

03.07.15

Электро- и магнитосопротивления p - ZnAs_2 при давлениях до 50 GPa

© Л.А. Сайпулаева¹, А.В. Тебеньков², Ш.Б. Абдулвагидов¹, З.Ш. Пирмагомедов¹, С.Ф. Маренкин³

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: luizasa11@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 мая 2026 г.

В окончательной редакции 12 мая 2026 г.

Принята к публикации 15 мая 2026 г.

Представлены измерения электросопротивления и магнитосопротивления диарсенида цинка p - ZnAs_2 при давлениях до 50 GPa, которые свидетельствуют о существовании по крайней мере двух фазовых переходов: структурных либо металл–полупроводник. Барические зависимости электросопротивления в 2-х циклах приложения и отпуска давления обнаруживают сложное поведение, обусловленное по крайней мере 2-мя структурными фазовыми переходами. В 1-м цикле приложения давления четко выявляется только структурный переход при 38 GPa, а во 2-м четко формируется и структурный переход при 28 GPa. В поле 1 Т отрицательное магнитосопротивление при этих переходах достигает 9 % при 28 GPa и 11 % при 38 GPa. Эти результаты объясняются увеличением перекрытия орбиталей в цепочках $-\text{Zn}-\text{As}-$ и $-\text{As}-\text{As}-$ под давлением, приводящим к делокализации валентных электронов.

Ключевые слова: высокие давления, удельное сопротивление, коэффициент Холла, магнитосопротивление, фазовый переход, диарсенид цинка.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63441.9804

1. Введение

ZnAs_2 относится к полупроводниковым соединениям группы $A^{II}B^V$, основная особенность которых — значительная анизотропия физических свойств, обусловленная присущей им кристаллической структурой и вытекающей из нее природой химической связи ионов в элементарной ячейке [1]. Фазовая диаграмма $\text{Zn}-\text{As}$ показывает, что цинк образует два соединения с мышьяком: Zn_3As_2 и ZnAs_2 . Первое из них имеет тетрагональную элементарную ячейку типа Zn_3P_2 [2] с двумя полиморфными переходами, исследованными в [3]. Первый из этих переходов, $\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightarrow \alpha'\text{-Zn}_3\text{As}_2$, происходит примерно при 457 К; второй, $\alpha'\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightarrow \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$, при 945 К. ZnAs_2 имеет моноклинную элементарную ячейку, аналогичную ZnP_2 [4].

Соединение ZnAs_2 представляет собой полупроводник p -типа с концентрацией дырок $p \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Ширина запрещенной зоны, полученная по данным удельного сопротивления, составляет 1.2 eV, а по оптическим данным — 0.92 eV [5].

ZnAs_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c = (C_{2h}^5)$; элементарная ячейка с постоянными $a = 9.277 \text{ \AA}$, $b = 7.691 \text{ \AA}$, $c = 8.010 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 28'$ содержит восемь формульных единиц ZnAs_2 . Ввиду того, что в кристалле диарсенида цинка мышьяка в 2 раза больше цинка, кроме связей $\text{Zn}-\text{As}$, имеются взаимосвязи $\text{As}-\text{As}$, которые образуют протяженные линейные структуры вдоль оси c , похожие

на зигзагообразные цепочки. Эти цепочки влекут за собой сильную анизотропию электрических, оптических и механических свойств. Однако нелинейность кристалла обусловлена не только зигзагообразными связями между атомами мышьяка, но и искажением структуры из-за неэквивалентного расположения двух атомов цинка и четырех атомов мышьяка. Образование анион-анионных связей $\text{As}-\text{As}$ и катион-анионных связей $\text{Zn}-\text{As}$ говорит о принадлежности кристалла к полианионным полупроводникам по классификации Мозера–Пирсона. Кристаллы ZnAs_2 имеют характерные кристаллографические плоскости сколов: (110) и (100). Такая особенность объясняется минимальной поверхностной энергией этих плоскостей. Кристаллическая структура представлена на рис. 1.

Электрофизические свойства ZnAs_2 в различных кристаллографических направлениях в интервале температур 77–600 К были исследованы в работах [6–8]. Измерения проводились на кристаллах, выращенных методом Чохральского; лучшие из них имели при 300 К концентрацию дырок $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $\mu = 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Образцы вырезались в направлениях a' , b , c (b и c — главные кристаллографические направления, а направление a' перпендикулярно b и c и составляет с осью a кристалла угол $12^\circ 28'$), то есть $\beta - 90^\circ$.

Проведенные исследования выявили значительную анизотропию свойств ZnAs_2 . Отношение компонент тензора удельного сопротивления при 300 К:

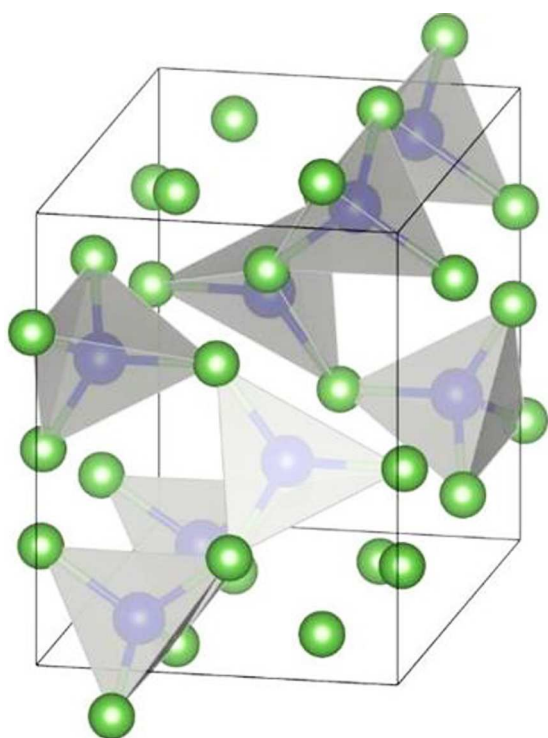


Рис. 1. Кристаллическая структура ZnAs_2 ; синие — атомы цинка, зеленые — мышьяка.

$\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 8:2:1$. При понижении температуры анизотропия увеличивается, и при 80 K $\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 1000:1:1$. Исследования эффекта Холла, выполненные при различной ориентации магнитного поля, показали анизотропию коэффициента Холла.

В работах [9–14] исследовались фазовые равновесия в системе Zn–As при высоких давлениях. В работе [9] показано, что при высоких давлениях и температурах ZnAs_2 распадается на As и ZnAs — фазы высокого давления орторомбической структуры. Для ZnAs [14] найдено две модификации: α и β — фазы высокого давления и низкой температуры; β и α — фазы высокого давления и высокой температуры. В [10,13] также показано, что при давлениях, больших 5 GPa, ZnAs_2 может распадаться на систему $\text{Zn}_3\text{As}_2 + \text{As}$. В барических зависимостях удельного сопротивления и эффекта Холла на монокристаллах $p\text{-ZnAs}_2$, при комнатных температурах до давлений 10 GPa, полиморфных превращений обнаружено не было [15], поэтому представляет интерес исследование транспортных свойств ZnAs_2 при давлениях, более высоких, чем 10 GPa.

2. Методика и техника эксперимента

Измерения проводились на порошках, полученных из монокристаллов, выращенных в Институте общей и неорганической химии [16]. Эксперименты по влиянию высоких давлений на транспортные электрические свойства ZnAs_2 проводили на алмазных наковальнях типа

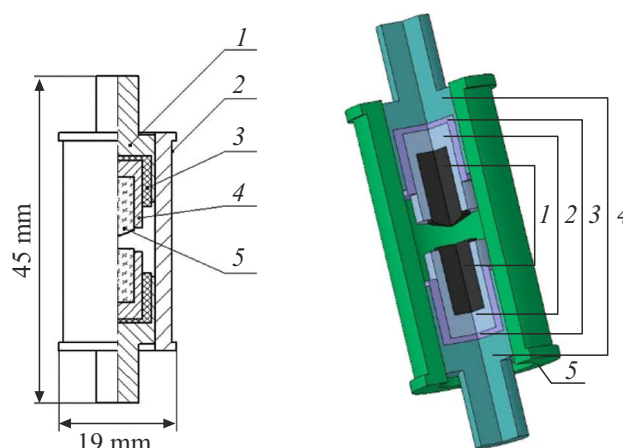


Рис. 2. Чертеж ячейки и схематическое изображение устройства камеры: 1 — направляющие наковален, 2 — внешняя обойма, 3 — изолирующая вставка из текстолита, 4 — обойма наковальни, 5 — алмазная наковальня.

закругленный конус — плоскость [17,18], изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов типа „карбонадо“. Схема ячейки высокого давления изображена на рис. 2.

Такие наковальни хорошо проводят электрический ток, что позволяет измерять барические и температурные зависимости сопротивления образца, помещенного между наковальнями, используемыми в качестве контактов. Данная методика дает возможность циклически изменять давление, приложенное к образцу. Это позволяет не только изучать изменения проводимости при изменении давления, но и анализировать возможные изменения в структуре образца по необратимым изменениям электрических свойств (предыстории образца). Измерения проводили в интервале температур 77–400 K.

Приложенное давление $P = AF/(\pi r^2)$, где F — приложенная сила, r — радиус контакта, A — эмпирический множитель, в нашем случае $A = 1.51$. Этот метод расчета давления проверен на значительной группе различных материалов в широком термическом и барическом интервале. Детали методики см. в [18].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Электросопротивление

Барическая зависимость электросопротивления ZnAs_2 для двух циклов представлена на рис. 3. На первом цикле нагружения достаточно явно можно выделить два значения давления, в которых меняется угол наклона барической зависимости — 22 и 32 GPa. На вставку рис. 3 вынесена часть графика для лучшей визуализации смены наклона барической зависимости при 32 GPa. При снятии давления на первом цикле существует некоторый гистерезис по значениям сопротивления. Однако смену

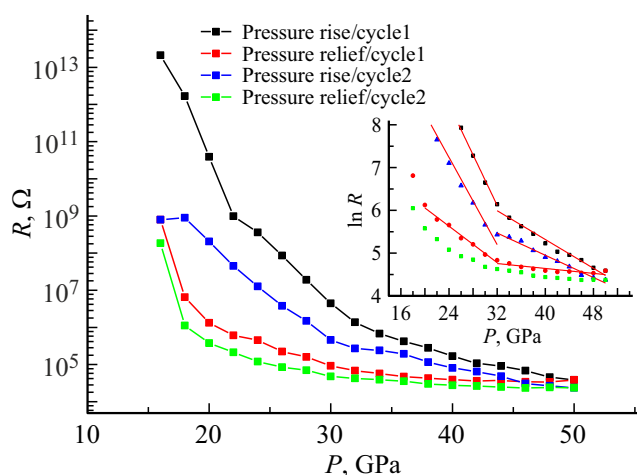


Рис. 3. Зависимость электросопротивления ZnAs_2 от давления.

угла наклона барической зависимости можно наблюдать при том же давлении 32 GPa, что и при увеличении давления. Второй цикл увеличения и снятия давления демонстрирует качественно похожую зависимость сопротивления от давления. Точка излома, наблюдаемая при 22 GPa на первом цикле, смещается до 18 GPa и сохраняет свое положение, но перестает быть столь выраженной. Интересной особенностью является то, что точка изменения угла наклона зависимости сопротивления от давления не меняется по давлению и соответствует 32 GPa как при нагрузке, так и при разгрузке на обоих циклах.

Барические зависимости сопротивления являются признаком, по крайней мере, металлорезистивного фазового перехода, а возможно, и происходящего одновременно структурного либо несоразмерного структурного фазового перехода, которым сопровождаются резистивные изменения. Такие явления присущи соединениям переходных элементов, в особенности их двойным и тройным оксидам. Широко известными в последние десятилетия двойными и тройными оксидами переходных элементов являются недопированные и допированные манганиты, например, SmMnO_3 и $\text{Sm}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ соответственно. Причем при допировании SmMnO_3 до значения $x = 0.5$ возникает дырочная электропроводность в соединениях $\text{Sm}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [19]. Характерная для этих соединений взаимосвязь электронной, магнитной и фононной подсистем приводит к тому, что делокализация электронов, т.е. увеличение их кинетической энергии, делает также выгодным и некоторое сужение межатомных расстояний — стрикцию элементарной ячейки. Эта стрикция сохраняется и при снятии давления, из-за чего по мере увеличения количества бароциклов кристалл становится совершеннее, немного меньше по объему, а сопротивление постепенно понижается. Кроме того, с бароциклированием вид зависимости от давления становится более монотонным и регулярным. Однако

нам кажется, что это артефакт, связанный с тем, что меньшие сопротивления измерять легче из-за понижения доли электрических шумов в измерительном тракте. Действительно, как видно из рис. 3, сопротивление во 2-м бароцикле понижается на 4 порядка по сравнению с 1-м. Совершенно очевидно, что при внесении во внешнее магнитное поле в такой системе должен наблюдаться некоторый магниторезистивный эффект, то есть понижение электросопротивления с магнитным полем. Однако, как видно из рис. 4 и 5, магниторезистивный эффект в диарсениде цинка скромнее (не более 0.16) на фоне колоссального (10^3 – 10^7) в манганитах, представителях комплексных оксидов переходных элементов. Такое различие связано с тем, что как атомы, так и ионы цинка (электронная конфигурация Zn: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$; степени окисления Zn: +2) и мышьяка (электронная конфигурация As: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$; степени окисления As: –3, +3, +5) не имеют магнитного момента, т.к. их d-орбиталь целиком заполнена, в отличие от марганца (электронная конфигурация Mn: $[\text{Ar}]3d^54s^2$; степени окисления Mn: 0; +1; +2; +3; +4; +6; +7) — главного функционального катиона в манганитах, в котором d-орбиталь заполнена наполовину и менее в зависимости от (степени окисления) валентности атома марганца. Таким образом, очевидно, что многообразие физико-химических свойств, т.е. фазовых диаграмм моно-, ди-, три-арсенидов, обязано электронной конфигурации мышьяка, проявляющего не только металлические свойства при степени окисления +3 и +5, но и неметаллические при степени окисления –3. Кроме того, сочетание изотропной или сферически симметричной связи между атомами посредством As^4s^2 -уровней и направленных посредством As^4p^3 -уровней позволяет под воздействием давления получать вереницу незначительно отличающихся кристаллических состояний моно-, ди-, три-арсенидов со все более увеличивающейся плотностью и, соответственно, электропроводностью. По нашему мнению, число кристаллических модификаций в арсенидах может быть очень большим, больше, чем у воды и у алмаза.

Причем, учитывая, что ионы, составляющие арсениды, имеют замкнутую $3d^{10}$ -подоболочку, в силу факта своей замкнутости устойчивую к чудовищным давлениям, информативные барические исследования в них возможно проводить даже при давлениях, при которых другие вещества, например, алмаз, „умиротворяются“, то есть не проявляют каких бы то ни было трансформаций. Так, как видно из рис. 3, после уже двух прогонов давления туда и обратно до 50 GPa достигнут промежуточный остров стабильности электросопротивления исследованного диарсенида (зеленый график рис. 3 на участке 40–50 GPa). Это значит, что для дальнейшего понижения электросопротивления необходимо приложить давления большие, чем 50 GPa. А то, что экспоненциально подобное падение электросопротивления обусловлено несколькими последовательными структурными фазовыми переходами, подтверждается наблюдениями колоссального магнитосопротивления при 20, 30 и 40 GPa на

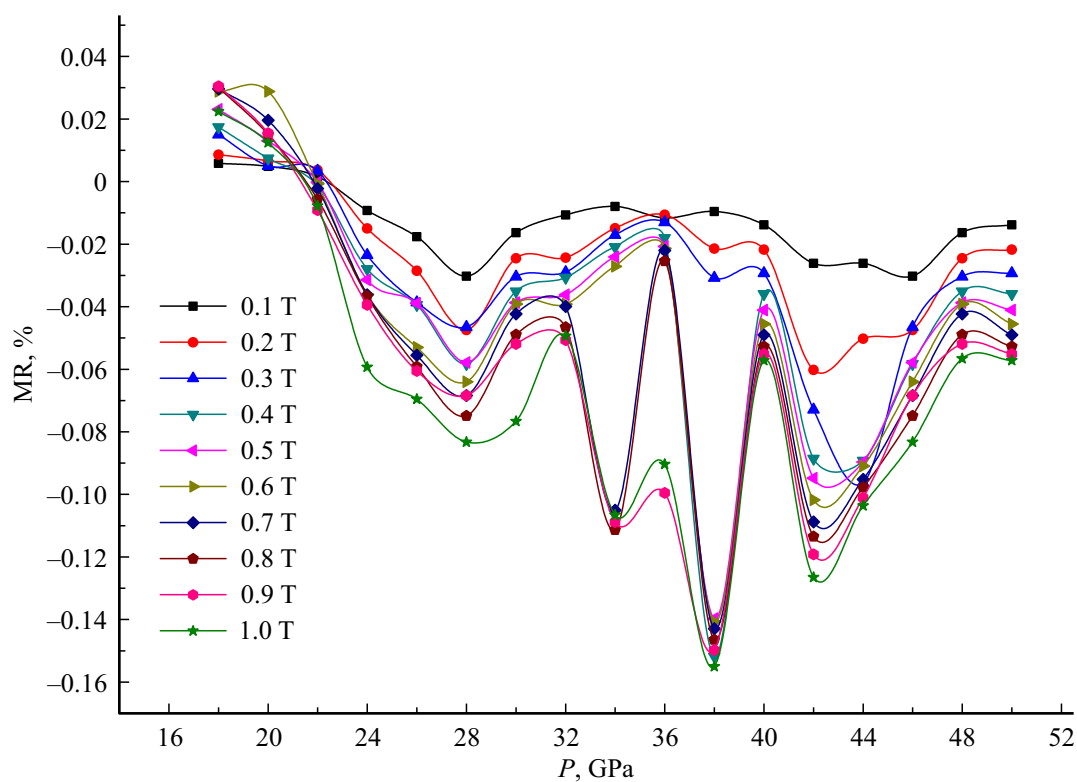


Рис. 4. Зависимость магнитосопротивления ZnAs_2 от давления, $\text{MR}(P)$, при различных магнитных полях, 1-й цикл увеличения давления.

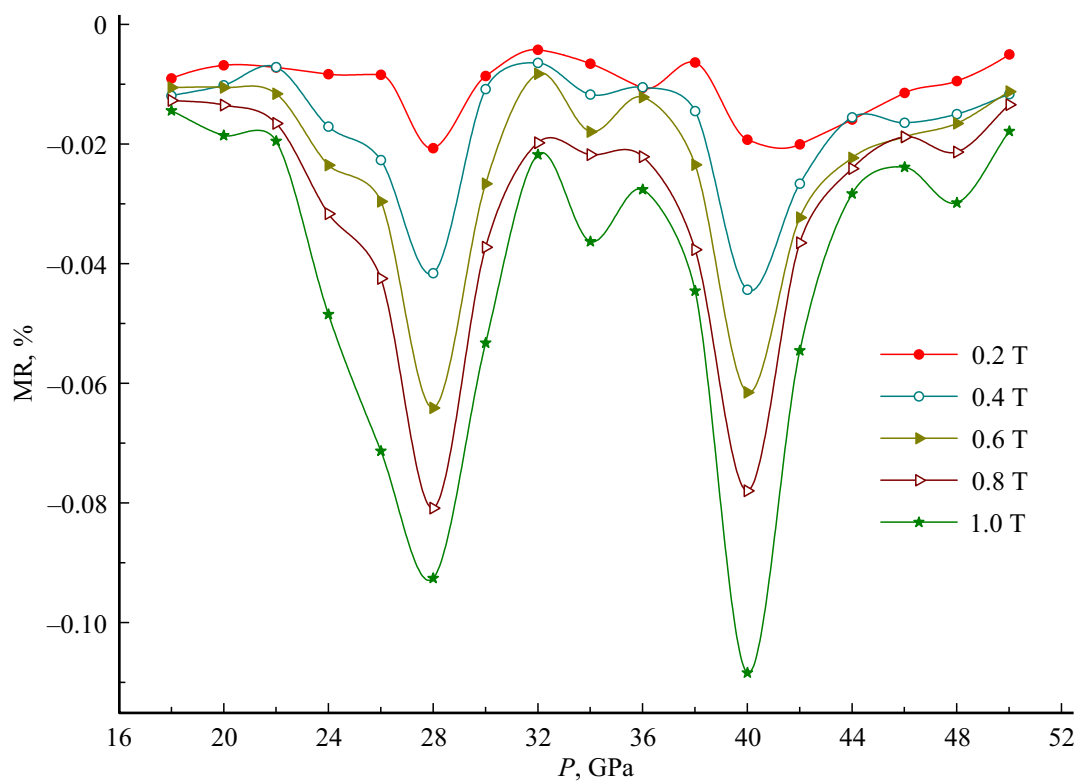


Рис. 5. Зависимость магнитосопротивления ZnAs_2 от давления, $\text{MR}(P)$, во 2-м цикле увеличения давления.

рис. 4 и 5: известно, что экстремум магнитосопротивления соответствует фазовому переходу I или II рода из высокоомной в низкоомную фазу с понижением температуры либо, как в нашем случае, с компрессией давления.

Происходящие структурные переходы либо улучшение качества диарсенида цинка проявляется в изменении темпа снижения электросопротивления с давлением. Особенно ярко это проявляется на „свежем“ образце, т.е. при 1-м бароциклировании (рис. 3), в котором выделяются два значения давления: 22 и 32 ГПа, выше которых меняется угол наклона барической зависимости. На вставку рис. 3 вынесена часть графика для лучшей визуализации смены наклона барической зависимости при 32 ГПа. Необходимо отметить, что смена угла наклона барической зависимости наблюдается при одних и тех же вышеотмеченных давлениях, что свидетельствует в пользу II рода фазовых переходов: если бы переходы были I рода, то имел бы место значительный гистерезис.

Второй цикл увеличения и снятия давления демонстрирует качественно похожую зависимость сопротивления от давления. Точка излома, наблюдаемая в первом цикле при 22 ГПа, смещается в сторону более низких давлений до 18 ГПа и сохраняет свое положение, но перестает быть столь выраженной. Интересно то, что точка изменения угла наклона зависимости сопротивления от давления не меняется по давлению и соответствует 32 ГПа как при нагрузке, так и при разгрузке на обоих циклах. Как правило, наблюдается гистерезис давлений переходов при снижении давления и циклировании, что связывается с эффектом „замораживания“ фазы высокого давления.

Кроме ярко выраженных точек изломов барической зависимости, есть еще область давлений 42–44 ГПа, в которой наблюдается неявный, попадающий в рамки погрешностей, излом. Очевидно, что следует уделить внимание этой области при дальнейшем анализе экспериментальных данных.

3.2. Магнитосопротивление

Зависимости магнитосопротивления от давления при различных магнитных полях представлены на рис. 4 и 5. При первом бароциклировании при давлении до 20 ГПа наблюдается слабое положительное магнитосопротивление порядка 3 % при максимальном поле 1 Т.

При первом цикле увеличения давления выделяются 4 пика с максимальными значениями магнитосопротивления при 28, 34, 38 и 42 ГПа (рис. 4). Максимальные значения магнитосопротивления достигают 15 % при 38 ГПа. Во втором цикле увеличения давления магнитосопротивление MR остается отрицательным во всем диапазоне, и наблюдается локализация областей с его максимальным значением (рис. 5). Стоит заметить, что подобная картина часто наблюдается, когда при первом цикле нагружения в областях давлений до 20 ГПа проявляется положительное магнитосопротивление, а при

последующих циклах остается отрицательным во всем диапазоне давлений. Пик, наблюдаемый при 28 ГПа, сохраняет свое положение при бароциклировании, а интенсивность его незначительно увеличивается. Значения магнитосопротивления при 28 ГПа при последующих нагружениях составляют около 10 %. А вот область 34 ГПа, напротив, демонстрирует снижение величины MR до 2–4 %.

В области давлений выше 36 ГПа наблюдается более сложная эволюция магниторезистивного эффекта. Остаются пики при 40 и 48 ГПа. Происходит не только локализация пиков, но и их смещение в область более высоких давлений. Смещение составило 2 ГПа. Как правило, повторное испытание давлением ведет к смещению особенностей в область более низких давлений.

Барическая зависимость магнитосопротивления выявила диапазоны давлений, схожие с методами, описанными выше: 28, 34 и 40–44 ГПа, которые сохраняются и повторяются при циклировании давления.

4. Заключение

Впервые измерены электро- и магнитосопротивления дырочного ZnAs_2 при высоких давлениях, больших 10 ГПа, которые, по-видимому, свидетельствуют о существовании по крайней мере двух структурных фазовых переходов либо перехода металл–полупроводник в диапазоне от 10 до 50 ГПа. Фазовые переходы сопровождаются гистерезисом по давлению и имеют широкие межфазные области давлений, в которых наблюдается сосуществование двух смежных барических фаз, что свидетельствует о существовании метастабильных состояний, а следовательно, и в пользу того, что фазовый переход является фазовым переходом I рода.

В исследуемом на образце $p\text{-ZnAs}_2$ диапазоне давлений от 16 до 50 ГПа, по-видимому, наблюдаются два полностью обратимых структурных изменения при 18–22 и 32 ГПа. Однако окончательного вывода без рентгеноструктурного анализа делать не стоит. К сожалению, рентгеновские исследования при высоких давлениях практически недоступны. В этой связи, основываясь только на доступных данных электрофизических исследований настоящей работы, мы склоняемся к тому, что упорядочение и увеличение длины зигзагообразных ионных цепочек, в особенности катион-анионных, т.е. их некоторое распрямление под воздействием давления, приводит к уменьшению объема кристалла, что напоминает фазовый переход I рода.

Общее понижение сопротивления, пропорциональное числу актов бароциклирования (рис. 3), свидетельствует, что нарастание давления понижает дефектность диарсенида цинка. Соответственно, понижается и дефектность, связанная с неупорядоченностью катион-анионных (Zn-As) и анион-анионных (As-As) цепочек. Распрямление цепочек приводит к понижению сопротивления как за счет сближения ионов, так и за счет некоторого спрямления угла химической связи (tilting

angle) между катионами [20]. В результате появляются признаки перколяционного резистивного фазового перехода II рода, то есть перехода металл–полупроводник. Действительно, в области давлений выше 36 GPa диарсенид цинка переходит в состояние с высокой электропроводностью, примерно на три порядка выше, чем в исходном состоянии при низких давлениях, однако металлизации, исходя из значений сопротивления, не происходит. Стоит отметить, что если металлизация и существует в диарсениде цинка, то, видимо, как и в случае с металлизацией водорода, при очень, на три порядка высоких, то есть терапаскалевых давлениях. К сожалению, диссоциация соединения ZnAs_2 при давлении больше чем 44 GPa на атомарный, то есть металлизированный, цинк Zn и арсенид цинка ZnAs делает наблюдение такого состояния иллюзорным, если только не окажется, что металлизация может иметь место и в ZnAs, в металлической фазе цинка будет достигнут порог перколяции в 17 %.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Изд. А.Н. Вараксин, Минск (2010). 220 с.
- [2] B. Chelluri, T.Y. Chang, A. Ourmazd, A.H. Dayem, J.L. Zyskind, A. Srivastava. *J. Crystal Growth* **81**, 1–4, 530 (1987).
- [3] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, V.B. Lazarev, A.A. Kotliar. *Mater. Res. Bull.* **17**, 10, 1329 (1982).
- [4] M.E. Fleet. *Acta Cryst.* **30**, 1, 122 (1974).
- [5] I.G. Stamo, N.N. Syrbu, V.V. Ursaki, A.V. Dorogan. *Opt. Commun.* **285**, 13–14, 3104 (2012).
- [6] W.J. Turner, A.S. Fischler, W.E. Reese. *Phys. Rev.* **121**, 3, 759 (1961).
- [7] С.Ф. Маренкин, Д.И. Пищиков, В.Б. Лазарев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы* **25**, 6, 905 (1989).
- [8] Ю.Г. Наточий, Д.И. Пищиков, Ю.Н. Бурцев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы* **28**, 2, 293 (1992).
- [9] J.B. Clark, C.W.F.T. Pistorius. *High Temp. — High Pressures* **5**, 3, 319 (1973).
- [10] J.B. Clark, K.J. Range. *Z. Naturforsch. B* **30**, 5, 688 (1975).
- [11] C.W.F.T. Pistorius. *High Temp. — High Pressures* **7**, 4, 441 (1975).
- [12] A. Jayaraman, T.R. Anantharaman, W. Klement Jr. *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 10, 1605 (1966).
- [13] J.B. Clark, K.J. Range. *Z. Naturforsch. B* **31**, 2, 158 (1976).
- [14] Э.М. Смоляренко, В.Б. Шипило, В.Н. Якимович. *Докл. АН БССР* **25**, 9, 794 (1983).
- [15] А.Ю. Моллаев, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский. *Инженерная физика* **2**, 6 (2005).
- [16] С.Ф. Маренкин, И.С. Ковалева, М. Сайдуллаева. *Неорг. материалы* **19**, 5, 837 (1983).
- [17] Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибеев, Б.В. Виноградов. *Письма в ЖЭТФ* **16**, 4, 240 (1972). [L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, B.V. Vinogradov. *JETP Lett.* **16**, 4, 169 (1972).]
- [18] A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 8, 659 (1993).
- [19] S.B. Abdulvagidov, S.Z. Djabrailov, B.S. Abdulvagidov. *Sci. Rep.* **9**, 19328 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55594-w>
- [20] S.B. Abdulvagidov, B.S. Abdulvagidov. *J. Phys. Chem. Solids* **211**, 113495 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113495>

Редактор Е.В. Толстякова