03,11

Релаксационные эффекты в n-$CdAs_2$ при высоких давлениях

© Л.А. Сайпулаева[1], А.В. Тебеньков[2], Ш.Б. Абдулвагидов[1], А.Г. Алибеков[1], С.Ф. Маренкин[3]

[1] Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия
[2] Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
Екатеринбург, Россия
[3] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: l.saypulaeva@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 27 сентября 2025 г.
Принята к публикации 15 ноября 2025 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований барических зависимостей электро- и магнитосопротивления n-$CdAs_2$ при давлениях до 50 GPa и в магнитных полях до 1 T. Показано, что при увеличении давления формируются высокие значения отрицательного магнетосопротивления (до 8%). Исследованы релаксационные эффекты, обусловленные пластической деформацией материалов. В интервале давлений 25–35 GPa наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления, по-видимому, обусловленное протяженным, из-за метастабильных состояний, структурным фазовым переходом I-рода. Структурное превращение отражается и на электронной подсистеме, что приводит к нарастающим с магнитным поле минимумам на барических зависимостях магнетосопротивления.

Ключевые слова: электросопротивление, магнитосопротивление, магнитные поля, высокое давление.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62129.118-25

1. Введение

Исследование электросопротивления полупроводниковых соединений при высоких давлениях позволяет получить информацию, о возможных структурных полиморфных превращениях, что представляет интерес как фундаментальный, так и прикладной, в частности, при калибровке камер высокого давления. Следует учесть, что фазовый переход в полупроводниках происходит в некотором интервале давлений. Это обусловлено совокупностью разного рода неоднородностей, причем свойства полупроводников изменяются даже в том случае, когда давление неизменно, то есть наблюдается временная зависимость, например, электросопротивления от времени при некотором постоянно приложенном давлении. Ввиду этого, требуется некоторое время, чтобы кристаллическая структура пришла из неравновесной к равновесному состоянию. При неоднородной деформации, возникающей из-за негидростатичности или квазигидростатичности прилагаемого давления, существенно возрастает число точечных дефектов, дислокаций, примесей, особенно в барической области структурных переходов, поэтому необходимо достаточно длительное время, чтобы концентрация дефектов уменьшилась за счет аннигиляции междоузельного атома с вакансией, аннигиляции вакансий, снятия упругих напряжений, и др. процессов структурной релаксации.

Давление изменяет расстояние между атомами, их окружение, рождает новые носители и пр. По зависимостям электросопротивления от времени приложения постоянной нагрузки детально можно исследовать релаксационные процессы, протекающие при обработке давлением. Вблизи фазовых переходов времена релаксации электросопротивления резко возрастают, достигая от десятков секунд до десятков минут.

Резкое увеличение времени релаксации физических параметров свидетельствует о структурных и фазовых превращениях [1–3]. При этом как правило, динамика изменения электросопротивления после приложения давления описывается экспоненциальной зависимостью, что позволяет легко рассчитывать время релаксации электросопротивления.

Известно, что при критическом давлении, то есть давлении близком к давлению, индуцирующему фазовый переход, наблюдается критическое замедление структурной релаксации, вследствие чего время релаксации резко возрастает, а непосредственно во время фазовых переходов кинетика электросопротивления перестает описываться экспонентой [4–6].

Так оказалось, что для исследования релаксационных явлений в полупроводнике, как в области структурных фазовых переходов, так и за их пределами, то есть в области метастабильного структурного и высокодефектного состояния, наилучшим объектом оказался монокристаллический n-$CdAs_2$. $CdAs_2$ — полупроводник с умеренной шириной запрещенной зоны — отличается высокой анизотропией оптических (особенно интересно двойное лучепреломление в инфракрасной области), электрических и термоэлектрических свойств. Недавно было сообщено о нем как о перспективном кандидате

для демонстрации новых топологических свойств, защищенных структурной хиральностью системы, и как о базовом материале для инновационных спинтронных и оптических устройств, использующих квантованные хиральные заряды и отрицательное продольное магнитосопротивление [7,8]. Немаловажно, что как поли-, так и моно-кристаллические фазы хорошо исследованы, что позволяет определенно сопоставить обнаруживаемые релаксационные эффекты со структурными переходами и сопутствующими метастабильными и дефектными состояниями [9–11]. Диаграмма состояния системы Cd–As была тщательно изучена [12–15]. Изучение этой системы была начата С.Ф. Жемчужным [12], который показал, что в системе существуют два стабильных конгруэнтно плавящихся соединения Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Истинная равновесная диаграмма состояния системы, определенная в результате тщательного исследования с учетом различий между всеми предыдущими исследованиями, представленная X. Окамото в 1992 г. [13], выявила два стабильных конгруэнтно плавящихся соединения: Cd_3As_2 с точкой плавления 994 K) и $CdAs_2$ с точкой плавления 894 K. Однако, кристаллизация последнего может быть подавлена, что приводит к метастабильным состояниям [13]. Ввиду изложенного выше, настоящая работа посвящена изучению барических зависимостей электросопротивления и релаксационных явлений n-$CdAs_2$ в условиях воздействия высоких давлений (до 50 GPa) и магнитных полей (до 1 T).

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы диарсенида кадмия были получены методом направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена [16]. Влияние высокого давления на электрофизические свойства композитов исследовали в камере высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа „закругленный конус–плоскость“. Схематическое изображение КВД в разрезе на рис. 1.

Принцип создания давлений до 50 GPa, технические характеристики и градуировка КВД описаны в деталях в [17–19]. Используемое оборудование позволяет измерять электрические характеристики материала непосредственно в процессе деформаций при приложении высоких давлений. В связи с особенностями КВД минимальное давление, при котором возможно измерение электрофизических характеристик сжимаемых образцов, не может быть меньше 15 GPa. Кроме того, известно, что при смене (возрастании или снижении) давления, требуется некоторое время для установления, не меняющегося во времени значения электросопротивления. Толщина образцов при сжатии составляла $\sim 15\,\mu$m, диаметр образца в КВД около $\sim 200\,\mu$m.

Для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов, при некоторых фиксированных значениях приложенной нагрузки (при увеличении и последующем уменьшении

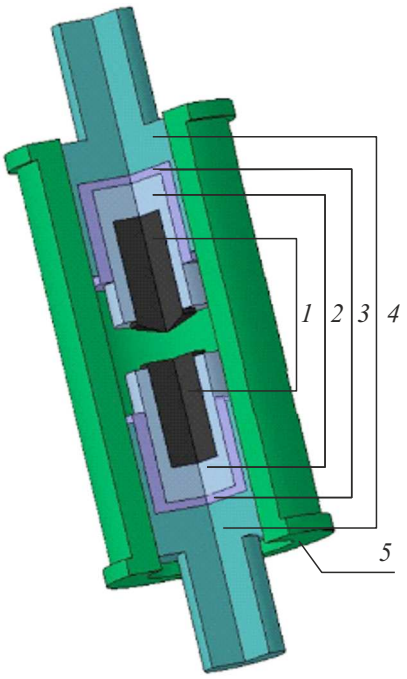


Рис. 1. Схематическое изображение камеры высокого давления в разрезе: *1* — наковальни, *2* — обоймы, *3* — изолятор, *4* — вкладыши, *5* — цилиндр.

давления) измерялись зависимости электросопротивления R от времени воздействия нагрузки τ, анализируя поведение зависимостей $R(\tau)$. При этом проводили также оценку величины относительного изменения электросопротивления, при каждом значении давления из исследуемого диапазона (при приложении новой нагрузки), следующим образом.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(\tau_{\text{rel}}) - R(\tau_0)}{R(\tau_0)}, \tag{1}$$

где $\tau_0 = 0$ — момент времени непосредственного приложения новой нагрузки на образец, τ_{rel} — время, в течение которого устанавливается постоянное значение электросопротивления после приложения новой фиксированной нагрузки.

При измерении магнетосопротивления камеру высокого давления помещали в панцирный электромагнит, создававший поперечное магнитное поле от 0 и до 1 Tl при каждом фиксированном значении давления относительное магнитосопротивление MR в % оценивали по формуле

$$MR = 100\,\% \cdot \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \tag{2}$$

где $R(B)$ — электросопротивление в поперечном магнитном поле с индукцией B, $R(0)$ — электросопротивление в отсутствии магнитного поля.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты измерения барической зависимости электросопротивления $R(P)$ n-$CdAs_2$ при комнатной температуре до 50 GPa. Были проведены по несколько циклов компрессии-декомпрессии давления. На графике показаны два полных цикла увеличения и снижения давления, приложенного к одному и тому же образцу. Циклование давления и отслеживание обратимости наблюдаемых изменений, показывало, что всегда присутствует некоторый гистерезис между значениями электросопротивления при увеличении и снижении давления. Гистерезис обусловлен изменением объема образца в процессах компрессии и декомпрессии. Второй и последующие циклы имеют минимальную ширину петли гистерезиса и не меняются с ростом количества циклов.

Из графика $R(P)$ видно, что для первого увеличения давления, можно выделить три участка, в которых наблюдаются монотонные зависимости, близкие к линейной: 16–28, 30–38 и 42–50 GPa.

Кривая, соответствующая снижению давления, также разбивается на три линейных участка, но уже с другими границами: 16–22, 22–38 и 38–50 GPa. Подобный гистерезис по давлению наблюдается во многих соединениях и связан, вероятно, с существованием метастабильных состояний при декомпрессии. Ветвь повторного нагружения качественно повторяет график первого нагружения, за исключением небольшого смещения давлений, соответствующих границам линейных участков. В диапазоне давлений от 16 до 50 GPa n-$CdAs_2$ испытывает два структурных изменения, полностью обратимых и воспроизводимых при последующих бароциклированиях.

Зависимости электросопротивления от времени $R(\tau)$ при фиксированном давлении хорошо аппроксимируются одной (при $\tau_1 = \tau_2$) или двойной экспонентами:

$$R(\tau) = A_1 e^{-\tau/\tau_1} + A_2 e^{-\tau/\tau_2}, \qquad (2)$$

где τ — время, прошедшее после изменения внешнего давления, τ_1 и τ_2 — времена релаксации проводимости [5]. Меньшее время $\tau_{\min} = Min\{\tau_1, \tau_2\}$ соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей и ширины запрещенной зоны вследствие изменения расстояний между атомами и изменением энергии носителей. Большее время $\tau_{\max} = Max\{\tau_1, \tau_2\}$ характеризует процессы, обусловленные релаксацией структурных дефектов в кристаллической решетке. Кроме того, хотя наиболее адекватной является аппроксимация (2), проводится также аппроксимация и одиночной экспонентой:

$$(\tau) = Ae^{-\tau/\tau_{\text{med}}}. \qquad (3)$$

В выражении (3) τ_{med} — т. н. „среднее“ время релаксации, в общем случае совпадающее с τ_1 и τ_2 в выражении (2) при $\tau_1 = \tau_2$ и отличное и от τ_1 и от τ_2 при $\tau_1 \neq \tau_2$. Проведенная оценка среднего времени релаксации τ_{med} по Выр. (3) дает возможность определить преимущественные процессы в материале: если оно близко к $\tau_{\min}$, преобладают процессы, связанные с изменением параметров носителей, если τ_{med} близко к $\tau_{\max}$, преобладают процессы, связанные с релаксацией структуры кристаллической решетки (в условиях воздействия высокого давления). Полученная зависимость $R(\tau)$ для n-$CdAs_2$ при давлении 44 GPa представлена на рис. 3.

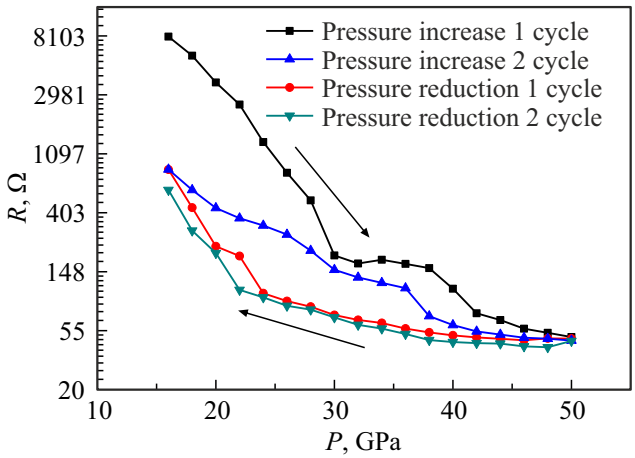


Рис. 2. Электросопротивление n-$CdAs_2$ в зависимости от давления.

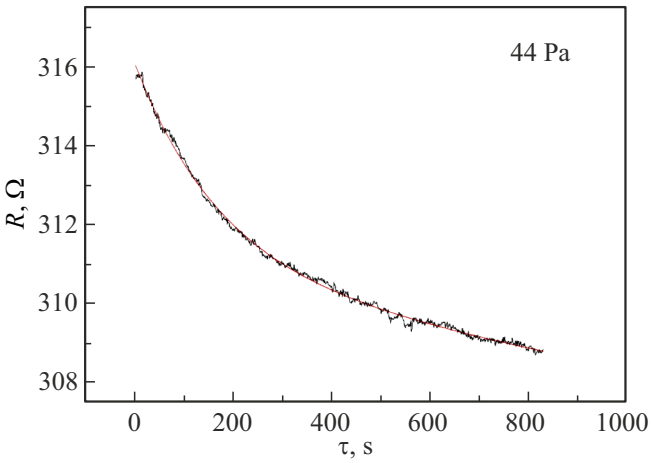


Рис. 3. Зависимость $R(\tau)$ при давлении 44 GPa для n-$CdAs_2$.

Данная зависимость $R(\tau)$ прекрасно описывается Выр. (2). Аналогично были аппроксимированы временные зависимости электросопротивления для всех давлений. Зависимость τ_1 первого времени релаксации электросопротивления от давления $\tau_1(P)$ представлена на рис. 4. Показаны зависимости для двух циклов увеличения давления. Наибольшие времена релаксации $\tau_{\max}$ электросопротивления зафиксированы в области давлений 22–30 GPa характерной для структурного превращения в диарсениде кадмия (рис. 4).

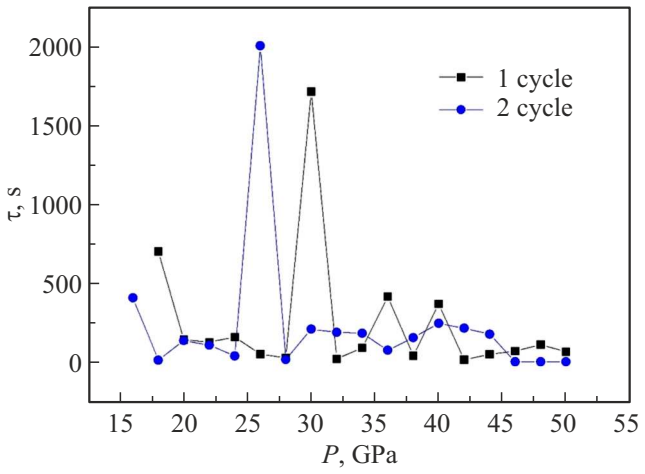


Рис. 4. Зависимость времени релаксации электросопротивления от давления $\tau(P)$ для двух циклов нагружения образца n-$CdAs_2$.

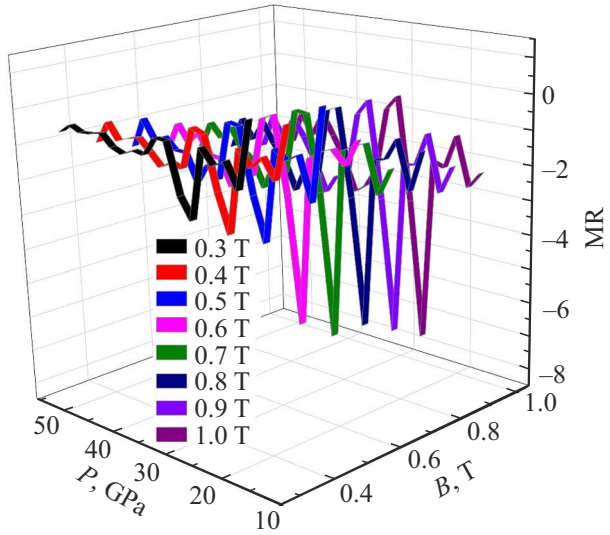


Рис. 5. Барические зависимости магнетосопротивления n-$CdAs_2$.

При первом цикле увеличения давления можно выделить два пика времени релаксации τ_1. Первый пик соответствует давлению 30 GPa, время релаксации при этом увеличивается примерно на порядок в сравнении с временами до 28 GPa и достигает 1800 с. Пик довольно узкий, уже при 32 GPa наблюдается резкое падение времени релаксации до начальных значений. Второй пик возникает при давлениях 36–40 GPa. Он уже не такой интенсивный и узкий как первый, время релаксации возрастает только в 2–3 раза по сравнению с исходным. На втором цикле увеличения давления первый пик сохраняется и смещается в область низких давлений до значений 26 GPa. А вот область, соответствующая второму пику, не так ярко выражена, как при первом нагружении. Диапазон давлений второго пика можно обозначить от 36 до 46 GPa.

Для второго времени релаксации электросопротивления τ_2, соответствующего более медленным процессам, общая зависимость сохраняется такая же, как для τ_1. При давлениях 30–32 и 40–42 GPa аппроксимация не дает удовлетворительных результатов для определения величины τ_2.

С ростом давления $CdAs_2$ характеризуется проявлением отрицательных значений магнетосопротивления (MR). В интервале давлений $P = 24$–27 GPa и при $P = 34$–40 GPa характерно наличие двух локальных экстремумов на кривых $MR(P)$. В барическом интервале (24–27) GPa и при (34–40) GPa в $CdAs_2$ наблюдаются высокие значения MR, соответственно до 8% и 4% в поле 1 T. При дальнейшем увеличении давления, после области глобального экстремума на кривой $MR(P)$, магнитосопротивление остается отрицательным вплоть до 50 GPa.

Уменьшение электросопротивления с увеличением индукции магнитного поля наблюдали и при исследовании электрических свойств $CdAs_2$ при давлениях до 9 GPa [20] и примерно при 5.5 GPa в $CdAs_2$ наблюдали проявления фазового перехода.

4. Выводы

Исследование релаксационных эффектов при бароциклировании электросопротивления n-$CdAs_2$ в интервале давлений до 50 GPa обнаружило падение величины электросопротивления во втором цикле приложения–снятия давления более чем на порядок, при более четком проявлении аномалий, приписываемых двум структурным фазовым переходам при 20 и 36 GPa, и участка метастабильности между этими переходами.

Исследование релаксационных эффектов при бароциклировании электросопротивления n-$CdAs_2$ в интервале давлений до 50 GPa обнаружило падение величины электросопротивления во втором цикле приложения-снятия давления более чем на порядок, при более четком проявлении аномалий, приписываемых двум структурным фазовым переходам при 20 и 36 GPa, и участка метастабильности между этими переходами.

Анализ барических зависимостей времен релаксаций электросопротивления n-$CdAs_2$ позволил выделить две области давлений, соответствующие двум структурным фазовым переходам в областях 16–28 и 34–38 GPa, соответственно, и область между этими фазовыми переходами, соответствующую метастабильному состоянию двух структурных модификаций. В области структурных фазовых переходов время релаксации электросопротивления резко, более чем на порядок, возрастает, что согласуется с теорией струтурных фазовых переходов и, тем самым, дополнительно к нашим предыдущим исследованиям подтверждает, что в n-$CdAs_2$ происходят два структурных перехода в областях 16–28 и 34–38 GPa.

Эти структурные переходы повторяются и при повторном бароциклировании, а, следовательно, являются воспроизводимыми и обратимыми, и, следовательно, не связаны с качеством, то есть с компактированием образца при высоких давлениях.

В области давлений 16–28 GPa обнаруживается отрицательное магнитосопротивление, которое возрастает с 2 % при 0.4 T до рекордного для n-$CdAs_2$ значения 8 % при 1 T.

Финансирование работы

Исследование частично поддержано Государственным заданием ИОНХ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.R. Collins. Phys. Rev. Lett. American Physical Society **30**, *17*, 781 (1973).
[2] S. Kazlauskas. Electrochim. Acta. **134**, 176 (2014).
[3] I. Hatta. J. Phys. Soc. Japan. **28**, *5*, 1266 (1970).
[4] T. Hashimoto, K. Nishimura, Y. Takeuchi. J. Phys. Soc. Japan. **45**, *4*, 1127 (1978).
[5] T. Mohri, M. Ohno. Philos. Mag. **83**, *3*, 315 (2003).
[6] N. Wakabayashi. Phys. Rev. B **33**, *9*, 6441 (1986).
[7] F. Mazzola, Y. Zhang, N. Olszowska, M. Rosmus, G. D'Olimpio, M.C. Istrate, A. Politano. J. Phys. Chem. Lett. **14**, 3120 (2023).
[8] Y. Zhang, G. D'Olimpio, F. Bondino, S. Nappini, M.C. Istrate, R. Sankar, A. Politano. Appl. Sur. Sci. **625**, 157132 (2023).
[9] L.A. Saypulaeva, Sh.B. Abdulvagidov, A.V. Tebenkov, S.F. Marenkin. High Pressure Research, in print (2025).
[10] B. Shipilo, E.M. Plyshevskiy, I.M. Belsky. Physics of gas and solid-Phase pressures (Nauka, Moscow, 1978).
[11] J.B. Clark, C.W.F.T. Pistorius. High Temp. High Press. **5**, 319 (1973).
[12] S.F. Zemczuzny. Int. Z. Metallogr. **4**, 228 (1913).
[13] H. Okamoto. JPE **13**, 147 (1992).
[14] S.F. Marenkin, V.M. Trukhan. Fosfidy, arsenidy tsinka i kadmiya (Zinc and Cadmium Phosphides and Arsenides) (Nauchno-Prakticheskii Tsentr Natsional'noi Akad. Nauk Belarusi, Minsk, 2010) (in Russian).
[15] O. Kidari, P. Chartrand. Metall Mater Trans B **54**, 2793 (2023).
[16] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов. Неорган. Материалы **33**, *12*, 1439 (1997).
[17] D.L. Decker. J. Appl. Phys. **42**, *8*, 3239 (1971).
[18] А.Н. Бабушкин. Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20–50 GPa. Уральский государственный университет им. А.М. Горького (1992).
[19] A. Onodera, N. Kawai, K. Ishizaki, I.L. Spain. Solid State Commun. **14**, *9*, 803 (1974).
[20] A.Y. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin. High Pressure Research **22**, 181 (2002).

Редактор Т.Н. Василевская