

УДК 538.935:53.092+539.89

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-102-105

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА БАЗЕ CdAs₂
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 ГПа**

© А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин

Изучены барические зависимости электросопротивления и термоЭДС эвтектических твердых растворов на базе диарсенида кадмия различных составов ($Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ и $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$) при давлениях от 16 до 50 ГПа и комнатной температуре. Давления создавались в камере с проводящими алмазными наковальнями которые служили контактом к образцу. Структурные изменения фиксировались по изменению электросопротивления и термоЭДС. При замещении атома кадмия цинк образует более прочные связи в мышьяком, что должно привести к упрочнению кристаллической решетки и увеличению давлений фазовых переходов.

В твердых растворах сохраняются фазовые переходы, наблюдаемые в чистом диарсениде кадмия. Подтверждено увеличение стабильности кристаллической решетки растворов по сравнению с исходным диарсенидом кадмия. Показано, что при увеличении концентрации цинка происходит смещение давлений фазовых переходов в область более высоких давлений. Соединения сохраняют электронный тип проводимости в исследуемом диапазоне давлений. При давлениях выше 30 ГПа значения термоЭДС становятся близкими к нулю. Это может быть обусловлено как увеличением концентрации неосновных носителей зарядов, так и влиянием дополнительных донорных уровней в запрещенной зоне твердых растворов.

Ключевые слова: высокие давления, фазовые переходы, электросопротивление, термоЭДС.

Введение. По чувствительности и отклику термоэлементы из диарсенидов кадмия и цинка значительно превосходят аналогичные характеристики термоэлементов, в том числе модулей ячеек, из других анизотропных полупроводников. Особенно эффективно использовать в качестве материала датчиков не чистые монокристаллы, а эвтектические твердые растворы на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$. В твердых растворах увеличивается чувствительность и расширяется температурный интервал действия приемников теплового излучения за счет низких коэффициентов температурной зависимости.

Исследование физических свойств диарсенидов кадмия и цинка ($CdAs_2$, $ZnAs_2$) и их твердых растворов при высоких давлениях позволяет достовернее оценивать перспективы использования этих соединений, и создание на их основе новых функциональных материалов. Фазовая диаграмма диарсенидов кадмия и цинка исследована только до 9 ГПа.

Система $CdAs_2 - ZnAs_2$ представляет собой твердый раствор с ограниченной взаимной растворимостью до 6% молярных. В качестве объектов исследования выбраны два оптимальных состава $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ и $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$, являющихся полупроводниками n-типа. Атомы цинка не только остаются в межузельном пространстве решетки, но и участвуют в замещении вакансий атомов мышьяка. Подобные дефекты создают в запрещенной зоне $Cd_{1-x}Zn_xAs_2$ акцепторные уровни с энергиями ионизации, близкими к значениям $\varepsilon \approx 0.26$ и $\varepsilon \approx 0.34$ эВ.

Ранее уже проводились исследования электрических свойств указанной системы при высоких давлениях [1, 2], максимальное давление составляло 9 ГПа. Отмечено, что цинк, занимая вакантные места в положениях мышьяка, влияет на упрочнение кристаллической структуры. Это приводит к увеличению давления фазового перехода, который в диарсениде цинка наблюдается при давлении 6 ГПа. В твердых растворах

ТЕБЕНЬКОВ Александр Владимирович, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: av.tebenkov@urfu.ru

СУХАНОВА Галина Витальевна, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: GalinaSukhanova@urfu.ru

БАБУШКИН Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, e-mail: alexey.babushkin@urfu.ru

указанный переход не наблюдался до 9 ГПа. С увеличением количества атомов цинка параметры кристаллической решетки раствора уменьшаются по сравнению с исходным диарсенидом кадмия [3]. С ростом давления увеличивается количество носителей заряда и их подвижность. Следует ожидать, что в твердых растворах повторятся фазовые переходы, наблюдаемые в диарсениде кадмия при более высоких давлениях.

Экспериментальная часть. Для генерации высоких давлений использована камера высокого давления с токопроводящими наковальнями, изготовленными из синтетического поликристаллического алмаза. Межкристаллитные области данного материала заполнены металлической связкой, обеспечивающей низкое электрическое сопротивление наковален. Это позволяет изучать электрические характеристики вещества в широком диапазоне давлений и температур. Рабочий диапазон давлений для камеры составляет от 16 до 50 ГПа [4].

Роль электрических контактов к образцу выполняют сами наковальни. При измерении термоЭДС градиент температур создается путем нагревания одной из наковален. Перепад температур между наковальнями поддерживался 2К.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 представлена барическая зависимость электросопротивления исходного диарсенида кадмия. Для большинства полупроводников, если не происходит фазовых переходов, наблюдается близкая к линейной зависимость логарифма сопротивления от прикладываемой нагрузки. Подобное можно наблюдать и в случае CdAs_2 (рис. 1).

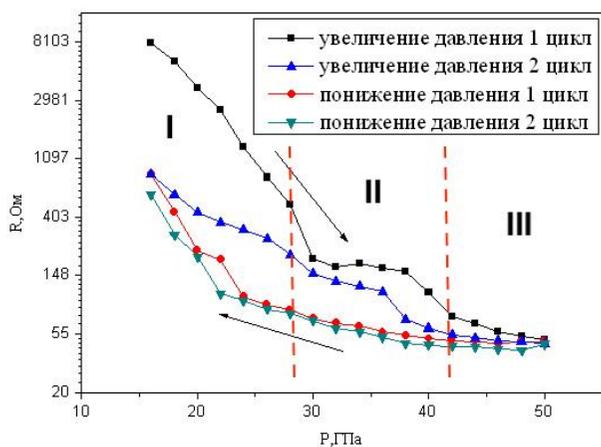


Рис. 1 Зависимость электросопротивления CdAs_2 от давления

С некоторым приближением на графике для первого увеличения давления можно выделить три участка, в которых наблюдаются монотонные зависимости, близкие к линейным: 16–28 ГПа, 28–42 ГПа и 42–50 ГПа. Указанные области условно обозначены римскими цифрами. Соединение сохраняет во всем диапазоне давлений полупроводниковые свойства, тип носителей заряда не меняется. Указанные диапазоны давлений подтверждаются по данным термоЭДС и энергии активации проводимости.

На рис. 2, а показана барическая зависимость электросопротивления $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{As}_2$ при двух циклах увеличения давления, на которой выделяются три области давлений с потенциально стабильными структурами. По аналогии с исходным диарсенидом кадмия эти области давлений обозначены римскими цифрами. Качественно барические зависимости демонстрируют схожее поведение с CdAs_2 . Но границы областей стабильных структур смещаются в область более низких давлений. Смещение составляет около 8 ГПа. Все изменения обратимы и повторяются при повторной нагрузке.

Барическая зависимость для твердого раствора $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{As}_2$ показана на рис. 2, б. Аналогично предыдущим случаям наблюдается полная обратимость и сохранение закономерностей при повторных нагружениях. Давления переходов смещаются в данном случае уже в область более высоких давлений на давления порядка 10 ГПа. При давлении 18 ГПа проявляется новая особенность. Предположительно, это проявляется фазовый переход, наблюдаемый в чистом диарсениде кадмия при 4 ГПа [1].

Исходя из анализа барической зависимости электросопротивления, можно сделать следующие выводы. Добавление 3% атомов цинка в диарсенид кадмия приводит к снижению давлений переходов в среднем на 8 ГПа с сохранением качественных зависимостей электросопротивления. Добавление 5% атомов цинка приводит к более существенным изменениям в барической зависимости и смещению переходов в область высоких давлений.

Исходный диарсенид кадмия имеет электронную проводимость. Качественно барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{As}_2$ (рис. 3, а) схожа с чистым диарсенидом кадмия. Твердый раствор имеет электронную проводимость и не меняет знака термоЭДС во всем диапазоне давлений, но при давлениях выше 32 ГПа имеет значения термоЭДС близкие к нулю. По абсо-

лютым значениям термоЭДС практически не отличается от исходного диарсенида кадмия.

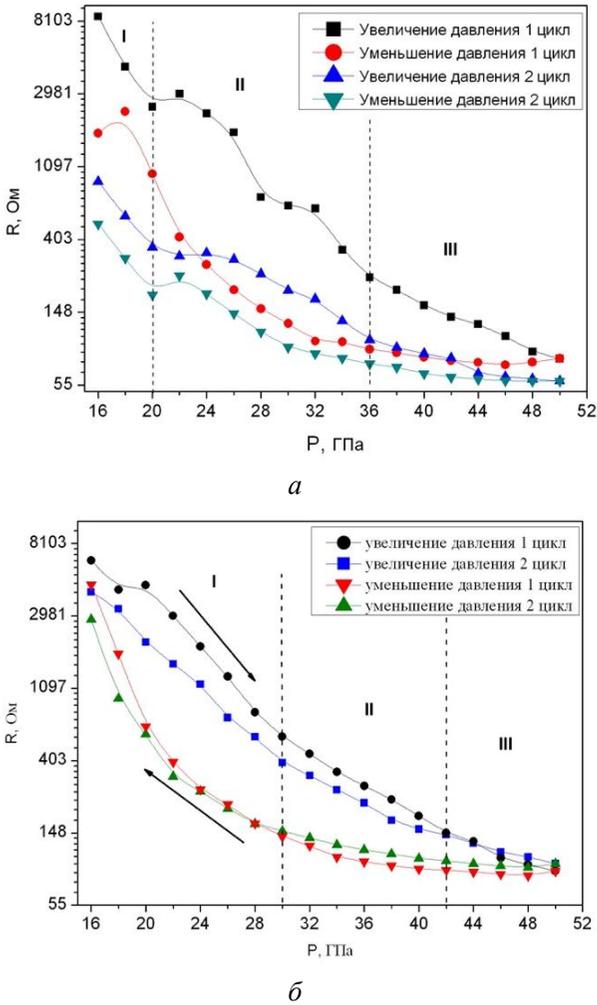


Рис. 2 Зависимость электросопротивления твердых растворов $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ (б) от давления

На первом цикле прикладывания давления (рис. 3, а) можно выделить несколько участков с монотонными зависимостями термоЭДС. Первый диапазон до 24 ГПа, второй – 24–30 ГПа и третий – 30–50 ГПа. Эти границы справедливы как для роста, так и для снижения давления. Нагрузочная кривая второго цикла идентична первому циклу, но с меньшими значениями термоЭДС. Однако при разгрузке на втором цикле можно выделить некоторый излом при 18 ГПа. Это предположительно можно связать со смещением фазового перехода в область высоких давлений при циклировании.

При давлениях выше 32 ГПа термоЭДС резко падает и до 50 ГПа имеет значения около нуля. Вероятно, это связано с увеличением концентрации неосновных носителей заряда.

Для твердого раствора, содержащего 5% цинка, барическая зависимость термоЭДС показана на рис. 3, б. При увеличении давления, на обоих циклах термоЭДС сохраняет отрицательные значения. Однако при сбросе давления термоЭДС имеет положительный знак от 50 до 32 ГПа. Давление, при котором значение термоЭДС приближаются к нулю, для пятипроцентного раствора увеличивается до 44 ГПа. Кроме консолидации исходной структуры, добавление цинка вносит, очевидно, дополнительные донорные уровни.

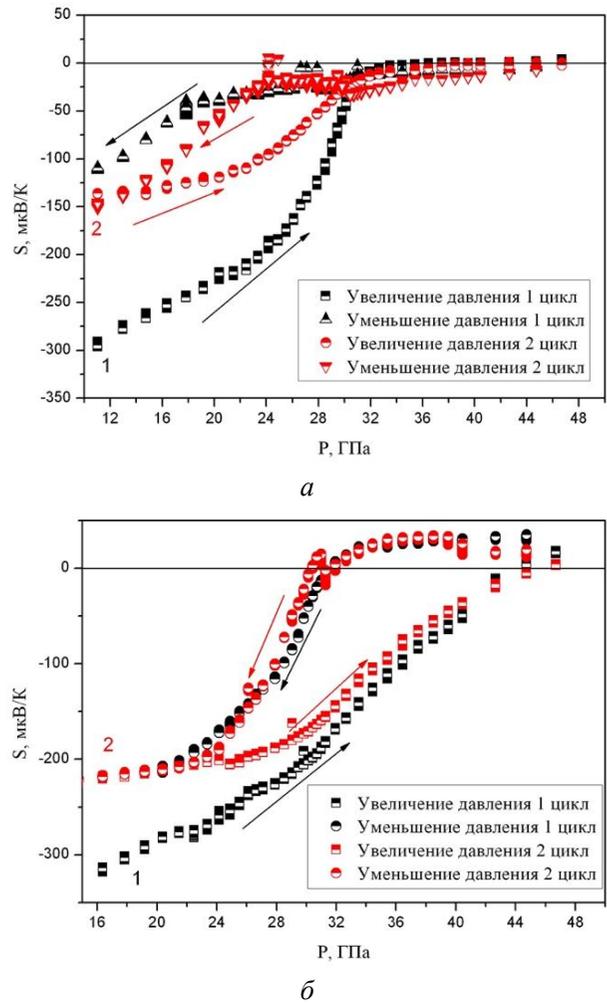


Рис. 3. Зависимость термоЭДС твердых растворов $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ (б) от давления

Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы. Трехпроцентный раствор $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ демонстрирует снижение давлений фазовых переходов в среднем на 8 ГПа. Предполагалось, что добавление цинка повлияет на консолидацию кристаллической структуры и приведет к повышению давлений фазовых переходов. Такой эффект наблюдался

при давлениях до 9 ГПа. Как упоминалось выше, атомы цинка не только замещают атомы кадмия, но и остаются в межузельном пространстве. Вероятно, подобные дефекты оказали влияние на фазовый переход между фазами I и II, сместив его в область более низких давлений. Для пятипроцентного раствора наблюдается ожидаемое поведение. Благодаря более прочным связям между цинком и мышьяком, давления переходов смещаются в области более высоких давлений относительно трехпроцентного раствора, и достигают давлений, схожих с чистым диарсенидом кадмия. Твердые растворы сохраняют полупроводниковые свойства и не меняют тип основного носителя заряда, но значительно увеличивается концентрация неосновных носителей и их подвижность. Существенную роль в таком поведении играют дополнительные акцепторные уровни в запрещенной зоне основного соединения, образованные примесными атомами.

Фазовых переходов, отличных от исходных соединений, в твердых растворах не обнаружено.

Литература

1. Mollaev A.Yu. Kinetic effects in n -CdAs₂, p -ZnAs₂, and Cd_xZn_{1-x}As₂ solid solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54, № 1. P. 121–124.

2. Mollaev A.Yu. Electrical properties of Cd_xZn_{1-x}As₂ solid solutions at pressures of up to 9 GPa // Inorg Mater. 2003. V. 39, № 8. P. 780–782.

3. Marenkin S.F. Structural defects and band-structure parameters of CdAs₂, ZnAs₂, Cd_{1-x}Zn_xAs₂ and Zn_{1-x}Cd_xAs₂ single crystals // Inorg. Mater. 2010. V. 46, № 9. P. 1001–1006.

4. Tikhomirova G.V. High pressure phase transformations in ammonium halides emerged in conductivity // Bull Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 7, № 3. P. 342–344.

References

1. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.G., Seipulaeva L.A., Dzhamedov R.G., Marenkin S.F., Babushkin A.N. Kinetic effects in n -CdAs₂, p -ZnAs₂, and Cd_xZn_{1-x}As₂ solid solutions. Russ. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no. 1, pp. 121–124.

2. Mollaev A.Yu. Arslanov R.K., Khokhlov P.P., Dzhamedov R.G., Marenkin S.F., Palkina K.K., Mikhailov S.G. Electrical properties of Cd_xZn_{1-x}As₂ solid solutions at pressures of up to 9 GPa. Inorg Mater., 2003, vol. 39, no. 8, pp. 780–782.

3. Marenkin S.F., Morozova V.A., Koshelev O.G. Structural defects and band-structure parameters of CdAs₂, ZnAs₂, Cd_{1-x}Zn_xAs₂ and Zn_{1-x}Cd_xAs₂ single crystals. Inorg. Mater., 2010, vol. 46, no. 9, pp. 1001–1006.

4. Tikhomirova G.V., Tebenkov A.V., Volkova Ya.Yu., Babushkin A.N. High pressure phase transformations in ammonium halides emerged in conductivity. Bull Russ. Acad. Sci. Phys., 2012, vol. 7, no. 3, pp. 342–344.

PHASE TRANSITIONS IN SOLID SOLUTIONS BASED ON CdAs₂ AT PRESSURES UP TO 50 GPa

© A.V. Tebenkov, G.V. Sukhanova, A.N. Babushkin

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
19, ulitsa Mira, 620002, Ekaterinburg, Russian Federation

Research has been performed into baric dependences between electrical resistance and thermo-EMF of eutectic solid solutions based on cadmium diarsenide of various compositions (Cd_{0.97}Zn_{0.03}As₂ and Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂) at pressures from 16 to 50 GPa and room temperature. Pressures were created in a chamber with conducting diamond anvils that served as contacts with the sample. Structural changes were recorded by changing electrical resistance and thermo-EMF. When replacing cadmium atom, zinc forms closer bonds with arsenic, which must result in the crystal lattice strengthening and higher pressures of phase transitions.

Solid solutions preserve phase transitions observed in pure cadmium diarsenide. An increase in the crystal lattice stability of the solutions is confirmed compared to initial cadmium diarsenide. It is shown that with an increase in the zinc concentration pressures of phase transitions are shifted into the zone of higher pressures. The compounds preserve electronic conductivity in the range of pressures under consideration. At pressures higher than 30 GPa the thermo-EMF values become close to zero. This may be due to both an increase on concentrations of minority charge carriers and the impact of additional donating levels in the forbidden zone of solid solutions.

Key words: high pressures, phase transitions, electrical resistance, thermo-EMF.