

ОСОБЕННОСТИ ИНДУЦИРОВАННОГО ДАВЛЕНИЕМ ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

О.А.Игнатченко, А.Н.Бабушкин

Известно, что в селениде цинка при давлении 12–13 ГПа происходит фазовый переход из структуры цинковой обманки в структуру каменной соли [1], сопровождающийся резким уменьшением электрического сопротивления, что дало основание считать этот переход переходом полупроводник–металл [2]. Последнее было подтверждено тем, что при температурах 300–370 К в интервале давлений 13–35 ГПа температурная зависимость сопротивления ZnSe имеет вид, характерный для металлов [2].

Подобное поведение электросопротивления при температурах выше комнатной наблюдали ранее и у сульфида цинка, изоэлектронного аналога селенида цинка [2]. В то же время электрофизические исследования ZnS, проведенные в более широком интервале температур и давлений, дали основание считать это соединение вырожденным полупроводником (полуметаллом), а не металлом вплоть до давлений порядка 50 ГПа [3]. Можно ожидать, что и в селениде цинка фазовый переход при 12–13 ГПа не является переходом полупроводник–металл.

Наши исследования продолжают цикл работ по изучению особенностей электронных свойств соединений типа A^2V^6 и посвящены анализу барических и температурных зависимостей сопротивления и термоэдс ZnSe в интервале давлений 20–50 ГПа и температур 77–400 К.

Для генерации давлений до 50 ГПа использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа «закругленный конус-плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов карбонадо. Более подробно устройство КВД данного типа и методика оценки создаваемых в ней давлений описаны, в частности, в [4,5]. Давление создавали при комнатной температуре, после чего КВД с образцом охлаждали до азотных температур. Измерения температурных зависимостей проводили при медленном нагреве КВД. Были использованы образцы ZnSe полупроводниковой чистоты, имевшие до обработки давлением желтую окраску. После снятия нагрузки цвет образца менялся и становился ярко-желтым, что соответствует наблюдениям авторов [2] и свидетельствует, видимо, об изменении фазового состава исследуемого материала при обработке давлением. В связи с этим все измерения проводили только при нагружении образца.

На рис. 1 приведены температурные зависимости электросопротивления ZnSe. Видно, что при низких температурах и давлениях до 35 ГПа проводимость определяется активационным механизмом. При повышении температуры до некоторого критического значения характер изменения сопротивления с температурой меняется и становится типично металлическим. Подобное поведение электросопротивления наблюдали ранее и в ZnS [3].

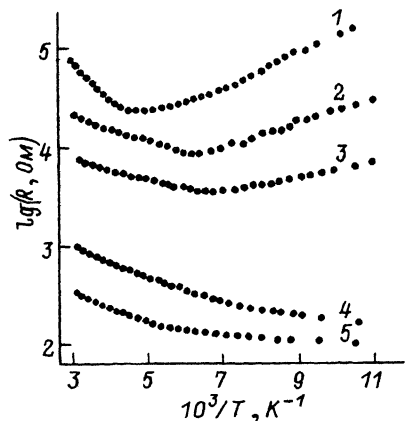


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления селенида цинка при давлениях 22.0 (1), 27.5 (2), 31.5 (3), 37.5 (4), 48.5 ГПа (5).

При давлениях выше 35 ГПа температурные зависимости сопротивления во всем исследованном интервале температур имеют положительный температурный коэффициент сопротивления, характерный для металлов, полуметаллов, вырожденных полупроводников.

При давлениях до 35 ГПа и температурах ниже некоторой критической эти зависимости хорошо описываются обычным активационным соотношением $R = R_0 \exp(E_A/kT)$ (коэффициент корреляции не ниже 0.95). Барическая зависимость энергии активации носителей заряда приведена на рис. 2. На этом же рисунке показаны барические зависимости сопротивления и термоэдс. Оценки дают значения удельного сопротивления ZnSe при комнатной температуре 10 Ом·м при давлении 22 ГПа и 1 Ом·м при 50 ГПа.

Термоэдс ZnSe при давлениях ниже 33 ГПа имеет знак, соответствующий дырочной проводимости. При давлениях выше 33 ГПа знак термоэдс меняется, что свидетельствует об электронной проводимости в этом интервале давлений. При изменении давления от 38 до 50 ГПа величина термоэдс остается неизменной и составляет 6.8 ± 0.2 мкВ/К.

Известно, что для материалов с положительным температурным коэффициентом сопротивления из величины термоэдс можно оценить концентрацию носителей заряда и значение химического потенциала [6]. Применительно к селениду цинка эти оценки дают значение химического потенциала 1.0 ± 0.1 эВ, концентрации электронов проводимости $(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{21}$ см⁻³, что по крайней мере на два порядка ниже, чем в металлах, и согласуется с высоким значением сопротивления.

Известно, что коэффициент R_0 может зависеть от температуры, причем эта зависимость определяется в первую очередь механизмами рассеяния носителей заряда в полупроводнике. Для выделения температурной зависимости R_0 и выяснения возможной смены механизма рассеяния проанализированы зависимости $\ln R_0 = f(\ln T)$ [7] при определенных из температурных зависимостей сопротивления энергии активации (рис. 3). Видно, что при давлении 22 ГПа на этой зависимости можно выделить два температурных интервала, в которых наиболее вероятны, по-видимому, разные механизмы рассеяния носителей заряда. При более высоких давлениях температурная зависимость коэффициента R_0 отсутствует.

Теоретические оценки величины давления металлизации халькогенидов цинка, проведенные на основе разных моделей (в предположении, что металлизация происходит либо в результате полиморфного превра-

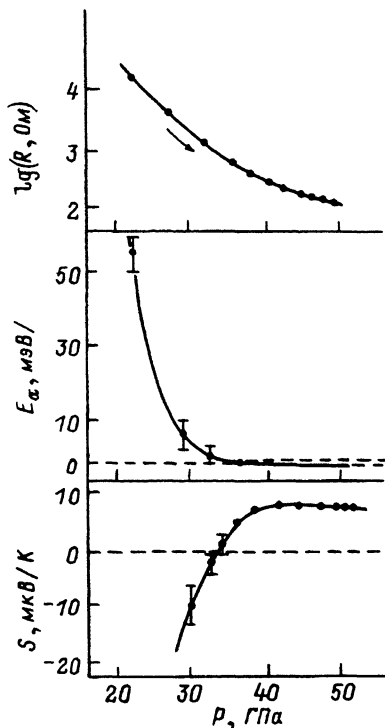


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления, термоэдс (300 К), энергии активации проводимости.

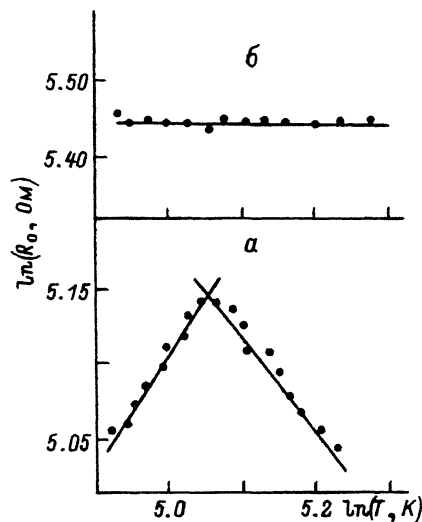


Рис. 3. Зависимости $\ln R_0$ от $\ln T$ для ZnSe при давлениях 22 (а) и 27,5 ГПа (б).

щения, либо вследствие изоморфного сжатия кристалла [8]), показывают, что смыкание запрещенной зоны может произойти при 86 ГПа (ZnS), 58 ГПа (ZnSe) и 37 ГПа (ZnTe). Отметим, что при исследовании ZnS [3] до давлений порядка 50 ГПа смыкания запрещенной зоны не обнаружено. Однако экстраполяция барической зависимости энергии активации показывает, что такое смыкание возможно при давлениях порядка 60 ГПа. В ZnSe валентная зона и зона проводимости перекрываются при 35 ГПа. Это дает основание считать приведенные оценки завышенными на 40–50% и предположить, что в ZnTe смыкание запрещенной зоны произойдет при давлении порядка 25 ГПа.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что проводимость ZnSe в интервале давлений 22–35 ГПа имеет активационную природу и предположения о переходе полупроводник-металл при 12–13 ГПа не подтверждаются. Смыкание валентной зоны и зоны проводимости происходит, по-видимому, при давлении порядка 35 ГПа.

При температурах ниже 190 К и давлении 22 ГПа за электропроводность ответственны, вероятно, два четко разделяемых по температуре механизма рассеяния.

- [1] Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. Т. 2. М.: Металлургия, 1988. 358 с.
- [2] Шенников В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 33-40.
- [3] Бабушкин А.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1647-1649.
- [4] Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 18. № 4. С. 823-831.
- [5] Babushkin A.N. // High Pressure Research. 1992. V. 6. P. 349-356.
- [6] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [7] Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1987. 351 с.
- [8] Баданов С.С. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2243-2250.

Уральский государственный университет
им. А.М.Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
1 июля 1993 г.

© Физика твердого тела, том 35, № 12, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 12, 1993

ON THE PHOTOMAGNETISM OF METALS. THEORY OF THE PHOTOINDUCED BULK CURRENT

V. L. Gurevich, A. Thellung

Photoinduced magnetic flux has been recently observed in normal metals illuminated by visible light falling obliquely on a metal surface. In the present paper we argue that a larger effect can be achieved for normal incidence of light partly reflected at a metal surface. The light excites within the metal a bulk current which can extend over a distance of the electron mean free path. For the case where the current is short-circuited by another conductor (preferably, a superconductor) we give estimates of the magnetic flux built up in such a loop.

In a recent paper [1] observation of the photomagnetism of metals was reported. In a double-connected metal sample illuminated in such a way that a circular d.c. surface current could be excited a build up of magnetic flux was observed. In a subsequent paper [2] dealing with a microscopic theory of the effect two contributions to the current were discussed. One of them is due to the quasimomentum transfer to the conduction electrons from the light partially reflected at the metal surface. Another is due to the anisotropy of the electron transitions with regard to the light polarisation direction, in combination with diffuse reflection of the electrons at the surface. Both contributions exist for the light falling obliquely on the metal surface.

The purpose of the present paper is to work out a theory of a photoinduced bulk current in metals. The current is excited by light incident normally on a metal surface. The light is partly reflected from the surface and partly absorbed due to the interaction with the conduction electrons.

There are two ways in which bulk current can be produced in a metal by incident electromagnetic radiation: interband and intraband transitions of the electrons. For visible light the first effect plays the dominant role, and in view of current experiments with visible light (see [1,3]) only interband transitions