

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ $\text{CuInAsSe}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**Н.В. Мельникова, Я.Ю. Волкова, В.А. Игнатьев**

*Уральский федеральный университет, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, Российская Федерация,  
E-mail: [nvm.melnikova@gmail.com](mailto:nvm.melnikova@gmail.com)*

## STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN SEMICONDUCTOR $\text{CuInAsSe}_3$ UNDER HIGH PRESSURES

**N.V. Melnikova, Ya.Yu. Volkova, V.A. Ignat'yev**

*Ural Federal University, Institute of Natural Science,  
51 Lenina ave., Ekaterinburg, Russian Federation,  
E-mail: [nvm.melnikova@gmail.com](mailto:nvm.melnikova@gmail.com)*

В работе представлены результаты исследования влияния высоких давлений на кристаллическую структуру тетрагонального полупроводникового соединения  $\text{CuInAsSe}_3$ . Кристаллическая структура материала при увеличении давления до 60 ГПа исследована с применением комбинационного рассеяния света и с использованием рентгеновского синхротронного излучения. Установлено наличие двух структурных фазовых переходов.

The results of study of the high-pressure effect on the crystal structure of the tetragonal semiconductor  $\text{CuInAsSe}_3$  are presented in the work. The crystal structure of the material with increasing pressure up to 60 GPa has been investigated using Raman scattering and X-ray synchrotron radiation. Two structural phase transitions have been detected.

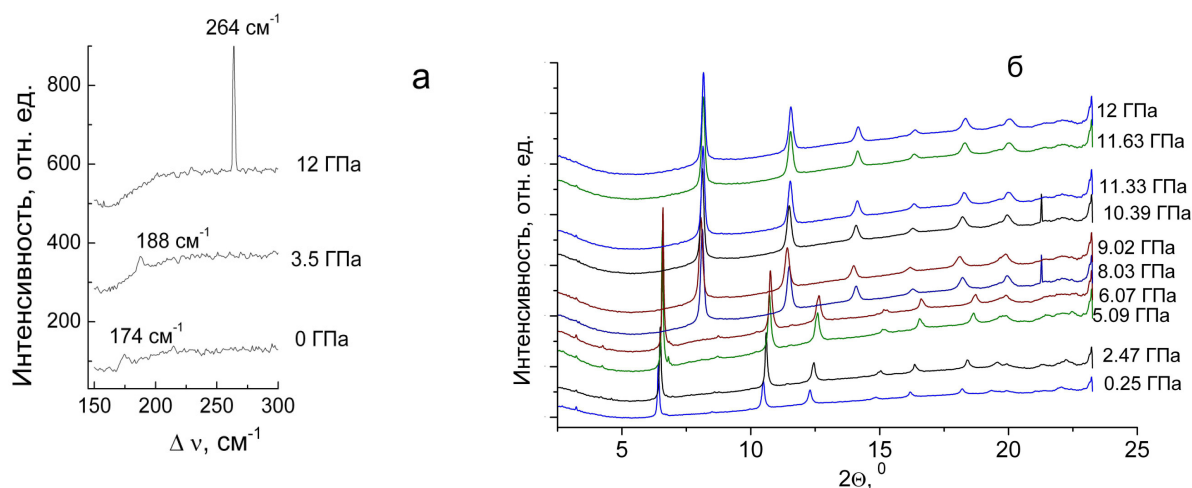
Многокомпонентные кристаллические халькогениды, такие как  $\text{CuInCh}_2$ ,  $(\text{ACh})_{1-x}(\text{CuBCh}_2)_x$ , Ch – халькоген, А – Ge, In; В – As, Sb, проявляют сочетание интересных электрических, механических, оптических, магнитных и др. физических свойств, таких как ионную проводимость и сегнетоэлектричество, высокую фоточувствительность и термоэлектрические эффекты [1-5] и др. Материалы на основе халькогенидов индия и меди находят применение в фотонике [6]. Некоторые полупроводники из систем Cu-In-Se и Cu-In-As-Se при низких температурах и при высоких давлениях обладают отрицательным магнитосопротивлением [7-9], причины возникновения которого в настоящее время не достаточно изучены. В халькогенидах из указанных систем наблюдаются температурные и барические фазовые переходы [10-12]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высоких давлений на кристаллическую структуру тетрагонального полупроводникового соединения  $(\text{InSe})_{0.5}(\text{CuAsSe}_2)_{0.5}$  (или в другой форме записи  $\text{CuInAsSe}_3$ ), относящегося к вышеуказанной группе материалов. Кристаллическая структура материала при увеличении давления исследована с применением комбинационного рассеяния света и с использованием рентгеновского синхротронного излучения. Измерения рамановских спектров при фиксированных давлениях из области 3-60 ГПа проведено с помощью спектрометра LabRam с использованием He-Ne-лазера (длина волны возбуждения 633 нм). Измерения рентгеновских дифрактограмм при давлениях от атмосферного до 60 ГПа проведены с использованием синхротронного излучения (ESRF), длина волны монохроматического пучка составляла 0.03738 нм. Объемный образец находился в условиях гидростатического сжатия в камере высокого давления, представляющей собой ячейку с алмазными наковальнями, где в качестве среды, передающей давление, выступал гелий.

Соединение  $\text{CuInAsSe}_3$  (или  $(\text{InSe})_{0.5}(\text{CuAsSe}_2)_{0.5}$ ), так же, как и материалы  $(\text{InS})_{0.5}(\text{CuAsS}_2)_{0.5}$  и  $(\text{InS})_{0.5}(\text{CuSbS}_2)_{0.5}$ , при атмосферном давлении кристаллизуется в тетрагональной сингонии. На дифрактограмме  $\text{CuInAsSe}_3$  присутствует серия линий структуры

халькопирита. Наблюдается преимущественная ориентация в направлении  $\langle 112 \rangle$ . Параметры ячейки  $a=0.57967$  нм;  $c=1.15471$  нм [4].

На рис. 1 а представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС)  $\text{CuInAsSe}_3$ . При увеличении давления до 12 ГПа мода, соответствующая  $A_1$ -колебательной моде в структуре халькопирита в зернах, сначала смещается от  $174 \text{ см}^{-1}$  в область более высоких значений, затем она исчезает, и появление моды  $264 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать об искажении халькопиритной структуры. Мода  $264 \text{ см}^{-1}$  относится к колебательной моде атомов в связи Cu-Se в новой кристаллической фазе [13], аналогично тому, как это наблюдали для связей Cu-S в материалах  $\text{AgCuGaS}_2$  [14]. При дальнейшем повышении давления эта линия становится слабее, смещаясь в сторону больших значений рамановского сдвига, и при давлениях выше 32 ГПа полностью меняется вид спектра. Качественное изменение вида спектров КРС при давлениях от 6 ГПа до 8 ГПа и от 32 ГПа до 38 ГПа может свидетельствовать о существовании переходов от халькопиритной структуры к структуре, предположительно, типа NaCl, и далее от нее к орторомбической, аналогично переходам в халькопиритных  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$  [10-13]. Эти выводы согласуются с результатами исследований с использованием рентгеновского синхротронного излучения. При увеличении давления, начиная приблизительно с 8 ГПа, зарегистрировано изменение вида дифрактограмм (рис. 1 б). В интервале давлений 6-8 ГПа происходит переход от кристаллической структуры типа халькопирита к кубической, предположительно структуре типа NaCl. При дальнейшем повышении гидростатического давления, начиная примерно с 32-33 ГПа, регистрируется еще одно изменение вида дифрактограмм: основные рентгеновские рефлексы, наблюдавшиеся при давлениях от  $\sim 8$  ГПа до  $\sim 32$  ГПа, раздваиваются, такая картина наблюдается вплоть до 60 ГПа. Изменение вида дифрактограмм в интервале давлений 32-38 ГПа соответствует второму структурному переходу: от кристаллической структуры типа NaCl к орторомбической, согласуясь с классической схемой поведения халькопиритной структуры при высоких давлениях [10].

В ряде работ, например в [5, 9], было показано, что заметные изменения в поведении магнитосопротивления, импеданса, тангенса угла потерь, времени релаксации электросопротивления и др. электрических параметров  $\text{CuInAsSe}_3$ , происходит в интервале давлений 32 ГПа -38 ГПа. Особенности в поведении электрических свойств проявляются в тех же самых областях давлений, в которых спектры КРС и дифрактограммы испытывают изменения, что подтверждает справедливость высказанных ранее предположений об изменении кристаллической и электронной структур материала в этой барической области.



**Рис. 1** - Спектры КРС (а) и рентгенограммы (б)  $\text{CuInAsSe}_3$  при указанных давлениях из барической области 0-12 ГПа (длина волны синхротронного рентгеновского излучения 0.03738 нм)

Таким образом, исследования влияния давлений до 60 ГПа на кристаллическую структуру полупроводникового соединения  $\text{CuInAsSe}_3$ , проведенные с применением комбинационного рассеяния света и с использованием рентгеновского синхротронного излучения, позволили установить наличие двух структурных фазовых переходов, характерных для халькогенидных материалов со структурой халькопирита. Вид спектров КРС и дифрактограмм  $\text{CuInAsSe}_3$  изменяется в интервале давлений 6-8 ГПа, а также в области

давлений 32-38 ГПа. Ранее выявленные интервалы давлений, где наблюдаются особенности в поведении электрических свойств, коррелируют с барическими областями обнаруженных структурных переходов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857-а. Авторы выражают благодарность профессору Л.С. Дубровинскому (университет г. Байройта, Германия) и Европейскому Центру Синхротронного Излучения (Франция) за возможность проведения измерений.

#### Список использованных источников:

1. Kumar V., Tripathy S.K., Vijeta Jha. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. 192105.
2. Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L., Melnikova N.V., Zloказov V.B., Kobelev L.Ya., Perfilyev M.V. // Solid State Ionics. 1999. V. 124. P.255-261.
3. Сайтулаева Л.А., Габибов Ф.С., Мельникова Н.В., Алибеков А.Г., Хейфец О.Л., Бабушкин А.Н., Курочка К.В. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 1044-1051.
4. Габибов Ф.С., Зобов Е.М., Сайтулаева Л.А., Алибеков А.Г., Мельникова Н.В., Хейфец О.Л. // Физика твердого тела. 2015. Т.57, №6. С. 1172-1176.
5. Мельникова Н.В., Сайтулаева Л.А., Хохлачев П.П., Моллаев А.Ю., Алибеков А.Г., Курочка К.В., Хейфец О.Л., Бабушкин А.Н. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 10. С. 1972-1976.
6. Ключко Н.П., Хрипунов Г.С., Волкова Н.Д., Копач В.Р., Момотенко А.В., Любов В.Н. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 4. С. 539-548.
7. Essaleh L., Wasim S.M. // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 2491–2494.
8. Мельникова Н.В., Тебеньков А.В., Суханова Г.В., Устинова И.С., Бабушкин А.Н. // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78, № 4. С.447-451.
9. Melnikova N.V., Kurochka K.V., Zaikova V.E., Tebenkov A.V., Babushkin A.N. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. 012098. P.1-6.
10. Manjón F.J., Errandonea D. // PSS (B). 2009. V. 246, No. 1, P. 9-31.
11. Tinoco T., Polian A., Gómez D., Itie J.P. // Physica Status Solidi (B). 1996. V. 198. № 1. P. 433-438.
12. Bovornratanaraks T., Saengsuwan V., Yoodee K., McMahon, Hejny, Ruffolo D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. 355801.
13. Park J.H., Yang I.S., Cho H.Y. // Appl. Phys. 1994. A 58. P. 125-128.
14. Choi I-H., Yu P.Y. Physica Status Solidi (B). 2001. V. 223. No. 1. P. 313-317.