

УДК 537.311; 537.32; 536.42

© 1993

## ПЕРЕХОДЫ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ В HgMgTe И HgSeS ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*В. В. Щенников, Н. П. Гавалешко, В. М. Фрасуняк*

В камерах высокого давления из синтетических алмазов по сопротивлению и термоэдс исследованы фазовые переходы полупроводник—металл, вызванные структурными превращениями, при давлениях до 20 ГПа. Замещение Hg атомами Mg ( $x < 0.1$ ) не влияет на давление перехода в полупроводниковую фазу со структурой киновари B9, тогда как замещение Se атомами S ( $0.1 < x < 0.5$ ) снижает его. Измерено магнитосопротивление исходной полуметаллической, полупроводниковой и металлической (выше 9 + 1 ГПа) фаз у сплавов HgMgTe, которое позволяет качественно оценить изменение подвижности носителей заряда при фазовых переходах.

При высоком всестороннем давлении в халькогенидах ртути HgTe и HgSe наблюдаются фазовые переходы «металл—полупроводник» (M—П) и «полупроводник—металл» (П—M), вызванные структурными превращениями B3 → B9 → B1 [1–3]. Переходы такого типа были обнаружены также в сплавах этих соединений, где частично были замещены атомы ртути элементами II и III групп: Cd, Zn [4–8], In, Ga [9, 10] — или замещались атомы халькогена Te → Se [11]. В работах [4–10] было установлено, что введение атомов замещения сдвигает давления фазовых переходов. В то же время электронная структура и параметры носителей заряда у фаз со структурой B9 (тип  $\alpha$ -HgS) и B1 (NaCl) пока изучены недостаточно, так как измерялось в основном электросопротивление, реже — эффект Холла [4, 9, 10] или термоэдс [2, 6].

В данной работе при высоком давлении исследовались фазовые переходы в кристаллах  $Hg_{1-x}Mg_xTe$  и  $HgSe_{1-x}S_x$ , которые являются перспективными материалами для электроники [12, 13]. Выказывалось предположение о том, что система HgMgTe является аналогом известной системы HgCdTe [12, 13]. В последней с ростом  $x$  увеличивается ширина запрещенной щели — происходит переход от полуметаллического к полупроводниковому состоянию, а также повышается давление перехода B3 → B9 [4]. В кристаллах HgSeS ширина запрещенной щели, наоборот, уменьшается с ростом  $x$ , так что полуметаллические свойства должны усиливаться [14]. Поскольку в HgS переход B3 → B9 происходит уже при  $p = 0$  [14], то в сплавах HgSeS можно ожидать значительного снижения давления перехода M—П с ростом  $x$ . Цель работы — установить влияние атомов замещения (Mg, S) на давления фазовых переходов M—П, а также качественно оценить происходящие при этих переходах изменения параметров носителей заряда.

### 1. Методика эксперимента

Для исследования фазовых превращений использовались камеры высокого давления с твердой передающей средой (пирофиллит, катлинит): стальные наковальни типа «Тороид» до 4 ГПа и наковальни из синтетического алмаза до 20 ГПа [2, 6]. Давление  $p$  в каждой камере (с рабочим диаметром алмазных

пуансонов от 0.6 до 1.0 мм) определялось из градуировочных кривых, построенных по фазовым переходам в реперных веществах [2, 6].

Кристаллы исследуемых веществ синтезировались в кварцевых ампулах совместным сплавлением высокочистых (не хуже 99.9999) компонентов и Mg (99.99). Монокристаллы  $Hg_{1-x}Mg_xTe$  выращивали из полученного поликристаллического материала методом Бриджмена [14, 15]. Монокристаллизации  $HgSe_{1-x}S_x$  не проводилось. Измерения проводились на образцах  $HgMgTe$  с  $0 < x < 0.1$  и  $HgSeS$  с  $x = 0.1, 0.3$  и  $0.5$  соответственно. Размеры исследуемых образцов составляли  $0.2 \times 0.2 \times 0.1$  мм в алмазной камере и  $0.3 \times 0.3 \times 0.5$  мм в стальной. Формоизменение образцов при сжатии не учитывалось.

Кристаллическая структура исследованных материалов имеет тип цинковой обманки ВЗ. Параметр решетки  $a$  при замещении ртуты магнием меняется незначительно [15], а замещение селена серой в анионной подрешетке кристаллов  $HgSe_{1-x}S_x$  уменьшает его от 6.08 для  $HgSe$  до 5.90 Å для  $x = 0.69$  [14].

В работе измерялось сопротивление  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$  образцов при давлении  $p$  до 20 ГПа [2, 6, 16]. При фиксированных давлениях также проводились измерения поперечного магнитосопротивления (МС). Токовыми контактами служили проводящие алмазные пуансоны, а прижимными потенциальными контактами — платиносеребряные ленточки толщиной 5 мкм. Зависимости МС от магнитной индукции  $B < 2$  Тл, создаваемой электромагнитом, снимались компенсационным методом на постоянном токе при двух направлениях тока и магнитного поля. Известно [17], что на величину эффекта МС несколько влияет геометрия образца, а на зависимости от магнитного поля она не отражается. Это позволяет проводить качественное сравнение МС различных фаз исследуемых материалов.

Измерения проводились как при дискретном, так и при непрерывном изменении давления [16]. Для регистрации барических зависимостей  $\rho$  и  $\alpha$  вторым методом применялись тензорезистивный датчик и усилитель, преобразующий логарифм сопротивления образца (от 0.1 до  $10^9$  Ом) в линейный электрический сигнал. Относительные погрешности измерений сопротивления и термоэдс составляли, по нашим оценкам,  $\pm 5$  и  $\pm 20\%$  соответственно. Погрешность определения давления  $\pm 10\%$ .

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

Полученные нами барические зависимости сопротивления и термоэдс  $HgMgTe$  (рис. 1) качественно повторяют последние для теллурида ртуты [1, 2, 4]. При низких давлениях  $p < 1$  ГПа термоэдс меняет знак и достигает экстремума, что отражает рост концентрации дырок. Последнее наблюдалось также в сплавах  $HgCdTe$  из измерений эффекта Холла [4]. Экспериментальные кривые  $\rho$  ( $p$ ) и  $\alpha$  ( $p$ ) незначительно зависят от  $x$ , в частности точка смены знака смещается к 0 (рис. 1). Если электронная структура  $HgMgTe$  аналогична  $HgCdTe$ , то в полуметаллических образцах под давлением, понижающимся с ростом  $x$  [4], должна открываться энергетическая щель.

При повышении давления наблюдаются два фазовых перехода: М—П при  $p = 1.3 \pm 0.1$  ГПа и П—М при  $p = 9 \pm 1$  ГПа, которые мы связываем со структурными превращениями ВЗ  $\rightarrow$  В9  $\rightarrow$  В1 [3]. Скачок  $\rho$  и  $\alpha$  при первом переходе отражает образование значительной запрещенной щели, величина которой у  $HgTe$  составляет  $\sim 0.6$  эВ [1, 2, 9, 10]. Поскольку в проводимости участвуют два типа носителей, значение термоэдс зависит не только от величины щели, но и от парциальных вкладов в проводимость электронов и дырок [17]. Рост термоэдс при переходе М—П отстает от скачка сопротивления, так как полупроводниковую фазу шунтируют остающиеся включения полуметаллической [18, 19]. Как и у  $HgTe$  [2], вклад в проводимость фаз высокого давления сплавов  $HgMgTe$  дают

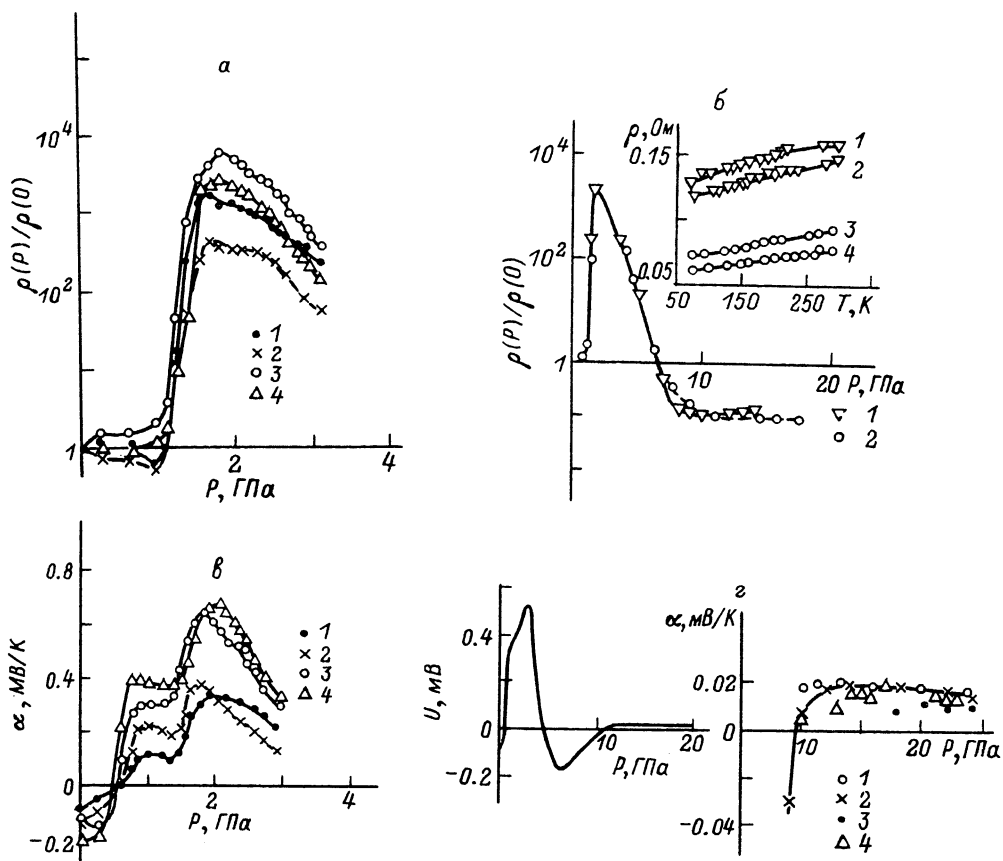


Рис. 1. Зависимость сопротивления  $\rho$  (а, б) и термоэдс  $\alpha$  (в, г) образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$  от давления при  $T = 293 \text{ K}$ .

а, в — в стальной камере.  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.06 (3), 0.09 (4); б — в алмазных камерах  $x = 0.01$  (1), 0.09 (2). На вставке показаны температурные зависимости сопротивления при фиксированных давлениях (ГПа): 1 — 8, 2 — 13, 3 — 10, 4 — 15.8; г — в алмазных камерах  $x = 0.02$  (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.09 (4). Слева показана типичная для всех образцов барическая зависимость термоэлектрического сигнала при непрерывном изменении давления.

электроны и дырки, что видно из поведения термоэдс (рис. 1). В пределах экспериментальных погрешностей давления фазовых переходов не зависят от  $x$ .

Таким образом, замещение ртути атомами Mg в катионной ГЦК подрешетке структуры ВЗ не влияет на давление фазового перехода М—П. В этом состоит отличие системы  $\text{HgMgTe}$  от сплавов, где Hg замещается Cd или Zn, атомные радиусы которых меньше [14, 20]. Так, в сплавах  $\text{HgZnTe}$  [7],  $\text{HgCdTe}$  [4, 8] и  $\text{HgCdSe}$  [6] замещение повышает стабильность тетраэдрической структуры ВЗ и давление структурного перехода ВЗ → В9. Атомные радиусы ртути и магния одинаковы [20], поэтому замещение может не сказываться существенно на структурной устойчивости решетки ВЗ. Давление перехода П—М также не зависит от  $x$  для сплавов с  $x < 0.1$ . Металлические фазы при давлении до 20 ГПа могут переходить из В1 в структуру типа  $\beta\text{-Sn}$  [3].

Сопротивление образцов в исходной фазе растет пропорционально квадрату магнитного поля (рис. 2). Используя выражение для поперечного МС полупроводника со стандартной зоной  $\Delta\rho/\rho \approx (\mu V)^2$  [17], можно оценить подвижность носителей заряда  $\mu \approx 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Эта оценка согласуется с данными [12,

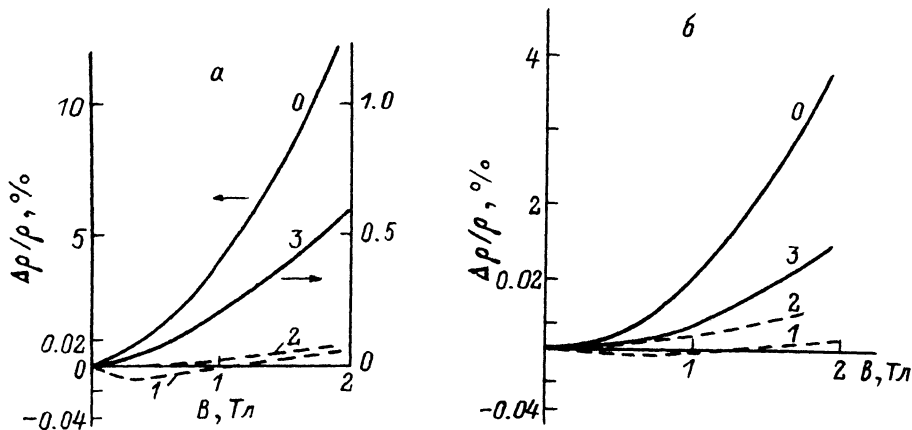


Рис. 2. Магнитосопротивление образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$  при  $T=293$  (сплошная линия) и  $77\text{ K}$  (штриховая линия).

$a - x=0.01$  при давлении (ГПа) 0 (0), 8 (1), 13 (2), 0 (3) (после сброса давления);  $b - x=0.09$  при давлении (ГПа) 0 (0), 10 (1), 15.8 (2), 0 (3) (после сброса давления).

<sup>13</sup>]. В полупроводниковой фазе со структурой В9 МС падает по величине и меняет знак — становится отрицательным. Исчезновение положительного МС указывает на падение подвижности носителей по крайней мере на два порядка. У фаз высокого давления теллурида ртути с  $\text{In}$  и  $\text{Ga}$  по измерениям константы Холла получены значения  $\mu = 2 \div 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [9, 10]. Низкая подвижность носителей характерна для материалов со структурой В9 [9, 14]. Причины возникновения отрицательного МС у фаз высокого давления требуют специального исследования.

В металлической фазе [3] с ростом давления МС снова меняет знак (рис. 2). Поскольку при этом переходит знак и термоэдс (рис. 1), то преобладание положительного МС может быть связано с возрастанием вклада в проводимость дырок, обладающих высокими подвижностями. Поскольку в металлической фазе носители заряда (дырки) подчиняются статистике Ферми—Дирака [17], в выражении для МС появляется множитель  $(k_0 T / \zeta)^2 \ll 1$ , а термоэдс имеет вид  $\alpha \approx k_0 / e (k_0 T / \zeta)$ , где  $e$  — заряд электрона,  $k_0$  — постоянная Больцмана, а  $\zeta$  — уровень химпотенциала [17]. Таким образом, низкие значения МС металлических фаз обусловлены уже не подвижностью, а, как и термоэдс, высокой концентрацией дырок, т. е. большим значением химпотенциала  $\zeta \gg k_0 T$  [17].

При уменьшении давления происходят обратные фазовые переходы М—П и П—М, после которых МС возрастает и восстанавливает свою квадратичную зависимость от  $B$ . Однако величина эффекта остается ниже, чем у исходных образцов (рис. 2). Это легко понять, так как после структурных превращений ухудшается качество кристаллов.

На образцах  $\text{HgSeS}$  по сопротивлению и термоэдс также наблюдались переходы М—П в фазу гексагонального сульфида ртути (рис. 3). Скачок  $\rho$  и  $\alpha$  при переходе М—П отвечает образованию запрещенной щели в фазе В9, ее величина составляет  $\sim 0.7$  и  $\sim 2$  эВ у  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgS}$  соответственно [1, 2]. С увеличением содержания серы величины  $\rho$  и  $\alpha$  полупроводниковой фазы возрастают, вероятно, из-за раскрытия запрещенной щели (рис. 3). Используя выражения для сопротивления и термоэдс невырожденного полупроводника со стандартной зоной [17] и полагая, что зависимость от  $x$  обусловлена главным образом ростом щели, можно оценить ее изменение  $\Delta \epsilon$  в фазе В9 сплавов  $\text{HgSeS}$ . Из данных

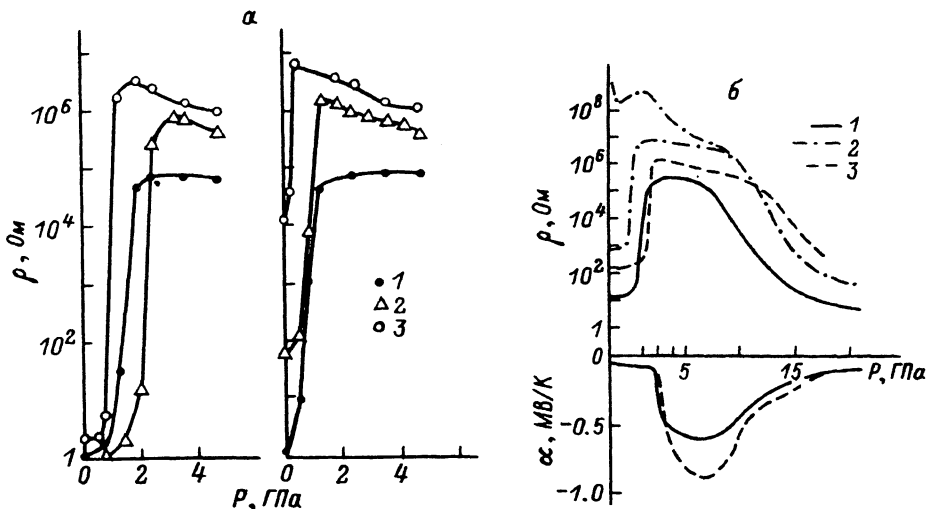


Рис. 3. Барические зависимости сопротивления  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$  образцов  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  при  $T = 293$  К. Содержание серы  $x$ : 0.1 (1), 0.3 (2), 0.5 (3).  $a$ : слева — первый цикл повышения давления, справа — второй цикл;  $b$  — при непрерывном изменении давления; верхняя кривая получена при следующем цикле повышения давления для образца с  $x = 0.5$ .

сопротивления и термоэдс (рис. 3) при этой оценке получаются примерно одинаковые значения  $\Delta\varepsilon$ .

После первого цикла приложения давления сопротивление образцов не возвращалось к исходному значению, а превышало его из-за включений полупроводниковой фазы [13]. Последние снижают давление перехода при втором цикле нагружения (рис. 3) [18]. Для образца  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  при последующих циклах сжатия зависимость  $\rho$  ( $p$ ) приобретает такой же вид, как у сульфида ртути [2]. Давление перехода М—П действительно снижается с ростом содержания серы. Уменьшение эффективного радиуса анионов при замещении селена серой снижает структурную устойчивость решетки ВЗ и давления фазового перехода М—П [20]. В аналогичной системе  $\text{HgSeTe}$  наблюдалась та же закономерность [11].

Фазы со структурой В9 под действием давления металлизуются из-за уменьшения запрещенной щели [1, 2]. При давлении 20 ГПа сопротивление и термоэдс достигали значений исходной полуметаллической фазы, что указывает на переходы в металлическое состояние, для полного наблюдения которых необходимо расширить интервал давлений.

МС образца с  $x = 0.1$  до обработки давлением имеет стандартный вид параболы и восстанавливает его после возвращения в исходную фазу. Можно сделать вывод о достаточно высокой подвижности электронов проводимости в этом материале  $10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , в том числе после обработки сверхвысоким давлением и фазовых превращений.

Проведенные исследования показали возможность расширения круга материалов, испытывающих подобно халькогенидам ртути двойные переходы М—П и П—М под давлением путем замещения атомов как в анионной, так и в катионной подрешетках. Замещение позволяет повышать или снижать давление фазовых переходов и изменять параметры электронной структуры, например ширину запрещенной щели, не только у исходных, но и у образующихся под давлением фаз. Данные МС показывают относительное изменение подвижности носителей заряда при фазовых переходах.

- [1] Ohtani A., Seike T., Motobayashi M., Onodera A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. V. 43. N 7. P. 627—632.
- [2] Цидильковский И. М., Шенников В. В., Глузман Н. Г. // *ФТП*. 1983. Т. 16. № 5. С. 958—960.
- [3] Huang T. L., Ruoff A. L. // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 31. P. 5976—5983.
- [4] Narita S., Egawa M., Suizu K., Katayama M., Mizukami S. // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 2. N 3. P. 151—156.
- [5] Шенников В. В., Гавалешко Н. П., Глузман Н. Г., Паранчич Л. Д. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. № 9. С. 2868—2870.
- [6] Цидильковский И. М., Шенников В. В., Глузман Н. Г. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 2. С. 439—443.
- [7] Quadri S. B., Skelton E. F., Webb A. W., Dinan J. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1986. V. A4. N 4. P. 1974—1976.
- [8] Quadri S. B., Skelton E. F., Webb A. W., Shaefer M. W., Dinan J. H., Chandra D., Colombo L. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987. V. A5. N 5. P. 3024—3025.
- [9] Pitt G. D., McCartney J. M., Lees J., Wright D. A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1972. V. 5. N 7. P. 1330—1343.
- [10] Morissy J. H., Pitt G. D., Vyas M. K. R. // *J. Phys. C: Solid State*. 1974. V. 7. N 4. P. 113—126.
- [11] Lacom A., Peyrouneau J., Engel L. J., Lombos B. A. // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 18. N 1. P. 129—131.
- [12] Гавалешко Н. П., Фрасуняк В. М., Горлей П. Н. // *ФТП*. 1982. Т. 16. № 2. С. 562—564.
- [13] Гавалешко Н. П., Хомяк В. В., Фрасуняк В. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // *ФТП*. 1984. Т. 18. № 9. С. 1542—1546.
- [14] Берченко Н. Н., Кревс В., Средин В. Г. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение*. М., 1982. 208 с.
- [15] Фрасуняк В. М., Гавалешко Н. П., Паренюк И. А. // *Акуст. журн.* 1982. Т. 27. С. 1045—1047.
- [16] Шенников В. В. // *Расплавы*. 1988. Т. 2. В. 2. С. 33—40.
- [17] Зеегер К. *Физика полупроводников*. М.: Мир, 1977. 615 с.
- [18] Lombos B. A., Chicoropoulos V., Bhattacharja S., Pant B. C. // *Can. J. Phys.* 1976. V. 54. N 1. P. 48—55.
- [19] Шенников В. В. // *ФММ*. 1989. Т. 67. № 1. С. 93—96.
- [20] Вайнштейн Б. А., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. *Современная кристаллография*. Т. 2. М.: Наука, 1979. 360 с.

Институт физики металлов УрО РАН  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
17 августа 1992 г.