

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

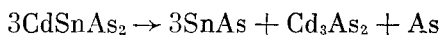
**РАЗЛОЖЕНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ  $\text{ZnSnAs}_2$  И  $\text{CdSnAs}_2$   
И ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕХОДА  $\text{SnAs}$  В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ  
СОСТОЯНИЕ**

(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 (<sup>1-3</sup>) 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 отожждествления конечных продуктов, полученных в результате обработки соединения высоким давлением в сочетании с высокой температурой.

В настоящей работе приведены результаты исследований  $\text{ZnSnAs}_2$  и  $\text{CdSnAs}_2$  под давлением до 100 кбар при разных температурах. Камера высокого давления описана в (<sup>4</sup>). 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-114). Температура сверхпроводящего перехода полученных образцов измерялась магнитным методом.

Для соединения  $\text{CdSnAs}_2$  опыты, проведенные при давлении от 10 до 100 кбар и температуре до 500°, подтвердили полученные ранее результаты (<sup>2</sup>) о разложении



во всем указанном диапазоне давлений и температур. Предположение, сделанное в работе (<sup>4</sup>) об образовании под давлением новой фазы  $\text{CdSnAs}_2$  (кристаллическая структура типа  $\text{NaCl}$ ), связано, по-видимому, с тем, что степень кристаллизации образующихся  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{SnAs}$  и свободного мышьяка существенно зависит от  $P - T$  условий проведения опыта. В области давления 50 — 65 кбар (температура 250°) образуются очень мелкие кристаллиты  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , о чем свидетельствует диффузность линий на всех дебаеграммах. В некоторых случаях рентгенографически может быть зафиксирована только самая сильная линия  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (она выглядит на дебаеграмме очень слабой). При этом на дебаеграмме присутствует полный набор линий  $\text{SnAs}$ , 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  $\text{SnAs}$ . Совместное присутствие всех линий  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\text{SnAs}$  наблюдается на рентгенограммах образцов, полученных в опыте с  $\text{CdSnAs}_2$  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  $\text{CdSnAs}_2$  таким ближайшим аналогом является  $\text{ZnSnAs}_2$ , который, согласно данным <sup>(2)</sup>, испытывает под давлением разложение того же типа:



На всех дебаграммах образцов, полученных после воздействия высокого давления и температуры на  $\text{ZnSnAs}_2$ , всегда присутствует полный набор отчетливых линий  $\text{SnAs}$  и набор менее интенсивных отражений для  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ . Относительное соотношение интенсивностей линий этих двух веществ зависело, как и при разложении  $\text{CdSnAs}_2$ , от условий проведения опыта. Линии мышьяка наблюдались на рентгенограммах только в некоторых опытах.

Степень размытия на дебаграммах линий  $\text{SnAs}$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  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  $\text{CdSnAs}_2$  и  $\text{ZnSnAs}_2$ , на дебаграммах были отчетливо выражены диффракционные линии  $\text{SnAs}$  и  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ , состоящие из очень большого числа тесно расположенных пятен. Линии  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и мышьяка не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что средние размеры кристаллитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и мышьяка намного меньше  $100 \text{ \AA}$ , а размеры частиц  $\text{SnAs}$  и  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  составляют около  $10^{-3} \text{ см}$  <sup>(5)</sup>. Так как кристаллиты  $\text{SnAs}$  достаточно велики, то размытие его линий обусловлено, по-видимому, искажениями кристаллической решетки.

Таблица 1

Критические температуры  $T_c \text{ SnAs}$ , полученного при разложении  $\text{ZnSnAs}_2$  и  $\text{CdSnAs}_2$

$\text{ZnSnAs}_2$			$\text{CdSnAs}_2$		
$P$ , 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	$2,15 \pm 0,3$
100	450	$2,32 \pm 0,14$	100	24	$2,04 \pm 0,35$

В работе <sup>(4)</sup> найдено, что средняя критическая температура для образцов  $\text{CdSnAs}_2$ , обработанных высоким давлением, составляет около  $2^\circ \text{ K}$ . Это рассматривалось авторами как подтверждение их предположения о полиморфном превращении в  $\text{CdSnAs}_2$ . Критическая температура перехода  $T_c$  образцов, полученных нами после проведения опытов с  $\text{ZnSnAs}_2$  и  $\text{CdSnAs}_2$ , в сверхпроводящее состояние (табл. 1) действительно оказалась меньше известной критической температуры перехода  $\text{SnAs}$  ( $3,41 - 3,65^\circ \text{ K}$ ) <sup>(6)</sup>. Следует подчеркнуть, что сверхпроводимость полученных образцов обусловлена только наличием в них  $\text{SnAs}$ , так как сверхпроводимость у  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и свободного мышьяка не обнаруживается вплоть до  $1^\circ \text{ K}$ . Существенным является то, что критическая температура образца, полученного после воздействия на  $\text{CdSnAs}_2$  давления 90 кбар и температуры 500° (на его дебаграмме одновременно присутствуют отчетливые линии  $\text{SnAs}$  и  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ), в пределах ошибки совпадает с критической температурой образцов, полученных при других  $P - T$  условиях. Это подтверждает, что  $\text{CdSnAs}_2$  именно разлагается под давлением, а не претерпевает полиморфный переход <sup>(4)</sup>.

В то же время такое значительное отклонение критической температуры от известной для  $\text{SnAs}$  трудно объяснить только наличием напряжений кристаллической решетки  $\text{SnAs}$ . 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  $\text{SnAs}$  образовался при разложении  $\text{ZnSnAs}_2$ , и  $\sim 2^\circ \text{K}$ , если  $\text{SnAs}$  образовался при разложении  $\text{CdSnAs}_2$ . Поэтому может быть правомерным допущение, что критическая температура  $\text{SnAs}$ , 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  $\text{SnAs}$ , полученного методом газотранспортных реакций. Это возможно лишь в том случае, если  $\text{CdSnAs}_2$  и  $\text{ZnSnAs}_2$  разлагаются под давлением с образованием  $\text{SnAs}$ . Ширина кривой резонансного поглощения образца тем больше, чем более размыты линии  $\text{SnAs}$  на дебаеграмме. Это свидетельствует об определенной связи между величиной напряжений кристаллической решетки  $\text{SnAs}$  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

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