

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, Р.К. Арсланов<sup>1</sup>, Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А.Н. Бабушкин<sup>2</sup>,  
Т.С. Лях<sup>2</sup>, С.В. Татур<sup>2</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>3</sup>, С.Г. Михайлов<sup>3</sup>

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В CdAs<sub>2</sub> И ZnAs<sub>2</sub> ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

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

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

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Москва, Россия

*На ориентированных монокристаллах CdAs<sub>2</sub> и ZnAs<sub>2</sub> измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa и определены барические зависимости электросопротивления при квазигидростатике до 50 GPa. В CdAs<sub>2</sub> на барических зависимостях электросопротивления и коэффициента Холла при подъеме давления при P ≈ 5.5 GPa наблюдаются фазовые переходы, положения которых не зависят от кристаллографической ориентации образца. В ZnAs<sub>2</sub> 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<sup>II</sup>B<sup>V</sup> 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 обуславливает значительную анизотропию электрических свойств [1].

ZnAs<sub>2</sub> и CdAs<sub>2</sub> – наименее исследованные соединения группы A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>. Литературные данные, посвященные изучению фазовых переходов в этих соединениях под давлением, крайне ограничены и противоречивы. Для поликристаллических образцов ZnAs<sub>2</sub> удельное электросопротивление измерено на наковальнях Бриджмена при давлениях до 11 GPa при 25°C [2], а для CdAs<sub>2</sub> – в аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой» [2,3].

Представляло интерес исследование удельного электросопротивления и эффекта Холла на монокристаллических образцах  $ZnAs_2$  и  $CdAs_2$ .

### Методика эксперимента

Были измерены удельное электросопротивление  $\rho$  и коэффициент Холла  $R_H$  на образцах  $CdAs_2$  и  $ZnAs_2$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа в аппаратах высокого давления типа «Тороид» [4,5] и до 50 ГПа в алмазных камерах высокого давления с наковальными типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из синтетических алмазов [6,7].

Исследованы две группы образцов  $n$ - $CdAs_2$ , которые имели следующие параметры:  $n = (3-4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho = 7-11 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  и  $n = (1-2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho = 27-40 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  соответственно. Образцы были ориентированы так, чтобы ребра параллелепипеда совпадали с кристаллографическими направлениями [100] и [001]. Монокристаллы  $p$ - $ZnAs_2$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа имели следующие параметры:  $\rho = 6.3 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $|R_H| = 7.25 \text{ cm}^3/\text{C}$ . Контакты для измерения электрических свойств изготовляли пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерений электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышала соответственно  $\pm 3$ ; 3.5 и 3%.

### Результаты и обсуждения

В монокристаллах  $CdAs_2$  вырезанных по кристаллографическим направлениям [100] и [001] на барических зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  при компрессии наблюдается структурный фазовый переход при  $P = 5.5 \text{ GPa}$  (рис. 1). На образцах, ориентированных по кристаллографическому направлению [100], при  $P = 3 \text{ GPa}$  наблюдается еще один максимум (рис. 1,а). Картина в образцах, вырезанных по кристаллографическому направлению [001], имеет

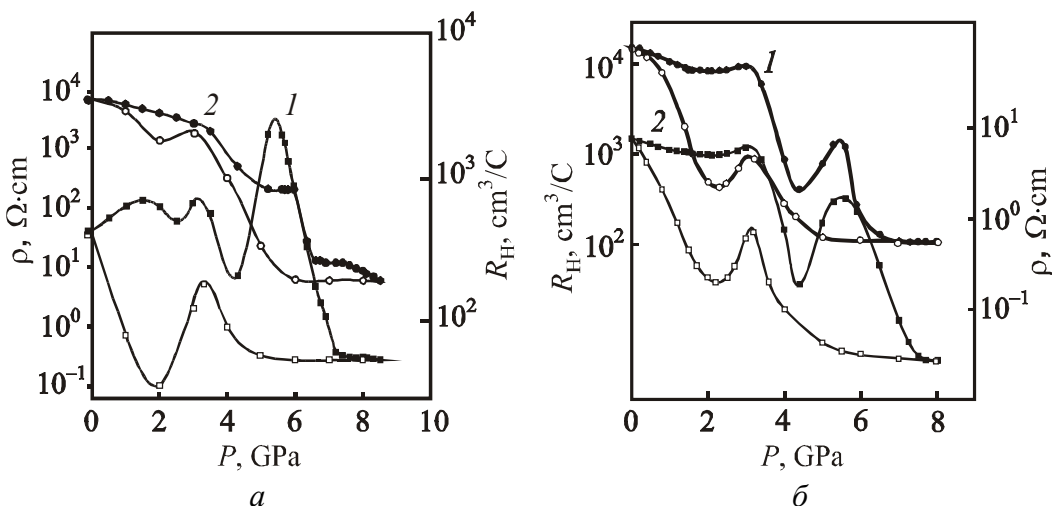


Рис. 1. Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (кривая 1) и коэффициента Холла  $R_H$  (кривая 2) для образцов  $CdAs_2$ , ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] (а) и [001] (б), при комнатной температуре

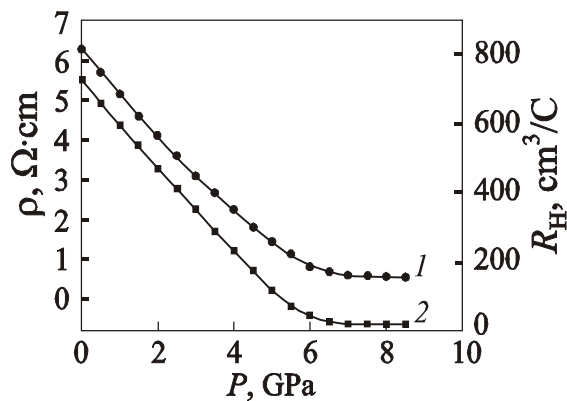


Рис. 2. Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (кривая 1) и коэффициента Холла  $R_H$  (кривая 2)  $ZnAs_2$  при комнатной температуре

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

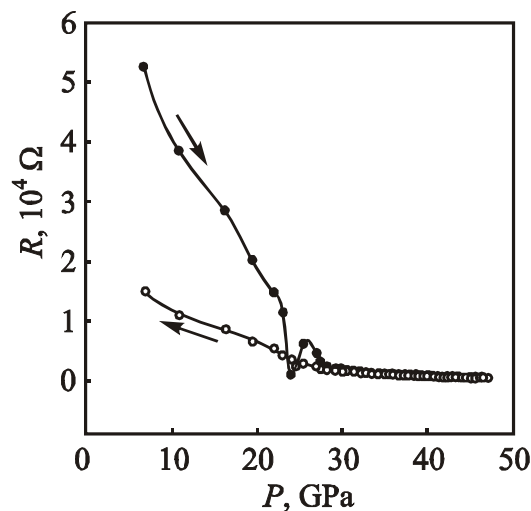
С ростом давления величина  $\rho$  в  $ZnAs_2$  падает на порядок, а  $R_H$  – на два порядка. При  $P = 7$  GPa  $\rho$  и  $R_H$  выходят на насыщение (рис. 2).

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.

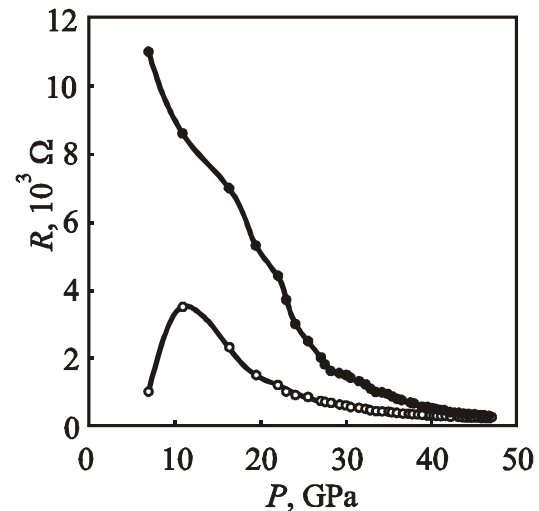
При увеличении давления, начиная с некоторого значения  $P \geq 10$  GPa, сопротивление образца  $p$ - $ZnAs_2$  уменьшается и при 35–40 GPa имеет максимум (рис. 3,а), который был нами интерпретирован как фазовый переход.

более сложный характер. В них обнаружено два максимума: при  $P = 1.8$  GPa и  $P = 3$  GPa (рис. 1,б). Появление этих максимумов, вероятно, связано с особенностями зонной структуры  $CdAs_2$ , 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  $CdAs_2$  до и после фазового перехода для образцов,



а



б

Рис. 3. Барические зависимости сопротивления  $R$   $ZnAs_2$  для 1-го (а) 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  $P = 10\text{--}15$  ГПа наблюдается растянутый фазовый переход. Необработанный давлением материал при давлении около 10 ГПа имеет весьма высокое ( $\sim 3 \cdot 10^3 \Omega$ ) 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  $\text{ZnAs}_2$  возникают необратимые изменения, и образующаяся фаза высокого давления остается устойчивой при нормальных условиях.

### Заключение

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

На основе анализа барических зависимостей  $p\text{-ZnAs}_2$   $\rho(P)$  при гидростатическом давлении до 9 ГПа и  $R(P)$  при квазигидростатике до 50 ГПа авторы пришли к заключению, что в диапазоне давлений  $P = 10\text{--}15$  ГПа, вероятно, имеется фазовый переход. Второй фазовый переход наблюдается на кривой  $R(P)$  при квазигидростатическом давлении  $P = 25\text{--}30$  ГПа. 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. Шупило, Е.М. Пльшевский, 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 CdAs<sub>2</sub> AND ZnAs<sub>2</sub> AT THE HYDROSTATIC PRESSURE

In the oriented monocrystals of CdAs<sub>2</sub> and ZnAs<sub>2</sub> 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 CdAs<sub>2</sub> on the baric dependences of electrical resistance and Hall coefficient at pressure rise for  $P \approx 5.5$  GPa. Two phase transitions have been supposed to be in ZnAs<sub>2</sub>, the first one in the pressure range  $P = 10\text{--}15$  GPa and the second one at  $P = 25\text{--}30$  GPa.

**Fig. 1.** Baric dependences of the specific resistance  $\rho$  (curve 1) and Hall coefficient  $R_H$  (curve 2) for samples of CdAs<sub>2</sub> oriented along crystallographic directions [100] (a) and [001] (b) at the room temperature

**Fig. 2.** Baric dependences of the specific resistance  $\rho$  (curve 1) and Hall coefficient  $R_H$  (curve 2) of ZnAs<sub>2</sub> at the room temperature

**Fig. 3.** Baric dependences of ZnAs<sub>2</sub> resistance  $R$  for the 1<sup>st</sup> (a) and 3<sup>rd</sup> (b) cycles of pressure rise and relief at the room temperature