

Фазы высокого давления в системе GaSb–Mn

© С.В. Попова, О.А. Сазанова, В.В. Бражкин, Н.В. Каляева, М.Б. Кондрин, А.Г. Ляпин

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: popova@hppi.troitsk.ru, alyapin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2005 г.
В окончательной редакции 16 марта 2006 г.)

Исследовано влияние высокого давления (6 GPa) на формирование новых фаз в поликристаллической смеси GaSb:Mn = 1:1 при нагревании. При температурах до 520–600 К установлено образование твердых растворов на основе структуры сфалерита с частичным растворением Mn, при более высоких температурах синтезированы новые кристаллические фазы GaSbMn со структурой примитивного куба с параметром решетки $a = 2.946 \pm 0.001 \text{ \AA}$ (620–670 К) и с тетрагональной структурой типа CuAl₂ с параметрами $a = 6.426 \pm 0.004$ и $c = 5.349 \pm 0.004 \text{ \AA}$, пространственная группа $I4/mcm$ (690–870 К). Полученные новые фазы метастабильны при нормальных условиях и обладают магнитными свойствами. Приводятся данные исследований структуры, проводимости и тепловой стабильности синтезированных фаз, при этом также анализируются продукты распада новых фаз при отжиге.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ „Ведущие научные школы“ (НШ-307.2003.02), РФФИ (грант № 05-02-165969 и 04-02-16308) и Фонда содействия отечественной науке.

PACS: 61.50.ks, 61.10.kz

1. Введение

Твердые растворы переходных металлов группы железа (Fe, Ni, Cr, Co, Mn) и тетраэдрических полупроводников (Si, Ge и соединения A^3B^5 или A^2B^6), а также соответствующие бинарные и тройные соединения, могут представлять собой полупроводники или полуметаллы с интересными магнитными свойствами, в частности ферромагнитными [1,2]. Такие материалы являются потенциально перспективными для использования в качестве базовых элементов в спинтронике — электронике, основанной на транспорте спин-поляризованных носителей [3,4].

В этом классе соединений исследованы разбавленные магнитные полупроводники, представляющие собой твердые растворы на основе сфалерита (или алмаза), такие как (Ga, Mn)As, (Ga,Cr)As, (In,Mn)As, (Zn,Cr)Se, (ZnCr)Te, (GaMn)N, (Al,Cr)N, Ge:Mn и некоторые другие [2,3,5]. Наиболее изученным является разбавленный магнитный полупроводник $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [1] с температурой Кюри, достигающей 110 К при содержании марганца в твердом растворе до $x = 0.05$. При больших концентрациях элементов группы железа образуются промежуточные соединения разного состава, например $Mn_2Ga_{0.5}As_{0.5}$, Fe_3GaAs , $Co_2Ga_{0.5}As_{0.5}$, кристаллизующиеся в структурном типе Ni_2In [6].

Влияние высокого давления на фазовые соотношения в этих системах не изучено. Между тем можно ожидать, что известные в тетраэдрических полупроводниках структурные переходы в металлическое состояние способны существенно повлиять как на образование пересыщенных твердых растворов, так и на формирование тройных соединений. Цель настоящей работы состояла в изучении возможности синтеза новых тройных фаз в

системе GaSb–Mn для соотношения компонентов 1:1, т.е. состава GaSbMn.

Известно, что в кристаллическом антимониде галлия при атмосферном давлении может растворяться значительное количество атомов марганца при замещении атомов Ge (по некоторым данным до 20 at.% [7–11]). При этом имеются противоречивые данные о ферромагнитных свойствах этих твердых растворов, в частности, данные о температуре Кюри, меняющейся от 20 до 40 К [8–10]. Заметим, что известные соединения сурьмы с марганцем MnSb и Mn₂Sb являются ферромагнетиками с высокой температурой Кюри (587 и 550 К соответственно).

Выбор системы GaSb–Mn для исследования при высоком давлении определялся в первую очередь тем, что фазовая диаграмма в координатах давление (P)–температура (T) самого антимонида галлия хорошо изучена, кроме того, достаточно низкие температуры плавления этого соединения и соответственно достаточная диффузионная подвижность способствуют реакционной способности. Самостоятельный интерес представляет то обстоятельство, что в процессе твердофазной аморфизации под давлением могут быть получены объемные аморфные полупроводники на основе GaSb [12–14]. Вторым компонентом — Mn, как известно, парамагнитен и переходит в антиферромагнитное состояние при температуре $T = 95 \text{ К}$. Это позволяет исключить влияние чистого металла на ферромагнетизм сплавов.

2. Методика эксперимента

Для синтеза использовалась камера типа „тороид“ [15], отградуированная по известным фазовым переходам в висмуте (2.55, 2.7 и 7.7 GPa). Синтез проводили

при постоянном давлении 6 ГПа в интервале температур от комнатной до 900 К. Для измерения температуры при синтезе использовали хромель-алюмелевую термопару, спай которой помещали вблизи внешней стенки нагревателя. Смесь исходных веществ GaSb:Mn = 1:1 в виде порошков помещали либо в графитовый контейнер, служивший одновременно и нагревателем, либо в ампулу из прессованного NaCl (или BN) с нагревателем из тантала. Время выдержки при постоянном давлении и температуре составляло от 15 до 60 min, после чего нагрев выключали, образец остывал до комнатной температуры и затем давление снижали до атмосферного. Полученные после термобарической обработки образцы имели цилиндрическую форму диаметром 2.5–3 mm и высотой 1.5–2 mm.

Изучение кристаллической структуры проводили с помощью рентгеновской дифракции методом порошка на медном или молибденовом излучении ($\text{Cu } K_\alpha$ или $\text{Mo } K_\alpha$, камера РКУ-114, дифрактометры ДРОН-2 и Bruker AXS). Для калориметрических исследований образцов использовали дериватограф „С“ MOM (Венгрия). Масса навесок составляла 40–50 mg, скорость нагрева — 5 до 20° C/min. Калибровка дериватографа описана в работе [16]. Измерение электросопротивления проводили четырехконтактным методом по схеме Ван дер Пау в интервале температур от комнатной до 4.2 К. Точечные контакты к измеряемому образцу закрепляли проводящим клеем, сопротивление измеряли с помощью вольтметров Keithley (минимальное разрешение 10 nV) и HP 34401, сигнал с которых подавался и обрабатывался на ЭВМ. Определение состава проводили на рентгеновском микроанализаторе MAP-2.

3. Результаты и их обсуждение

При синтезе образцов смесь порошков исходных GaSb и Mn в отношении 1:1, соответствующем стехиометрическому составу GaSbMn, нагревалась до различных температур при фиксированном давлении 6 ГПа с последующей закалкой к комнатной температуре и сбросом давления к атмосферному. Полученные образцы подвергались рентгеновскому анализу.

При нагревании до температуры 470 К под давлением синтезированные образцы представляли собой смесь исходных компонент. В интервале температур 520–600 К на рентгеновских спектрах образцов наблюдались сильное разупорядочение структуры сфалерита GaSb и присутствие примеси металлического марганца (рис. 1), при этом позиции аморфных пиков, полученные в рассматриваемой системе, были близки к соответствующим позициям аморфных пиков α -GaSb [12–14].

Известно, что для получения аморфных и нанокристаллических образцов чистого GaSb необходимые температуры и давления составляют порядка 800 К при 7–8 или ~9 ГПа при комнатной температуре. Очевидно, что в системе GaSb–Mn разупорядочение структуры тетраэдрической фазы на основе GaSb происходит при заметно более низких параметрах.

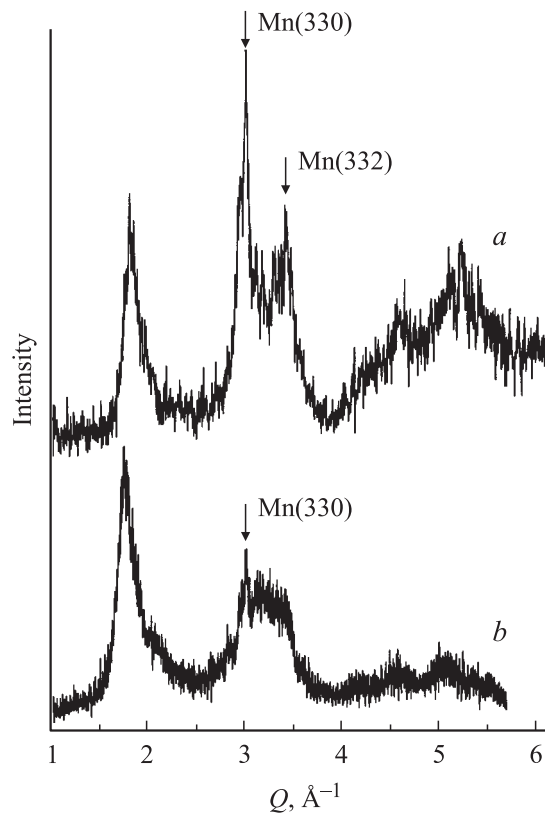


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции от образцов, полученных после термобарической обработки поликристаллических смесей. *a* — GaSbMn (излучение $\text{Mo } K_\alpha$, температура синтеза $T_{\text{syn}} = 600$ К), *b* — $(\text{GaSb})_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ ($\text{Cu } K_\alpha$, $T_{\text{syn}} = 523$ К). Стрелками отмечены явно наблюдаемые рефлексы кристаллического Mn.

В основе синтеза объемных аморфных образцов GaSb (и других тетраэдрических полупроводников) лежит явление твердофазной аморфизации, когда разупорядочение структуры происходит в результате неравновесного превращения фазы высокого давления в фазу с тетраэдрической структурой [12–14]. Экспериментально неравновесные условия кристаллизации достигаются обычно либо при быстром сбросе давления, либо при низких температурах, когда локальные динамические процессы в решетке доминируют над кинетикой фазовых переходов в равновесную фазу [14,17,18].

Заметим, что рентгеновский спектр образцов, полученных из смеси порошков, эквивалентной составу $(\text{GaSb})_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ (рис. 1, *b*), фактически соответствует спектру аморфного антимонида галлия [12–14]. Отметим, что несмотря на значительное уменьшение наблюдаемого относительного содержания марганца, в спектре по-прежнему присутствует самый сильный рефлекс α -Mn. Тем не менее, явное снижение (P , T)-параметров синтеза в тройной системе по сравнению с чистым антимонидом галлия указывает, по-видимому, на образование твердых растворов GaSb–Mn под давлением. Это обстоятельство может приводить к расширению в сторону меньших (P , T)-параметров области образования метал-

лической фазы на основе фазы высокого давления GaSb. Именно обратный переход из этой фазы в обычную фазу со структурой сфалерита приводит к твердофазной аморфизации. Таким образом, есть все основания полагать, что при $P = 6$ ГПа и $T = 520–600$ К в системе GaSbMn образуется смесь металлического Mn и твердого раствора GaSb:Mn со структурой на основе фазы высокого давления GaSb. При этом, по-видимому, при сбросе давления и последующей твердофазной аморфизации растворенный Mn практически весь сохраняется в аморфной фазе со структурой сфалерита.

При температурах в интервале 620–670 К под давлением образуется новая кристаллическая фаза, все отражения которой (рис. 2, *a*) могут быть проиндексированы в структуре примитивного куба с параметром решетки $a = 2.946 \pm 0.001$ Å (табл. 1). Измеренная плотность этой фазы равна 6.5 ± 0.1 г/см³, что соответствует числу атомов в элементарной ячейке, равному 1.2. Таким образом, кристаллическая структура полученной фазы нуждается в дальнейшем уточнении. В интервале температур синтеза 690–870 К были получены образцы, на рентгеновских спектрах которых наблюдалась новая система линий (рис. 2, *b*). С достаточной точностью все наблюдавшиеся отражения могли быть проиндексированы в тетрагональной объемноцентрированной ячейке с параметрами $a = 6.426 \pm 0.004$ Å и $c = 5.349 \pm 0.004$ Å, $c/a = 0.83$, пространственная группа $I4/mcm$ (табл. 2). Предполагая, что полученная фаза имеет структуру типа CuAl₂ и, следовательно, содержит четыре молекулы GaSbMn в элементарной ячейке, легко вычислить зна-

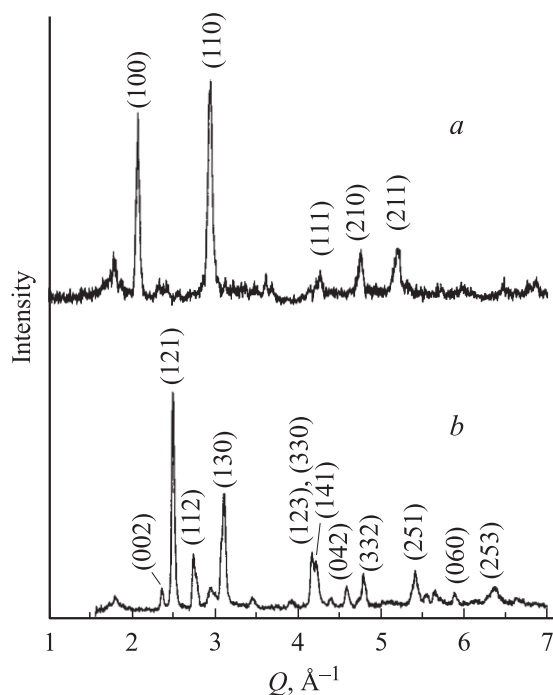


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции от простой кубической (Mo K_{α} , $T_{\text{syn}} = 643$ К) (*a*) и тетрагональной (Mo K_{α} , $T_{\text{syn}} = 873$ К) (*b*) фаз GaSbMn. Наиболее сильные рефлексы проиндексированы в соответствии с табл. 1 и 2.

Таблица 1. Экспериментальные значения относительных интенсивностей рентгеновских рефлексов, соответствующие им межплоскостные расстояния, индексы Миллера и расчетные значения межплоскостных расстояний для фазы со структурой примитивного куба в системе GaSbMn и параметром решетки $a = 2.946 \pm 0.001$ Å, полученным методом наименьших квадратов

I/I_0	$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	hkl	$d_{\text{calc}}, \text{Å}$
66	2.956	100	2.946
100	2.083	110	2.083
22	1.703	111	1.700
11	1.474	200	1.473
59	1.319	210	1.317
31	1.202	211	1.202
8	1.042	220	1.041
7	0.9813	221,300	0.9818
9	0.9313	310	0.9314
6	0.8504	222	0.8503

Таблица 2. Экспериментальные значения относительных интенсивностей рентгеновских рефлексов, соответствующие им межплоскостные расстояния, индексы Миллера и расчетные значения межплоскостных расстояний для тетрагональной фазы в системе GaSbMn с параметрами решетки $a = 6.426 \pm 0.004$ Å и $c = 5.349 \pm 0.004$ Å (структурный тип CuAl₂), полученными методом наименьших квадратов

I/I_0	$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	hkl	$d_{\text{calc}}, \text{Å}$
7.4	2.668	002	2.675
100	2.523	211	2.531
17.4	2.304	112	2.305
20.7	2.275	220	2.272
78.5	2.033	310	2.032
7.1	1.610	400	1.606
21.4	1.517	213	1.515
		330	1.515
34.3	1.498	411	1.496
4.0	1.437	420	1.437
12.0	1.376	402	1.377
18.8	1.317	332	1.318
22.4	1.165	521	1.165
8.6	1.137	440	1.136
5.2	1.116	314	1.117
7.3	1.070	600	1.071
27.7	0.9914	523	0.9916
5.2	0.9503	622	0.9498
7.7	0.8705	721	0.8708
3.4	0.8451	624	0.8454

чение рентгеновской плотности $d = 7.40$ г/см³, которая находится в хорошем согласии с экспериментально измеренной величиной $d_{\text{exp}} = 7.40 \pm 0.15$ г/см³.

Проводимость полученных фаз сильно зависит от условий синтеза образцов. Чтобы исключить возможное влияние диффузии графита, образцы синтезировали в контейнерах из NaCl и BN. Характерные зависимости

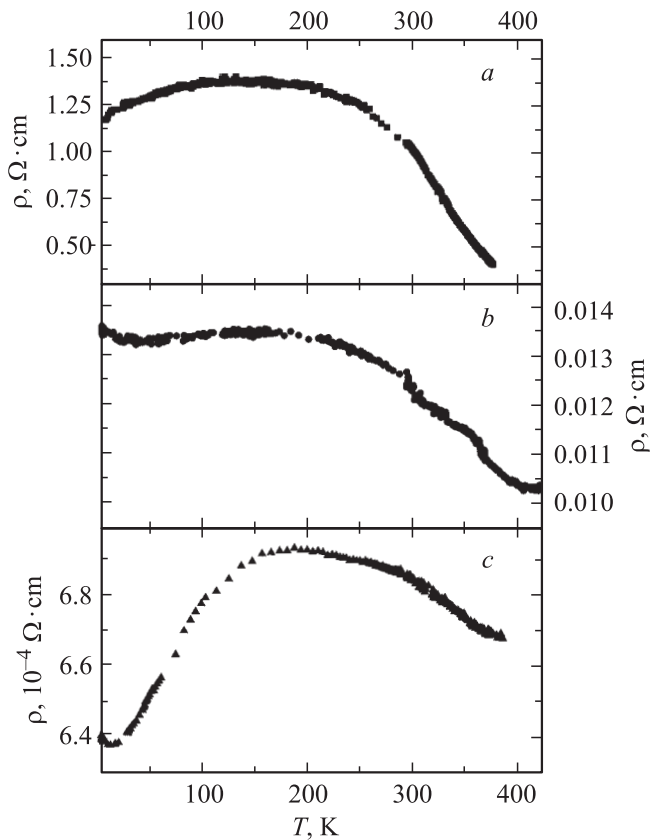


Рис. 3. Характерные зависимости удельного сопротивления для фаз, полученных термобарической обработкой образцов в системе GaSbMn: *a* — со структурой на основе сфалерита (при наличии примесей Mn), *b* — с простой кубической решеткой, *c* — с тетрагональной решеткой типа CuAl₂.

удельного сопротивления для трех типов полученных образцов GaSbMn представлены на рис. 3. Удельное сопротивление образцов новой тетрагональной фазы колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре и слабо зависит от температуры (рис. 3, *c*). Следует выделить две главные тенденции, наблюдаемые для проводимости синтезируемых образцов. Во-первых, с ростом температуры синтеза наблюдается резкое падение абсолютных значений удельного сопротивления (рис. 3). Для образцов GaSbMn со структурой аморфного сфалерита характерные значения удельного сопротивления соответствуют полупроводниковому уровню проводимости и близки к значениям, наблюдавшимся в *a*-GaSb [12,19]. Важно подчеркнуть, что характерный уровень проводимости образцов наблюдается при наличии включений чистого марганца с металлической проводимостью. Это еще раз подчеркивает, что концентрация чистого Mn в данных образцах меньше, чем исходная величина до синтеза (1/3 at.%), в частности, из перколяционных соображений [19] меньше 17 vol.%. При этом наблюдаемые зависимости ρ для новых фаз GaSbMn с простой кубической и тетрагональной решетками (рис. 3, *b* и *c*) с большой степенью достоверности являются зависимостями удельного сопротивления

именно этих фаз, так как рентгеновские данные (рис. 2) указывают на то, что полученные образцы являются однофазными. Вторая общая особенность наблюдаемых зависимостей $\rho(T)$ для всех полученных фаз (рис. 3) — полупроводниковый тип зависимости для $T > 200$ К. Очевидно, что данному наблюдению недостаточно, чтобы идентифицировать полученные фазы как полупроводниковые, и необходимы дальнейшие исследования их электрокинетических и гальваномагнитных свойств.

Все полученные фазы GaSbMn являются метастабильными при нормальных условиях, что подтверждается методом дифференциального термического анализа (ДТА) при отжиге, а также рентгеноструктурным анализом промежуточных и конечных продуктов распада этих фаз. Результаты отжига фаз, полученных при высоком давлении, приведены на рис. 4. Отметим, что результаты отжига методом ДТА позволяют определить в данном случае не только характерные температурные интервалы структурных превращений, связанных с распадом метастабильных фаз, но и энергии активации соответствующих процессов в соответствии с уравнением [20]

$$E_{\text{act}} = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_2^2 \dot{T}_1}{T_1^2 \dot{T}_2}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; \dot{T}_1 и \dot{T}_2 — две различные скорости температурной развертки ДТА; T_1 и T_2 — со-

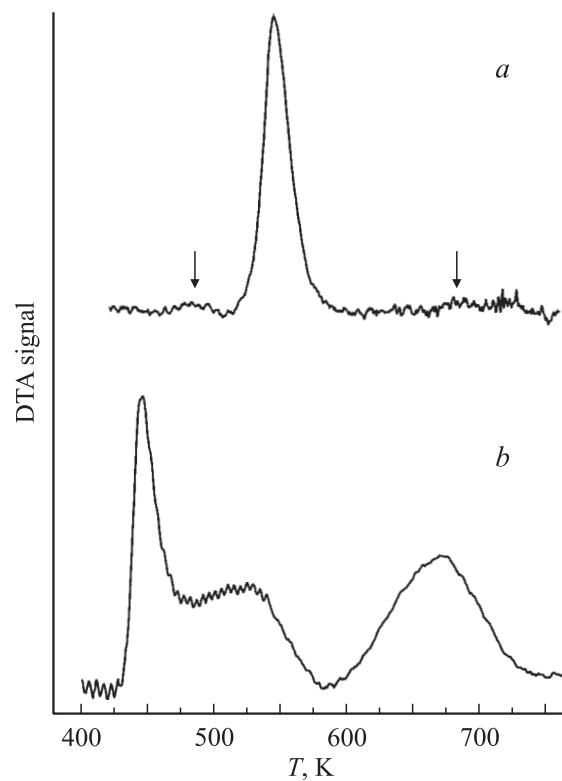


Рис. 4. Кривые отжига ДТА (после вычитания фона) для простой кубической (*a*) и тетрагональной (*b*) фаз GaSbMn. Слабые особенности на кривой ДТА простой кубической фазы, отмеченные стрелками, обсуждаются в тексте.

ответствующие положения характерной точки на кривой ДТА, либо точки максимума, либо перегиба.

В результате отжига фазы с простой кубической решеткой (рис. 4, *a*) наблюдается резкий пик тепловыделения при температурах в диапазоне 526–546 К для скоростей развертки от 5 до 20 К/мин, соответственно. Очевидно, что этот пик соответствует распаду простой кубической фазы GaSbMn. Действительно, в образцах отожженных до температуры 570 К, наблюдаются в основном отражения фазы со структурой типа сфалерита ($a = 6.088 \pm 0.005 \text{ \AA}$) и три дополнительных слабых рефлекса, которые, возможно, указывают на наличие сверхструктуры (примитивный куб, $a = 14.89 \text{ \AA}$). Анализ пика тепловыделения на кривых ДТА и его смещения по формуле (1) дает теплоту распада простой кубической решетки $Q \approx 22 \text{ kJ/mole}$ и энергию активации $E_a = 1.20 \pm 0.08 \text{ eV}$. При отжиге до $T = 720 \text{ K}$ кроме фазы со структурой сфалерита ($a = 6.08 \pm 0.01 \text{ \AA}$) возникают отражения, соответствующие гексагональной фазе ($a = 4.07 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 5.82 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c/a = 1.43$), а также линии чистого галлия. Полученные значения периодов элементарной ячейки гексагональной фазы несколько отличаются от имеющихся данных для фазы MnSb. Как известно, эта фаза со структурой типа NiAs имеет на равновесной диаграмме Mn–Sb широкую область гомогенности (от MnSb $a = 4.128 \text{ \AA}$, $c = 5.796 \text{ \AA}$, $c/a = 1.4$ до Mn₃Sb₂ $a = 4.139 \text{ \AA}$, $c = 5.754 \text{ \AA}$, $c/a = 1.39$) [17], однако в данном случае нельзя исключить примеси Ga. Заметим, что на кривой ДТА простой кубической фазы (рис. 4, *a*) в области высоких температур наблюдается слабая особенность, которую можно связать с кристаллической гексагональной фазы (тип NiAs) и выделением Ga. В ряде экспериментов эта особенность имела значительно большую амплитуду, причем максимум смещался к температуре $\sim 620 \text{ K}$. Отметим также наличие особенности ДТА в области 470–490 К, амплитуда которой также варьировалась для разных образцов и даже разных частей образца. На данный момент структурный процесс, ответственный за эту особенность, не идентифицирован, но наиболее вероятно по характерному положению пика тепловыделения [12], что эта особенность связана с кристаллизацией небольших количеств аморфной фазы на основе GaSb.

Распад тетрагональной фазы (рис. 4, *b*) при атмосферном давлении носит сложный характер, демонстрируя три пика тепловыделения. Теплота выделения в первых двух пиках составляла $Q_{1-2} \approx 29 \pm 4 \text{ kJ/mole}$, причем оценка пропорции тепловыделения между первым и вторым пиком менялась для разных образцов (или частей образца) в пропорции от 1:2 (рис. 4, *b*) до 1:1. Для третьего пика $Q_3 \approx 17.5 \pm 2 \text{ kJ/mole}$. Энергии активации определяются достоверно по формуле (1) только для первого и третьего пиков, $E_{a1} = 1.20 \pm 0.07$ и $E_{a3} = 1.57 \pm 0.10 \text{ eV}$ соответственно. После первого пика при $T = 490 \text{ K}$ наблюдается образование мелкокристаллического вещества, в котором полностью исчезают отражения, характерные для новой фазы, т.е.

первый пик ДТА соответствует распаду тетрагональной фазы. Интересно, что энергия активации этого процесса близка к энергии активации распада простой кубической фазы в системе GaSbMn. На рентгеновских спектрах промежуточных продуктов распада (490 К) присутствует смесь двух фаз: кубической фазы со структурой сфалерита ($a = 6.091 \pm 0.004 \text{ \AA}$) и гексагональной фазы ($a = 4.235 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 5.653 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 1.33$). Полученные значения периодов элементарной ячейки гексагональной фазы заметно отличаются от известных данных для фазы MnSb, которые приводились ранее. По-видимому, полученная при отжиге гексагональная фаза является тройной и содержит галлий. Действительно, в образцах, отожженных до 720 К, на рентгенограммах кроме отражений кубической фазы со структурой сфалерита ($a = 6.088 \pm 0.004 \text{ \AA}$) присутствуют также 2–3 отражения орторомбической фазы галлия и гексагональная фаза с заметно измененными периодами ($a = 4.125 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c = 5.817 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $c/a = 1.41$). Более детальная картина отжига простой кубической и тетрагональной фаз GaSbMn требует отдельных исследований.

Определение составов однофазных образцов, выполненное методом рентгеновской фотолюминесценции с точностью $\pm 3 \text{ at.}\%$, свидетельствует об их соответствии с составом исходных компонентов смеси. В то же время для многофазных образцов не удалось определить составы отдельных фаз из-за слишком мелкого зерна.

Структура типа CuAl₂ характерна для бинарных интерметаллических соединений, хотя известно и несколько боридов состава MeX₂ с этой структурой. Тройных соединений с этим структурным типом известно немного: NbSbSn и Nb₄CoSi, причем последнее соединение кристаллизуется в упорядоченной сверхструктуре (тетрагональная примитивная ячейка, содержащая две молекулы приведенного выше состава). Полученная в настоящей работе фаза GaSbMn является первым примером образования тройного соединения со структурой типа CuAl₂ при взаимодействии элемента группы железа с соединением A³B⁵.

Очевидно, что межатомные расстояния в фазах со структурой типа CuAl₂ существенно зависят от отношения параметров элементарной ячейки c/a . Это обстоятельство должно сказываться на объемном эффекте образования фаз из элементов, тогда средний атомный объем смеси $V_0 = (V_1 + 2V_2)/3$. Пусть $v = a^2c/12$ равно среднему атомному объему для известной в данной системе фазы со структурой типа CuAl₂. Тогда объемный эффект образования этой фазы равен $\Delta V/V = (v - V_0)/V_0$. Используя имеющиеся данные о составах и периодах элементарных ячеек бинарных соединений [21], можно оценить объемный эффект образования для фаз с различным отношением c/a . Эти данные представлены на рис. 5. Хотя эта зависимость построена для бинарных соединений, она, по-видимому, с достаточной точностью описывает и тройные сплавы.

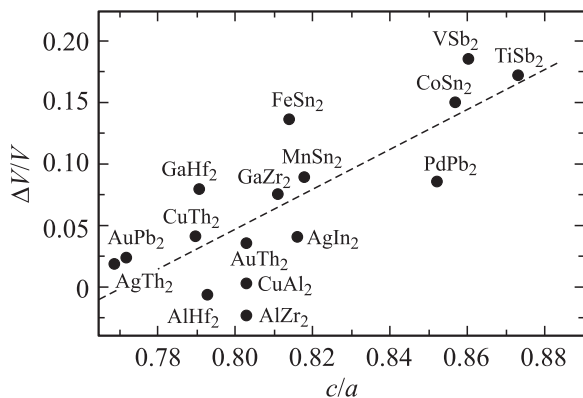


Рис. 5. Зависимость объемного эффекта образования соединений со структурой CuAl_2 от отношения параметров решетки c/a . Штриховая прямая — линейная аппроксимация, полученная методом наименьших квадратов.

Так, для NbSnSb и GaSbMn (c/a равно 0.85 и 0.83 соответственно) расчетная величина объемного эффекта, равная 0.14 и 0.11, хорошо согласуется с оценкой, полученной из линейной зависимости, приведенной на рис. 5 (0.13 и 0.11 соответственно).

Видно, что объемный эффект образования промежуточных фаз с этой структурой может быть достаточно большим (10–20%) для соединений, имеющих большое значение c/a . Это означает, что в бинарных и более сложных системах при высоком давлении возможна кристаллизация новых фаз со структурой типа CuAl_2 и есть основания полагать, что некоторые из них могут сохраняться в метастабильном виде и при снятии давления.

В заключение необходимо отметить, что предварительные исследования показали наличие ферромагнитных свойств в новых синтезированных фазах GaSbMn . В частности, фаза со структурой типа CuAl_2 демонстрирует взаимодействие с магнитным полем (от обычных бытовых магнитов) вплоть до своей кристаллизации, т.е. ее температура Кюри оценивается как $T_c \sim 600$ К. Визуальные наблюдения подтверждаются предварительными измерениями на дифференциальном магнитометре. Аналогичные измерения для фазы со структурой примитивного куба дают хорошо определяемую обычным дифференциальным магнетометром температуру Кюри $T_c \approx 270$ К. Подробные данные о магнитных свойствах будут представлены в последующих публикациях.

4. Выводы

Таким образом, используя метод термобарической обработки при давлении 6 ГПа с последующей закалкой в нормальные условия, из смеси порошков GaSb и Mn (в соотношении 1:1) получены две новые кристаллические фазы GaSbMn с тетрагональной структурой типа CuAl_2 и предположительно со структурой примитивного куба в интервалах температур синтеза соответственно $T > 690$ и $670 > T > 620$ К.

В интервале температур 520–600 К получены образцы, представляющие собой смесь металлического марганца и сильно разупорядоченной (или аморфной) фазы со структурой типа сфалерита, при этом структурные данные и измерения проводимости косвенно свидетельствуют о значительной растворимости марганца в структуре сфалерита GaSb .

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что метод высоких давлений является весьма перспективным для получения новых соединений в системах тетраэдрический полупроводник–металл группы железа и, в частности, новых магнитных полупроводников.

Список литературы

- [1] H. Ohno. Science **281**, 951 (1998).
- [2] T. Dietl. Nature Materials **2**, 646 (2003).
- [3] G.A. Prinz. Science **282**, 1660 (1998).
- [4] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chitchekanova, D.M. Treger. Science **294**, 1488 (2001).
- [5] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, S.C. Erwin, C.S. Hellberg, J.M. Sullivan, J.A. Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B.T. Jonker. Science **295**, 651 (2002).
- [6] V. von Ellner, M. El-Boragy. J. Appl. Cryst. **19**, 80 (1986).
- [7] М.И. Алиев, Г.И. Сафаралиев, А.Н. Гулиев, И.Ш. Дадашев, Б.Н. Мардахаев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **10**, 1778 (1974).
- [8] S. Basu, T. Adhikari. J. Alloys Comp. **205**, 81 (1994).
- [9] T. Adhikari, S. Basu. J. Magn. Magn. Mater. **161**, 282 (1996).
- [10] E. Abe, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Ohno. Physica E **7**, 981 (2000).
- [11] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Change, L. Esaki. Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
- [12] S.V. Demishev, Yu.V. Kosichkin, A.G. Lyapin, N.E. Sluchanko, M.M. Aleksandrova, V.I. Larchev, S.V. Popova, G.G. Skrotskaya. J. Non-Cryst. Solids **97&98**, 1459 (1987).
- [13] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, N.V. Kalyaeva. J. Mat. Sci. **30**, 443 (1995).
- [14] A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, S.V. Popova, A.V. Sapelkin. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 481 (1996).
- [15] L.G. Khvostansev, L.F. Vereschagin, A.P. Novikov. High Temp.-High Pressure **9**, 637 (1977).
- [16] V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin. J. Non-Cryst. Solids **136**, 241 (1991).
- [17] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin. High Press. Res. **15**, 9 (1996).
- [18] A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin. Phys. Rev. B **54**, 12 036 (1996).
- [19] С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Д.Г. Лунц, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, М.С. Шарамбеян. ЖЭТФ **100**, 707 (1991).
- [20] А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1996). С. 148 [A.C. Damask, G.J. Dienes. Point defects in metals. Gordon and Breach, N.Y. (1963)].
- [21] W.B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys. Pergamon, London (1958). P. 745.