PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, Р.К. Арсланов¹, Л.А. Сайпулаева¹, А.Н. Бабушкин², Т.С. Лях², С.В. Татур², С.Ф. Маренкин³, С.Г. Михайлов³

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В CdAs₂ И ZnAs₂ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия E-mail: a.mollaev@mail.ru

²Уральский государственный университет им. А.М. Горького пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Москва, Россия

На ориентированных монокристаллах $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa и определены барические зависимости электросопротивления при квазигидростатике до 50 GPa. В $CdAs_2$ на барических зависимостях электросопротивления и коэффициента Холла при подъеме давления при $P \approx 5.5$ GPa наблюдаются фазовые переходы, положения которых не зависят от кристаллографической ориентации образца. В $ZnAs_2$ предполагается наличие двух фазовых переходов: 1) в диапазоне давлений P = 10-15 GPa и 2) при P = 25-30 GPa.

Введение

Диарсениды цинка и кадмия относятся к полупроводникам $A^{II}B^{V}$ и кристаллизуются в моноклинной и тетрагональной сингониях соответственно. Особенностью структур этих соединений является наличие, наряду со связями M–As, связей между атомами As, которые образуют зигзагообразные структуры, вытянутые вдоль оси *C*, что обусловливает значительную анизотропию электрических свойств [1].

ZnAs₂ и CdAs₂ – наименее исследованные соединения группы $A^{II}B^{V}$. Литературные данные, посвященные изучению фазовых переходов в этих соединениях под давлением, крайне ограничены и противоречивы. Для поликристаллических образцов ZnAs₂ удельное электросопротивление измерено на наковальнях Бриджмена при давлениях до 11 GPa при 25°C [2], а для CdAs₂ – в аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой» [2,3]. Представляло интерес исследование удельного электросопротивления и эффекта Холла на монокристаллических образцах ZnAs₂ и CdAs₂.

Методика эксперимента

Были измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла $R_{\rm H}$ на образцах CdAs₂ и ZnAs₂ при гидростатическом давлении до 9 GPa в аппаратах высокого давления типа «Тороид» [4,5] и до 50 GPa в алмазных камерах высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из синтетических алмазов [6,7].

Исследованы две группы образцов *n*-CdAs₂, которые имели следующие параметры: $n = (3-4)\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 7-11 \Omega \cdot \text{сm}$ и $n = (1-2)\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 27-40 \Omega \cdot \text{сm}$ соответственно. Образцы были ориентированы так, чтобы ребра параллелепипедов совпадали с кристаллографическими направлениями [100] и [001]. Монокристаллы *p*-ZnAs₂ при гидростатическом давлении до 9 GPa имели следующие параметры: $\rho = 6.3 \Omega \cdot \text{сm}$, $|R_{\rm H}| = 7.25 \text{ cm}^3/\text{C}$. Контакты для измерения электрических свойств изготовляли пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерений электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышала соответственно ±3; 3.5 и 3%.

Результаты и обсуждения

В монокристаллах CdAs₂ вырезанных по кристаллографическим направлениям [100] и [001] на барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_{\rm H}(P)$ при компрессии наблюдается структурный фазовый переход при P = 5.5 GPa (рис. 1). На образцах, ориентированных по кристаллографическому направлению [100], при P = 3 GPa наблюдается еще один максимум (рис. 1,*a*). Картина в образцах, вырезанных по кристаллографическому направлению [001], имеет



Рис. 1. Барические зависимости удельного электросопротивления ρ (кривая *1*) и коэффициента Холла $R_{\rm H}$ (кривая *2*) для образцов CdAs₂, ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] (*a*) и [001] (*б*), при комнатной температуре



Рис. 2. Барические зависимости удельного электросопротивления ρ (кривая *l*) и коэффициента Холла $R_{\rm H}$ (кривая *2*) ZnAs₂ при комнатной температуре

более сложный характер. В них обнаружено два максимума: при P = 1.8 GPa и P = 3 GPa (рис. 1, δ). Появление этих максимумов, вероятно, связано с особенностями зонной структуры CdAs₂, поскольку известно, что в его запрещенной зоне имеются один мелкий и два глубоких донорных уровня [1]. Фазовый переход наблюдается также и при декомпрессии давления $P \approx 3.1$ GPa.

Анализ значений концентраций и подвижностей CdAs₂ до и после фазового перехода для образцов,

ориентированных по направлениям [100] и [001], позволяет сделать вывод, что в обоих случаях мы имеем фазовый переход полупроводник-полупроводник.

С ростом давления величина ρ в ZnAs₂ падает на порядок, а $R_{\rm H}$ – на два порядка. При P = 7 GPa ρ и $R_{\rm H}$ выходят на насыщение (рис. 2).

Так как в $ZnAs_2$ по аналогии с $CdAs_2$ ожидаемый фазовый переход не был обнаружен, мы предположили, что он должен наблюдаться при более высоких давлениях. С этой целью были проведены исследования в алмазных камерах при давлениях до 50 GPa.

При увеличении давления, начиная с некоторого значения $P \ge 10$ GPa, сопротивление образца *p*-ZnAs₂ уменьшается и при 35–40 GPa имеет максимум (рис. 3,*a*), который был нами интерпретирован как фазовый переход.



Рис. 3. Барические зависимости сопротивления $R \operatorname{ZnAs}_2$ для 1-го (*a*) и 3-го (*б*) циклов подъема и сброса давления при комнатной температуре

Сравнительный анализ результатов, полученных при гидростатическом давлении и в алмазных камерах, позволяет предположить, что в диапазоне давлений P = 10-15 GPa наблюдается растянутый фазовый переход. Необработанный давлением материал при давлении около 10 GPa имеет весьма высокое (~ $3 \cdot 10^3 \Omega$) сопротивление.

При снижении давления после достижения его максимального значения барическая зависимость сопротивления не совпадает с таковой для исходного материала. В последующих циклах повышения и снижения давления сопротивление образца изменяется с некоторым гистерезисом. Заметим, что если снизить давление до атмосферного, то при последующем нагружении барическое поведение сопротивления сохраняется и отличается от исходного.

Полученные данные свидетельствуют, что при обработке давлением в ZnAs₂ возникают необратимые изменения, и образующаяся фаза высокого давления остается устойчивой при нормальных условиях.

Заключение

На ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] и [001] образцах *n*-CdAs наблюдались фазовые переходы полупроводник-полупроводник при P = 5.5 GPa при подъеме давления и P = 3.1 GPa при сбросе давления. Сделан вывод о независимости положения фазового перехода от кристаллографических направлений.

На основе анализа барических зависимостей p-ZnAs₂ $\rho(P)$ при гидростатическом давлении до 9 GPa и R(P) при квазигидростатике до 50 GPa авторы пришли к заключению, что в диапазоне давлений P = 10-15 GPa, вероятно, имеется фазовый переход. Второй фазовый переход наблюдается на кривой R(P) при квазигидростатическом давлении P = 25-30 GPa. Для однозначного решения о природе фазовых переходов в арсенидах кадмия и цинка необходимо провести рентгеноструктурные исследования в изучаемом диапазоне давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-17888 и № 03-02-17677) и проекта РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения земли и планет».

- 1. *С.Ф. Маренкин, В.А. Морозова*, Неорган. материалы **35**, 1190 (1999).
- 2. J.B. Clark, C.W.F.T. Pistorius, High Temp.-High Pressures 5, 319 (1973).
- 3. В.Б. Шипило, Е.М. Плышевский, И.М. Бельский, Физика газовых и твердофазных давлений, Наука, Москва (1978).
- 4. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi A64, 379 (1981).
- 5. *А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин*, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).

- 6. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
- 7. A.N. Babushkin, High Pressure Research 6, 349 (1992).

A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saipulaeva, A.N. Babushkin, T.S. Lyakh, S.V. Tatur, S.F. Marenkin, S.G. Mikhailov

PHASE TRANSFORMATIONS IN CdAs₂ AND ZnAs₂ AT THE HYDROSTATIC PRESSURE

In the oriented monocrystals of CdAs₂ and ZnAs₂ there have been measured the specific resistance and Hall coefficient at the hydrostatic pressure up to 9 GPa and baric dependences of electrical resistance at the quasi-hydrostatics up to 50 GPa have been determined. Phase transitions whose locations are independent of the crystallographic orientation of the sample have been observed in CdAs₂ on the baric dependences of electrical resistance at pressure rise for $P \approx 5.5$ GPa. Two phase transitions have been supposed to be in ZnAs₂, the first one in the pressure range P = 10-15 GPa and the second one at P = 25-30 GPa.

Fig. 1. Baric dependences of the specific resistance ρ (curve 1) and Hall coefficient $R_{\rm H}$ (curve 2) for samples of CdAs₂ oriented along crystallographic directions [100] (*a*) and [001] (δ) at the room temperature

Fig. 2. Baric dependences of the specific resistance ρ (curve *1*) and Hall coefficient *R*_H (curve *2*) of ZnAs₂ at the room temperature

Fig. 3. Baric dependences of ZnAs₂ resistance *R* for the $1^{st}(a)$ and $3^{rd}(\delta)$ cycles of pressure rise and relief at the room temperature