

УДК 536.12

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Г. ХВОСТАНЦЕВ, С. В. ПОПОВА, Г. И. СТЕПАНОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ $ZnSnAs_2$ И $CdSnAs_2$
И ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕХОДА $SnAs$ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ
СОСТОЯНИЕ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 23 II 1972)

Существует большое число тройных соединений со структурой типа халькопирита, которые являются интересными объектами для исследования под давлением. В работах (¹⁻³) установлено, что при нагреве в условиях высокого давления эти алмазоподобные соединения испытывают превращения сложного вида. Поэтому естественно, что для установления характера превращения тройного соединения применяют различные методы отождествления конечных продуктов, полученных в результате обработки соединения высоким давлением в сочетании с высокой температурой.

В настоящей работе приведены результаты исследований $ZnSnAs_2$ и $CdSnAs_2$ под давлением до 100 кбар при разных температурах. Камера высокого давления описана в (⁴). Соединения были синтезированы в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР *. Исследуемое вещество находилось в контейнере из нитрида бора, который помещался в графитовую печь сопротивления. Температура нагрева измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, введенной в камеру высокого давления. Полученные после опыта образцы изучались рентгеновским методом на фильтрованном медном излучении (камеры РКД-57 и РКУ-414). Температура сверхпроводящего перехода полученных образцов измерялась магнитным методом.

Для соединения $CdSnAs_2$ опыты, проведенные при давлении от 10 до 100 кбар и температуре до 500°, подтвердили полученные ранее результаты (²) о разложении



во всем указанном диапазоне давлений и температур. Предположение, сделанное в работе (⁴) об образовании под давлением новой фазы $CdSnAs_2$ (кристаллическая структура типа $NaCl$), связано, по-видимому, с тем, что степень кристаллизации образующихся Cd_3As_2 , $SnAs$ и свободного мышьяка существенно зависит от $P - T$ условий проведения опыта. В области давления 50 — 65 кбар (температура 250°) образуются очень мелкие кристаллиты Cd_3As_2 , о чем свидетельствует диффузность линий на всех дебаеграммах. В некоторых случаях рентгенографически может быть зафиксирована только самая сильная линия Cd_3As_2 (она выглядит на дебаеграмме очень слабой). При этом на дебаеграмме присутствует полный набор линий $SnAs$, который в этой области давлений и температур кристаллизуется достаточно хорошо. При более высоком давлении и температурах, близких к комнатной, наблюдается заметное даже на малых углах размытие линий $SnAs$. Совместное присутствие всех линий Cd_3As_2 и $SnAs$ наблюдается на рентгенограммах образцов, полученных в опыте с $CdSnAs_2$ при давлении 90 кбар и температуре 500°. Линии металлического мышьяка рентгенографически не были зафиксированы ни в одном из опытов.

* Авторы выражают благодарность В. Д. Прочухану и его сотрудникам за предоставление исходных соединений.

В тех случаях, когда рентгенографическое исследование вещества затрудняется из-за влияния $P - T$ условий на кристаллизацию образующихся компонент, полезно провести одновременное изучение нескольких исходных соединений, являющихся химическими и структурными аналогами. Для CdSnAs_2 таким ближайшим аналогом является ZnSnAs_2 , который, согласно данным (2), испытывает под давлением разложение того же типа:



На всех дебаеграммах образцов, полученных после воздействия высокого давления и температуры на ZnSnAs_2 , всегда присутствует полный набор отчетливых линий SnAs и набор менее интенсивных отражений для Zn_3As_2 . Относительное соотношение интенсивностей линий этих двух веществ зависело, как и при разложении CdSnAs_2 , от условий проведения опыта. Линии мышьяка наблюдались на рентгенограммах только в некоторых опытах.

Степень размытия на дебаеграммах линий SnAs , Cd_3As_2 , Zn_3As_2 и свободного мышьяка может зависеть как от размеров кристаллитов, так и от наличия в кристаллитах напряжений второго рода. При съемке неподвижных образцов, полученных после опытов с CdSnAs_2 и ZnSnAs_2 , на дебаеграммах были отчетливо выражены дифракционные линии SnAs и Zn_3As_2 , состоящие из очень большого числа тесно расположенных пятен. Линии Cd_3As_2 и мышьяка не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что средние размеры кристаллитов Cd_3As_2 и мышьяка намного меньше 100 Å, а размеры частиц SnAs и Zn_3As_2 составляют около 10^{-3} см (5). Так как кристаллиты SnAs достаточно велики, то размытие его линий обусловлено, по-видимому, искажениями кристаллической решетки.

Таблица 1

Критические температуры T_c SnAs , полученного при разложении
 ZnSnAs_2 и CdSnAs_2

ZnSnAs_2			CdSnAs_2		
P , кбар	T , °C	T_c , °K	P , кбар	T , °C	T_c , °K
40	600	$2,48 \pm 0,17$	50	255	$1,84 \pm 0,2$
60	260	$2,53 \pm 0,35$	65	250	$1,9 \pm 0,2$
100	230	$2,54 \pm 0,32$	90	500	$2,45 \pm 0,3$
100	450	$2,32 \pm 0,14$	100	24	$2,04 \pm 0,35$

В работе (4) найдено, что средняя критическая температура для образцов CdSnAs_2 , обработанных высоким давлением, составляет около 2° К. Это рассматривалось авторами как подтверждение их предположения о полиморфном превращении в CdSnAs_2 . Критическая температура перехода T_c образцов, полученных нами после проведения опытов с ZnSnAs_2 и CdSnAs_2 , в сверхпроводящее состояние (табл. 1) действительно оказалась меньше известной критической температуры перехода SnAs (3,41 — 3,65° К) (6). Следует подчеркнуть, что сверхпроводимость полученных образцов обусловлена только наличием в них SnAs , так как сверхпроводимость у Zn_3As_2 , Cd_3As_2 и свободного мышьяка не обнаруживается вплоть до 1° К. Существенным является то, что критическая температура образца, полученного после воздействия на CdSnAs_2 давления 90 кбар и температуры 500° (на его дебаеграмме одновременно присутствуют отчетливые линии SnAs и Cd_3As_2), в пределах ошибки совпадает с критической температурой образцов, полученных при других $P - T$ условиях. Это подтверждает, что CdSnAs_2 именно разлагается под давлением, а не претерпевает полиморфный переход (4).

В то же время такое значительное отклонение критической температуры от известной для SnAs трудно объяснить только наличием напряжений кристаллической решетки SnAs. Обращает на себя внимание тот факт, что критическая температура образцов не зависит от условий проведения опыта и имеет среднее значение $\sim 2,5^\circ\text{K}$, если SnAs образовался при разложении ZnSnAs₂, и $\sim 2^\circ\text{K}$, если SnAs образовался при разложении CdSnAs₂. Поэтому может быть правомерным допущение, что критическая температура SnAs, полученного при разложении тройных соединений, зависит в основном от примесей в нем цинка или кадмия.

Исследование спектров эффекта Мёссбауэра полученных образцов показало, что их изомерные сдвиги совпадают с изомерным сдвигом SnAs, полученного методом газотранспортных реакций. Это возможно лишь в том случае, если CdSnAs₂ и ZnSnAs₂ разлагаются под давлением с образованием SnAs. Ширина кривой резонансного поглощения образца тем больше, чем более размыты линии SnAs на дебаеграмме. Это свидетельствует об определенной связи между величиной напряжений кристаллической решетки SnAs и шириной кривой резонансного поглощения.

Авторы выражают признательность акад. Л. Ф. Верещагину и С. С. Кабалкиной за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов и Л. Г. Бойко за проведение измерений критической температуры образцов.

Институт физики высоких давлений
Академгородок Подольск. р-на Московск. обл.

Поступило
8 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Горюнова, С. В. Попова, Л. Г. Хвостанцев, ДАН, 186, № 3, 592 (1969). ² Л. Г. Хвостанцев, С. В. Попова, Н. А. Горюнова, ДАН, 186, № 6, 1365 (1969). ³ С. В. Попова, Л. Г. Хвостанцев, Л. И. Бергер, ДАН, 201, № 2, 411 (1971). ⁴ Н. Katzman, T. Donohue et al., J. Phys. Chem. Solids, 30, № 6, 1609 (1969). ⁵ Л. Азаров, М. Бургер, Метод порошка в рентгенографии, ИЛ, 1961, стр. 284. ⁶ S. Geller, G. W. Hull, jr., Phys. Rev. Lett., 13, 127 (1964).