

Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах Zn–Sb и Cd–Sb при высоком давлении

© В.Ф. Дегтярева, И.К. Бдикин, С.С. Хасанов

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 17 февраля 1997 г.)

Проведено исследование структуры сплавов Zn–Sb и Cd–Sb при высоком давлении до 15 ГПа с использованием алмазных наковален. Показан распад эквиаомных соединений ZnSb и CdSb при повышении давления с образованием новой фазы высокого давления состава ~ 60 at.% Sb и выделением избыточного по отношению к сурьме элемента Zn или Cd. Фаза высокого давления имеет простую гексагональную структуру. Для фазы в системе Cd–Sb построены зависимости от давления объема, параметров ячейки и осевого отношения c/a . Показано, что сплавы в процессе разгрузки аморфизируются.

Элементы II группы Zn и Cd образуют с Sb эквиаомные соединения ZnSb и CdSb со сложной орторомбической структурой типа *oP16*, характеризующиеся узким стехиометрическим составом и полупроводниковыми свойствами. В соответствии с известными диаграммами состояний в системе Zn–Sb существуют также равновесные соединения составов Zn_3Sb_2 и Zn_4Sb_3 , а в системе Cd–Sb соединения аналогичных составов образуются как метастабильные [1,2]. Известно, что Zn и Cd с плотноупакованной гексагональной структурой *hP2* не имеют превращений под давлением, а изменения параметров решетки и объема для них хорошо изучены [3,4]. У сурьмы обнаружено несколько структурных превращений, начинающихся при давлении выше 6 ГПа переходом в примитивную кубическую структуру [5].

Исследование сплавов Zn–Sb и Cd–Sb при высоком давлении проведено методом электросопротивления и дифференциального термического анализа в работах [6–8]. Показано, что соединения, существующие в этих сплавах при нормальном давлении, имеют тенденцию к распаду под давлением, а проводимость сплавов становится металлического типа. Структурными исследованиями закаленных под давлением сплавов обнаружено образование новых промежуточных фаз вблизи составов с 60 at.% Sb [9]. В сплавах Cd–Sb после термобарической обработки при $P = 7$ ГПа и $T = 300^\circ\text{C}$ получена фаза (γ) с простой гексагональной структурой *hP1* и параметрами ячейки $a = 3.182 \text{ \AA}$, $c = 2.939 \text{ \AA}$ ($c/a=0.924$). В сплавах Zn–Sb закалкой после обработки при $P = 9$ ГПа и $T = 350^\circ\text{C}$ получена фаза (δ) с более сложной структурой, для которой предложена орторомбическая ячейка, родственная простой гексагональной. Закаленные фазы сохраняются долгое время (более года) при нормальном давлении при температуре жидкого азота, а при нагревании до комнатной температуры переходят в аморфное состояние, рентгенодифракционный спектр которого характеризуется двумя диффузными гало, типичными для спектров аморфных тетраэдрических полупроводников [10].

Представляло интерес провести наблюдение *in situ* при высоком давлении образования новых промежуточ-

ных кристаллических фаз и аморфизации сплавов при снятии давления, а также кристаллизации аморфного состояния.

1. Методика исследований

Аппарат высокого давления, использованный в данной работе, изготовлен в Институте геологии и геофизики СО РАН. Основным рабочим элементом в этом аппарате являются алмазные наковальни. В качестве поддержки применялась стальная прокладка. Источником рентгеновского излучения служила установка с вращающимся анодом RU-200 в режиме работы 50 kV, 70 mA. Работа проведена в схеме угловой дифракции с регистрацией дифракционного спектра позиционно-чувствительным детектором. Использовано монохроматизированное Mo-излучение. Величина давления оценивалась по смещению линии спектра люминесценции рубина с применением гелиево-кадмиевого лазера. Точность измерения давления составляла ± 0.2 ГПа. Методика эксперимента описана подробно в [11].

Образцы для исследования были приготовлены сплавлением чистых компонентов, для получения мелкозернистой исходной структуры сплавы подвергались термобарической обработке [9]. Исследованы сплавы эквиаомного состава и с содержанием сурьмы 60 at.%. Соединение CdSb в исходном состоянии было монокристаллическим, а для получения соединения ZnSb сплав гомогенизировался при температуре 350°C в течение 50 h.

2. Результаты и обсуждение

1) Система Cd–Sb. Образец эквиаомного состава в исходном состоянии соответствовал соединению CdSb с орторомбической структурой *oP16* и параметрами решетки $a = 6.471$, $b = 8.253$ и $c = 8.523 \text{ \AA}$ [2] (рис. 1, *a*). При повышении давления до 7 ГПа дифракционная картина образца существенно изменялась и принимала относительно простой вид (рис. 1, *b*). Сильные максимумы в спектре были проиндексированы как (001),

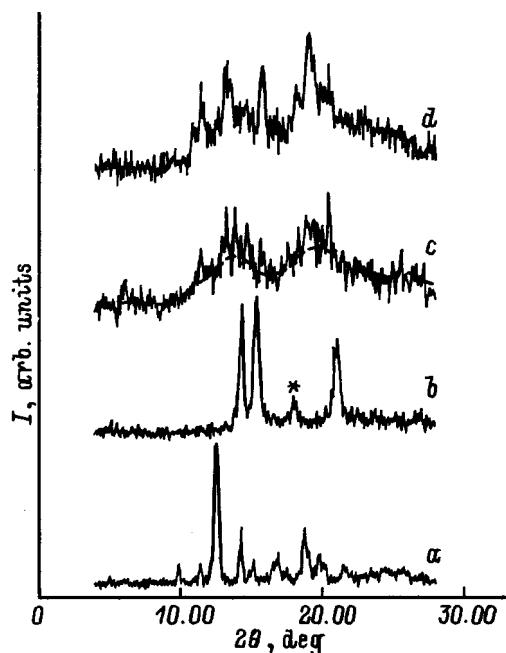


Рис. 1. Дифракционные спектры сплава $\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ при $P = 0$ (*a, c, d*) и 7.5 GPa (*b*). *a* — соединение CdSb , *b* — двухфазная смесь $\gamma + \text{Cd}$, звездочкой отмечена линия Cd , *c* — после разгрузки, аморфная фаза, *d* — через двое суток после разгрузки, соединение Cd_3Sb_2 .

(100) и (101) для простой гексагональной структуры с параметрами ячейки $a = 3.058(8) \text{ \AA}$, $c = 2.841(8) \text{ \AA}$ и $c/a = 0.929$. Эта структура соответствует закаленной под давлением [9], полученной в однофазном состоянии для сплава CdSb , а слабые дополнительные максимумы были интерпретированы как принадлежащие чистому кадмию. Расчет дифракционных данных по известным данным для Cd под давлением [3] соответствовал такому предположению.

При снятии давления полученное фазовое состояние образца сохранялось почти до атмосферного давления, затем происходило размытие дифракционной картины с образованием двух диффузных гало (рис. 1, *c*). После выдержки при нормальном давлении в течение двух суток образец закристаллизовался и соответствовал соединению Cd_4Sb_3 (рис. 1, *d*).

Сплав $\text{Cd}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$ в исходном состоянии имел фазовый состав $\text{CdSb} + \text{Sb}$. При воздействии давления свыше 7 GPa в сплаве образуется фаза с простой гексагональной структурой, как и в экваторном образце, в присутствии небольшого количества Sb . Можно предполагать, что состав фазы, образующийся в сплавах Cd-Sb при давлении около 7 GPa, отвечает содержанию сурьмы 55–57 at. %.

Для кристаллической структуры фазы высокого давления в сплаве $\text{Cd}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$ измерены зависимости параметров решетки, осевого отношения и объема от давления и построено уравнение состояния (рис. 2).

2) Система Zn-Sb . В экваторном сплаве ZnSb при повышении давления до 7 GPa соединение ZnSb

превращается аналогично соединению CdSb в новую промежуточную фазу и Zn (в небольшом количестве). При понижении давления обратного превращения не происходит до полного снятия давления, а сплав аморфизуется. Повторное повышение давления восстанавливает то же самое кристаллическое состояние образца: новая фаза + Zn (рис. 3, *d*).

Сплав состава $\text{Zn}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$ был взят для исследования после термобарической обработки и закалки [9] и имел аморфное состояние (рис. 4, *a*), которое устойчиво при нормальных условиях и сохраняется в течение нескольких лет. При повышении давления сплав кристаллизуется с образованием такой же фазы, как и для экваторного образца. Дифракционная картина наблюдаемой под давлением фазы отличается от полученной при закалке [9], возможно, из-за различия в температуре при барической обработке. Полученные дифракционные данные (рис. 4, *b*) были интерпретированы по аналогии с фазой высокого давления в системе Cd-Sb на основе

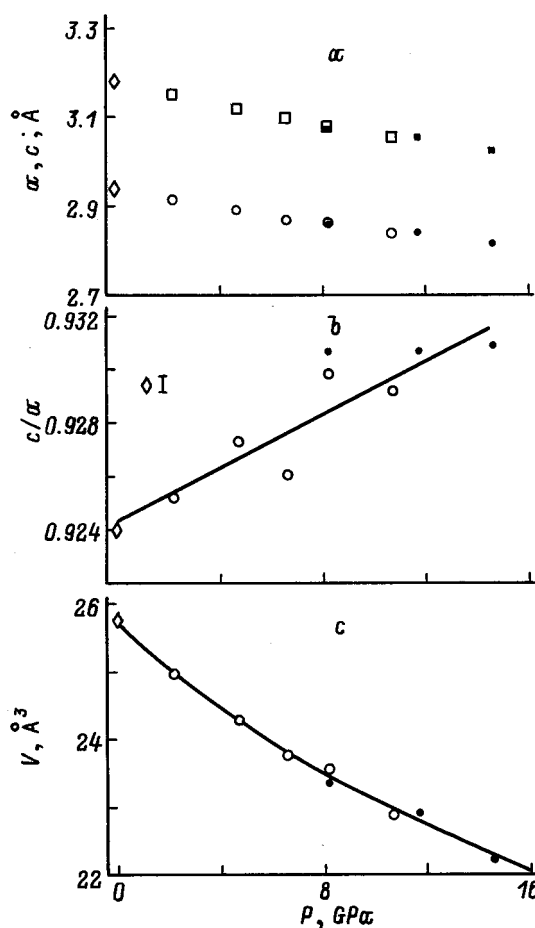


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической структуры сплава $\text{Cd}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$ от давления. Темные значки — нагрузка, светлые — разгрузка. I — данные при $P = 0$ из работы [9], *a, b* — периоды решетки и отношение c/a для простой гексагональной структуры; *c* — атомный объем, линия — аппроксимация по уравнению Мурнагана–Берча, $K_0 = 71.4 \text{ GPa}$, $K'_0 = 4.8$, $V_0 = 25.71 \text{ \AA}^3$, экспериментальное значение $V_0 = 25.77 \text{ \AA}^3$.

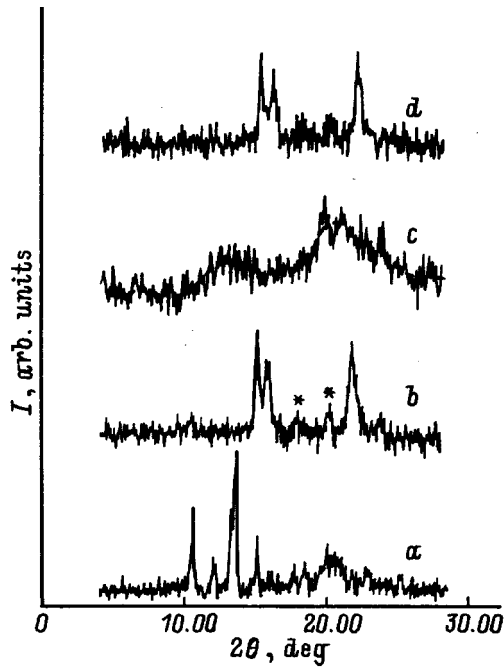


Рис. 3. Дифракционные спектры сплава $Zn_{0.5}Sb_{0.5}$ при $P = 0$ (*a, c*), 7.5 (*b*) и 10 GPa (*d*). *a* — соединение ZnSb, *b* — двухфазная смесь $\gamma + Zn$, звездочками отмечены линии Zn, *c* — после разгрузки, аморфная фаза, *d* — двухфазная смесь $\gamma + Zn$.

простой гексагональной структуры с параметрами ячейки $a = 3.025(8) \text{ \AA}$, $c = 2.740(8) \text{ \AA}$ и $c/a = 0.906$. При снятии давления аморфное состояние сплава восстанавливается, но присутствует также небольшое количество кристаллической сурьмы (рис. 4, *c*).

Таким образом, структурные исследования под давлением сплавов Cd-Sb и Zn-Sb показали, что существующие при нормальном давлении эквиатомные соединения неустойчивы под давлением и распадаются с образованием новой промежуточной фазы состава $\sim 60 \text{ at.\% Sb}$ и выделением избыточного по отношению к сурьме элемента. Полученные фазы имеют простую гексагональную структуру, характерную для ряда интерметаллических фаз при электронной концентрации 3.7–4 [12]. При снятии давления сплавы не возвращаются в равновесное кристаллическое состояние, а переходят в метастабильное состояние (аморфное или кристаллическое). Превращение сплавов Cd-Sb и Zn-Sb из аморфного в кристаллическое состояние является обратимым в процессе повышения и понижения давления, как это было обнаружено раньше для сплава $Al_{0.3}Ge_{0.7}$ [13].

На рис. 5 представлены атомные объемы фаз (объем ячейки, отнесенный к числу атомов в ячейке) в системах Cd-Sb и Zn-Sb. Существующие при нормальном давлении в этих системах соединения характеризуются полупроводниковым типом связи и имеют атомные объемы, превышающие линию аддитивного объема, рассчитанного для компонентов сплавов. Образующиеся под давлени-

ем фазы имеют структуры металлического типа, атомные объемы которых ложатся на линию аддитивного объема компонентов при соответствующем давлении, как это наблюдается для интерметаллических фаз, полученных под давлением в других бинарных системах [12].

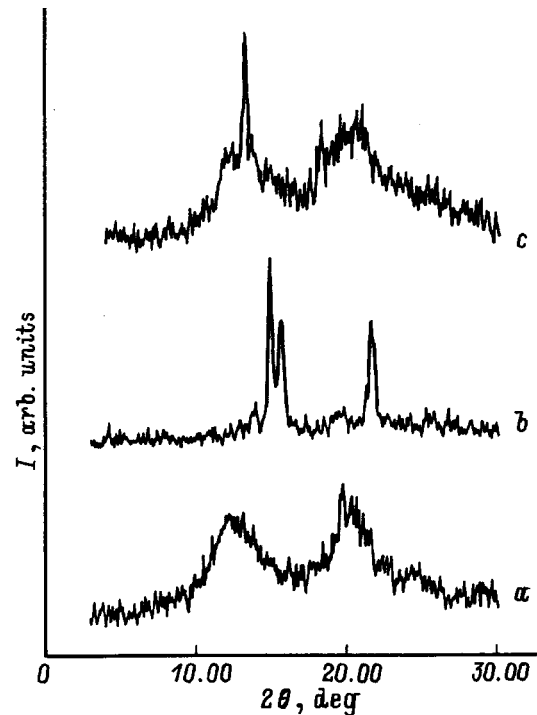


Рис. 4. Дифракционные спектры сплава $Zn_{0.4}Sb_{0.6}$ при $P = 0$ (*a, c*), 6.2 GPa (*b*). *a* — аморфная фаза + Sb, *b* — γ -фаза, *c* — после разгрузки, аморфная фаза + Sb.

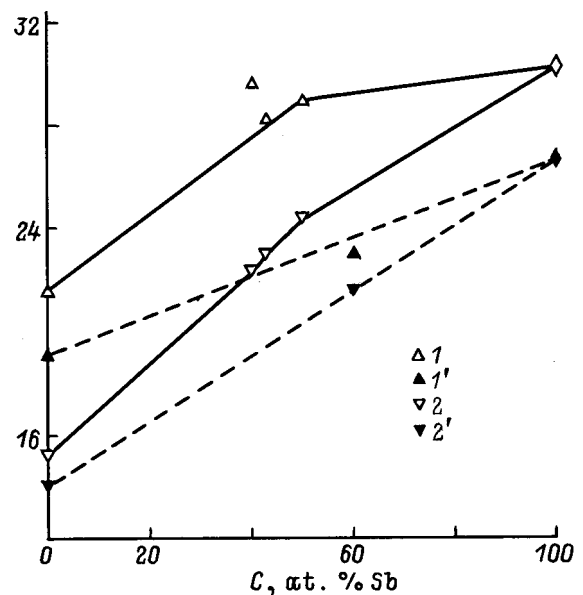


Рис. 5. Атомные объемы фаз в сплавах Cd-Sb (*1, 1'*) и Zn-Sb (*2, 2'*). P (GPa): *1, 2* — 0, *1', 2'* — 7. Данные для всех фаз при $P = 0$ [2], для Sb при $P = 7 \text{ GPa}$ [5].

Полученные результаты показывают деструкцию эквивалентных соединений ZnSb и CdSb при повышении давления в отличие от обычно наблюдаемого полиморфизма соединений. Показаны переход сплавов в аморфное состояние и обратимость перехода в процессе повышения и понижения давления.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда и правительства России (грант NKR300) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-01-01436).

Список литературы

- [1] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1962). 1488 с.
- [2] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. American Society for Metals. Metals Park, Ohio (1986). 3258 p.
- [3] O. Schulte. Thesis. University Paderborn (1994). 194 p.
- [4] K. Takemura. Phys. Rev. **B75**, 1807 (1995).
- [5] Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина. ЖЭТФ **20**, 274 (1965).
- [6] I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii. High Temp.–High Press. **6**, 241 (1974); **7**, 524 (1975).
- [7] I.L. Aptekar, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii. High Temp.–High Press. **9**, 641 (1977).
- [8] E.G. Ponyatovskii, I.T. Belash. High Temp.–High Press. **9**, 645 (1977).
- [9] И.Т. Белаш, В.Ф. Дегтярева, Е.Г. Понятовский, В.И. Рашупкин. ФТТ **29**, 6, 1028 (1987).
- [10] V.F. Degtyareva, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii. Phys. Stat. Sol. (a) **124**, 465 (1991).
- [11] V.F. Degtyareva, I.Bdikin, S. Khasanov. Solid State Commun. **99**, 907 (1996).
- [12] E.G. Ponyatovskii, V.F. Degtyareva. High Press. Res. **1**, 163 (1989).
- [13] V.F. Degtyareva, F. Porsch, E.G. Ponyatovskii, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. **B53**, 13, 8337 (1996).