



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 109-114
№24
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ТИПА $A^{IV}B^V$.

МОЛЛАЕВ А.Ю.¹, АРСЛАНОВ Р.К.¹, САЙПУЛАЕВА Л.А.¹, ГАБИБОВ С.Ф.¹,
ДЖАМАМЕДОВ Р.Г.¹, МАРЕНКИН С.Ф.², ВАРНАВСКИЙ С.А.²

¹ *Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия*

На монокристаллических образцах n-CdAs₂ ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] и [100] и p-CdSb ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] и [010] в области комнатных температур при высоком гидростатическом давлении до 9 ГПа, при подъеме и сбросе давления измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H . На барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ обнаружены структурные фазовые переходы, определены характеристические точки и параметры фазового превращения, и рассчитано изменение фазового состава с давлением. Методом Лауэ проведена проверка образцов p-CdSb разной ориентации на монокристалличность до, и после приложения давления.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вновь возрос интерес к исследованию фазовых переходов при высоких давлениях, что связано с расширением экспериментальных возможностей техники высоких давлений и компьютеризацией эксперимента, позволяющих проводить исследования фазовых превращений на более высоком качественном уровне.

Полупроводники группы $A^{IV}B^V$, к которым относятся диарсениды кадмия и антимонид кадмия, кристаллизуются в тетрагональной и ромбической сингонии соответственно. Особенностью структуры соединения CdAs₂ является наличие, наряду со связями M-As, связей между атомами As, которые образуют зигзагообразные структуры, вытянутые вдоль оси C, что обуславливает значительную анизотропию электрических свойств [1], и известно так же, что кристаллизуется p-CdSb в орторомбической структуре, что приводит к анизотропии механических и электрических свойств.

В целях определения влияния кристаллографической ориентации образцов на положение фазового перехода и характеристических

точек и параметров на шкале давлений в монокристаллах n-CdAs₂ и p-CdSb, были одновременно измерены коэффициент Холла R_H и удельное электросопротивление ρ .

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Для выполнения поставленной задачи была использована методика измерений кинетических коэффициентов при гидростатических давлениях $P \leq 9$ ГПа [2], которая была усовершенствована так, чтобы проводить одновременные измерения нескольких кинетических коэффициентов.

Установка для измерений представляла собой аппарат высокого давления типа «тороид». В целях одновременного измерения удельного электросопротивления и эффекта Холла использовался многовитковый соленоид [3], позволявший получать магнитное поле напряженностью $H \leq 5$ кЭ (рис.1).

В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула с объемом ≈ 80 мм³, которая имела 12 электровыводов. Это позволяло измерять удельное электросопротивление, эффект Холла и

контролировать давление при компрессии и декомпрессии. Манганиновый манометр был отградуирован по реперным точкам (Vi, T1, и т.д.).

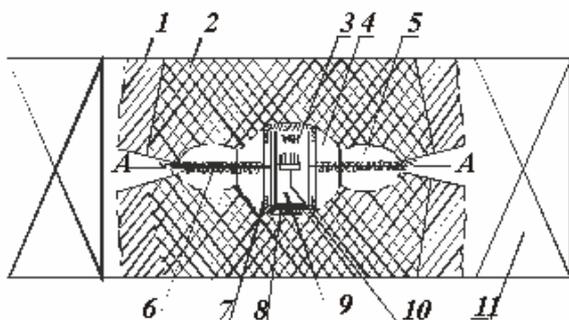


Рис.1 Устройство для получения барических зависимостей параметров твердых тел при гидростатических давлениях до 10 ГПа: 1-кольцо поддержки, 2-вставка из ВК-6, 3-манганиновый датчик давления, 4-катленитовая вставка, 5-катленитовое кольцо, 6-электроводы, 7-тефлоновая ампула, 8-медная крышка, 9-образец, 10-соленоид.

Образцы для измерений изготавливались в виде параллелепипеда размерами 2.8x0.7x0.5мм. В качестве среды, передающей давление была использована смесь метанол-этанол (4:1), гидростатичная до 10 ГПа [4]. Контакты для измерения электрических свойств изготавливали пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерения электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышало ±3%, 3.5% и 3%, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.

Были исследованы две группы образцов n-CdAs₂ (рис.2), которые были ориентированы по кристаллографическим направлениям [001] и [100].

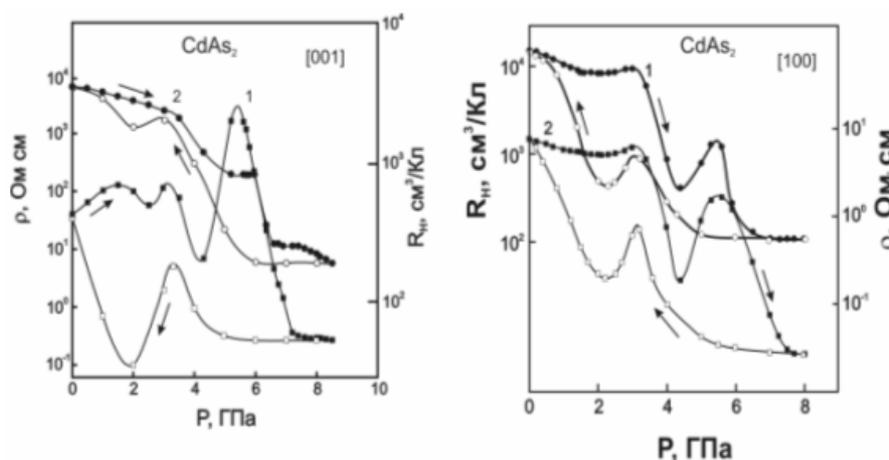


Рис.2 Зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла от давления для образца n-CdAs₂ в направлении [001], [100] (черные точки-повышение давления, светлые-снижение).

Из рис.4 видно, что удельное электросопротивление образца №1 сначала слабо растет, до давлений P~1.0 ГПа и затем практически

В исследованных образцах n-CdAs₂ при P=5.5 ГПа на барических зависимостях ρ(P) и коэффициента Холла R_H(P) наблюдался структурный фазовый переход. На основе значений концентрации и подвижностей начала и конца фазового перехода можно сделать вывод, что в n-CdAs₂ имеет место переход полупроводник – полупроводник. На образцах n-CdAs₂, ориентированные по [100] на ρ(P) и R_H(P) обнаружен еще один максимум при P=3 ГПа. Для [001] направления обнаружены еще два максимума – P=1.8, 3 ГПа. Максимумы при P=1.8 ГПа и P=3 ГПа вероятно связаны с особенностями зонной структуры CdAs₂, так как известно, что в запрещенной зоне диарсенида кадмия имеется один мелкий и два глубоких донорных уровня.

$$\begin{aligned} Cd_i &= Cd_i^+ + e, & \epsilon_{1C} &\leq 0.02eV \\ Cd_i &= Cd_i^{++} + e, & \epsilon_{3C} &\approx 0.42eV \\ V_{As} &= V_{As}^+ + e, & \epsilon_{2C} &\approx 0.26eV \end{aligned} \quad (1)$$

Ранее исследования образцов p-CdSb проводились в области фазового превращения при гидростатических давлениях методами измерения электросопротивления и ДТА. Измерение электросопротивления проводилось при квазигидростатике при подъеме давления [5-8].

На рисунках представлены барические зависимости удельного электросопротивления ρ(P) и коэффициента Холла R_H(P) в области фазового превращения на монокристаллах p-CdSb ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] (образец №1) и [010] (образец №2) в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления.

$\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. В области насыщения удельная электропроводность $\sigma=86 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Изменение удельного сопротивления при сбросе давления происходит со значительным гистерезисом. При сбросе давления на гистерезисной кривой удельного электросопротивления при $P\approx 2.0 \text{ GPa}$ также наблюдался фазовый переход. Можно предположить, что гистерезис обусловлен существованием метастабильных состояний образующихся при структурном фазовом переходе.

Барическая зависимость коэффициента Холла $R_H(P)$ до давлений $P\approx 1.0 \text{ GPa}$, слабо возрастает также в диапазоне давлений $P=1-3.8 \text{ GPa}$ практически не меняется с ростом сопротивления и при $P>3.8 \text{ GPa}$ резко падает почти на 2 порядка.

При сбросе давления зависимость $R_H(P)$ также испытывает гистерезис и при $P=2.1 \text{ GPa}$ на кривой $R_H(P)$ наблюдается фазовый переход.

Таким образом, мы можем утверждать, что в образце №1 p-CdSb ориентированном по направлению [001] на зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при подъеме и сбросе давления наблюдается фазовый переход.

В образце №2 сценарий фазового перехода несколько иной. Барическая зависимость удельного электросопротивления до $P=3.5 \text{ GPa}$ практически не меняется, а при $P=3.5 \text{ GPa}$ начинается фазовый переход, удельное электросопротивление падает более чем на 2 порядка и при $P=6.5 \text{ GPa}$ выходит на насыщение. В области насыщения удельная электропроводность $\sigma=370 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Фазовый переход наблюдается и при сбросе давления при $P\approx 2 \text{ GPa}$.

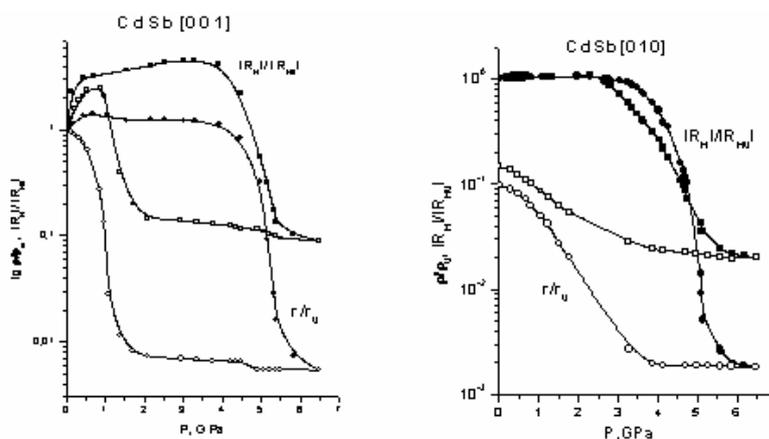


Рис.3. Барические зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления и коэффициента Холла для p-CdSb ориентированному по направлениям [001] и [010] (черные точки – подъем давления, светлые – сброс).

Коэффициент Холла до давлений $P=2.8 \text{ GPa}$ меняется слабо, при $P>2.8 \text{ GPa}$, коэффициент Холла резко падает более чем на 1 порядок. Существенное отличие зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца №2 заключается в том, что значения ρ и R_H при атмосферном давлении и после снятия давления в отличие от образца №1 не совпадают.

Характеристические параметры исследованных образцов n-CdAs₂ и p-CdSb приведены в таблице 1.

С целью определения влияния гидростатического давления на кристаллическую структуру образцов, в ИФТТ РАН В.Ф.Дегтяревой и И.К. Бдикиным были проведены рентгеноструктурные исследования CdSb методом Лауэ (проверка на монокристалличность).

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучения. Были получены кривые качания на рефлексах близких к нормали широкой грани.

Полуширина кривой качания для исходного образца равна 0.12° , что близко к аппаратному разрешению использованной схемы дифрактометра. Таким образом, исходный образец дает хорошую лауэграмму-хороший монокристалл.

Таблица №1 Характеристические параметры исследованных образцов.

№	Образцы	ρ , Ом см	R , см ³ /Кл	Ориентация
1	n-CdAs ₂	11.2	16892	[100]
2	n-CdAs ₂	8.6	21750	[100]
3	n-CdAs ₂	7.4	15037	[100]
4	n-CdAs ₂	27	5840	[001]
5	n-CdAs ₂	40	3289	[001]
6	n-CdAs ₂	40	3500	[001]
7	p-CdSb	2.15	27.2	[001]
8	p-CdSb	1.5	92.4	[010]

Деформированный образец №1, ориентированный по направлению [001] дает на лауэграмме сплошные кольца с сильными максимумами - поликристалл с текстурой.

Образец №2 CdSb[010]-после деформации дает лауэграмму с рефлексами, разбитыми на блоки. По видимому образец после давления представляет собой блочный монокристалл. Для деформированного образца №2 кривая качания состоит из множества отдельных пиков, соответствующих отражению от отдельных блоков. Относительная разориентация этих блоков может быть определена по рисунку и равна приблизительно $1-1.5^\circ$. Это указывает на существенное ухудшение качества образца. В то же время полного разупорядочения не произошло. Кроме того, можно отметить, что отдельные блоки имеют ширину меньше или сравнимую с шириной исходного образца. Это указывает, что размеры образовавшихся блоков $0.1\mu\text{m}$. Таким образом, можно сделать вывод, что после обработки давлением монокристалл CdSb сохранив общую (изначальную) ориентацию кристаллографических направлений, разбивается на блоки с разориентацией $1-1.5^\circ$.

Образец №2 удельное электросопротивление и коэффициент Холла после приложения давления изменил свои первоначальные значения, так как стал блочным сохранив свою первоначальную ориентацию (разупорядочение $1-1.5^\circ$). Кривые $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления не вернулись в начальную точку отсчета, величины значений $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при атмосферном давлении и полученные после снятия давления отличаются почти на порядок.

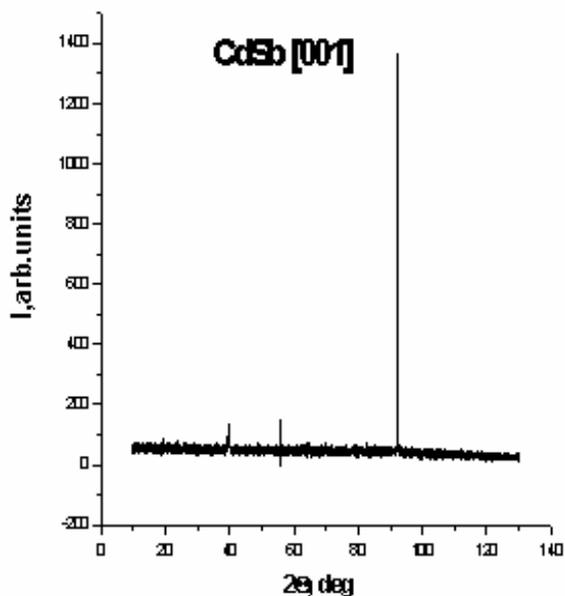


Рис.5. Дифракционный спектр p-CdSb (направление [001].)

По экспериментальным значениям начала P_b и конца фазового перехода P_c , при подъеме и сбросе давления P'_b, P'_c согласно представлениям изложенным в работах [9-11], методологии предложенной в работе [10] рассчитаны некоторые характеристические точки

и параметры фазового превращения при высоком давлении:

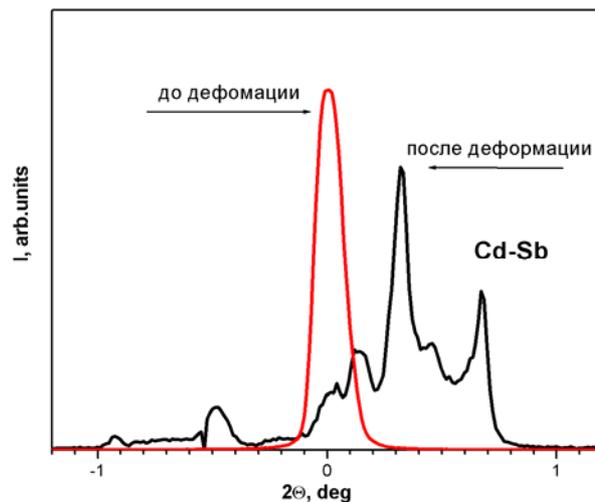


Рис.4. Дифракционные спектры кристалла p-CdSb [010] до и после обработки высоким давлением.

Таким образом, основываясь на теории поведения гетерофазных структур при высоком давлении и собственных экспериментальных данных, характерных точках прямого P_b, P_c и обратного P'_b, P'_c фазовых превращений в изотермических условиях, можно найти некоторые параметры, характеризующие фазовый переход:

-точку фазового равновесия в прямом P_o и обратном P'_o направлениях

$$P_o = P'_o = 0.5(P_n + P'_n) = 0.5(P_k + P'_k) \quad (2)$$

-точку метастабильного равновесия фаз при подъеме

$$P_{om} = 0.5(P_k + P_n), \quad (3)$$

и сбросе давления

$$P'_{om} = 0.5(P'_k + P'_n); \quad (4)$$

-гистерезис термодинамический,

$$P_{Г.Т.} = P_n - P'_k = P_k - P'_n = P_{om} - P'_{om} \quad (5)$$

-гистерезис флуктуационный,

$$P_{Г.Ф.} = P_k - P_n \quad (6)$$

$$P'_{Г.Ф.} = P'_n - P'_k \quad (7)$$

Рассчитанные значения $P_o, P'_o, P_{om}, P'_{om}, P_{Г.Т.}, P_{Г.Ф.}, P'_{Г.Ф.}$ приведены в таблице №2.

На основе модели гетерофазная структура - эффективная среда [9] рассчитана динамика изменения объемной доли исходной фазы C_1 от давления. При $P_n - C_1=1$ и $C_2=0$ и при $P_k - C_1=0$ и $C_2=1$. Здесь C_1 и C_2 относительные объемы фаз $C_1=V_1/(V_1+V_2)$, $C_2=V_2/(V_1+V_2)$, $C_1+C_2=1$, где V_1 -объем исходной фазы, V_2 -объем образующейся фазы.

На рисунках представлена зависимость объемной доли исходной фазы $C_1(P)$ от давления при подъеме и сбросе давления для исследованных образцов p-CdSb (рис.6 a,b) и n-CdAs₂ (рис.7).

Таблица №2 Характеристические точки и параметры фазового перехода при гидростатическом давлении в p-

CdSb при комнатной температуре для образцов с различной кристаллографической ориентацией

Образцы	P_{H_2} ГПа	P_{K_2} ГПа	P_{O_2} ГПа	P_{OM_2} ГПа	$P_{Г.Ф.}$ ГПа	P'_{H_2} ГПа	P'_{K_2} ГПа	P'_{O_2} ГПа	P'_{OM_2} ГПа	$P'_{Г.Ф.}$ ГПа
CdSb [001]	4.0	6.5	3.0	5.25	2.5	2.0	1.0	2.5	1.5	1.0
CdSb [010]	3.5	6.5	3.65	5.0	3.0	3.8	1.4	3.95	2.6	2.4

Таблица №3 Характеристические точки и параметры фазового перехода при гидростатическом давлении в n-CdAs₂ при комнатной температуре для образцов с различной кристаллографической ориентацией

№	Образцы	P_{H_2} ГПа	P'_{H_2} ГПа	P_{K_2} ГПа	P'_{K_2} ГПа	P_{O_2} ГПа	P_{OM_2} ГПа	P'_{OM_2} ГПа	$P_{Г.Ф.}$ ГПа	$P'_{Г.Ф.}$ ГПа
1	n-CdAs ₂	5,34	4,1	7,34	1,7	4,62	6,34	2,9	3,44	2,04
2	n-CdAs ₂	5,32	4,0	7,32	1,6	4,56	6,33	2,8	3,52	2,03
3	n-CdAs ₂	5,31	4,0	7,31	1,6	4,655	6,31	2,8	3,71	2,03
4	n-CdAs ₂	5,3	3,9	7,34	1,8	4,59	6,32	2,85	3,65	2,04
5	n-CdAs ₂	5,2	3,8	7,33	1,5	4,47	6,27	2,65	3,62	2,13
6	n-CdAs ₂	5,2	3,7	7,31	1,6	4,45	6,26	2,65	3,6	2,11

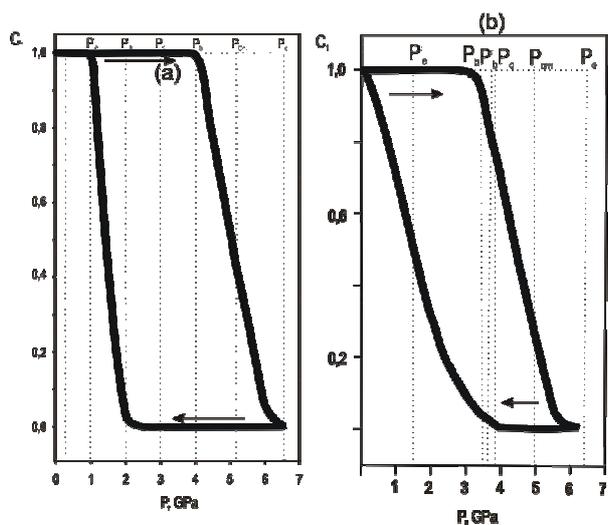


Рис.6. (а) Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для p-CdSb (образец №1) (b) образец №2

Значения подвижностей и концентрации исследованных образцов (рис.8) до приложения давления и в области насыщения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ позволяет сделать вывод, что в CdSb при высоком давлении наблюдается фазовый переход полупроводник-полупроводник при подъеме и сбросе давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении отметим: положение фазовых переходов и характеристических точек параметров на шкале высоких давлений на ориентированных образцах n-CdAs₂ не зависит от кристаллографической

ориентации образцов, тогда как в p-CdSb они несколько отличаются.

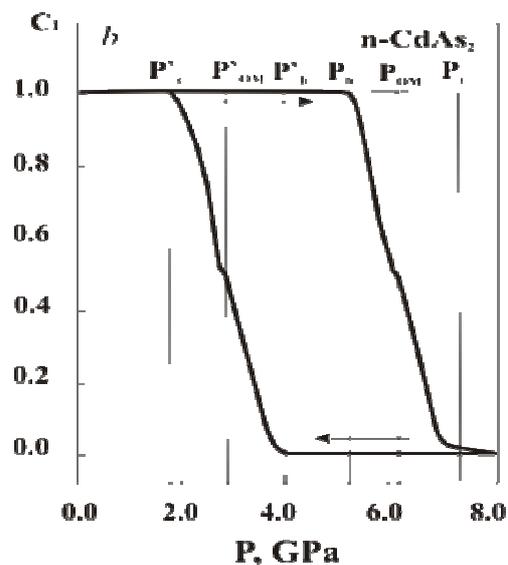


Рис.7. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для n-CdAs₂.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на образцах p-CdSb до и после приложения давления показывают, что по поведению кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при сбросе давления (гистерезисных кривых) можно судить о степени разрушения монокристалла после приложения давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований (проект №03-02-17677).

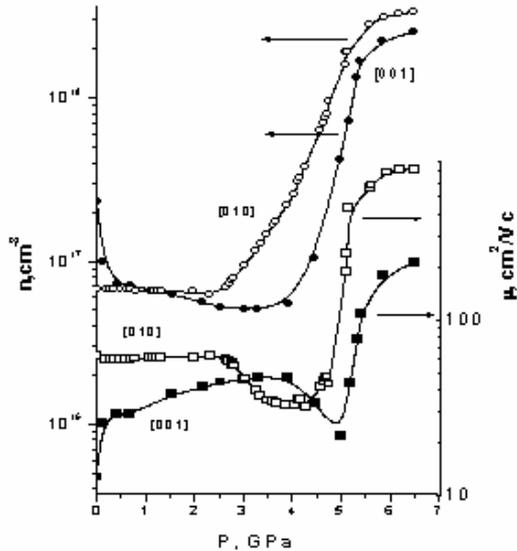


Рис.8. Барические зависимости концентрации (кривая 1) и подвижности (кривая 2) для p- CdSb (образец №1) при подъеме давления.

-
- [1]. В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев., Полупроводниковые соединения группы A^{II}B^V. М.: Наука, 1977. 55 с.
- [2]. L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshchagin, A.P. Novikov Device of Toroid type for High Pressure generation // High Temp.-High Pressure. 1977. V.9, №6, pp.637-639
- [3]. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорганические материалы Т.37 №4. С.405-408 (2001)
- [4]. G.I. Pieramani, I.D. Block and Barnett. Calibration of the pressure dependence the X ruby fluorescent cline to 195 kbar // J. Appl. Phys. 44. №12. P.5377,1973.
- [5]. J.T. Belash, E.G. Ponyatovskii, High Temp-High Pressures, 6, 241 (1974).
- [6]. J.T. Aptekar, J.T. Belash, E.G. Ponyatovskii, High Temp- High Pressures, 9,641 (1977)
- [7]. E.G. Ponyatovskii, J.T. Belash, High Temp-High Pressures, 9, 645 (1977)
- [8]. В.Ф. Дягтерёва, И. К. Бдинкин, С.С. Хасанов, ФТТ. Т.39 №9 С.1509. (1997)
- [9]. А.Л. Ройтбурт, ФТТ. Т.25 №1 С.33-40 (1983)
- [10]. А.Ю Моллаев, Р.К Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А.Сайпулаева, ФТВД Т.4 №3-4 С.66-70 (1994)
- [11]. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев и др., Сверхтвёрдые материалы Т.3 С.3-6 (1992)