

На правах рукописи

Тебеньков Александр Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДИАРСЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА И ИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ**

Специальность 01.04.07 – **Физика конденсированного состояния**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты – **Якшибаев Роберт Асгатович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
директор Физико-технического института в
составе Башкирского государственного
университета

Толмачев Тимофей Павлович,
кандидат физико-математических наук, научный
сотрудник лаборатории физики высоких
давлений «Института физики металлов им. М.Н.
Михеева»

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное
учреждение науки, «Физико-технический
институт имени А.Ф. Иоффе» Российской
академии наук

Защита состоится 11 «июня» 2021 г. В 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 при Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте

Автореферат разослан « » _____ 2021г.

Ученый секретарь диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Исследование свойств полупроводниковых материалов и их твердых растворов является одной из задач современной физики конденсированного состояния, опто- и наноэлектроники, спинтроники. В последние годы проявляется значительный интерес к исследованиям дираковских полуметаллов на основе арсенидов кадмия с добавлением микрогранул различного состава. Свойства таких систем существенно меняются при внешних воздействиях.

Монокристаллы ZnAs_2 и CdAs_2 сочетают высокую оптическую прозрачность в широком диапазоне спектра с резким краем в области фундаментального поглощения, что делает их незаменимыми для изготовления поляризаторов, иммерсионных линз и отрезающих фильтров ИК-диапазона. Соединения, относящиеся к группе полупроводников $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$, обладают значительной анизотропией физических свойств. Это явление обусловлено кристаллической структурой и характером химической связи.

По чувствительности и отклику термоэлементы из диарсенидов кадмия и цинка значительно превосходят аналогичные характеристики термоэлементов, в том числе из иных анизотропных полупроводников. Особенно эффективно использовать в качестве материала датчиков не монокристаллы ZnAs_2 и CdAs_2 , а эвтектические твердые растворы на их основе. В указанных твердых растворах увеличивается чувствительность и расширяется температурный интервал действия приемников теплового излучения за счет низких коэффициентов температурной зависимости.

Исследование твердых растворов позволяет оценить влияние концентрации примесных атомов на изменения электронных спектров и изменение характерных параметров фазовых превращений.

Кроме того, диарсениды рассматриваются как перспективные аморфные и стекловидные полупроводники. Стекла на основе диарсенида кадмия можно получать простой закалкой из расплава. Ближний порядок таких аморфных соединений очень похож на кристаллический. Благодаря этому можно легко получать объемные полупроводники с различной степенью легирования без привязки к структурному совершенству кристалла. Кроме того, в таких стеклах наблюдаются эффекты переключения. В связи с этим вызывает интерес возможность аморфизации арсенидов при высоких давлениях.

Исследование физических свойств диарсенидов кадмия и цинка (CdAs_2 , ZnAs_2) и их твердых растворов при высоких давлениях позволяет достовернее оценивать перспективы использования этих соединений, и создание на их основе новых функциональных материалов. Фазовая диаграмма диарсенидов кадмия и цинка исследована только до 9 ГПа.

На сегодняшний день исследование электрических свойств полупроводниковых соединений при высоких и сверхвысоких давлениях крайне затруднено из-за технических ограничений аппаратов высоких давлений. Описанные в реферируемой работе методики позволяют не только исследовать изменения электрических свойств в полупроводниках, но и однозначно связывать их со структурными фазовыми переходами, вызванными высокими давлениями.

Цели и задачи исследования

Цели работы:

- анализ влияния высоких давлений в диапазоне 15 – 50 ГПа на электрические свойства диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов;
- выявление областей возможных фазовых переходов по изменениям электрических характеристик диарсенидов кадмия и цинка, а также их твердых растворов;
- установление обратимости фазовых переходов указанных материалов при их высоких давлениях;
- анализ влияния высоких давлений на поперечное магнитосопротивление выбранных соединений и выявление корреляции с фазовыми переходами;
- определение типа основных носителей заряда в исследуемом диапазоне давлений и оценка изменения концентрации носителей заряда с ростом давления в рассматриваемых соединениях;
- установление влияния концентрации твердых растворов на смещение давлений фазовых переходов.

Для достижения указанных целей в работе решались следующие **задачи**:

- экспериментальные исследования однородности распределения механических напряжений между наковальнями в используемых камерах высокого давления;
- исследования барических зависимостей электросопротивления, поперечного магнитосопротивления, термоЭДС диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов при циклировании давления;
- структурные исследования диарсенида цинка для сопоставления особенностей электрических характеристик с фазовыми переходами при высоких давлениях;

Научная новизна работы

Основные результаты экспериментальных исследований электрических свойств диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов при высоких квазигидростатических давлениях получены впервые и заключаются в следующем:

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

- в исследованных материалах в широком интервале давлений определены характер проводимости, типы основных носителей заряда, оценены изменения концентрации носителей заряда;
- выявлены инициированные высоким давлением фазовые переходы, установлено влияние концентрации твердых растворов на смещение давлений фазовых переходов;
- установлено, что поперечное магнитосопротивление является удобной характеристикой для уточнения границ фазовых переходов при высоких давлениях.

Теоретическая и практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в определении давлений фазовых переходов в диарсенидах кадмия, цинка и их твердых растворах. Установлено, что все изменения полностью обратимы и давление до 50 ГПа не приводит к диссоциации рассмотренных соединений. Показано, что барические зависимости поперечного магнитосопротивления позволяют уточнять границы фазовых переходов в твердых телах.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что впервые получены экспериментальные данные по влиянию высоких давлений на электрофизические характеристики диарсенидов кадмия и цинка, создающие возможность детального описания электронных спектров этих материалов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния: формуле специальности «...теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и **областям исследования** п.1 «... экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков ... как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от ... температуры и давления», п.3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и п.6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и ... получения материалов с определенными свойствами».

Личный вклад автора

Автор работы принимал личное участие в постановке задач, методическом обеспечении экспериментов и их проведении. Все измерения электрических

свойств проведены автором работы. Им же выполнена обработка экспериментальных данных и их интерпретация. Автор активно участвовал в обсуждении и подготовке публикаций по теме диссертации.

На защиту выносятся:

1. По результатам экспериментальных исследований влияния давлений 15-50 ГПа на электросопротивление, энергию активации, термоЭДС в диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов определены давления фазовых переходов и показан обратимый характер этих превращений. Установлено, что в диарсенидах кадмия и цинка не происходит металлизации вплоть до давлений 50 ГПа. Соединения сохраняют полупроводниковые свойства во всем диапазоне давлений.

2. Результаты рентгеноструктурного анализа диарсенида кадмия, позволяют установить однозначную связь наблюдаемых особенностей в поведении электрических характеристик со структурными фазовыми переходами. На основе спектроскопии комбинационного рассеяния диарсенида цинка подтверждена обратимость наблюдаемых переходов.

3. 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.

4. Магнитосопротивление возможно использовать в качестве чувствительного параметра для определения давлений фазовых превращений.

Достоверность научных результатов

Достоверность обсуждаемых экспериментальных результатов и их интерпретации достигается применением современного измерительного оборудования, согласования полученных результатов с имеющимися в литературе данными, представления и обсуждения результатов на научных мероприятиях разного уровня.

Апробация работы

Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах – 2010» (Махачкала, Дагестан); Международная конференция «Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты» – 2010 (Судак, Украина); 48th

European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology – 2010 (Uppsala, Sweden); 54th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology – 2016 (Bayreuth, Germany); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-23 – 2017 (Екатеринбург, Россия); Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых– 2020 (Уфа, Россия); Международный междисциплинарный научный конгресс «Фазовые переходы и новые материалы»– 2020 (Нальчик, Россия).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 научных статей в ведущих рецензируемых научных российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК. Тезисов докладов, опубликованных в сборниках трудов российских и международных конференций – 15.

Структура диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цели исследования, сформулированы основные результаты работы и их научная новизна.

В первой главе представлен обзор научных исследований, посвященных теме диссертации. Глава состоит из девяти разделов, в которых описываются: общие представления о кристаллической структуре диарсенидов кадмия, цинка и их твердых растворов; электрические свойства рассматриваемых соединений при атмосферном давлении; известные данные о влиянии высоких давлений на свойства диарсенидов.

Во второй главе приведены сведения об образцах и использованных методах исследования.

Исследования проводили на поликристаллических 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) [1].

Для генерации высоких давлений применяли камеру с двумя пуансонами в виде закругленного конуса и плоского основания. Материалом для изготовления наковален служит проводящий синтетический поликристаллический алмаз «карбонадо». Структура «карбонадо» представляет собой взаимопроникающие

каркасы из алмазной и металлокерамической фаз [2], которые распределены по всему объему наковальни.

В качестве структурно чувствительных электрических характеристик использованы барические зависимости электросопротивления, время релаксации электросопротивления, энергия активации проводимости, поперечное магнитосопротивление и термоЭДС. В главе подробно описаны применяемые экспериментальные методы, вопросы оценки величины высокого давления и особенности оценки однородности распределения механических напряжений в используемых камерах высокого давления.

Рентгеноструктурные исследования для выявления влияния давления на кристаллическую структуру проводили в алмазной камере высокого давления. Средой, передающей давление, выступал аргон. Величину давления в камере оценивали по сдвигу линии люминесценции рубина (Баварский геофизический институт, университет г.Байройт, Германия).

В третьей главе представлены результаты исследований электрических свойств диарсенидов кадмия и цинка при высоких давлениях.

Экспериментально установлены следующие их особенности:

- диарсениды кадмия и цинка имеют затянутый фазовый переход в диапазоне давлений 28 - 40 ГПа;
- в диапазоне давлений 28 - 40 ГПа наблюдается метастабильное состояние сосуществования двух смежных фаз высокого давления;
- фазовые переходы полностью обратимы при сбросе давления и повторяются при повторном росте давления;
- фазы высокого давления сохраняют полупроводниковый тип проводимости с сохранением типа основных носителей заряда как при нормальных условиях;

Барические зависимости электросопротивления диарсенида кадмия представлены на рисунке 1. На графике показаны два полных цикла увеличения и снижения давления для одного и того же образца.

Для первого увеличения давления можно выделить три участка, на которых наблюдаются монотонные зависимости, близкие к линейным (16 – 28 ГПа, 30 – 38 ГПа и 42 – 50 ГПа). Разница между нагружением и разгрузкой связана, вероятно, с метастабильными состояниями, возникающими при декомпрессии.

Таким образом, в диапазоне давлений от 16 до 50 ГПа, диарсенид кадмия испытывает два структурных превращения, которые полностью обратимы и воспроизводятся при последующих циклах приложения давлений.

С ростом давления электросопротивление CdAs_2 уменьшается на три порядка и соединение переходит в состояние с высокой проводимостью, причиной которой может быть, как уменьшение ширины запрещенной зоны, так и появление большого числа донорных уровней в запрещенной зоне вследствие неоднородной деформации.

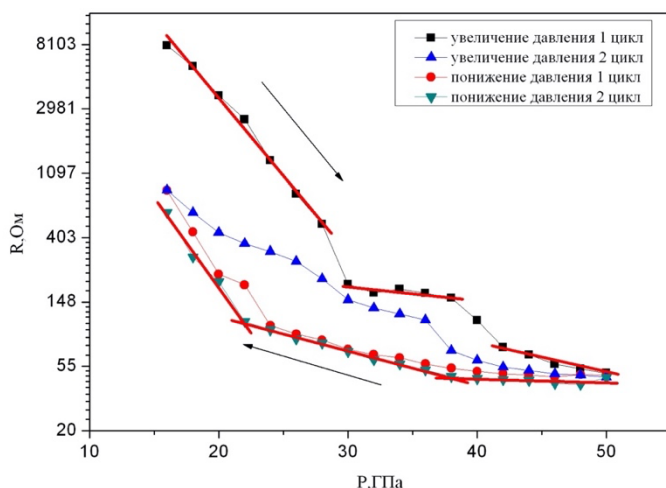


Рисунок 1 – Барические зависимости электросопротивления CdAs₂

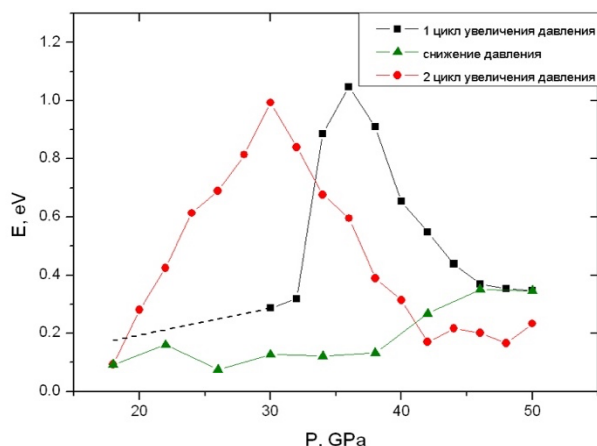


Рисунок 2 – Зависимости энергии активации проводимости CdAs₂ от давления

Времена релаксаций электросопротивления

диарсенида кадмия позволили выделить три области давлений, в которых, предположительно, можно наблюдать стабильное состояние структуры: 16-28 ГПа, 34-38 ГПа и 44-50 ГПа.

Энергия активации проводимости использовалась для анализа характера проводимости и выявления возможной металлизации. Во всем исследуемом диапазоне давлений от 15 до 50 ГПа температурная зависимость электросопротивления имеет активационный тип.

Полученная зависимость энергии активации от давления $E_a(P)$ представлена на рисунке 2. 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.

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.

Образец сохраняет полупроводниковый характер проводимости во всем рассмотренном диапазоне давлений. Три участка разной барической зависимости энергии активации проводимости совпадают с границами, полученными на основе зависимостей $R(P)$ (16-32 ГПа, 32-42 ГПа и 42-50 ГПа).

Барические зависимости магниторезистивного эффекта $MR(P)$ представлены на рисунке 3. Данные приведены при различных напряженностях магнитного поля для первого цикла увеличения давления. Во всем диапазоне давлений наблюдалось отрицательное магнитосопротивление. Сразу стоит

отметить, что во всех экспериментах не было обнаружено квадратичной зависимости электросопротивления от величины магнитного поля $R \sim B^2$.

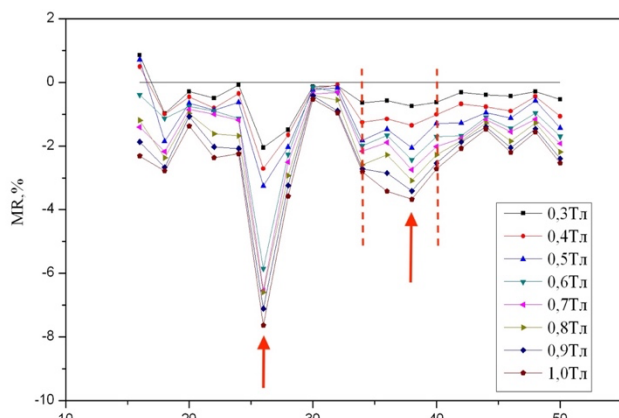


Рисунок 3— Зависимость магнитосопротивления CdAs_2 от давления $\text{MR}(P)$ при различных магнитных полях, первый цикл увеличения давления

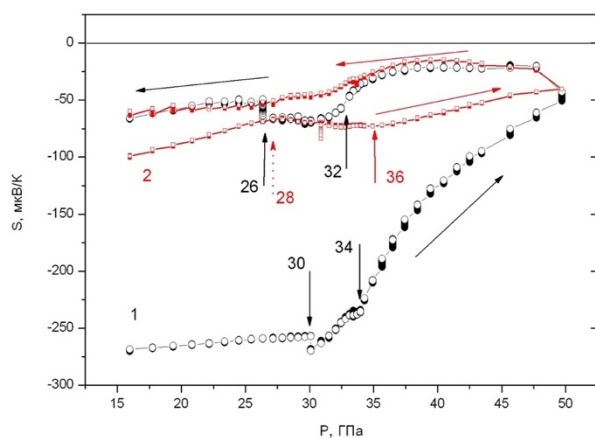


Рисунок 4 – Барическая зависимость термоЭДС CdAs_2 , первый (1) и второй (2) циклы нагружения, стрелками указаны характерные давления

По графику на рисунке 3 можно выделить две области наибольшего изменения электросопротивления в магнитном поле (отмечены стрелками). При втором цикле увеличения давления особенности сохраняются, но меняется форма и ширина пиков. Максимальное значение MR на втором цикле составило 9%.

В ходе экспериментов, удалось наблюдать резкое увеличение отрицательного магнитосопротивления в областях давлений, предшествующих структурным изменениям в исследуемом образце.

Исследуемый образец диарсенида кадмия в исходном состоянии имеет электронную проводимость. На рисунке 4 представлены зависимости термоЭДС CdAs_2 от давления для различных циклов.

Во всем диапазоне давлений термоЭДС диарсенида кадмия имеет отрицательный знак, из чего можно сделать вывод о сохранении электронов в качестве

доминирующих носителей заряда до давления 50 ГПа.

На втором цикле увеличения и снижения давления 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.

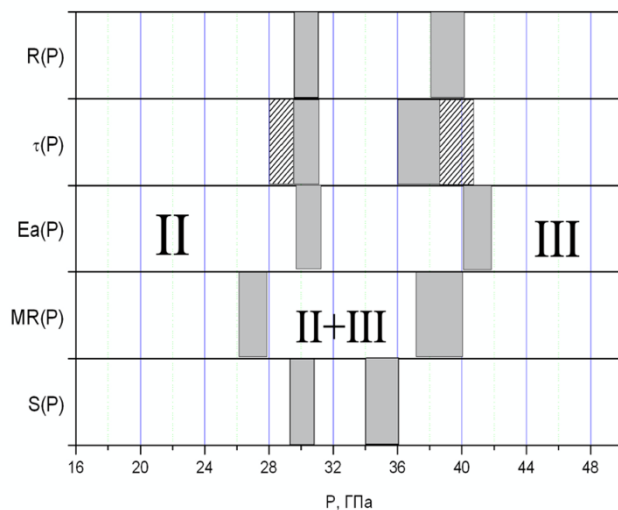


Рисунок 6 – сравнение данных, полученных различными методами для диарсенида кадмия, представлены барические зависимости: $R(P)$ – электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет – τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ – энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС; римскими цифрами обозначены фазы высокого давления

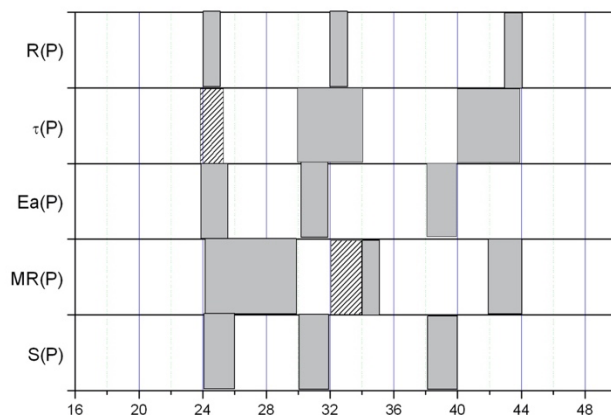


Рисунок 6 – сравнение данных, полученные различными методами для диарсенида цинка, представлены барические зависимости: $R(P)$ – электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления, $E_a(P)$ – энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС, штриховкой показаны области, проявляемые слабо или не при всех циклах нагружения

Для диарсенида кадмия были определены давления, в которых наблюдаются существенные изменения электрических характеристик. От 16 до 25 ГПа, а также выше 42 ГПа, существует две стабильные барические фазы диарсенида кадмия (обозначенные в работе как фаза II и фаза III, за фазу I принимаем исходную фазу при атмосферном давлении, возможный переход I-II описан в [3]). Промежуточная область 30-35 ГПа может представлять собой либо еще одну стабильную фазу (IIa) либо метастабильное сосуществование двух фаз II+III, как это происходит, например, в кремнии.

Анализ результатов измерений представлен в виде сводной диаграммы на рисунке 5. 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.

Для однозначной связи определенных диапазонов давлений с фазовыми переходами были проведены рентгеноструктурные

исследования диарсенида кадмия под давлением в ячейке с наковальнями из прозрачного алмаза (DAC).

Из совокупности полученных данных можно сделать следующие выводы о фазовых переходах в диарсениде кадмия: до 25 ГПа – фаза II, 25-40 ГПа –

сосуществование фаз II+III и 40-50 ГПа – фаза III. Все наблюдаемые изменения полностью обратимы.

Аналогичными методами были получены результаты для диарсенида цинка. По совокупности полученных данных была построена сводная диаграмма, демонстрирующая структурные изменения, зафиксированные применяемыми методами. Диаграмма приведена на рисунке 6.

Анализ экспериментальных результатов позволяет выделить три барические точки, при которых происходят изменения в диарсениде цинка: 24, 32 и 36-44 ГПа. 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 зафиксирован 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.

По электрическим методам исследования можно сделать только косвенные выводы об обратимости изменений, происходящих в структуре образца при обработке давлением. Для получения достоверных данных об обратимости происходящих изменений был выбран метод комбинационного рассеяния (КР) света (Рамановская спектроскопия). Кроме того, по смещению пиков КР у образцов после обработки давлением можно судить об остаточных механических напряжениях и равномерности их распределения на некотором удалении от центра конической наковальни.

На рисунке 7 представлены спектры КР диарсенида цинка до и после обработки давлением 48 ГПа. Спектр получен сразу после извлечения образца из

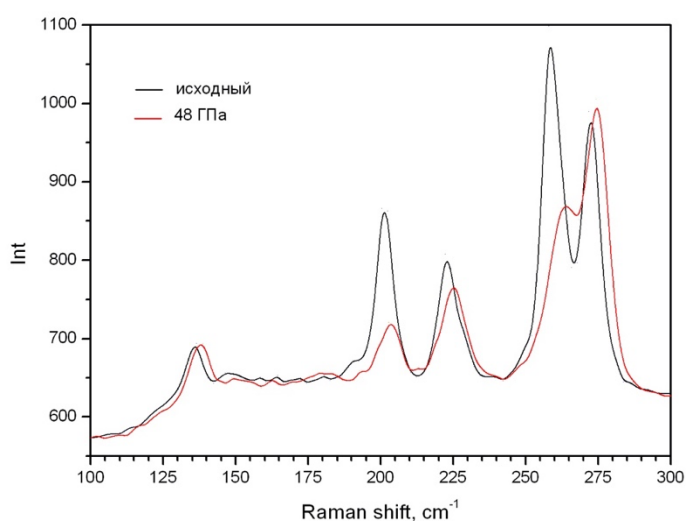


Рисунок 7– спектры комбинационного рассеяния света диарсенида цинка до и после обработки давлением 48 ГПа

камеры высокого давления. Спектр исходного ZnAs_2 согласуется с данными из других источников, основные моды колебаний лежат в диапазоне 100–300 cm^{-1} . Область 190 – 270 cm^{-1} отвечает за колебательные моды зигзагообразной цепочки As–As. Более низкие частоты отвечают за колебания атомов цинка и мышьяка [4].

После обработки давлением 48 ГПа (красная линия на рисунке 7)

наблюдается смещение пиков в среднем на 3-4 см^{-1} . Это свидетельствует об 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.

Для оценки однородности распределения давлений в образце проводилось сканирование спектров и оценка положения отдельных пиков с частотами 184-207 см^{-1} и 233-269 см^{-1} в центре отпечатка закругленной наковальни на площади 20 x 20 мкм с шагом 1 мкм. 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.

В четвертой главе представлены результаты исследований электрических свойств твердых растворов различной концентрации на основе диарсенидов кадмия и цинка при высоких давлениях.

Атом цинка имеет меньший ионный радиус по сравнению с кадмием, вакантные места которого он занимает в кристаллической решетке диарсенида кадмия при образовании твердого раствора. Как правило, подобное замещение приводит к некоторому упрочнению структуры и повышению давлений фазовых переходов.

Аналогично чистому диарсениду цинка, в растворах $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ наблюдаются три зоны давлений, но они 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 воспроизводятся при повторной нагрузке.

Барическая зависимость для твердого раствора $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ качественно отличается от характерной зависимости для исходного соединения. Аналогично предыдущим случаям наблюдается полная обратимость и сохранение закономерностей при повторных нагружениях.

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

Твердые растворы на базе диарсенида кадмия, как и ожидалось, сохранили полупроводниковые свойства и имеют активационный тип проводимости во всем диапазоне исследуемых давлений.

Твердый раствор с 3% цинка при низких давлениях имеет значительно более высокие значения энергии активации по сравнению с исходным 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.

График зависимости энергии активации $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ качественно повторяет таковой для 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.

Твердый раствор с пятипроцентным содержанием цинка демонстрирует малое изменение энергии активации под давлением, порядка 0,08 Ев. При 28 ГПа можно наблюдать пик энергии активации.

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.

Магнитосопротивление трехпроцентного раствора $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ достигает 9% и является отрицательным. Барическая зависимость магнитосопротивления находится в полной корреляции с измерениями электрических характеристик для обоих твердых растворов и обнаруживает смещение давлений фазовых переходов при циклировании давлений.

Диарсенид кадмия, используемый как основа для создания описываемого твердого раствора, имеет электронную проводимость. Качественно барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ аналогична таковой для диарсенида кадмия. Указанный твердый раствор имеет электронную проводимость и не меняет знака термоЭДС во всем диапазоне давлений, однако, при давлениях выше 32 ГПа имеет значения термоЭДС близкие к нулю. По абсолютным значениям термоЭДС практически не отличается от значений термоЭДС исходного диарсенида кадмия.

При давлениях выше 32 ГПа термоЭДС резко падает и до 50 ГПа имеет значения близкие к нулю. Вероятно, такое явление связано с увеличением концентрации неосновных носителей заряда.

Для твердого раствора, содержащего 5% цинка, при увеличении давления на обоих циклах термоЭДС сохраняет отрицательные значения (рисунок 8). 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.

Анализы результатов по твердым растворам на базе диарсенида кадмия представлены в виде диаграмм на рисунках 9 и 10. 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.

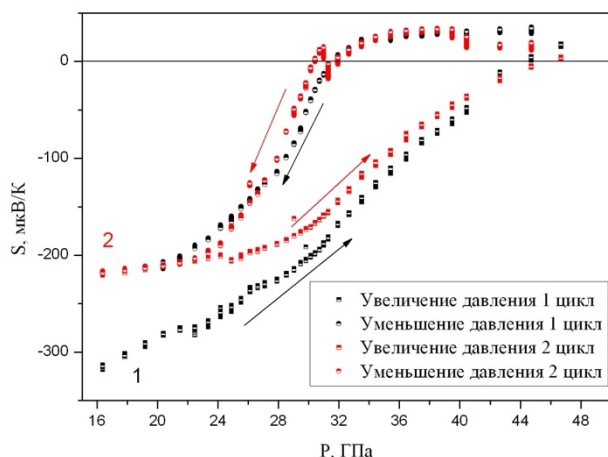


Рисунок 8– Барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$, два цикла нагружения

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 $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ приведена на рисунке 9. 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, так как лежал за пределами исследуемого диапазона давлений.

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.

Второй вариант более вероятен, так как добавление цинка, имеющего ионный радиус меньше, чем кадмий, должно приводить к смещению фазовых переходов в область более высоких давлений. Переход, регистрируемый при 4 ГПа, ранее не был обнаружен в твердых растворах до достижимых в эксперименте 9 ГПа.

Исходя из данных по временам релаксации электросопротивления и магнетосопротивления, можно сделать вывод, что при циклировании давления на повторных прикладываниях давлений частично регистрируется упомянутый фазовый переход при 16 -18 ГПа.

Единственный метод, который не показал структурных изменений при давлениях 44-48 ГПа – это термоЭДС.

Увеличение концентрации цинка до 5% приводит к дальнейшей стабилизации структуры твердого раствора. Этот вывод можно сделать по

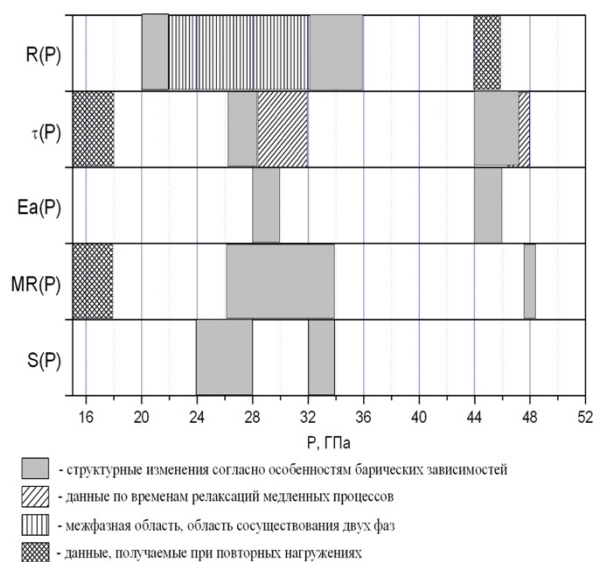


Рисунок 9 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет – τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ –энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС;

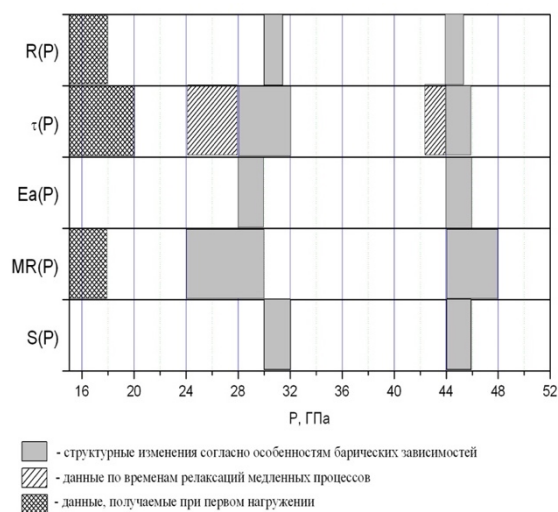


Рисунок 10 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет – τ_1 , штриховка – τ_2), $E_a(P)$ –энергии активации проводимости, $MR(P)$ – магнитосопротивления, $S(P)$ – термоЭДС;

3% качественный вид зависимости электросопротивления от давления не

данным для соединения $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$, приведенным на итоговой диаграмме на рисунке 10.

Граница фазового перехода (28-30 ГПа) не меняет своего положения относительно трехпроцентного раствора. Фазовый переход при 44 ГПа ограничен более строгими границами давлений имеет малый разброс между различными методами регистрации и подтвержден всеми используемыми методами.

Фазовый переход, относящегося к низким давлениям, частично регистрируется только при первых нагружениях. Циклирование давления смещает этот переход за пределы аппаратной границы равной 16 ГПа.

В системе твердых растворов на базе диарсенида цинка 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.

При концентрации кадмия

отличается от исходного соединения. Выделяются три области изменения, соответствующие 24, 36 и 44 ГПа. На втором цикле прикладывания давлений все особенности сохраняются, что говорит об обратимом характере переходов.

Увеличение концентрации кадмия до 5% приводит к более видимым изменениям в электросопротивлении. 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.

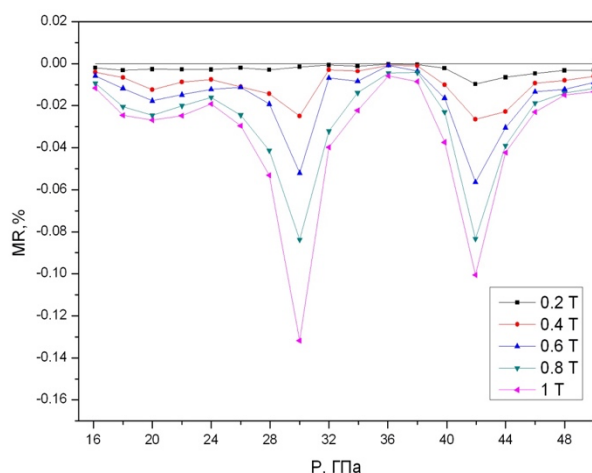


Рисунок 81 — Барическая зависимость магнитосопротивления $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{As}_2$ при первом давлении.

Для пятипроцентного раствора фазовый переход, наблюдаемый при 22-24 ГПа в соединениях ZnAs_2 и $\text{Zn}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{As}_2$, смещается в область более низких давлений, ниже 16 ГПа, и становится недоступным для наблюдения в текущих условиях эксперимента. Второй фазовый переход в соединении $\text{Zn}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{As}_2$ 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.

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. Положение максимумов времен релаксации соответствует давлениям, определенным из барических зависимостей электросопротивления.

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.

Величина энергии активации трехпроцентного раствора с ростом давления снижается с 0,9 до 0,3 эВ. Пятипроцентный раствор демонстрирует более низкие значения энергии активации. Значения меняются от 0,4 эВ до 0,05 эВ. Это связано с тем, что атомы кадмия добавляют дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне диарсенида цинка. Металлизации образцов под высоким давлением не обнаружено.

Магнитосопротивление трехпроцентного раствора отрицательно 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.

Увеличение процентного содержания кадмия в твердом растворе до пяти процентов приводит к смещению пиков магнитосопротивления в сторону увеличения давления (рисунок 11).

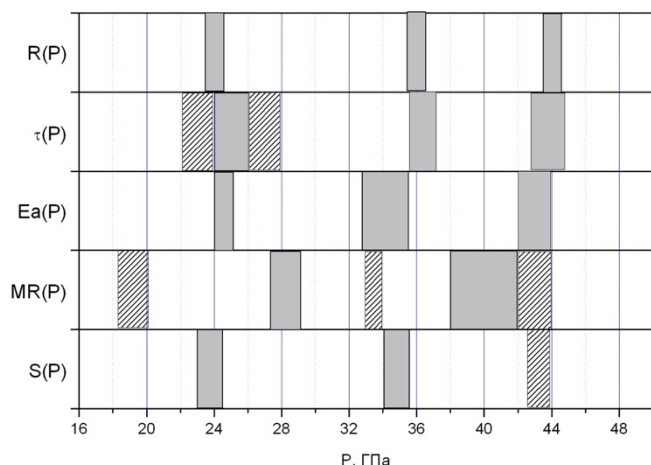


Рисунок 110 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $Zn_{0.97}Cd_{0.03}As_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет – τ_1 , штриховка – τ_2). $E_a(P)$ –энергии активации проводимости.

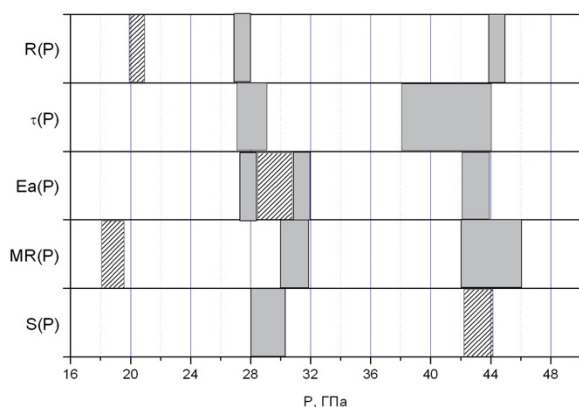


Рисунок 110 – сравнение данных, полученных различными методами для соединения $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$; представлены барические зависимости: $R(P)$ –электросопротивления, $\tau(P)$ – времени релаксации электросопротивления (сплошной цвет – τ_1 ,

По барической зависимости магнитосопротивления для твердого раствора $Zn_{0.95}Cd_{0.05}As_2$ можно выделить два характерных давления 30 и 42 ГПа.

Исходный диарсенид цинка имеет дырочный тип проводимости и величину термоЭДС порядка 1 мВ/К. Твердые растворы на базе диарсенида цинка имеют дырочную проводимость во всем исследуемом диапазоне давлений. С ростом процентного содержания кадмия снижается стабильности структуры раствора.

Совокупный анализ результатов для твердых растворов на базе диарсенида цинка представлен на диаграммах 12 и 13. На них приведены области давлений, в которых наблюдаются различные особенности в измеряемых величинах.

Внедрение атомов кадмия при концентрации 3% привело к стабилизации структуры при высоких давлениях и сужению области сосуществования двух фаз (рисунок 12).

Добавление пяти процентов атомов кадмия приводит к более видимым последствиям. По

представленным результатам (рисунок 13) 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.

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 14. На ней обозначены усредненные давления переходов, полученные для каждого соединения в ходе всех экспериментов.

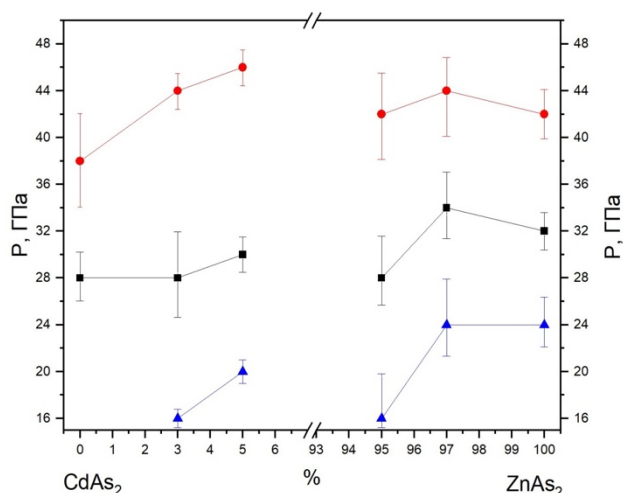


Рисунок 11 – изменение давлений фазовых переходов для фазовой диаграммы системы CdAs_2 - ZnAs_2 в зависимости

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. 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. Это согласуется с предположениями, сделанными ранее. Снижение давлений переходов достигает 8 ГПа. Фазовые переходы становятся более протяженными и имеют менее выраженные границы.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы

- 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, что и в чистом диарсениде кадмия. Все изменения электрических характеристик воспроизводятся при увеличении и снижении давления.
- 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 изменения электрических характеристик воспроизводятся при увеличении и снижении давления.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

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

1. Барические и температурные зависимости в $p\text{-ZnAs}_2$ при высоком давлении / А.Ю. Моллаев, С. Ф. Маренкин, А. Г. Алибеков, А. В. Тебеньков [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 3. – С. 402–405.
2. Барическая зависимость электросопротивления CdAs_2 / Л.А. Сайпулаева, А.В. Тебеньков, М.М. Гаджиалиев, Т.Н. Эфендиева [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2021. – Т. 31, № 1. – С. 58–62.
3. Чубарешко, Е.С. Влияние высоких давлений на транспортные свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия / Е.С. Чубарешко, А. В.

Тебеньков // физическое образование в ВУЗах. – 2018. – Т. 24, № 1. – С. 116–118.

4. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа / А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Т. 1. – С. 102–105.
5. In situ electrical conductivity and Raman study of C_{60} tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / M. Mases, Shujie You, Samuel T. Weir, A.V. Tebenkov [et al.] // Phys. status solidi. – 2010. – Vol. 247, № 11–12. – P. 3068–3071.
6. Термoeлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2 при высоком давлении / Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин [и др.] // Физика твердого тела. Ioffe Institute Russian Academy of Sciences, – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 490–494.
7. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Т. 1. – С. 54–56.

Другие публикации:

8. Тебеньков, А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях / А.В. Тебеньков, Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин, А.Ю. Моллаев // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Махачкала, – 2010. – С. 475–476.
9. Тебеньков, А.В. Влияние поперечного магнитного поля на электросопротивление CdAs_2 и ZnAs_2 при высоких давлениях / А.В. Тебеньков, Р.Р. Мирзагалямов, А.Н. Бабушкин // Тезисы 11-й Международной конференции «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, – 2010. – С. 72.
10. Mases, M. In-situ electrical conductivity and Raman study of C_{60} tetragonal polymer at high pressures up to 30 GPa / M. Mases, A. N. Babushkin, Y. Volkova, A.V. Tebenkov // Book of abstracts of the 48th EHPRG International. Uppsala, Sweden, – 2010. – P. 119.
11. Tebenkov, A.V. Phase transits in Silicon from 16 GPa up to 50 GPa / A.V. Tebenkov, E. Chubareshko // 54th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology. Bayreuth, Germany, – 2016. – P. 80.
12. Чубарешко, Е.С. Электрические свойства твердых растворов на основе диарсенида кадмия при высоких давлениях / Е.С. Чубарешко, А. В.

- Тебеньков, Е.А. Вершинина, А. Н. Бабушкин // Двадцать третья всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-23. Екатеринбург, – 2017. – С. 135–136.
13. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / А. В. Тебеньков // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – С. 168–169.
 14. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа / А. В. Тебеньков // Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа, – 2020. – С. 168–169.
 15. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / А. В. Тебеньков // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия – 2020. – С. 293–295.
 16. Тебеньков, А.В. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs_2 при давлениях до 50 ГПа / А. В. Тебеньков // Труды Первого Междисциплинарного Научного конгресса “Фазовые переходы и новые материалы.” Нальчик, Россия – 2020. – С. 296–298.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маренкин, С.Ф. Система $\text{ZnAs}_2\text{--CdAs}_2$ / С.Ф. Маренкин, И. С. Ковалева, М. Сайдуллаева // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 5. – С. 837–838.
2. Лаптев, А.И. Распределение металлической фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах «карбонадо» / А.И. Лаптев, А. А. Ермолаев, А. В. Ножкина // Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы. – 2013. – Т. 1. – С. 42–46.
3. Фазовые превращения в полупроводниках АП BV при высоком давлении / А.Ю. Моллаев, Л. А. Сайпулаева, А. Г. Алибеков, С. Ф. Маренкин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 6. – С. 730–734.
4. Weszka, J. Raman Scattering in ZnAs_2 Monoclinic Crystals / J. Weszka, M. Balkanski, M. Jouanne, D. I. Pishchikov et al. // Phys. Status Solidi. – 1992. – Vol. 171, № 1. – P. 275–281.