

УДК 537.311; 537.32; 536.42

© 1993

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ РТУТИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 ГПА

В. В. Щенников

Исследовано поведение магнитосопротивления HgX в области фазовых переходов полупроводник—металл, которые происходят при изменении внешнего давления, создаваемого с помощью алмазных камер. Обнаружено изменение знака эффекта магнитосопротивления, связанное с сильным изменением подвижности носителей заряда при фазовых переходах.

Халькогениды ртути HgX ($X = Te, Se, S, O$) под действием давления до 30 ГПа испытывают фазовые переходы типа полупроводник—металл, причем первые соединения этого ряда $HgTe$ и $HgSe$ в исходном состоянии уже являются полуметаллами (бесщелевыми полупроводниками) [1] и становятся полупроводниками под давлением $p > 1$ ГПа [2–6]. Электрические свойства HgX (сопротивление ρ , термоэдс α), на поведении которых отражаются эти переходы, ранее были исследованы в работах [2–8]. Цель настоящей работы состояла в исследовании гальваномагнитных эффектов, характеризующих параметры носителей заряда.

Измерения были выполнены в камерах высокого давления с пуансонами из проводящих синтетических алмазов на тех же образцах халькогенидов ртути (монокристаллы халькогенидов и прессованный порошок оксида), на которых были исследованы электрические свойства и фазовые переходы [6, 8]. Удельное сопротивление материалов при комнатной температуре составляло $7.8 \cdot 10^{-4}$, $5.4 \cdot 10^{-4}$, $\sim 10^8$ и $\sim 10^6$ Ом·см для $HgTe$, $HgSe$, HgS и HgO соответственно. Измеренная с помощью эффекта Холла концентрация электронов проводимости была у $HgTe$ и $HgSe$ $4.5 \cdot 10^{17}$ и $2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Использовались три камеры с диаметрами рабочих площадок алмазных пуансонов 0.6—1.0 мм. Давление в каждой из них определялось из градуировочных графиков [8] с точностью $\pm 10\%$. Исследуемые образцы размерами $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм помещали в контейнер из литографского камня, игравшего роль среды, передающей давление. Токовыми контактами служили алмазные пуансоны, а прижимными потенциальными зондами — узкие (0.1 мм) платиносеребряные ленточки толщиной 5 мкм. Измерялся наиболее простой из гальваномагнитных эффектов — магнитосопротивление (МС). Для наблюдения фазовых переходов измерялись также сопротивление и термоэдс образцов по методике, описанной в [8, 9].

Магнитное поле было перпендикулярно линиям тока в образце, т. е. изучался поперечный эффект МС. После создания и фиксации давления камера с образцом помещалась в сосуд Дьюара, установленный между полюсами электромагнита. Измерения МС проводили на постоянном токе при разных полярностях поля и тока. Электрическое напряжение с потенциальных контактов образца после компенсации и усиления подавалось на вход двухкоординатного потенциометра. Установка позволяла регистрировать МС величиной не менее 0.01% при температурах 77—300 К.

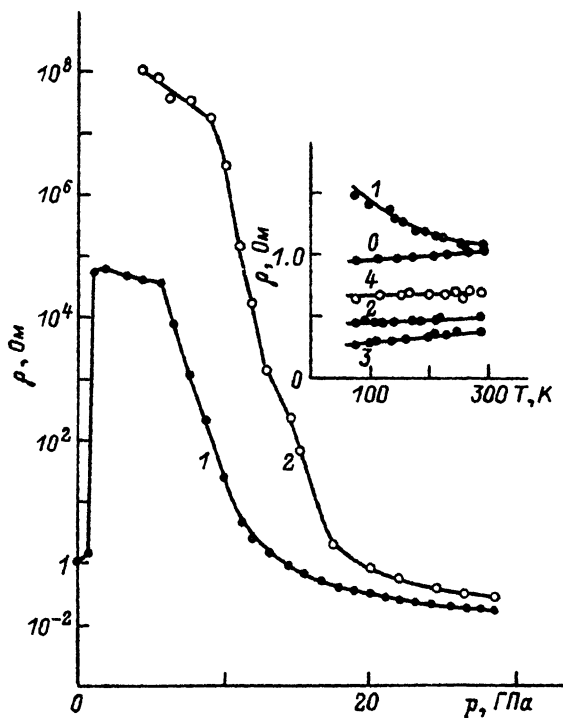


Рис. 1. Зависимость сопротивления ρ от давления p для образцов селенида (1) и сульфида (2) ртути при $T = 293$ К.

На вставке — температурные зависимости сопротивления при фиксированных давлениях (1—4) и после сброса давления (0). $p = 17.5$ (1), 23 (2), 27.5 (3), 28.5 ГПа (4).

Основное внимание уделялось качественному сопоставлению МС различных фаз высокого давления и исходных полуметаллических фаз HgTe и HgSe, для которых оно было измерено при атмосферном давлении на крупных образцах $0.7 \times 0.7 \times 5$ мм. Токковые контакты подводились к меньшим граням образца, а потенциальные — к длинной грани на расстоянии 1.5 мм друг от друга [5].

Как известно [10], величина эффекта МС для коротких образцов зависит от геометрического фактора, т. е. отношения длины образца к ширине. Этот фактор (всегда примерно один и тот же) влияет на измеренные нами величины МС. На полевую зависимость МС форма образца влияния не оказывает [10]. Действительно, МС образцов HgTe и HgSe, помещенных в алмазную камеру, имеет приблизительно такую же зависимость от магнитного поля, как и МС крупных кристаллов в форме параллелепипеда.

1. Экспериментальные результаты

Фазовые переходы в халькогенидах ртути фиксировались по барическим зависимостям сопротивления. Для теллурида и селенида ртути они имеют вид кривой с асимметричным пиком, а для сульфида и оксида — монотонно спадающей кривой [2-8]. На рис. 1 приведены эти зависимости для исследованных нами образцов. Скачок сопротивления при $p = 0.8$ и 1.3 ГПа в HgSe и HgTe отвечает структурному переходу из полуметаллической в полупроводниковую фазу [2-6]. (В теллуриде ртути имеет место переход бесщелевой полупроводник—полупроводник еще до структурного фазового перехода при $p < 1$ ГПа [4], но он не рассматривался). При большем давлении (8—10 ГПа для HgTe и 16—21 ГПа

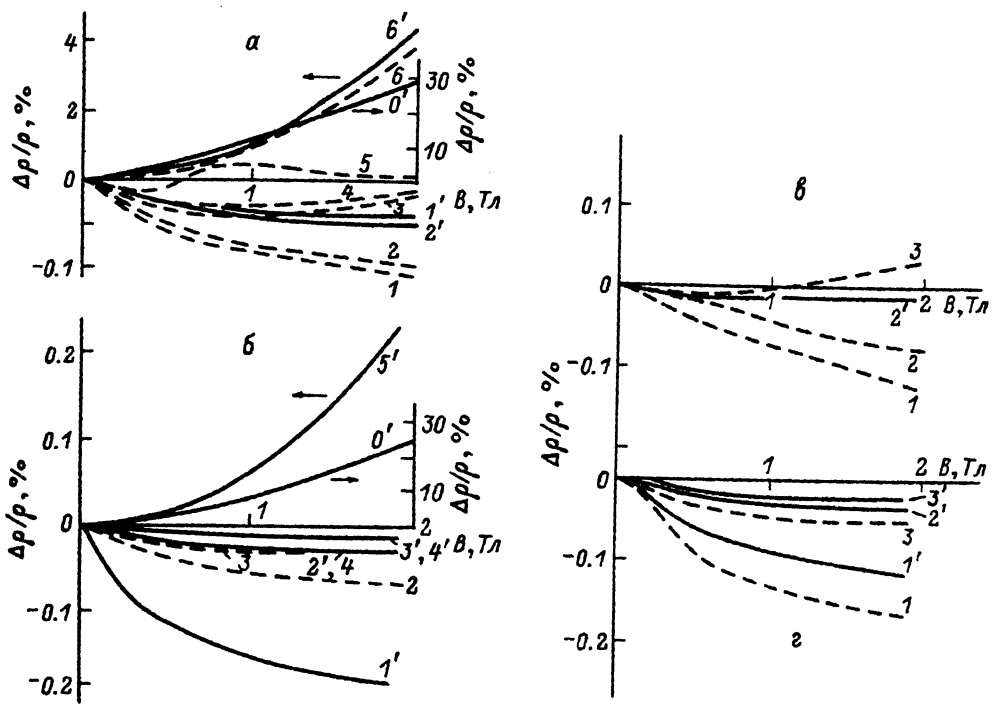


Рис. 2. Магнитосопротивление образцов халькогенидов ртути при фиксированных давлениях при $T = 293$ (сплошные линии) и 77 К (штриховые линии).

Номера кривых соответствуют следующим значениям давления и сопротивления образца в нулевом магнитном поле при $T = 293$ (77) К: а: HgTe. 0 — $p = 0$ ГПа (на крупном образце, см. текст); 1 — $p = 8$ ГПа, $\rho = 5.01$ (43.65) Ом; 2 — $p = 8.5$ ГПа, $\rho = 1.86$ (4.46) Ом; 3 — $p = 11$ ГПа, $\rho = 0.30$ (0.21) Ом; 4 — $p = 12$ ГПа, $\rho = 0.23$ (0.17) Ом; 5 — $p = 13$ ГПа, $\rho = 0.083$ (0.069) Ом; 6 — $p = 0$ ГПа (после снятия давления), $\rho = 1.86$ (3.80) Ом; б: HgSe. 0 — $p = 0$ ГПа (на крупном образце, см. текст); 1 — $p = 11$ ГПа, $\rho = 5.0$ Ом; 2 — $p = 17.5$ ГПа, $\rho = 1.15$ (1.5) Ом; 3 — $p = 23$ ГПа, $\rho = 0.50$ (0.45) Ом; 4 — $p = 27.5$ ГПа, $\rho = 0.36$ (0.27) Ом; 5 — $p = 0$ ГПа (после снятия давления), $\rho = 1.02$ (0.95) Ом; в: HgO. 1 — $p = 8.5$ ГПа, $\rho = 132$ (794) Ом; 2 — $p = 10.5$ ГПа, $\rho = 47.9$ (174) Ом; 3 — $p = 12.5$ ГПа, $\rho = 1.32$ (0.48) Ом; г: HgS. 1 — $p = 15.4$ ГПа, $\rho = 54.4$ (331) Ом; 2 — $p = 26.5$ ГПа, $\rho = 0.71$ (0.65) Ом; 3 — $p = 28.5$ ГПа, $\rho = 0.70$ Ом (см. рис. 1).

для HgSe) происходит металлизация полупроводниковых фаз высокого давления, имеющих кристаллическую структуру сульфида ртути β -HgS [6–8]. У сульфида и оксида ртути есть только переход второго типа при $p = 30$ и 10 ГПа [8]. В точке переходов полупроводник—металл меняются температурные зависимости сопротивления (см. вставку на рис. 1). Кристаллические структуры металлических фаз HgTe и HgSe, согласно [11], имеют решетку NaCl, а выше 12 и 28 ГПа соответственно — решетку типа β -Sn. Удельное сопротивление металлических фаз высокого давления у HgTe и HgSe составляет 10^{-4} – 10^{-5} Ом·см [7]. Эти значения для исследуемых материалов при различных давлениях можно оценить по относительному изменению проводимости и начальным значениям их удельного сопротивления (рис. 1).

Магнитосопротивление HgTe в исходной фазе имеет параболическую зависимость от магнитного поля B (рис. 2, а). После перехода в полупроводниковую фазу, обладающую гексагональной структурой [1], МС резко уменьшается по величине и становится отрицательным (ОМС). С ростом давления ОМС уменьшается по модулю. В металлической области МС, начиная с некоторого магнитного поля, переходит в область положительных значений. После сброса

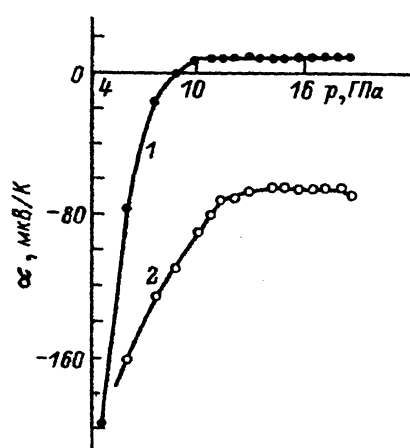


Рис. 3. Зависимость термоэдс α образцов HgTe (1) и HgO (2) от давления при $T = 293$ К.

давления у образца теллурида ртути воспроизводилось положительное МС с квадратичной зависимостью от магнитного поля. Снижение величины МС и рост сопротивления по сравнению с исходными значениями обусловлены дефектами, образующимися после прошедших структурных превращений.

Для селенида ртути, у которого в полуметаллической фазе МС также положительно и имеет параболическую полевую зависимость, наблюдались те же особенности поведения МС при фазовом переходе в полупроводниковую фазу: падение величины и инверсия знака, уменьшение эффекта ОМС под давлением (рис. 2, б). После перехода в металлическую фазу МС селенида ртути остается отрицательным. Сброс давления и переход в исходную структуру восстанавливают положительное МС, полевая зависимость которого соответствует B^2 .

Измерения МС сульфида и оксида ртути были выполнены начиная с тех давлений, при которых сопротивление образцов снижалось до $\sim 10^3$ Ом. Эффект МС оказался отрицательным. С ростом давления его величина, как и в первых двух случаях, уменьшается (рис. 2, в и г). В металлической фазе, которая фиксируется по барическим и температурным зависимостям сопротивления, МС оксида ртути меняет знак в магнитном поле на положительный. В сульфиде, у которого давление перехода существенно выше [8], появления положительного МС не обнаружено до давления $p = 28.5$ ГПа, когда температурный коэффициент сопротивления становится равным нулю (см. вставку на рис. 1). Можно предположить, что кристаллическая структура металлических фаз HgS и HgO такая же, как у фаз высокого давления HgTe и HgSe [11].

2. Обсуждение результатов

Обратимся к анализу полученных результатов. Теория предсказывает квадратичную зависимость положительного МС от B в слабых магнитных полях ($\mu B \ll 1$, где μ — подвижность электронов) для электронного газа с изотропным параболическим законом дисперсии [10]. При наличии носителей заряда нескольких типов эффект МС определяется наиболее подвижными, даже если их вклад в полную проводимость кристалла невелик [10]. Барические зависимости термоэдс [8] показывают, что основными носителями тока в полуметаллической и полупроводниковой фазах HgX при комнатной температуре, определяющими эффект МС, являются электроны. Эти зависимости имеют вид спадающих кривых, которые при переходе в металлическую фазу идут почти параллельно оси абсцисс, причем у сульфида и оксида ртути они не доходят до нее (проводимость остается электронной), а у селенида и теллурида ртути пересекают последнюю (проводимость становится дырочной) [8, 9] (рис. 3). Подвижность μ электронов составляет для HgTe и HgSe в исходной полуметаллической фазе при $T = 300$ К $2 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^3$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В слабых полях ($B < 1$ Тл) зависимость МС теллурида и селенида ртути близка к теоретической B^2 , справедливой для указанной простой модели. (При $T = 77$ К возрастает подвижность носителей и для них выполняется условие сильного поля). После обратных фазовых превращений МС полуметаллической фазы хорошо описывается этим выражением во всем интервале B , так как подвижность электронов снижается (рис. 2).

В фазе со структурой типа β -HgS MC у всех халькогенидов отрицательно и уменьшается с ростом давления. Оксид имеет цепочечную структуру, родственную β -HgS [12]. При $T = 77$ К величина эффекта выше, чем при комнатной температуре. Подвижность носителей заряда у этих фаз значительно ниже, чем у полуметаллических: у β -HgS $\mu = 50$, а у HgTe при давлениях до 5 ГПа $\mu = 10$ см²·В⁻¹·с⁻¹ [4]. Значит, должен быть мал и положительный эффект MC, пропорциональный квадрату подвижности [10]. OMC сохраняется и у металлических фаз HgX со структурой NaCl в некотором интервале давлений и магнитных полей. Интересно отметить, что OMC наблюдалось также у металлической фазы высокого давления со структурой NaCl селенида кадмия [13].

В настоящее время выявлено несколько причин, приводящих к OMC: рассеяние электронов на магнитных примесях, которое падает в магнитном поле вследствие упорядочения магнитных моментов [14, 15]; разогрев носителей сильным электрическим полем, при котором их подвижность снижается: эффект OMC достигается благодаря охлаждению носителей в магнитном поле [10], при низких температурах эффект OMC возникает также из-за интерференционных квантовых поправок к проводимости (в магнитном поле уменьшается вероятность самопересекающихся электронных траекторий) [16]. Во всех этих случаях величина эффекта MC при определенных условиях также пропорциональна B^2 в слабых магнитных полях, а затем стремится к насыщению [10, 14, 16]. Подобные зависимости OMC наблюдались нами и в халькогенидах ртути. Величина OMC не зависела от направления и силы тока в образцах, а измерения ВАХ на одном из них с хорошо выраженным OMC (HgS при $p = 28.5$ ГПа) показали линейную зависимость в интервале электрических напряжений $1-10^{-4}$ В, т. е. отсутствие заметного разогрева электронов проводимости. Представляется маловероятным и предположение о том, что OMC обусловлено квантовыми интерференционными поправками, так как для их наблюдения нужны низкие температуры [16]. Вопрос о том, каким именно механизмом рассеяния обусловлен эффект OMC у фаз высокого давления HgX, остается, таким образом, открытым.

Поведение MC под давлением удобно рассматривать в предположении об аддитивности вкладов в магнитопроводимость, даваемых различными механизмами. Изменение MC вблизи точки фазового перехода в металлическое состояние, вероятно, происходит из-за возрастания вклада положительного MC. В теллуриде и селениде ртути смена знака термоэдс вблизи точки перехода полупроводник—металл явно указывает на появление нового типа носителей — дырок, которые как раз и могут изменить величину и даже знак эффекта MC. Таким образом, уменьшение MC и смена знака могут быть связаны с появлением носителей, обладающих более высокими подвижностями. Обратный фазовый переход полупроводник—полуметалл в HgTe и HgSe сопровождается таким же изменением MC именно из-за появления подвижных носителей. Величина MC у металлических фаз гораздо ниже, чем у исходных, из-за высокой концентрации носителей заряда и вырождения дырочного газа [10]; об этом свидетельствуют низкие значения термоэдс (рис. 3) [8]. Некоторое различие параметров носителей заряда у разных халькогенидов (так, у селенида и теллурида ртути в металлической фазе сопротивление и термоэдс ниже, чем у сульфида и оксида, т. е. концентрация дырок выше, чем концентрация электронов у последних) может привести к отличиям в поведении их MC, наблюдаемым в эксперименте. Кроме того, у теллурида ртути в области давлений, где MC меняет знак, происходит еще один переход — в структуру типа β -Sn [10]. При этом структурном переходе должны измениться параметры носителей заряда ближайших к уровню Ферми энергетических зон, а значит, может меняться и MC.

Таким образом, на образцах халькогенидов ртути получено несколько типов поведения МС. По отдельности каждый из них, как правило, наблюдают в материалах, различающихся кристаллической и электронной структурой [10, 14–16]. С помощью давления удается осуществить обратимые изменения типа эффекта МС в одном веществе.

Список литературы

- [1] Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников. М.: Наука, 1978. 328 с.
- [2] Kafalas J. A., Gatos H. G., Lavine M. C., Banus M. D. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1962. V. 23. N 11. P. 1541–1546.
- [3] Blair J., Smith A. C. // *Phys. Rev. Lett.* 1961. V. 7. N 4. P. 124–125.
- [4] Pitt G. D., McCartney J. M., Lees J., Wright D. A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1972. V. 5. N 7. P. 1330–1343.
- [5] Глузман Н. Г., Шенников В. В. // *ФТТ.* 1979. Т. 21. № 10. С. 3192–3194.
- [6] Шенников В. В., Глузман Н. Г. // *ФТТ.* 1981. Т. 23. № 10. С. 3091–3094.
- [7] Ohtani A., Seike T., Motobayashi M., Onodera A. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1982. V. 43. N 7. P. 627–632.
- [8] Цидильковский И. М., Шенников В. В., Глузман Н. Г. // *ФТТ.* 1982. Т. 24. № 9. С. 2658–2662; *ФТП.* 1983. Т. 17. № 5. С. 958–960.
- [9] Шенников В. В. // *Расплавы.* 1988. Т. 2. В. 2. С. 33–40.
- [10] Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 615 с.
- [11] Huang T. L., Ruoff A. L. // *Phys. Rev.* 1985. V. 31. N 9. P. 5976–5983.
- [12] Воронин В. И., Шенников В. В. // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 2. С. 491–493.
- [13] Цидильковский И. М., Шенников В. В., Глузман Н. Г. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 2. С. 439–443.
- [14] Toyozawa Y. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1962. V. 17. N 6. P. 986–1004.
- [15] Обухов С. А. // *Препринт ФТИ АН СССР.* 1991. № 1459. С. 1–21.
- [16] Альтшуллер В. А., Аронов А. Г., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. // *ЖЭТФ.* 1981. Т. 81. № 2(8). С. 768–783.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
7 апреля 1992 г.
В окончательной редакции
6 июля 1992 г.