

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

Тебеньков Александр Владимирович

Влияние высоких давлений на электрофизические характеристики диарсенидов кадмия и цинка и их твердых растворов

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Бабушкин Алексей Николаевич

Екатеринбург – 2020

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Физические свойства диарсенидов кадмия и цинка	12
1.1 Структура и свойства диарсенида цинка	12
1.1.1 Структура	12
1.1.2 Электрические свойства $ZnAs_2$	16
1.1.3 Влияние высоких давлений на свойства $ZnAs_2$	18
1.2 Структура и свойства диарсенида кадмия	20
1.2.1 Структура	20
1.2.2 Электрические свойства $CdAs_2$	23
1.2.3 Влияние высоких давлений на свойства $CdAs_2$	24
1.3 Твердые растворы на основе $ZnAs_2 - CdAs_2$	27
Заключение по главе 1	30
Глава 2 Методики, применяемые в работе	32
2.1 Высокие давления	32
2.1.1 Получение высоких давлений	32
2.1.2 Описание применяемых наковален и камеры высоких давлений	39
2.2 Измерение электрических свойств	42
2.2.1 Электросопротивление	43
2.2.2 Релаксация электросопротивления	43
2.2.3 ТермоЭДС	52
2.2.4 Магнитосопротивление	52
2.2.5 Рентгеноструктурные исследования	55
2.2.6 Образцы для исследования	57
Заключение к главе 2	57
Глава 3 Электрофизические свойства $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ при высоких давлениях	58

3.1 Результаты исследования диарсенида кадмия (CdAs_2)	58
3.1.1 Барическая зависимость электросопротивления	59
3.1.2 Время релаксации электросопротивления	61
3.1.3 Энергия активации проводимости	64
3.1.4 Магнитосопротивление	66
3.1.5 ТермоЭДС	69
3.1.6 Сравнение результатов	71
3.2 Результаты исследования диарсенида цинка ZnAs_2	75
3.2.1 Барическая зависимость электросопротивления	76
3.2.2 Время релаксации электросопротивления	78
3.2.3 Энергия активации проводимости	80
3.2.4 Магнитосопротивление	81
3.2.5 ТермоЭДС	83
3.2.6 Комбинационное рассеяние света	85
3.2.7 Сравнение результатов	89
Заключение к главе 3	90
Глава 4 Электрофизические свойства твердых растворов CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях	91
4.1 Результаты исследования твердых растворов на базе диарсенида кадмия $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ ($x=0, 0.03, 0.05$)	91
4.1.1 Барическая зависимость электросопротивления	92
4.1.2 Время релаксации электросопротивления	95
4.1.3 Энергия активации проводимости	99
4.1.4 Магнитосопротивление	101
4.1.5 ТермоЭДС	105
4.1.6 Сравнение результатов	107

4.2 Результаты исследования твердых растворов на базе диарсенида кадмия $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$ ($x= 0, 0.03, 0.05$)	110
4.2.1 Барическая зависимость электросопротивления	111
4.2.2 Время релаксации электросопротивления	113
4.2.3 Энергия активации проводимости	114
4.2.4 Магнитосопротивление	116
4.2.5 ТермоЭДС	118
4.2.6 Сравнение результатов	120
Заключение к главе 4	124
Основные результаты и выводы	126
Литература	128

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что высокие давления радикально меняют свойства полупроводниковых соединений. Высокие давления вызывают существенные изменения физических свойств полупроводников: появление новых разрешенных уровней, металлизацию, образование долгоживущих метастабильных структур.

Одним из интересных явлений, которые могут возникать при приложении давления, является структурный фазовый переход. К концу 1980-х годов было принято считать, что под действием давления материалы переходят, как правило, в высокосимметричные структуры с возрастающим координационным числом. Однако в настоящее время известны примеры образования фаз с более низкой симметрией.

Фазовые переходы первого рода, протекающие при высоких давлениях, обычно демонстрируют большой гистерезис между давлениями прямого и обратного переходов. В некоторых случаях переходы необратимы, то есть исходная фаза не восстанавливается после сброса давления.

Основным инструментом создания высоких давлений сейчас является ячейка с алмазными наковальнями, позволяющая проводить широкий спектр оптических измерений, к которым относятся рентгеновская и нейтронная дифракция, EXAFS спектроскопия.

С развитием спектроскопических методов исследований происходит пересмотр ранних результатов исследований, корректируются давления известных фазовых переходов, выделяются новые межфазные области.

Относительно недавно были начаты исследования физических свойств соединений $A^{II}B^V$ при высоких давлениях в институте физики ДагНЦ РАН г. Махачкалы. Приоритетными в исследовании стали соединения систем $Cd - As$, $Zn - As$. Исследования проводились при давлениях до 9 ГПа. В результате этих работ был предсказан ряд возможных фазовых переходов при более высоких давлениях.

Несмотря на принадлежность кристаллических структур полупроводниковых соединений $CdAs_2$ и $ZnAs_2$ к разным сингониям, у них

одинаковые составы и формы первых координационных многогранников атомов металла и неметалла. Соединения, относящиеся к группе полупроводников $A^{II}B^V$, обладают значительной анизотропией физических свойств. Это явление обусловлено кристаллической структурой и характером химической связи.

Высокая оптическая прозрачность в ИК-диапазоне в сочетании с резким краем поглощения делает привлекательными кристаллы полупроводников $A^{II}B^V$ не только для использования в электронике, но и в оптике. Монокристаллы данной системы используются в твердотельных лазерах. Кроме того, они являются перспективными материалами для создания анизотропных термоэлементов.

На основе диарсенидов кадмия и цинка возможно создание взаимных твердых растворов – полупроводниковых соединений с иными значениями запрещенной зоны, чем в $CdAs_2$ и $ZnAs_2$. В твердых растворах ожидается изменение электрических свойств и смещение давлений фазовых переходов в зависимости от их составов.

Недостаточные исследования диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов при высоких давлениях определяют актуальность работы.

Объекты исследования

Объектами исследования настоящей работы являлись полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$: $CdAs_2$, $ZnAs_2$ и их взаимные твердые растворы. Соединения были синтезированы и аттестованы в институте общей и неорганической химии им. Курнакова.

Цели и задачи исследования

- 1) изучение влияния высоких давлений в диапазоне 15 – 50 ГПа на электрические свойства диарсенидов кадмия и цинка и их твердых растворов;
- 2) выявление областей возможных фазовых переходов по изменениям электрических характеристик диарсенидов кадмия и цинка и их твердых растворов;
- 3) установление обратимости фазовых переходов указанных материалов при их высоких давлениях;

4) анализ влияния высоких давлений на поперечное магнитосопротивление выбранных соединений и выявление корреляции с фазовыми переходами;

5) определение типа основных носителей заряда в исследуемом диапазоне давлений и оценка изменения концентрации носителей заряда с ростом давления в рассматриваемых соединениях;

6) установление влияния концентрации твердых растворов на смещение давлений фазовых переходов.

Для достижения указанных целей в работе решались следующие задачи:

- исследование барической зависимости электросопротивления диарсенидов кадмия и цинка при циклировании давления;

- исследование барической зависимости поперечного магнитосопротивления диарсенидов кадмия и цинка при циклировании давления;

- исследование барической зависимости термоЭДС диарсенидов кадмия и цинка при циклировании давления;

- структурные исследования диарсенида цинка для сопоставления особенностей электрических характеристик с фазовыми переходами при высоких давлениях;

- анализ распределения давления между наковальнями в форме закругленного конуса и плоскости.

Методики экспериментов

Давления создавались в камере высокого давления из синтетических алмазов, имеющих форму закругленного конуса и плоскости. Электрическими контактами к образцу являлись сами наковальни.

Электросопротивление измерялось цифровым омметром Agilent. Спектроскопия комбинационного рассеяния проводилась на аппарате Olympus. Рентгеноструктурные исследования проводились в Германии, г. Байройт на аппарате марки Bruker.

Научная новизна полученных результатов

Основные результаты экспериментального исследования электрических свойств диарсенидов кадмия и цинка и их твердых растворов под действием квазигидростатического давления получены впервые и заключаются в следующем:

1) детально исследованы электросопротивление, магнитосопротивление и термоЭДС при давлениях от 15 до 50 ГПа. Установлена корреляция между особенностями в наблюдаемых электрофизических характеристиках при высоких давлениях;

2) установлено, что поперечное магнитосопротивление является чувствительным методом для определения границ фазовых переходов под высоким давлением;

3) определен характер проводимости, тип основных носителей заряда, а также оценено изменение концентрации носителей заряда с ростом давления в диарсенидах кадмия и цинка и их твердых растворов;

4) выявлены фазовые переходы, вызванные высоким давлением в диарсенидах кадмия и цинка. А также установлено влияние концентрации твердых растворов на смещение давлений фазовых переходов в них.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в апробации методики поперечного магнитосопротивления для выявления границ фазового перехода в твердых телах при высоком давлении.

Практическая значимость работы заключается в определении давлений фазовых переходов в диарсенидах кадмия и цинка и их твердых растворов. Установлено, что все изменения полностью обратимы и давление до 50 ГПа не приводит к диссоциации рассмотренных соединений.

Положения, выносимые на защиту

1. По барическим зависимостям электросопротивления, энергии активации, термоЭДС определены возможные фазовые переходы в диарсенидах кадмия и цинка. Показано, что переходы имеют обратимый характер.

2. По данным рентгеноструктурного анализа диарсенида кадмия установлена однозначная связь наблюдаемых особенностей в поведении электрических характеристик со структурными фазовыми переходами. На основе спектроскопии комбинационного рассеяния диарсенида цинка подтверждена обратимость наблюдаемых переходов.

3. Выявлено аномальное поведение поперечного магнитосопротивления, коррелирующее со структурными фазовыми переходами, вызванными высоким давлением.

4. Установлено, что в диарсенидах кадмия и цинка не происходит металлизации вплоть до давлений 50 ГПа. Соединения сохраняют полупроводниковые свойства во всем диапазоне давлений.

5. Показано, что увеличение концентрации цинка в твердом растворе на основе диарсенида кадмия приводит к стабилизации структуры и увеличению давлений фазовых переходов. Увеличение концентрации кадмия в диарсениде цинка, напротив, приводит к понижению давлений переходов и расширению границ существования метастабильных состояний.

Личный вклад автора

Автор работы принимал активное участие в постановке задач, методическом обеспечении экспериментов и их проведении. Все измерения электрических свойств проведены автором работы лично. Им выполнена большая часть обработки экспериментальных данных и их физической интерпретации. Также автор активно участвовал в обсуждении и подготовке публикаций по теме диссертации.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 136 страницы, содержит 91 рисунок, и список цитированной литературы из 98 наименований.

Материалы диссертации опубликованы в работах

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Тебеньков А.В. Барические и температурные зависимости в $p\text{-ZnAs}_2$ при высоком давлении / А.Ю. Моллаев, С. Ф. Маренкин, А. Г. Алибеков, Р. К. Арсланов, et al. // Журнал неорганической химии. – 2013. – Vol. 58, № 3. – P. 402–405.
2. Сайпулаева Л.А. Барическая зависимость электросопротивления CdAs_2 / А.В. Тебеньков, М.М. Гаджиалиев, Т.Н. Эфендиева, et al. // Физика и техника высоких давлений. – 2021. – Vol. 31, № 1.
3. Тебеньков А. В. Влияние высоких давлений на транспортные свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия / Чубарешко Е.С. // физическое образование в ВУЗах. – 2018. – Vol. 24, № 1. – P. 116–118.
4. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа / Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Vol. 1. – P. 102–105.
5. Tebenkov A. In situ electrical conductivity and Raman study of C_{60} tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / Mases M., Shujie You, Samuel T. Weir, William J. Evans, et al. // Phys. status solidi. – 2010. – Vol. 247, № 11–12. – P. 3068–3071.
6. Мельникова Н.В. Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2 при высоком давлении / А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, et al. // Физика твердого тела. Ioffe Institute Russian Academy of Sciences, – 2018. – Vol. 60, № 3. – P. 490–494.
7. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Vol. 1. – P. 54–56.

Другие публикации:

8. Тебеньков А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях / Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин, А.Ю. Моллаев // Фазовые переходы,

- критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Махачкала, – 2010. – Р. 475–476.
9. Тебеньков А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях / Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин // Тезисы 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, – 2010. – Р. 72.
 10. Tebenkov A.V. In-situ electrical conductivity and Raman study of C60 tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / Mattias Mases, A. N. Babushkin, Yana Volkova // Book of abstracts of the 48th EHPRG International. Uppsala, Sweden, – 2010. – Р. 119.
 11. Tebenkov A.V. Phase transitions in Silicon from 16 GPa up to 50 GPa / E. Chubareshko // 54th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology. Bayreuth, Germany, – 2016. – Р. 80.
 12. Чубарешко Е.С. Электрические свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия при высоких давлениях / А. В. Тебеньков, Е.А. Вершинина, А. Н. Бабушкин // Двадцать третья всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-23. Екатеринбург, – 2017. – Р. 135–136.
 13. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – Р. 168–169.
 14. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – Р. 168–169.
 15. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия – 2020. – Р. 293–295.
 16. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия – 2020. – Р. 296–298.

Глава 1 Физические свойства диарсенидов кадмия и цинка

Диарсениды кадмия (CdAs_2) и цинка (ZnAs_2) – высокоанизотропные слоистые соединения, прозрачные в ИК диапазоне длин волн. Эти материалы достаточно детально изучены при нормальных давлениях в широком диапазоне температур [1,2].

Обнаружено [3–5], что в диарсенидах кадмия и цинка имеются фазовые переходы при давлениях до 9 ГПа, причем величина давления зависит от состава материала. При этом остается открытым вопрос о барической стабильности этих материалов. В ряде исследований [6,7] указано на возможный распад соединения при обработке давлением.

В данной главе рассмотрены общие сведения о синтезе и стабильности диарсенидов кадмия и цинка, диаграммы «состав – температура» и «температура – давление», проанализированы данные об электрических (электросопротивление и эффект Холла) и оптических характеристиках CdAs_2 и ZnAs_2 . Последний раздел посвящен анализу данных о свойствах твердых растворов в системе CdAs_2 - ZnAs_2 . В конце главы сформулированы общие выводы и задачи экспериментальных исследований.

1.1 Структура и свойства диарсенида цинка

1.1.1 Структура

При нормальных условиях в рассматриваемой системе $\text{Zn} - \text{As}$ возможны два соединения – Zn_3As_2 и ZnAs_2 [7]. Диарсенид цинка является фазой переменного состава из-за растворения нескольких процентов мышьяка. По разным оценкам в соединении может быть растворено до 9 ат.% мышьяка. Мышьяк является довольно летучим компонентом, поэтому при синтезе возможны отклонения от расчетного соотношения компонентов и точные оценки диапазонов гомогенности состава затруднительны.

ZnAs_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c=(C^5_{2h})$. Элементарная ячейка имеет восемь формульных единиц. Параметры решетки $a = 9.277 \text{ \AA}$, $b = 7.691 \text{ \AA}$, $c = 8.010 \text{ \AA}$, $\beta = 102^{\circ}28'$. В кристалле

диарсенида цинка, кроме связей Zn – As, имеются связи между атомами мышьяка. Эти связи образуют протяженные структуры вдоль оси c и похожи на зигзагообразные цепочки. Подобная кристаллическая особенность влечет за собой сильную анизотропию электрических, оптических и механических свойств. Но 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 связей "анион-анион" и связей "катион-анион" в рассматриваемом кристалле говорит о его принадлежности к полианионным полупроводникам в классификации Мозера-Пирсона. Кристаллы $ZnAs_2$ имеют характерные кристаллографические плоскости сколов: (110) и (100) . Такая особенность объясняется минимальной поверхностной энергией этих плоскостей.

На рисунках 1.1 - 1.3 представлено схематическое строение кристаллов диарсенида цинка [1].

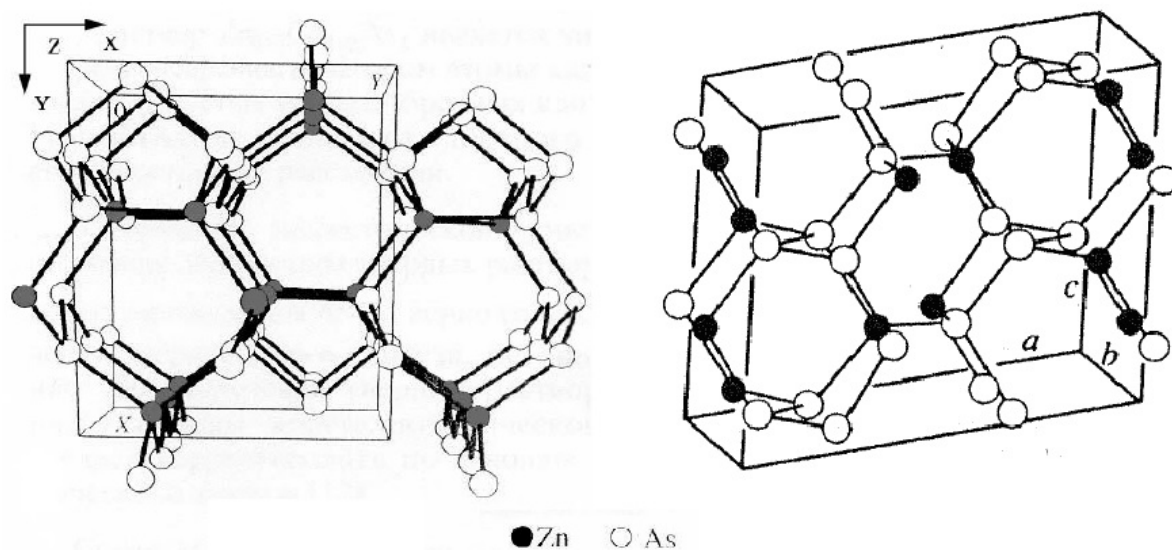


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура $ZnAs_2$ [1]

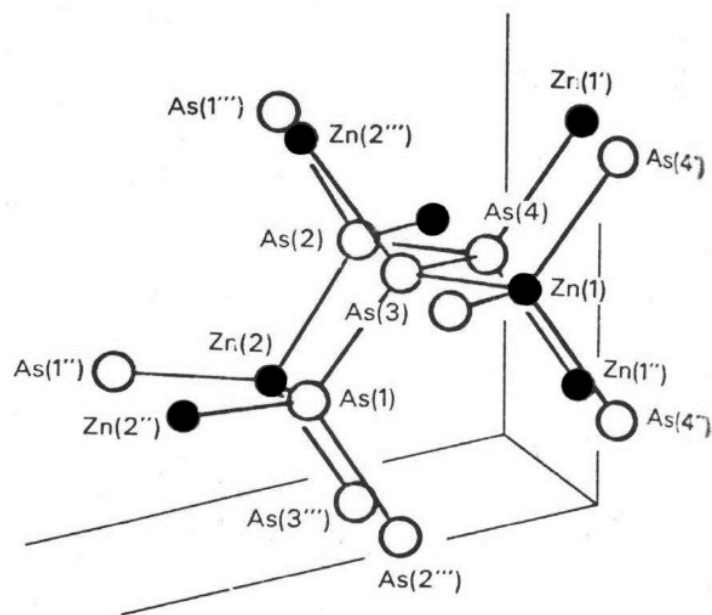


Рисунок 1.2 – Окружение Zn и As в $ZnAs_2$ [1]

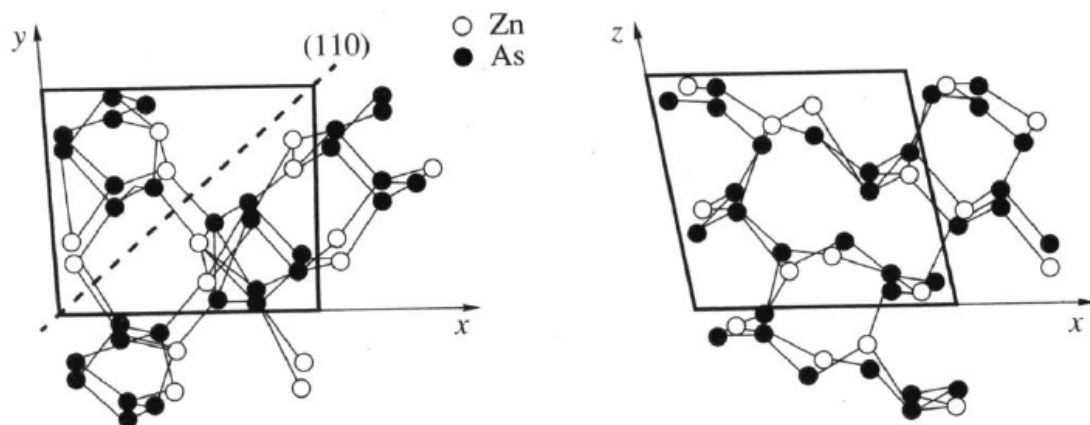


Рисунок 1.3 – YX и XZ проекции кристаллической структуры $ZnAs_2$ [1]

Фазовая диаграмма системы Zn – As представлена на рисунке 1.4 [7]. $ZnAs_2$ плавится конгруэнтно при температуре $771^{\circ}C$, а при температуре $723^{\circ}C$ образует эвтектику с мышьяком. В отличие от Zn_3As_2 , для данного соединения не выявлено полиморфных превращений и фазовая диаграмма не построена. Известны работы, в которых исследована стабильность диарсенида цинка при высоких давлениях и температурах. Согласно этим данным $ZnAs_2$, при экстремальном воздействии может распадаться на системы As – ZnAs и As – Zn_3As_2 [8]. В более поздних работах [3,5] исследована стабильность диарсенида цинка при гидростатических давлениях

до 9 ГПа путем измерения электрических характеристик таких, как электросопротивление и эффект Холла. Согласно опубликованным результатам, фазовых переходов и распада соединения в диапазоне описанных давлений не обнаружено. С ростом давления до 6 ГПа удельное сопротивление и коэффициент Холла $ZnAs_2$ уменьшались на один и два порядка, соответственно. При давлении 7 ГПа удельное электросопротивление и коэффициент Холла выходят на насыщение. По аналогии с $CdAs_2$ авторы предположили, что фазовый переход должен наблюдаться при более высоких давлениях. Исследования при давлениях до 50 ГПа [4] выявили области возможного фазового перехода. Однако осталась невыясненной структура фазы высокого давления, не определено, связаны ли наблюдаемые изменения с диссоциацией диарсенида и выделением мышьяка. Дополнительного рассмотрения заслуживает обратимость наблюдаемого перехода.

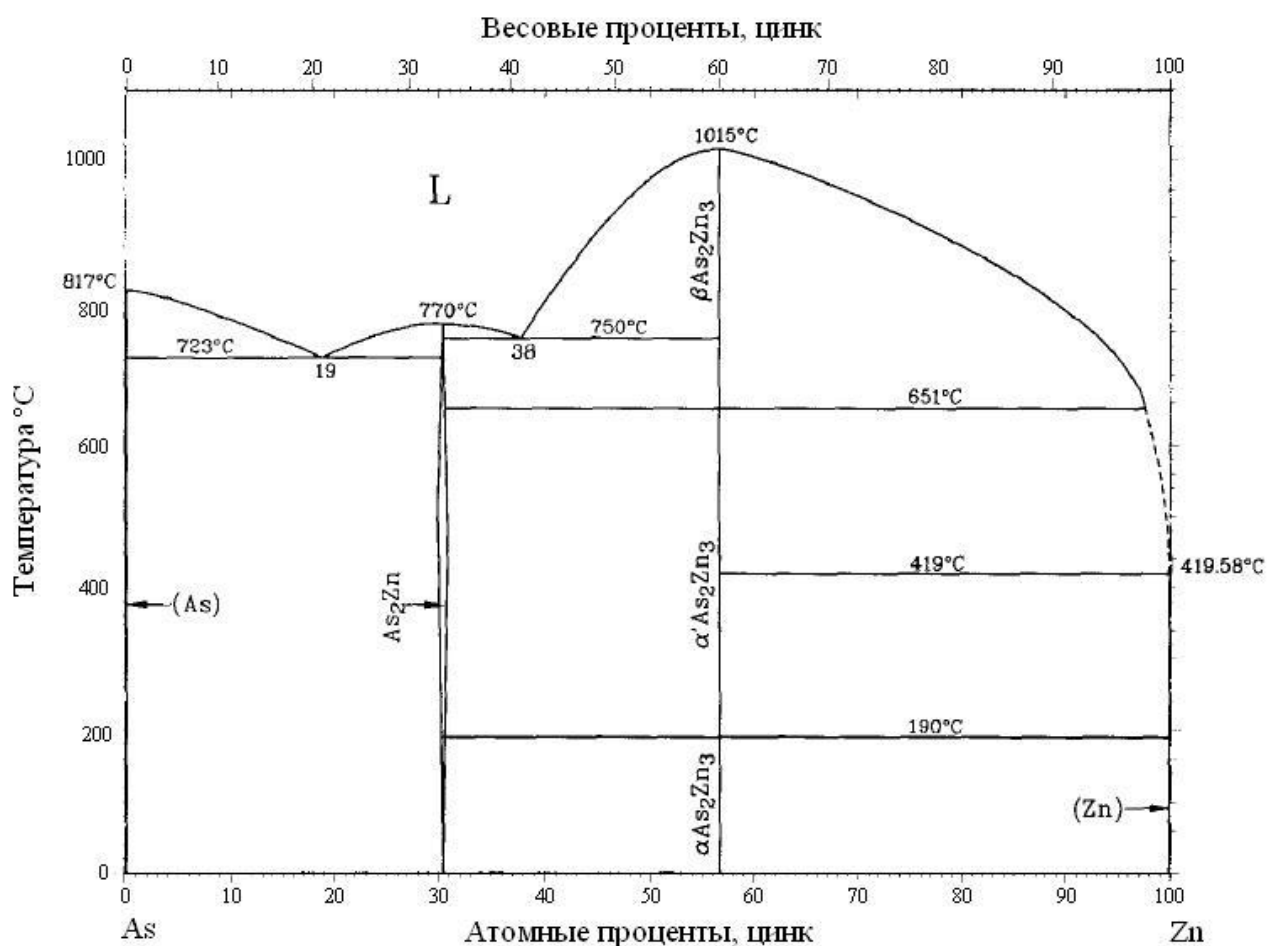


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма системы Zn – As [7]

Впервые монокристаллы $ZnAs_2$ были получены из газовой фазы. Наиболее крупные кристаллы имели размеры $\sim 9 \times 5 \times 3$ мм, а лучшие по качеству образцы обладали плотностью дислокаций $\sim 10^2 \text{ см}^{-2}$. Малые размеры монокристаллов затрудняли исследование анизотропии свойств данных полупроводников. Для получения крупных кристаллов были применены методы направленной кристаллизации расплава. Для получения структурно-совершенных кристаллов был использован вертикальный вариант метода Бриджмена. Физические свойства монокристаллов, полученных данным способом, при больших размерах, сравнимы со свойствами кристаллов, полученных из газовой фазы. На данный момент разработаны методы единого технологического процесса синтеза и роста кристаллов диарсенида цинка.

1.1.2 Электрические свойства $ZnAs_2$

Диарсенид цинка – прямозонный полупроводник p -типа с шириной запрещенной зоны $\varepsilon_g = 0.95$ эВ и концентрацией носителей $6 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Основное внимание при изучении электрических свойств диарсенида цинка было уделено анизотропии кристаллической решетки. Из-за моноклинной сингонии, в которой кристаллизуется рассматриваемый полупроводник, его электрические и термодинамические свойства сильно отличаются от ориентации кристалла. Большинство исследователей при изучении монокристалла диарсенида цинка выделяют три основных ориентации решетки: b и c – главные кристаллографические направления, a' – направление перпендикулярное b и c и составляет с осью a кристалла угол $\approx 12^\circ$. Удельные электрические характеристики кристаллов зависят от совершенства кристаллов и методик исследований. По данным, полученным в работах [9–11], анизотропия компонент тензора удельного сопротивления составляет от $\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 8:2:1$ до $\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 10:10:1$ при температуре 300 К, где $\rho_{a'}$, ρ_b и ρ_c – удельное сопротивление вдоль осей кристалла a , b и c соответственно. Анизотропия кристалла зависит от температуры. В результате понижения температуры до 77К для тензора удельного сопротивления были получены следующие результаты: от $\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 1000:1:1$ до $\rho_{a'}:\rho_b:\rho_c = 100:25:1$.

Кроме удельной проводимости анизотропию демонстрирует коэффициент Холла. Согласно опубликованным данным, его значение для различных направлений равно $R_c:R_a:R_b \approx 5:2:1$ и слабо зависит от температуры.

Нелегированный полупроводник $ZnAs_2$ имеет дырочный тип проводимости. Однако известна работа [10], в которой представлены данные об анизотропии типа проводимости. В направлениях a' и c основными носителями являются дырки, а в направлении b кристалл обладает n-типом проводимости (рисунок 1.5). Данные о типе носителей были получены на основе измерения значений термоЭДС. Авторы делают вывод, что в $ZnAs_2$ осуществляется вариант смешанной проводимости с участием электронов и дырок. Легирование диарсенида цинка индием или теллуrom приводит к смене знака носителей заряда. Кроме того, легирование приводит к существенному снижению анизотропии свойств кристалла $ZnAs_2$.

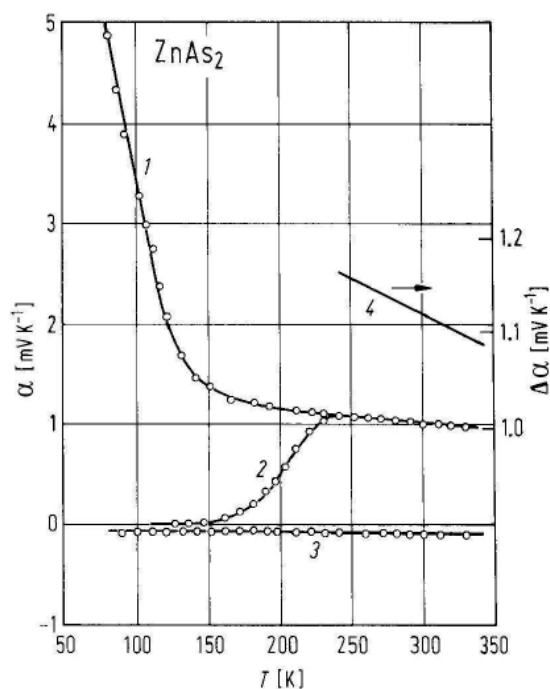


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость термо-э.д.с. α в монокристаллах $ZnAs_2$ для направлений: 1 – [100]; 2 – [001]; 3 – [010]; 4 – $\Delta\alpha = \alpha[100] - \alpha[010]$ [10]

В отличие от описанных выше параметров, анизотропия диэлектрической проницаемости диарсенида цинка невелика и составляет единицы процентов. Кроме того, данные, полученные разными авторами на разных методиках, отлично согласуются между собой и находятся в диапазоне от $\epsilon = 12$ до $\epsilon = 15,5$ [12,13].

1.1.3 Влияние высоких давлений на свойства $ZnAs_2$

На данный момент известна фаза высокого давления $ZnAs_2$, которая определена по кривой плавления диарсенида цинка [7]. На рис. 1.6 показана P-T диаграмма, иллюстрирующая фазовый переход в области до 45 кбар.

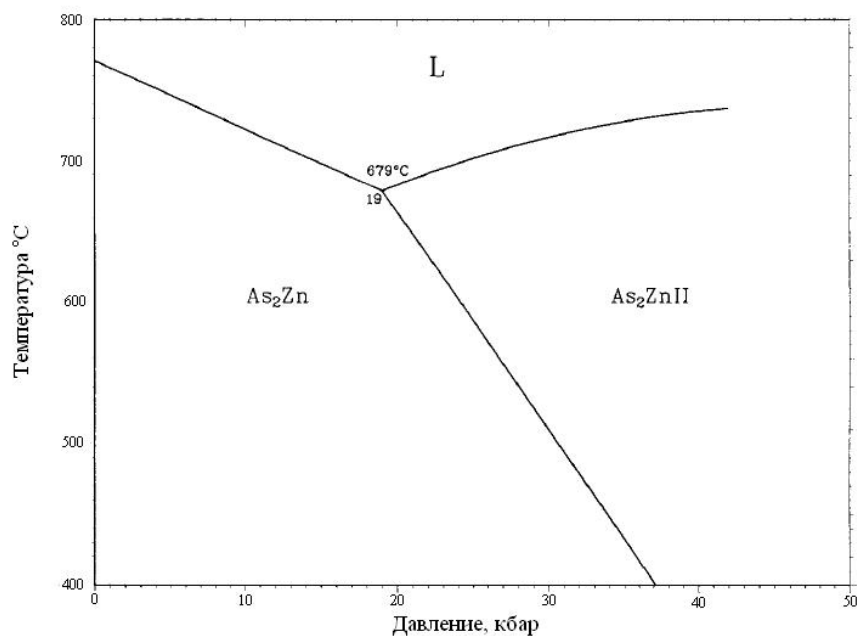


Рисунок 1.6 – P-T диаграмма $ZnAs_2$ [7]

Позднее данная диаграмма подвергалась уточнению [8,14]. В области фазы высокого давления было обнаружено присутствие как первоначальной фазы низкого давления, так и следов распада соединения в виде свободных атомов мышьяка. Фазовая диаграмма с уточнениями представлена на рис.1.7. Согласно представленным данным, при снижении температуры предполагаемая граница фазового перехода смещается в область высоких давлений.

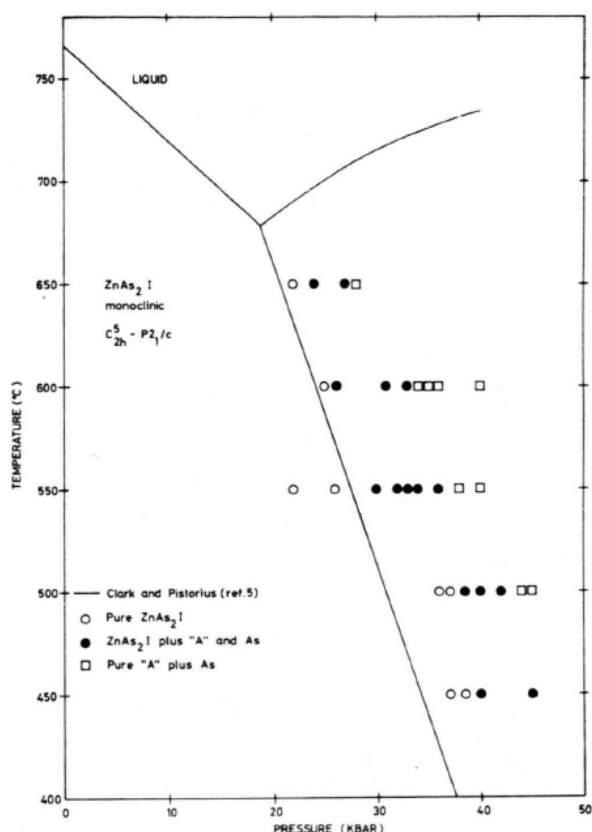


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма диарсенида цинка с уточнением границы фазового перехода [14]

В Институте физики Дагестанского научного центра РАН исследовали удельное электросопротивление и эффект Холла при давлениях до 9 ГПа (рисунок 1.8). Измерения проводились на ориентированных монокристаллических образцах ZnAs₂, полученных методом направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена [3,5]. Эти исследования влияния гидростатического сжатия на электрические свойства монокристаллических образцов ZnAs₂, ориентированных в направлении [001], показали, что их удельное сопротивление падает в интервале давлений 0-7 ГПа на порядок, а затем с ростом давления практически не изменяется. Коэффициент Холла уменьшается на два порядка с ростом давления от 0 до 7 ГПа. Из чего можно сделать вывод, что при комнатных температурах диарсенид цинка не распадается до давлений 90 бар и выше.

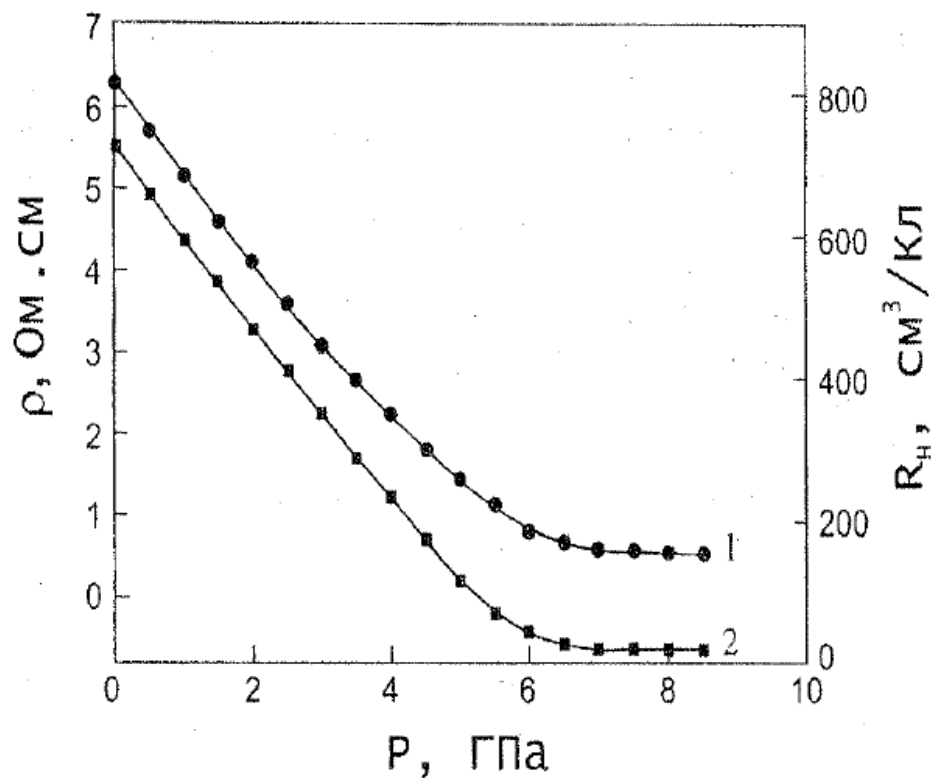


Рисунок 1.8 – Удельное электросопротивление (1) и коэффициент холла (2) диарсенида цинка при высоких давлениях [5]

1.2 Структура и свойства диарсенида кадмия

1.2.1 Структура

Фазовая диаграмма системы Cd – As приведена на рисунке 1.9. Основными стабильными соединениями рассматриваемой системы являются Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Кроме этого возможны метастабильные соединения $CdAs$ и $CdAs_4$, получаемые при высоких давлениях.

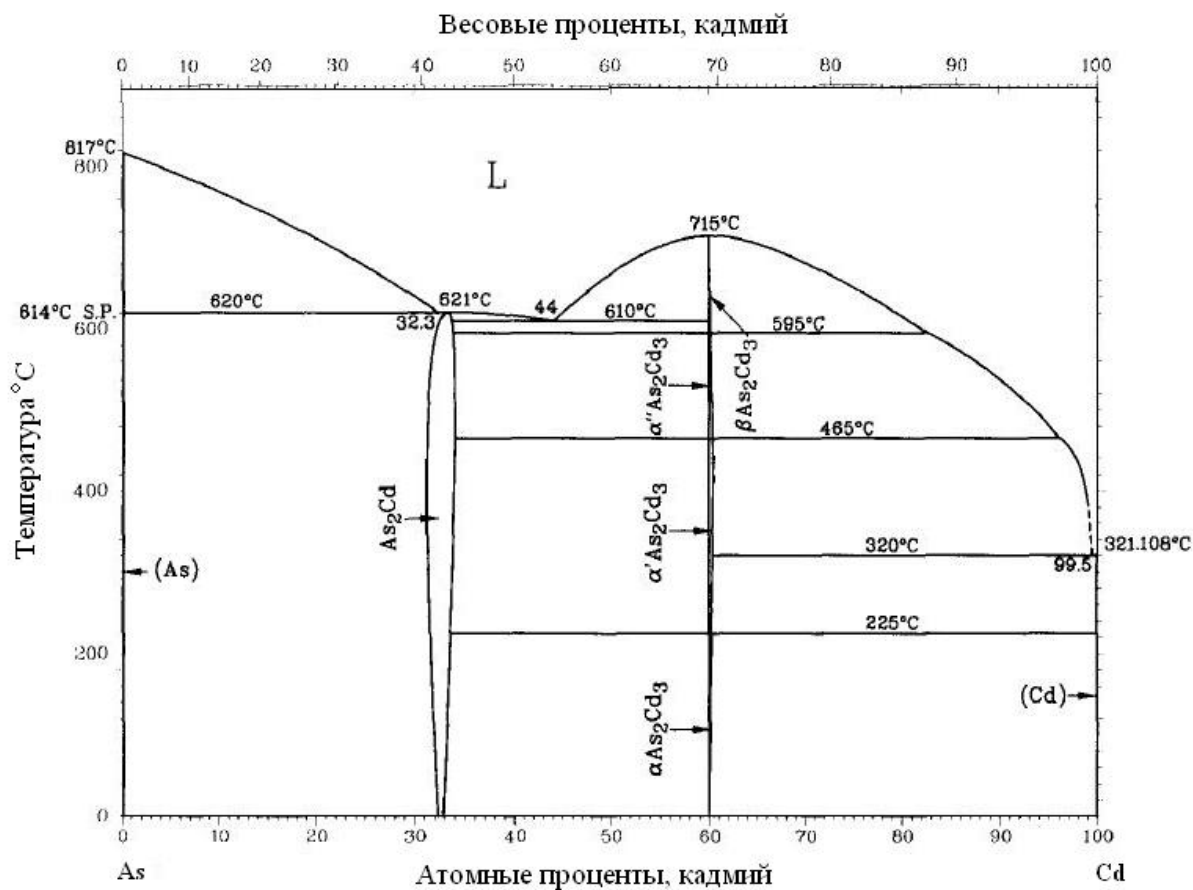


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма системы As-Cd [6]

Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой $D_{4h}^{10} = I4_122$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.954 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 4.678 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 0.588$, $V_{\text{э.я.}} = 295.9503 \text{ \AA}^3$ [15]. На рисунке 1.10 представлены проекции кристаллической решетки на плоскости XY и ZX. Пунктиром показаны плоскости наиболее вероятного скола, так как содержат минимальное количество связей. Диарсенид кадмия, аналогично с $ZnAs_2$, является полианионным полупроводником и образует связи As – As, что приводит к значительной анизотропии физических свойств кристалла. Стоит отметить, что диарсенид кадмия склонен к стеклообразованию.

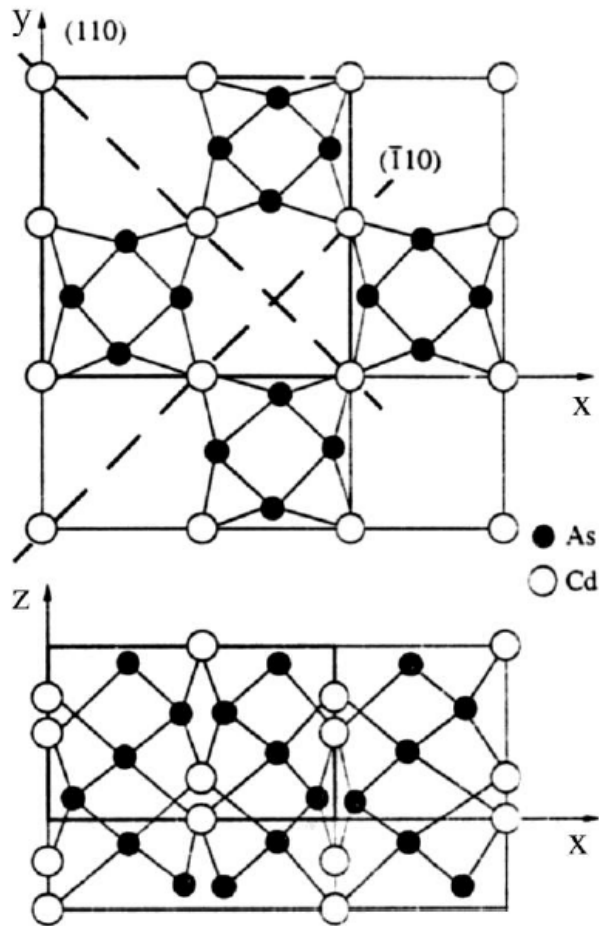


Рисунок 1.10 – Проекция ху и хz кристаллической структуры CdAs_2 [16]

В системе Cd – As существует склонность к переохлаждению, что ведет к метастабильной кристаллизации. Метастабильные части фазовой диаграммы отмечены пунктирными линиями на рисунке 1.11. В результате этого у соединения CdAs_2 возможна β -модификация. Данная модификация образуется при кристаллизации сильно переохлажденного расплава CdAs_2 и является изоструктурной ZnAs_2 .

При температурах 673-685 К происходит переход β -модификации диарсенида кадмия в α -фазу. Температура плавления α - CdAs_2 определена как интервал от 894 К до 903 К. Разброс вызван как различием в методах определения температуры, так и различиями в совершенстве кристаллов рассматриваемых образцов.

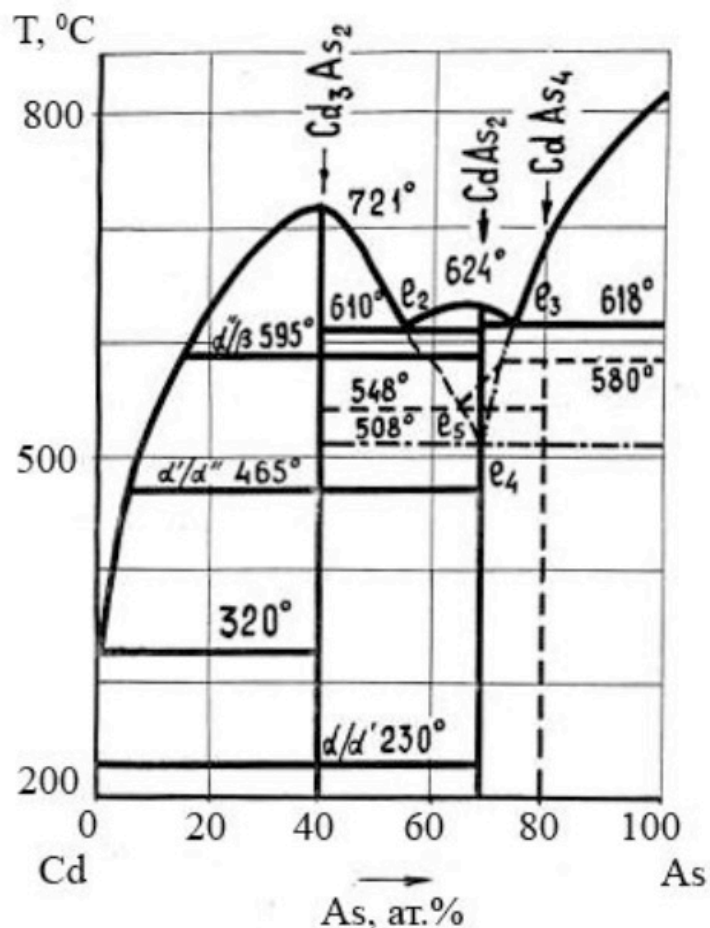


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма системы Cd – As с возможными метастабильными состояниями [17]

Различные методы позволяют получать кристаллы разной степени совершенства. Важными моментами в синтезе CdAs_2 являются: скорость кристаллизации, температуры зон плавления и кристаллизации, градиент между ними и величина избыточной навески мышьяка.

1.2.2 Электрические свойства CdAs_2

Нелегированный диарсенид кадмия, выращенный различными методами, обладает электронным типом проводимости. Концентрация носителей в кристалле варьируется в зависимости от способа получения в диапазоне $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Ширина запрещенной зоны $\epsilon_g = (1.0-1,4) \text{ эВ}$ [1].

В связи с тем, что кристалл диарсенида кадмия анизотропен, его характеристики рассматриваются в зависимости от ориентации кристалла. Выделяют 2 направления значительной анизотропии в кристалле – это направление вдоль осей a и c .

Отношения удельной проводимости CdAs_2 вдоль основных направлений были определены для кристаллов, синтезированных по разным методикам. Значения ρ_a/ρ_c при температуре 77 К укладываются в диапазон 4,3 – 5,3, а при температуре 300 К в диапазон 1,1 – 4,4. Различными авторами указывается тот факт, что коэффициент холла не зависит от ориентации кристалла. Холловская подвижность имеет следующие значения: $\mu_a = 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для поперечной ориентации кристалла и $\mu_c = (400 - 1700) \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для продольной ориентации магнитного поля. Для теплопроводности также характерна анизотропия: $\lambda_a = 4.7 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ и $\lambda_c = 2.7 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$.

Основные электрические характеристики (Холловская подвижность, теплопроводность, интенсивность оптического пропускания и минимальные значения удельного сопротивления) имеют максимум в направлении [001] [18].

Легирование диарсенида кадмия приводит к снижению анизотропии кристалла и для ряда легирующих элементов (Ge, Ga и Cu) к смене типа проводимости. Для удельной проводимости анизотропия не превышает $\rho_a/\rho_c \approx 1,3$.

1.2.3 Влияние высоких давлений на свойства CdAs_2

Под давлением о структуре известно достаточно мало. По анализу кривой плавления диарсенида кадмия был сделан вывод о возможном распаде соединения уже при 2 - 4 ГПа [6]. Однако данные эти относятся к температурам 550 – 600 °С и экстраполированы до температуры 350 °С. Диаграмма стабильности CdAs_2 представлена на рисунке 1.12.

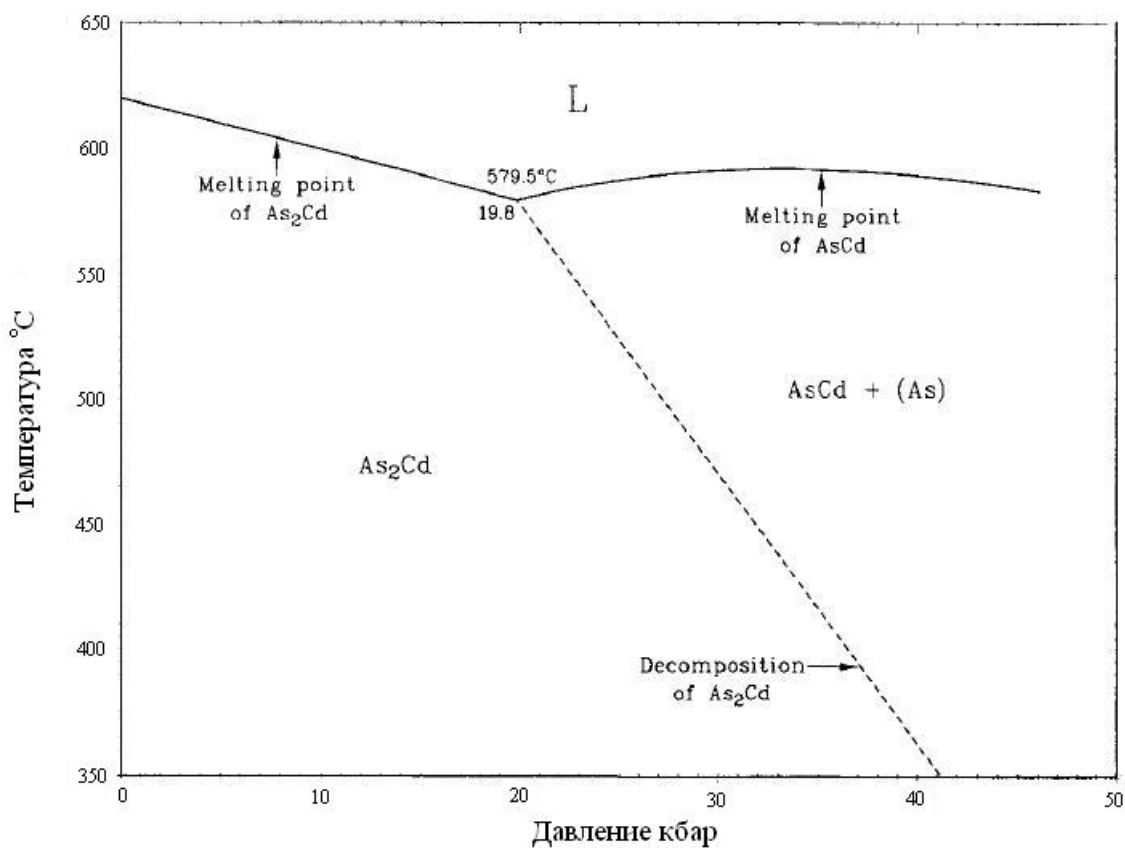


Рисунок 1.12 – P-T диаграмма стабильности CdAs₂ [6]

Более детальные исследования [14] позволяют говорить об отсутствии распада соединения при давлениях выше 40 кбар при понижении температуры. На рисунке 1.13 приведена фазовая диаграмма с данными структурного исследования области высоких давлений. Видно, что понижение температуры приводит к увеличению давления фазовых изменений и сильному отличию от предсказанной кривой распада.

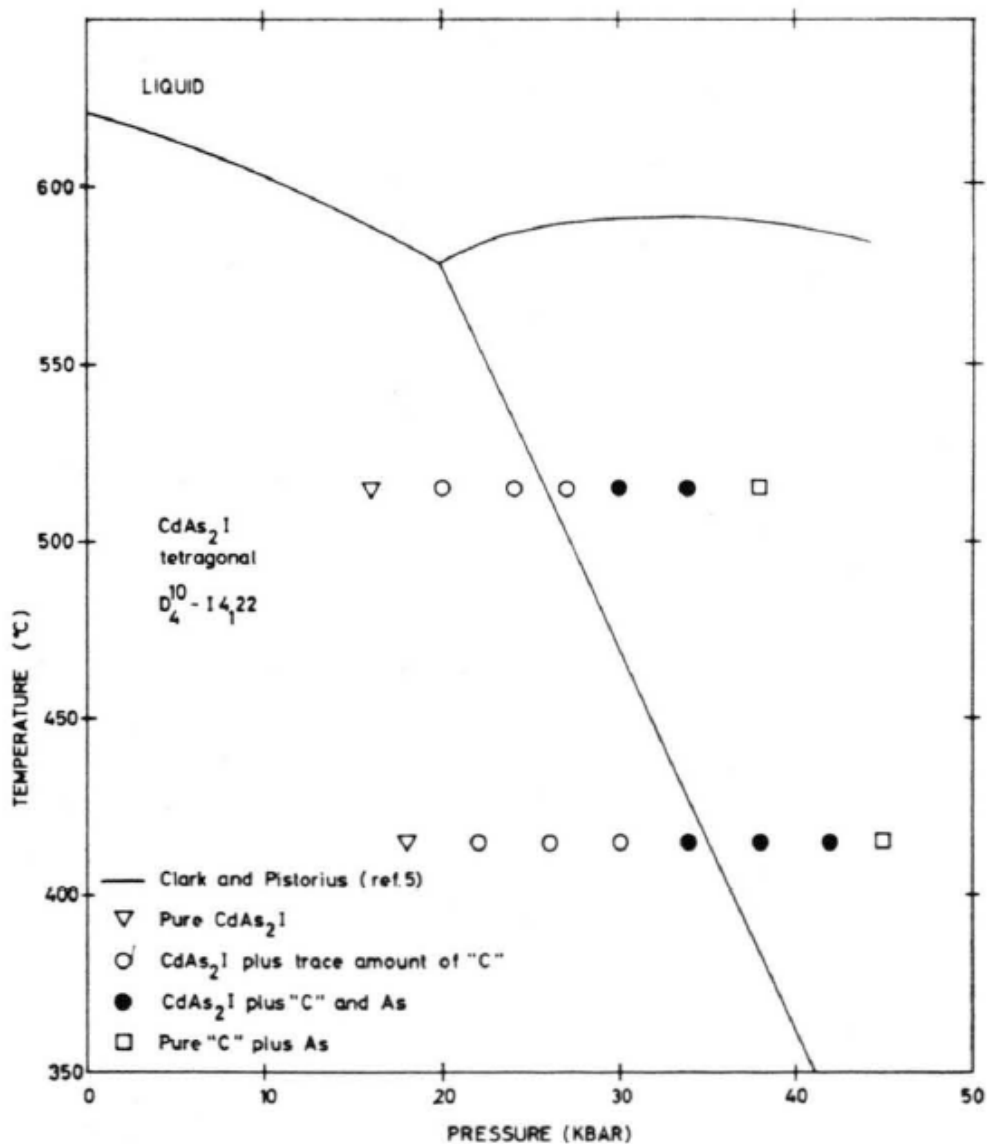


Рисунок 1.13 – Фазовая диаграмма диарсенида кадмия с данными структурных исследований в области высоких давлений [14]

По данным электросопротивления и эффекта холла при высоких давлениях авторы делают вывод о структурном переходе полупроводник-полупроводник при давлении 5,5 ГПа [4]. Данный переход признан обратимым, что, вероятно, говорит об отсутствии диссоциации данного соединения как минимум до давлений 9 ГПа при комнатных температурах.

Под давлением изучены удельное сопротивление и коэффициент Холла. Для направления [001] наблюдается три пика (рис. 1.14): при $P = 1.8, 3$ и 5.5 ГПа, а для ориентации [100] – два пика: при $P = 3$ и 5.5 ГПа. Пик при $P = 5.5$ ГПа обусловлен, по мнению авторов, фазовым переходом [4].

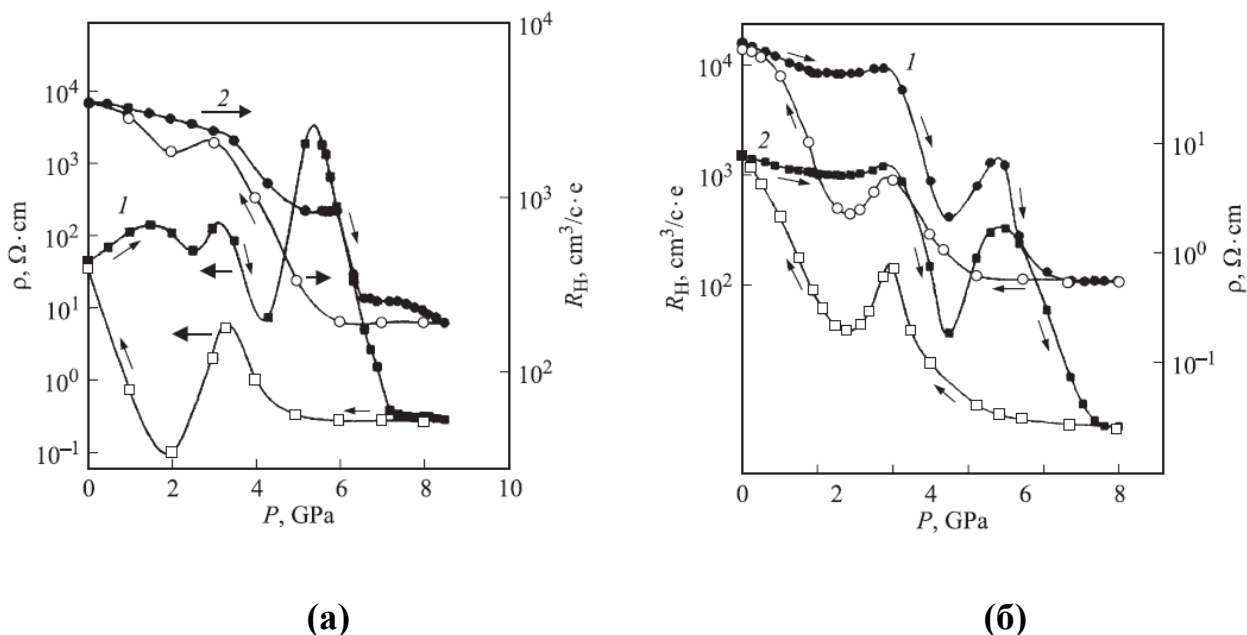


Рисунок 1.14 – Зависимости удельного сопротивления (1) и коэффициента Холла (2) от давления для CdAs_2 в направлении $[001]$ (а) и $[100]$ (б) [4]

1.3 Твердые растворы на основе $\text{ZnAs}_2 - \text{CdAs}_2$

Между соединениями ZnAs_2 и CdAs_2 существует взаимная ограниченная растворимость. Фазовая диаграмма системы диарсенидов кадмия и цинка показана на рисунке 1.15.

Несмотря на то, что кристаллические структуры CdAs_2 и ZnAs_2 принадлежат к разным пространственным группам, они имеют схожую стехиометрию и аналогичные координационные полиэдры атомов металла и не металла. Благодаря этому в рассматриваемой системе возможно существование двух типов твердых растворов. Первый тип – это растворы на основе диарсенида цинка $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{As}_2$ с областью растворения $0 < x < 0.18$. Второй тип – это растворы на основе диарсенида кадмия $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$, область растворения в котором составляет $0 < x < 0.15$ [1].

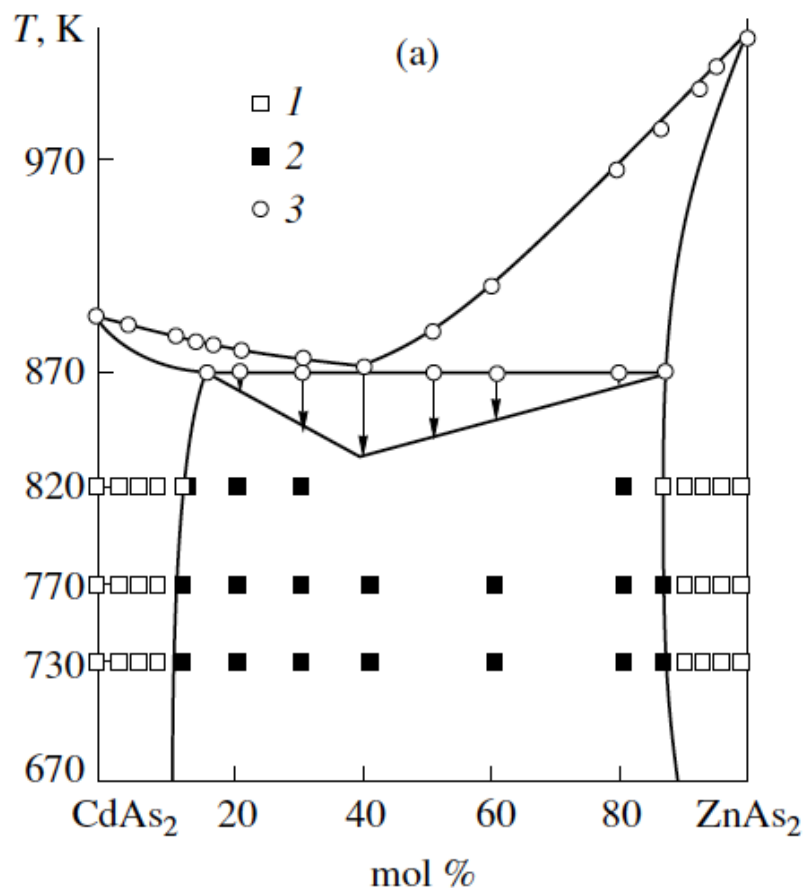


Рисунок 1.15 – Фазовая диаграмма системы ZnAs₂ – CdAs₂ [19]

1 - однофазный состав; 2- смесь фаз; 3 – данные ДТА анализа

Цинк изовалентен кадмию и в твердых растворах на основе CdAs₂ будет замещать кадмий, образуя четыре Zn-As связи вместо слабых связей Cd-As. Замена As (так называемый антиструктурный дефект) представляется маловероятным, так как у цинка дефицит валентных электронов по сравнению с мышьяком. Замещение кадмия и формирование более прочных связей повышает термохимическую устойчивость твердых растворов на основе диарсенида кадмия. Формирование данных твердых растворов замещения сопровождается упрочнением их кристаллической решетки, более значительным с увеличением концентрации ZnAs₂. Об этом свидетельствуют данные концентрационных зависимостей (рисунок 1.16).

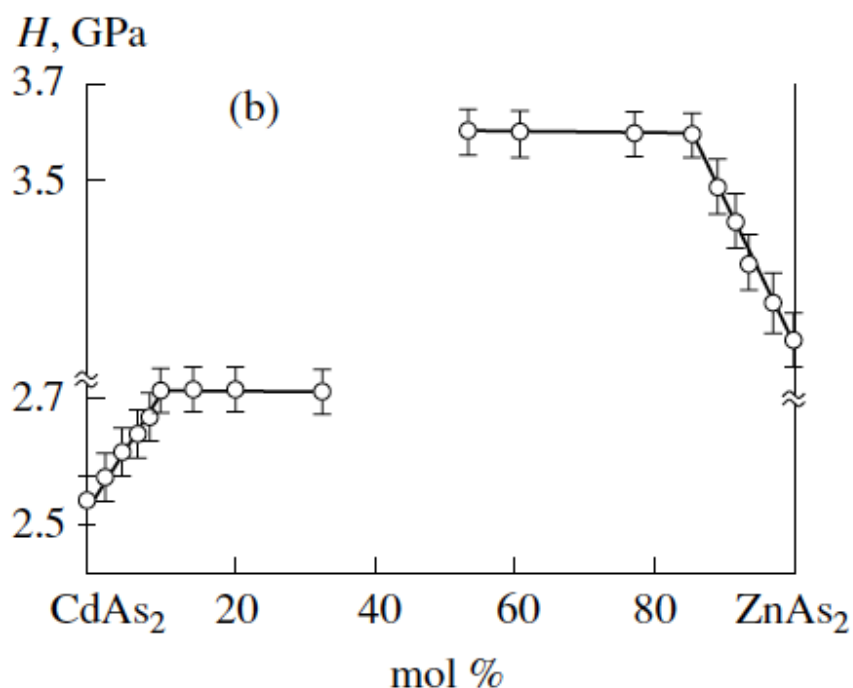


Рисунок 1.16 – Микротвердость твердых растворов системы CdAs_2 и ZnAs_2 [20]

Исследование твердых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{As}_2$ при высоких давлениях подтверждает значительное упрочнение кристаллической решетки с увеличением концентрации цинка. В работе [21] исследовано поведение электрической проводимости и эффекта Холла при гидростатических давлениях до 9 ГПа. На рассматриваемых зависимостях не было обнаружено аномалий, связанных с фазовыми переходами, которые наблюдались на чистом диарсениде кадмия. Сравнительные зависимости электросопротивления показаны на рис. 1.17.

Замещение цинка кадмием в твердых растворах на основе ZnAs_2 будет происходить с образованием четырех связей Cd-As вместо более прочных связей Zn-As. Это приведет к снижению термодинамической стабильности твердого раствора. Описанный процесс энергетически невыгодный, что делает маловероятным формирование твердых растворов замещения на основе ZnAs_2 .

Модель образования структурных дефектов, которые создают в запрещенной зоне $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{As}_2$ акцепторные уровни, остается той же, что и у ZnAs_2 . Так как реакция антиструктурного замещения маловероятна, атомы кадмия оказываются в междоузлиях и создают донорный уровень с энергией ионизации $\epsilon = 0.02$ эВ.

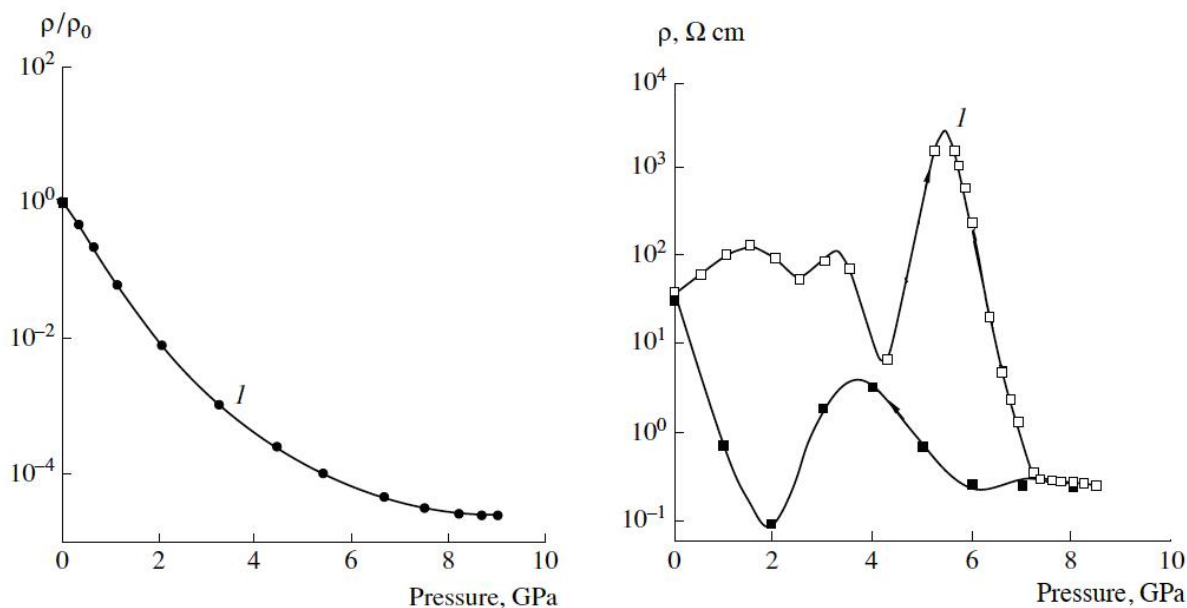


Рисунок 1.17 – Зависимости электросопротивления от давления для твердого раствора $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{As}_2$ (а) и чистого CdAs_2 (б) [21]

Формирование твердых растворов на основе диарсенида кадмия приводит к появлению более сложной зонной структуры по сравнению с исходным материалом. Атомы цинка не только остаются в межузельном пространстве решетки, но и участвуют в замещении вакансий атомов мышьяка. Подобные дефекты будут создавать в запрещенной зоне $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ акцепторные уровни с энергиями ионизации, близкими к значениям $\varepsilon \approx 0.26$ и $\varepsilon \approx 0.34$ эВ.

Заключение по главе 1

Анализ результатов, проведенных ранее экспериментальных исследований физических свойств высокоанизотропных соединений CdAs_2 и ZnAs_2 и их твердых растворов показал, что

- эти материалы достаточно хорошо изучены при нормальных условиях;
- исследования при давлениях до 9 ГПа и комнатной температуре указывают на существование в этих материалах фазовых превращений, причем нет однозначных свидетельств обратимости этих переходов;

- электропроводность и эффект Холла при давлениях до 9 ГПа указывают на уменьшение ширины запрещенной зоны при росте давления.

Таким образом, задачами наших экспериментальных исследований являются:

- изучение влияния высоких давлений в диапазоне 15 – 50 ГПа на электрические свойства диарсенидов кадмия и цинка и их твердых растворов и выявление возможных областей фазовых превращений;

- установление обратимости поведения указанных материалов при их высоких пластических деформациях;

- изучение поперечного магнитосопротивления этих соединений с целью выявления особенностей изменения характеристик носителей заряда при высоких пластических деформациях.

Глава 2 Методики, применяемые в работе

Настоящая глава посвящена описанию использованных в работе методик при изучении диарсенидов кадмия, цинка, а также их твердых растворов при высоких давлениях.

Описана методика, материалы и оборудование для создания высоких давлений, которые были использованы в диссертации. Рассмотрен вопрос распределения давлений в камере закругленный конус-плоскость. Обоснована применимость метода для изучения электрических характеристик материалов в условиях высоких давлений.

Рассмотрена возможность регистрации структурных изменений и фазовых переходов по изменению электрических характеристик исследуемого вещества (электросопротивление, время релаксации электросопротивления, магнитосопротивление, энергия активации проводимости и термоЭДС).

Сведения об особенностях применяемых методик опубликованы в следующих работах [22–28].

2.1 Высокие давления

2.1.1 Получение высоких давлений

В настоящее время основной конструкцией установок для создания высоких давлений являются камеры с двумя и более пуансонами. Наиболее распространенными остаются камеры с двумя пуансонами, различающиеся типом и формой рабочих поверхностей. Для генерации давлений до 20 ГПа применяют наковальни из карбида вольфрама. Наиболее высокие давления на сегодняшний день получены на наковальнях из различных алмазов.

В данной работе для генерации высоких давлений применялась камера с двумя пуансонами в виде закругленного конуса и плоского основания. Материалом для изготовления наковален служит синтетический поликристаллический алмаз «карбонадо». Бриджменом в 1941 году была выдвинута гипотеза, о том, что высокие значения контактных давлений могут быть достигнуты на материалах, состоящих из алмазных мелкозернистых агрегатов с прочной связкой [29]. Поликристаллические синтетические алмазы «карбонадо» полностью отвечают

данным требованиям и демонстрируют высокие прочностные и упругие свойства при статических нагрузках. Технологии синтеза данного материала позволяет получать наковальни высокого качества при относительно низкой стоимости по сравнению с природными чистыми алмазами, используемыми в камерах ДАС.

Структура «карбонадо» представляет собой взаимопроникающие каркасы из алмазной и металлокерамической фаз [30]. Поликристаллическое строение положительно влияет на распределение статических механических напряжений по объему наковальни. Металлическая фаза является внутрикристаллитными и межкристаллитными включениями. Состав этих включений зависит от состава применяемых сплавов-катализаторов. Металлические включения пронизывают синтетический алмаз по всему его объему (рисунок 2.1).

Благодаря развитой объемной структуре металлической фазы, кристалл карбонадо имеет хорошую электропроводность, что позволяет использовать наковальни в качестве контактов к исследуемому образцу и изучать электрические характеристики материалов под давлением.

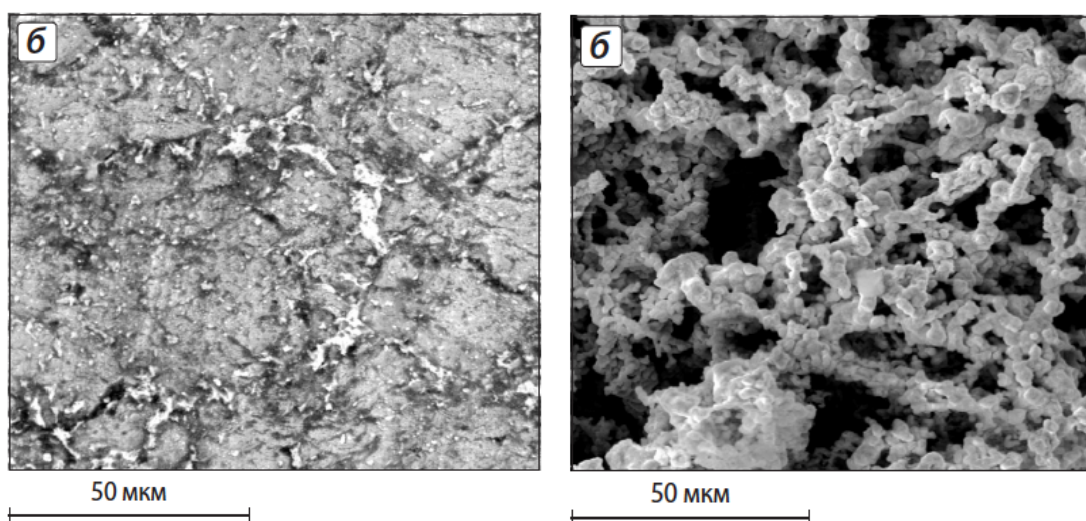


Рисунок 2.1 – Шлиф (а) и объемная металлическая фаза после травления (б) алмаза карбонадо [30]

Первые работы по созданию камеры высокого давления из поликристаллических алмазов принадлежат Л.Ф. Верещагину и Е.Н. Яковлеву [31]. Одна из наковален изготавливалась в виде усеченного конуса с закругленной

вершиной, вторая наковальня – плоская. Такая схема имеет ряд преимуществ перед простыми плоскими наковальнями. Это простота конструкции и использования, наковальни не требуют юстировки положения относительно друг друга и сложной системы нагружения. Наковальни не имеют зон концентраций механических напряжений, это обеспечивает высокую надежность наковален при многократных циклах нагрузки и разгрузки. Электрическими контактами к образцу являются сами наковальни, и схема с закругленным конусом позволяет обходиться без гаскеты, все это значительно облегчает подготовку к эксперименту.

Однако у подобных камер с наковальнями типа индентор–плоскость есть существенный недостаток – сложность определение величины давления внутри камеры. Наковальни в данном случае не прозрачны и использовать в качестве индикатора линию люминесценции рубина нет технической возможности. Кроме того, закругленная наковальня не обеспечивает равномерного распределения давления по всей площади контакта с образцом.

Изначально, при первых испытаниях камеры высокого давления, контактное напряжение P на наковальнях оценивалось по формуле

$$P = \frac{F}{S},$$

где F – прикладываемая сила, S – площадь контакта наковален. Площадь пятна контакта оценивалась по размеру отпечатка на пленке, зажатой между наковальнями [31]. Однако дальнейшие работы других исследователей по изучению переходов в сверхпроводящее состояние показали, что такая оценка давлений дает большие расхождения с другими типами камер [32–34].

При теоретическом решении данного вопроса используют контактную задачу Герца. В 1880 году Герцем были получены количественные соотношения для механических напряжений и распределения контактного давления на поверхности двух упругих полупространств. В задаче рассматриваются тела не согласованной формы, которые вступают в контакт в точке. Под действием нагрузки полупространства деформируются, и контакт происходит по конечной области [35]. Наиболее изученным является случай контакта сферического индентора с упругим полупространством [36]. Но данная задача описывает случай

только контакта до начала пластического течения. После начала пластического течения методика дает не удовлетворительный результат и решение возможно только в рамках теории пластичности [35].

Общепринятым методом измерения высоких давлений является регистрация сдвига R-линии люминесценции рубина. Наиболее популярна калибровка этой шкалы давлений, выполнена Мао et al [34,37]. Оценка сдвига линии люминесценции проводилась в аргоновой среде до давлений 80 ГПа. Давления определялись по расчетным изотермам меди и серебра. Указанная методика имеет на сегодняшний момент ряд нерешенных вопросов, и разными авторами дается различное уравнение, связывающее величину сдвига линии люминесценции и давления [38].

Использовать рубин непосредственно в камерах с наковальнями из искусственного поликристаллического алмаза (АСПК) не представляется возможным, так как эти алмазы не прозрачны в оптическом диапазоне. Но методику сдвига рубиновой шкалы можно применить в оценочных экспериментах для определения развиваемых давлений в камере. Для этого одна из наковален делается из натурального прозрачного алмаза с сохранением геометрии камеры. На одну из наковален по всей контактной поверхности закрепляют зерна рубина, а между наковален помещают пластический слой, например, диэлектрическую бумагу или фольги различных металлов (рисунки 2.2 и 2.3). Примером таких исследований могут служить работы [39–41].

Полученные результаты давали величину давления до 40% больше ожидаемого из расчетов через приложенное усилие к ограниченной площади контакта. Такое явление было в дальнейшем объяснено эффектом мультипликации давлений. Это явление возникает в следствие пластического течения с тернием между наковальнями и развитием радиального градиента давлений [42]. Стоит отметить, что величины давлений из этих экспериментов согласуются с экспериментами по определению переходов диэлектрик-металл при высоких давлениях.

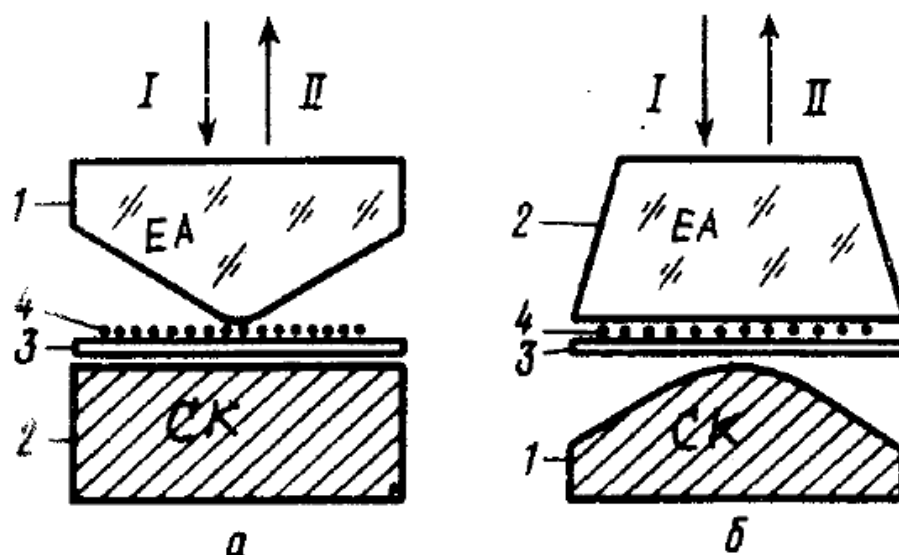


Рисунок 2.2 – Схемы экспериментов по определению давлений в камерах типа «закругленный конус - плоскость» 1- алмазная наковальня, 2- наковальня из алмаза карбонадо, 3- металлическая фольга, 4 – зерна рубина [39]

Эксперименты с рубином пролили свет на вопрос величины получаемых давлений, но указали на значительную неоднородность давлений в радиальном направлении. Наравне с этим остался вопрос гидростатичности давлений при фактически одноосном сжатии образца.

В камере «закругленный конус - плоскость» угол при вершине конуса верхней наковальни составляет 168° . Такой большой угол выбран по нескольким причинам. Это обеспечивает массивную поддержку острия наковальни и снижает концентрацию высоких механических напряжений, распределяя их в объем материала, из которого изготовлена наковальня. Принцип массивной поддержки был впервые применен Бриджменом при создании наковален из карбида вольфрама. Еще одной причиной применения тупого конуса явилось ограничение механики контактного взаимодействия. Тупым индентор считается, если при его внедрении нет течения материала вверх и не образуется наплывов на боковых поверхностях индентора [43]. Переход деформации с наплывом к деформации без вытеснения из зоны контакта определяется углом при вершине конуса. Значения углов перехода, например, для алюминия и стали 120° и 105° соответственно. Угол конуса наковальни, равный 168° , препятствует пластическому вытеснению

исследуемого материала вверх и обеспечивает упругое сдавливание в области механического контакта.

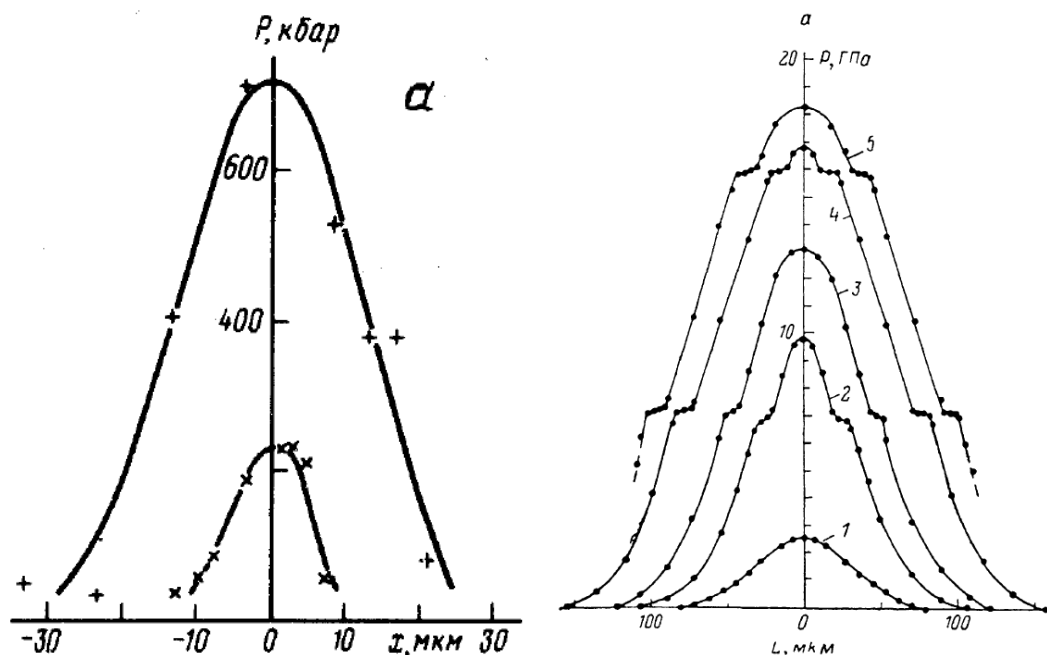


Рисунок 2.3 – Распределение давлений в камере высоких давлений типа «закругленный конус плоскость» [39,41]

Механика формирования контактной области изучалась на примере внедрения стального шара в стекло и поликристаллические соединения [36,44]. Внутри области контакта шара с полупространством главные напряжения являются сжимающими, что устраняет возможность разрушения в этой области. Уже на границе этой области возникают радиальные напряжения, которые приводят к трещинам, распространяющимся вдаль от пластической области. Получается, что в пределах контактной области шара и полупространства механические напряжения постоянны. Распределение давлений отличается от теории Герца при больших нагрузках и должно носить квазигидростатический характер. Отсутствие разрушения материала в зоне контакта свидетельствует об однородном распределении механических напряжений и гидростатичности сжатия. К аналогичным выводам пришли авторы работы [45]. При внедрении индентора в никелид титана происходит фазовый переход и изменение твердости материала. В

основе природы таких изменений лежит воздействие именно гидростатического давления. Авторами указывается на отсутствие высоких пластических деформаций и сдвигов в ядре контактной области индентора и материала.

Аналогичные исследования были проведены в работе [46]. Характерные стадии переходов и отношения деформации в моносulfиде самария указывают, что одноосное нагружение индентором приводит к появлению области всестороннего сжатия в образце.

При рассматривании случая, когда между шаром и полупространством находится некоторый упруго-пластический слой, получаются аналогичные результаты [47–50]. Материал, зажатый между наковальнями, никогда не вытесняется полностью из зоны контакта при любых усилиях и всегда достигается некоторая конечная толщина слоя, которая не зависит от дальнейшего изменения приложенной нагрузки (рисунок 2.4).

Толщина прокладки резко уменьшается на начальных стадиях деформации. По разным источникам и для разных материалов с диапазона давлений 10-30 ГПа толщина прокладки достигает минимального значения и с дальнейшим ростом давления не меняется.

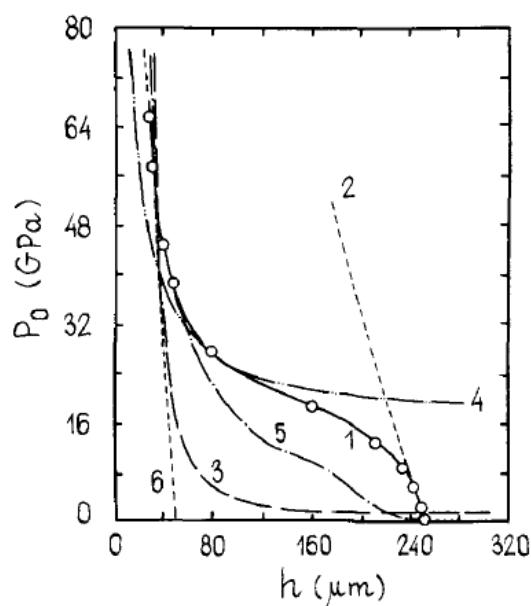


Рисунок 2.4 – Изменение толщины материала между наковальнями в зависимости от приложенного давления 1- эксперимент на стальной гаскете, 2-6 – теоретические зависимости [50]

Из вышеописанного следует, что в камере типа «закругленный конус – плоскость» в зоне контакта наковален с образцом создаются условия квазигидростатического сжатия. Исследуемый материал не вытесняется наковальнями из зоны контакта, имеет некоторую конечную толщину и препятствует соприкосновению наковален.

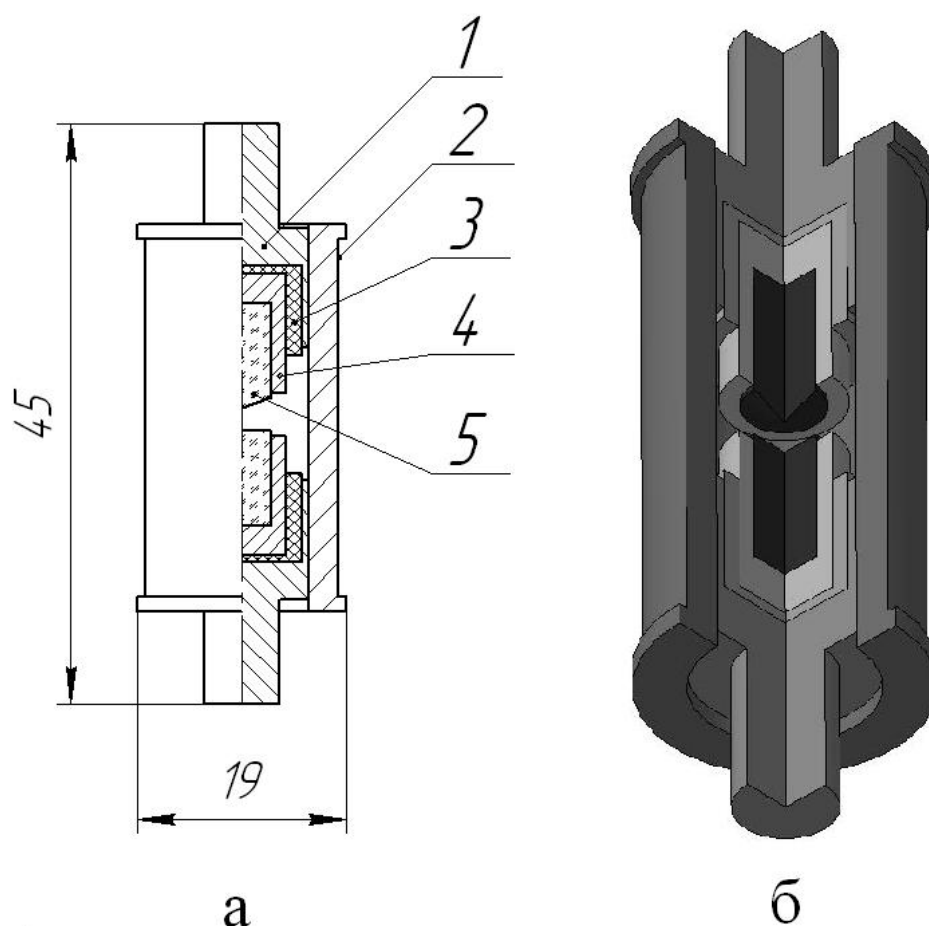
Наряду с оптическими методами определения величины создаваемых давлений на практике применяются шкалы, основанные на ряде фазовых переходов с изменением электросопротивления [51,52]. В качестве реперных материалов могут использоваться любые вещества, имеющие в заданном диапазоне давлений фазовый переход со значительным изменением электросопротивления при переходе. Примером такого соединения может служить NaCl, имеющий при 25 ГПа переход диэлектрик – металл [53–55]. Используя ряд реперных материалов, можно построить калибровочную кривую для любой ячейки, в которой возможны измерения электросопротивления. Неудобством данного метода является то, что полученная зависимость между усилием нагрузки и создаваемым давлением в камере, будет индивидуальна для каждой пары наковален. При изменении геометрических параметров установки или замене наковален потребуется повторная калибровка.

2.1.2 Описание применяемых наковален и камеры высоких давлений

Эксперименты по влиянию высоких давлений на электрические свойства в работе проводили на алмазных наковальнях закругленный конус – плоскость. Схема ячейки высокого давления изображена на рисунке 2.5. Накováльни изготовлены из проводящего синтетического алмаза, который запрессован в бронзовую обойму и через изолирующие текстолитовые проставки установлены в подвижные пуансоны камеры. Верхняя наковáльня имела угол при вершине 168° . Радиус закругления равен 0,8 мм. В качестве электрических контактов к образцу используются непосредственно сами наковáльни. Сопротивление накоротко замкнутых наковален составляет 5-7 Ом. Эта величина слабо зависит от

температуры. Контакт между наковальнями имеет линейную зависимость ВАХ [56].

Калибровку камеры проводили по изменению электросопротивления реперных соединений, испытывающих фазовые переходы в диапазоне давлений 15-50 ГПа. В качестве таких материалов были выбраны пять соединений: GaP, NaCl, NaBr, RbCl, RbBr. Фосфид галлия и хлорид натрия имеют переходы полупроводник – металл при давлении 21 и 25 ГПа соответственно и давно применяются для оценок величины давления в различных камерах [55,57]. Таблица давлений переходов используемых реперных соединений приведена ниже.



Рисунке 2.5 – Схема камеры высокого давления (а-чертеж ячейки, б- схематическое изображение устройства камеры); 1-направляющие наковален, 2- внешняя обойма, 3- изолирующая вставка из текстолита, 4- обойма наковальни, 5- алмазная наковальня

Таблица 2.1 – Значения давлений фазовых переходов для реперных материалов, используемых для калибровки КВД

Соединение	Давление перехода, ГПа
GaP	21 [57]
NaCl	25 [53,58]
NaBr	30 [58,59]
RbCl	40 [56]
RbBr	45 [56]

При проведении калибровки камеры высоких давлений давление перехода определяли по характерному изменению сопротивления исследуемого соединения, усилие на наковальнях измерялось цифровым динамометром с выводом на вольтметр. Зависимость создаваемого давления в камере от прикладываемого усилия к наковальням показана на рисунке 2.6.

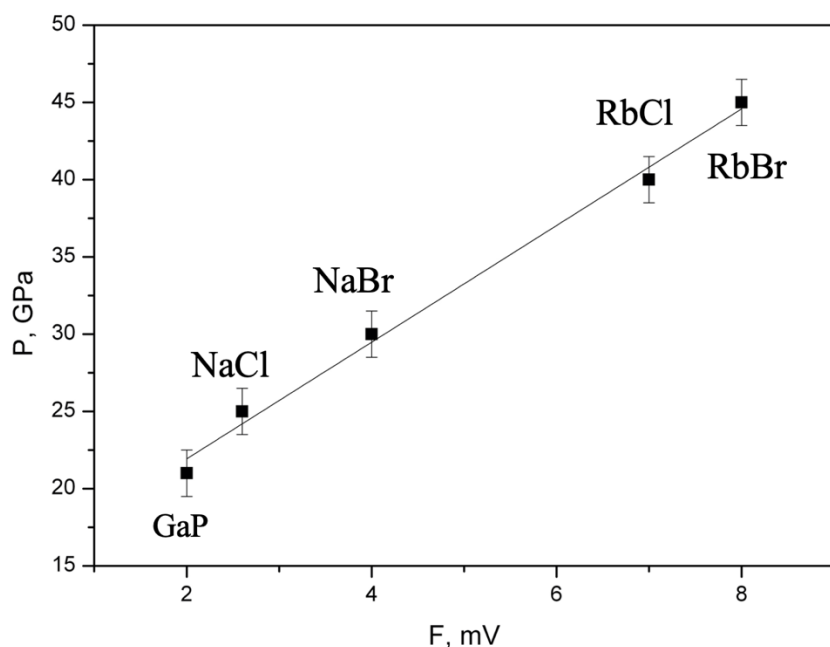


Рисунок 2.6 – Зависимости давлений в камере высокого давления от прикладываемого усилия к наковальням

После подготовки и калибровки камеры высокого давления нами были проведены исследования по апробации методики. Был проведен эксперимент, в ходе которого изучалось электросопротивление фуллерена C₆₀ при высоких давлениях [23]. В работе использовалась, кроме описанной выше ячейки «закругленный конус-плоскость», классическая ячейка с плоскими алмазными наковальнями, в которой создается гидростатическое давление, а величина давления оценивается по рубиновой шкале. На рисунке 2.7 приведены графики зависимости электросопротивления фуллерена на в разных ячейках. Как можно видеть, два метода демонстрируют хорошую согласованность по диапазонам давлений, и в обоих случаях получаются схожие зависимости.

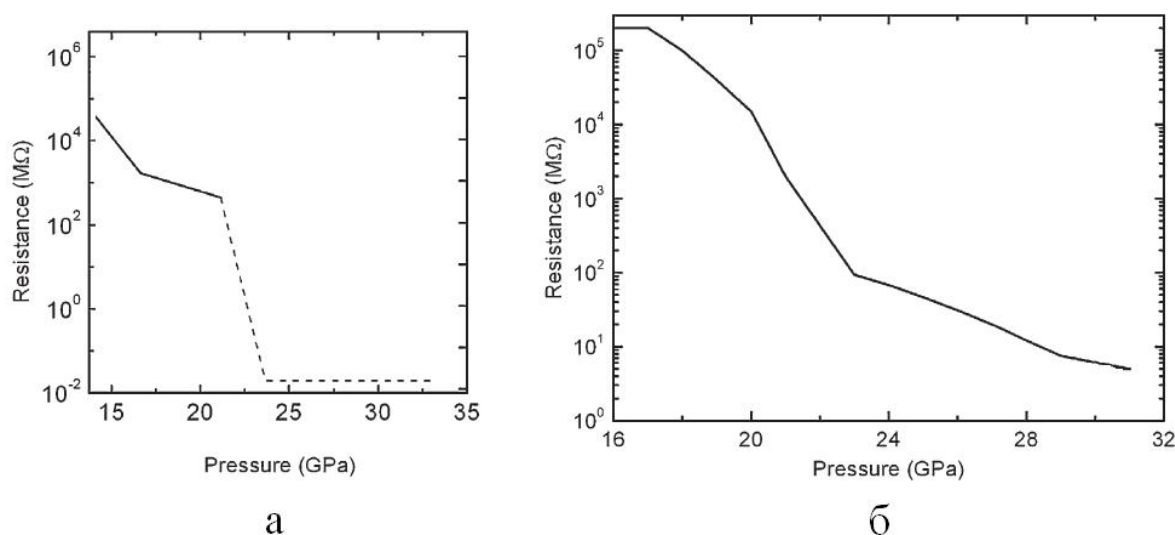


Рисунок 2.7 – Барические зависимости электросопротивления, полученные на ячейке с плоскими алмазными наковальнями DAC (а) и в ячейке «закругленный конус – плоскость» (б) [23]

2.2 Измерение электрических свойств

Воздействие высокого давления на вещество сопровождается изменением большинства его физических характеристик. При изменении объема, приходящегося на атом вещества, и сближении атомов изменяются кристаллическая и электронная структуры, наблюдаются серии фазовых переходов в более плотные структуры.

Влияние давления на электрические характеристики твердых тел изучается с самых первых экспериментов с высокими давлениями. По изменению электросопротивления отслеживают фазовые переходы, в том числе и переходы, принятые как реперные точки для калибровок камер высокого давления. Ниже нами будут рассмотрены методы, применяемые в работе для исследования электрических характеристик вещества при высоких давлениях.

2.2.1 Электросопротивление

Способность вещества проводить через себя электрический ток является интегральной характеристикой, складывающейся из свойств кристаллической решетки и от свойств носителей зарядов.

В главе, посвященной методике создания высоких давлений, отмечалось, что наковальни камеры изготовлены из поликристаллического алмаза, способного хорошо проводить электрический ток. Наковальни находятся в непосредственном контакте с образцом, что позволяет их использовать в качестве электрических контактов. Сопротивление коротко замкнутых наковален не зависит от усилия, с которым они сжимаются и составляет около 5 Ом. Эта величина слабо зависит от температуры в диапазоне от 80 до 400 К. Алмазная наковальня впрессована в бронзовую обойму, к которой припаиваются электрические провода. Сами бронзовые обоймы в камеру установлены через текстолитовые проставки, что исключает возможность закорачивания наковален через корпус камеры высокого давления. При измерении электрического сопротивления ток через образец не превышал 100 мкА. Сопротивление образцов всегда было много больше сопротивления наковален, что позволяет не учитывать их вклад в сопротивление самого образца.

2.2.2 Релаксация электросопротивления

Помимо регистрации самих фазовых переходов, индуцированных давлением, и определения кристаллической структуры новой фазы, интерес представляют механизмы фазового перехода, а также кинетика протекания этих переходов.

Вызвано это тем, что давление в большинстве случаев не приводит к мгновенному переходу вещества из фазы А в фазу Б.

В реальном материале могут быть кинетические барьеры, которые предотвращают или задерживают трансформацию в равновесную структуру, что приводит к образованию гистерезиса. Примером может служить NaCl, который имеет гистерезис по давлению перехода с шириной петли 2-3 ГПа [53,55]. Некоторые вещества демонстрируют широкие диапазоны давлений сосуществования двух фаз или образование метастабильной структуры.

Метастабильные структуры могут быть очень долгоживущими, что затрудняет экспериментальное определение истинной фазы равновесия. Такие структуры особенно распространены в ковалентно связанных материалах: алмаз, кремний и т.д. Они демонстрируют медленную самодиффузию смежных фаз с одновременным созданием и разрывом связей [60].

Ярким примером длительного сосуществования смежных фаз высокого давления служит кремний [61,62]. По разным оценкам область сосуществования двух смежных фаз может растягиваться до 10 ГПа.

Изучение динамических характеристик некоторых параметров непосредственно вблизи критической точки фазового перехода очень важны для понимания механизмов фазовых переходов. Рентгеновская кристаллография дает структурное упорядочение кристалла с долговременным усреднением по времени. В некоторых случаях предшественником начала дальнего порядка может соответствовать короткодействующее статическое или динамическое упорядочение, как правило, с более низкой симметрией. Другие методы исследования, такие как микроскопия, EXAFS, комбинационная спектроскопия, способны обнаруживать начало ближнего порядка при различных комбинациях давления и температуры [63].

Это означает, что нужно быть осторожным при интерпретации экспериментальных результатов как «давление фазового перехода». Так, например, для кремния наблюдалась тенденция к снижению определяемого давления перехода от 20 ГПа в 1962 году до 11.3 ГПа в 1986 году [60].

Исследование кинетики физических параметров вблизи критической точки изначально были направлены на фазовые переходы первого и второго рода, вызванные изменением температуры. В работе [64] авторы изучали динамику дальнего порядка в сплаве Ni_3Mn в непосредственной близости от температуры структурного фазового перехода. Характерным параметром изменения дальнего порядка кристалла служила интенсивность одного из пиков нейтронного рассеяния.

Выяснилось, что время релаксации интенсивности пика сильно возрастает при приближении к точке фазового перехода (рисунок 2.8).

Тем самым авторы показали сильную флуктуацию параметров порядка вблизи критической точки и положили основу для дальнейших исследований в этой области. Очевидно, что флуктуации дальнего порядка должны приводить к росту времен релаксации многих физических величин, в частности электрических свойств.

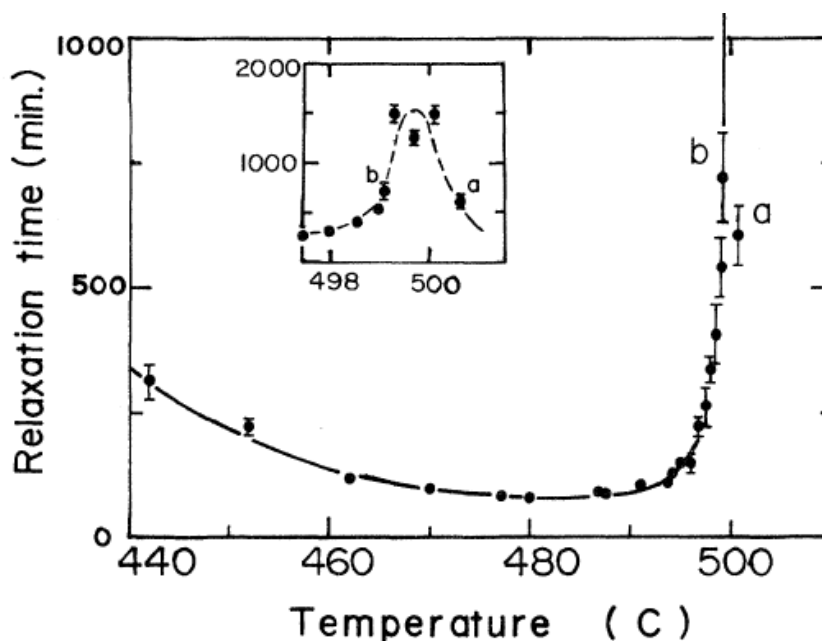


Рисунок 2.8 – Зависимость времени релаксации интенсивности пика нейтронного рассеяния Ni_3Mn вблизи точки фазового перехода [64]

Такая идея была теоретически рассмотрена в работе [65], где авторы описали нелинейное поведение времени релаксации электросопротивления при фазовом

переходе. Подтверждение было опубликовано в экспериментах [66–70] на металлах и полупроводниках.

Релаксация электросопротивления рассматривалась в совокупности с данными нейтронных и рентгеновских исследований. На рисунке 2.9 показана зависимость времени релаксации электросопротивления Ni_3Mn от температуры, демонстрирующая резкий рост в несколько раз в критической точке фазового перехода [67].

Изменение сопротивления при изменении температуры описывается, как правило, экспоненциальным законом, из которого определяется численное значение времени релаксации. Но при приближении непосредственно к критической точке все авторы указывают на то, что флуктуации электросопротивления резко возрастают и определение времени релаксации в самой точке перехода не представляется возможным. Динамика изменения графиков электросопротивления показана на рисунке 2.10.

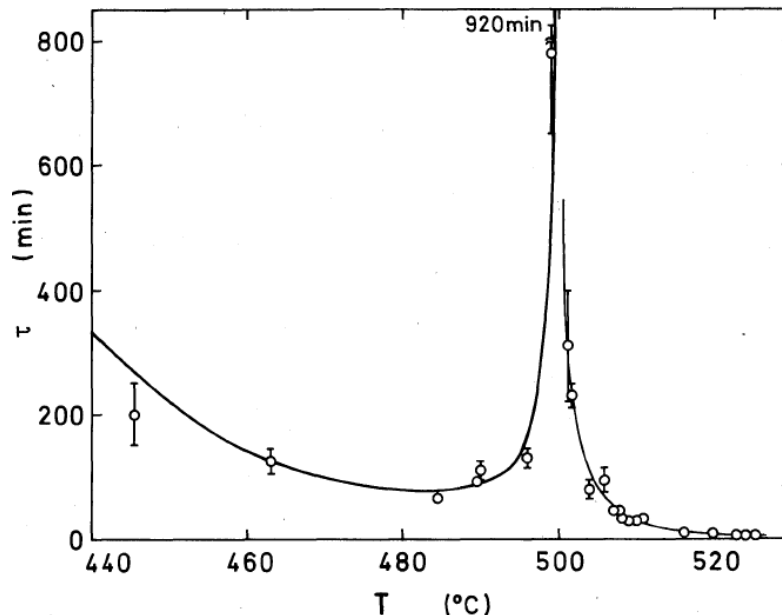


Рисунок 2.9 – Зависимость времени релаксации электросопротивления Ni_3Mn от температуры (фазовый переход происходит при температуре 500°) [67]

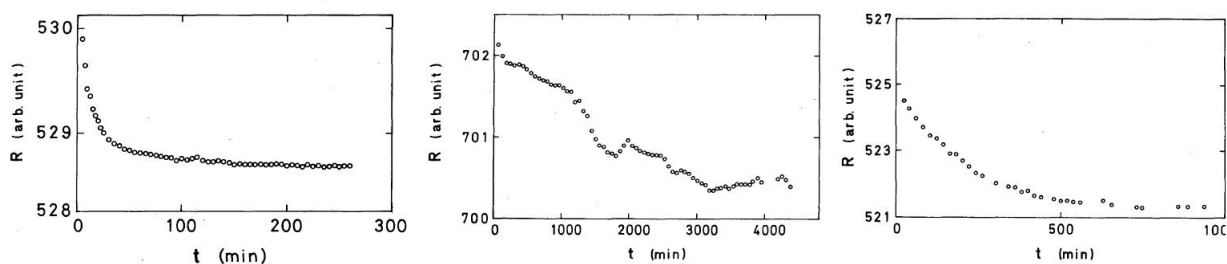


Рисунок 2.10 – Изменение характера зависимости электросопротивления Ni_3Mn от времени при переходе через температуру фазового перехода [67]

В динамике изменения рассматриваемых величин многие выделяют два времени релаксации, указывая на протекание в начале более быстрых процессов и стабилизацию в конце с большими временами [66] (рисунок 2.11). Позднее такое поведение было получено в теоретическом изучении кинетики релаксации при фазовых переходах [71].

Из принципа минимизации свободной энергии неоднородной системы было получено уравнение для релаксации параметров дальнего порядка

$$\eta(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_u}\right) + \eta_e \quad (2.1).$$

Для случая фазового перехода с межфазными границами в упорядоченных системах время релаксации должно описываться суммой двух экспонент

$$\eta(t) = a_f \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + a_s \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \eta_e \quad (2.2),$$

где переменные с индексом f относятся к быстрым процессам, а переменные с индексом s к медленным. Часто именно методика изучения кинетики электрических параметров системы дает информацию об изменении параметра порядка исследуемой системы, так как небольшое изменение в упорядоченности кристалла дает значительный отклик в электрических свойствах [72].

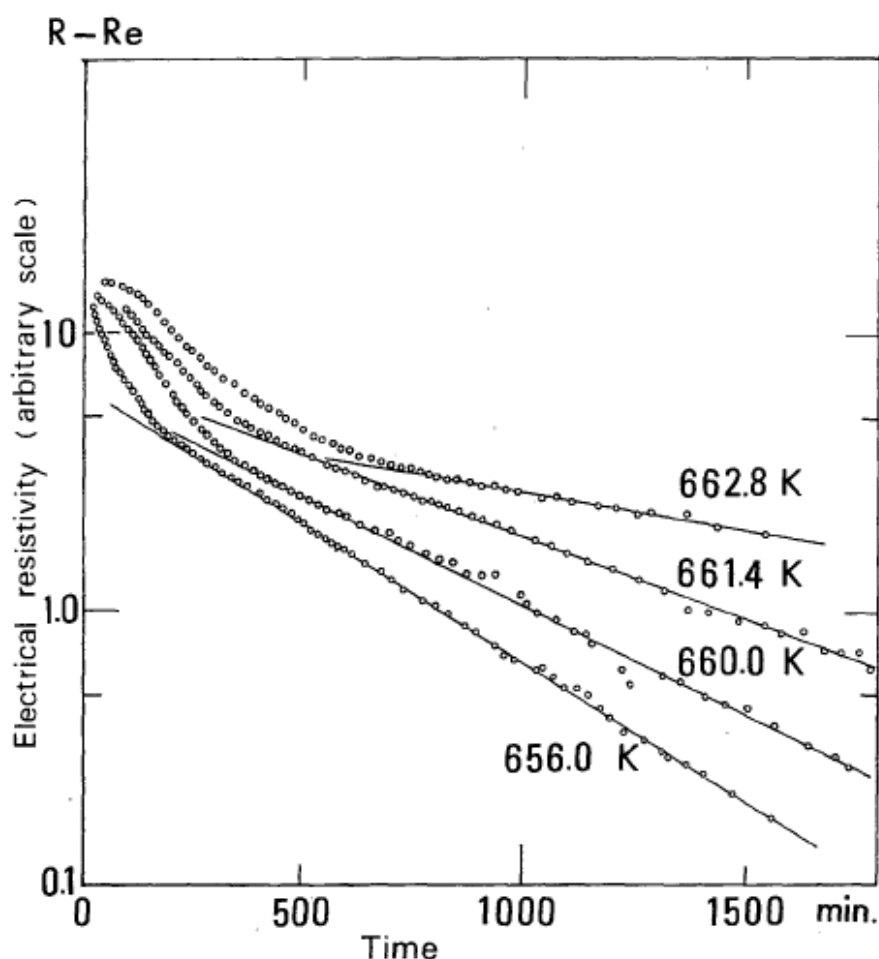


Рисунок 2.11 – Зависимость электросопротивления Cu_3Au от времени в логарифмическом масштабе [66]

Исследования в данном направлении получили широкое применение. Благодаря методу импедансной спектроскопии, исследования электрических свойств вблизи критических точек изучается в том числе и у диэлектриков [73].

Все описанные выше результаты касаются фазовых переходов, вызванных изменением температуры. Логично предположить, что подобное поведение физических характеристик должно наблюдаться при фазовых переходах, вызванных высокими давлениями. Такой подход позволит точнее выделять области давлений существования стабильной кристаллической структуры и выявлять диапазон давлений, в котором совершается фазовый переход.

Как уже отмечалось в разделе, посвященном созданию высоких давлений, используемая в работе камера высокого давления имеет проводящие наковальни.

Это позволяет изучать электрические характеристики вещества в широком диапазоне давлений и температур.

В качестве образца для исследования времен релаксации электросопротивления был выбран поликристаллический кремний. Данный полупроводник достаточно хорошо изучен при высоких давлениях и имеет два фазовых перехода в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа [74].

Все фазовые переходы в кремнии проходят со значительным гистерезисом шириной от 2 до 10 ГПа [61,75]. Совокупность указанных свойств позволит наблюдать кинетику изменения электросопротивления в окрестности двух фазовых переходов первого рода.

В ходе эксперимента измеряли электросопротивление образца при фиксированном давлении в течение длительного времени от 30 до 120 минут. Как и в экспериментах, описанных выше, вдали от критических точек электросопротивление со временем меняется по закону, хорошо описываемому формулой (2.2). При приближении к давлению фазового перехода наблюдается увеличение флуктуаций и случайных выбросов в измеряемом электросопротивлении. И в некоторой окрестности перехода кинетику релаксации уже нельзя описать экспоненциальными зависимостями. Полученные зависимости продемонстрированы на рисунках 2.12 и 2.13.

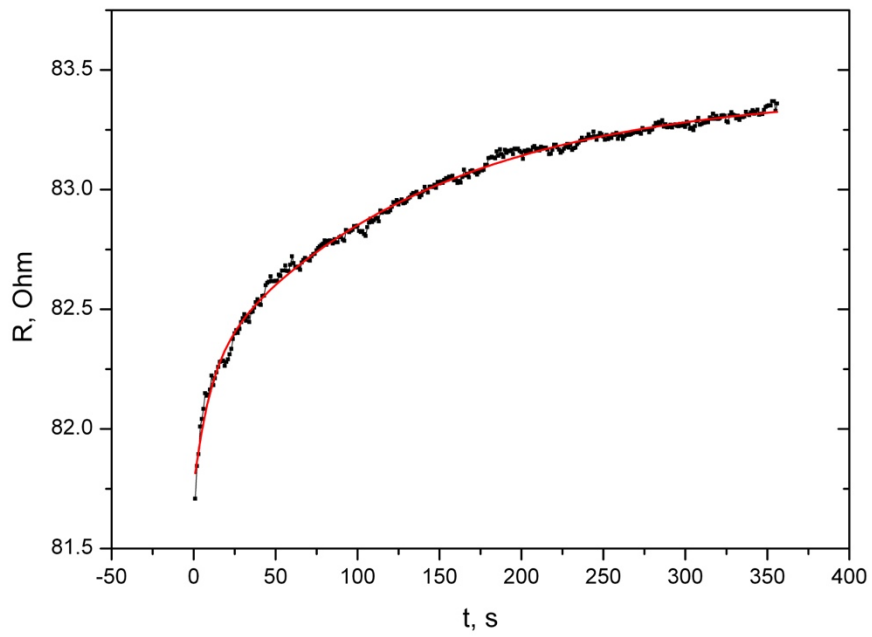


Рисунок 2.12 – Зависимость электросопротивления кремния от времени при давлении 40 ГПа вдали от фазового перехода

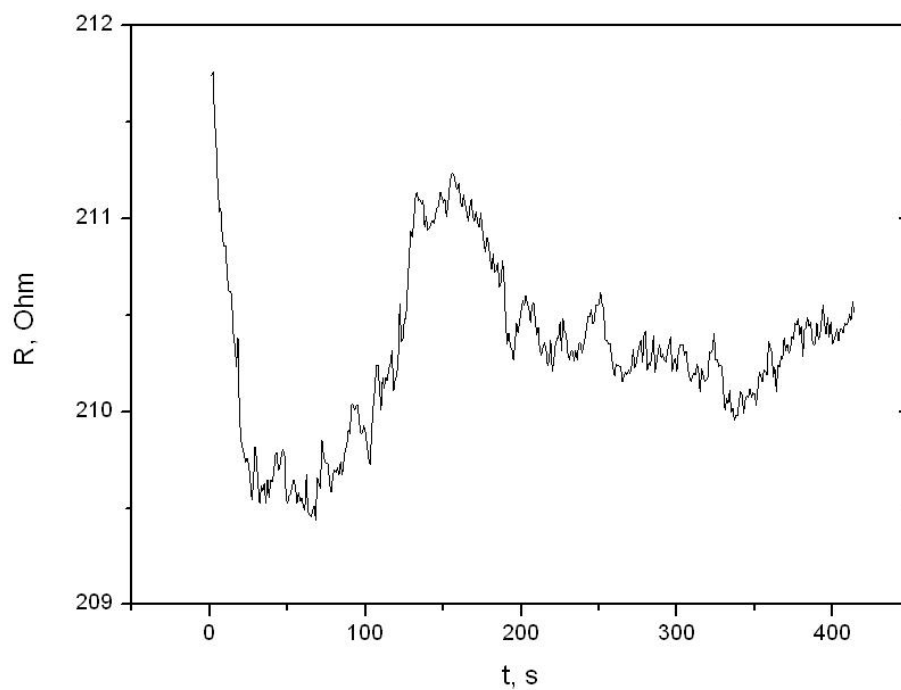


Рисунок 2.13 – Зависимость сопротивления кремния от времени при давлении 34 ГПа в точке фазового перехода

По полученным результатам из графиков определены времена релаксаций для каждого давления, результат показан на рисунке 2.14. На нем же указаны пунктиром границы существования фаз высоких давлений согласно [74,76].

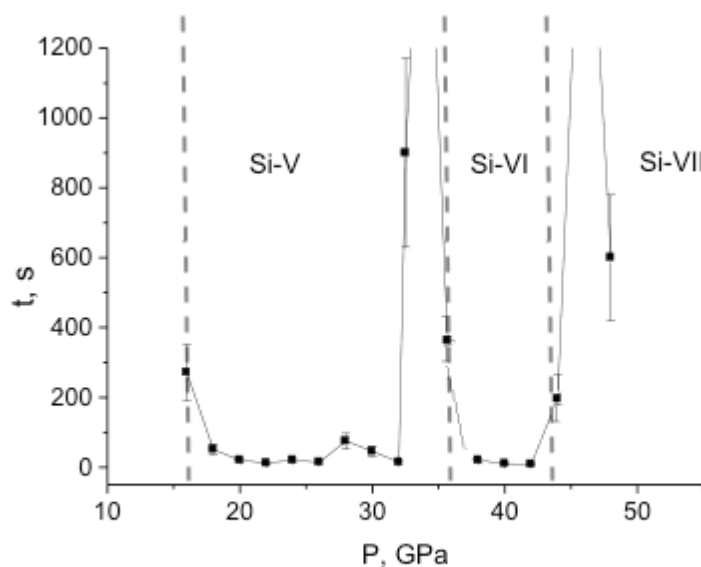


Рисунок 2.14 – Зависимость времени релаксации электросопротивления кремния от давления. Пунктирами обозначены границы существования фаз высоких давлений согласно [74,76]

В двух точках при давлениях 34 ГПа и 46 ГПа время релаксации определить не удалось из-за критичной шумности графика (рисунок 2.13). Эти области флуктуаций коррелируют с литературными данными о давлениях переходов с допустимой погрешностью. Соответственно, области с низкими временами релаксации соответствуют областям стабильного кристаллического состояния. С 16 до 32 ГПа это простая гексагональная структура Si-V, с 36 до 42 ГПа – изоструктурный тип Cs V Si-VI и при давлении выше 48 ГПа – гексагональная плотноупакованная Si-VII. Области структурных превращений имеют протяженность около 2 ГПа. Для данного образца проводилась серия экспериментов с различной величиной пропускаемого тока от 50 мкА до 0.1 мА. Изменение силы тока не приводило к изменению получаемых результатов. Аналогичные результаты были получены нами в работе [77] в сравнении с другими

методами исследований. Таким образом, данная методика отслеживания кинетики релаксации электрических характеристик может использоваться для определения диапазонов давлений, в которых происходят структурные изменения в веществе.

2.2.3 ТермоЭДС

Эффект Зеебека является одним из важнейших термоэлектрических явлений в исследовании полупроводников. Являясь структурно чувствительным методом, он позволяет отслеживать изменения как в кристаллической структуре, так и в параметрах носителей заряда. В совокупности с эффектом Холла и электросопротивлением – это информативный инструмент исследования полупроводников. Любые изменения структуры и электронного спектра вещества, как правило, резко отражаются на значении термоЭДС. Данный метод позволяет фиксировать не только структурные, но и электронные и топологические переходы в веществах, являясь заменой сложным осцилляционным методам [78–80].

Для создания градиента температур в ячейке высокого давления нагревалась одна из наковален. Разность температур и наведенная ЭДС измерялась медь-константановыми термопарами, установленными на обе наковальни. Разность температур между наковальнями поддерживалась не более 2К.

2.2.4 Магнитосопротивление

Как упоминалось выше, в реальных материалах могут существовать кинетические барьеры, которые предотвращают или задерживают трансформацию в равновесную структуру. Внешнее воздействие изменяет энергию системы, что позволяет смещать точку текущего равновесия и стимулировать переход через потенциальный барьер из метастабильного состояния в стабильное. Одним из таких воздействий может быть внешнее магнитное поле. Кроме того, что в магнитном поле изменяются кинетические свойства носителей заряда и проявляются свойства неосновных носителей заряда [81], в магнитном поле наблюдается эффект депининга дислокаций и увеличения их подвижности [82–84]. Влияние магнитного поля на подвижность дислокаций, а следовательно, на

механические свойства кристаллов принято называть эффектом магнитопластичности.

Магнитное поле не только вызывает магнитные фазовые переходы [85], но и оказывает влияние на метастабильные состояния [86], смещая энергетические барьеры. Чаще всего такие влияния магнитного поля на структуру вещества сопровождаются отрицательным магнитосопротивлением с относительным изменением по величине до 70%.

Естественным будет предположить, что магнитное поле влияет и на структурные фазовые переходы первого рода, смещая границы перехода и меняя его кинетику [87]. При этом некоторые исследователи отмечают, что фазовый переход сопровождается эффектом отрицательного магнитосопротивления [88,89]. Бароиндуцированные структурные изменения аналогичным образом проявляют себя отрицательным магнитосопротивлением [90–95].

В качестве примера, на рисунке 2.15 представлена зависимость отрицательного магнитосопротивления от температуры вблизи фазового перехода Ag_4SSe из работы [88]. Интересной особенностью эффекта ОМС является еще и то, что проявляться он начинает еще до начала фазового перехода, отмечая начальную стадию структурных изменений. Этот эффект может быть особенно полезен в условиях высоких давлений, где фазовые переходы могут длиться в диапазоне нескольких ГПа и наблюдаются долгоживущие метастабильные фазы.

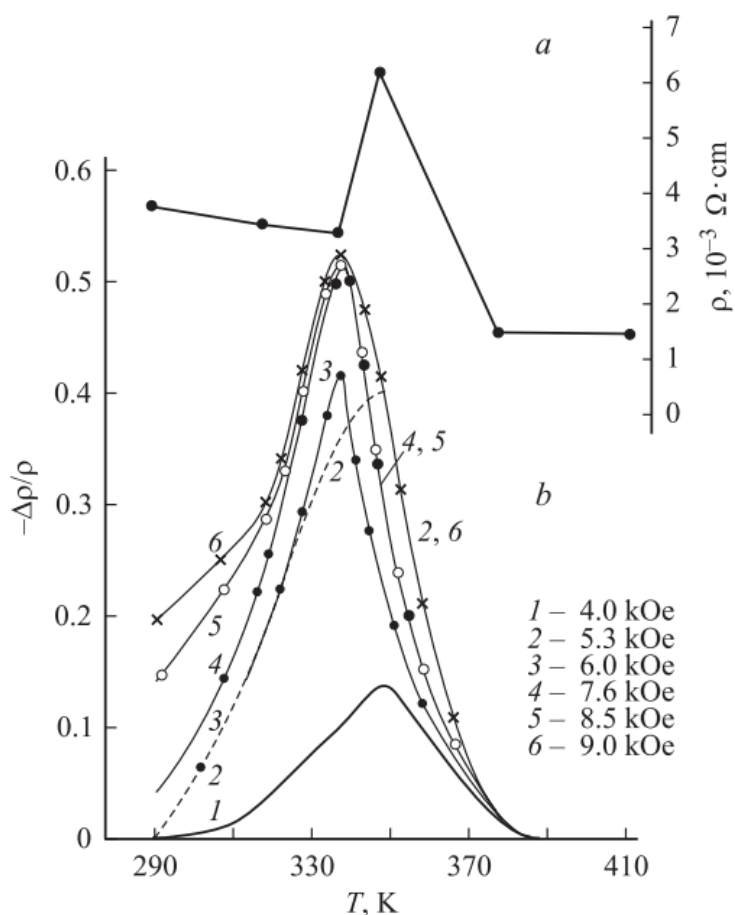


Рисунок 2.15 – Зависимости от температуры для Ag_4SSe : а — удельного сопротивления ρ при $H = 0$; б — ОМС при разных магнитных полях [88]

Во всех опытах проводились измерения поперечного магнитосопротивления. Камера высокого давления помещалась между полюсами панцирного магнита. Схема расположения камеры относительно полюсов магнита показана на рисунке 2.16. Камера высокого давления и штوك, в котором она размещается, изготовлены из бериллиевой бронзы, чтобы исключить вклад ячейки в магниторезистивный эффект. Величина индукции магнитного поля определялась по величине силы тока питающего магнит. Градуировочная кривая строилась на основе показаний тесламетра, щуп которого размещался непосредственно в ячейке давления с разведенными наковальнями. Максимальная величина индукции магнитного поля составляла 1 Тл. Величина магниторезистивного эффекта определялась по следующей формуле:

$$MR = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100\%,$$

где R_0 – величина электросопротивления без магнитного поля, R – сопротивление в магнитом поле.

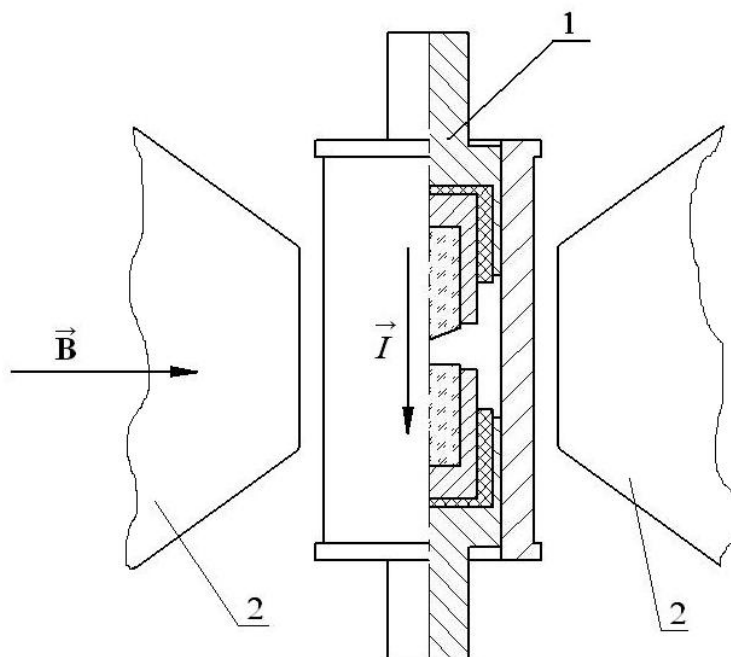


Рисунок 2.16 – Схема измерения магнитосопротивления, 1 – камера высокого давления, 2 – полюса магнита. Указаны направления магнитного поля и тока через образец

Условия эксперимента таковы, что магнитосопротивление исследуется на тонких и широких образцах. Такая форма образца приводит к значительному по величине эффекту геометрического магнитосопротивления, и значения физического МС завышаются по сравнению с классическими узкими и длинными образцами. Вклад геометрии образца в значение магнитосопротивления будет постоянным в рамках всего эксперимента, так как форма образца практически не меняется при барической обработке. Благодаря этому, при качественном анализе изменения МС, можно не учитывать геометрический вклад от формы образца.

2.2.5 Рентгеноструктурные исследования

Для регистрации фазовых переходов по изменениям структуры кристаллической решетки были проведены рентгеноструктурные исследования. Измерения проводили в алмазной камере высокого давления с прозрачными наковальнями и окнами для ввода и вывода рентгеновского излучения (рисунок

2.17). В качестве гasketы использовалась рениевая фольга. Средой, передающей давление, выступал жидкий аргон. Величина давления в камере оценивалась по сдвигу линии люминесценции рубина. Для съемки использовалось излучение $K\alpha_1$ молибдена.

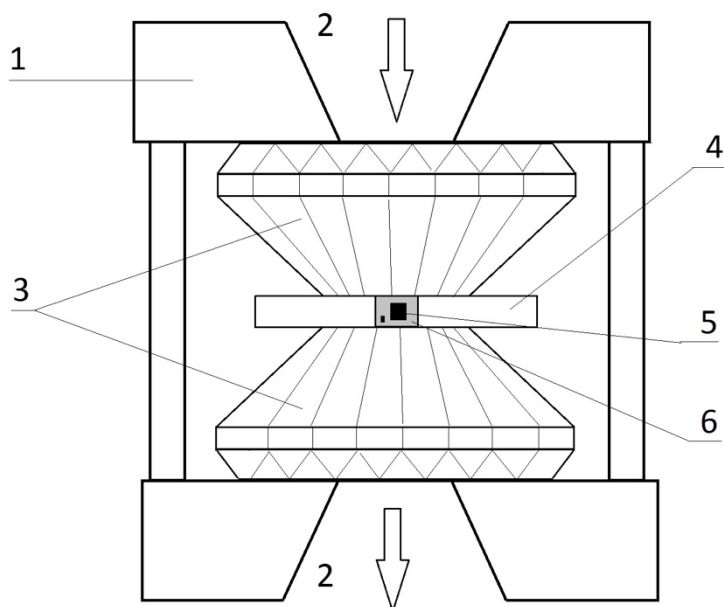


Рисунок 2.17 – камера высокого давления с алмазными наковальнями для рентгеноструктурных исследований; 1- корпус камеры, 2- входные и выходные окна для рентгеновского излучения, 3 – алмазные наковальни, 4 гasketа из рениевой фольги, 5 – образец, 6 – среда, передающая давление

Подобные камеры имеют ряд технических особенностей, приводящих к ограничению проведения экспериментов. Окна ввода и вывода рентгеновского излучения выполнены в виде конуса, что ведет к ограничению углов съемки. В поле пучка всегда попадает гasketа, поэтому на рентгенограмме всегда присутствуют пики, принадлежащие материалу, из которого изготовлена гasketа. Эксперимент возможно проводить только при увеличении нагрузки, обратный ход затруднен тем, что возможна разгерметизация рабочего объема из-за необратимой деформации гasketы. Эти исследования проводились в Германии в университете города Байройт.

2.2.6 Образцы для исследования

Исследования проводили на соединениях диарсенидов кадмия и цинка (CdAs_2 , ZnAs_2) и их твердых растворах следующих составов: $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$, $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$, $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{As}_2$ и $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{As}_2$. Образцы были синтезированы и аттестованы в институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН) [20].

Заключение к главе 2

По итогу приведенных данных можно сделать вывод о том, что камера с наковальнями типа закругленный конус – плоскость пригодна для контролируемой генерации высоких давлений. Создаваемое в камере давление можно считать квазигидростатическим. Высокая проводимость наковален значительно упрощает измерение электрических характеристик веществ под высоким давлением. Описан метод оценки давления внутри камеры высокого давления и приведены калибровочные данные для камеры, используемой в диссертации.

Показана возможность косвенной регистрации фазовых переходов при высоких давлениях по изменениям электрических характеристик.

В качестве экспериментально регистрируемых характеристик выбраны следующие параметры: электросопротивление, термоЭДС, энергия активации проводимости. Кроме этого, предложены дополнительные методы регистрации структурных изменений по изменению времени релаксации электросопротивления и поперечного магнитосопротивления.

На модельных материалах показано, что выбранные методики дают корректные данные и что они пригодны для выявления структурных фазовых переходов [23,26,96].

Глава 3 Электрофизические свойства CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях

В третьей главе описаны результаты экспериментов, полученных на образцах диарсенидов кадмия и цинка. Приведены барические зависимости электрических характеристик, таких как электросопротивление, время релаксации электросопротивления, энергия активации проводимости, термоЭДС и магнитосопротивление.

Достоверность давлений фазовых переходов, полученных по барическим особенностям электрических характеристик, подтверждена рентгеноструктурным анализом диарсенида кадмия в исследуемом диапазоне давлений. Однородность распределения давления по пятну контакта наковален оценена по комбинационному рассеянию света на образцах диарсенида цинка, подвергнутого сжатию в камере закругленный конус – плоскость. Полученные результаты опубликованы в [97–100].

3.1 Результаты исследования диарсенида кадмия (CdAs_2)

Как было показано в главе 1, наиболее ранние материалы по исследованию системы кадмий-мышьяк приведены в [14]. Методом ДТА был установлен фазовый переход для CdAs_2 около 6 ГПа. Позднее данный переход подтвержден и уточнен в работах [3,4]. Давление перехода определено как центр петли гистерезиса между прямым и обратным переходами и составило 5,5 ГПа. Максимальное давление, прикладываемое к образцу, в указанных работах не превышало 9 ГПа. Осталась не выяснена структура новой фазы высокого давления, известно, лишь, что это переход полупроводник-полупроводник и, что он полностью обратим при снятии давления.

В данном разделе будут представлены и рассмотрены измерения электросопротивления, энергии активации проводимости, термоЭДС и магнитосопротивления диарсенида кадмия при давлениях от 15 до 50 ГПа.

3.1.1 Барическая зависимость электросопротивления

На рисунке 3.1 представлена барическая зависимость электросопротивления диарсенида кадмия в полулогарифмических координатах. На графике показаны два полных цикла увеличения и снижения давления для одного и того же образца. Циклирование давления необходимо для отслеживания обратимости наблюдаемых изменений, так как почти всегда присутствует некоторый гистерезис между значениями электросопротивления при увеличении и снижении давления. Гистерезис обусловлен изменением толщины образца по время нагрузки в результате компактизации порошка частичного экструдирования из зоны контакта наковален. Второй и последующие циклы имеют минимальную ширину петли гистерезиса и не меняются с ростом количества циклов.

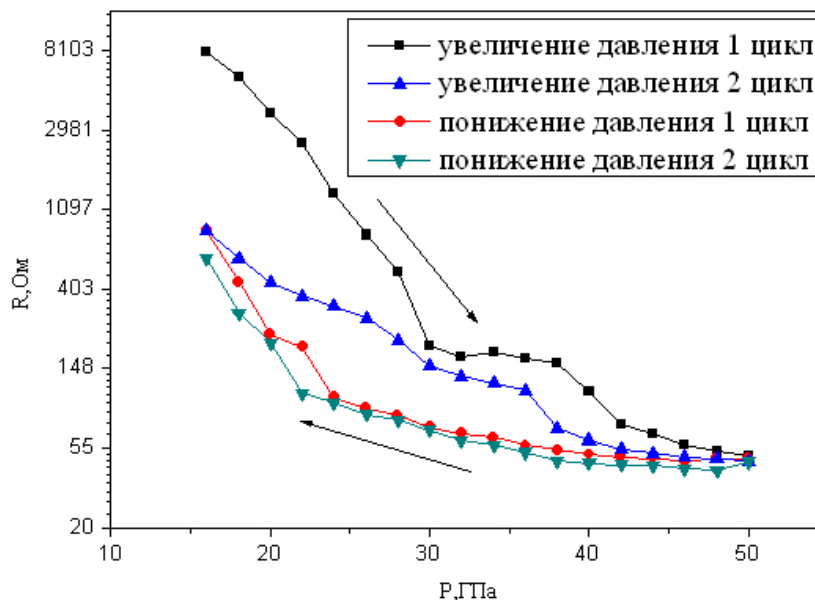


Рисунок 3.1 – Барические зависимости электросопротивления CdAs₂

Для большинства полупроводников, если не происходит фазовых переходов, должна наблюдаться близкая к линейной зависимость логарифма сопротивления от прикладываемой нагрузки [81]. Подобное можно наблюдать и в случае CdAs₂ (рисунок 3.1).

С некоторым приближением, на графике для первого увеличения давления, можно выделить три участка, в которых наблюдаются монотонные зависимости, близкие к линейным (рисунок 3.2). Это давления 16 – 28 ГПа, 30 – 38 ГПа и

42 – 50 ГПа. Кривая, соответствующая снижению давления, также разбивается на три линейных участка, но уже с другими границами: 16 – 22 ГПа, 22 – 38 ГПа и 38 – 50 ГПа. 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 разделения на линейные участки.

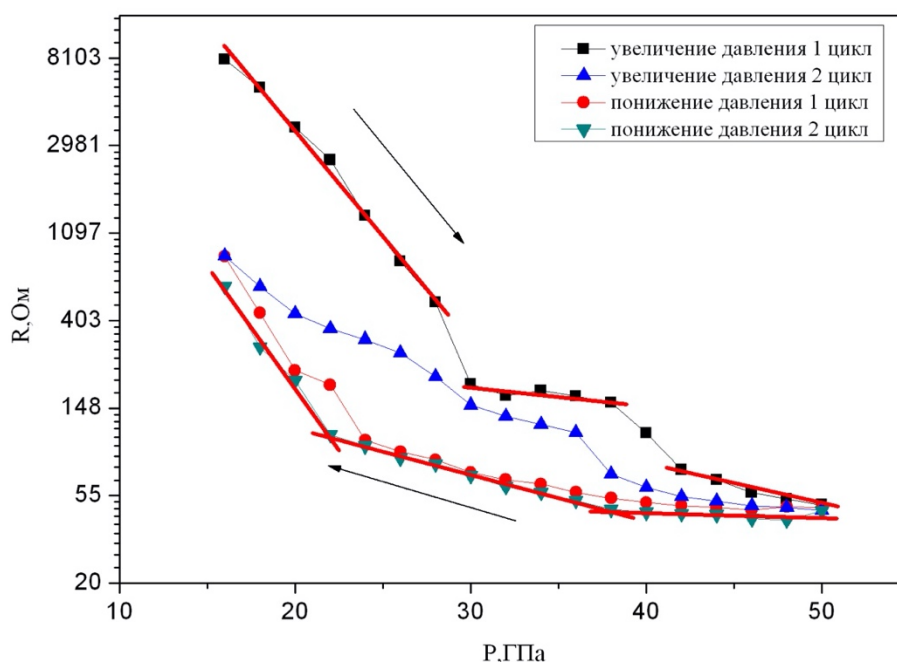


Рисунок 3.2 – Линейная аппроксимация барической зависимости электросопротивления CdAs_2

Из представленных зависимостей можно сделать следующие выводы. В диапазоне давлений от 16 до 50 ГПа диарсенид кадмия испытывает два структурных изменения, которые полностью обратимы и воспроизводятся при последующих циклах приложения давлений. О природе и характере данных изменений пока говорить сложно, нет возможности отличить структурные изменения от, например, перестройки электронных конфигураций атомов. С ростом давления электросопротивление CdAs_2 уменьшается на три порядка, и соединение переходит в состояние с высокой проводимостью, вызванное или

малой шириной запрещенной зоны, или появлением большого числа донорных уровней в запрещенной зоне и увеличением количества носителей заряда. О металлизации, по предварительным данным, пока говорить не приходится, так как сопротивление образца при давлении 50 ГПа остается выше сопротивления коротко замкнутых наковален.

3.1.2 Время релаксации электросопротивления

Электросопротивление полупроводников, особенно, поликристаллических нелинейно меняется после прикладывания деформирующих нагрузок [101]. Требуется некоторое время, чтобы структура образца пришла к равновесному состоянию. Резкое увеличение времени релаксации физических параметров, за которое они стабилизируются, может свидетельствовать о структурных и фазовых превращениях [64,73,102]. Как правило, динамика изменения электросопротивления от времени после прикладывания нагрузки описывается экспоненциальной зависимостью, что позволяет легко рассчитывать время релаксации для данной величины. При давлениях, близких к фазовым переходам, время релаксации резко возрастает, а непосредственно во время фазовых переходов кинетика электросопротивления перестает описываться экспонентой [66,69,71].

На рисунке 3.3 представлена кинетика изменения электросопротивления диарсенида кадмия при давлении 44 ГПа. Данная зависимость $R(t)$ прекрасно описывается функцией (2.2). Время τ_1 соответствует левой, более крутой части графика и отвечает за быстрые процессы релаксации, τ_2 соответствует правой, более пологой части и отвечает за более медленные процессы. Во всех экспериментах $\tau_1 < \tau_2$. Аналогично были аппроксимированы временные зависимости электросопротивления для всех давлений. Зависимость τ_1 первого времени релаксации электросопротивления от давления $\tau_1(P)$ представлена на рисунке 3.4. Показаны зависимости для двух циклов увеличения давления.

На первом цикле увеличения давления можно выделить два пика времени релаксации τ_1 . Первый пик соответствует давлению 30 ГПа, время релаксации при этом увеличивается примерно на порядок в сравнении с временами до 28 ГПа и достигает 1800 с. Пик довольно узкий, уже при 32 ГПа наблюдается резкое падение

времени релаксации до начальных значений. Второй пик возникает при давлениях 36-40 ГПа. 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 ГПа. А вот область, соответствующая второму пику, не так ярко выражена, как при первом нагружении. Диапазон давлений второго пика можно обозначить от 36 до 46 ГПа.

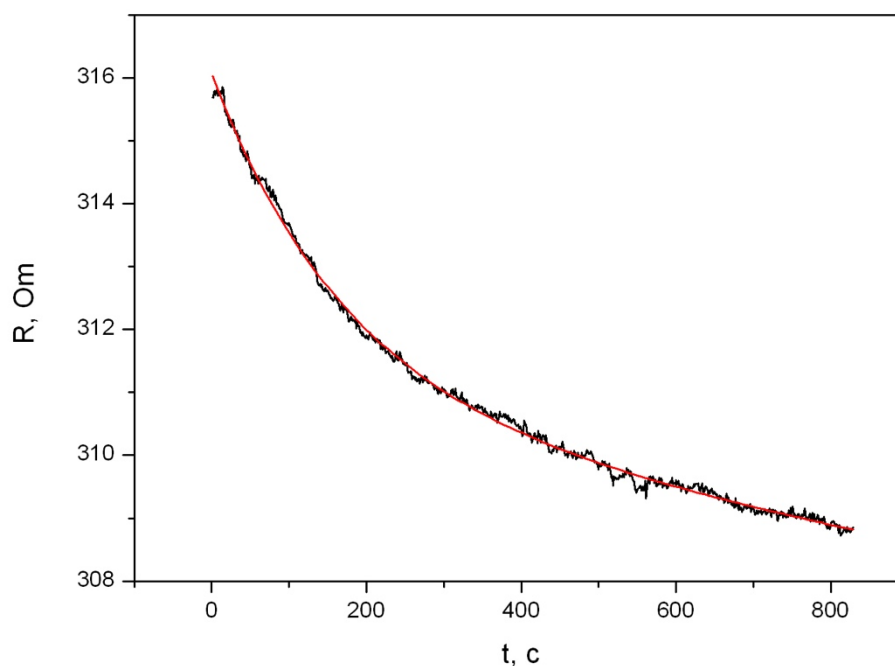


Рисунок 3.3 – Зависимость электросопротивления CdAs₂ от времени при давлении 44 ГПа, красная линия – аппроксимация экспоненциальной зависимостью

Для второго времени релаксации электросопротивления τ_2 , соответствующего более медленным процессам, общая зависимость сохраняется такая же, как для τ_1 . Барическая зависимость $\tau_2(P)$ представлена на рисунке 3.5. Для удобства, график представлен в полулогарифмическом масштабе. При давлениях 30-32 и 40-42 ГПа аппроксимация не дает удовлетворительных результатов для определения величины τ_2 . Эти точки исключены из графика, так как имеют значения на 5-6 порядков больше остальных, а аппроксимация имеет коэффициент корреляции менее 0,5. Такое поведение удовлетворяет представлениям,

изложенным выше, о том, что в окрестностях фазовых переходов время релаксации не определяется или стремится к очень большим величинам.

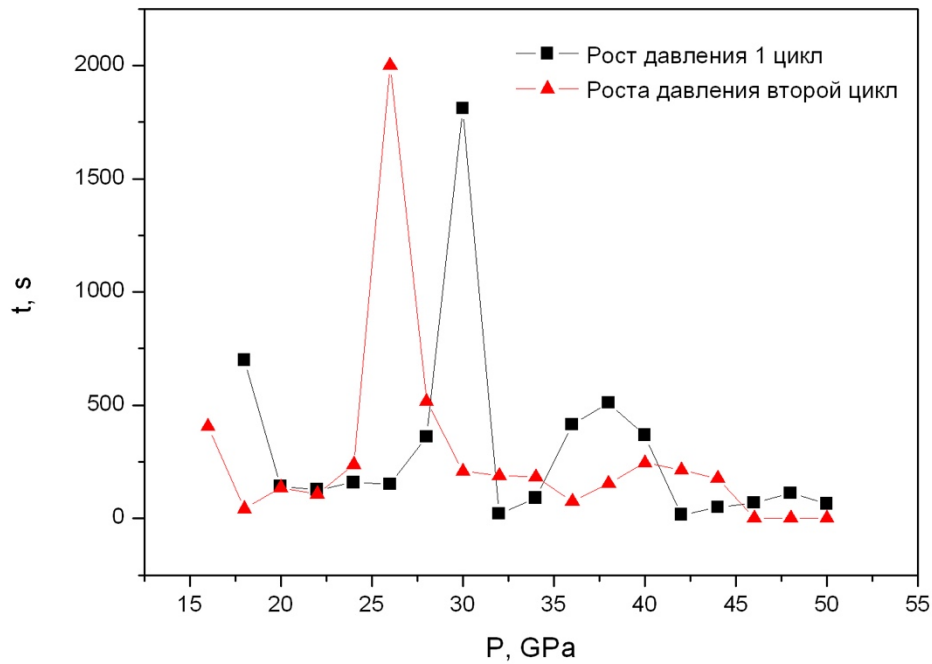


Рисунок 3.4 – Зависимость времени релаксации электросопротивления CdAs₂ от давления $\tau_1(P)$ для двух циклов нагружения

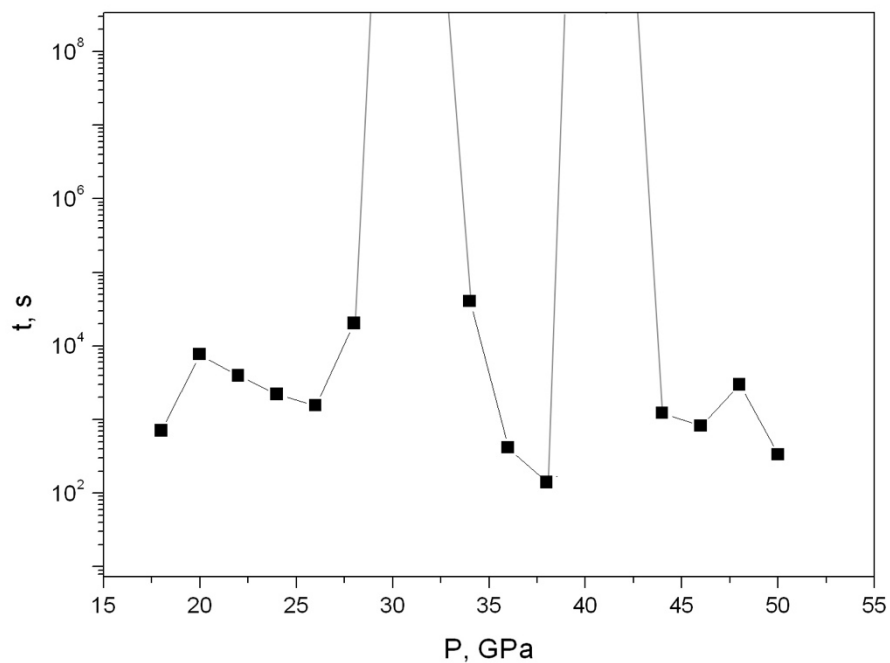


Рисунок 3.5 – Зависимость времени релаксации электросопротивления CdAs₂ от давления $\tau_2(P)$ для первого цикла увеличения давления

Анализ барических зависимостей времен релаксаций электросопротивления диарсенида кадмия позволил выделить три области давлений, в которых, предположительно, можно наблюдать стабильное состояние структуры: 16-28 ГПа, 34-38 ГПа и 44-50 ГПа. Все наблюдаемые диапазоны повторяются при повторном нагружении, а следовательно, обратимы.

3.1.3 Энергия активации проводимости

Во всем исследуемом диапазоне давлений от 15 до 50 ГПа температурная зависимость электросопротивления имеет вид, характерный для полупроводников и описывается соотношением

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

Температурные зависимости измеряли в диапазоне температур 260 - 300 К.

Для определения энергии активации проводимости для каждого давления обрабатывались зависимости типа $\ln R = f(1/T)$. Полученная зависимость энергии активации от давления $E_a(P)$ представлена на рисунке 3.6.

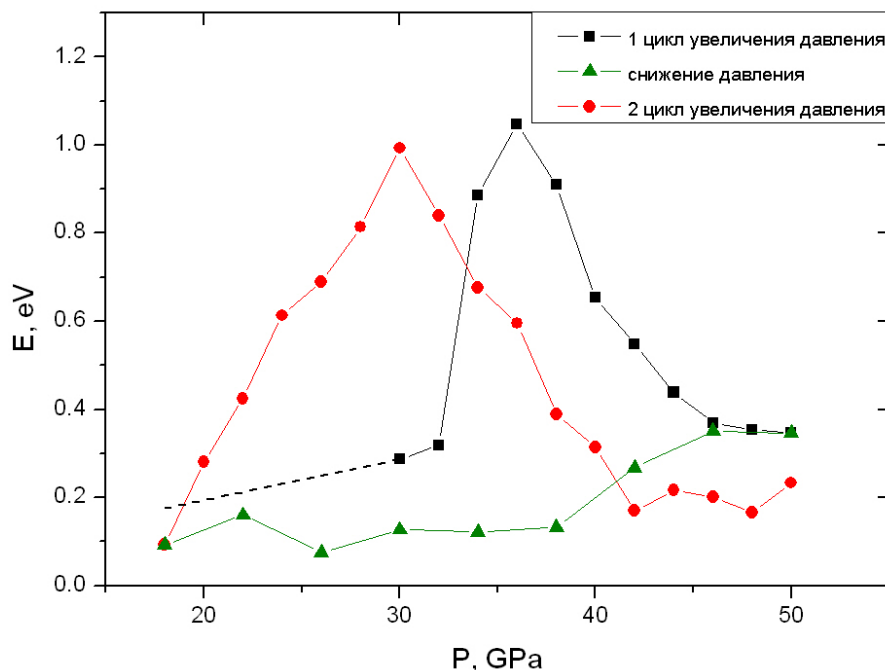


Рисунок 3.6 – Зависимости энергии активации проводимости CdAs₂ от давления

Для первого цикла увеличения давления значения E_a указаны только с 30 ГПа. Вызвано это тем, что при более низких давлениях графики температурной зависимости $\ln R(1/T)$ описываются прямой с довольно большой погрешностью, коэффициент корреляции для среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек равен 0,5-0,7 (коэффициент равен 1 при полном совпадении экспериментальных точек с описываемой кривой). Такие погрешности приводят к большому разбросу точек на графике. Разброс энергий активации в диапазоне от 16 до 30 ГПа лежит в пределах 0,1-0,4 эВ. Данный участок обозначен на графике пунктирной линией. Подобное явление наблюдается всегда на первом цикле увеличения давления, отличается только величина разброса экспериментальных точек.

Причиной может быть формированием пятна контакта наковален. На начальных этапах нагружения происходит компактизация и пластическое течение образца, подобные процессы изменяют дефектную структуру кристалла, меняется концентрация дефектов и увеличивается подвижность дислокаций в поле механических напряжений в кристалле. Любой дефект, тем более пространственный, такой как дислокация, будет являться дополнительным источником носителей заряда (как основных, так и не основных) и вносить дополнительные донорные уровни в запрещенной зоне энергетического спектра кристалла, следовательно, вносить существенный вклад в оцениваемую величину энергии активации проводимости [103]. Зависимости $\ln R = f(1/T)$ при остальных давлениях описываются прямой с коэффициентом корреляции 0,98-0,99.

Увеличение давления до 36 ГПа сопровождается ростом энергии активации до максимального значения 1 эВ. После 36 ГПа и до 46 ГПа наблюдается плавное снижение энергии активации до значений 0,25-0,3 эВ, которое до 50 ГПа существенно не меняется. При снижении давления ярких особенностей на графике $E_a(P)$ не наблюдается, за исключением падения значений в диапазоне 50-38 ГПа.

Второй цикл увеличения давления дает похожую зависимость $E_a(P)$ с тем лишь изменением, что весь график смещен в область низких давлений на 6 ГПа.

Максимум теперь наблюдается при давлении 30 ГПа, после 42 ГПа энергия активации перестает существенно изменяться.

Из анализа рассмотренных данных можно сделать следующие заключения.

- Образец сохраняет полупроводниковый характер проводимости во всем рассмотренном диапазоне давлений.
- Можно выделить три участка разной барической зависимости энергии активации проводимости, границы давлений которых совпадают с границами, полученными на основе зависимостей $R(P)$ и равны 16-32 ГПа, 32-42 ГПа и 42-50 ГПа. Эти участки указывают границы существования трех различных бароиндуцированных состояний диарсенида кадмия.
- Изменения, происходящие в образце, полностью обратимы после двух циклов обработки давлением.

3.1.4 Магнитосопротивление

Влияние магнитного поля на электросопротивление диарсенида кадмия изучали в полях до 1 Тл. Поперечное магнитное поле прикладывали после полной стабилизации электросопротивления при фиксированных давлениях.

На рисунке 3.7 представлена зависимость магниторезистивного эффекта от давлений $MR(P)$ при различных полях для первого цикла увеличения давления. Во всём диапазоне давлений наблюдалось отрицательное магнитосопротивление (увеличение магнитного поля приводит к уменьшению электросопротивления). Сразу стоит отметить, что во всех экспериментах не было обнаружено квадратичной зависимости электросопротивления от величины магнитного поля $R \sim B^2$.

По графику на рисунке 3.7 можно выделить две области наибольшего изменения электросопротивления в магнитном поле (отмечены стрелками). Первый пик при 26 ГПа и соответствует магниторезистивному эффекту почти 8% в поле 1 Тл. Второй пик более широкий и плавный в диапазоне давлений 34-40 ГПа и значением MR около 4%. При втором цикле увеличения давления (рисунок 3.8) два пика сохраняются (отмечены стрелками), но меняется их форма. Первый пик,

соответствующий давлению 26 ГПа, становится более широким, но сохраняет свое положение и не смещается в область более низких давлений, что было характерно при повторном нагружении во всех предыдущих экспериментах для электросопротивления и энергии активации. Величина MR составила 9%.

Иное поведение показал второй пик. Он локализовался и стал более широким и сместился в более низкие давления до 36 ГПа. Величина MR выросла до 6%. Во всех экспериментах по измерению магниторезистивного эффекта диарсенида кадмия положение первого пика не менялось при циклировании давления, тенденцию к смещению в область низких давлений имел только второй пик.

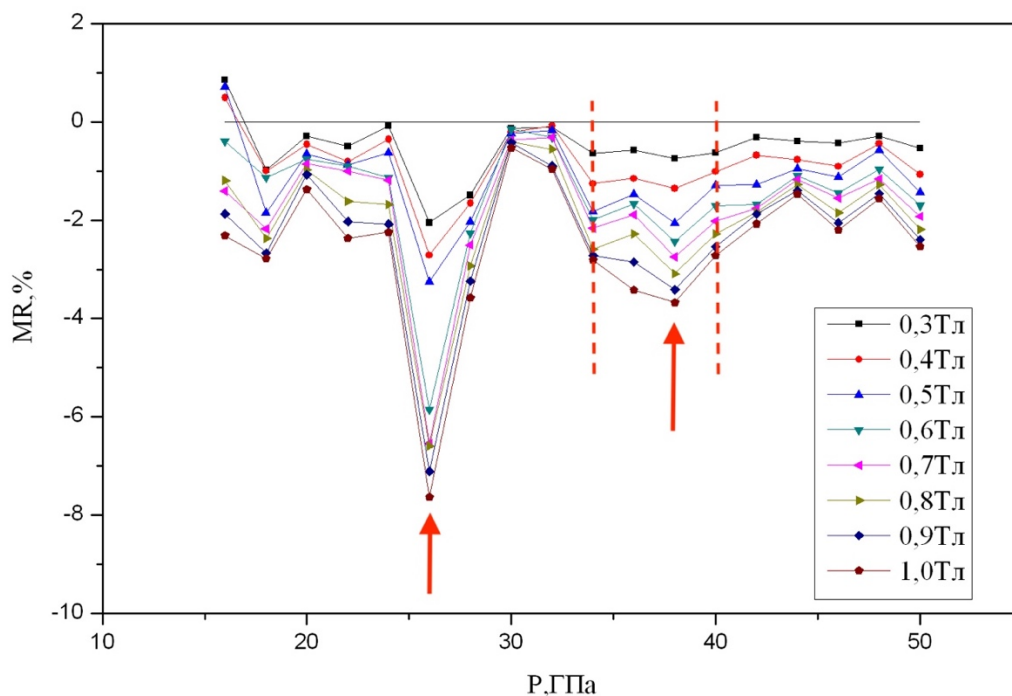


Рисунок 3.7 – Зависимость магнитосопротивления CdAs₂ от давления MR(P) при различных магнитных полях, первый цикл увеличения давления

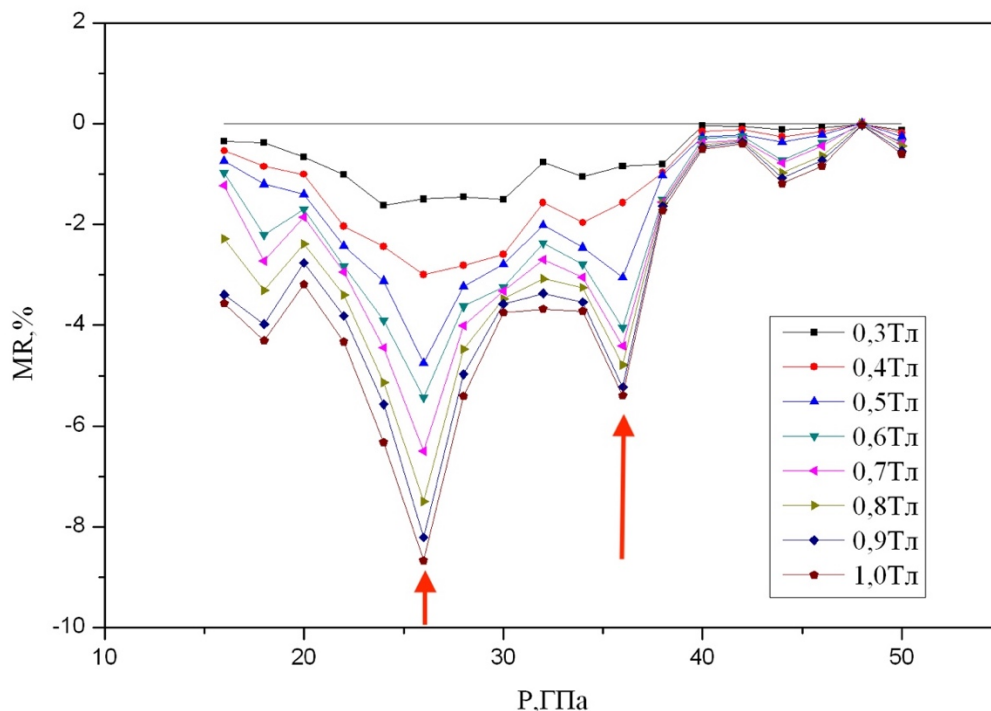


Рисунок 3.8 – Зависимость магнитосопротивления CdAs_2 от давления $\text{MR}(P)$ второй цикл увеличения давления

В ходе экспериментов, действительно, удалось наблюдать резкое увеличение отрицательного магнитосопротивления в областях давлений, предшествующих структурным изменениям в исследуемом образце. Однозначно определить природу описанного явления пока сложно. С одной стороны, мы имеем в качестве объекта исследования сильно дефектную структуру с большим градиентом механических напряжений, вызванным сжатием на наковальнях.

Внешнее магнитное поле приводит к повышению подвижности дефектов, особенно дислокаций. Соответственно, чем слабее связи в кристалле – тем больше дефектов может образовываться при сжатии, как итог, мы получаем увеличенный отклик в виде роста отрицательного магнитосопротивления. С другой стороны, появление дислокации в кристалле полупроводника – это инжекция носителей заряда, как основных, так и не основных и появление дополнительного донорного уровня в запрещенной зоне. Подобные инжектированные носители заряда могут

обладать большей подвижностью по сравнению с основными, что приводит к увеличению эффекта ОМС [81].

Эффекты, связанные со снижением рассеяния из-за упорядочения, охлаждение носителей заряда магнитным полем, а так же квантовые явления, можно исключить из рассмотрения, так как все эксперименты проводились при комнатной температуре, и не наблюдалось квадратичной зависимости MR от поля.

3.1.5 ТермоЭДС

Исследуемый образец диарсенида кадмия в исходном состоянии имеет электронную проводимость. Отрицательный знак носителей заряда на используемой установке соответствует отрицательному знаку термоЭДС.

На рисунке 3.9 представлены зависимости термоЭДС CdAs_2 от давления для различных циклов. Первый цикл нагружения имеет гистерезис по величине термоЭДС. На втором цикле нагружения тоже наблюдается гистерезис, но петля значительно меньше по ширине и имеет минимальную разницу между начальным и конечным значениями термоЭДС при давлении 16 ГПа. Подобное явление наблюдалось и на барических зависимостях электросопротивления для первых двух циклов нагружения. Для всех прикладываемых давлений термоЭДС диарсенида кадмия имеет отрицательный знак, из чего можно сделать вывод о сохранении электронов в качестве доминирующих носителей заряда до давления 50 ГПа.

В начальном состоянии, до давления 30 ГПа, наблюдается монотонное, близкое к линейному, снижение термоЭДС в диапазоне значений по модулю 260-255 мкВ/К. С 30 ГПа наклон зависимости меняется и скорость изменения термоЭДС увеличивается с ростом давления. Значения термоЭДС снижаются до величины равной 240 мкВ/К при давлении 34 ГПа. С 34 ГПа и до 50 ГПа барическая зависимость термоЭДС изменяется с линейной на экспоненциальную с сохранением тенденции к снижению величины термоЭДС. При 50 ГПа термоЭДС диарсенида кадмия падает до 50 мкВ/К по модулю.

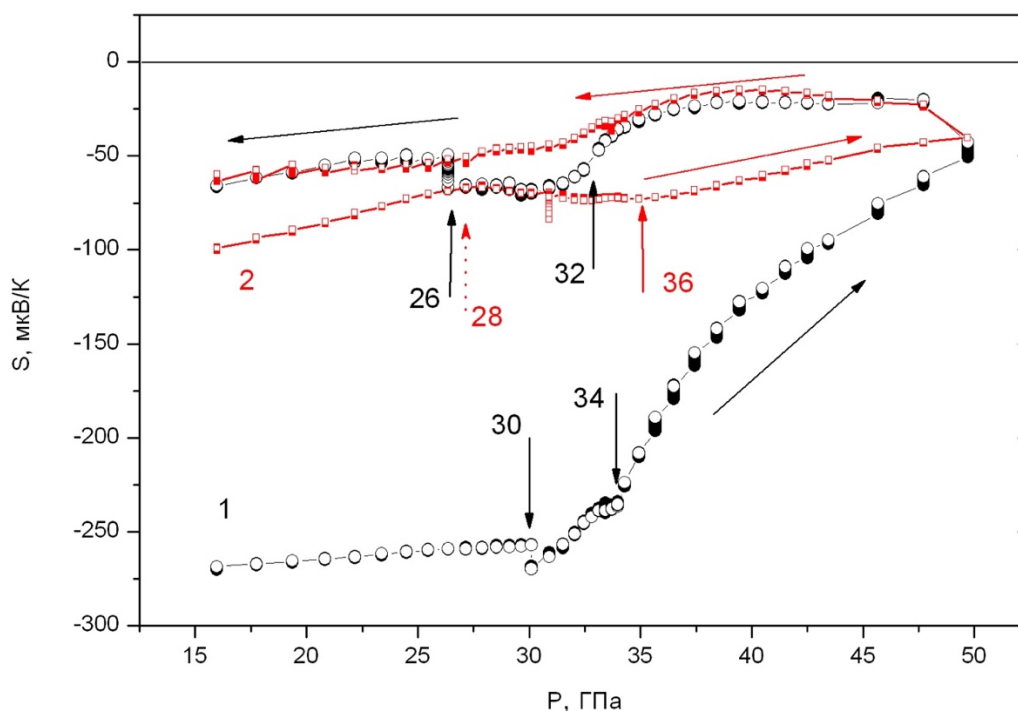


Рисунок 3.9 – Барическая зависимость термоЭДС CdAs_2 , первый (1) и второй (2) циклы нагружения, стрелками указаны характерные давления

При снижении давления аналогичным образом выделяются три диапазона давлений с разным характером зависимости термоЭДС от давления: 50-32 ГПа, 32-26 ГПа и 26-16 ГПа (отмечены стрелками на рисунке 3.9). Значение термоЭДС при этом изменяется не так значительно, как при нагружении и изменяется только до значений 60 мкВ/К. Как и во всех предыдущих методах исследований, наблюдается тенденция к смещению давлений переходов в область более низких давлений при обратном ходе.

На втором цикле увеличения и снижения давления выделить три барических участка становится сложнее. Зависимость становится более гладкой во всем диапазоне давлений. Границы переходов устанавливаются на давлениях 28 и 36 ГПа и перестают меняться при циклировании. Значения термоЭДС при дальнейших циклах изменяются в среднем на 50 мкВ/К во всем диапазоне давлений.

Таким образом, после нескольких циклов нагрузок по значениям термоЭДС можно снова утверждать о наличии двух структурных изменений в диарсениде

кадмия при давлениях 28-30 ГПа и 34-36 ГПа, которые полностью обратимы при снятии давления. Рассмотренный полупроводник сохраняет электронную проводимость до давлений 50 ГПа. Значения термоЭДС с ростом давления уменьшается, но остается выше значений, характерных для металлов. Подобное поведение характерно для собственных полупроводников, когда концентрация электронов и дырок выравнивается и дырочный ток становится равен электронному, но, так как подвижность электронов выше, чем у дырок, термоЭДС остается отличной от нуля и знак, как правило, сохраняется отрицательный.

3.1.6 Сравнение результатов

Анализ результатов, описанных выше, представлен в виде сводной диаграммы на рисунке 3.10. На диаграмме указаны области давлений, в которых наблюдаются те или иные особенности в измеряемых величинах, границы диапазонов отмечены с учетом накопления данных по всем экспериментам. Наблюдается корреляция между всеми представленными результатами, как по количеству диапазонов, так и по их значениям. Можно ожидать, что до 25 ГПа и после 42 ГПа существуют две различные стабильные барические фазы диарсенида кадмия. Обозначим их для удобства II и III, соответственно (фазой I будем считать исходную фазу при атмосферном давлении, возможный переход I-II описан в [4]). А вот область 30-35 ГПа, находящаяся между указанных диапазонов, может представлять собой либо еще одну стабильную фазу (IIa) или метастабильное сосуществование двух фаз II+III, как это происходит, например, в кремнии.

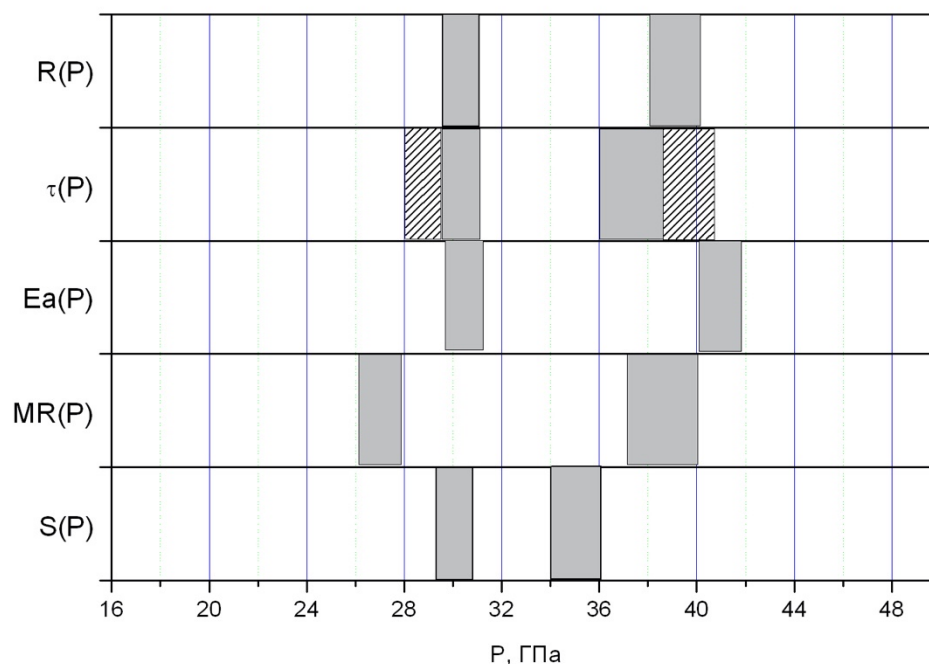


Рисунок 3.10 – сравнение данных, полученных различными методами для диарсенида кадмия, представлены барические зависимости: $R(P)$ – электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет - τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ – энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС

Для того, что бы однозначно связать наблюдаемые явления с фазовыми переходами были проведены рентгеноструктурные исследования диарсенида кадмия под давлением. Эксперимент проводился на ячейке с наковальнями из прозрачного алмаза (DAC). Пуансоны, в которых монтируются алмазные наковальни, имеют окна для входа и выхода рентгеновского излучения. Гаскета была изготовлена из рения, в качестве среды, передающей давление, использовался аргон. Давление внутри ячейки определялось по сдвигу линии люминесценции рубина.

Измерения подобным методом широко используются, но имеют ряд ограничений: малые углы ввода рентгеновского излучения в камеру, что приводит к ограничению по углам рассеяния 2Θ , а так же наличие пиков рения на дифрактограмме, которые могут совпадать с пиками исследуемого вещества.

Кроме того, использованная ячейка позволяет проводить эксперимент только при увеличении давления. При понижении давления теряется герметичность между наковальнями и гasketой, что приводит к потере среды, передающей давление. На рисунке 3.11 представлена дифрактограмма диарсенида кадмия в алмазной камере при атмосферном давлении. На ней однозначно определяются рефлексы исходной тетрагональной фазы, а так же указаны пики, принадлежащие рениевой гasketе.

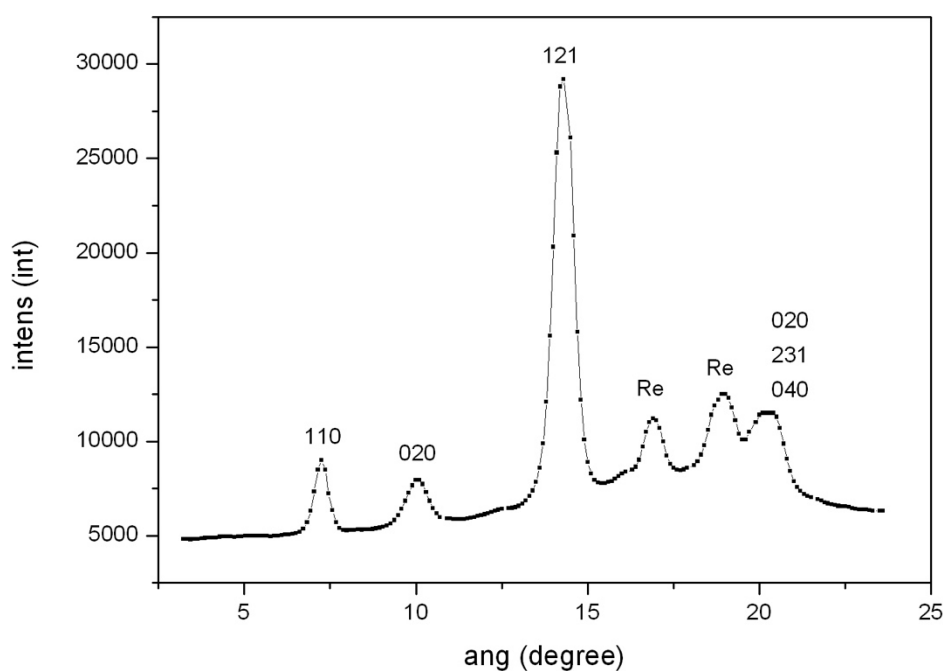


Рисунок 3.11 – дифрактограмма CdAs_2 в алмазной камере при атмосферном давлении

По данным, полученным в [4], ожидается, что при 6 ГПа должен происходить фазовый переход. На рисунке 3.12 представлены полученные нами дифрактограммы CdAs_2 при давлениях 6 и 9,75 ГПа. Видно, что предсказанный по электрическим свойствам переход действительно произошел при 6 ГПа, но при давлении 9,75 ГПа всё еще существует значительная доля исходной тетрагональной фазы, что свидетельствует о длительности относительно давления структурных превращений. Новая фаза не идентифицирована, на рисунке ее пики обозначены как phase2.

Следующая дифрактограмма была снята при давлении 19 ГПа (рисунок 3.13). На дифрактограмме определяются только пики новой барической фазы, Пиков исходной тетрагональной фазы не обнаружено.

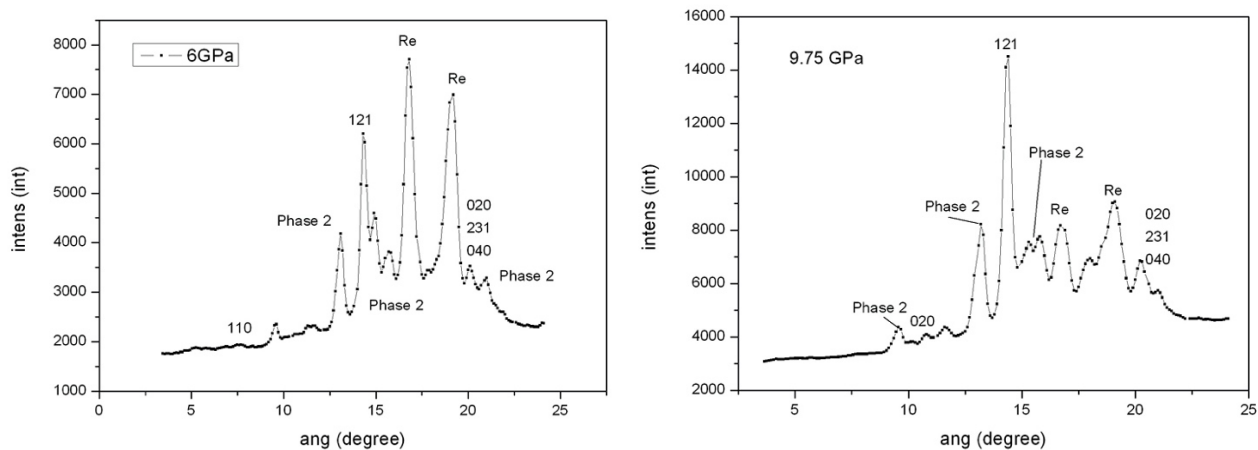


Рисунок 3.12 – дифрактограммы CdAs₂ в алмазной камере при давлениях 6 и 9,75 ГПа

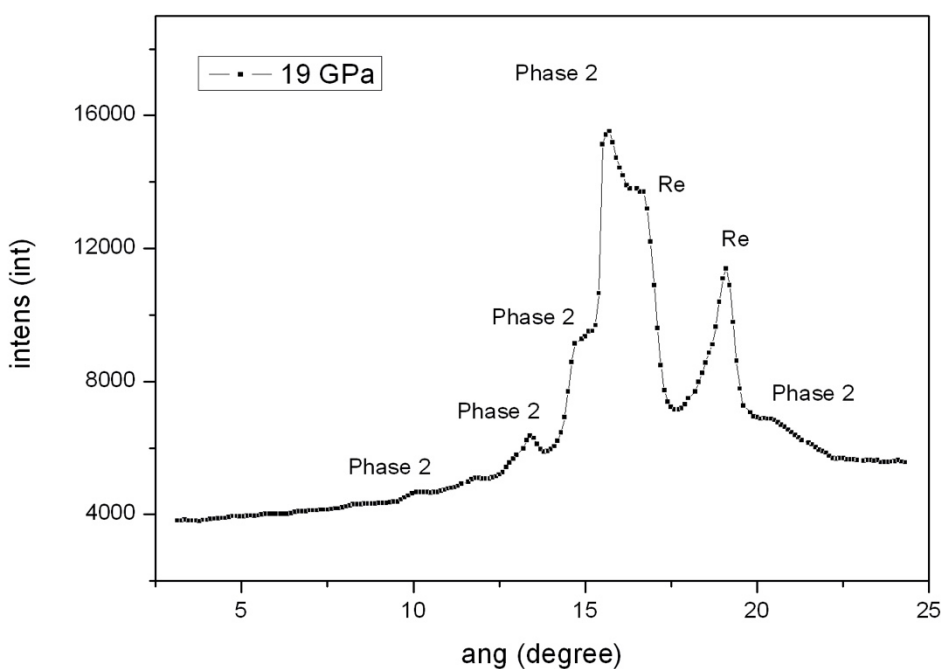


Рисунок 3.13 – дифрактограмма CdAs₂ в алмазной камере при давлении 19 ГПа

При давлении 32,1 ГПа, кроме пиков фазы 2, на рентгенограмме появляется новый пик с высокой интенсивностью, который не относится к барической фазе 2

(рисунок 3.14). При давлении 44,8 ГПа, кроме пиков рения, выделяется только один пик, который относится к высокосимметричной третьей фазе.

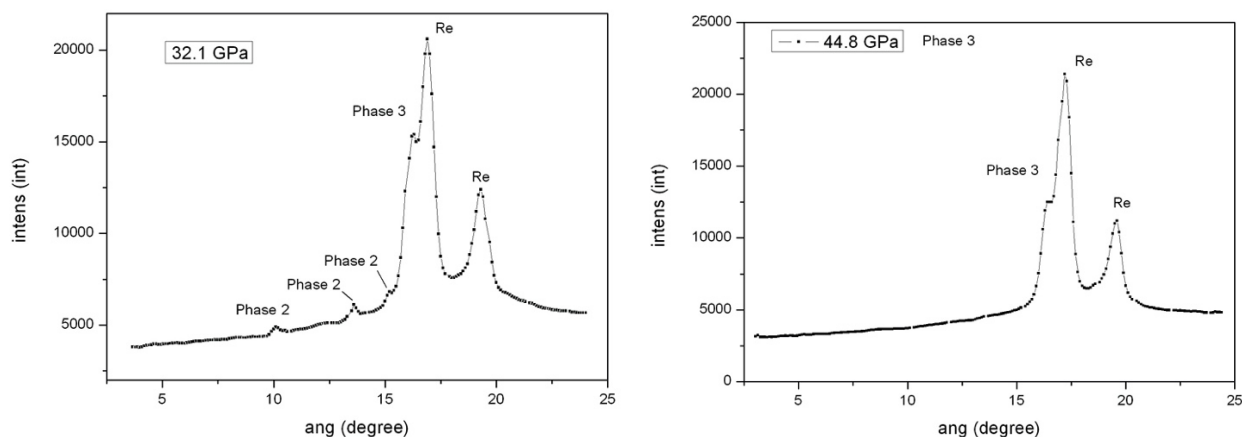


Рисунок 3.14 – дифрактограммы CdAs_2 в алмазной камере при давлениях 32,1 и 44,8 ГПа

По приведенным данным можно однозначно выделить два фазовых перехода в CdAs_2 при высоких давлениях: выше 6 ГПа и выше 20 ГПа. Но однозначно выделить значение давления перехода не удастся по причине длительного сосуществования фаз, границы переходов размыты. Обратимость перехода по данным рентгеноструктурного анализа установить не удалось по причине невозможности съемки при снижении давления в камере. Исходя из этого, можно интерпретировать полученные нами данные по электрическим свойствам следующим образом: до 25 ГПа – фаза II, 25-40 ГПа – сосуществование фаз II+III и 40-50 ГПа – фаза III. Все наблюдаемые изменения полностью обратимы.

3.2 Результаты исследования диарсенида цинка ZnAs_2

В данной главе будут представлены и рассмотрены измерения электросопротивления, энергии активации проводимости, термоЭДС и магнитосопротивления диарсенида цинка при давлениях от 15 до 50 ГПа.

Барический фазовый переход в диарсениде цинка был определен в работе [14] методом ДТА в при давлении 4,5 ГПа и температуре 450 °С. При повышении температуры фазовый переход смещался в сторону снижения давления. При

температуре 650 °С давление перехода составило 2,5 ГПа. Фаза высокого давления в работе не была идентифицирована. Экстраполяция фазовой диаграммы в область комнатной температуры дает значение давления перехода примерно 6,5 ГПа. Однако в опытах до 9 ГПа фазовый переход в диарсениде цинка при температуре 25 °С обнаружен не был [4]. Следует ожидать, что фазовый переход в новую фазу смещен в область давлений выше 9 ГПа.

3.2.1 Барическая зависимость электросопротивления

Методика создания и оценки давления на алмазных наковальнях описана в главе 1. Все измерения проводились на порошках, полученных из монокристаллов, выращенных в институте общей и неорганической химии [20].

Барическая зависимость электросопротивления диарсенида цинка представлена на рисунке 3.15. График представлен в полулогарифмическом масштабе для выявления линейной зависимости логарифма сопротивления от прикладываемой нагрузки [81]. На вставке показана отдельно увеличенная часть зависимости $\ln R(P)$ с линейной аппроксимацией.

На первом цикле нагружения достаточно явно можно выделить два значения давления, в которых меняется угол наклона барической зависимости – 22 ГПа и 32 ГПа. На вставку (рисунок р1) специально вынесена часть графика для лучшей визуализации смены наклона барической зависимости при 32 ГПа.

При снятии давления на первом цикле существует некоторый гистерезис по значениям сопротивления. Однако смену угла наклона барической зависимости можно наблюдать при том же давлении 32 ГПа, как и при увеличении давления.

Второй цикл увеличения и снятия давления демонстрирует качественно похожую зависимость сопротивления от давления. Точка излома, наблюдаемая при 22 ГПа на первом цикле, смещается до 18 ГПа 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 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.

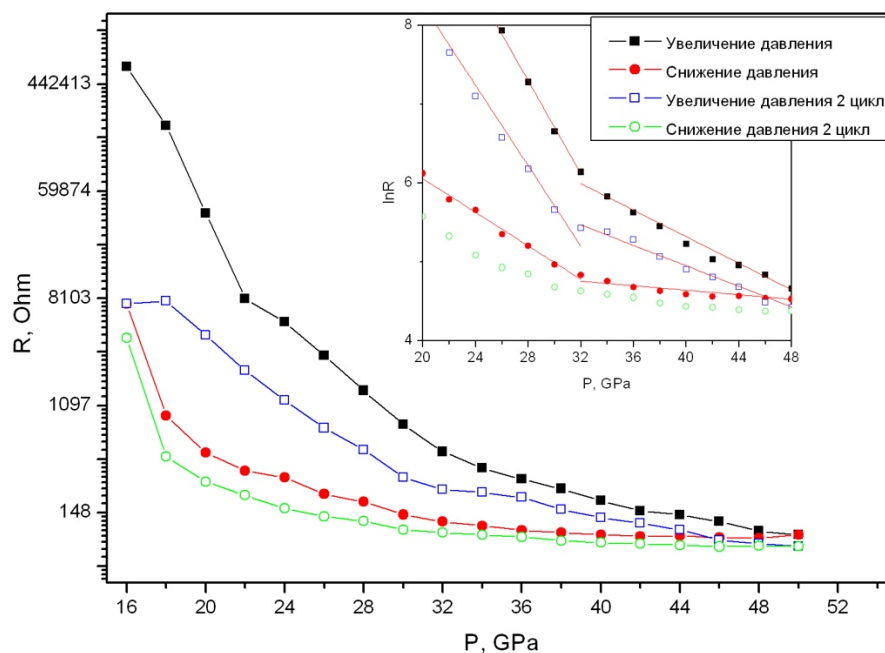


Рисунок 3.15 – барическая зависимость электросопротивления диарсенида цинка

Кроме ярко выраженных точек изменения барической зависимости, есть еще область давлений 42-44 ГПа, в которой наблюдается не явный излом, попадающий в рамки погрешностей. Однако следует уделить внимание данному давлению при дальнейшем анализе экспериментальных данных.

По барической зависимости электросопротивления диарсенида цинка можно сделать предварительные выводы. В исследуемом диапазоне давлений от 16 до 50 ГПа наблюдается два структурных изменения при 18-22 ГПа и 32 ГПа. Изменения полностью обратимы и повторяются при последующих циклах прикладывания давлений. В области давлений выше 36 ГПа диарсенид цинка переходит в состояние с высокой электропроводностью, которое примерно на три порядка выше исходного состояния при низких давлениях. Но металлизации, исходя из значений сопротивления, не происходит.

3.2.2 Время релаксации электросопротивления

Диарсенид цинка, при воздействии высоких давлений, демонстрирует стабильность кристаллической структуры несколько выше, чем диарсенид кадмия. Такой вывод можно сделать по временным зависимостям электросопротивления. Коэффициент аппроксимации зависимостей экспонентой выше и достигает значений 0,999, а характерные времена релаксации меньше почти на порядок, чем в диарсениде кадмия. Зависимость электросопротивления диарсенида цинка от времени представлена на рисунке 3.16.

При анализе времен релаксации электросопротивления можно выделить аналогичные диапазоны давлений тем, что были полученные из барической зависимости электросопротивления (22 и 32 ГПа).

В предыдущем разделе, где описывалась барическая зависимость электросопротивления, отмечалась область не явного перехода при давлении 42-44 ГПа. В данном случае область давлений выше 42 ГПа отмечена более яркими изменениями. Выше 40 ГПа не удается получить удовлетворительной аппроксимации и определить время релаксации электросопротивления. Только после 46 ГПа удается определить времена релаксации, значения которых уменьшаются до 48 ГПа.

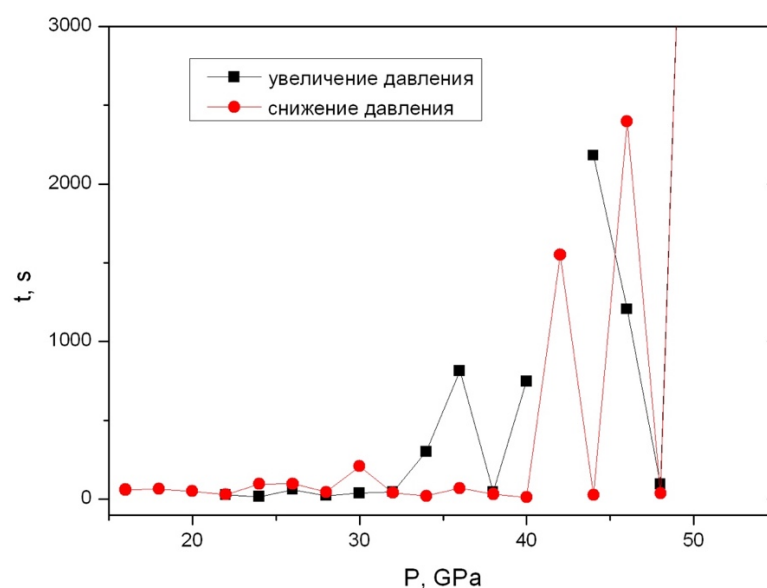


Рисунок 3.16 – Время релаксации электросопротивления диарсенида цинка при первом цикле прикладывания давлений

При снижении давления данные практически полностью повторяют друг друга с кривой увеличения давления. Выделяются те же области 22, 32, 40 ГПа.

Повторное нагружение образца диарсенида цинка показано на рисунке 3.17. Графики позволяют убедиться в обратимости произошедших изменений на первом цикле нагружения. Область 30-32 ГПа становится еще более выраженной, а при давлениях 40-24 ГПа так же не получается аппроксимированием определить время релаксации.

По результатам анализа временных зависимостей электросопротивления диарсенида цинка при давлениях до 50 ГПа можно сделать выводы о происходящих изменениях в кристаллической структуре при давлениях 22, 32 и 42 ГПа. Изменения полностью обратимы при снятии давления и воспроизводятся при повторных нагружениях. Диапазоны давлений полностью совпадают с данными, полученными из анализа барических зависимостей электросопротивления.

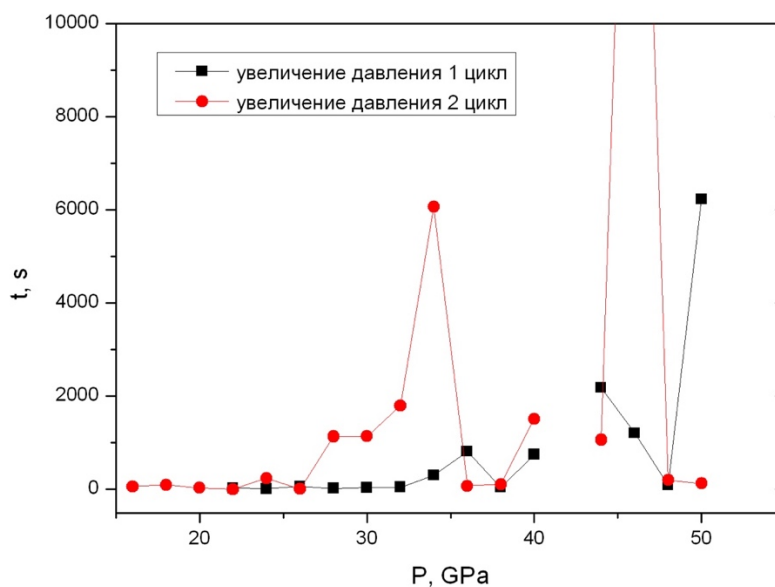


Рисунок 3.17 – Время релаксации электросопротивления диарсенида цинка при увеличении давлений на первом и втором цикле нагружений

3.2.3 Энергия активации проводимости

Аналогично описанному в предыдущей главе диарсениду кадмия, диарсенид цинка в диапазоне давлений от 15 до 50 ГПа имеет температурную зависимость электросопротивления, характерную для полупроводников с активационным типом проводимости. Температурные зависимости измерялись в диапазоне температур 260 - 300 К. Зависимость энергии активации $ZnAs_2$ от давления $E_a(P)$ представлена на рисунке 3.18.

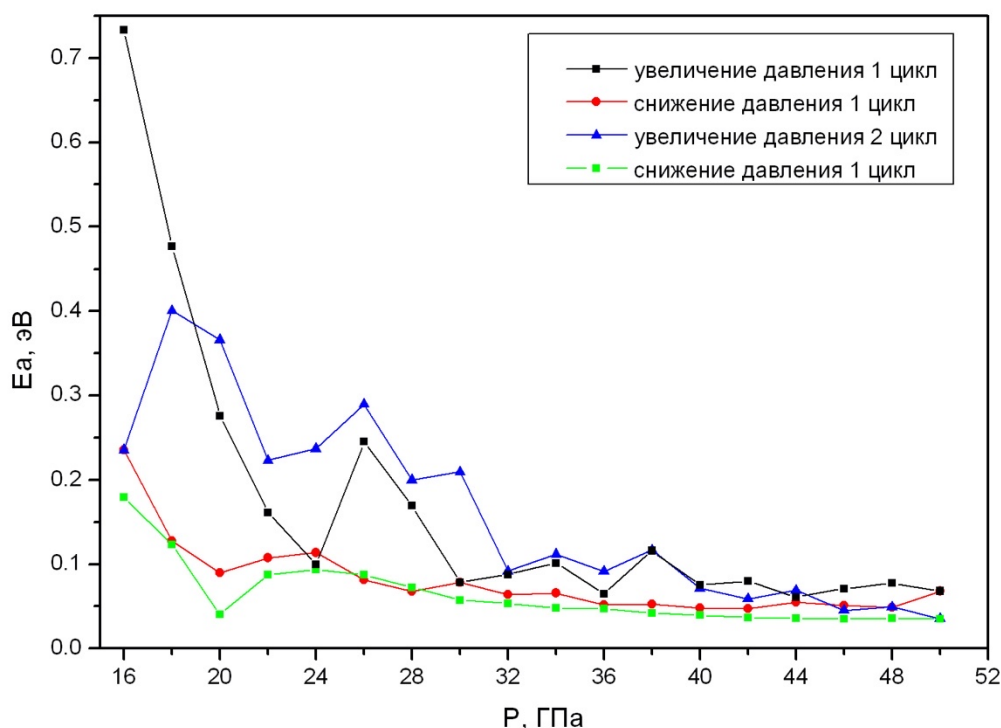


Рисунок 3.18 – Зависимости энергии активации проводимости $ZnAs_2$ от давления при двух циклах обработки давлением

Начальные значения энергии активации проводимости при давлении 16 ГПа составляют около 0.7 эВ. Эта величина близко к энергии активации структурно совершенных нелегированных кристаллов $ZnAs_2$ [104]. С ростом давления до 24 ГПа наблюдается снижение значений энергии активации до величины около 0.1 эВ. Вполне возможно, что такое значение энергии активации проводимости связано с уменьшением запрещенной зоны и проявлением акцепторного уровня, энергия которого равна 0.14 эВ [105].

В диапазоне давлений от 24 до 50 ГПа график энергии активации имеет два пика – на 26 и 38 ГПа. При остальных давлениях энергия активации ведет себя монотонно и имеет значения несколько ниже 0.1 эВ.

При снятии давления сохраняется небольшой пик энергии активации, как и при увеличении давления, однако он смещен в область более низких давлений 20-26 ГПа. При сбросе давления до 16 ГПа значения энергии активации не возвращаются к первоначальным.

Повторные циклы обработки давлением не приводят к существенным изменениям качественной зависимости энергии активации от давления. На втором цикле сохраняются два пика, положение которых не меняется.

По итогу рассмотрения экспериментальных данных зависимости энергии активации от давления можно сделать следующие выводы. Выделяется три диапазона давлений, в которых происходят перестроения в кристаллической структуре: 20-22 ГПа, 26-28 ГПа и 36-38 ГПа. Все наблюдаемые изменения обратимы, качественное поведение зависимости сохраняется при последующих нагружениях. Диарсенид цинка сохраняет полупроводниковый активационный тип проводимости во всем исследуемом диапазоне давлений.

3.2.4 Магнитосопротивление

Зависимости магнитосопротивления от давления при различных полях представлен на рисунках 3.19 и 3.20.

В отличие от диарсенида цинка, где наблюдалось исключительно отрицательное магнитосопротивление во всем диапазоне давлений, в случае с диарсенидом цинка на первом цикле при давлении до 20 ГПа наблюдается слабое положительное магнитосопротивление порядка 3% при максимальном поле 1Тл. Квадратичной зависимости магнитосопротивления от поля не наблюдалось.

При первом цикле увеличения давления (рисунок 3.19) выделяются четыре пика с максимальным значением магнитосопротивления: 28, 34, 38 и 42 ГПа. Пики при этом довольно широкие и не так ярко выражены, как в диарсениде кадмия. Максимальные значения магнитосопротивления достигают 15% при 38 ГПа.

На втором цикле увеличения давления (рисунок 3.20) магнитосопротивление остается отрицательным на всем исследуемом диапазоне и наблюдается локализация областей с максимальным значением MR. Стоит заметить, что подобная картина часто наблюдается для различных образцов, 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 циклировании давления, при этом незначительно увеличивается по интенсивности. Значения магнитосопротивления при 28 ГПа при последующих нагружениях составляют около 10%. А вот область 34 ГПа, напротив, демонстрирует снижение интенсивности величины MR до 2-4%.

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

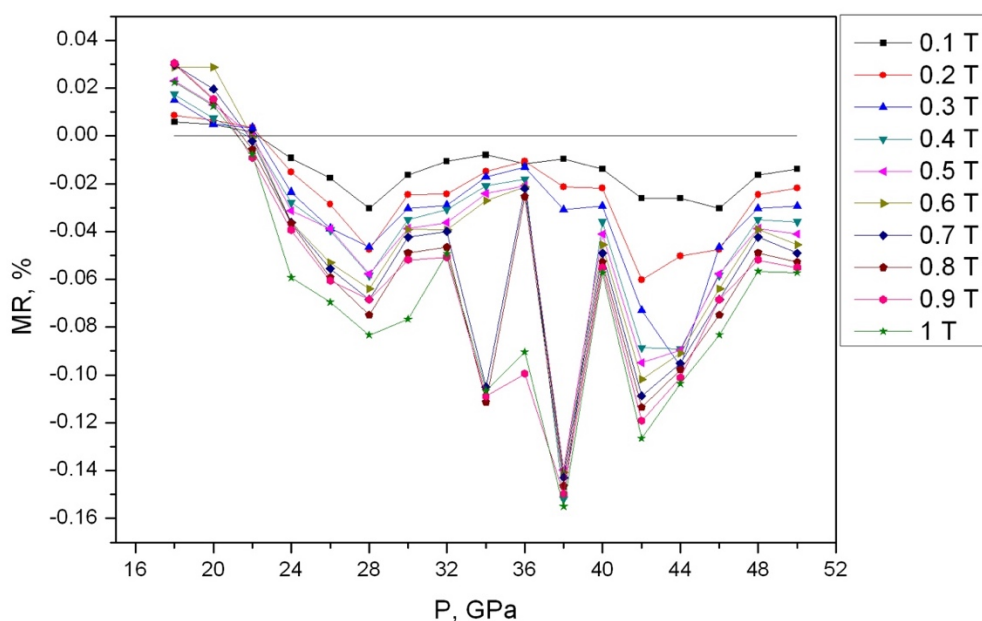


Рисунок 3.19 – Зависимость магнитосопротивления ZnAs₂ от давления MR(P) при различных магнитных полях, первый цикл увеличения давления

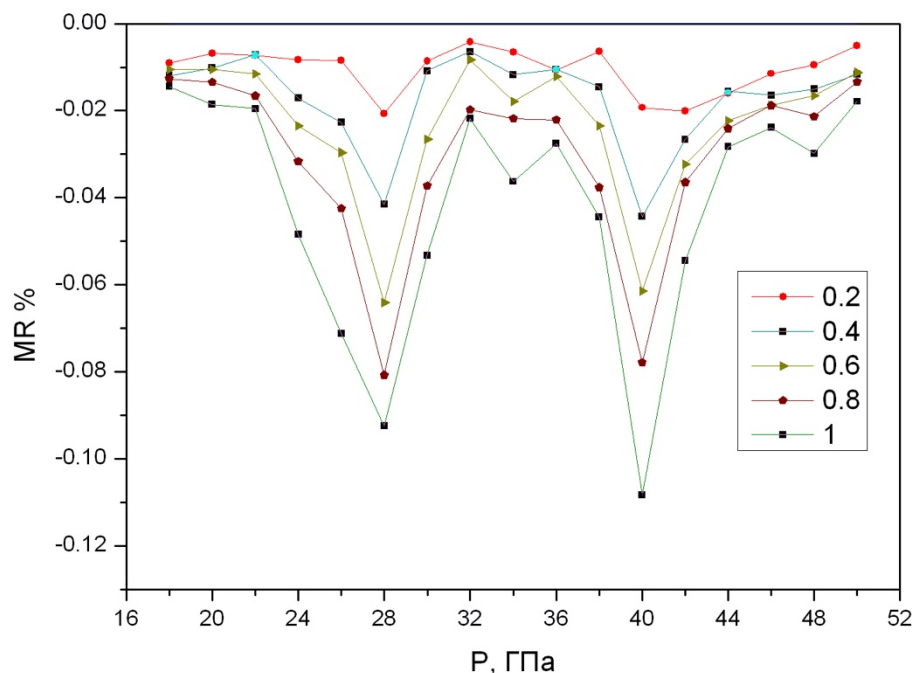


Рисунок 3.20 – Зависимость магнитосопротивления $ZnAs_2$ от давления $MR(P)$ второй цикл увеличения давления

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

3.2.5 ТермоЭДС

Исследуемый образец диарсенида цинка в исходном состоянии имеет дырочную проводимость. Положительный знак носителей заряда на используемой установке соответствует положительному знаку термоЭДС.

На рисунке 3.21 представлены зависимости термоЭДС $ZnAs_2$ от давления для различных циклов.

При первичном нагружении до давлений 30 ГПа не удается качественно измерить термоЭДС, сигнал имеет сильный шум и разброс экспериментальных данных шириной 30-40%. Эти данные не приведены на графике. После 30 ГПа значения ТЭДС сглаживаются и начинают монотонно падать с ростом давления. При снижении давления в области давлений 28-32 ГПа наблюдается резкое

возрастание значений ТЭДС в три раза, после монотонное падение с уменьшением давления до 20 ГПа и далее значения практически не меняются.

Второй цикл увеличения давления (рисунок 3.21, кривая 2) так же имеет особенности в области давлений 28 и 36 ГПа. Эти особенности повторяются при снижении давления, но со сдвигом вниз 25 и 32 ГПа соответственно. Почти во всем диапазоне давлений при повторном нагружении ТЭДС меняется в диапазоне от 30 до 150 мкВ/К. Можно выделить некоторый гистерезис при давлении 32-36 ГПа между ТЭДС при нагружении и разгрузке.

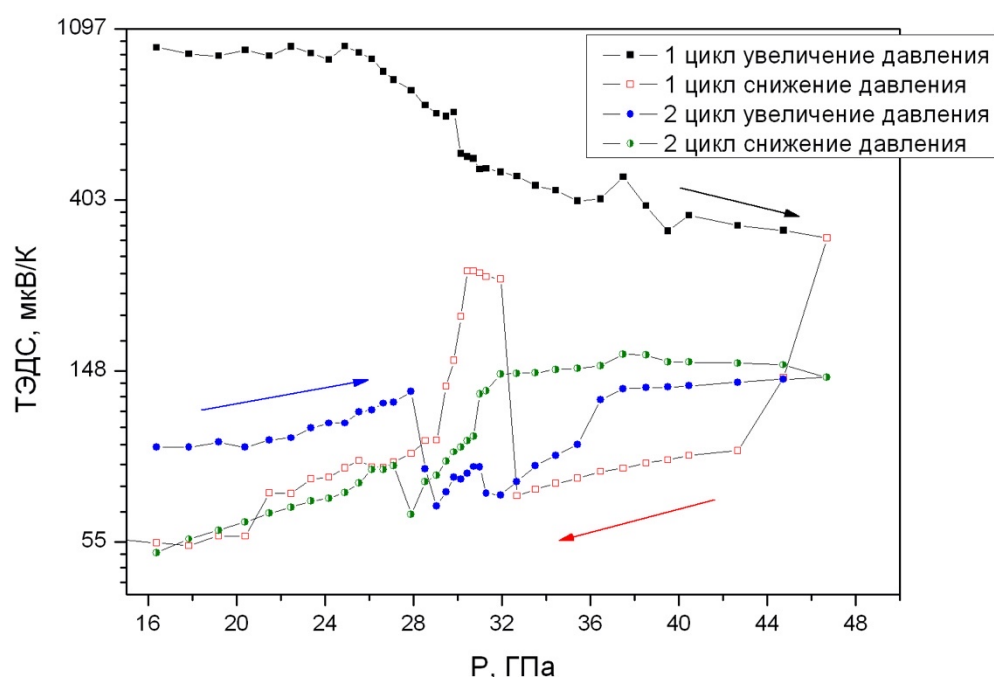


Рисунок 3.21 – Барическая зависимость термоЭДС ZnAs₂, первый (1) и второй (2) циклы нагружения

До 50 ГПа диарсенид цинка имеет положительный знак ТЭДС, что говорит о том, что с ростом давления не меняется основной тип носителей заряда. Увеличение значений ТЭДС с ростом давлений может указывать на то, что нет прироста неосновных носителей заряда (электронов), как это было в случае с диарсенидом кадмия. По экспериментальным данным ТЭДС, в отличие от предыдущих методов, нельзя судить об обратимости происходящих изменений в

образце. ТермоЭДС оказался в данном случае сильно чувствителен к формированию пятна контакта при первом нагружении.

3.2.6 Комбинационное рассеяние света

В рамках измерений, приведенных выше, мы могли сделать только косвенные выводы об обратимости изменений, происходящих в структуре образца при обработке давлением. Измерения барической зависимости термоЭДС показали необратимые изменения. Для получения более точных данных об обратимости, происходящих изменений был выбран метод комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия).

Образцы, подвергнутые обработке в камере высокого давления, имеют размеры порядка 100 микрометров в диаметре, что затрудняет их дальнейшие структурные исследования. Рамановская спектроскопия позволяет работать с образцами диаметром в несколько десятков микрометров.

Съемка проводилась на зондовой нанолaborатории Ntegra Spectra (NT-MDT, Russia). Использовался He-Ne лазер с длиной волны 633 нм. Дифракционная решетка 600 штрих/мм. Объектив 100x, NA=0.95.

Задачей для выбранного метода ставилось не только проверить обратимость изменений, но и получить распределение давлений по площади образца. Дело в том, что положение и интенсивность пиков комбинационного рассеяния (КР) зависит от механических напряжений в кристалле. Центр пика смещается в область больших обратных сантиметров с ростом деформации и механических напряжений, а интенсивность увеличивается. Для большинства материалов эта зависимость близка к линейной [106]. Следовательно, по смещению пиков КР у образцов после обработки давлением, можно будет судить об остаточных механических напряжениях и равномерности их распределения на некотором удалении от центра конической наковальни.

На рисунке 3.22 представлены спектры КР диарсенида цинка до и после обработки давлением 48 ГПа. Спектр был получен сразу после извлечения образца из камеры высокого давления. Спектр исходного $ZnAs_2$ согласуется с данными из

других источников, основные моды колебаний лежат в диапазоне $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$. Область $190 - 270 \text{ cm}^{-1}$ отвечает за колебательные моды зигзагообразной цепочки As-As. Более низкие частоты отвечают за колебания атомов цинка и мышьяка [107].

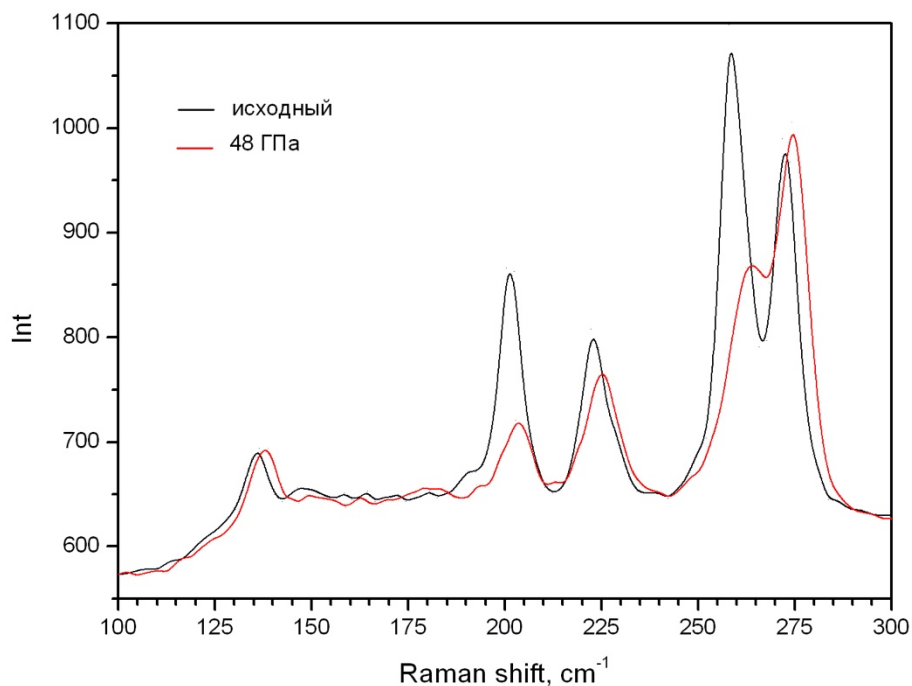


Рисунок 3.22 – спектры комбинационного рассеяния света диарсенида цинка до и после обработки давлением 48 ГПа

Как можно наблюдать из графика на рисунке 3.22, после обработки давлением 48 ГПа (красная линия) наблюдается смещение пиков в среднем на 3-4 cm^{-1} . Это свидетельствует о значительных остаточных механических напряжениях в образце, которые не релаксируют после снятия давления. Спектр, полученный после обработки давлением 48 ГПа, соответствует исходному спектру диарсенида цинка, следовательно, все наблюдаемые структурные изменения в диарсениде цинка полностью обратимы.

Отдельно стоит рассмотреть вопрос радиального распределения механических напряжений в образце относительно оси наковален. Исходя из предположения, что величина остаточных механических напряжений в образце

линейно зависит от прикладываемого давления, можно судить о распределении давления в камере высокого давления.

Для рассмотрения этого вопроса был выбран образец, обработанный давлением 48 ГПа. На нем проводилось сканирование спектров в области центра с шагом 10 мкм. Спектры сканирования приведены на рисунке 3.23. Из графика можно видеть, что смещение основных пиков не превышает нескольких десятых долей обратных сантиметров.



Рисунок 3.23 – спектры комбинационного рассеяния света диарсенида цинка после обработки давлением 48 ГПа, полученные на различном удалении от центра отпечатка

Для более наглядного представления результатов было проведено сканирование положения отдельных пиков в центре отпечатка закругленной наковальни на площади 20 x 20 мкм с шагом 1 мкм. Эти данные приведены на рисунках 3.24 и 3.25 для частот 184-207 см⁻¹ и 233-269 см⁻¹ соответственно. На указанной площади смещение пика 184-207 см⁻¹ не превышает 0,2 см⁻¹, а пика 233-269 см⁻¹ – 0,5 см⁻¹. Данный результат свидетельствует о высокой однородности распределения давления в центре пятна контакта наковален, и как минимум, в области 20 x 20 мкм можно говорить о существовании области

квазигидростатического давления. Разброс остаточных механических напряжений не превышает нескольких десятков МПа.

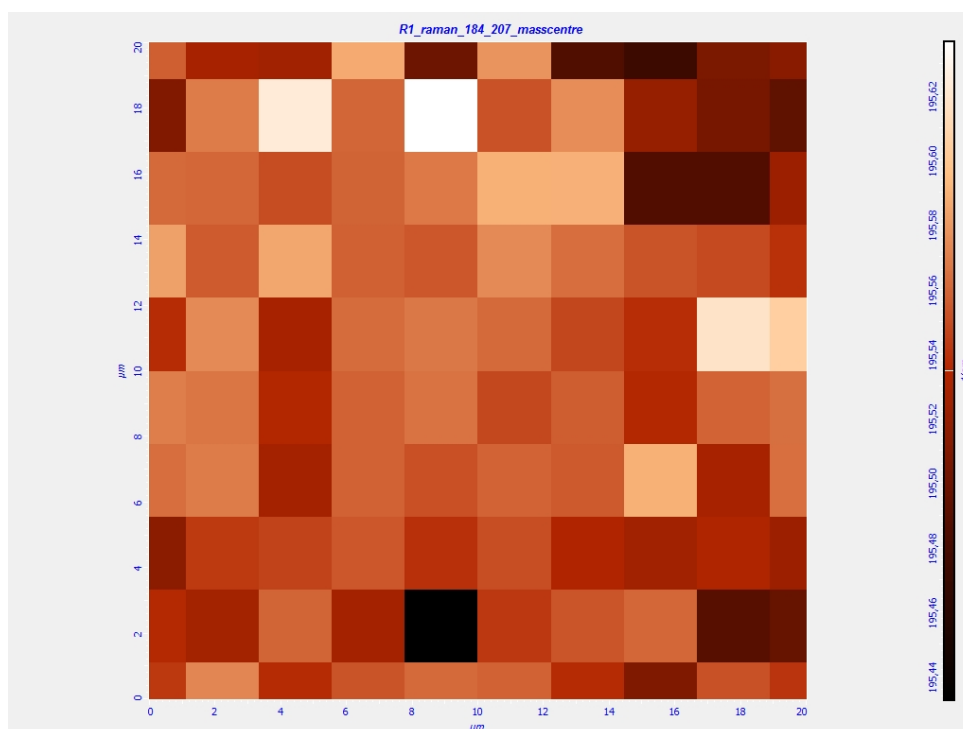


Рисунок 3.24 – карта распределения положения пика комбинационного рассеяния света (184-207 см⁻¹) диарсенида цинка на участке 20x20 мкм после обработки давлением 48 ГПа

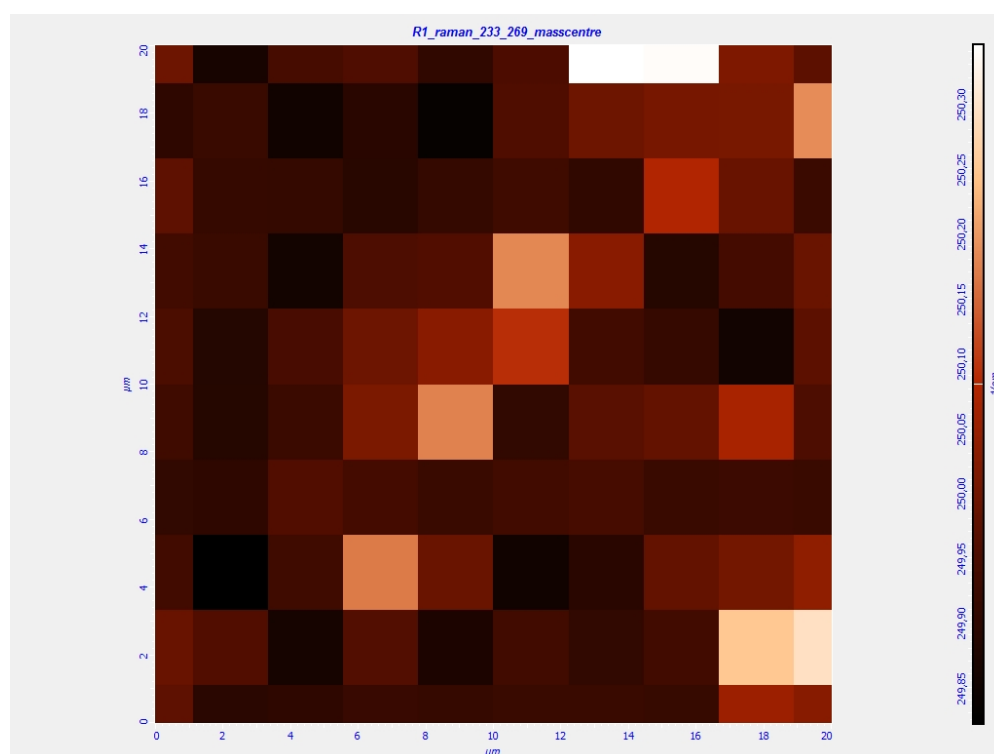


Рисунок 3.25 – карта распределения положения пика комбинационного рассеяния света (233-269 см⁻¹) диарсенида цинка после на участке 20x20 мкм после обработки давлением 48 ГПа

3.2.7 Сравнение результатов

Все результаты, полученные выше, сведены в единую диаграмму, представленную на рисунке 3.26. На диаграмме серым цветом указаны области давлений, в которых наблюдаются те или иные особенности в измеряемых величинах, границы диапазонов отмечены с учетом накопления данных по всем экспериментам.

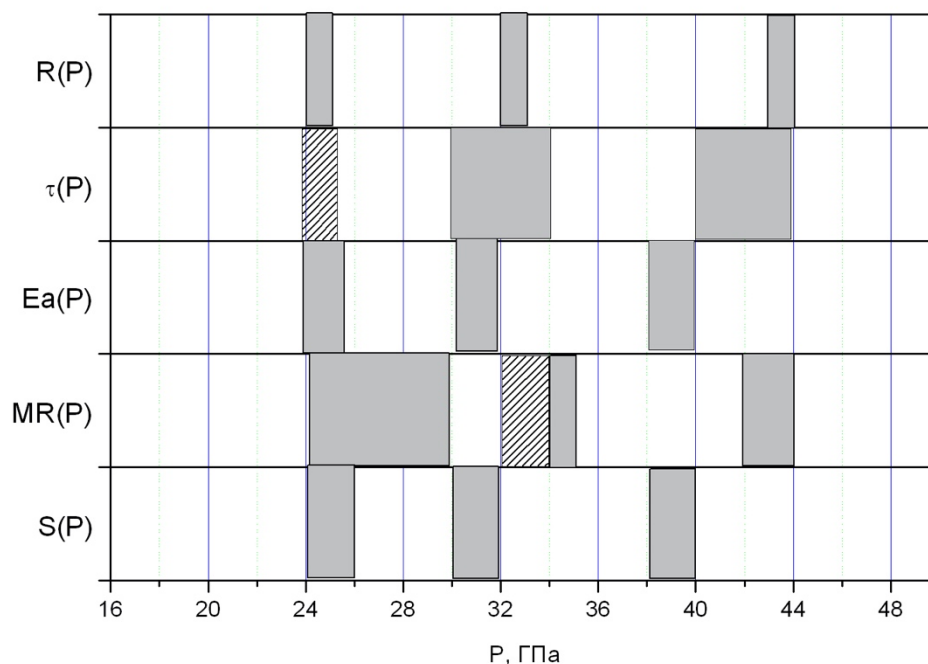


Рисунок 3.26 – сравнение данных, полученные различными методами для диарсенида цинка, представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления, $E_a(P)$ – энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС, штриховкой показаны области, проявляемые слабо или не при всех цикла нагружения

Совокупный анализ экспериментальных результатов позволяет выделить три давления, при которых происходят изменения в диарсениде цинка: 24, 32 и 36-44 ГПа. Как уже упоминалось во введении к текущей главе, в опытах до 9 ГПа ожидаемый фазовый переход в диарсениде цинка при температуре 25 °С обнаружен

не был. Можно предположить, что из-за более прочной кристаллической структуры диарсенида цинка, этот переход происходит при 24 ГПа.

В области более высоких давлений однозначно определяется граница 32 и 42 ГПа. По аналогии с диарсенидом кадмия, можно предположить о существовании некоторой стабильной фазы до 32 ГПа и после 42 ГПа. Область между этими давлениями, вероятно, занимает сосуществование этих двух фаз и является метастабильной. Все изменения, наблюдаемые в ходе экспериментов, полностью обратимы.

Заключение к главе 3

По результатам экспериментальных данных удалось установить ряд структурных превращений в диарсенидах кадмия и цинка при давлениях до 50 ГПа. Фазовые переходы сопровождаются гистерезисом по давлению и имеют широкие межфазные области давлений, в которых наблюдается сосуществование двух смежных барических фаз.

Благодаря рентгеноструктурным исследованиям удалось однозначно сопоставить изменения электрофизических характеристик со структурными фазовыми переходами в диарсенидах кадмия и цинка, при высоких давлениях. Установлены границы существования стабильных фаз и метастабильных областей. Подтверждена высокая однородность создаваемого давления в центре пятна контакта наковален.

Диарсениды кадмия и цинка являются стабильными соединениями до 50 ГПа, испытывающими ряд обратимых структурных изменений. Разрушения соединений под воздействием высоких давлений не обнаружено.

Глава 4 Электрофизические свойства твердых растворов CdAs₂ и ZnAs₂ при высоких давлениях

В четвертой главе описаны экспериментальные данные влияния высоких давлений на твердые растворы системы CdAs₂ – ZnAs₂. Будут приведены барические зависимости электрических характеристик, таких как электросопротивление, время релаксации электросопротивления, энергия активации проводимости, термоЭДС и магнитосопротивление.

Проанализировано влияние концентрации растворяемого компонента на барические особенности электрических свойств. В качестве образцов выбраны по 2 стабильных симметричных состава с каждой стороны фазовой диаграммы системы CdAs₂ – ZnAs₂.

Основные результаты данной главы представлены в работах [108–112].

4.1 Результаты исследования твердых растворов на базе диарсенида кадмия Cd_{1-x}Zn_xAs₂ (x= 0, 0.03, 0.05)

Как уже описывалось в главе 1, система CdAs₂ – ZnAs₂ представляет собой твердый раствор с ограниченной взаимной растворимостью до 6% молярных. В качестве объектов исследования были выбраны два оптимальных состава Cd_{0.97}Zn_{0.03}As₂ и Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂. С увеличением количества атомов цинка параметры кристаллической решетки раствора уменьшаются, по сравнению с исходным диарсенидом кадмия [113].

Ранее проводили исследования электрических свойств указанной системы при высоких давлениях [21,114], но максимальное давление составляло 9 ГПа. Авторы работы отметили, что цинк, вероятно, занимает вакантные места в положениях мышьяка, в свою очередь, это приводит к некоторому упрочнению структуры и увеличению давлений барических особенностей. Кроме того, с ростом давления увеличивается количество носителей заряда и их подвижность.

4.1.1 Барическая зависимость электросопротивления

Все измерения проводили на порошках, приготовленных из монокристаллических образцов по методикам, описанным в главе 1.

В главе, посвященной чистому диарсениду кадмия, мы уже рассматривали его барическую зависимость электросопротивления, и в ней было выделено три области давлений. Для удобства приведем график этой зависимости снова на рисунке 4.1. И обозначим римскими цифрами области давлений, описанные в соответствующей главе.

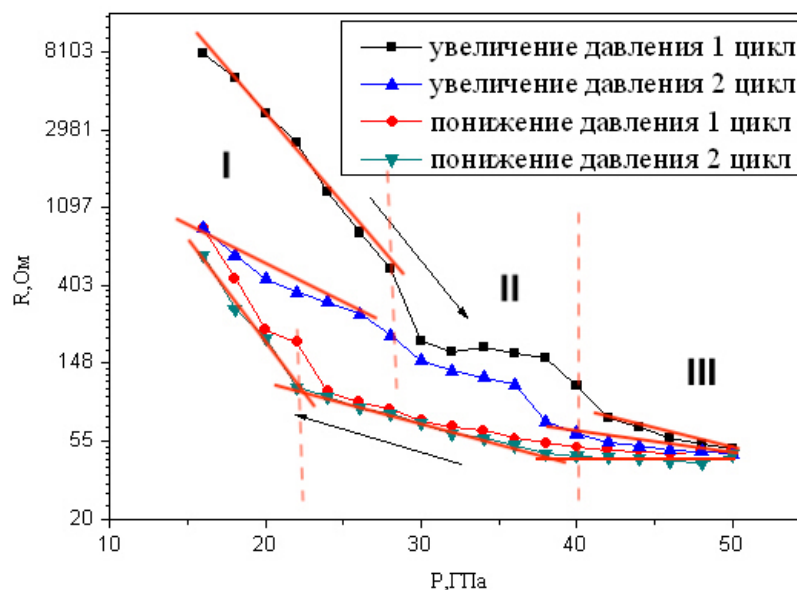


Рисунок 4.1 – Барическая зависимость электросопротивления CdAs₂

На рисунках 4.2 и 4.3 представлены барические зависимости электросопротивления растворов Cd_{0.97}Zn_{0.03}As₂ и Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂ соответственно.

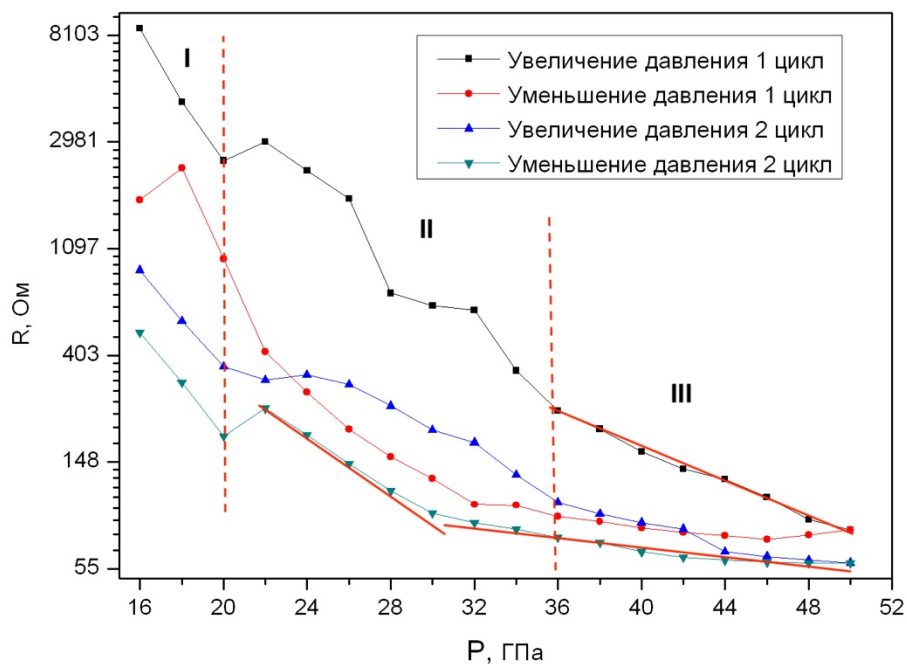


Рисунок 4.2 – Барические зависимости электросопротивления $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$

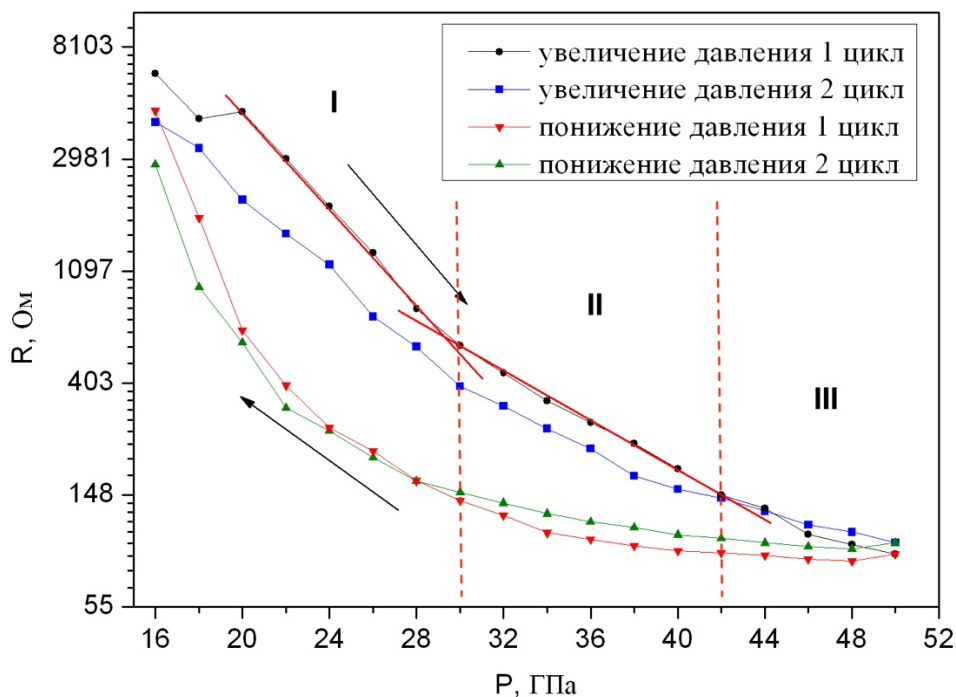


Рисунок 4.3 – Барические зависимости электросопротивления $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$

Атом цинка имеет меньший ионный радиус, по сравнению с кадмием, вакантные места которого он занимает в кристаллической решетке при

образовании твердого раствора. Как правило, подобное замещение приводит к некоторому упрочнению структуры и повышению давлений фазовых переходов. В работе [21] для обоих составов было установлено, что фазовых переходов до 9 ГПа не происходит и их следует ожидать в области более высоких давлений.

На рисунке 4.2 показан график зависимости электросопротивления $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ от давления. На нем, аналогично чистому диарсениду цинка (рисунок 4.1), наблюдаются три зоны, но они, вопреки ожидаемому упрочнению структуры, смещаются в область более низких давлений. Смещение составляет около 4 ГПа. В остальном твердый раствор демонстрирует качественно очень похожее поведение в сравнении с исходным соединением. Все изменения обратимы и повторяются при повторной нагрузке. Стоит обратить внимание на давления выше 44 ГПа при повторном нагружении. На графике заметно некоторое падение сопротивления. Связано оно или нет с возможными изменениями в структуре можно будет определить при анализе последующих данных.

Барическая зависимость для твердого раствора $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ показана на рисунке 4.3. В данном случае зависимость качественно отличается от исходного соединения (рисунок 2.27). Аналогично предыдущим случаям наблюдается полная обратимость и сохранение закономерностей при повторных нагружениях, но вот изначальные диапазоны давлений сопоставить уже не представляется возможным. Существует достаточно монотонная область вплоть до 44 ГПа. В окрестности 30 ГПа есть незначительный излом.

Исходя из анализа барической зависимости электросопротивления, можно сделать следующие выводы. Добавление 3% атомов цинка в диарсенид кадмия приводит к снижению давлений переходов на 4 ГПа с сохранением качественных зависимостей электросопротивления. Добавление 5% атомов цинка приводит к более существенным изменениям в барической зависимости.

4.1.2 Время релаксации электросопротивления

Анализ барических зависимостей электросопротивления в предыдущем разделе дал некоторое представление о возможных изменениях в структуре твердых растворов, вызванных высокими давлениями. Рассмотрим, как при этом менялось время релаксации электросопротивления в ходе экспериментов.

Для твердых растворов с содержанием цинка 3% ($\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$) времена релаксаций приведены на рисунках 4.4 – 4.6. Быстрым процессам соответствуют времена t_1 , а медленным – t_2 .

При большинстве давлений быстрые времена релаксаций не превышают 300 секунд. Но есть диапазоны резкого роста. С 26 по 32 ГПа наблюдается самое существенное увеличение времен релаксации до 2000 секунд, данная область давлений коррелирует с аномальным поведением электросопротивления. Стоит отметить также рост времен при 42 ГПа и 46-50 ГПа. В данных диапазонах давлений времена не превышают 1000 секунд.

Времена t_2 , медленные процессы, качественно схожи с быстрыми. Аналогично видим два пика от 26 до 42 ГПа и рост времен после 46 ГПа. Отличия только в ширине пиков и некотором смещении их центров.

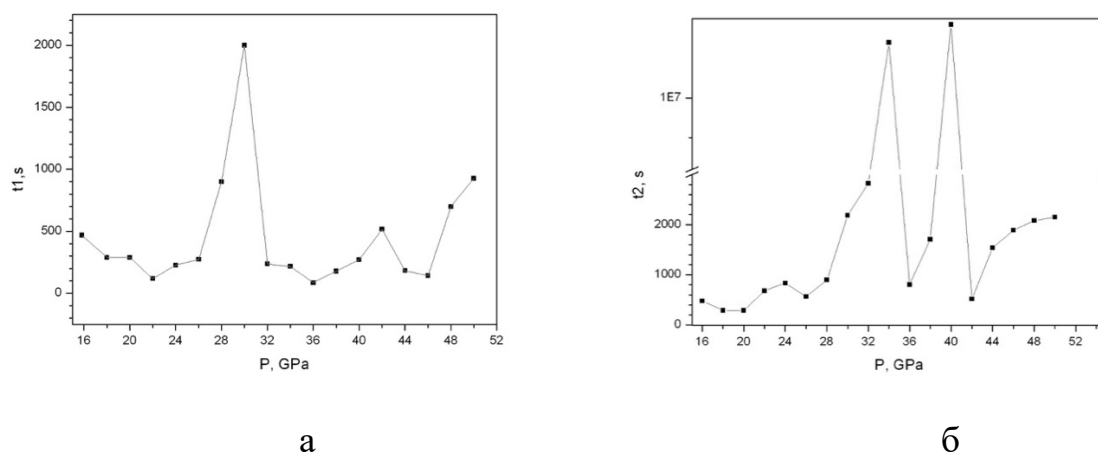


Рисунок 4.4 – зависимость времен релаксации электросопротивления $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ от давления при первом увеличении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

При снижении давления (рисунок 4.5) качественно не наблюдается различий с результатами при повышении давлений. Сохраняются пики при давлениях 26-32 ГПа и 46-50 ГПа. Однако времена в диапазоне 40-46 ГПа довольно сглажены.

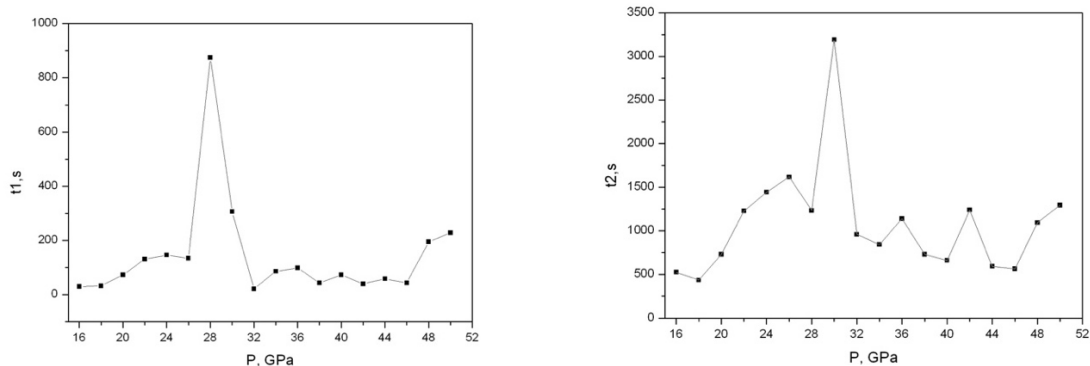


Рисунок 4.5 – зависимость времен релаксации электросопротивления $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ от давления при снижении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

Интересный результат наблюдается при повторном увеличении давления (рисунок 4.6). Кроме сохранения пика при давлении 26-32 ГПа, можно наблюдать тенденцию к снижению времен релаксации после 48 ГПа. Если при первичном нагружении при давлениях выше 44 ГПа наблюдался только монотонный рост времени релаксации, то при повторном прикладывании нагрузки после 44 ГПа наблюдается полный пик времени релаксации. Связать это можно с тем, что выше 46 ГПа происходит еще одно структурное изменение в твердом растворе, но первоначально давлений до 50 ГПа не достаточно для полного протекания перехода во всем объеме образца. Повторное же нагружение сопровождается переходом значительной части образца.

Помимо выявления особенностей у верхней границы достижимых давлений, внимание привлекает нижняя граница давлений 16-20 ГПа. Как упоминалось ранее, добавление цинка в диарсенид кадмия приводит к смещению перехода в область более высоких давлений выше 9 ГПа. С этим переходом можно связать резкое увеличение времен релаксации при давлениях до 20 ГПа.

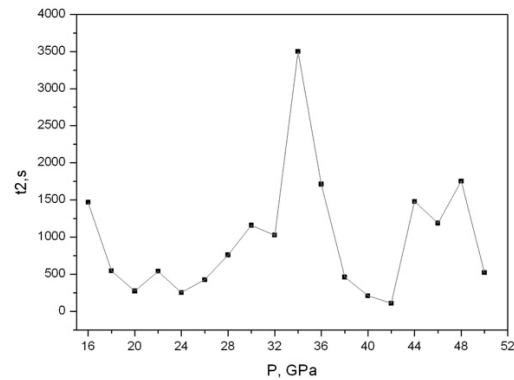
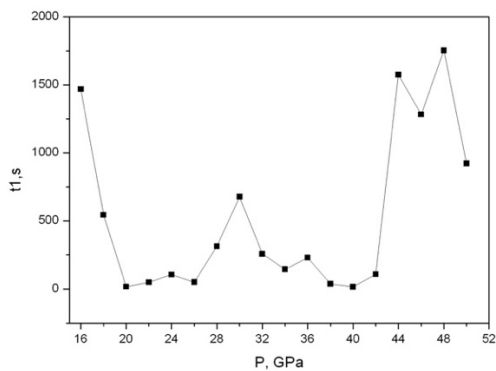


Рисунок 4.6 – зависимость времен релаксации электросопротивления $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ от давления при повторном повышении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

Для твердого раствора на основе диарсенида кадмия с содержанием 5% цинка, по результатам барической зависимости электросопротивления, мы акцентировали внимание на давлениях 30 и 44 ГПа. Рассмотрим, согласуются ли данные релаксационных процессов с указанными давлениями. Времена релаксации электросопротивления для твердого раствора $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ показаны на рисунках 4.7 – 4.9.

Как можно видеть из рисунка 4.7, который соответствует первому циклу увеличения давления, пики времен релаксации быстрых процессов соответствуют изломам барической зависимости электросопротивления: 18, 30 и 44 ГПа. Для медленных процессов t_2 выделяется только два пика 26 и 40 ГПа. Пики времен t_2 смещены относительно t_1 в область меньших давлений.

При снижении давления, на барических зависимостях однозначно не локализируются давления переходов, но ожидать их стоит в диапазоне 22-36 ГПа. Времена релаксации при разгрузке (рисунок 4.8) имеют пик в указанном диапазоне в районе 32-34 ГПа. Пик наблюдается на разгрузке только один.

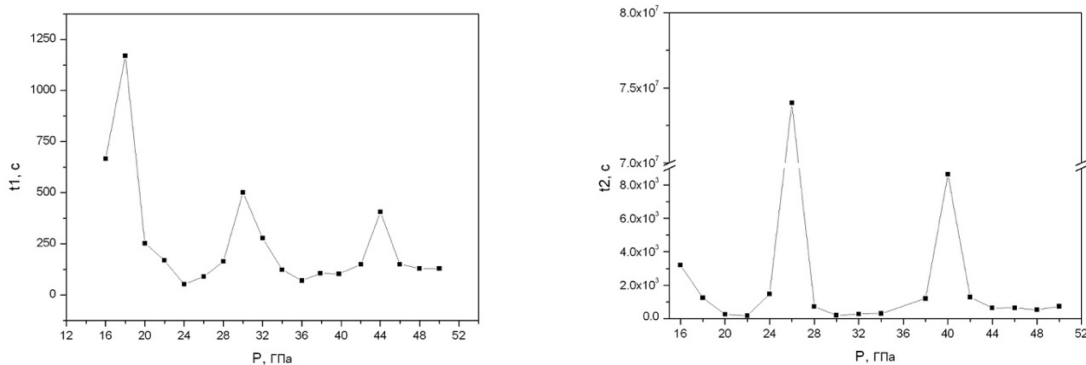


Рисунок 4.7 – зависимость времен релаксации электросопротивления Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂ от давления при первом увеличении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

Повторное увеличение давления (рисунок 4.9), аналогично первому нагружению, имеет два пика. Первый 30-34 ГПа, который совпадает у времен t₁ и t₂. Положение второго пика различается для быстрых и медленных процессов. Для времен t₁ он довольно размытый и его центр смещен к 48 ГПа. Для времен t₂ пик более локализован и расположен в давлениях 38-40 ГПа. Излом на зависимости R(P) для повторного нагружения наблюдается именно при 38-40 ГПа.

Для соединения Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂ наблюдается смещение бароиндуцированных структурных изменений в области низких давлений при циклическом приложении нагрузок.

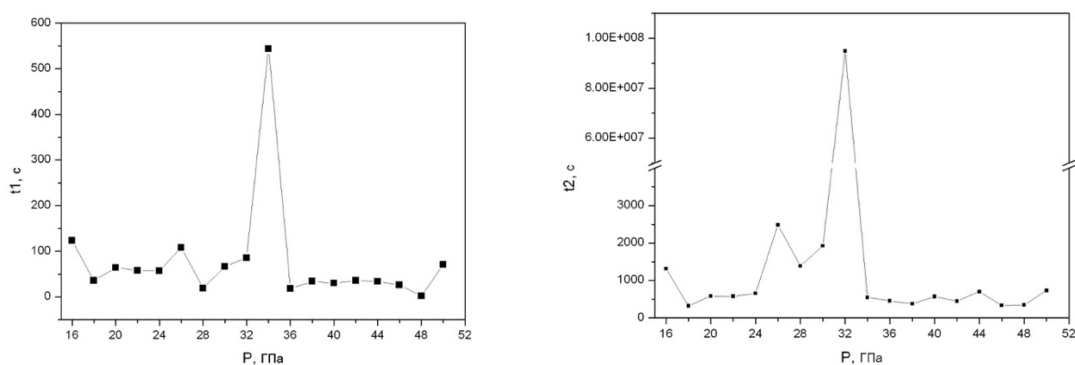


Рисунок 4.8 – зависимость времен релаксации электросопротивления Cd_{0.95}Zn_{0.05}As₂ от давления при снижении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

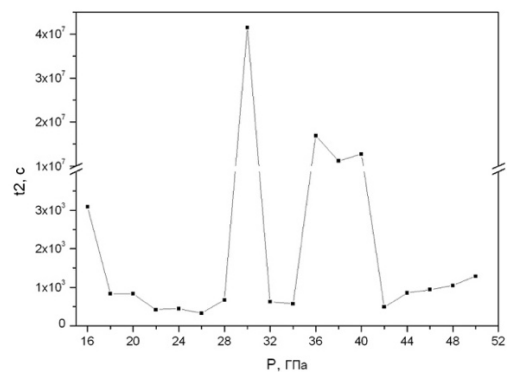
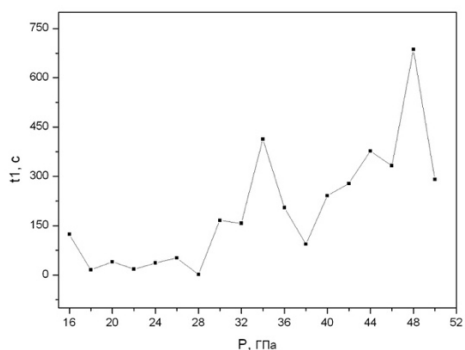


Рисунок 4.9 – зависимость времен релаксации электросопротивления $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ от давления при втором увеличении давления; а – быстрые процессы, б – медленные процессы

Данные по временам релаксации электросопротивления полностью коррелируют с данными барической зависимости электросопротивления. Они подтверждают обратимость всех наблюдаемых переходов.

4.1.3 Энергия активации проводимости

Твердые растворы на базе диарсенида кадмия, как и ожидалось, сохранили полупроводниковые свойства и имеют активационный тип проводимости во всем диапазоне исследуемых давлений. Графики зависимости энергии активации проводимости от давления представлены на рисунках 4.10 и 4.11.

Твердый раствор с 3% цинка (рисунок 4.10) при низких давлениях имеет значительно более высокие значения энергии активации в сравнении с чистым диарсенидом цинка (2,7 эВ для $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ и 0,1 эВ для CdAs_2). С ростом давления до 40 ГПа энергия активации снижается. На участке снижения энергии активации можно выделить особенность при давлении 30 ГПа. В этой точке меняется характер барической зависимости энергии активации. При давлении 44 ГПа имеется пик энергии активации.

График зависимости энергии активации $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ качественно повторяет график диарсенида кадмия при давлениях 30 – 50 ГПа. В данном случае, по аналогии с барическими зависимостями электросопротивления, можно сделать

вывод о смещении структурных изменений $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ в область более низких давлений.

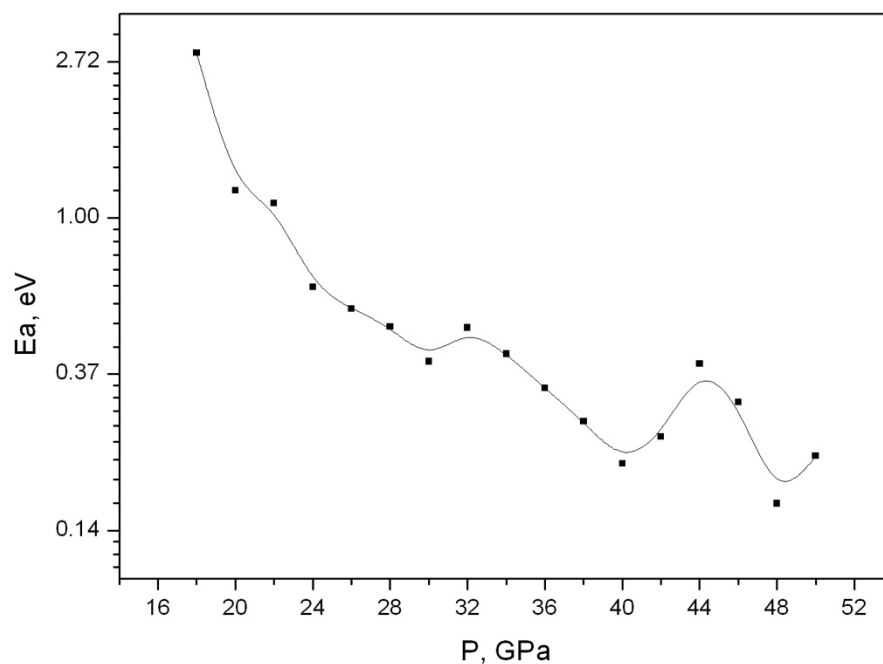


Рисунок 4.10 – Зависимость энергии активации проводимости от давления для соединения $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$

Твердый раствор с пятипроцентным содержанием цинка демонстрирует малое изменение энергии активации под давлением (рисунок 4.11). Максимальная амплитуда изменения составляет всего 0,08 Ев. При 28 ГПа можно наблюдать пик энергии активации. При давлениях свыше 32 ГПа энергия активации меняется в малом диапазоне, однако после 44 ГПа есть тенденция к снижению энергии активации.

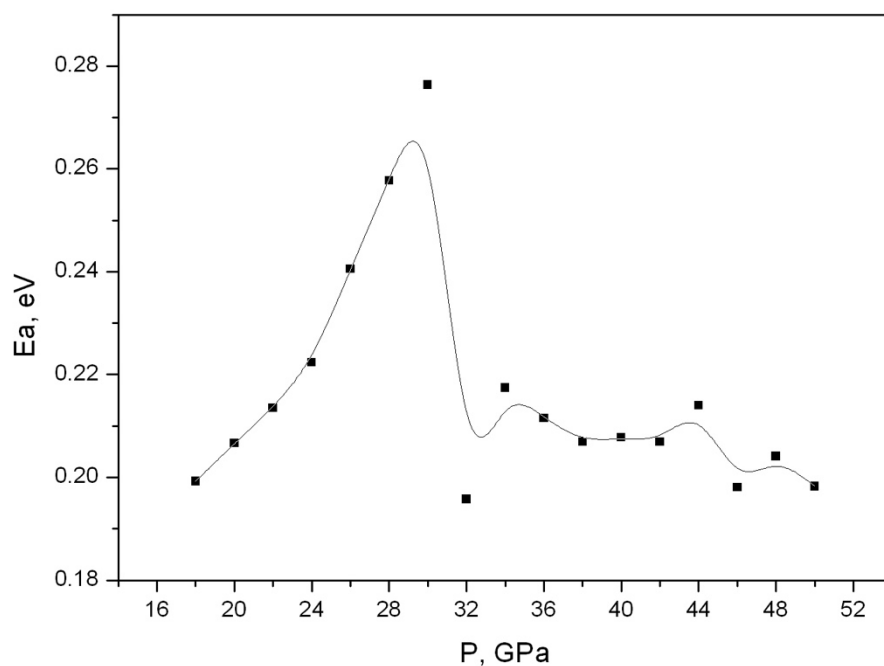


Рисунок 4.11 – Зависимость энергии активации проводимости от давления для соединения $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$

При повторном нагружении в обоих соединениях барические зависимости энергии активации повторяются. Давления всех описанных изменений совпадают с давлениями особенностей поведения барических зависимостей электросопротивления и времен релаксаций.

4.1.4 Магнитосопротивление

Параметры измерения поперечного магнитосопротивления применялись такие же, как и в случае измерения диарсенида кадмия. Графики зависимости магнитосопротивления $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ от давления в полях до 1 Тл представлены на рисунках 4.12 и 4.13.

Для первого цикла нагружения магнитосопротивление показано на рисунке 4.12. Можно выделить самый интенсивный пик в области давлений 26-38 ГПа. Магнитосопротивление при этих давлениях достигает 9% и является отрицательным.

Помимо описанного пика, можно выделить незначительное увеличение магнитосопротивления при 48 ГПа, которое составляет менее 2%. А так же интересна область давлений до 20 ГПа. Видно, что с 16 до 22 ГПа магнитосопротивление уменьшается с 5 % до 1%. Напомним, что в области низких давлений, времена релаксации электросопротивления имели похожий неполный пик, который проявился сильнее при повторном нагружении.

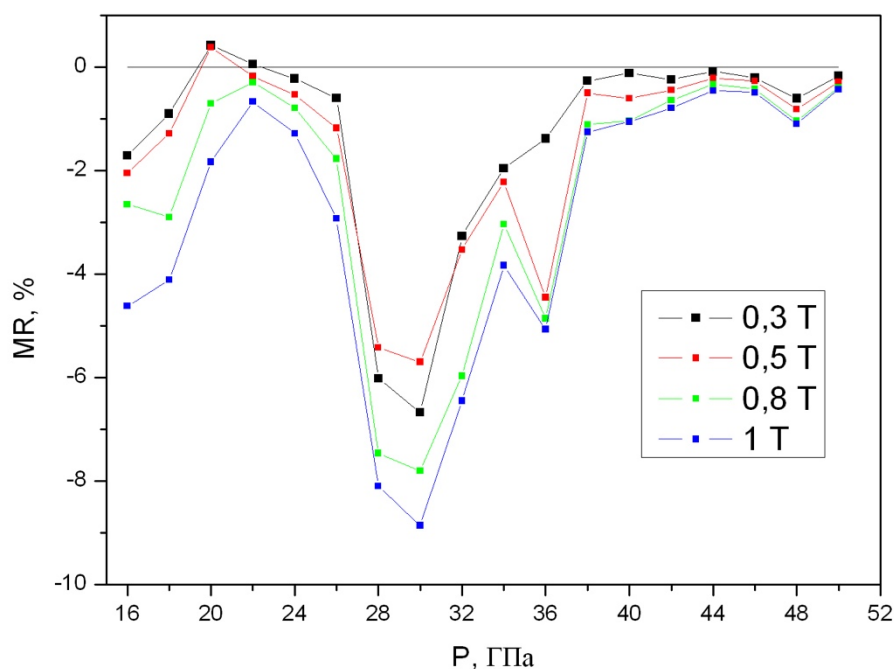


Рисунок 4.12 3.38 – Барическая зависимость магнитосопротивления $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ при первом цикле нагружения

В данном случае с магнитосопротивлением картина повторяется. На рисунке 4.13 представлен график зависимости магнитосопротивления при повторном нагружении. Видно, что два пика при 28 ГПа и 46 ГПа сохранились и не изменили интенсивность. А вот в области низких давлений можно наблюдать уже полный пик с интенсивностью порядка 20%. Это подтверждает предположение, что повторная нагрузка приводит к повышению давления перехода или инициирует более полное его протекание. Благодаря этому мы можем регистрировать переход в доступном нам диапазоне давлений.

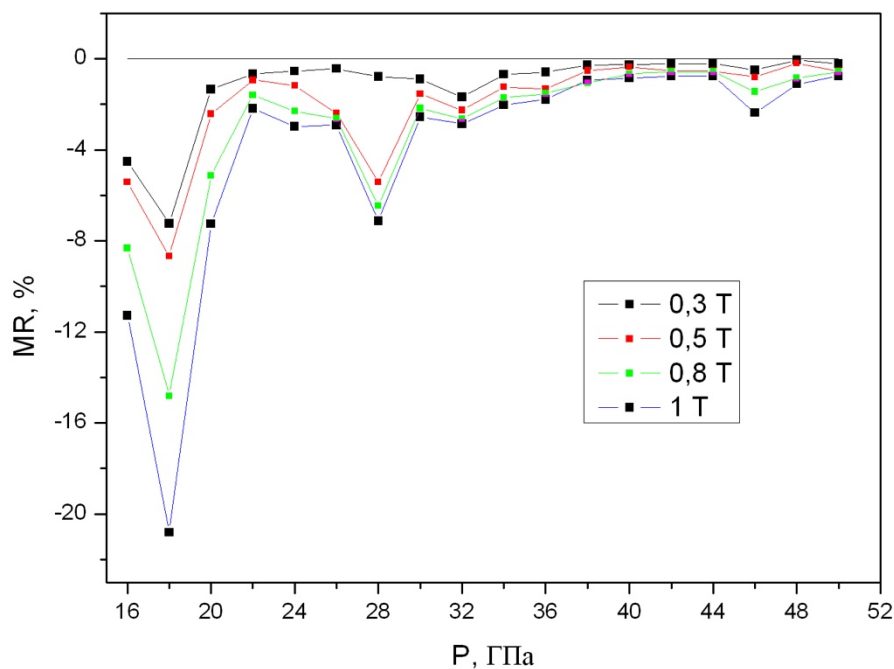


Рисунок 4.13 3.39 – Барическая зависимость магнитосопротивления $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ при втором цикле нагружения

Барическая зависимость магнитосопротивления твердого раствора $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$ показано на рисунке 4.14. Самый интенсивный пик расположен при давлениях 24-30 ГПа, максимум достигается при 28 ГПа и составляет порядка 40% в магнитном поле 1 Тл. Менее интенсивный пик находится на давлении 46 ГПа и имеет величину порядка 10%. До 20 ГПа, как и в случае барической зависимости времени релаксации, имеется неполный пик, наблюдается только снижение MR по величине с 20% до 7%.

Повторное нагружение (на рисунке 4.15) уже не выявляет в низких давлениях поведения, подобного первому нагружению. Остается только два пика на 30 и 46 ГПа. Пик, соответствующий 30 ГПа, на повторном нагружении стал меньше по интенсивности, которая составила только 10%. Стоит отметить значительное уширение описываемого пика.

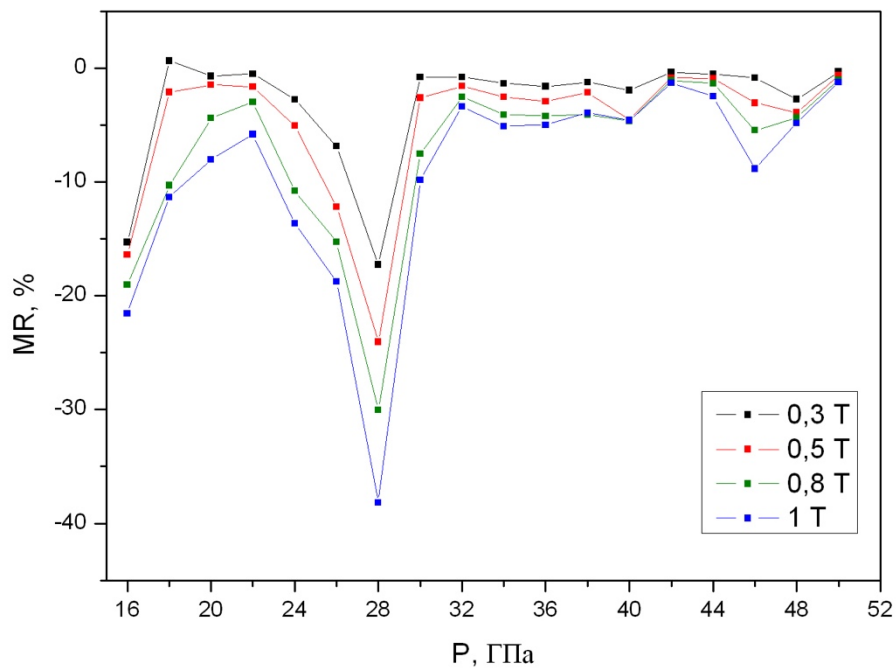


Рисунок 4.14 – Барическая зависимость магнитосопротивления $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ при первом цикле нагружения

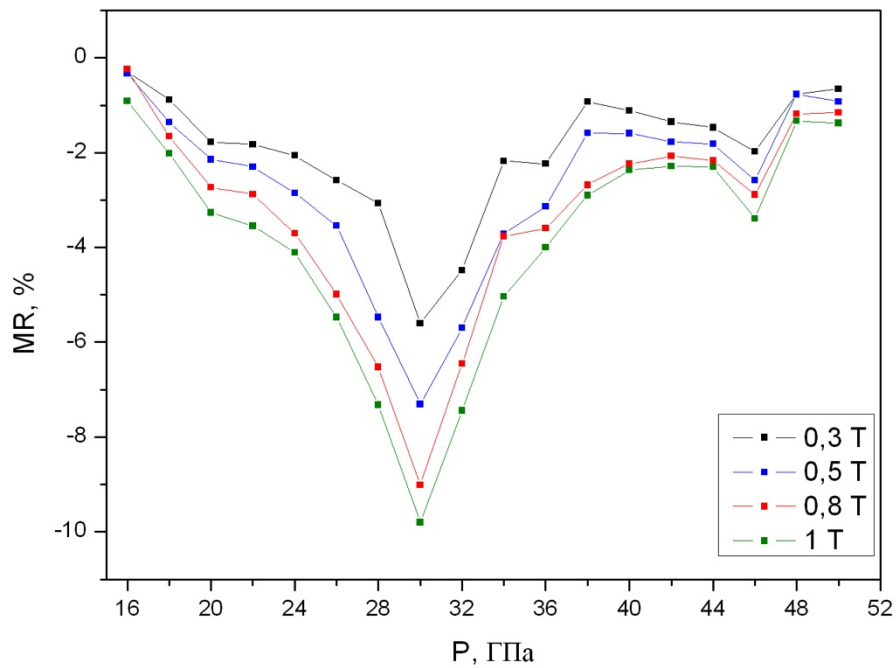


Рисунок 4.15 – Барическая зависимость магнитосопротивления $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ при втором цикле нагружения

Магнитосопротивление показало полную корреляцию с предыдущими измерениями электрических характеристик для обоих твердых растворов. Используемый метод подтвердил смещение давлений фазовых переходов при циклировании давлений.

4.1.5 ТермоЭДС

Исходный диарсенид кадмия, используемый как основа для создания описываемого твердого раствора, имеет электронную проводимость. В текущем разделе будет рассмотрено, как увеличение концентрации цинка повлияет на тип носителей заряда и термоЭДС при высоких давлениях.

На рисунке 4.16 приведена барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ при двух циклах увеличения давления.

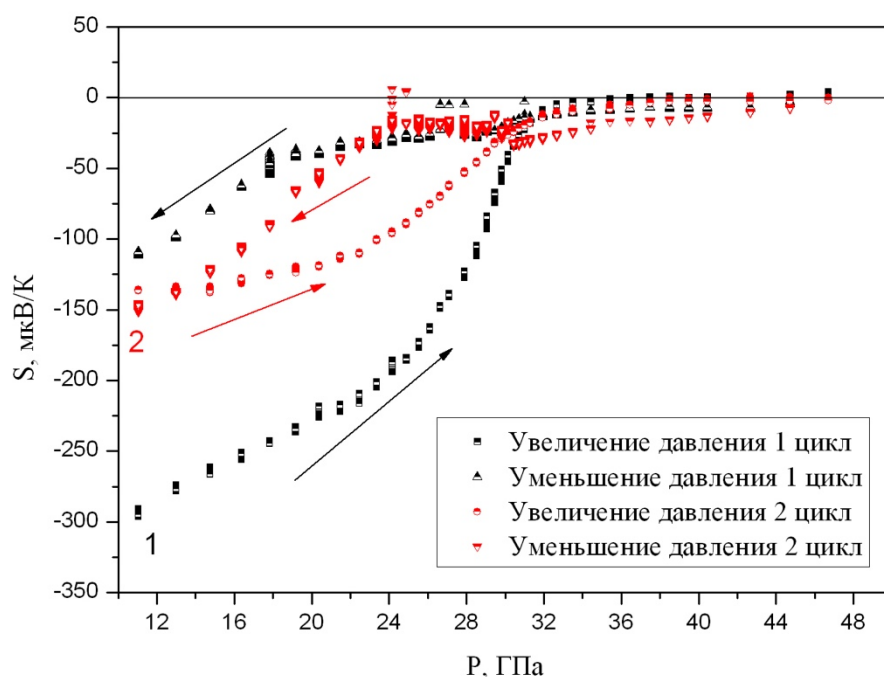


Рисунок 4.16 – Барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$, два цикла нагружения

Качественно барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ схожа с чистым диарсенидом кадмия. Твердый раствор имеет электронную проводимость и не меняет знака термоЭДС во всем диапазоне давлений, но при давлениях выше

32 ГПа имеет значения термоЭДС близкие к нулю. По абсолютным значениям термоЭДС практически не отличается от исходного диарсенида кадмия.

При первом цикле прикладывания давления можно выделить несколько участков с монотонными зависимостями термоЭДС. Первый диапазон до 24 ГПа, второй – 24-30 ГПа и третий – 30-50 ГПа. Эти границы справедливы как для роста, так и для снижения давления.

Нагрузочная кривая второго цикла идентична первому циклу, но с меньшими значениями термоЭДС. Однако при разгрузке на втором цикле можно выделить некоторый излом при 18 ГПа. Как говорилось ранее, это, предположительно, можно связать со смещением фазового перехода в область высоких давлений при циклировании.

При давлениях выше 32 ГПа термоЭДС резко падает и до 50 ГПа имеет значения около нуля. Вероятно, это связано с увеличением концентрации неосновных носителей заряда.

Для твердого раствора, содержащего 5% цинка, барическая зависимость термоЭДС показана на рисунке 4.17.

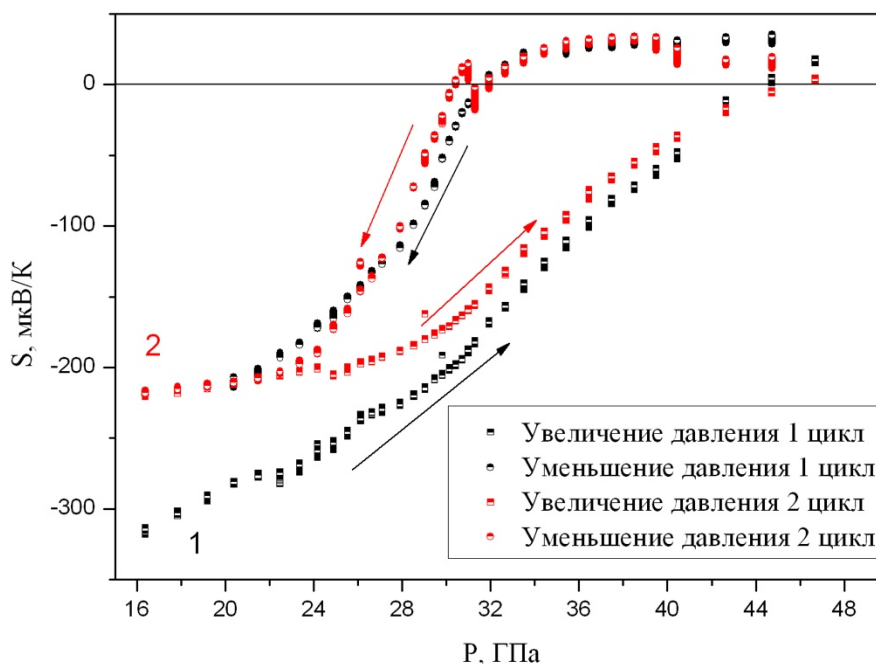


Рисунок 4.17 – Барическая зависимость термоЭДС $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$, два цикла нагружения

Зависимости, соответствующие первому и второму циклам, повторяют друг друга с хорошей степенью совпадения. Расхождение при нагрузке наблюдается только до 30 ГПа, что связано, в большей степени, с формированием пятна контакта между наковальнями. При увеличении давления, на обоих циклах, термоЭДС сохраняет отрицательные значения. Однако при сбросе давления, термоЭДС имеет положительный знак от 50 до 32 ГПа. Гистерезис между кривыми нагрузки и разгрузки сохраняется на обоих циклах.

При увеличении давления на обоих циклах при давлении 32 ГПа меняется наклон кривых ТЭДС. При разгрузке этому давлению соответствует обратная смена знака с положительного на отрицательный. Смена наклона кривых ТЭДС на разгрузке отмечается при 28 ГПа. Давление, при котором значение термоЭДС, приближаются к нулю для пятипроцентного раствора увеличивается до 44 ГПа.

4.1.6 Сравнение результатов

Анализы результатов по твердым растворам на базе диарсенида кадмия представлены в виде диаграмм на рисунках 4.18 и 4.19. На диаграммах указаны области давлений, в которых наблюдаются те или иные особенности в измеряемых величинах, границы диапазонов отмечены с учетом накопления данных по всем экспериментам.

Как уже было установлено, диарсенид кадмия в исследуемой области давлений испытывает один фазовый переход с широкой областью сосуществования двух фаз в границе давлений 25-40 ГПа. Следует ожидать, что этот фазовый переход сохранится и в твердых растворах. Добавление цинка в малых концентрациях может привести как к смещению давлений фазового перехода, так и к изменению границ сосуществования двух барических фаз.

Сводная диаграмма для соединения $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ приведена на рисунка 4.18. Можно предложить две интерпретации результатов. В первом варианте добавление трех процентов цинка в диарсенид кадмия приводит к смещению фазового перехода в область более низких давлений, ширина межфазной области при этом уменьшается. При давлениях 44-48 ГПа регистрируется новый фазовый переход,

который ранее на чистом диарсениде кадмия нами обнаружен не был. Вполне вероятно, что вслед за смещением известного фазового перехода, в область более низких давлений сместился и переход, ранее находившийся за границами изучаемого нами диапазона давлений, и для диарсенида кадмия лежащего выше 50 ГПа.

Во втором варианте можно предположить, что раствор упрочняется и межфазная область, наоборот, расширяется и ее верхняя граница смещается до давлений 44-48 ГПа. А область давлений 24-36 ГПа является нижней границей начала фазового перехода.

Ожидалось, что добавление цинка, имеющего ионный радиус меньше, чем кадмий, приведет к смещению фазовых переходов в область более высоких давлений. При малых давлениях это предположение подтвердилось. Переход, регистрируемый при 4 ГПа, не был обнаружен в твердых растворах до достижимых в эксперименте 9 ГПа. Исходя из данных по временам релаксации электросопротивления и магнитосопротивления, можно сделать вывод, что при циклировании давления, на повторных прикладываниях давлений, частично регистрируется упомянутый фазовый переход.

Единственный метод, который не показал структурных изменений при давлениях 44-48 ГПа – это термоЭДС. Связано это с тем, что при давлениях выше 36 ГПа значения термоЭДС близки к нулю и слабо меняются. Выделить в таких условиях какие-либо зависимости не представляется возможным.

Увеличение концентрации цинка до 5% приводит к некоторой стабилизации структуры твердого раствора. Этот вывод можно сделать по данным для соединения $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$, приведенным на итоговой диаграмме на рисунке 4.19.

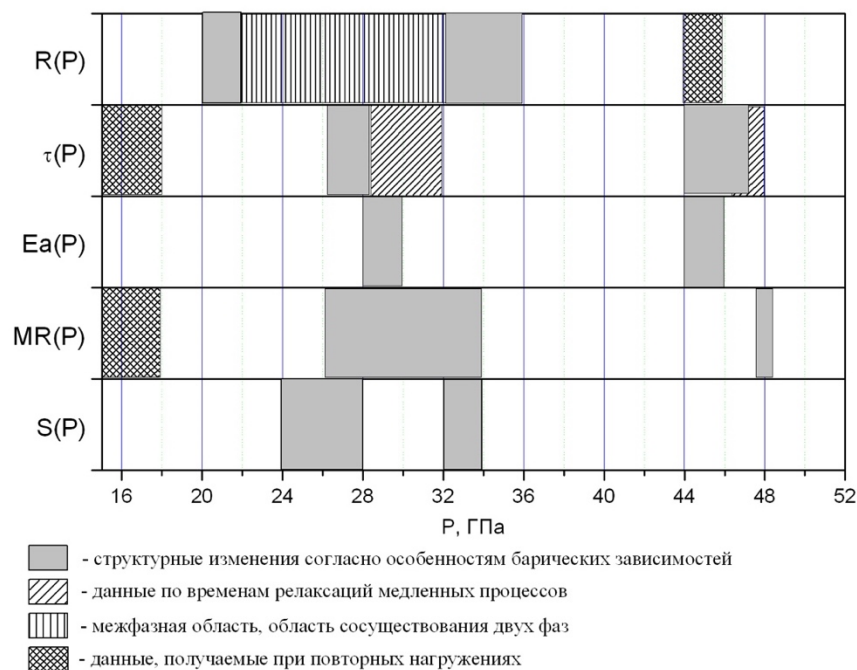


Рисунок 4.18 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет - τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ –энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС; дополнительные обозначения пояснены на рисунке

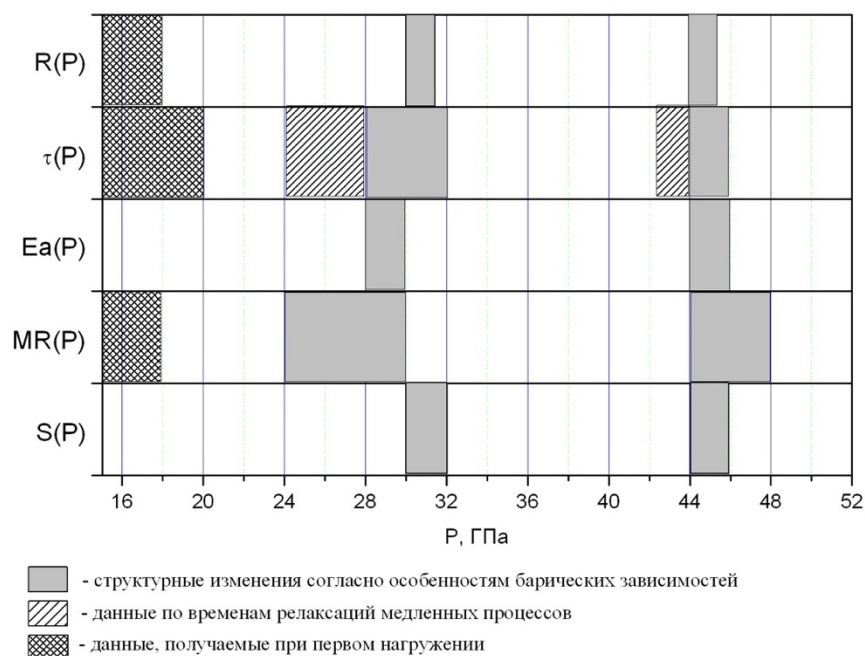


Рисунок 4.19 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет - τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ –энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС; дополнительные обозначения пояснены на рисунке

Граница фазового перехода (28-30 ГПа) не меняет своего положения относительно трехпроцентного раствора, однако существенно сужается межфазная область. Метастабильного состояния сосуществования двух фаз практически не выявляется используемыми методами. Фазовый переход при 44 ГПа ограничен более строгими границами давлений имеет малый разброс между различными методами регистрации и подтвержден всеми используемыми методами. Касаемо фазового перехода, относящегося к низким давлениям, можно сказать, что частично он регистрируется только при первых нагружениях, циклирование давления смещает этот переход за пределы аппаратной границы равной 16 ГПа.

4.2 Результаты исследования твердых растворов на базе диарсенида кадмия $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$ ($x= 0, 0.03, 0.05$)

В данном разделе будут описаны экспериментальные данные влияния высоких давлений на твердые растворы системы $CdAs_2 - ZnAs_2$. Будет проанализировано влияние концентрации растворяемого компонента на барические особенности электрических свойств.

Система $Zn_{1-x}Cd_xAs_2$ представляет собой твердый раствор с ограниченной взаимной растворимостью кадмия до 10% молярных. В качестве объектов исследования были выбраны два оптимальных состава $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$ и $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$.

Система твердых растворов на базе диарсенида цинка не была ранее изучена при воздействии высоких давлений. Ожидается, что из-за замещения атомов цинка атомами кадмия, который образует менее прочные связи, фазовые переходы будут смещаться в область более низких давлений с ростом концентрации растворенного вещества. Этому будет способствовать и больший ионный радиус атомов кадмия, что, возможно, приведет к эффекту химического сжатия.

4.2.1 Барическая зависимость электросопротивления

Все измерения проводились на порошках, приготовленных из монокристаллических образцов по методикам, описанным в главе 1.

Барические зависимости электросопротивления приведены на рисунке 2. Для наглядности будем проводить их анализ в сравнении с зависимостью $R(P)$ для чистого диарсенида цинка, приведенной на рисунке 4.20.

При концентрации кадмия 3% (рисунок 4.21а) качественный вид зависимости электросопротивления от давления мало отличается от исходного соединения (рисунок 4.20). Выделяются три области изменения наклона графика, соответствующие 24, 36 и 44 ГПа. Изменения при 44 ГПа в твердом растворе наблюдаются более выражено. На втором цикле прикладывания давлений все особенности сохраняются, что говорит об обратимом характере переходов.

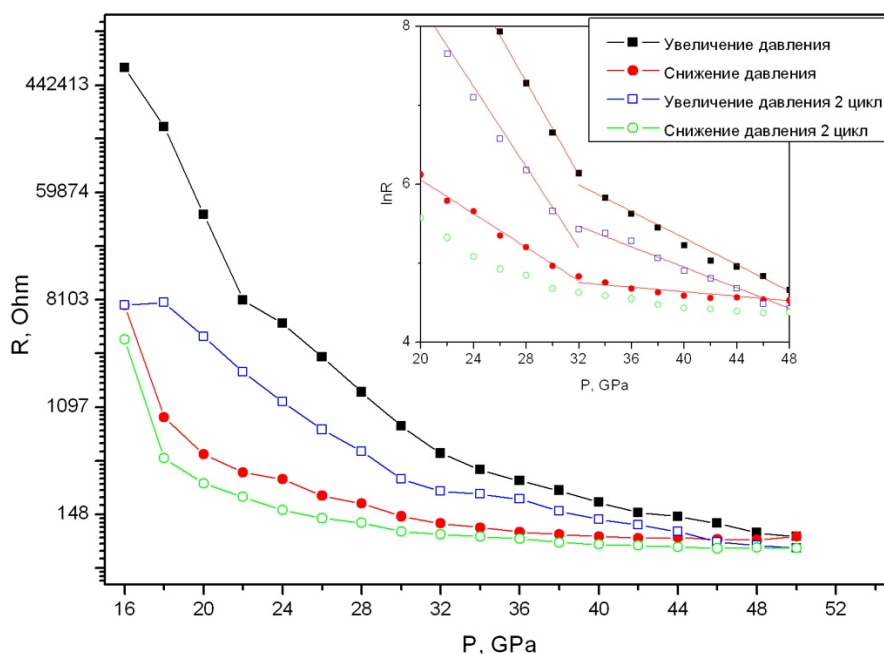


Рисунок 4.20 – барическая зависимость электросопротивления диарсенида цинка

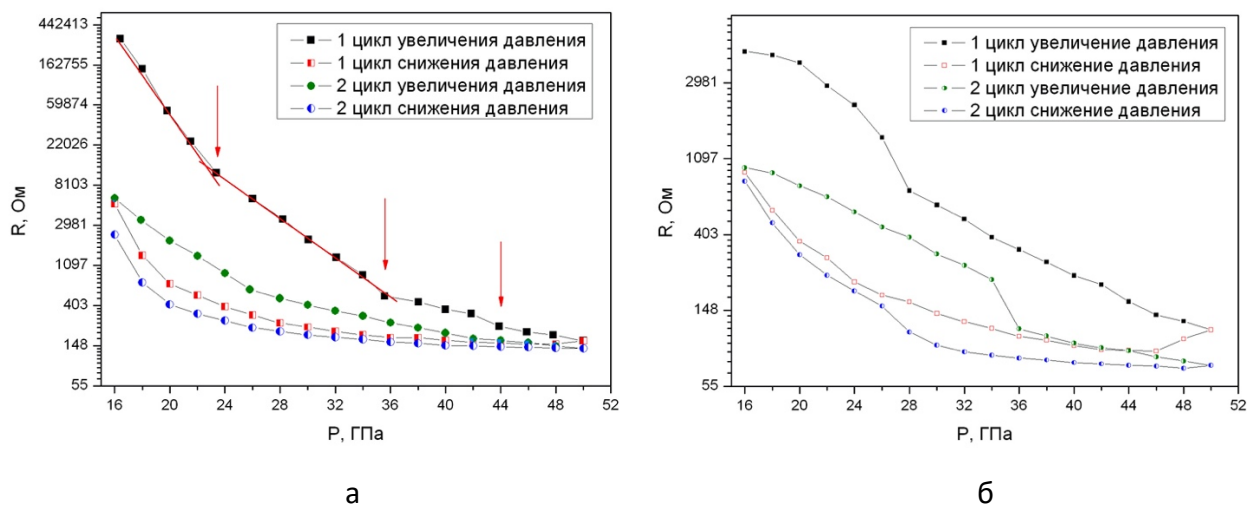


Рисунок 4.21 – барические зависимости электросопротивления твердых растворов на базе диарсенида цинка $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$ (а) и $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ (б)

Увеличение концентрации кадмия до 5% приводит к более серьезным изменениям в электросопротивлении (рисунок 4.21б). Образец с пятипроцентным содержанием кадмия имеет более высокую проводимость, сопротивление при малых давлениях на несколько порядков ниже, чем в трехпроцентном растворе. Количество переходов, определяемых по графику, уменьшилось до двух. Особенности наблюдаются только при 28 и 44 ГПа. Качественный вид барической зависимости электросопротивления пятипроцентного раствора (рисунок 4.21б) воспроизводит участок зависимости для трехпроцентного раствора (рисунок 4.21а) в области давлений от 30 до 50 ГПа. Можно сделать вывод об ожидаемом снижении давлений переходов в твердом растворе при замещении атомов цинка атомами кадмия.

Для пятипроцентного раствора фазовый переход, наблюдаемый при 22-24 ГПа в соединениях $ZnAs_2$ и $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$, смещается в область более низких давлений, ниже 16 ГПа, и становится недоступным для наблюдения в текущих условиях эксперимента. Второй фазовый переход в соединении $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ смещается с 36 до 28 ГПа. Таким образом, концентрация атомов кадмия 5% приводит к существенному ослаблению структуры и сильному смещению фазовых переходов в область низких давлений. Концентрация 3% кадмия, напротив, дает небольшое, 2-4 ГПа, смещение переходов в область высоких давлений.

4.2.2 Время релаксации электросопротивления

Для твердых растворов на основе диарсенида цинка время релаксации электросопротивления дает несколько размытые результаты. Сказывается ослабление кристаллической решетки и деформация ее за счет увеличения радиусов замещающих атомов. Пики времени релаксаций становятся шире, а коэффициенты аппроксимации экспоненциальными зависимостями лежат от 0,8 до 0,9. Графики зависимостей времен релаксации электросопротивления от давления для разных концентраций растворов представлены на рисунках 4.22 и 4.23.

В случае соединения $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$ три давления перехода можно выделить только на временах релаксации t_1 , соответствующих быстрым процессам (рисунок 4.22а). Значения давлений (24, 36 и 44 ГПа) соответствуют давлениям переходов на зависимостях электросопротивления от времени. Но времена t_2 , описывающие медленные процессы (рисунок 4.22б), имеют только 2 пика при давлениях 24 и 36 ГПа. Но стоит отметить, что пики довольно широкие и охватывают широкий интервал давлений. Вполне вероятно, что в области давлений 32-42 ГПа пики от ближайших переходов слились в один. Такое поведение согласуется с предположением, что в интервале 28-40 ГПа метастабильная область сосуществования двух фаз.

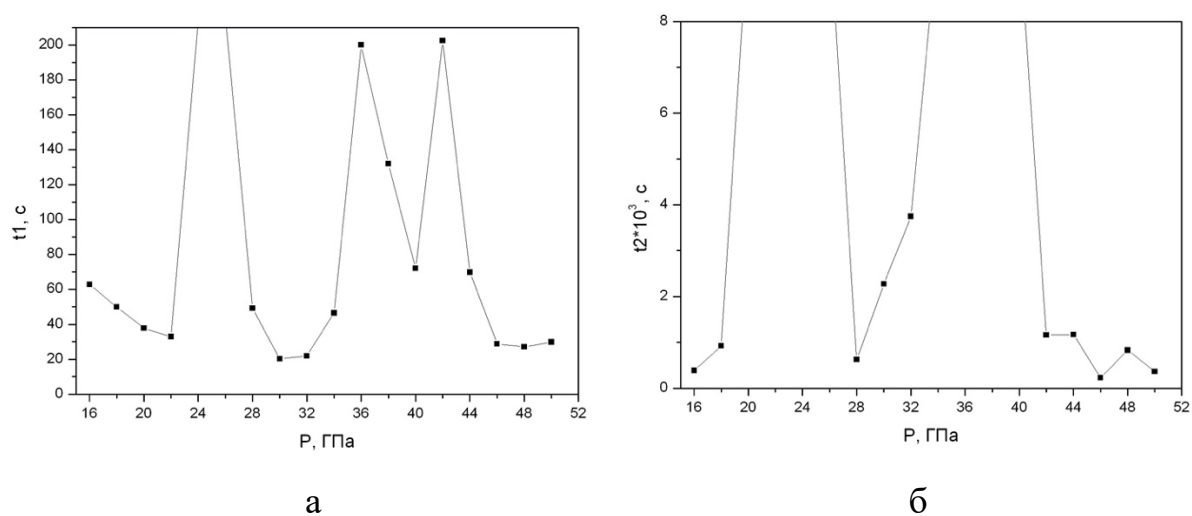


Рисунок 4.22 – барические зависимости времени релаксации электросопротивления твердого раствора $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$; а – t_1 (быстрые процессы), б – t_2 (медленные процессы)

При увеличении концентрации атомов кадмия в растворе до 5% на зависимостях времен релаксации электросопротивления остается только два пика. Положение пиков на 28 и 40 ГПа вновь коррелирует с зависимостями $R(P)$ (рисунок 4.23). Ширина наблюдаемых пиков составляет до 6 ГПа.

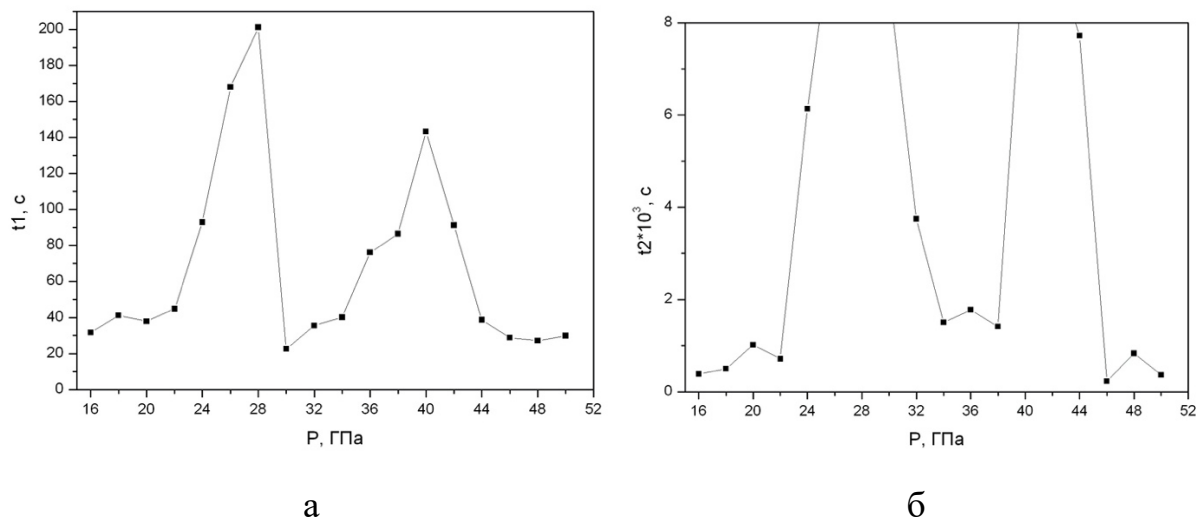


Рисунок 4.23 – барические зависимости времени релаксации электросопротивления твердого раствора $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$; а – t_1 (быстрые процессы), б – t_2 (медленные процессы)

Анализ данных времен релаксации электросопротивления для твердых растворов на основе диарсенида цинка подтверждает предположение о том, что увеличение концентрации кадмия приводит к разупрочнению кристаллической решетки. Пики на графиках становятся довольно широкими, что говорит о широких по давлениям интервалам, в которых стабильность структуры нарушена. Кроме того, зависимости электросопротивления от времени, из которых аппроксимацией рассчитываются времена релаксации, хуже описываются экспоненциальными кривыми и имеют коэффициент аппроксимации в районе 0,8-0,9. Положение максимумов времен релаксации соответствует давлениям, определенным из барических зависимостей электросопротивления.

4.2.3 Энергия активации проводимости

Экспериментальные данные барических зависимостей энергии активации проводимости твердых растворов на базе диарсенида цинка показали, что все составы сохраняют активационный тип проводимости во всем диапазоне давлений.

Графики зависимости энергии активации проводимости от давления представлены на рисунке 4.24.

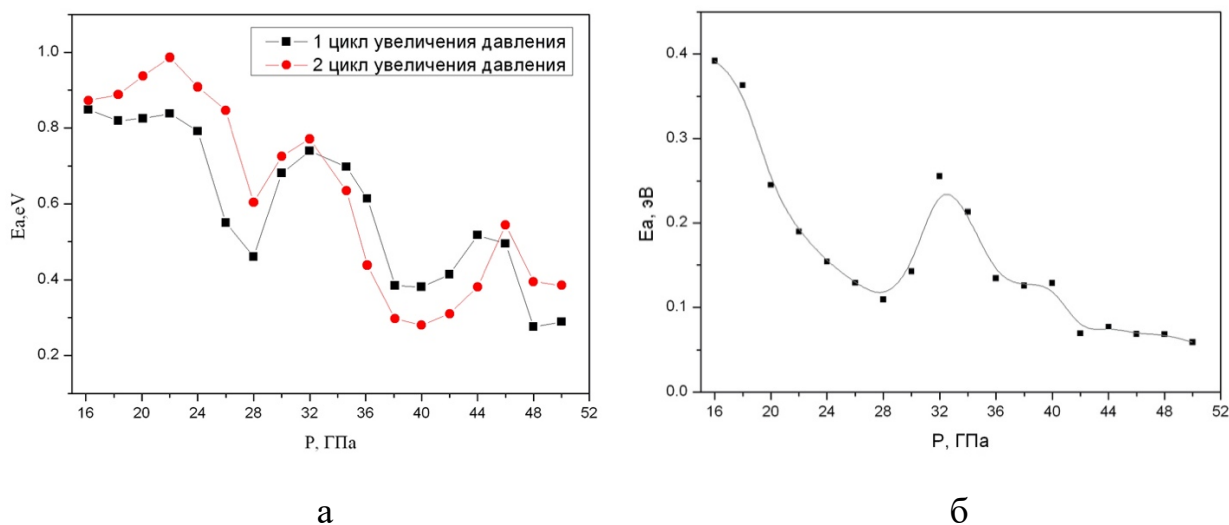


Рисунок 4.24 – барические зависимости времени релаксации энергии активации проводимости твердых растворов; а – $Zn_{0.93}Cd_{0.03}As_2$ два цикла увеличения давления, б – $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ один цикл увеличения давления

На зависимости энергии активации проводимости от давления для трехпроцентного раствора (рисунок 4.24а) можно выделить несколько пиков. Первый на 22-24 ГПа, второй 32-34 ГПа и третий на 44-46 ГПа. Величина энергии активации с ростом давления снижается с 0,9 до 0,3 эВ. Эти значения несколько выше, чем в исходном диарсениде цинка. При циклировании давления все описанные особенности сохраняются, и качественный вид кривой не изменяется.

Пятипроцентный раствор демонстрирует более низкие значения энергии активации (рисунок 4.24б). Значения меняются от 0,4 эВ до 0,05 эВ. Таким образом, увеличение концентрации атомов кадмия до 5% существенно снижает энергию активации проводимости. Вероятнее всего, это связано с тем, что атомы кадмия добавляют дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне диарсенида цинка.

На барической зависимости энергии активации $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ выделяется область падения значений энергии активации до 28 ГПа, локальный пик на 32 ГПа и дальнейшее плавное снижение значений. Как и в случае с барическими зависимостями электросопротивления, зависимость энергии активации для пятипроцентного раствора качественно повторяет часть зависимости для

трехпроцентного раствора, расположенную в области давлений 32-50 ГПа.

В результате анализа экспериментальных данных энергии активации было установлено, что твердые растворы на базе диарсенида цинка сохраняют полупроводниковые свойства во всем исследуемом диапазоне давлений. Металлизации образцов под высоким давлением не обнаружено. Величина энергии активации уменьшается с ростом концентрации атомов кадмия.

4.2.4 Магнитосопротивление

Магнитосопротивление твердых растворов $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$ и $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ при высоких давлениях представлены на рисунках 4.25 и 4.26 соответственно. Условия эксперимента оставались неизменными по сравнению с предыдущими соединениями.

Магнитосопротивление трехпроцентного раствора (рисунок 4.25) остается отрицательным на всем диапазоне давлений. Средние значения магнитосопротивления лежат в пределах 3-4%. Отдельные локальные пики имеют значения 12-16%. Два наибольших по величине пика находятся при давлениях 28 и 40 ГПа. Кроме них наблюдается еще несколько пиков на 18, 34 и 44 ГПа.

Положение пиков магнитосопротивления при 34 и 40 ГПа соответствует давлениям, полученным из анализа электросопротивления и энергии активации, и смещены в область низких давлений. Такая корреляция наблюдалась на всех соединениях, описанных выше. Однако положение пика магнитосопротивления при давлении 28 ГПа, выбивается из указанной логики. Данный пик, наоборот, смещен на 4 ГПа в область высоких давлений (особенности электросопротивления наблюдались при 24 ГПа).

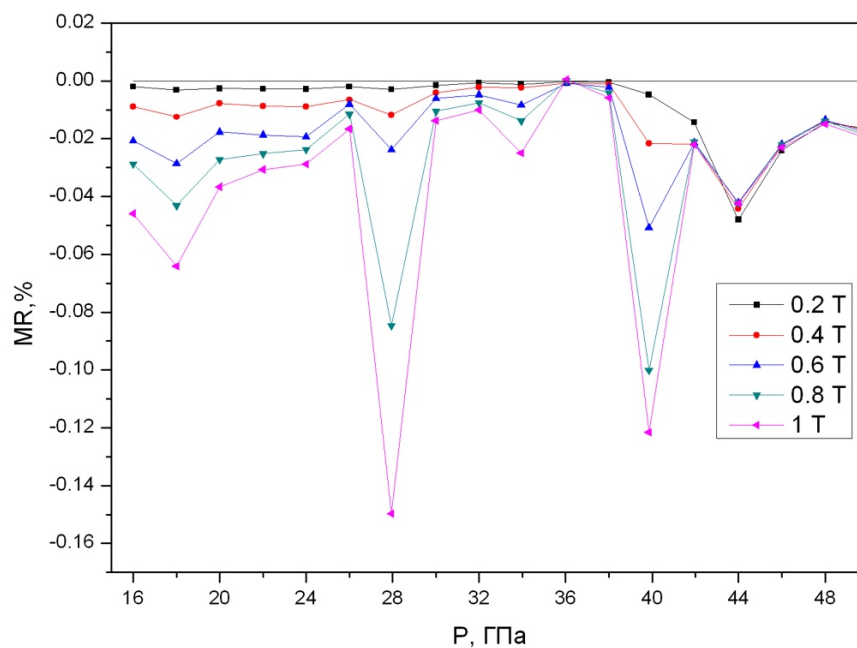


Рисунок 4.25 – Барическая зависимость магнитосопротивления $Zn_{0.93}Cd_{0.03}As_2$ при первом цикле нагружения

Увеличение процентного содержания кадмия в твердом растворе до пяти процентов приводит к смещению пиков магнитосопротивления в сторону увеличения давления (рисунок 4.26). Величина смещения, в среднем, составляет 2 ГПа. Интенсивность пиков при этом не меняется. Однако увеличивается их ширина. Таким образом, по барической зависимости магнитосопротивления для твердого раствора $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ можно выделить два характерных давления 30 и 42 ГПа.

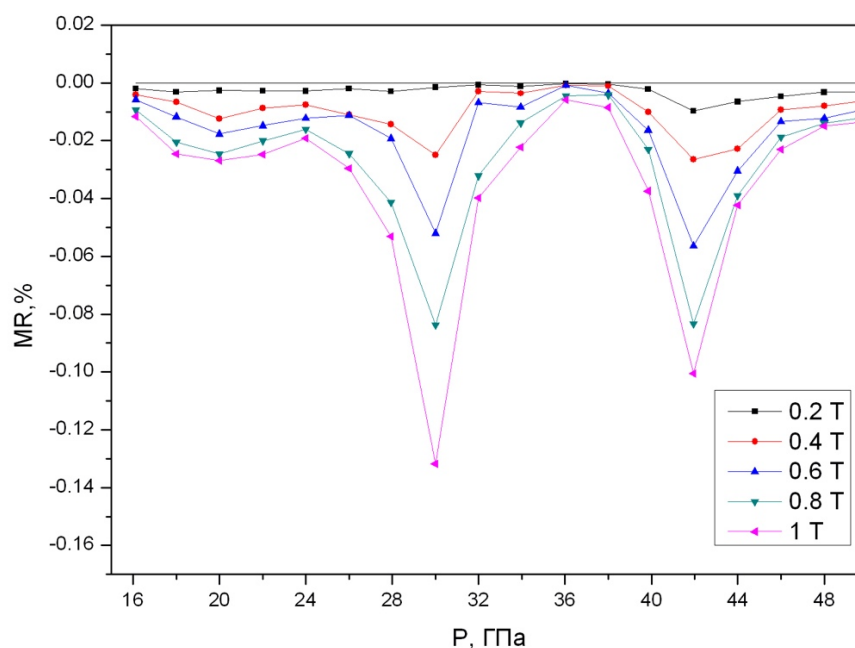


Рисунок 4.26 – Барическая зависимость магнитосопротивления $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ при первом цикле нагружения

Увеличенная ширина пиков магнитосопротивления не позволяет выделить на зависимости второстепенные пики с малой интенсивностью. С одной стороны, смещение пиков в область более высоких давлений может говорить о некотором упрочнении структуры с увеличением процентного содержания кадмия. Однако уширение пиков магнитосопротивления может свидетельствовать об обратном. Более «рыхлая» структура демонстрирует отклик на магнитное поле в более широком диапазоне давлений.

4.2.5 ТермоЭДС

Исходный диарсенид цинка имеет дырочный тип проводимости и величину термоЭДС порядка 1 мВ/К. На первом цикле увеличения давления, при давлениях порядка 45-50 ГПа, значение термоЭДС имеет резкое падение.

Твердые растворы на базе диарсенида цинка демонстрируют схожие данные ТермоЭДС и имеют дырочную проводимость во всем исследуемом диапазоне давлений.

Трехпроцентный раствор $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$, как и исходное соединение, имеет резкое падение ТермоЭДС на первом цикле нагружения. Но наблюдается оно при меньших давлениях 26-28 ГПа (рисунок 4.27). При циклировании давления наблюдается полная повторяемость как прямого, так и обратного хода. По графикам можно выделить три диапазона давлений с различным поведением ТермоЭДС. Первый диапазон до 24 ГПа, в котором значения ТермоЭДС имеют самые низкие значения и слабо меняются с ростом давления. Второй диапазон 24-32 ГПа, в котором монотонный рост значений термоЭДС с ростом давления. И третий диапазон от 32 ГПа, в котором термоЭДС выходит на насыщение и достигает значений порядка 300 мкВ/К.

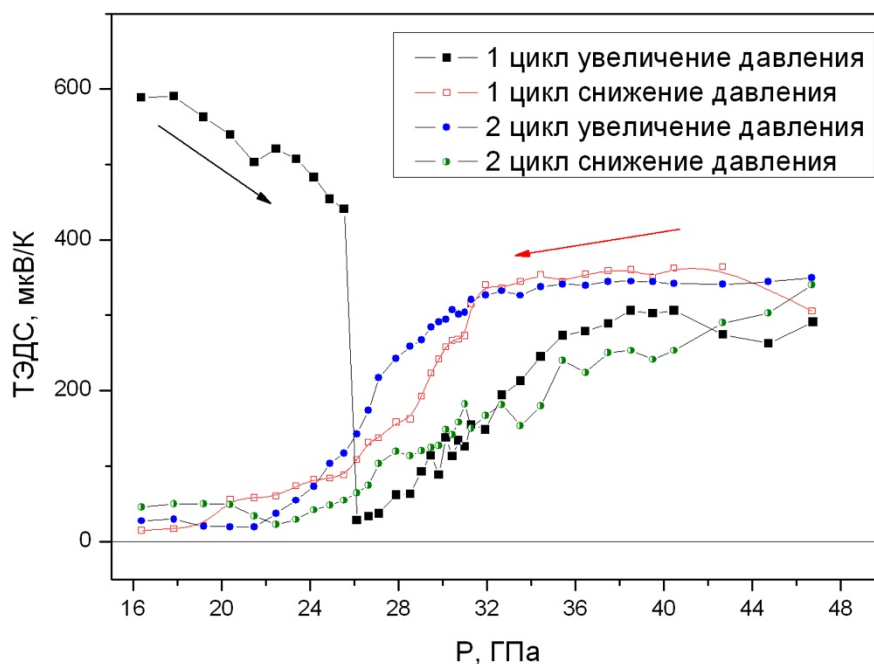


Рисунок 4.27 – Барическая зависимость термоЭДС $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$, два цикла нагружения

Пятипроцентный раствор $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ аналогично демонстрирует резкое падение ТермоЭДС на первом цикле нагружения, но оно смещено на несколько ГПа и происходит выше 28 ГПа (рисунок 4.28). Для рассматриваемого раствора уже нельзя так явно выделить давления переходов. Переходы имеют довольно размытые границы и смещаются при циклировании давления. Сказывается меньшая прочность решетки, вызванная увеличением концентрации

кадмия. Тем не менее, качественно, барическое поведение термоЭДС схоже с данными, полученными на трехпроцентном составе. При давлениях до 28 ГПа наблюдаются низкие, слабо меняющиеся с давлением, значения термоЭДС порядка нескольких десятков мкВ/К. Выше 28 ГПа монотонный рост значений, особенно ярко выраженный на втором цикле увеличения давления. При разных циклах прикладывания давлений этот диапазон имеет верхнюю границу от 32 до 40 ГПа.

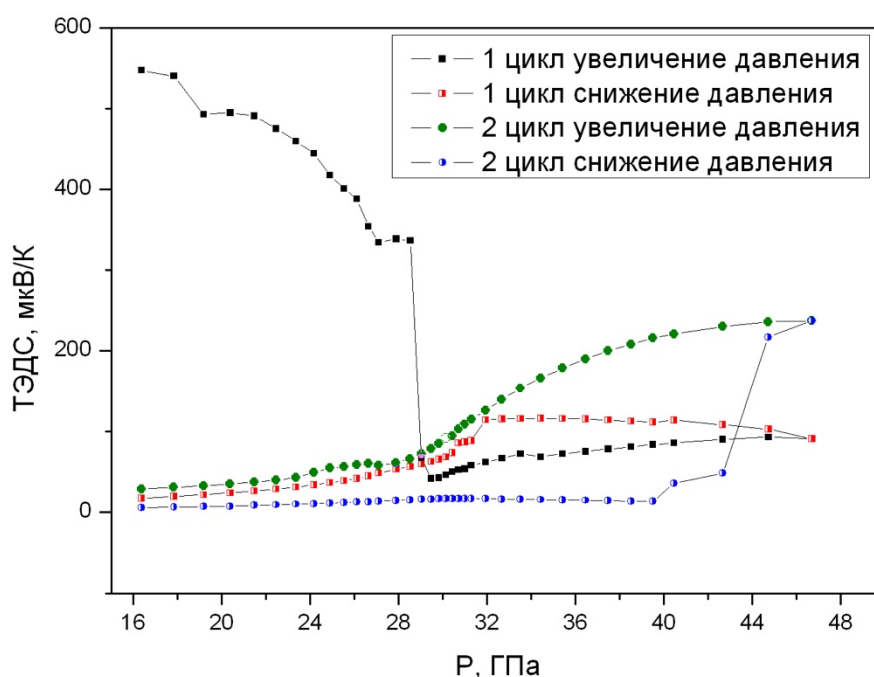


Рисунок 4.28 – Барическая зависимость термоЭДС $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$, два цикла нагружения

Барические зависимости термоЭДС позволили выявить схожий характер изменения структуры соединений на базе диарсенида цинка. Твердые растворы сохраняют дырочную проводимость и не меняют тип носителей заряда с ростом давлений до 50 ГПа. Подтверждается наличие фазовых изменений, вызванных давлением и снижение стабильности структуры с ростом процентного содержания кадмия в растворах.

4.2.6 Сравнение результатов

Совокупный анализ результатов для твердых растворов на базе диарсенида цинка представлен на диаграммах 4.29 и 4.30. На диаграммах приведены области

давлений, в которых наблюдаются различные особенности в измеряемых величинах с учетом накопления данных по всем экспериментам.

При анализе чистого диарсенида цинка во второй главе было установлено наличие двух обратимых фазовых переходов. Первый определялся при давлении 24-26 ГПа и второй, с широкой межфазной областью, от 30 до 44 ГПа.

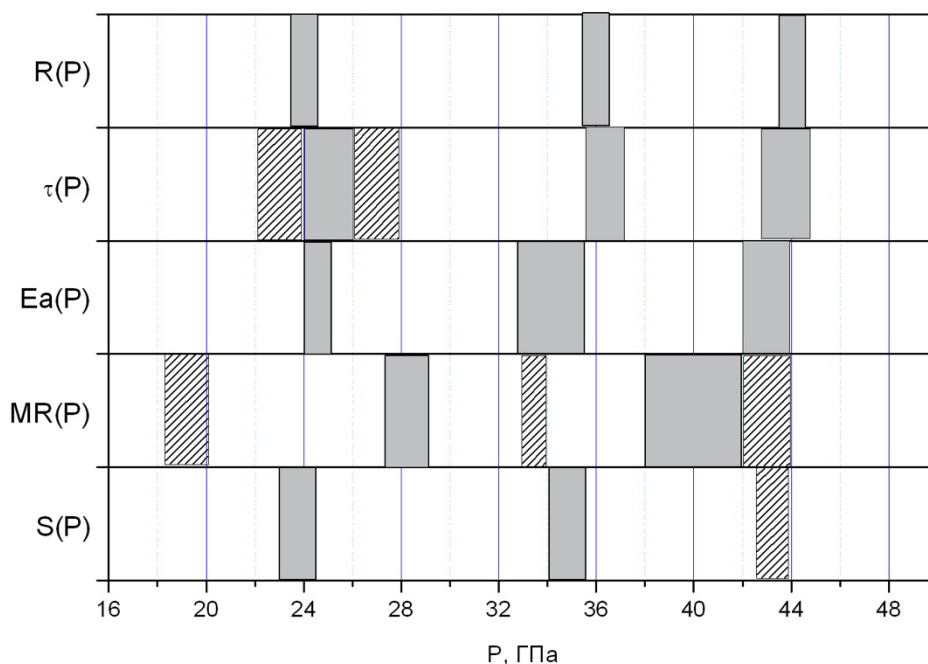


Рисунок 4.29 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет - τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ –энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС; прямоугольники со сплошной заливкой показывают области существенных изменений, заштрихованные области показывают слабо выраженные изменения

Добавление трех процентов кадмия в диарсенид цинка не приводит к существенным изменениям в наблюдаемых переходах. Обращает внимание на себя тот факт, что предполагаемая межфазная область, лежащая в диапазоне 32-44 ГПа, сузилась, по сравнению с чистым $ZnAs_2$, и имеет меньший разброс между применяемыми методиками. Таким образом, внедрение атомов кадмия при концентрации 3% привела к некоторой стабилизации структуры при высоких давлениях и сужению области сосуществования двух фаз.

Добавление пяти процентов атомов кадмия приводит уже к более видимым последствиям. По представленным результатам (рисунок 4.30) можно судить о наличии всего двух переходов. Логично предположить, что указанная концентрация атомов кадмия приводит к разупрочнению структуры и смещению фазового перехода, наблюдаемого ранее при давлениях 24 ГПа, за границы исследуемого диапазона ниже 16 ГПа. Отдельные отклики этого перехода видны на первых циклах нагружения барических зависимостей электросопротивления и магнитосопротивления.

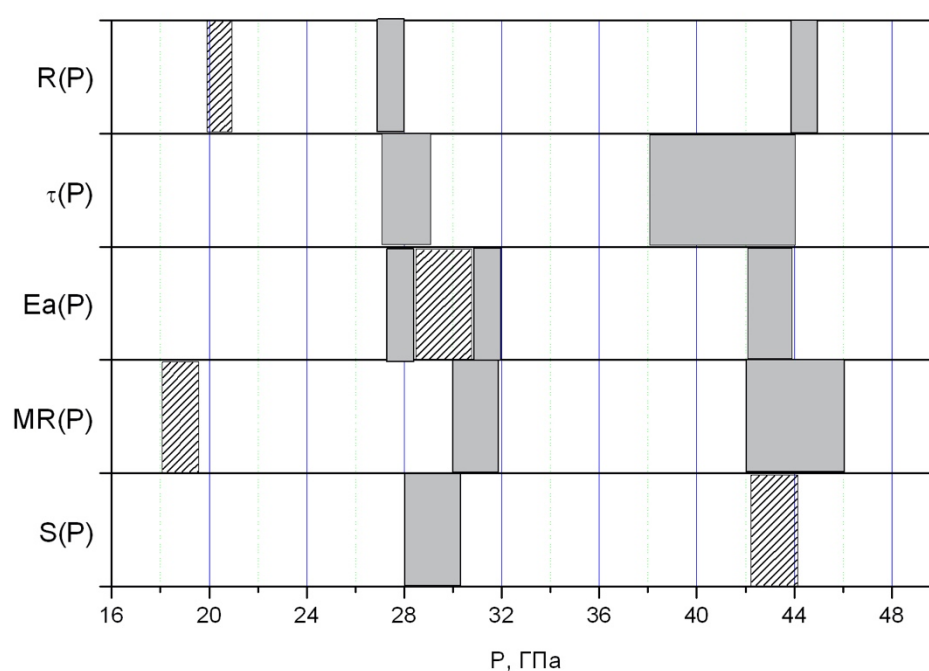


Рисунок 4.30 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения Zn_{0.95}Cd_{0.05}As₂; представлены барические зависимости: R(P) – электросопротивления, τ(P) – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет - τ₁, штриховка – τ₂), E_a(P) – энергии активации проводимости, MR(P) – магнитосопротивления, S(P) – термоЭДС; прямоугольники со сплошной заливкой показывают области существенных изменений, заштрихованные области показывают слабо выраженные изменения

О разупрочнении структуры пятипроцентного раствора можно судить и по второму переходу. Нижняя граница сосуществования двух фаз сместилась до

давления 28 ГПа. Заканчивается межфазная область выше 44 ГПа.

Несмотря на снижение барической стабильности кристаллической решетки, все наблюдаемые изменения, вызванные высоким давлением, полностью обратимы.

Суммарно все полученные результаты для твердых растворов объединены в диаграмме, представленной на рисунке 4.31. На ней обозначены усредненные давления переходов, полученные для каждого соединения в ходе всех экспериментов.

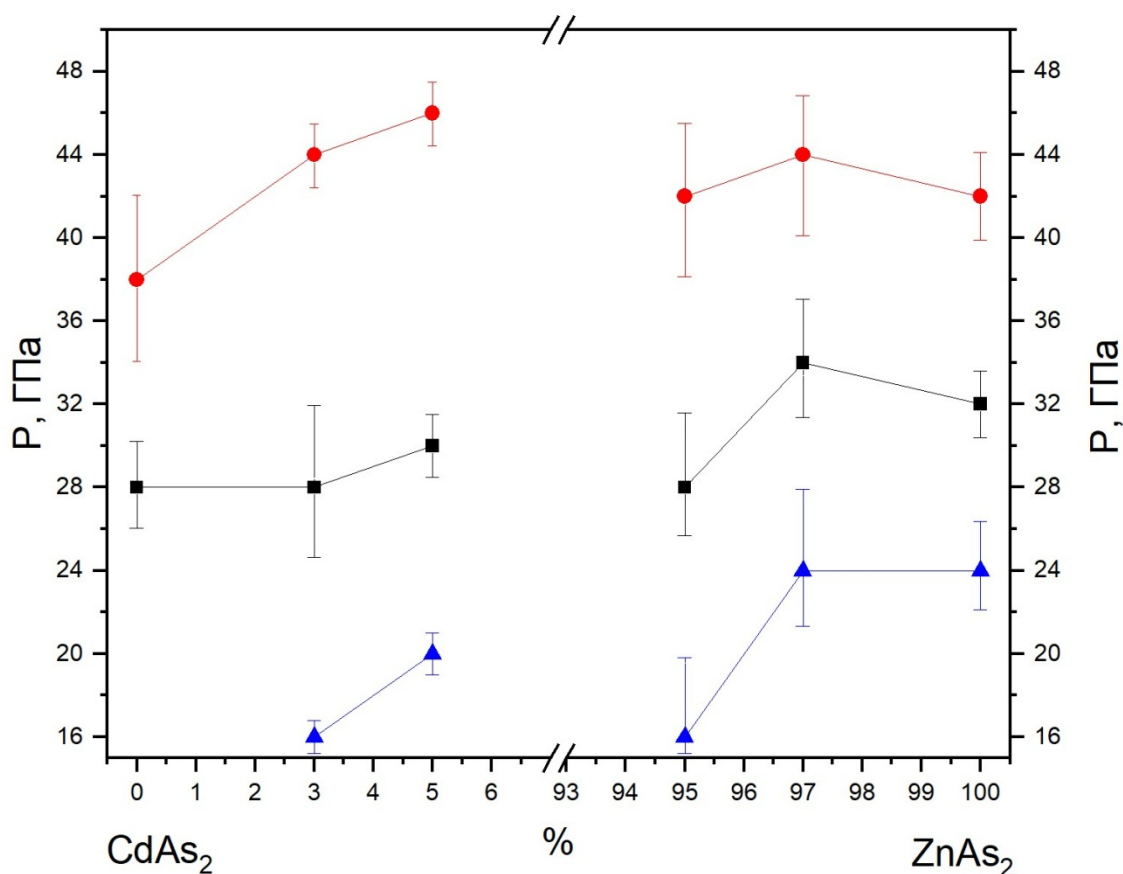


Рисунок 4.31 – изменение давлений фазовых переходов для фазовой диаграммы системы CdAs_2 - ZnAs_2 в зависимости от концентрации твердых растворов

На диаграмме по оси абсцисс указано процентное содержание того или иного диарсенида в составе твердого раствора. Для твердого раствора на базе диарсенида кадмия наблюдается тенденция к росту давлений всех наблюдаемых переходов с увеличением концентрации диарсенида цинка. В среднем смещение при максимальной концентрации от 2 до 8 ГПа для разных переходов. Наблюдаемая

динамика полностью согласуется с гипотезой об упрочнении решетки диарсенида кадмия при добавлении в нее атомов цинка. При этом в твердых растворах не наблюдается появления новых фазовых переходов и сохраняется полная обратимость при циклическом прикладывании давления, что говорит о стабильности таких соединений до давлений 50 ГПа.

Твердый раствор на базе диарсенида цинка с пятипроцентным содержанием кадмия имеет общую тенденцию к снижению давления фазовых переходов с ростом концентрации кадмия, что согласуется с предположениями, сделанными ранее. Снижение давлений переходов достигает 8 ГПа. Однако твердый раствор с содержанием кадмия 3% демонстрирует некоторое увеличение давлений переходов, до 2 ГПа. Кроме смещения давлений переходов, наблюдается увеличение областей сосуществования двух фаз. Фазовые переходы становятся более протяженными и имеют менее выраженные границы.

Заключение к главе 4

В четвертой главе были рассмотрены экспериментальные результаты барических исследований твердых растворов на базе диарсенида кадмия и цинка. В ходе анализа результатов было установлено, что твердые растворы демонстрируют схожее поведение при высоких давлениях с исходными соединениями. В них наблюдается тот же ряд барических фазовых переходов, которые полностью обратимы. Соединения остаются стабильными до давлений 50 ГПа. Все растворы сохраняют полупроводниковый тип проводимости и не меняют типа носителей заряда. Исключением является только пятипроцентный раствор на базе диарсенида кадмия, в котором при сбросе давления наблюдается непродолжительная смена знака термоЭДС.

Изменение состава твердых растворов приводит к сдвигу давлений фазовых переходов. Как и ожидалось, замещение кадмия атомами цинка и формирование более прочных связей повышает устойчивость твердых растворов на основе диарсенида кадмия и сопровождается упрочнением их кристаллической решетки.

Давления фазовых переходов увеличиваются от 2 до 8 ГПа в пятипроцентном растворе.

Замещение цинка кадмием в твердых растворах на основе $ZnAs_2$ сопровождается образованием менее прочных четырех связей Cd-As вместо связей Zn-As. Это должно приводить к снижению прочности кристаллической структуры данных растворов. Трехпроцентный раствор не продемонстрировал ожидаемого результата. Смещения давления перехода или не наблюдается, или фиксируется небольшой рост давления в пределах 2 ГПа. Но при этом в указанных соединениях наблюдается значительное увеличение протяженности фазовых переходов и расширение областей сосуществования двух фаз. Это свидетельствует о снижении стабильности и прочности кристаллической решетки.

При концентрации цинка 5% происходит ожидаемое смещение давлений переходов в область более низких давлений. Смещение достигает 8 ГПа. Сохраняется тенденция к увеличению продолжительности фазовых переходов.

Общая диаграмма, демонстрирующая найденные в работе структурные изменения в диарсенидах кадмия и цинка и их растворах, представлена на рисунке 4.31.

Основные результаты и выводы

- 1) Подтверждена корреляция наблюдаемых барических изменений электрических характеристик с фазовыми переходами. Методом комбинационного рассеяния света подтверждена полная обратимость фазовых переходов наблюдаемых по изменениям электрических характеристик. Показано, что поперечное магнитосопротивление является структурно чувствительным методом и может применяться для регистрации изменений в кристаллической решетке.
- 2) В диарсениде кадмия установлен барический фазовый переход с широкой областью сосуществования двух смежных фаз с 28 до 42 ГПа. Переход полностью обратим. При циклировании давления уменьшается межфазная область и гистерезис перехода. Диарсенид кадмия сохраняет полупроводниковые свойства во всем диапазоне давлений и не меняет типа носителей заряда.
- 3) В диарсениде цинка обнаружено два фазовых перехода. Первый при давлениях 24-28 ГПа и второй при давлениях 30-44 ГПа. Второй переход по аналогии с диарсенидом кадмия имеет большую продолжительность и широкую межфазную область. Металлизации диарсенида цинка не обнаружено. Тип носителей заряда сохраняется во всем диапазоне исследуемых давлений.
- 4) Твердые растворы на базе диарсенида кадмия демонстрируют упрочнение кристаллической структуры с ростом процентного содержания атомов цинка. Это проявляется в смещении давлений фазовых переходов в область более высоких давлений. Смещение давлений происходит в диапазоне от 2 до 8 ГПа. Твердые растворы на базе диарсенида кадмия сохраняют тот же набор фазовых превращений как и в чистом диарсениде кадмия. Все изменения полностью обратимы.
- 5) Твердые растворы на базе диарсенида цинка демонстрируют снижение прочности кристаллической решетки. Установлено, что с ростом содержания атомов кадмия в растворах, давления фазовых переходов

смещаются в область более низких давлений. Все переходы полностью обратимы и аналогичны чистому диарсениду цинка.

Литература

1. Маренкин С.Ф. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия / В. М. Трухан. Минск, – 2010.
2. Лазарев В.Б. Полупроводниковые соединения группы АII ВIV / В. Я. Шевченко, Я. Х. Гринберг, В. В. Соболев. Москва: Наука, – 1978.
3. Моллаев А.Ю. Фазовые превращения в полупроводниках А2В5 при высоком давлении / С. Ф. Маренкин, С. А. Варнавский // Инженерная физика. – 2005. – Vol. 2. – P. 6–12.
4. Моллаев А.Ю. Фазовые превращения в полупроводниках АII ВV при высоком давлении / Л. А. Сайпулаева, А. Г. Алибеков, С. Ф. Маренкин, et al. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Vol. 43, № 6. – P. 730–734.
5. Mollaev A.Y. Electrophysical Properties of ZnAs₂ and CdAs₂ at Hydrostatic Pressure up to 9 GPa / L. A. Saypulaeva, R. K. Arslanov, S. F. Gabibov, et al. // High Press. Res. – 2002. – Vol. 22, № 1. – P. 181–184.
6. Okamoto H. The As-Cd (arsenic-cadmium) system // J. Phase Equilibria. – 1992. – Vol. 13, № 2. – P. 147–154.
7. Okamoto H. The As-Zn (arsenic-zinc) system // J. Phase Equilibria. – 1992. – Vol. 13, № 2. – P. 155–161.
8. Clark J.B. Crystal Structures of the High Pressure Phases ZnAs and CdAs / Klaus-Jügen Range // Zeitschrift für Naturforsch. B. – 1976. – Vol. 31, № 2. – P. 158–162.
9. Turner W.J. Physical Properties of Several II-V Semiconductors / A. S. Fischler, W. E. Reese // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 121, № 3. – P. 759–767.
10. Надточий Ю.Г. Анизотропия теплопроводности, коэффициента термо-э.д.с. и удельного сопротивления ZnAs₂ / Д. И. Пищиков, Ю. Н. Бурцев // Неорганические материалы. – 1992. – Vol. 28, № 2. – P. 293–298.
11. Маренкин С.Ф. Анизотропия электрических и термоэлектрических свойств монокристаллов диарсенида цинка. / Д. И. Пищиков, В. Б. Лазарев // Неорганические материалы. – 1989. – Vol. 25, № 6. – P. 905–907.

12. Кошелев О.Г. Диэлектрическая проницаемость диарсенида цинка в СВЧ-диапазоне // Вестник московского университета. Физика. Астрономия. – 1996. № 4. – P. 102–105.
13. Котосонов Н.В. Диэлектрическая проницаемость диарсенидов цинка и кадмия / С. П. Артюхов, Т. А. Зюбина // Неорганические материалы. – 1969. – Vol. 5, № 12. – P. 2207.
14. Clark J.B. High Pressure Reactions in the Systems Zn_3As_2 —As and Cd_3As_2 —As / Klaus-Jürgen Range // Zeitschrift für Naturforsch. B. – 1975. – Vol. 30, № 9–10. – P. 688–695.
15. Červinka L. The crystal structure of $CdAs_2$ / A. Hrubý // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1970. – Vol. 26, № 4. – P. 457–458.
16. Marenkin S.F. Zinc and Cadmium Diarsenides Single Crystals and Films: Synthesis and Physicochemical Properties / V. A. Morozova // Russ. J. Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 45, № 1. – P. 80–103.
17. Pruchnik Z. On the existence of cadmium tetraarsenide and its phase relations in the cadmium-arsenic system // Mater. Sci. – 1977. – Vol. 3, № 4. – P. 121–125.
18. Раухман А.М. Анизотропия свойств и кристаллохимические особенности диарсенидов цинка и кадмия / Д. И. Пищиков, С. Ф. Маренкин // Неорганические материалы. – 1991. – Vol. 27, № 1. – P. 8–10.
19. Sanygin V.P. Crystal-Chemical Aspect of Formation of $CdAs$ - $ZnAs$ Solid Solutions / S. G. Mikhailov, K. K. Palkina // Inorg. Mater. – 2005. – Vol. 41, № 1. – P. 3–6.
20. Маренкин С.Ф. Система $ZnAs_2$ – $CdAs_2$ / И. С. Ковалева, М. Сайдуллаева // Неорганические материалы. – 1983. – Vol. 19, № 5. – P. 837–838.
21. Mollaev A.Y. Electrical Properties of $CdxZn_{1-x}As_2$ Solid Solutions at Pressures of up to 9 GPa / R. K. Arslanov, P. P. Khokhlachev, R. G. Dzhamamedov, et al. // Inorg. Mater. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, – 2003. – Vol. 39, № 8. – P. 780–782.
22. Mases M. In-situ electrical conductivity and Raman study of $C60$ tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / A.V. Tebenkov, A. N. Babushkin, Ya Yu

- Volkova // 48th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology. Uppsala, Sweden: Book of abstracts of the 48th EHPRG International, – 2010. – P. 119.
23. Mases M. In situ electrical conductivity and Raman study of C60 tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / Shujie You, Samuel T. Weir, William J. Evans, et al. // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2010. – Vol. 247, № 11–12. – P. 3068–3071.
 24. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия, – 2020. – P. 293–295.
 25. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – P. 168–169.
 26. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Vol. 1. – P. 54–56.
 27. Хейфец О.Л. Влияние высоких давлений, низких температур и магнитных полей на свойства AgFeAsSe_3 и AgFeSbSe_3 / Л. Л. Нугаева, А. В. Тебеньков, А. С. Волегов, et al. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Vol. 77, № 3. – P. 351–353.
 28. Мельникова Н.В. Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла $\text{Cd}_{1-x}\text{As}_2$ при высоком давлении / А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, et al. // Физика твердого тела. Ioffe Institute Russian Academy of Sciences, – 2018. – Vol. 60, № 3. – P. 490–494.
 29. Bridgman P.W. Explorations toward the Limit of Utilizable Pressures // *J. Appl. Phys.* – 1941. – Vol. 12, № 6. – P. 461.
 30. Лаптев А.И. Распределение металлической фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах «карбонадо» / А. А.

- Ермолаев, А. В. Ножкина // Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы. – 2013. – Vol. 1. – P. 42–46.
31. Верецагин Л.Ф. Давление 2,5 мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Е. Н. Яковлев, Г. Н. Степанов, К. Х. Бибаев, et al. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Vol. 16, № 4. – P. 240–242.
32. Стишов С.М. Последние события в физике высоких давлений с. // Успехи физических наук. – 1979. – Vol. 127, № 4. – P. 719–721.
33. Kawai N. The Generation of Ultrahigh Hydrostatic Pressures by a Split Sphere Apparatus // Rev. Sci. Instrum. – 1970. – Vol. 41, № 8. – P. 1178.
34. Мао Н.К. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions / J. Xu, P. M. Bell // J. Geophys. Res. – 1986. – Vol. 91, № B5. – P. 4673.
35. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. Москва: МИР, – 1989.
36. Колесников Ю.В. Механика контактного взаимодействия / Е. М. Морозов. Москва: Наука, – 1989.
37. Мао Н.К. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar / P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol. 49, № 6. – P. 3276–3283.
38. Дорогокупец П.И. Пересмотренная рубиновая шкала давлений / А. Р. Оганов // Вестник отледения наук о Земле РАН. – 2003. – Vol. 1, № 21. – P. 1–3.
39. Еремец М.И. Оптические исследования в камере “закругленный конус - плоскость” в мегабарном диапазоне / Е. С. Ицкевич, А. М. Широков, Е. Н. Яковлев // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Vol. 36, № 3. – P. 58–61.
40. Eremets M.I. Deformation of material under indenter for hardness. Ruby as local pressure sensor / А. М. Широков, А. V. Varfolomeev, О. А. Krasnovskij // High Press. Res. – 1991. – Vol. 7, № 1–6. – P. 219–221.
41. Бегоулев В.Б. P - T диаграммы халькогенидов свинца / Ю. А. Тимофеев, Б. В. Виноградов, Е. Н. Яковлев // Физика твердого тела. – 1989. – Vol. 31, № 8. – P. 254–256.

42. Кечин В.В. Мультипликация давлений в аппаратах высокого давления типа наковален / Е. Н. Яковлев // Физика и техника высоких давлений. – 1968. – Vol. 23. – P. 74–78.
43. Show M.G. A new approach to plasticity and its application to blunt two dimensional indenters / G.J. DeSalvo // J.Eng.Ind. – 1970. – Vol. 92, № 2. – P. 469–479.
44. Kirchmer H.P. Relation of load to radial crack length for spherical indentations in hot-pressed ZnS / J.A. Ragosta // J.Amer.Ceram.Soc. – 1983. – Vol. 66, № 4. – P. 293–296.
45. Хохлов В.А. Исследование свойств никелида титана, инициированных высоким гидростатическим давлением / А. И. Потекаев, С. В. Галсанов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Vol. 322, № 2. – P. 130–134.
46. Каминский В.В. Фазовый переход полупроводник – металл при деформации , создаваемой сферическим индентором / Ш. Лани // Журнал технической физики. – 1998. – Vol. 68, № 3. – P. 53–57.
47. Okai B. Large Brighmen anvils and mechanical properties of pyrofillite / I. Yoshimoto // High Temp. - High Press. – 1973. – Vol. 5, № 6. – P. 676–678.
48. Огибалов П.М. Растекание тонкого пластического слоя / И. А. Кийко, Л. К. Кийко // Прикладная механика. – 1988. – Vol. 24, № 10. – P. 88–94.
49. Береснев Б.И. Использование металлических прокладок в аппаратах с алмазными наковальнями для создания высоких давлений / Я. Е. Бейгельзимер, С. М. Стишов, Е. В. Трушин, et al. // Физика и техника высоких давлений. – 1984. – Vol. 15. – P. 39–43.
50. Beresnev B.I. Pressure generation in a diamond anvil apparatus / В. М. Efros // Phys. V+C. – 1986. – Vol. 139–140, № C. – P. 910–915.
51. Блок С. Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений / Г. Пьермарини // Успехи физических наук. – 1979. – Vol. 127, № 4. – P. 705–718.
52. Богданов С.П. Роль кристаллитов hBN при нуклиации cBN // Физика и

- химия стекла. – 2008. – Vol. 34, № 2. – P. 274–280.
53. Верецагин Л.Ф. Переходы Al_2O_3 , NaCl , S в проводящее состояние / Е. Н. Яковлев, Б. В. Виноградов // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Vol. 20, № 8. – P. 540–544.
 54. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K // J. Geophys. Res. – 1978. – Vol. 83, № B3. – P. 1257.
 55. Decker D.L. High-Pressure Equation of State for NaCl , KCl , and CsCl // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42, № 8. – P. 3239.
 56. Бабушкин А.Н. Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20-50 ГПа. Уральский государственный университет им. А.М. Горького, – 1992.
 57. Onodera A. Semiconductor-to-metal transition in GaP under high pressure / Naoto Kawai, Kozo Ishizaki, Ian L. Spain // Solid State Commun. – 1974. – Vol. 14, № 9. – P. 803–806.
 58. Sato-Sorensen Y. Phase transitions and equations of state for the sodium halides: NaF , NaCl , NaBr , and NaI // J. Geophys. Res. – 1983. – Vol. 88, № B4. – P. 3543.
 59. Léger J.M. The TII-type structure of the high-pressure phase of NaBr and NaI ; pressure-volume behaviour to 40 GPa / J Haines, C Danneels, L S de Oliveira // J. Phys. Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, № 19. – P. 4201–4210.
 60. Ackland G.J. High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors // Reports Prog. Phys. – 2001. – Vol. 64, № 4. – P. 483–516.
 61. Hu J.Z. Crystal data for high-pressure phases of silicon / Larry D. Merkle, Carmen S. Menoni, Ian L. Spain // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34, № 7. – P. 4679–4684.
 62. Zhao Y.-X. New metastable phases of silicon / Fred Buehler, James R. Sites, Ian L. Spain // Solid State Commun. – 1986. – Vol. 59, № 10. – P. 679–682.
 63. Besson J.M. High-pressure phase transition and phase diagram of gallium arsenide / J. P. Itié, A. Polian, G. Weill, et al. // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 9. – P. 4214–4234.
 64. Collins M.R. Neutron-Scattering Observations of Critical Slowing Down of an

- Ising System / H. C. Teh // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, – 1973. – Vol. 30, № 17. – P. 781–784.
65. Binder K. Behavior of the electrical resistivity at phase transitions in binary alloys / D. Stauffer // *Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter Quanta*. – 1976. – Vol. 24, № 4. – P. 407–415.
66. Hashimoto T. Dynamics on Transitional Ordering Process in Cu₃Au Alloy from Disordered State to Ordered State / Katsuyuki Nishimura, Yoshiaki Takeuchi // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1978. – Vol. 45, № 4. – P. 1127–1135.
67. Hatta I. Experimental Study on the Critical Dynamics of the Order-Disorder Transition in Binary Alloys / Masato Shibuya // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1978. – Vol. 45, № 2. – P. 487–494.
68. Dahmani C.E. Temperature dependences of atomic order relaxations in NiPt and CoPt alloys / M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes // *Acta Metall.* – 1985. – Vol. 33, № 3. – P. 369–377.
69. Wakabayashi N. Neutron-diffraction study on the kinetics of the atomic order in Ni₃Mn // *Phys. Rev. B*. – 1986. – Vol. 33, № 9. – P. 6441–6445.
70. Bennett P.A. The Si(111) 7 × 7 TO “1 × 1” transition / M.W. Webb // *Surf. Sci. North-Holland*, – 1981. – Vol. 104, № 1. – P. 74–104.
71. Ohno M. Relaxation kinetics of the long-range order parameter in a non-uniform system studied by the phase field method using the free energy obtained by the cluster variation method / Tetsuo Mohri // *Philos. Mag.* – 2003. – Vol. 83, № 3. – P. 315–328.
72. Lang H. L11 Long-range order in CuPt: A comparison between X-ray and residual resistivity measurements / T. Mohri, W. Pfeiler // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7, № 12. – P. 1373–1381.
73. Kazlauskas S. Charge carrier relaxation and phase transition in scandium stabilized zirconia ceramics / Algimantas Kežionis, Edvardas Kazakevičius, Antanas Feliksas Orliukas // *Electrochim. Acta*. – 2014. – Vol. 134. – P. 176–181.
74. Hanfland M. Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI / U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*,

- 1999. – Vol. 82, № 6. – P. 1197–1200.
75. Olijnyk H. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa / S.K. Sikka, W.B. Holzapfel // *Phys. Lett. A. North-Holland*, – 1984. – Vol. 103, № 3. – P. 137–140.
76. Duclos S.J. Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa / Yogesh K. Vohra, Arthur L. Ruoff // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 41, № 17. – P. 12021–12028.
77. Melnikova N. V. Pressure dependences of electroresistance, magnetoresistance, and the thermoelectromotive force in CuInSe₂ and CuInS₂ / A. V. Tebenkov, G. V. Suhanova, I. S. Ustinova, et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* – 2014. – Vol. 78, № 4. – P. 299–303.
78. Brandt B. Anomalies of thermoelectric power and of resistance in electronic topological transitions in bismuth and its alloys / S Egorov, A M Savin. – 1986. – Vol. 62, № December 1985. – P. 1303–1310.
79. Ицкевич Е.С. Особенности низкотемпературной термоЭДС BiTe₃ и Te при электронно-топологических переходах под давлением / Л. М. Каширская, В. Ф. Крайденев // *Физика и техника полупроводников*. – 1997. – Vol. 13, № 3. – P. 335–337.
80. Бражкин В.В. ТермоЭДС кальция при высоком давлении / О. Б. Циок, М. В. Магницкая // *Письма в ЖЭТФ*. – 2013. – Vol. 97, № 8. – P. 561–565.
81. Зеегер К. Физика полупроводников. Москва: МИР, – 1977. 615 p.
82. Бадылевич М.В. Влияние магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии / Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер, В. И. Орлов // *ЖЭТФ*. – 2003. – Vol. 124, № 3. – P. 664–669.
83. Смирнов Б.И. Влияние магнитного поля на скорость микропластической деформации монокристаллов C 60 / В. В. Шпейзман, Н. Н. Песчанская, Р. К. Николаев // *Физика твердого тела*. – 2002. – Vol. 44, № 10. – P. 1915–1918.
84. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел // *Физика твердого тела*. – 2004. – Vol. 46, № 5. – P. 769–803.
85. Paramanik T. Near room temperature giant magnetocaloric effect and giant

- negative magnetoresistance in Co, Ga substituted Ni–Mn–In Heusler alloy / I. Das // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 654. – P. 399–403.
86. Jena R.P. Study of magnetoresistance in the supercooled state of Dy–Y alloys / Archana Lakhani // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – Vol. 448. – P. 367–370.
87. Санина В.А. Магнитные свойства, магнитосопротивление и фазовые переходы, индуцированные магнитным полем, в мультиферроиках Tb 0.95 Bi 0.05 MnO₃ и Eu 0.8 Ce 0.2 Mn₂O₅ / Е. И. Головенчиц, В. Г. Залесский // *Физика твердого тела.* – 2008. – Vol. 50, № 5. – P. 883–888.
88. Алекперова Ш.М. Гигантское магнитосопротивление и кинетические явления в n-Ag₄SSe в окрестности фазового перехода / И. А. Ахмедов, Г. С. Гаджиева, Х. Д. Джалилова // *Физика твердого тела.* – 2007. – Vol. 49, № 3. – P. 490–492.
89. Chahara K. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure / Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, Yuzoo Kozono // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 63, № 14. – P. 1990–1992.
90. Kanemasa T. The magnetoresistance of ferromagnet under high pressure / A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310, № 2. – P. e20–e21.
91. Kanemasa T. The magnetoresistance of ferromagnet CePd₂Ga₃ under high pressure / A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 310, № 2. – P. e20–e21.
92. Khazeni K. Effect of Pressure on the Magnetoresistance of Single Crystal Nd_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO₃ – δ / Y. X. Jia, Li Lu, Vincent H. Crespi, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76, № 2. – P. 295–298.
93. Melnikova N. V. Study of electrical properties of polycrystalline materials based on indium and copper selenides under high pressure / K. V. Kurochka, V. E. Zaikova, A. V. Tebenkov, et al. // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing,* – 2015. – Vol. 653, № 1. – P. 012098.
94. Щенников В.В. Магнитосопротивление метастабильных фаз высокого давления // *Физика твердого тела.* – 1995. – Vol. 37, № 4. – P. 1015–1021.

95. Щенников В.В. Магнитосопротивление халькогенидов ртути при высоких давлениях до 30 ГПа // Физика твердого тела. – 1993. – Vol. 35, № 3. – P. 783–788.
96. Tebenkov A.V. Phase transitions in Silicon from 16 GPa up to 50 GPa / E. Chubareshko // 54th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology. – 2016. – P. 80.
97. Тебеньков А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs₂ и ZnAs₂ при высоких давлениях / Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин, А.Ю. Моллаев // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Махачкала, – 2010. – P. 475–476.
98. Моллаев А.Ю. Барические и температурные зависимости в p-ZnAs₂ при высоком давлении / С. Ф. Маренкин, А. Г. Алибеков, Р. К. Арсланов, et al. // Журнал неорганической химии. – 2013. – Vol. 58, № 3. – P. 402–405.
99. Тебеньков А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs₂ и ZnAs₂ при высоких давлениях / Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин // Тезисы 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, – 2010. – P. 72.
100. Сайпулаева Л.А. Барическая зависимость электросопротивления CdAs₂ / А.В. Тебеньков, М.М. Гаджиалиев, Т.Н. Эфендиева, et al. // Физика и техника высоких давлений. – 2021. – Vol. 31, № 1.
101. Drako V.M. Effect of pressure on the resistivity of powdered semiconductors / V. Khokhlachev // Izv. Vyss. Zaved. Fiz. – 1970. – Vol. 10. – P. 93–97.
102. Hatta I. Static Electric Susceptibility and Dielectric Relaxation Time near the Transition Points in NaNO₂ // J. Phys. Soc. Japan. – 1970. – Vol. 28, № 5. – P. 1266–1277.
103. Ван-Бюрен Х.Г. Дефекты в кристаллах / ed. Орлова А.Н. Москва: Издательство иностранной литературы, – 1962. 584 p.
104. Угай Я.А. Получение и исследование некоторых электрических свойств

- монокристаллов арсенидов цинка // Неорганические материалы. – 1966. – Vol. 2, № 1. – P. 9–16.
105. Маренкин С.Ф. Электрические и оптические свойства диарсенидов цинка и кадмия / А. М. Раухман, Д. И. Пищиков, В. Б. Лазарев // Неорганические материалы. – 1992. – Vol. 28, № 9. – P. 1813–1828.
106. Kenig S. Characterization of Solid Polymers // Polym. Adv. Technol. – 1996. – Vol. 7, № 9. – P. 224–276.
107. Weszka J. Raman Scattering in ZnAs₂ Monoclinic Crystals / M. Balkanski, M. Jouanne, D. I. Pishchikov, et al. // Phys. Status Solidi. – 1992. – Vol. 171, № 1. – P. 275–281.
108. Чубарешко Е.С. Электрические свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия при высоких давлениях / А. В. Тебеньков, Е.А. Вершинина, А. Н. Бабушкин // Двадцать третья всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-23. Екатеринбург, – 2017. – P. 135–136.
109. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs₂ при давлениях до 50 ГПа // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – P. 168–169.
110. Чубарешко Е.С. Влияние высоких давлений на транспортные свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия / А. В. Тебеньков // ФИЗИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ВУЗАХ. – 2018. – Vol. 24, № 1. – P. 116–118.
111. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs₂ при давлениях до 50 ГПа // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия, – 2020. – P. 296–298.
112. Тебеньков А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs₂ при давлениях до 50 ГПа / Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Vol. 1. – P. 102–105.

113. Marenkin S.F. Structural defects and band-structure parameters of CdAs₂, ZnAs₂, Cd_{1-x}Zn_xAs₂, and Zn_{1-x}Cd_xAs₂ single crystals / V. A. Morozova, O. G. Koshelev // Inorg. Mater. – 2010. – Vol. 46, № 9. – P. 1001–1006.
114. Mollaev A.Y. Kinetic effects in n-CdAs₂, p-ZnAs₂, and Cd_xZn_{1-x}As₂ solid solutions / I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, L. A. Saipulaeva, et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 121–124.