

Фазовые превращения в полупроводниках $A^{II}B^V$ при высоком давлении

© А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева[¶], А.Г. Алибеков, С.Ф. Маренкин*, А.Н. Бабушкин⁺

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

⁺ Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Получена 2 июля 2008 г. Принята к печати 8 октября 2008 г.)

При гидростатическом давлении до 9 ГПа и квазигидростатическом до 50 ГПа в области комнатных температур измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла в n -CdAs₂ и p -ZnAs₂. В n -CdAs₂ обнаружен фазовый переход при $P = 5.5$ ГПа, для p -ZnAs₂ имеют место два фазовых перехода — первый при $P = 10$ –15 ГПа и второй при $P = 35$ –40 ГПа.

PACS: 62.50.-p, 71.18.+y, 71.20.Nr, 72.80.Ey

1. Введение

Диарсениды цинка и кадмия относятся к полупроводникам $A^{II}B^V$ и кристаллизуются в моноклинной и тетрагональной сингониях соответственно [1]. Особенностью этих структур является наличие наряду со связями Cd–As, Zn–As связей As–As, которые образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси C , что обуславливает значительную анизотропию электрических и оптических свойств [2]. Кристаллические структуры этих соединений представлены на рис. 1 и 2.

Вместе с тем для практики, наряду с высокой оптической прозрачностью, CdAs₂ и ZnAs₂ в широком интервале длин волн ИК-спектра (1.3–20 мкм) наибольший интерес представляет значительное двулучепреломление, величина которого почти в 2 раза больше, чем у кристаллов исландского шпата, и существенно выше, чем у рутила, что может быть использовано для создания поляризационных призм в поляризационно-независимых магнитных переключателях в волоконно-оптических линиях связи с $\lambda = 1.3$ –1.5 мкм и выше. ZnAs₂ представляет наибольший интерес для создания твердотельного лазера, вынужденное излучение на длине волны 1.235 мкм было получено при электронной накачке. Электрические и оптические свойства диарсенидов кадмия и цинка довольно подробно изучены, данные опубликованы в ряде обзоров [1,2].

Результаты исследований электрических свойств диарсенидов кадмия и цинка при высоком давлении крайне скудны и противоречивы, проводились они на поликристаллических образцах при квазигидростатике. В работе [3] были исследованы поликристаллы n -CdAs₂ ($n = 1.85 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). С ростом давления сопротивление падало, при давлении $P \approx 5$ ГПа наблюдался пик на кривой зависимости сопротивления от давления, который был интерпретирован как фазовый переход, в [4] фазовый переход I–II был зафиксирован при $P \approx 6$ ГПа.

Получение современных монокристаллов диарсенида кадмия в ИОНХ РАН позволило нам провести исследования электрических свойств диарсенида кадмия на более высоком качественном уровне.

2. Техника эксперимента

Монокристаллы n -CdAs₂, p -ZnAs₂ были изготовлены способом направленной кристаллизации расплава по

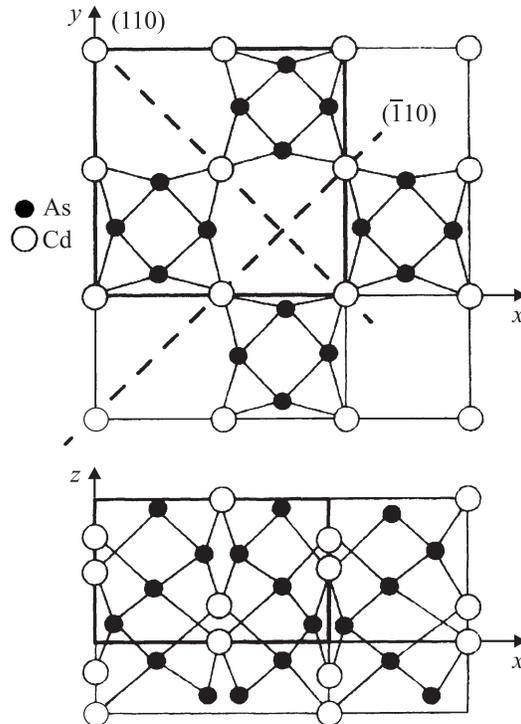
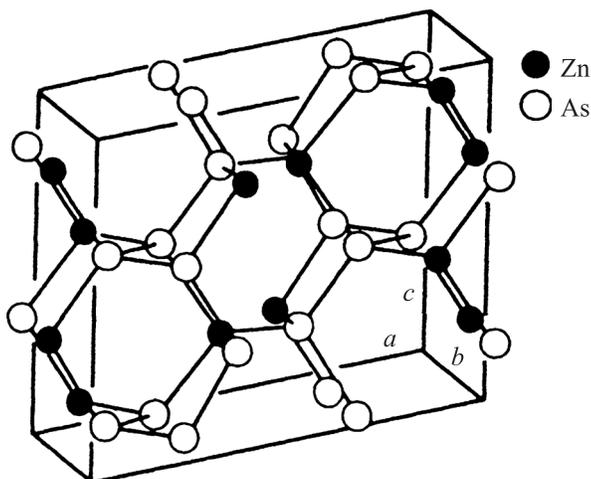


Рис. 1. Проекция xy и xz кристаллической структуры CdAs₂ (пространственная группа $I4_122$, $a = 7.954$, $c = 4.678 \text{ \AA}$, $z = 4$ (пунктирной линией показаны наиболее характерные линии скола)).

[¶] E-mail: a.mollaev@mail.ru

Рис. 2. Кристаллическая структура $ZnAs_2$.

методу Бриджмена [5]. Впервые на образцах n - $CdAs_2$ и p - $ZnAs_2$ одновременно измерены удельное электропроводление и эффект Холла при гидростатическом давлении до $P \leq 5$ ГПа. Измерения проводились при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. Гидростатическое давление генерировалось в аппарате высокого давления типа „тороид“ который помещался в соленоид с напряженностью магнитного поля $H \leq 5$ кЭ. Более подробно методика эксперимента описана в работах [5,7].

Таблица 1. Основные характеристики измеренных образцов

№	Образцы	ρ , Ом·см	R_H , $cm^3/c \cdot e$	N , cm^{-3}	Ориентация
1	n - $CdAs_2$	11.2	16892	$3.7 \cdot 10^{14}$	[100]
2	n - $CdAs_2$	8.6	21750	$2.9 \cdot 10^{14}$	[100]
3	n - $CdAs_2$	7.4	15037	$4.0 \cdot 10^{14}$	[100]
4	n - $CdAs_2$	27	5840	$4.28 \cdot 10^{15}$	[001]
5	n - $CdAs_2$	40	3289	$1.9 \cdot 10^{15}$	[001]
6	n - $CdAs_2$	40	3500	$1.8 \cdot 10^{15}$	[001]
7	p - $ZnAs_2$	6.3	725	$8.6 \cdot 10^{16}$	—

Давления от 15 до 50 ГПа создавали с помощью камеры высокого давления с наковальнями типа „закругленный конус—плоскость“ [8], изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов типа „карбонадо“. Такие наковальни хорошо проводят электрический ток. Это позволяет измерять барические и температурные зависимости сопротивления образца, помещенного между наковальнями, используя их в качестве контактов. Измерения проводили в интервале температур 77–400 К. Детально методика измерений описана в [9].

Образцы n - $CdAs_2$, p - $ZnAs_2$ вырезались из монокристаллов таким образом, чтобы ребра параллелепипеда совпадали с кристаллографическими направлениями [001] и [100]. Параметры исследованных образцов представлены в табл. 1, где ρ — удельное сопротивление, R_H — коэффициент Холла.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 3 и 4 представлены типичные кривые зависимости $\rho(P)$ и $R_H(P)$ монокристаллов n - $CdAs_2$, ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] и [001]. На образцах вырезанных в направлении [100], удельное сопротивление и коэффициент Холла с ростом давления падали. На зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при давлении $P = 3$ и 5.5 ГПа наблюдаются два четких пика (рис. 3).

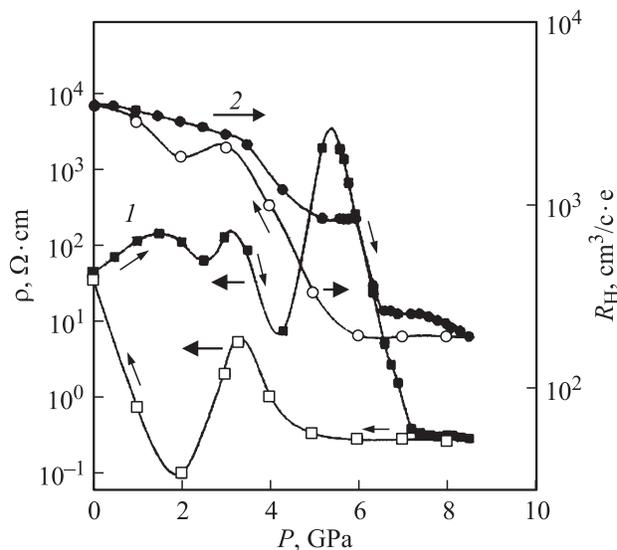
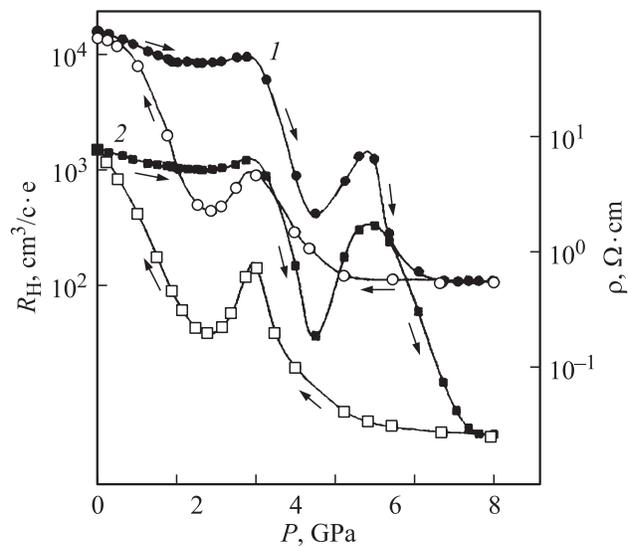
Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления (кривая 1) и коэффициента Холла (кривая 2) от давления для образца n - $CdAs_2$ в направлении [001] (черные точки — подъем, светлые — сброс давления).Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления (кривая 1) и коэффициента Холла (кривая 2) от давления для образца n - $CdAs_2$ в направлении [100] (черные точки — подъем, светлые — сброс давления).

Таблица 2. Некоторые характеристические параметры исследованных образцов в области фазового превращения

№	Образцы	P_s , ГПа	P'_s , ГПа	P_e , ГПа	P'_e , ГПа	P_0 , ГПа	P_{ms} , ГПа	P'_{ms} , ГПа	P_{th} , ГПа	P_{fh} , ГПа	P'_{fh} , ГПа
1	<i>n</i> -CdAs ₂	5.34	4.1	7.34	1.7	4.62	6.34	2.9	3.44	2.04	2.4
2	<i>n</i> -CdAs ₂	5.32	4.0	7.32	1.6	4.56	6.33	2.8	3.52	2.03	2.4
3	<i>n</i> -CdAs ₂	5.31	4.0	7.31	1.6	4.65	6.31	2.8	3.71	2.03	2.4
4	<i>n</i> -CdAs ₂	5.3	3.9	7.34	1.8	4.59	6.32	2.85	3.65	2.04	2.1
5	<i>n</i> -CdAs ₂	5.2	3.8	7.33	1.5	4.47	6.27	2.65	3.62	2.13	2.3
6	<i>n</i> -CdAs ₂	5.2	3.7	7.31	1.6	4.45	6.26	2.65	3.6	2.11	2.1

Зависимость удельного сопротивления для образцов *n*-CdAs₂, ориентированных в направлении [100], имеет более сложный характер. Удельное сопротивление с ростом давления увеличивается, на зависимости $\rho(P)$ наблюдаются три пика при $P = 1.8, 3$ и 5.5 ГПа. Анализ полученных экспериментальных результатов позволил предположить, что максимумы при $P = 1.8$ и 3 ГПа, вероятно, связаны с особенностями зонной структуры CdAs₂, так как известно, что в запрещенной зоне диарсенида кадмия имеется один мелкий и два глубоких донорных уровня:

$$Cd_i = Cd_i^+ + e, \quad \varepsilon_{1c} \leq 0.02 \text{ эВ},$$

$$Cd_i^+ = Cd_i^{++} + e, \quad \varepsilon_{3c} \leq 0.42 \text{ эВ},$$

$$V_{As} = V_{As}^+ + e, \quad \varepsilon_{2c} \approx 0.26 \text{ эВ}$$

(Здесь индекс *c* означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости). Максимум при $P = 5.5$ ГПа может быть идентифицирован как структурный фазовый переход, который наблюдался в работах [3]. Измерение $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления происходит с большим гистерезисом. На барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления также наблюдался фазовый переход при $P = 3.6$ ГПа. Совпадение значений начальных точек зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при подъеме давления со значениями конечных точек этих кривых при сбросе давления свидетельствует об обратимости фазового превращения и об отсутствии диссоциации и изменения фазового состава в исследованных образцах. Величины концентраций и подвижностей до и после фазового превращения позволяют сделать вывод — в диарсениде кадмия при давлении $P = 5.5$ ГПа имеет место фазовый переход полупроводник–полупроводник. Отсутствие рентгеноструктурных исследований при высоких давлениях $P \leq 9$ ГПа не дает возможности более определенно судить о фазовом превращении в CdAs₂.

Согласно представлениям, изложенным в работах [10–15], рассмотрена динамика фазового перехода образца, находящегося в однородном внешнем поле, при условии, что не происходят релаксации внутренних напряжений.

Из работ [10–15] следует, что по мере отклонения от точки термодинамического равновесия (P_0) на некоторую минимальную величину ($P_s - P_0$) при $P > P_s$ в исходной фазе I образцы появляются зародыши новой

фазы. Фазовый переход заканчивается в точке P_e . Точки P_s и P_e соответствуют началу и концу фазового перехода. При P_s $C_1 = 1$, а $C_2 = 0$; при P_e $C_1 = 0$, а $C_2 = 1$. Здесь C_1 и C_2 — относительные 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.

При декомпрессии характерные точки P'_0 , P'_s и P'_e соответствуют точкам P_s и P_e . Согласно [10–15], при фиксированном давлении величина $C_2 = 1 - C_1$ при подъеме давления меньше, чем при сбросе давления, и соответственно в области фазового превращения будет иметь место гистерезис.

Из эксперимента были определены точки P_s и P_e — начала и конца фазового перехода при подъеме давления и P'_s и P'_e — начала и конца фазового перехода при сбросе давления. На основе теоретических положений, изложенных в работах [10–15], и методологии, описанной в работе [11], определены некоторые параметры, характеризующие фазовый переход:

$$P_0 = P'_0 = 0.5(P_s + P'_s) = 0.5(P_e + P'_e). \quad (1)$$

Точки метастабильного равновесия P_{ms} при компрессии и P'_{ms} при декомпрессии определяются как

$$P_{ms} = 0.5(P_e + P_s) \quad \text{и} \quad P'_{ms} = 0.5(P'_e + P'_s). \quad (2)$$

Величина термодинамического гистерезиса

$$P_{th} = P_s - P'_e \approx P_e - P'_s \approx P_{ms} - P'_{ms}. \quad (3)$$

Флуктуационный гистерезис P_{fh} , обусловленный неоднородным распределением давления, температуры и дефектов по объему образца, определяется как

$$P_{fh} = P_e - P_s \quad \text{и} \quad P'_{fh} = P'_e - P'_s. \quad (4)$$

Рассчитанные из кривых $\rho = f(P)$ и $\rho = f(R_H)$ (рис. 3) характеристические параметры, показывающие динамику фазового перехода, представлены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что характеристические параметры фазового перехода в *n*-CdAs₂ не зависят от кристаллографического направления и концентрации носителей заряда.

Согласно модели гетерофазная структура–эффективная среда [14], рассчитана барическая зависимость относительного объема исходной фазы I $C_1 = V_1/V$ от давления ($V = V_1 + V_2$, V_2 — объем образующейся фазы II).

На рис. 5 представлена зависимость $C_1(P)$ для образца $n\text{-CdAs}_2$, вырезанного в направлении $[100]$. Зависимость $C_1(P)$ для образца $n\text{-CdAs}_2$, вырезанного в направлении $[001]$ аналогична.

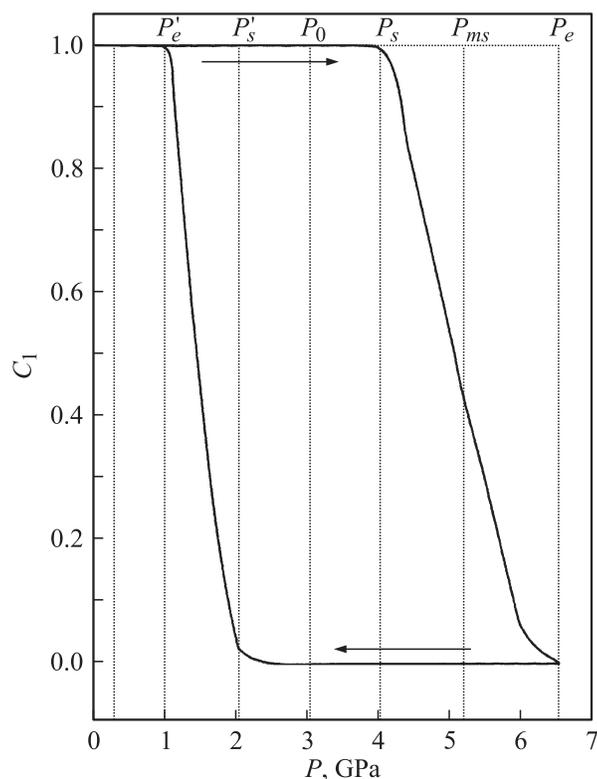


Рис. 5. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления в области фазового перехода в $n\text{-CdAs}_2$.

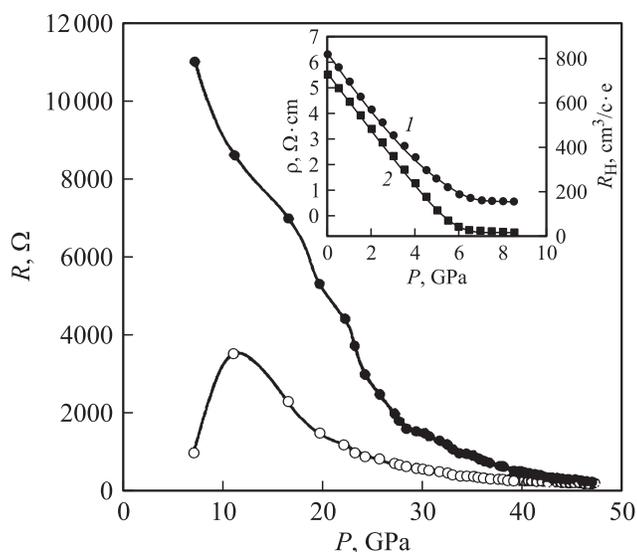


Рис. 6. Зависимость сопротивления R от давления (10–50 ГПа) при подъеме (черные точки) и сбросе давления (светлые точки). На вставке — зависимость удельного сопротивления $\rho(P)$ (кривая 1) и коэффициента Холла R_H (кривая 2) от давления (1–9 ГПа) для образца $n\text{-ZnAs}_2$.

Монокристаллы $p\text{-ZnAs}_2$ вырезались по кристаллографическому направлению $[001]$. Кристаллическая структура ZnAs_2 представлена на рис. 2. Основные параметры исследованных образцов представлены в табл. 1. Барические зависимости удельного сопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ представлены на рис. 6.

Из рис. 6 (на вставке) видно, что с ростом давления удельное электросопротивление падает на порядок, а коэффициент Холла падает на 2 порядка, и при $P = 7$ ГПа удельное электросопротивление и коэффициент Холла выходят на насыщение.

Так как ожидаемого фазового перехода по аналогии с CdAs_2 в ZnAs_2 не было обнаружено, мы предположили, что фазовый переход должен наблюдаться при более высоких давлениях. Были проведены исследования в алмазных камерах до 50 ГПа.

При увеличении давления (рис. 6), начиная с некоторого значения $P \geq 10$ ГПа, сопротивление образца $p\text{-ZnAs}_2$ уменьшается и при 35–40 ГПа имеет максимум, т.е. наблюдается фазовый переход. Сравнение результатов, полученных при гидростатическом давлении, с данными, полученными в алмазных камерах, позволяет предположить, что в диапазоне давлений $P = 7\text{--}10$ ГПа, по всей видимости, имеет место растянутый фазовый переход.

Таким образом, можно отметить, что барическая зависимость электросопротивления для ZnAs_2 претерпевает два фазовых перехода, $P_1 = 7\text{--}10$ ГПа и $P_2 = 35\text{--}40$ ГПа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при обработке давлением в диарсениде цинка возникают необратимые изменения, и образующаяся фаза высокого давления остается устойчивой при нормальных условиях.

4. Заключение

Впервые при гидростатическом давлении до 9 ГПа на монокристаллических образцах диарсенида кадмия и диарсенида цинка одновременно исследованы удельное электросопротивление и коэффициент Холла в области фазового превращения. Определены характеристические точки, параметры фазового перехода и динамика изменения фазового состава с давлением. Выяснено, что положение точки фазового перехода и характеристические точки и параметры фазового превращения не зависят от концентрации носителей, ориентации образцов (для $n\text{-CdAs}_2$) и лишь слабо (в пределах ошибки эксперимента) сдвигаются в область слабых давлений с увеличением концентрации примесей, что может быть объяснено увеличением концентрации дефектов.

Изучение влияния высоких давлений до 50 ГПа на электрические характеристики ZnAs_2 показало, что под влиянием таких давлений в образце происходят необратимые изменения электрофизических характеристик. Полученные результаты свидетельствуют о возможности существования в диарсениде цинка структурного перехода при давлениях 35–40 ГПа.

Список литературы

- [1] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы A^{II}B^V* (М., Наука, 1978).
- [2] С.Ф. Маренкин, В.А. Морозова. Неорг. матер., **35** (10), 1190 (1999).
- [3] В.Б. Шипило, Е.М. Плышевский, И.М. Бельский. *Физика газовых и твердофазных давлений* (М., Наука, 1978).
- [4] J.V. Clark, C.W.F.T. Pisrorius. High Temp. — High Pressures, **5**, 319 (1973).
- [5] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов. Неорг. матер., **33** (12), 1439 (1997).
- [6] L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshchagin, A.P. Novikov. High Temp. — High Pressures, **9** (6), 637 (1977).
- [7] А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин. Неорг. матер., **37** (4), 405 (2001).
- [8] Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Ч. Бибаев, Б.В. Виноградов. Письма ЖЭТФ, **16** (4), 240 (1972).
- [9] A. Babushkin. High Pressure Res., **6**, 349 (1992).
- [10] А.Л. Ройтбурд. УФН, **113** (1) 69 (1974).
- [11] А.Л. Ройтбурд. ФТТ, **25** (1) 33 (1983).
- [12] А.Л. Ройтбурд. ФТТ, **26** (7) 2025 (1984).
- [13] В.Н. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсов. ФТВД, **23**, 9 (1986).
- [14] М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева. СТМ, **3**, 3 (1992).
- [15] А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайпулаева. ФТВД, **4**, 3 (1994).

Редактор Л.В. Беляков

Phase transitions in A^{II}B^V semiconductors at high pressure

A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, A.G. Alibekov,
S.F. Marenkin*, A.N. Babushkin⁺

Institute of Physics, Daghestan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia

* Institute of Common and Inorganic Chemistry
of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

⁺ Ural State University,
620083 Ekaterinburg, Russia

Abstract Resistivity and Hall coefficient have been measured in the *n*-CdAs₂ and *p*-ZnAs₂ at hydrostatic pressure up to 9 GPa and quasi-hydrostatic pressure up to 50 GPa in a room temperature range. The phase transition have been detected for *n*-CdAs₂ at *P* = 55 GPa. Two phase transitions occur for *p*-ZnAs₂. First have been observed at *P* = 10–15 GPa and second at *P* = 35–40 GPa.