

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА БАЗЕ $CdAs_2$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 ГПа

А.В. Тебеньков

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина
Институт естественных наук и математики
620002, Екатеринбург, Россия
E-mail: av.tebenkov@urfu.ru*

PHASE TRANSITIONS IN SOLID SOLUTIONS BASED ON $CdAs_2$ AT PRESSURES UP TO 50 GPa

A.V. Teben'kov

*Ural Federal University n.a. B.N. Yeltsin, Institute of Natural Sciences and Mathematics,
Yekaterinburg, 620002 Russia
E-mail: av.tebenkov@urfu.ru*

Показано, что в твердых растворах системы $Cd_{1-x}Zn_xAs_2$ на базе диарсенида кадмия при увеличении концентрации цинка происходит смещение давлений фазовых переходов в область более высоких давлений. Данные эксперимента подтверждают увеличение стабильности кристаллической решетки растворов по сравнению с исходным диарсенидом кадмия.

It is shown that in solid solutions of the $Cd_{1-x}Zn_xAs_2$ system based on cadmium diarsenide, with an increase in the zinc concentration, the phase transition pressures are shifted to higher pressures. The experimental data confirm an increase in the stability of the crystal lattice of solutions in comparison with the initial cadmium diarsenide.

Система $CdAs_2 - ZnAs_2$ представляет собой твердый раствор с ограниченной взаимной растворимостью до 6% молярных. В качестве объектов исследования были выбраны два состава $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ и $Cd_{0.95}Zn_{0.05}As_2$. С увеличением количества атомов цинка параметры кристаллической решетки раствора уменьшаются по сравнению с исходным диарсенидом кадмия [1].

Ранее уже проводились исследования электрических свойств указанной системы при высоких давлениях [2,3], 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.

Для исследований использовали камеру высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость», особенности применения которой описаны, например, в [4]. Фазовые переходы фиксировались косвенным методом по совокупности изменений электрических характеристик, таких как электропроводность, энергия активации проводимости, термоЭДС, поперечное магнитосопротивление. На рисунке 1а показан график зависимости электросопротивления $Cd_{0.97}Zn_{0.03}As_2$ от давления. На нем, аналогично чистому диарсениду цинка, можно выделить три области давлений с потенциально барически стабильной структурой. Но границы этих областей, вопреки ожидаемому упрочнению структуры, смещаются в область более низких давлений. Смещение составляет около 4 ГПа. В остальном твердый раствор с 3% цинка демонстрирует качественно очень похожее поведение в

сравнении с исходным соединением. Все изменения обратимы и повторяются при повторной нагрузке.

Барическая зависимость для твердого раствора $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ показана на рисунке 1б. Аналогично предыдущим случаям наблюдается полная обратимость и сохранение закономерностей при повторных нагружениях. Давления потенциальных фазовых переходов смещаются в данном случае уже в область более высоких давлений. Смещение составляет порядка 10 ГПа.

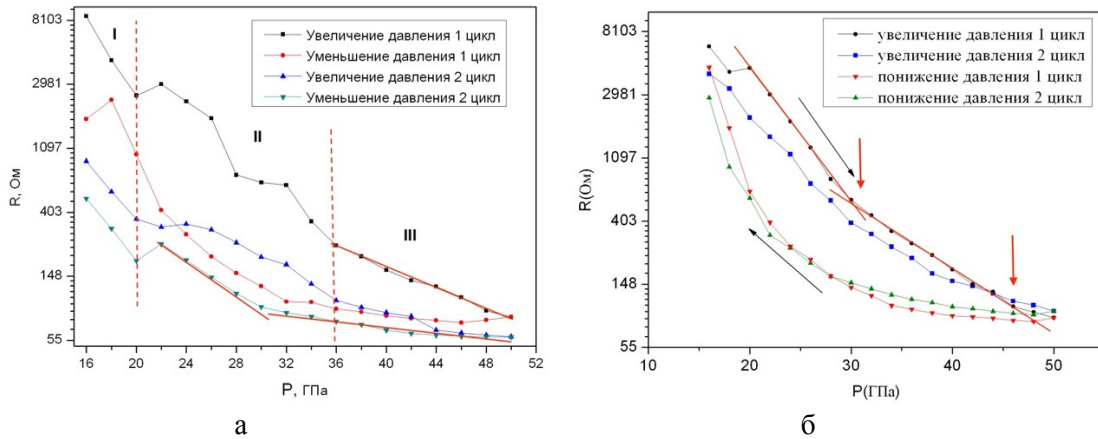


Рис. 1 - Зависимость электросопротивления твердых растворов $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ (б) от давления

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 и смещению переходов в область высоких давлений.

Исходный диарсенид кадмия имеет электронную проводимость. Качественно барическая зависимость термоЭДС $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ (рисунок 2а) 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.

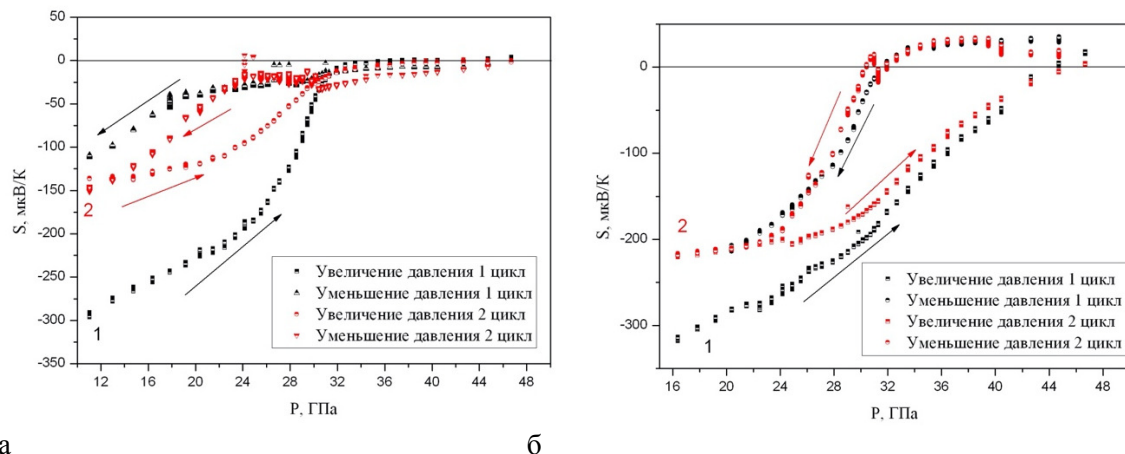


Рис. 2 - Зависимость термоЭДС твердых растворов $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ (а) и $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{As}_2$ (б) от давления

На первом цикле увеличения давления (рисунок 2а) 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. 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 2б. При увеличении давления, на обоих циклах, термоЭДС сохраняет отрицательные значения. Однако, при сбросе давления, термоЭДС имеет положительный знак от 50 до 32 ГПа. Давление, при котором значение термоЭДС приближаются к нулю для пятипроцентного раствора, увеличивается до 44 ГПа. Кроме консолидации исходной структуры, добавление цинка вносит, очевидно, дополнительные донорные уровни.

На рисунке 3 представлены совокупные данные о давлениях фазовых переходов. Значение давления давлений переходов получены из средних значений по различным методам (электропроводность, энергия активации проводимости, термоЭДС, поперечное магнитосопротивление).

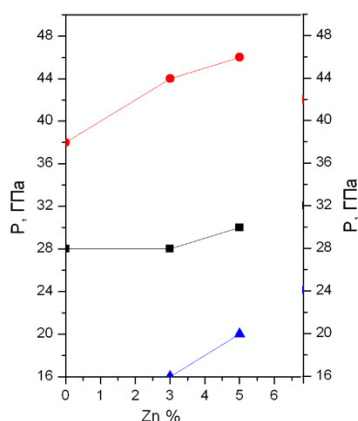


Рис. 3 - Сводные данные о давлениях фазовых переходов в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xAs_2$

Из рисунка 3 видно, что увеличение концентрации цинка в твердом растворе ведет к увеличению давлений фазовых переходов, что подтверждает предположения об упрочнении и стабилизации исходной структуры диарсенида кадмия. Кроме того, твердые растворы демонстрируют более узкие области сосуществования двух фаз.

Список использованных источников:

1. *Marenkin S.F., Morozova V.A., Koshelev O.G.* Inorg. Mater. 2010 Vol. 46, № 9. P. 1001–1006
2. *Mollaev A.Y. et al.* Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54, № 1. P. 121–124.
3. *Mollaev A.Y. et al.* Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2003. Vol. 39, № 8. P. 780–782.
4. *Tikhomirova G. V. et al.* Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. Vol. 76, № 3. P. 342–344.