

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, Р.К. Арсланов¹, Р.Г. Джамамедов¹, С.Ф. Маренкин²,
С.А. Варнавский²

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ АНТИМОНИДА КАДМИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Москва, Россия
E-mail: fvd@xtreem.ru

На монокристаллических образцах p -CdSb, ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] и [010], в области комнатных температур при высоком гидростатическом давлении до 7 GPa, при подъеме и сбросе давления измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H . На барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ обнаружены структурные фазовые переходы, определены характеристические точки и параметры фазового превращения, рассчитано изменение фазового состава с повышением давления. Методом Лауэ проведена проверка образцов разной ориентации на монокристаллическость до и после приложения давления.

Введение

Антимонид кадмия относится к соединениям $A^{II}B^V$ и кристаллизуется в орторомбической структуре, что обуславливает значительную анизотропию электрических и механических свойств [1]. Исследования CdSb в области фазового превращения при высоком давлении осуществляли методами измерения электросопротивления и ДТА с последующим рентгеноструктурным анализом [2–4]. Следует отметить, что испытания методом измерений электросопротивления проводили при гидростатическом давлении только до 2 GPa, а в диапазоне давлений 2–8 GPa при квазигидростатике исследования осуществляли только при подъеме давления. Нам представлялось целесообразным проведение измерений удельного электросопротивления и коэффициента Холла на монокристаллах CdSb, ориентированных по разным кристаллографическим направлениям, при подъеме и сбросе давления в области фазового превращения.

Методика и техника эксперимента

Гидростатическое давление до 7 GPa генерировали в аппаратах высокого давления типа «Тороид», который помещали в соленоид с напряженностью магнитного поля $H \leq 5$ kOe. Более подробно методика эксперимента описана в работах [5,6]. Образцы вырезали из монокристаллов таким образом, чтобы ребра параллелепипеда совпадали с кристаллографическими направлениями [001] и [010] и имели размеры $0.8 \times 0.8 \times 2.8$ mm. Контакты для измерения электрических свойств наносили припоем Sn_{0.97}Pb_{0.03}. Погрешность измерений электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышала ± 3.0 ; 3.5 и 3.0% соответственно.

Два идентичных монокристаллических образца *n*-Ge с $\rho = 1.75$ $\Omega \cdot \text{cm}$ располагали в измерительной ячейке взаимно перпендикулярно. Проводили измерения величины ρ в зависимости от давления до 9 GPa при 300 K. В обоих образцах при подъеме и спуске давления наблюдалось совпадение измеренных значений удельного сопротивления при фиксированном давлении. Это свидетельствует об отсутствии осевых напряжений, наблюдавшихся ранее в диапазоне 4–5 GPa при использовании в качестве среды, передающей давление, *n*-пентан-изоамилового спирта. Кроме того, полученные данные о зависимости $R(P)$ в Ge(Au) с уровнем E_{Au}^{2-} подтверждают вывод об удовлетворительной степени гидростатичности давления и отсутствии сдвиговых напряжений в образце.

Результаты и их обсуждение

Одновременно измерены барические зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H в области фазового превращения на монокристаллах *p*-CdSb, ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] (образец № 1) и [010] (образец № 2), в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления (рис. 1). Основные характеристики измеренных образцов представлены в табл. 1. Из рис. 1,а видно, что удельное электросопротивление образца № 1 при давлениях до $P \sim 1.0$ GPa слабо растет, при повышении давления до $P \sim 4$ GPa практически не меняется, при $P > 4.0$ GPa оно резко падает больше чем на 2 порядка (начинается фазовый переход) и при давлении $P > 6.5$ GPa выходит на насыщение (фазовый переход заканчивается). В области насыщения удельная электропроводность $\sigma = 86$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Изменение удельного сопротивления при сбросе

Таблица 1

Характеристические параметры исследованных образцов

№ образца	Удельная электропроводность ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Коэффициент Холла $ R_H $, cm^3/C	Тип проводимости	Кристаллографическая ориентация
1	2.15	27.2	<i>p</i>	[001]
2	1.5	92.4		[010]

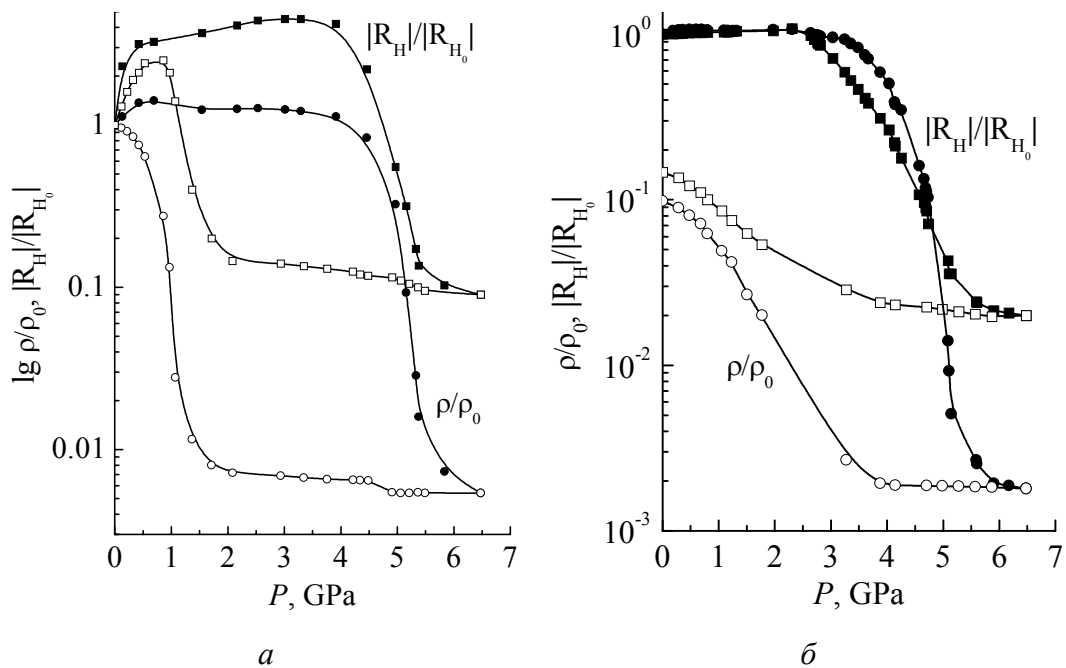


Рис. 1. Барические зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H для p -CdSb, ориентированного по кристаллографическим направлениям [001] (а) и [010] (б) (черные точки – подъем давления, светлые – сброс)

давления происходит со значительным гистерезисом. При понижении давления до $P \approx 2.0$ GPa на гистерезисной кривой удельного электросопротивления также наблюдается фазовый переход. Можно предположить, что гистерезис обусловлен существованием метастабильных состояний, образующихся при структурном фазовом переходе.

Барическая зависимость коэффициента Холла $R_H(P)$ при давлениях до $P \approx \approx 1.0$ GPa слабо возрастает, в диапазоне давлений $P = 1-3.8$ GPa практически не меняется с ростом сопротивления и при $P > 3.8$ GPa резко падает почти на 2 порядка. При сбросе давления зависимость $R_H(P)$ также испытывает гистерезис и при $P = 2.1$ GPa на кривой $R_H(P)$ наблюдается фазовый переход.

Таким образом, мы можем утверждать, что в образце № 1 на зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при подъеме и сбросе давления наблюдается фазовый переход.

С целью определения влияния гидростатического давления на кристаллическую структуру образцов В.Ф. Дегтяревой и И.К. Бдикиным (ИФТТ РАН) были проведены рентгеноструктурные исследования CdSb методом Лауэ (проверка на монокристалличность) [5]. Образцы исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучения. Были получены кривые (рис. 2) на рефлексах, близких к нормали широкой грани. Полуширина кривой качания для исходного образца равна 0.12° , что близко к аппаратному разрешению использованной схемы дифрактометра. Таким образом, исходный образец дает хорошую лауэграмму (хороший монокристалл).

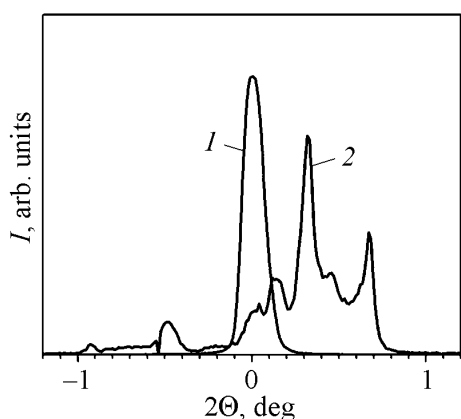


Рис. 2. Дифракционные спектры кристаллов CdSb [010] до деформации (кривая 1) и после обработки высоким давлением (кривая 2)

Деформированный образец № 1, ориентированный по направлению [001], дает на лауэграмме сплошные кольца с сильными максимумами (поликристалл с текстурой преимущественной ориентировки, рис. 3,а). Образец был снят также на дифрактометре после растирания и дал порошковую картину соединения CdSb (рис. 3,б).

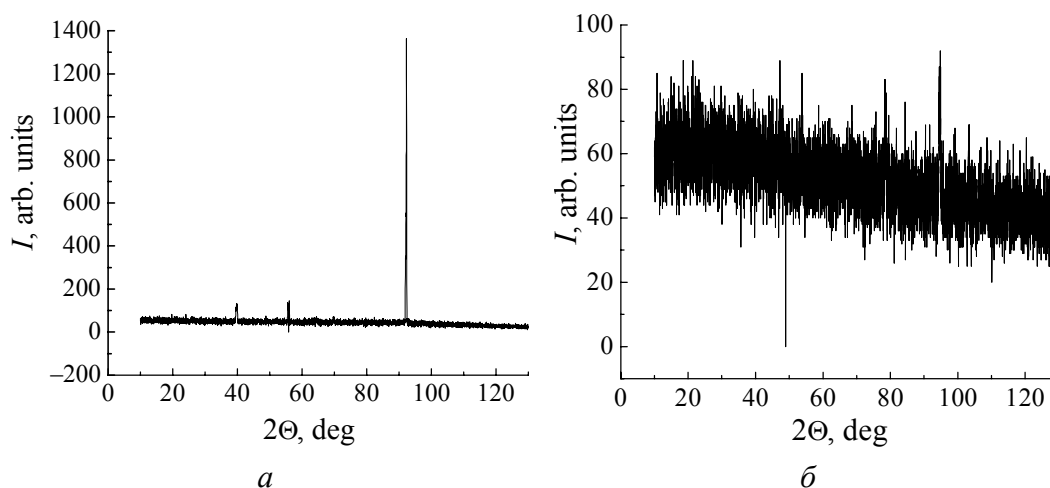


Рис. 3. Дифракционный спектр CdSb, ориентированного по направлению [001] (а) и по тому же направлению после растирания в порошок (б)

Величины значений удельного электросопротивления и коэффициента Холла для образца № 1 до приложения давления и после его снятия идентичны, т.е. кривые $\rho(P)$ и $R_H(P)$ после снятия давления возвращаются в точку отсчета (рис. 4,а) – первоначальные значения R_H и ρ сохраняются.

Образец № 2 CdSb [010] после деформации дает лауэграмму с рефлексами, разбитыми на блоки. По-видимому, он после воздействия давления представляет собой блочный монокристалл. Для деформированного образца № 2 (см. рис. 2) кривая состоит из множества отдельных пиков, соответствующих отражению от отдельных блоков. Относительная разориентация этих блоков может быть определена по рис. 5 и равна приблизительно 1–1.5°. Это указывает на существенное ухудшение качества образца. В то же время полного разупорядочения не произошло. Кроме того, можно отметить, что

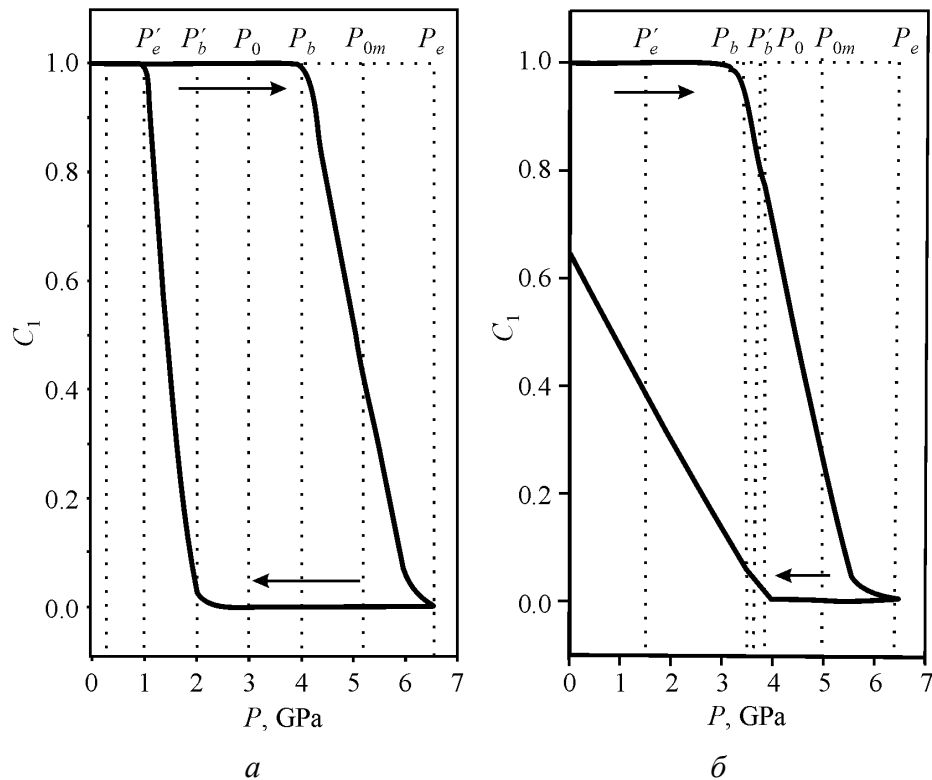


Рис. 4. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для p -CdSb: a – образец № 1, b – образец № 2

отдельные блоки имеют ширину, меньшую или сравнимую с шириной исходного образца. Это указывает на то, что размеры образовавшихся блоков $0.1 \mu\text{m}$. Таким образом, можно сделать вывод, что после обработки давлением монокристалл CdSb, сохранив общую (изначальную) ориентацию кристаллографических направлений, разбивается на блоки с разориентацией $1-1.5^\circ$.

В образце № 2 после приложения давления изменились первоначальные значения удельного электросопротивления и коэффициента Холла, так как об-

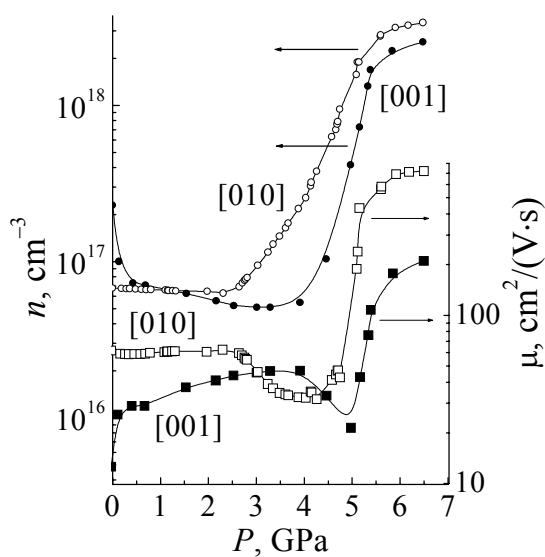


Рис. 5. Барические зависимости концентрации (кривая 1) и подвижности (кривая 2) для p -CdSb (образец № 1) при подъеме давления

разец стал блочным, сохранив свою первоначальную ориентацию (разупорядочение 1–1.5°). Кривые $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления не вернулись в начальную точку отсчета (рис. 4,б), величины значений $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при атмосферном давлении и полученные после снятия давления отличаются почти на порядок.

По экспериментальным значениям начала P_b и конца P_e фазового перехода, при подъеме P'_b и сбросе P'_e давления согласно представлениям, изложенным в работах [5–7], и методологии, предложенной в работе [8], рассчитаны некоторые характеристические точки и параметры фазового превращения при высоком давлении.

Таким образом, основываясь на теории поведения гетерофазных структур при высоком давлении и собственных экспериментальных данных, характерных точках прямого P_b, P_e и обратного P'_b, P'_e фазовых превращений в изотермических условиях, можно найти некоторые параметры, характеризующие фазовый переход:

– точку фазового равновесия в прямом P_0 и обратном P'_0 направлениях

$$P_0 = P'_0 = 0.5(P_b + P'_b) = 0.5(P_e + P'_e); \quad (1)$$

– точку метастабильного равновесия фаз при подъеме

$$P_{0m} = 0.5(P_e + P_b) \quad (2)$$

и сбросе давления

$$P'_{0m} = 0.5(P'_e + P'_b); \quad (3)$$

– гистерезис термодинамический

$$P_{h,t} = P_b - P'_e = P_e - P'_b = P_{0m} - P'_{0m}; \quad (4)$$

– гистерезис флуктуационный

$$P_{h,f} = P_e - P_b, \quad (5)$$

$$P'_{h,f} = P'_b - P'_e. \quad (6)$$

Рассчитанные значения $P_0, P'_0, P_{0m}, P'_{0m}, P_{h,t}, P_{h,f}, P'_{h,f}$ приведены в табл. 2.

На основе модели гетерофазная структура–эффективная среда [9] рассчитана динамика изменения объемной доли исходной фазы C_1 от давления. При P_b $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$, при P_e $C_1 = 0$ и $C_2 = 1$. Здесь C_1 и C_2 – относительные

Таблица 2

Характеристические точки и параметры фазового перехода при гидростатическом давлении в p -CdSb при комнатной температуре для образцов с различной кристаллографической ориентацией

Кристаллографическая ориентация	P_b	P_e	P_0	P_{0m}	$P_{h,f}$	P'_b	P'_e	P'_0	P'_{0m}	$P'_{h,f}$
	GPa									
[001]	4.0	6.5	3.0	5.25	2.5	2.0	1.0	2.5	1.5	1.0
[010]	3.5	6.5	3.65	5.0	3.0	3.8	1.4	3.95	2.6	2.4

объемы фаз, $C_1 = V_1/(V_1 + V_2)$, $C_2 = V_2/(V_1 + V_2)$, $C_1 + C_2 = 1$ (где V_1 – объем исходной фазы, V_2 – объем образующейся фазы). На рис. 3,а,б представлена зависимость объемной доли исходной фазы $C_1(P)$ от давления при подъеме и сбросе давления для исследованных образцов.

Заключение

Значения подвижностей и концентрации исследованных образцов до приложения давления и в области насыщения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ (рис. 4) позволяют сделать вывод, что в CdSb при высоком давлении наблюдается фазовый переход полупроводник–полупроводник при подъеме и сбросе давления. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на образцах *p*-CdSb до и после приложения давления, показывают, что по поведению кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления (гистерезисные кривые) можно судить о степени разрушения монокристалла после приложения давления.

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

1. В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев, Полупроводниковые соединения $A^{II}B^V$, Наука, Москва (1978).
2. I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii, High Temp.–High Pressures **6**, 241 (1974).
3. I.L. Aptekar, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii, High Temp.–High Pressures **9**, 641 (1977).
4. E.G. Ponyatovskii, I.T. Belash, High Temp.–High Pressures **9**, 645 (1977).
5. В.Ф. Дегтярева, И.К. Бдикин, С.С. Хасанов, ФТТ **39**, 1509 (1997).
6. L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov, High Temp.–High Pressures **9**, 637 (1977).
7. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорганические материалы **37**, 405 (2001).
8. А.Л. Ройтбурд, ФТТ **25**, 33 (1983).
9. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайпулаева, ФТВД **4**, № 3–4, 66 (1994).
10. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).

A.Yu. Mollayev, R.K. Arslanov, R.G. Dzhamamedov, S.F. Marenkin, S.A. Varnavsky

PHASE TRANSFORMATIONS IN ORIENTED MONOCRYSTALS OF CdSb AT HIGH PRESSURE

The specific resistance ρ and Hall coefficient R_H have been measured on the monocrystal samples *p*-CdSb oriented along crystallographic directions [001] and [010] in the region

of room temperature at high hydrostatic pressure up to 7 GPa with increase and decrease of the pressure. On the $\rho(P)$ and $R_H(P)$ dependences the structural phase transitions have been revealed, characteristic points and parameters of the phase transformation have been determined, and changes in phase composition with pressure increase have been calculated. Samples of different orientation have been tested for monocrystallinity by the Laue method before and after pressure application.

Fig. 1. Baric dependences of resistivity ρ reduced to the atmospheric pressure and Hall coefficient R_H for *p*-CdSb oriented along crystallographic directions [001] (*a*) and [010] (*b*) (black and light dots – pressure increase and decrease, respectively)

Fig. 2. Diffraction spectra of crystals CdSb [010] before deformation (curve 1) and after treatment by high pressure (curve 2)

Fig. 3. Diffraction spectrum of CdSb oriented along direction [001] (*a*) and along the same direction after levigation (*b*)

Fig. 4. Dependence of a volume fraction of initial phase C_1 on pressure at increase and decrease of pressure for *p*-CdSb: *a* – sample № 1, *b* – sample № 2

Fig. 5. Baric dependences of concentration (curve 1) and mobility (curve 2) for *p*-CdSb (sample № 1) at pressure increase