и  $B_2$ . Итак, соотношение (18) вполне удовлетворительно описывает ОМС в нашем эксперименте.

Магнитная восприимчивость является одной из главных характеристик динамического состояния системы спинов. Фазовые переходы обычно характеризуются возникновением особенностей в температурной зависимости магнитной восприимчивости. Наиболее интересной является область температур, непосредственно примыкающая к точке Кюри [130, 131], так как именно здесь наблюдается наибольшее развитие флуктуаций и возникает дальний порядок.

На рисунке 37 представлены барические зависимости относительной магнитной восприимчивости для образцов  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  (x=0.16 $\leq$ x $\leq$ 0.3). Из рисунка видно, что с увеличением процентного содержания марганца (x) максимум  $\chi(P)/\chi_0$  сдвигается в сторону низких давлений от P=2 ГПа для x=0.06 до P=1.6 ГПа для x=0.3. Амплитуда максимума наоборот растет с увеличением процентного содержания марганца [132-139].

Результаты измерений относительного объемного изменения от давления в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  показаны на рисунках 38-41. Использование тензометрического метода в условия гидростатического давления позволяет нам, по экспериментальным измерениям  $\Delta V(P)/V_0$  более тщательно изучить решетчатую сжимаемость в области магнитного превращения. Исчезновение ферромагнитного состояния под давлением проявляется как резкое уменьшение решетчатой сжимаемости и увеличением объемного модуля B, начинающегося с P>4.5 GPa.



Рисунок 37. Барические зависимости относительной магнитной восприимчивости χ/χ<sub>0</sub> для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> с различным содержанием Mn.

Объемный модуль увеличивается в широком диапазоне давлений выше 4.5 GPa и постепенно насыщается вплоть до 7 GPa, который указывает на то, что магнитное превращение произошло при этом давлении. Значение объемного модуля ферромагнитной фазы  $B_f$ =110-120 GPa находится в хорошем согласии с результатом [140] ( $B_f$ =119±5 GPa). Значение объемного модуля парамагнитной фазы, B=180 GPa (при P=7 GPa) находятся также в хорошем согласии с данными [140], где  $B_p$ =180±8 GPa является средним в диапазоне давлений от 5 до 12 GPa.

Вообще нужно упомянуть, что упрочнение объемного модуля в области, ферромагнитное состояние исчезает, идет гладко, указывая где на сосуществование ферромагнитных и парамагнитных областей в широких пределах давлений. Природа возникновения магнитного превращения в сплаве инвара  $Fe_{65}Ni_{35}$  была уже установлена во многих работах [141, 142], упругих гле температурная зависимость постоянных была изучена ультразвуковым методом. Таким образом, температурная зависимость объемного модуля очень похожа на зависимости, показанные на рис. 42. Авторы [142, 143] объяснили температурную зависимость объемного модуля тепловыми и объемными флуктуациями, но не химической неоднородностью образца. Это означает, что ферромагнитные и парамагнитные области сосуществуют вместе. Наши результаты соответствуют этим идеям. Экстраполяция зависимости  $\Delta V(P)/V_0$  из области высокого давления, позволяет оценить значение объемной магнитострикции  $\omega_{s.}$  То есть решеточный объем изменяется из-за самопроизвольной намагниченности ферромагнитной фазы. Значения  $\omega_s$  при T=297 К для исследованных образцов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> составляют (0.5÷1.7)% и находится в хорошем согласии с результатами работ [144]. Зависимости объемной сжимаемости для образцов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> с (x=0.06, 0.18, 0.24 и 0.30) показаны на рис. 40-43. Из рисунков можно видеть, что уменьшение объема происходит почти линейно до P>4 GPa, а при давлениях P≥1.5 GPa наблюдается излом на обусловленный кривых, вероятно метамагнитным превращением.

Метамагнитный эффект был обнаружен в Cd<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>GeAs<sub>2</sub> и Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> по исследованиям магнитных свойств в [145, 146]. Значение объемного модуля В совпадает в этом диапазоне давлений (рис. 42). Однако, объемный модуль Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> начинает размягчаться при P>4 ГПа, и это смягчение становится значительным при дальнейшем увеличении давления. Значение модуля упругости при P=4.1 ГПа значительно меньше первоначальной величины. Увеличение давления выше 4.1 GPa приводит к значительному увеличению объемного модуля. Вообще зависимость объемного модуля (и сжимаемость) проявляется как типичная  $\lambda$  - аномалия, которая происходит, очевидно, из-за магнитного превращения (исчезновение ферромагнетизма) при давлении около 4.1 ГПа. В результате компьютерной обработки получено скейлинговое выражение:

$$B \sim \left| 1 - \frac{P}{P_c} \right|^{-b} + c , \qquad (20)$$

применяемое для анализа критических явлений. Где  $b_f = 0.88$ ,  $b_p = 0.82$ ,  $P_{cf} = 4.04$ ГПа и  $P_{cp} = 4.03$  ГПа критические параметры и критическое давление для ферромагнитной и парамагнитной фазы соответственно. Подобные результаты были получены в [141, 147] для Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B по ультразвуковым измерениям при высокой температуре и высоком давлении.

Зависимость температуры Кюри от давления  $dT_c/dP$  в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  может быть оценена по известным значениям  $T_c$  ( $T_c=355$  K) [3] и давлению перехода  $P_c$  (ферромагнетик-паромагнетик) как  $dT_c/dP=(T_c-T_{room})/P_c$ . В таблице 12 приведены значения магнитных и магнитоупругих свойств, где  $T_C$  - температура Кюри,  $P_C$  - давление магнитного перехода ферромагнетик-парамагнетик,  $P_{SR}$  - давление спинового упорядочения,  $\omega_8$  - спонтанная магнитострикция, В - объемный модуль, определенные из экспериментальных результатов приведенных на рисунках 38 - 41. Значения В приведены в таблице при T=297 K и атмосферном давлении.

N⁰	х, ат. д.	Т <sub>С</sub> , К	Р <sub>С</sub> , ГПа	dT <sub>c</sub> /dP,	P <sub>SR</sub> ,	ω <sub>s</sub> , %	В, ГПа
обр.				К/ГПа	ГПа		
1.	0.06	329 [1]	4,7	- 6.8	1.9	0.5	143
2.	0.18	329 [1]	4.3	- 7.5	1.8	0.8	133
3.	0.24	355 [1]	4.2	- 13.8	1.7	1.24	125
4.	0.30	355 [1]	4.1	- 14.0	1.6	1.7	120

Таблица 12. Магнитные и магнитоупругие параметры Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub>.



Рисунок 38. Барическая зависимость объемной сжимаемости  $\Delta V/V_0$  для  $Cd_{0.94}Mn_{0.06}GeAs_2.$ 



Рисунок 39. Барическая зависимость объемной сжимаемости  $\Delta V/V_0$  для  $Cd_{0.82}Mn_{0.18}GeAs_2.$ 



Рисунок 40. Барическая зависимость объемной сжимаемости  $\Delta V/V_0$  для  $Cd_{0.76}Mn_{0.24}GeAs_2.$ 



Рисунок 41. Барическая зависимость объемной сжимаемости  $\Delta V/V_0$  для  $Cd_{0.70}Mn_{0.30}GeAs_2.$ 



Рисунок 42. Барические зависимости объемного модуля В для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> с различным содержанием Мп. Сплошная линия – расчет по формуле (20) для образца с x= 0.3.

## Глава 4. Экспериментальная часть

## 4.1. Кинетические и магнитные свойства CdGeP<sub>2</sub> с различным содержанием Mn при атмосферном давлении

свойства Исследованы электрические гальваномагнитные И Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> (x=0.09 и 0.19) при атмосферном давлении. Полученные результаты представлены на рис. 43 - 45. Магнитные и электрофизические свойства измеренных образцов представлены в таблице 13, где х содержание марганца в процентах, T<sub>c</sub> - температура Кюри,  $\theta$  - парамагнитная температура Кюри, магнитный момент,  $\mu_{\rm B}$ ρ удельное электросопротивление, R<sub>H</sub> - коэффициент Холла. Значения р и R<sub>H</sub> приведены в таблице при T=297 К и атмосферном давлении.

измерений Результаты температурной зависимостей удельного электросопротивления р(T) и коэффициента Холла R<sub>H</sub>(T) для образцов  $CdGeP_2$ ,  $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$  и  $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$  р-типа представлены на рисунках 45 - 47. Как видно из рисунка 43 для образца CdGeP<sub>2</sub> значение удельного сопротивления (р) резко увеличивается с понижением температуры, причем lgp пропорционален 1/T, что типично для случая достаточно сильной компенсации. В образце  $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$  (рисунок 44) 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 Т≥160 К начиняет уменьшаться, что свидетельствует об участии в проводимости акцепторных уровней с энергией ионизации Ea≤0.02 eV. Из температурных зависимостей  $\rho(T)$  и  $R_{H}(T)$  следует, что образцы CdGeP<sub>2</sub> и Cd<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>GeP<sub>2</sub> в исследованном интервале температур обнаруживают примесную проводимость. Температурный ход кривой R<sub>H</sub>(T) может быть интерпретирован с помощью простой модели с одним сортом носителей заряда [148, 149].

N⁰	Содержание Мп		Тип			μ <sub>H</sub> ,	ρ,	R <sub>H</sub> ,
образ	в образцах		прово	T <sub>c</sub> ,	$\mu_{\rm B}$	$c M^2 \cdot B^{-1} c^{-1}$	Ом.см	см <sup>3</sup> /Кл
ца	мас. %	х, ат. д.	димос	K				
			ТИ					
1	0	0	р			2.6	27.5	73.1
2	2	0.09	р			6.6	3.02	20
3	3	0.135	р			5	2	10
4	4.56	0.19	р	330	5.8	4.2	0.72	3
5	5	0.225	р			32	1530	$5.10^{3}$

Таблица 13 – Магнитные и электрические свойства образцов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 43. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R<sub>H</sub> для CdGeP<sub>2</sub>



Рисунок 44 Температурные зависимости удельного электросопротивления р и коэффициента Холла R<sub>H</sub> для Cd<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>GeP<sub>2</sub>



Рисунок 45 Температурные зависимости удельного электросопротивления р и коэффициента Холла R<sub>H</sub> для Cd<sub>0.81</sub>Mn<sub>0.19</sub>GeP<sub>2</sub>

Видно, что проводимость образцов  $CdGeP_2$  и  $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$  имеет полупроводниковый характер, а в образце  $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$  имеет металлический тип проводимости (рисунок 45).

## 4.2. Кинетические и магнитные свойства CdGeP<sub>2</sub> с различным содержанием Mn при всестороннем давлении

Исследованы барические зависимости поперечного  $\Delta \rho_{xx}(P)/\rho_0$  магнетосопротивления, относительной магнитной восприимчивости  $\chi(P)/\chi_0$  и относительной объемной сжимаемости  $\Delta V(P)/V_0$  на поликристаллических образцах  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  с (x=0.09  $\leq$  0.225) при подъеме давления в области комнатных температур. Полученные результаты представлены на рисунках 46-53.

Во всех исследованных образцах  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  с (x=0.09  $\leq$  0.225) кроме базового CdGeP<sub>2</sub> наблюдалось поперечное магнетосопротивление, индуцированное давлением, которое сначала положительно и в области магнитного фазового перехода становится отрицательным (рисунок 46-59). Увеличение давления и магнитного поля приводят к увеличению величины магнетосопротивления. В образцах Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> с (x=0.09  $\leq$  0.225) кроме базового CdGeP<sub>2</sub> наблюдались и магнитные фазовые переходы при подъеме давления (рисунок 50-53). С увеличением процентного содержания марганца максимум  $\chi(P)/\chi_0$  сдвигается в сторону высоких давлений. Величина максимума растет с увеличением процентного содержания марганца.

Зависимости объемной сжимаемости для образцов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> с (x=0.09 $\leq$ 0.225) показаны на рис.54. На зависимостях  $\Delta V(P)/V_0$  при P>3.5 ГПа обнаружены аномалии магнитных свойств. Полученные результаты, на наш взгляд, показывают, что во всех исследованных поликристаллах имеют место магнитные фазовые переходы. Вблизи критического давления P<sub>c</sub>>3.5 ГПа, имеет переход ИЗ магнитоупорядоченной фазы вероятно. место В магнитонеупорядоченную фазу. Высокое давление приводит К значительному уменьшению температуры Кюри (T<sub>C</sub>). Таким образом, можно заключить, что в  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  с (x=0.09  $\leq$  0.225) со структурой халькопирита вблизи Т<sub>с</sub> существует магнитный фазовый переход [150-157].



Рисунок 46. Барическая зависимость поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx} / \rho_0$  в магнитном поле H=5 кЭ для Cd<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 47. Барическая зависимость поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx} / \rho_0$  в магнитном поле H=5 кЭ для Cd<sub>0.865</sub>Mn<sub>0.135</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 48. Барическая зависимость поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx} / \rho_0$  в магнитном поле H=5 кЭ для Cd<sub>0.81</sub>Mn<sub>0.19</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 49. Барическая зависимость поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx} / \rho_0$  в магнитном поле H=5 кЭ для Cd<sub>0.775</sub>Mn<sub>0.225</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 50. Барическая зависимость относительной магнитной восприимчивости χ/χ<sub>0</sub> для Cd<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>GeP<sub>2</sub>.


Рисунок 51. Барическая зависимость относительной магнитной восприимчивости χ/χ<sub>0</sub> для Cd<sub>0.865</sub>Mn<sub>0.135</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 52. Барическая зависимость относительной магнитной восприимчивости χ/χ<sub>0</sub> для Cd<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.19</sub>GeP<sub>2</sub>.



Рисунок 53. Барическая зависимость относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_0$  для  $Cd_{0.775}Mn_{0.225}GeP_2$ .



Рисунок 54. Барические зависимости объемной сжимаемости для Сd<sub>0.70</sub>Mn<sub>0.30</sub>GeP<sub>2</sub> с различным содержанием Mn.

Из анализа зонной структуры Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> с (x=0.09≤0.225) можно предположить зонную природу магнетизма в ферромагнитном полупроводнике.

Происхождение ФМ в разбавленных магнитных полупроводниках было исследовано при вычислении электронной структуры из первых [158. 159]. В эффективное принципов этих системах обменное взаимодействие определяется в основном конкуренцией между двойным обменом и сверхобменными взаимодействиями. Если в А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> ионы Cd<sup>2+</sup> замещаются ионами Mn<sup>2+</sup>, превалирует сверхобмен и, как показано в [7], состоянием является антиферромагнитное состояние основным или состояние спинового стекла. Если же ионы Ge<sup>4+</sup> замещаются ионами Mn<sup>3+</sup>, являющимися акцепторами в данном случае, в системе будет ФМ, возникающий из-за двойного обмена, осуществляемого дырками. Однако образования показали, ФМ – состояние вычисления энергии что энергетически не выгодно. Как известно [160, 161], структура халькопирита стабилизируется присутствием катионных дефектов типа вакансий Cd и Ge, и пар вакансия - межузельный ион. Эти дефекты являются источником дырок, осуществляющие ФМ обмен. Для системы CdGeP<sub>2</sub>:Мп в работе [8] показано, что наличие в ней вакансий типа (Cd, V<sub>C</sub>, Mn) GeP<sub>2</sub> или нестехиометрии типа (Cd, Ge, Mn) GeP<sub>2</sub> делает энергетически более выгодным ФМ – состояние, чем состояние спинового стекла.

## Основные результаты и выводы.

1. Впервые проведены исследования эффекта Холла в разбавленных магнитных полупроводниках  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  (0.06 $\leq x \leq 0.3$ ) и  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ (x=0.09≤x≤0.19) при атмосферном давлении, что позволило определить тип, концентрацию, подвижность носителей заряда и их зависимость OT температуры, состава и магнитного поля. Эксперимент показал, ЧТО механизм аномального уменьшения удельного электросопротивления и рост намагниченности связаны с ростом концентрации носителей заряда. Для  $(0.18 \le x \le 0.3)$  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ путем графических построений ИЗ температурных и магнетополевых зависимостей холловского сопротивления были рассчитаны температурные зависимости нормального и аномального коэффициентов Холла.

2. Исследования электрических свойств разбавленных магнитных полупроводников Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (0.06≤x≤0.3) и Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> (0.09≤x≤0.19), позволили обнаружить отрицательное И положительное магнетосопротивление, индуцированное высоким давлением, которое проявляется в магнитном поле H ≤ 5 кЭ при комнатной температуре.

3. Из анализа барической зависимости относительной магнитной восприимчивости и относительной объемной сжимаемости в разбавленных магнитных полупроводниках  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  (0.06 $\leq x \leq 0.3$ ) и  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  (0.09 $\leq x \leq 0.19$ ) установлено, что отрицательное магнетосопротивление вероятно связано с аномалиями магнитных свойств.

4. Впервые обнаружено, что в Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> вблизи температуры магнитного упорядочения, индуцируется давлением метамагнитный переход из состояния с низкой намагниченностью в состояние с высокой намагниченностью.

5. Впервые измерены зависимости относительного объема  $\omega_{\rm S} = \Delta V/V$  и относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_0$  ферромагнитного полупроводника Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (0.06 $\leq$ x $\leq$ 0.3) при высоком давлении до 7 ГПа

114

в области комнатных температур. На зависимостях  $\chi/\chi_0$  и  $\Delta V/V$  от давления, при Р≥1.6 ГПа и Р≥4.3 ГПа обнаружены аномалии магнитных свойств. Полученные результаты показывают, что имеют место переходы из низко намагниченного состояния в высоко намагниченное состояние вблизи критического давления P<sub>SR</sub>≥1.6 ГПа и переход из магнето упорядоченной фазы в магнето неупорядоченную фазу при критическом давлении P<sub>C</sub>≥4.3 высокого ГПа. Возлействие давления приводит к значительному уменьшению  $T_C$  с величиной  $dT_C/dP \approx (-14.0 \div -6.8)$  К/ГПа. Расчеты объемного модуля В, проведенные с помощью скейлингового выражения позволили значения объемного модуля В магнитоупорядоченной оценить И магнитонеупорядоченной фазах.

6. Впервые измерены зависимости относительного объема  $\omega_{\rm S}=\Delta V/V$  ферромагнитного полупроводника Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> (0.09 $\leq$ x $\leq$ 0.225) при высоком давлении до 6 ГПа в области комнатных температур. На зависимостях  $\Delta V(P)/V_0$  при P>3.6 ГПа обнаружены аномалии магнитных свойств. Полученные результаты, на наш взгляд, показывают, что во всех исследованных поликристаллах имеют место магнитные фазовые переходы. Вблизи критического давления  $P_C>3.6$  ГПа, вероятно, имеет место переход из магнитоупорядоченной фазы в магнитонеупорядоченную фазу.

## Список литературы

- Ohno H., Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // Science, v.281, N.5379, pp.951-956 (1998).
- Prinz. G.A., Magnetoelectronics // Science, v.282, N.5394, pp.1660-1663 (1998).
- Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинников В.Т., Спинтроника и спинтронные материалы // Известия академии наук. Серия химическая, №11, с.2255-2303 (2004).
- Matsukura F., Ohno H., Shen A., Sugawara Y., Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As // Phys. Rev. B v.57, R 2037-2040 (1998).
- Edmonds K.M., Wang K.Y., Campion R.P., Neumann A.C., Farley N.R.S., Gallagher B.L., Foxon C.T., High-Curie-temperature Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As obtained by resistance-monitored annealing // Appl. Phys. Lett. v.81, pp.4991 [3 pages] (2002).
- Edmonds K.M., Boguslawski P., Wang K.Y., Campion R.P., Novikov S.N., Farley N.R.S., Gallagher B.L., Foxon C.T., Sawicki M., Dietl T., Buongiorno Nardelli M., Bernholc J., Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As // Phys. Rev. Lett. v.92, pp.037201 [4 pages] (2004).
- Zhao Y.-J., Geng W.T., Freeman A.J., Oguchi, T., Magnetism of chalcopyrite semiconductors: Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> // Phys. Rev. B v.63, Issue 20, pp.201202 (R) [4 pages] (2001).
- Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. Mitani S., Takanashi K., Ishida Y., Sarma D. D., Okabayashi J., Fujimori A., Kamatani T. and Akai H., Novel Mn-doped chalcopyrites // J. Phys. Chem. Sol., v.64, pp.1461-1468 (2003).
- Medvedkin G.A., Hirose K., Ishibashi T., Nishi T., Voevodin V.G., Sato K., New magnetic materials in ZnGeP<sub>2</sub>-Mn chalcopyrite system // J. Cryst. Growth, v.236, pp.609-612 (2002).

- Choi S., Cha G.-B., Hong S.C., Cho S., Kim Y., Ketterson J.B., Jeong S.-Y., Yi G.-C.. Room-temperature ferromagnetism in chalcopyrite Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> single crystals // Solid State Commun., v.122, pp.165-167 (2002).
- Медведкин Г.А., Ишибаши Т., Ниши Т., Сато К., Новый магнитный полупроводник Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> // Физика и техника полупроводников, т.35, №3, с.305 309 (2001).
- Medvedkin G.A., Takayuki Ishibashi, Takao Nishi, Koji Hayata, Yoichi Hasegawa and Katsuaki Sato., Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> // Jpn. J. Appl. Phys., v.39. pp.L949-L951 (2000).
- Krstajic P.M., Peeters F.M., Ivanov V.A., Kikoin K., Double-exchange mechanisms for Mn-doped III-V ferromagnetic semiconductors // Phys. Rev. B., v.70. pp.195215 [16 pages] (2004).
- Демин Р.В., Королева Л.И., Маренкин С.Ф., Михайлов С.Г., Новоторцев В.М., Калинников В.Т., Аминов Т.Г., Шимчак Р., Шимчак Г. Баран М., Новый ферромагнетик с температурой Кюри выше комнатной – легированный Мп халькопирит // Письма в ЖТФ. Т. 30. № 21. с.81 (2004).
- 15. Новоторцев В.М., Калинников В.Т., Королёва Л.И., Демин Р.В., Маренкин С.Ф., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бойчук С.В., Иванов В.А., // Высокотемпературный ферромагнитный полупроводник CdGeAs<sub>2</sub>{Mn} // Журнал Неорганической Химии, т.50, №4, с.552-557 (2005).
- 16. Новые алмазоподобные полупроводники А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> (обзор), под ред.
   Валового Ю.А., М., (1971).
- Полупроводники А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub> под ред. Горюновой Н.А., Валова Ю.А., М., «Советское радио», (1974).
- Pfister H. Kristallstruktur von ternaeren Verbindungen der Art A(II) B(IV) C(III)2, // Acta Crystallographica, v.11, pp.221-224 (1958).

- Vaipolin A.A., Specific defects of the structure of compounds A(II) B(IV) C(V)2, // Fizika Tverdogo Tela, v.15, pp.1430-1435 (1973).
- Abrahams S.C., Bernstein J.L., Piezoelectric nonlinear optic CuGaSe<sub>2</sub> and CdGeAs<sub>2</sub>: Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion, The Journal of Chemical Physics - August 1, v.61, Issue 3, pp.1140-1146 (1974).
- 21. Маренкин С.Ф., Новоторцев В.М., Палкина К.К., Михайлов С.Г., Калинников В.Т., Получение и структура кристаллов CdGeAs<sub>2</sub>, // Неорганические материалы, т.40, №2, с.1-3 (2004).
- Vaipolin A.A., Osmanov E.O., Prochukhan V.D., Modifications of A(II) B(IV) C<sub>2</sub>(V) compounds with the sphalerite structure // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, v.8, pp.825-827(1972).
- 23. Grigorovici R., Manaila R., Vaipolin A.A., The structure of crystalline and amorphous Cd Ge P<sub>2</sub> // Acta Crystallographica B, v.24, pp.535-541 (1968).
- 24. Hoenle W., von Schnering H.G., Verfeinerung der Kristallstruktur von CdGeP<sub>2</sub> // Zeitschrift fuer Kristallographie, v.155, pp.319-320 (1981).
- Levalois M., Allais G, Etude structurale, par diffraction de R-X des liaisons dans les semiconducteurs ternaires ZnSiAs<sub>2</sub>, ZnGeAs<sub>2</sub> et ZnSnAs<sub>2</sub> // Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research, v.109, pp.111-118 (1988).
- Janotti A., Wei Su-Huai, Zhang S.B., Kurtz S., Structural and electronic properties of ZnGeAs<sub>2</sub> // Phys. Rev. B., v.63, pp.195210 [7 pages] (2001).
- Lind M.D., Grant R.W., Structural dependence of birefringence in the chalcopyrite structure. Refinement of the structural parameters of ZnGeP<sub>2</sub> and ZnSiAs<sub>2</sub> // The Journal of Chemical Physics January 1, v.58, Issue 1, pp.357-362 (1973).
- Continenza A., Massidda S. et. al., Structural and electronic properties of narrow-gap ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors // Phys. Rev., Serie 3. B -Condensed Matter, v.46, pp.10070-10077 (1992).
- 29. Leroux-Hugon P. // Compt rend. Acad. sci, v.256, N 1, p.118 (1963).

- 30. Бергер Л.И., Исследования в области тройных алмазоподобных полупроводников. Автореф. докт. дис. М., МИСиС, (1968).
- 31. Вайполин А.А., Османов Э.О., Третьяков Д.Н. // Известия АН СССР. Неорганические материалы, т.3, №2, с.260 (1967).
- Boyd G.D., Buehler E., Storr F.G., Wernick J.H., Linear and nonlinear optical properties of ternary A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup> chalcopyrite semiconductors // IEEE J. Quant. Electronics, v.8, Issue 4, pp.419-426 (1972).
- Bendorius R., Prochukhan V.D., Sileika A., The Lowest Conduction Band Minima of A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup>-Type Semiconductors // Phys. Stat. Sol. B, v.53, Issue 2, pp.745 - 752 (1972).
- Горюнова Н.А., Тахтарёва Н.К. // В кн.: Сложные полупроводники и их физические свойства. Кишинёв, «Штиинца», с.47 (1971).
- Mughal S.A., Payne A.J., Ray B., Preparation and phase studies of the ternary semiconducting compounds ZnSnP<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub>, ZnSiP<sub>2</sub>, CdGeP<sub>2</sub>, and CdSiP<sub>2</sub> // J. Mater. Sci., v.4, N 10, pp.895-901 (1969).
- Masumoto K., Isomura S., Goto W., The preparation and properties of ZnSiAs<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub> and CdGeP<sub>2</sub> semiconducting compounds // J. Phys. Chem. Solids, v.27, Issues 11/12, pp.1939-1947 (1966).
- Goryunova N.A., Ryvkin S.M., Shpenikov G.P., Investigations of Some Properties of Vitreous and Crystalline CdGeP<sub>2</sub> // Phys. stat. sol. B, v.28, Issue 2, pp.489-494 (1968).
- Goryunova N.A., Kusmenko G.S., Osmanov E.O., Glasses on the basis of the A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup>, A<sup>2</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup> compounds and their intermediate alloys // Mater. Sci. Engng, v.7, Issue 1, pp.54-56 (1971).
- 39. Аксёнов В.В., Петров В.М., Полыгалов Ю.И., Чалдышев В.А., // Всесоюзная конференция по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> и сложных соединений типа А<sup>II</sup>В<sup>IV</sup>С<sup>V</sup><sub>2</sub>. Тезисы докладов. Ашхабад, «Ылым», с.11 (1971).
- 40. Супруненко П.А., Кальная Г.И., Кириленко М.М., // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т.10, №6, с.988 (1974).

- 41. Ундалов Ю.К., Получение и исследование полупроводникового соединения CdGeP<sub>2</sub>. Автореферат канд. дис. Л., Ленинградский политехнический институт, (1974).
- 42. Тычина И.И., Получение монокристаллов полупроводниковых соединений CdGeP<sub>2</sub> и ZnGeP<sub>2</sub> и исследование их свойств. Автореф. канд. дисс. Киев, Киевский пед. ин-т, (1966).
- 43. Choi S., Choi J., Hong S.C., Cho S., Mn-doped ZnGeAs<sub>2</sub> and ZnSnAs<sub>2</sub> single crystals: growth and electrical and magnetic properties // Journal of the Korean Physical Society, v.42, pp.S739-S741 February (2003).
- 44. Аверкиева Г.К., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Таштанова М. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т.11, №4, с.607 (1975).
- 45. Solomon G.S., Timmons M.L., and Posthill J.B., Organometallic vaporphase-epitaxial growth and characterization of ZnGeAs<sub>2</sub> on GaAs // Journal of Applied Physics, v.65, Issue 5, pp.1952-1956 March 1, (1989).
- 46. Дашевский М.Я., Хасиков В.В., В кн.: Тройные полупроводники  $A^{II}B^{IV}C^{V}_{2}$  и  $A^{II}B^{III}_{2}C^{VI}_{4}$ . Кишенёв, «Штиинца», с.83 (1972).
- Buehler E., Wernik J.H., Wiley J.D., The ZnP<sub>2</sub>-Ge system and growth of single crystals of ZnGeP<sub>2</sub> // J. Electr. Mater, v.2, N 3, pp.445 (1973).
- Goryunova N.A., Poplavnoi A.S., Polygalov Yu.J., Chaldyshev N.A., Energy Band Structure of Ternary Diamond-Like A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup>-Type Semiconductors // Phys. Stat. Sol., v.39, N 1, pp.9-17 (1970).
- 49. Bertoti J., Somogyi K., Preparation and some properties of ZnGeP<sub>2</sub> crystals // Phys. Stat. Sol. A., v.6, Issue 2, pp.439-443 (1971).
- Somogyi K., Bertoti J., Some Electrical Properties of ZnGeP<sub>2</sub> Crystals // Japan J. Appl. Phys., v.11, N 1, pp.103-106 (1972).
- Grigorueva V.S., Prochukhan V.D., Rud Yu.V., Yakovenko A.A., Some electrical properties of high-resistance ZnGeP<sub>2</sub> single crystals // Phys. Stat. Sol. A., v.17, Issue 1, pp.k69-k74 (1973).
- 52. Григорьева В.С., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В. и др. // Письма в ЖЭТФ, 1, №3, с.130 (1975).

- 53 Григорьева В.С., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Яковенко А.А. // Физика и техника полупроводников, 8, вып. 8, с.1582 (1974).
- Landolt-Börnstein. Semiconductors: Physics of Ternary Compounds, ed. By O.Madelung (Berlin-Heidelberg, Springer Verlag, (1985) v. 17h.
- 55. V. M. Smirnov, K. Minami, H. Yuasa, J. Jogo, T. Nagatsuka, G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, K. Sato, MBE growth of CdGeP<sub>2</sub> epitaxial layers and a study of their properties, Int. Conf. On Crystal Growth, Grenoble France, 9-13 August, 2004, T02, pp.0346 (2004).
- 56. Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T., Proceeding of international conference on Physics and applications of spin-related phenomena in semiconductors (PASP 2000), Sendai, Japan, Sept. 13-15, (2000).
- 57. Y. Ishida, D.D. Sarma, K. Okazaki, J. Okabayashi, J.I. Hwang, H. Ott, A. Fujimori, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, and K. Sato, In situ Photoemission Study of the Room Temperature Ferromagnet ZnGeP<sub>2</sub>:Mn // Phys. Rev. Lett., v.91, pp.107202 [4 pages] (2003).
- T. Hwang, J.H. Shim, and S. Lee, Observation of MnP magnetic clusters in room-temperature ferromagnetic semiconductor Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> using nuclear magnetic resonance // Appl. Phys. Lett., v.83, pp.1809 [3 pages] (2003).
- S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S.C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, B.J. Kim, Y. C. Kim, and B.-C. Choi, Room-temperature ferromagnetism in (Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)GeP<sub>2</sub> semiconductors // Phys. Rev. Lett., v.88, pp.257203 [4 pages] (2002).
- Wellmann P.J., Garcia J.M., Feng J.-L., Petroff P.M., Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs // Appl. Phys. Lett., v.71, Issue 17, pp. 2532-2534 (1997).
- 61. Fumihiro Ishikawa, Keiichi Koyama, Kazuo Watanabe, Tetsuya Asano and Hirofumi Wada, First-order Phase Transition at the Curie Temperature in MnAs and MnAs<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub> // Journal of the Physical Society of Japan, v.75, No.8, pp.084604 [6 pages] (2006).

- Huber E.E., Ridgley D.H., Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide // Phys. Rev. v.135, Issue 4A, pp.A1033-A1040 (1964).
- Bridgmen. P. W. The technique of high pressure experimenting // Proceeding. American Academy Arte Science. v.49. pp.627-643 (1914).
- 64. Hall. H. T., Some high pressure, high temperature apparatus design considerations equipment for use at 100.000 atmospheres and 3000 C // Rev. Sci. Instrum., v.29, № 4, pp.267-275 (1958).
- 65. Hall H. T., Ultra-High pressure, high temperature apparatus the «belt» // Rev.
  Sci. Instrum., v.31, № 2, pp.125-131 (1960).
- 66. Jayaraman A. Hutson A. R., Mc. Pee J. H., Coriell A. S., Maines R. G., Hydrostatic and uniaxial pressure generation using teflon cell container in conventional piston-cylinder - device // Rev. Sci. Instrun., v.3S, №1, pp.44-49 (1967).
- Curtin H. R, Decker D. L., Vanfleet H. B., Effect of pressure on the inter metallic diffusion of silver in lead // J. Phys. Rev., v.133, Issue 15A, pp.1552-1557 (1965).
- Norris D. I. R., On shear stresses in liquids at high pressure // Brit. J. Appl. Phys., v.16, No.K5, pp.709-734 (1965).
- 69. Bamett J. D., Bosco C. D., Technique for obtaining true hydrostatic pressures to 60 koar // Rev. Sci. Instrum., v.38, Issue 7, pp.957-963 (1967).
- Barnett J. D., Losco C., Viscosity measurements on liquids to pressures of 60 kbar // J. Appl. Phys., v.40, № 8, pp.3144-3150 (1969).
- Zeto R. J., Hryckowian E., Vanfleet H. B., Pressure cell with ten electrical leads for liquid hydrostatic pressures to 60 kbar // Rev. Sci. Instrum., v.43, Issue 1, pp.132-136 (1972).
- Young A. P., Ward G. F., Krauss H. H., Container for low boiling point liquids in belt-type high pressure apparatus // Rev. Sci. Instrum., v.35, Issue 12, pp.1722-1723 (1964).

- 73. Bocquillon-Monrigal G. Effet de la pression jusqu a 60 kbar sur la temperature de transition des grenats de terres rares purs et substitues, These de Doctoral d etat ea sciences physiques. Paris, p.161 (1973).
- Бенделиани Н.А., Верещагин Л.Ф. Измерение гидростатического давления до 100 кбар манганиновым датчиком сопротивления // ПТЭ., № 4, с.218-219 (1970).
- 75. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.P., Ulyanitskaya N.M., Measurement of the thermoelectric properties of metals and semiconductors at quasihydrostatic pressures up to 60 kbarI Bismuth // High Temp.-High Pressures., v.5, № 1, pp.261-264 (1973).
- Khvosbantsev L.G., Vereshchagin L.P., Novikov A.P. Device of Toroid type for high pressure generation // High Temp-High Pressures., v.9, № 6, pp.637-639 (1977).
- 77. Верещагин. Л.Ф., Рябинин. Ю.Н., Галактионов. В.А., Семерчан А.А., Попов. В.В., Лившиц. Л.Д., Архипов. Р.Г., Слесарев. В.Н., Иванов. В.Е., Демяшкевич. Б.П., Бакуль .В.Н., Прихна. А.И., Бутузов. В.П. Устройство для создания высоких давлений в сочетании с высокими температурами. Авт. свид. № 363618, (1960).
- Piermarini G.J., Block S., Bamett J.D., Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar // J. Appl. Phys., v.44, №12, pp.5377-5382 (1973).
- Pierrmariini G.J., Porman R.A., Block S., Viscosity measurements in the diamond anvil pressure cell // Rev. Sci. Instrum., v.49, № 8, pp.1061-1066 (1976).
- 80. Ицкевич Е.С., Толмачев А.Н., Широков А.М., Гридина Н.М. Низкотемпературная камера гидростатического давления до 30 кбар из немагнитных материалов // ПТЭ, №1, с.201-208 (1979).
- Zeto R. J., Vanfleet H. B. Pressure calibration to 60 kbar based on the resistance change of a manganin coils under hydrostatic pressure // J. Appl. Phys., v.40, № 5, pp.2227-2231 (1969).

- Jeffery R. T., Barnett J. D., Vanfleet H. B, Hall H. T., Pressure calibration to 100 kbar based on compression of NaCl // J. Appl. Phys., v.37, №8, pp.3172-3180 (1966).
- Haygarth J. C., Luedenann H. D., Getting I.. C, Kennedy G. C. The upper bismuth pressure calibration point. – In: Accurate characterization of the high-pressure environment, NBS Special publication 326, Washington, pp.35-38 (1971).
- Decker D. L., Bassett W. A., Merill L., Hall H. T., Barnett J. D. High pressure calibration. A critical review // J. Phys. Chem. Ref. Data., v.1, №3, pp.773-835 (1972).
- 85. Nomura L., Kishizaka T., Hirata Y., Nakagiri N., Fujiwara H. Measurement of the resistance of manganin under liquid pressure up to 100 kbar and its application to the measurement of the transition pressures of Bi and Sn // Japanese J. Appl. Phys., v.21, №6. pp.936-939 (1982).
- 86. Ицкевич Е.С., Толмачев А.Н., Широков А.М., Гридина Н.М. Низкотемпературная камера гидростатического давления до 30 кбар из немагнитных материалов // ПТЭ. №1, с.201-208 (1979).
- 87. Лундберг, Бакстрем. Измерение холловского напряжения и магниторезистивного эффекта висмута методом суммарной частоты в установке «белт» // Приборы для научных исследований., №6, с.20-23 (1972).
- Аверкин А.А., Богомолов В.Н. Устройство для исследования гальваномагнитных эффектов при всестороннем сжатии // ФТТ., Т.3, В.2, с.627-629 (1961).
- 89. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Даунов М.И., Магомедов А.Б. Устройство для исследования гальваномагнитных эффектов до 4 ГПа. // В сб. Влияние высокого давления на вещество. Киев: (1995), с.145-147.
- 90. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К. Устройство для измерения барических зависимостей характеристических параметров твердых тел при высоких

гидростатических давлениях до *10 ГПа.* // Информ. лист. Дагестанского ЦНТИ. - № 66-98 серия Р. 29.03.25.

- 91. Вонсовский С.В. Магнетизм. Наука, М. (1971), с.949.
- 92. Королева Л.И. Магнитные Полупроводники // М.: МГУ. (2003), с.312.
- 93. Игошева Т.Н. О коэффициентах Холла в области парапроцесса // Письма в ЖЭТФ, Т.10, с.125-129 (1969).
- 94. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Барические, температурные и магнитополевые зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> // ФТВД, Т.19, №3. с.111 (2009).
- 95. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Маренкин С.Ф., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Абдуллаев А.А., Арсланов Т.Р. Комплексное исследование кинетических и магнитных свойств в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоком давлении // Сб. тр. IX Межд. семинара «Магнитные фазовые переходы». Махачкала. (2009), с.91.
- 96. К.П.Белов, Магнитные превращения, Физматгиз, М. (1959), с.259.
- 97. Кикоин И.К., ЖЭТФ Т.10, 11, с.1242 (1940).
- Гражданкина Н.П., Матюшенко Л.А., Берсенев Ю.С.. ФТТ Т.10, 3, с.670 (1968).
- 99. Bebenin N.G., Ustinov V.V., Conduction and disorder in LaMnO<sub>3</sub>-based materials // J. Phys.: Cond. Matter, v.10, N.28, pp.6301 (1998).
- 100. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982), Т.1, с.368
- 101. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В., Гавико В.С., Устинов В.В., Муковский Я.М., Шулятев Д.А.. ЖЭТФ Т.117, 6, с.1181 (2000).
- 102. Chun S.H., Salamon M.B., Han P.D., Hall effect of La<sub>2/3</sub>(Ca,Pb)<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> single crystals near the critical temperature // Phys. Rev. B., v.59, N.17, pp.11155-11158 (1999).

- 103. Chun S.H., Salamon M.B., Han P.D., Hall effect of La<sub>2/3</sub>(Ca,Pb)<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> single crystals //.J.Appl. Phys., v.85, Issue 8, pp.5573-5575 (1999).
- 104. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Mashkautsan V.V., Ustinov V.V., Vasiliev V.G., Slobodin B.V., Galvanomagnetic Effects in La<sub>2/3</sub>D<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (D = Ba, Sr) near Metal–Insulator Transition Point // Phys. Stat. Sol. A., v.175, Issue 2, pp.659-664 (1999).
- 105. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В., Устинов В.В., Васильев В.Г., Слободин Б.В., Кинетические эффекты в La<sub>0.67-x</sub>R<sub>x</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (R = Eu, Gd) // ФТТ, Т.43, Вып.3, с.482-488 (2001).
- 106. Papaconstantopoulos D.A., Pickett W.E., Tight-binding coherent potential approximation study of ferromagnetic La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B., v.57, Issue 20, pp.12751–12756 (1998).
- 107. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Новоторцев С.М., Михайлов С.Г., Молчанов А.В. Фазовый переход в новом ферромагнетике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоких давлениях (0.9-4.7 ГПа). // Неорганические материалы. 2005. т.41. №1. С.11-14.
- 108. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Магомедов А.Б., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Новоторцев С.М., Михайлов С.Г. Фазовые переходы в магнитных полупроводниках Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> и Cd<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при гидростатических давлениях до 9 ГПа. ФТВД. 2005. Т.15. №1. С.126-132.
- 109. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Новоторцев С.М., Михайлов С.Г. Фазовые превращения в новом ферромагнетике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub>. //Сб. трудов межд. конф. «Физика-2005». 2005. Баку. НАН Азербайджана. С.105-108.
- 110. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Новоторцев С.М., Михайлов С.Г. Удельное электросопротивление и коэффициент Холла Cd<sub>1-х</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> в области фазового перехода. //Тез. доклада VII Росс. конф. «Полупроводники 2005». 2005. Москва. ФИ РАН. С.130.

- 111. Новоторцев В.М., Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А. Фазовые превращения в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при давлениях до 5 ГПа. Неорганические материалы, т.42, №8, с.826-829 (2006).
- 112. A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, S.F. Marenkin, V.M. Novotorzev, S.G. Michailov Specific resistance and Hall effect in magnetic semiconductors Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> and Cd<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> at hydrostatic pressure up to 9GPa. Abstract 44<sup>th</sup> European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG), Prague, September 4-8 (2006).
- 113. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф. Структурные фазовые превращения в новом ферромагнитном полупроводнике CdGeAs<sub>2</sub>:Mn. Баку. Fizika. 2007. №1-2. С.320.
- 114. Моллаев А.Ю, Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Эволюция характеристических точек и параметров фазового перехода в p-Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> в зависимости от содержания магнитной примеси под давлением. Сб. Трудов Межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала, 2007. С.330.
- 115. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Баширов Р.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А. Удельное электросопротивление и коэффициент Холла в области фазовых превращений в ферромагнитных полупроводниках Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоких давлениях. Тезисы докл. VIII Российской конф. по физике полупроводников «Полупроводники 2007». Екатеринбург, 2007. С.53.
- 116. A.Yu.Mollaev, I.K.Kamilov, R.K.Arslanov, U.Z.Zalibekov, R.R.Bashirov, V.M.Novotorzev, S.F.Marenkin, S.A.Varnavskiy. Transport peculiarities and phase transition in diluted magnetic semiconductors CdGeAs<sub>2</sub>: Mn at high hydrostatic pressure. Book of Abstracts Joint 21<sup>st</sup> AIRAPT and 45<sup>th</sup> EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology. Catania, Italy. 2007. P.208.

- 117. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Zalibekov U.Z., Bashirov R.R., Novotorzev V.M., Marenkin S.F., Varnavskiy S.A. Transport peculiarities and phase transition in diluted magnetic semiconductors CdGeAs<sub>2</sub>:Mn at high hydrostatic pressure // Joint 21<sup>st</sup> AIRAPT and 45<sup>th</sup> EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. Journal of Physics: Conference Series. 2008. V.121. 0220010.
- 118. Mollaev A.Yu., Arslanov R.K., Daunov M.I., Zalibekov U.Z., Novotorzev V.M., Marenkin S.F. On dependence of state of characteristic parameters of phase transition on scale of high pressures in p-CdGeAs<sub>2</sub>:Mn from percent contain of magnetic impurity // Abstract 13<sup>th</sup> Int. Con on High Pressure Semiconductor Physics, HPSP13. Fortaleza, Brazil, 2008. P.54.
- 119. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Влияние процентного содержания марганца на характеристические точки и параметры фазового перехода на шкале высоких давлений в p-CdGeAs<sub>2</sub>:Mn // Тезисы докл. 10 Межд. конф. «Высокие давления-2008. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, Украина, 2008. С.147.
- 120. Даунов М.И., Камилов И.К., Арсланов Т.Р., Даунова Д.М. Применение метода эффективной среды для описания полиморфных переходов в твердом теле при высоком давлении. ФТВД, 16, 1, 81-86 (2006).
- 121. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р. Отрицательное магнитосопротивление в p-InAs:Мп и p-CdGeAs<sub>2</sub>:Мп, индуцированное высоким давлением // ФТВД, т.19, №2. с.99 (2009).
- 122. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З. Магнитосопротивление в p-InAs:Мп и p-CdGeAs<sub>2</sub>:Мп индуцированное высоким давлением. // Известия РАН. Серия Физическая, т.73, №7. с.1048 (2009).
- 123. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Магнетосопротивление в p-InAs

и p-CdGeAs<sub>2</sub> :Мп, индуцированное высоким давлением //Сб. тр. Междунар. симпозиума ОМА-11. Лоо, (2008), с.52.

- 124. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Об обнаружении магнитосопротивления в новом ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоком давлении. Сб. тр. межд. конф. "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах", Махачкала, 379 (2007).
- 125. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р. Об обнаружении отрицательного поперечного и продольного магнетосопротивления индуцированного высоким давлением в ферромагнитных полупроводниках Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> // Сб. тр. IX Междунар. семинара «Магнитные фазовые переходы». Махачкала. (2009), с.95.
- 126. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z., Novotorzev V.M., Marenkin S.F., Varnavskiy S.A. Negative resistance in p-InAs:Mn and p-CdGeAs<sub>2</sub> induced by high pressure // Тезисы докл. 10 Междунар. конф. «Высокие давления-2008. Фундаментальные и прикладные ас-пекты». Судак, Украина, (2008), с.51.
- 127. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z. About the high pressure induced negative magneto resistivity, found out in the Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> // Abst. XLVIIth EHPRG Conference. Paris. (2009), p.255.
- 128. Khosla B.P., Fischer J.B., Low-Temperature Magnetoresistance in Degenerate n-Type Si //Phys. Rev. B. v.6. pp.4073-4075 (1972).
- 129. S. J. May, A. J. Blattner, and B. W. Wessels, Negative magnetoresistance in (In,Mn)As semiconductors // Phys. Rev. B, v.70, pp.073303 [4 pages] (2004).
- 130. Камилов И.К. Исследование тепловых и электрических свойств ферромагнитных полупроводников. Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, (1964).

- 131. Камилов И.К., Алиев Х.К. Статические критические явления в магнитоупорядоченных кристаллах // Махачкала: ДНЦ РАН. (1993), с.197.
- 132. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р. Структурные и магнитные фазовые переходы в ориентированных монокристаллах Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> // Тр. 12 Межд. симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». (2009), г. Ростов-на-Дону пос. Лоо. с.51.
- 133. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Ибаев Э.С., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. // Зависимости электрофизических свойств от давления, температуры и напряженности магнитного поля Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> // Неорганические материалы, т.46, №6, с.645 (2010).
- 134. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Маренкин С.Ф., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Арсланов Т.Р., Абдуллаев А.А., Федорченко И.В. Магнитные фазовые переходы и гальваномагнитные эффекты в высокотемпературном ферромагнетике p-Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоком давлении // Неорганические материалы, т.46, №8, с.1–5 (2010).
- 135. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З Индуцированный высоким давлением спин-переориентационный переход в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> // Тр. 12 Межд. симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». (2009), г. Ростов-на-Дону пос. Лоо. с.47.
- 136. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Абдуллаев А.А., Арсланов Т.Р. Комплексное исследование кинетических и магнитных свойств в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> при высоком давлении // Сб. тр. IX Межд. семинара «Магнитные фазовые переходы». Махачкала. (2009), с.91.
- 137. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z., Comprehensive study of high temperature ferromagnetic semiconductor

Cd<sub>0.82</sub>Mn<sub>0.18</sub>GeAs<sub>2</sub> // Book of Abstracts European Materials Research Society (E-MRS 2009). Warsaw. Poland. (2009), p.113.

- 138. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z. Structural and magnetic phase transition in high temperature ferromagnetic semiconductors Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> at high pressure // Abst. The joint AIRAPT-22&HPCJ-50 Conference. Tokyo. Japan. (2009), p.219.
- 139. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z. Influence effect of high pressure and magnetic field, on kinetic coefficients and magnetic susceptibility in Cd<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>GeAs<sub>2</sub> // Abst. XLVII th EHPRG Conference. Paris. (2009), p.252.
- 140. G.Oomi and N.Mori, Bulk Modulus Anomalies of Fe-Ni and Fe-Pt Invar Alloys // J. Phys. Soc. Jpn. v.50, pp.2917-2923 (1981).
- 141. M.Shiga and Y.Nakamura, Characterization of the phase transition of Invar type alloys by magnetoelasticity // J. Magn. Magn. Mater, v.90-91, pp.733-734 (1990).
- 142. G.P.Renaud and S.G. Steinemann, High temperature elastic constants of fcc Fe-Ni invar alloys // Physica B, v.161, pp.75-78 (1989).
- 143. G.P.Renaud and S.G. Steinemann, Thermal disorder and magnetic fluctuations in invar type alloys // Physica B v.149, pp.217-220 (1988).
- 144. V.A.Sidorov and L.G. Kvostantsev, Magnetovolume effects and magnetic transitions in the invar systems Fe<sup>65</sup>Ni<sub>3</sub>5 and Er<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B at high hydrostatic pressure // J. Magn. Magn. Mater, v.129, pp.356-360 (1994).
- 145. Лобановский Л.С., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Шёлковая Т.В. Метамагнетизм вблизи Т<sub>с</sub> в Мп-замещенном халькопирите Cd<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.10</sub>GeAs<sub>2</sub>, // Письма в ЖЭТФ, т.89, вып.7, с.391-395 (2009).
- 146. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф. Индуцированный высоким давлением метамагнитный переход в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>GeAs<sub>2</sub> // Письма в ЖЭТФ, т.91, вып.9, с.524-526 (2010).

- 147. Shiga M., Kusakaba Y., Nakamura Y., Makita K. and Sagawa M., Magnetoelasticity of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B // Physica B, v.161, pp.206-208 (1989).
- 148. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А. Барические и температурные зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике p-Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> при высоком давлении // ФТВД, т.17, №2, с.68 (2007).
- 149. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А. Температурные и барические зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла в новом ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub>. // Баку. Fizika, № 1-2. с.36-39 (2007).
- 150. Demin R.V., Koroleva L.I., Marenkin S.F., Novotortsev V.M., Trukhan B.M., Varnavskii S.A., Aminov T.G., Shabunina G.G., Szymczak R., Baran M., Heterogeneous magnetic state in Mn-doped CdGeP<sub>2</sub> and CuGaTe<sub>2</sub>, Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism (2005), pp.24-27.
- 151. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Zalibekov U.Z. Phase transition in multicomponent semiconductor Cd<sub>1-X</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> under hydrostattic pressure up to 7 GPa // High Pressure Research, v.26, №4, pp.387-390 (2006).
- 152. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З. Фазовые превращения в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> при давлении до 5 ГПа. // Неорганические материалы, (2006), т.42, №8, с.1-3
- 153. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З. Кинетические эффекты в ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>1-X</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> при высоком давлении в области фазового перехода. Сб. трудов «Упорядочение в металлах и сплавах». 9-й Межд. Симпозиум, Лоо, (2006), с.59-62

- 154. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З. Барические и температурные зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике p-Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> при высоком давлении. Тезисы докладов 9 Межд. Конф. «Высокие давления - 2006», 17-22 сентября, (2006), Судак, Крым, Украина, с.84
- 155. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z., Spin reorientation transitions in ferromagnetic semiconductors Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeP<sub>2</sub> and Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> induced at high pressure // Abst. XLVIIth EHPRG Conference. Paris. (2009), p.254.
- 156. A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, S. F. Marenkin, U. Z. Zalibekov, T. R. Arslanov, The structural and magnetic phase transitions in p-CdGeP<sub>2</sub><Mn> induced by the high pressures, 48th EHPRG International Conference, Uppsala (Sweden), 25-29 July (2010), p.163.
- 157. R.K. Arslanov, A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, T.R. Arslanov, U.Z. Zalibekov, V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, Induced magnetic phase transitions in ferromagnetic semiconductors under high pressure, E-MRS Fall Meeting, Book of Abstracts, Warsaw (Poland) 14<sup>th</sup>-18<sup>th</sup> September, (2009), p.112.
- 158. Akai H., Kamatani T., Watanabe S., Electronic structure of diluted magnetic semiconductors and their superlattices // J. Phys. Soc. Jpn, suppl. A., v.69, pp. 119-124 (2000).
- 159. Akai H., Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As // Phys. Rev. Lett., v. 81, pp.3002-3005(1998).
- 160. Zhang S.B., Wie S.H., Zunger A., Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs // Phys. Rev. Lett., v.78, Issue 21, pp.4059-4062 (1997).
- 161. Zhang S.B., Wie S.H., Zunger A., Katayama-Yoshida H., Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor // Phys. Rev. B., v.57, Issue 16, pp.9642-9656 (1998).