

# Термоэдс халькогенидов свинца при высоком давлении

© В.В. Щенников, С.В. Овсянников, А.Ю. Деревсков

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 октября 2001 г.  
В окончательной редакции 24 декабря 2001 г.)

Приведены результаты измерений термоэдс кристаллов  $PbX$  ( $X$  — Te, Se, S) при высоком квазигидростатическом давлении до 35 GPa. Получены новые данные о величине и барической зависимости термоэдс у полупроводниковых и металлических фаз высокого давления. Фазовые переходы в  $PbX$  интерпретированы в модели, связывающей диэлектризацию электронного спектра с пайерлсовским искажением решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17203) и Российского физического общества (стипендия ОФО РФ).

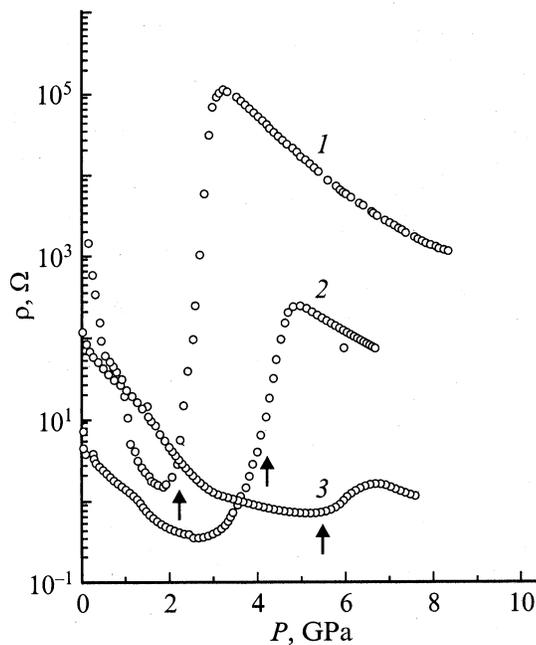
Полупроводниковые соединения IV и VI групп — халькогениды свинца [1,2] — испытывают под действием давления фазовые переходы из решетки каменной соли в структуру типа сульфида германия [3–5]. В отличие от подавляющего большинства других веществ электросопротивление  $PbX$  ( $X$  — Te, Se, S) при фазовом превращении не падает, а растет на несколько порядков [6–8], как и у халькогенидов ртути [9]. При еще больших давлениях ( $P \geq 15$  GPa) наблюдался переход  $PbX$  в объемноцентрированную кубическую структуру типа CsCl [5]. Термоэлектрические свойства новых фаз, судя по имеющимся литературным данным, не изучались. В то же время поведение термоэдс  $S$  отражает изменения электронной структуры и параметров носителей заряда полупроводников под давлением [9,10]. В частности, таким методом была изучена трансформация электронной структуры под давлением у исходных фаз  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$  [11,12]. Цель настоящей работы — исследование термоэдс фаз высокого давления халькогенидов свинца.

## 1. Методика эксперимента

Высокое квазигидростатическое давление  $P$  создавалось с помощью камер типа „наковален“, изготовленных из твердого сплава ВК6 (до 10 GPa) и синтетических алмазов (до 30–40 GPa) [9]. Передающей давлением средой служил катлинит, из которого изготавливались контейнеры для образцов. Давление оценивалось с точностью  $\pm 10\%$  по градуировочной зависимости от величины усилия, построенной путем регистрации фазовых превращений в реперных веществах Bi, ZnS, GaP и т.д. для каждой из используемых камер [9,13–17]. Установка высокого давления позволяла одновременно регистрировать создаваемое усилие, сжатие образца, температуры наковален, перепад температур  $\Delta T$  и измеряемый электрический сигнал от образца [16,17]. Результаты измерений записывались в энергонезависимую память регистрирующего блока и затем передавались на ЭВМ [16,17]. Методика термоэлектрических измерений при давлениях до 30–40 GPa соответствовала описанной в [9,15]. Распределение температур в

наковальнях при вариации размеров и теплопроводности образца вычислялось в работе [18], что позволяет оценить погрешность определения  $\Delta T$  в образце. Для учета погрешности, вносимой от наковален, в качестве эталона вместо образца закладывался свинец, термоэдс которого при комнатной температуре практически равна нулю ( $-1.27 \mu V/K$  [10]). Термоэлектрические измерения проводились как в стационарном режиме при фиксированном перепаде температур, так и в нестационарном тепловом режиме [16,17]. Алмазные наковальни служили нагревателем и холодильником в термоэлектрических измерениях [9]. Для создания градиента температур производился нагрев наковальни с помощью размещенного в камере нагревательного элемента. Проведенные ранее измерения  $S$  в интервале до 30 GPa для большого количества полупроводниковых веществ [13] показали удовлетворительное согласие с результатами измерений при гидростатических давлениях до 2–10 GPa, выполненных по стандартной методике.

Для исследований были взяты монокристаллы  $p$ - $PbSe$  и  $n$ - $PbTe$ , а также поликристаллические образцы  $p$ - $PbSe$  и  $n$ - $PbS$ . Концентрация электронов и удельное сопротивление  $\rho$  при комнатной температуре в кристаллах составляли: в  $PbTe$  —  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , в  $PbS$  —  $6.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $2.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . У монокристаллических и поликристаллических образцов  $p$ - $PbSe$  концентрация дырок и удельное сопротивление были  $\sim 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  соответственно. Кристаллическая структура и параметр решетки контролировались методом рентгеновской дифракции. Образцы исследуемых в алмазной камере кристаллов имели типичные размеры  $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$ ; они помещались в отверстие диаметром 0.3 mm, высверленное в центре контейнера из катлинита. Размеры образцов в твердосплавной камере ВК6 составляли  $\sim 0.4 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$ . Применялись прижимные платино-серебряные контакты из ленты толщиной 5  $\mu\text{m}$  или в качестве электрических зондов к образцам использовались алмазные наковальни, обладающие из-за металлических включений низким электросопротивлением [9,15]. Относительные погрешности определения сопротивления  $\rho$  и  $S$  не превышали 3 и 20% соответственно.



**Рис. 1.** Зависимости электросопротивления от давления для поликристаллических образцов PbS (1), PbSe (2) и монокристаллического образца PbTe (3), полученные при  $T = 293$  К в твердосплавной камере. Стрелками показаны структурные фазовые переходы, согласно рентгеноструктурным данным [3–5] (см. текст).

## 2. Полученные результаты и их обсуждение

На зависимостях сопротивления от давления по скачкам  $\rho$  видны обратимые фазовые переходы (обратный ход кривых не показан) в интервале от 2 до 6 GPa (рис. 1), что хорошо согласуется с данными более ранних работ [4,6–8]. Структурные фазовые переходы при  $P \approx 2.2\text{--}2.5$ ,  $4.2\text{--}4.5$  и  $5.2\text{--}6.5$  GPa наблюдались в PbS, PbSe, и PbTe по измерениям электрического сопротивления [4,6–8] и в рентгеноструктурных экспериментах [5]. Поведение барических зависимостей сопротивления для разных халькогенидов свинца качественно одинаково, что является следствием аналогии электронного строения [1,2]. Зависимости  $S(P)$  для этих образцов существенно различаются, что отражает поведение парциальных вкладов электронов и дырок в проводимость (рис. 2). Результаты измерений в стационарном и нестационарном режимах практически совпали. Значения  $S$ , полученные в алмазной и твердосплавной камерах, в целом согласуются между собой, но в области фазовых переходов, где происходят резкие изменения  $S$ , есть разброс значений, связанный с неоднородностью давлений. Для кристалла PbTe значения  $S(P)$  при низких  $P$  в пределах экспериментальной погрешности совпали с величиной  $S = -230 \mu\text{V/K}$ , полученной при атмосферном давлении по стандартной методике. Величина термоэдс образца PbS необратимо уменьшалась после первого цикла повышения давления, вероятно, из-за роста кон-

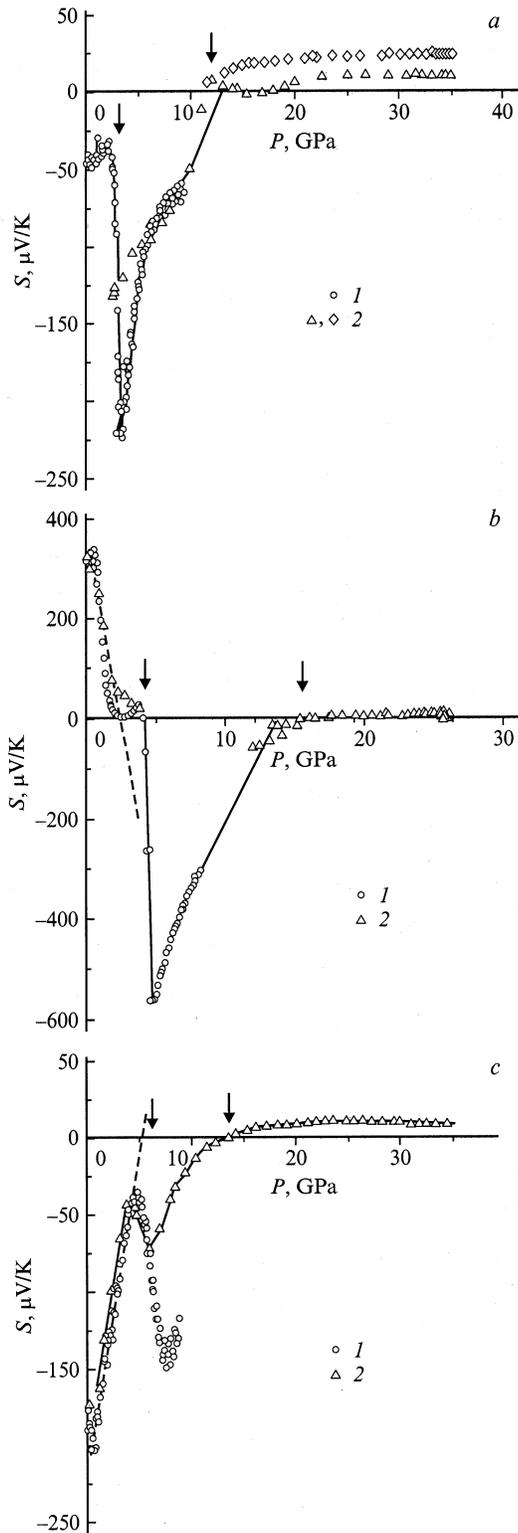
центрации дефектов и обусловленных ими носителей заряда. Зависимости  $S(P)$ , приведенные на рис. 2, имели обратимый характер.

При атмосферном давлении соединения PbX ( $X$  — Te, Se, S) со структурой каменной соли являются узкощелевыми полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $E_g$  соответственно 0.286, 0.16 и 0.19 eV [1,2], которая уменьшается под давлением ( $dE_g/dP = -55\text{--} -70$ ,  $-60\text{--} -86$  и  $-70\text{--} -90$  meV/GPa для PbS, PbSe и PbTe [4,9]). В исходной NaCl-фазе спад  $\rho$  и  $S$  под давлением согласуется с барической зависимостью  $E_g$ . Величины  $E_g$  с учетом приведенных барических коэффициентов должны обращаться в нуль перед началом структурных фазовых переходов. По величине термоэдс  $|S| < 50 \mu\text{V/K}$  можно видеть, что исследуемые образцы действительно находятся в бесщелевом или металлическом состоянии при этих давлениях (рис. 2). Выражение для термоэдс собственного полупроводника имеет вид [10]

$$S = \frac{k_0}{|e|} \left\{ \frac{\sigma_n}{\sigma} (r_n + 2) - \frac{\sigma_p}{\sigma} (r_p + 2) + \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma} \frac{E_g}{2k_0 T} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p}{m_n} \right\}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — проводимость, равная сумме электронной  $\sigma_n$  и дырочной  $\sigma_p$  проводимостей,  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $m_p$  и  $m_n$  — эффективные массы электронов и дырок соответственно,  $0 \leq r_n \leq 2$  и  $0 \leq r_p \leq 2$  — параметры рассеяния, которые определяют зависимости времени релаксации импульса носителей заряда от энергии для электронов и дырок [10]. Эффективные массы электронов и дырок в исходной фазе PbX анизотропны, особенно в PbTe, где параметр анизотропии (отношение массы вдоль оси эллипсоида постоянной энергии  $m_{\parallel}$  к массе в перпендикулярном направлении  $m_{\perp}$ ) в 10 раз выше, чем в PbS и PbSe [2]. Поэтому в выражении (1) вместо  $m_p$  и  $m_n$  следует использовать „эффективные массы плотности состояний“ в точке  $L$  зоны Бриллюэна:  $m_{\text{eff}} = N_c^{2/3} (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}$ , где  $N_c$  — число эквивалентных эллипсоидов [10].

Поведение зависимостей  $S(P)$  для образцов PbX как в исходной фазе, так и в фазе высокого давления описывается изменением  $E_g(P)$ , т.е. третьим членом в выражении (1), но существен также и эффект компенсации электронного и дырочного вкладов в термоэдс. Для образца PbSe зависимость  $S(P)$  в исходной фазе согласуется с рассчитанной по формуле (1), если принять  $\sigma_p = \sigma$  ( $\sigma_n = 0$ ) и использовать известный барический коэффициент  $dE_g/dP = -86$  meV/GPa [4]. Для PbTe согласие с расчетом при  $dE_g/dP = -70$  meV/GPa [4] достигается, если отношение  $\sigma_n/\sigma_p$  составляет 1.8 (рис. 2). Для образца PbS концентрация электронов после обработки давлением значительно выше собственной, поэтому термоэдс в исходной фазе изменяется слабо. Отметим, что зависимости  $S(P)$  также имеют особенности, возможно, связанные с изменением с давлением других параметров



**Рис. 2.** Зависимости величины термоэдс поликристаллического образца PbS (a) и монокристаллических образцов PbSe (b), PbTe (c) от давления при  $T = 298$  K в твердосплавной камере (1) и в камере с алмазными наковальнями (2). Для PbS показаны данные измерения двух образцов; образцу 1 соответствует барическая зависимость электросопротивления на рис. 1. Стрелками показаны фазовые переходы. Для образцов PbSe и PbTe штриховыми линиями показаны расчетные барические зависимости термоэдс (см. текст).

в выражении (1). Скачок величины  $S$  в новой фазе (рис. 2), как и рост сопротивления (рис. 1), отражает появление полупроводниковой щели у фаз высокого давления. Результаты измерений показали, что в новой фазе все халькогениды свинца являются электронными полупроводниками, имеющими отрицательный барический коэффициент  $|S|$ . Последнее обстоятельство коррелирует с барическими зависимостями  $\rho$  этих фаз [4,6–8]. Очевидно, что ход кривых  $|S(P)|$  и  $\rho(P)$  в новой фазе связан с уменьшением  $E_g$ , причем с приблизительно таким же барическим коэффициентом, как и у исходных NaCl-фаз.

Полученные зависимости и фазовые переходы в PbX можно объяснить в модели, учитывающей главную роль  $p$ -зон в формировании химических связей и пайерлсовское искажение решетки [19]. Эта модель позволяет описать тип кристаллической и электронной структуры некоторых элементов V, VI, VII групп Периодической системы, а также халькогенидов ртути, индия, галлия, висмута при нормальных и высоких давлениях [13,19–21]. Она объясняет образование полупроводниковой щели и ее исчезновение под давлением в веществах с различным типом кристаллической решетки: кубических кристаллах, слоистых и цепочечных структурах, молекулярных и жидких фазах [19,20]. Модель применима как для качественного описания, так и для точного количественного расчета электронной структуры [2,19].

В этой модели получен и спектр исходной NaCl-фазы для PbX [2]. Как показали численные расчеты, энергетические зоны вблизи уровня Ферми группируются в триплеты, которые не перекрываются с другими зонами, т.е. расщепление атомных  $p$ -уровней кристаллическим полем меньше, чем расстояние до зон другой симметрии, и вблизи уровня Ферми зоны построены в основном из  $p$ -состояний [2]. В „прафазе“ с простой кубической решеткой (если считать соседние атомы эквивалентными) все соединения PbX должны быть металлами, так как  $p$ -зона заполнена наполовину (три электрона на шесть мест). Точный электронный спектр PbX в точке  $L$  зоны Бриллюэна получен из спектра металлической „прафазы“ при последовательном учете ионности, гибридизации и спин-орбитального взаимодействия [2]. Учет ионности (удвоение периода) кристаллов ответствен за расщепление  $p$ -зоны и образование полупроводниковой щели между заполненными и пустыми  $p$ -состояниями в исходной структуре каменной соли [2].

Из экспериментальных данных нашей работы и [4,6–8] и расчетных данных [2,4] следует, что с ростом давления  $E_g \rightarrow 0$  в NaCl-фазе. Но, согласно  $p$ -модели, металлическое состояние кристаллов PbX должно быть нестабильно в кубической структуре NaCl из-за энергетической выгоды пайерлсовского искажения решетки. Энергия системы при этом понижается за счет появления полупроводниковой щели [19]. В созданном высоком давлением металлическом состоянии кристаллов PbX должно происходить удвоение периода решетки и образование

полупроводниковой щели на уровне Ферми, отделяющем занятые электронные состояния от свободных [19–21]. Действительно, фазы высокого давления  $PbX$  имеют орторомбическую структуру, у которой параметр  $a$  примерно вдвое больше, чем у исходной кубической фазы [3,4]. Отметим, что в [5] структуру этих фаз не удалось установить точно. Образование полупроводниковой щели  $E_g$  у фаз высокого давления  $PbX$ , таким образом, хорошо описывается этой моделью. По изменению сопротивления и термоэдс можно оценить величину щели у новых полупроводниковых фаз. Предполагая, что скачок сопротивления обусловлен в основном падением концентрации носителей заряда, т.е. ростом  $E_g$ , из отношения сопротивлений второй и первой фаз (как при  $P = 0$ , так и перед фазовым переходом) получаем следующие оценки:  $E_g \approx 0.6, 0.4$  и  $0.1$  eV для  $PbS$ ,  $PbSe$  и  $PbTe$  вблизи точек фазового перехода, что для селенида и теллурида свинца согласуется с данными  $S(P)$ . Для сульфида заниженные значения  $S(P)$ , как и у исходной фазы, вероятно, обусловлены избыточными электронами примесей или дефектов.<sup>1</sup>

Пайерлсовские структуры имеют пониженную плотность по сравнению с неискаженной решеткой, поэтому давление определенной величины должно приводить к снятию искажения, т.е. металлизации [20], что наблюдается у приведенных выше веществ [13,14,20]. Такие переходы в металлическое состояние при дальнейшем увеличении давления наблюдаются и в халькогенидах свинца по резкому изменению барического коэффициента  $|S|$  (рис. 2) и сопротивления [4,6–8]. Для  $PbSe$  (рис. 2) падение термоэдс по модулю и изменение знака на положительный происходит вблизи  $P = 16$  GPa, что согласуется с данными перехода в ОЦК структуру [5]. В  $PbTe$  знак  $S$  меняется на положительный при  $\sim 10$ – $12$  GPa, что тоже близко к давлению перехода в ОЦК решетку  $P = 13$  GPa из синхротронных данных [5]. В  $PbS$  падение  $S$  по модулю и изменение знака на положительный наблюдалось нами при меньшем давлении  $P \approx 12$  GPa, чем то, при котором был зафиксирован переход в ОЦК фазу в рентгеноструктурных экспериментах ( $P = 21.5$  GPa [5]). По сопротивлению переход  $PbS$  в металлическое состояние также наблюдался в [8] при меньшем давлении (18 GPa).

Термоэдс металлических фаз высокого давления, имеющих предположительно ОЦК структуру типа  $CsCl$  [5], положительна и по величине  $S \approx +10$ – $20$   $\mu V/K$  соответствует типичным для металлов значениям. Интересно отметить, что такие же знак и значения термоэдс наблюдаются у имеющих характерные металлические свойства большинства фаз высокого давления элементов IV, VI групп и соединений II–VI групп [4]. Поведение под давлением полупроводниковых соединений  $HgX$  и  $PbX$ , имеющих разные исходные структуры, представляется подобным. В  $PbX$  пайерлсовская неустойчивость возникает в структуре  $NaCl$ , когда давлением

закрывается полупроводниковая щель, а в бесщелевых полупроводниках  $HgX$  давление сначала инициирует переход из неустойчивой при данном соотношении катионных и анионных радиусов  $Hg$  и  $X$  (одинаковые ионы начинают „соприкасаться“) тетраэдрической решетки сфалерита в октаэдрическую ( $NaCl$ ) [3], которая искажается в соответствии с  $p$ -моделью, превращаясь в структуру киновари [13,14,19]. В результате изменение электрофизических свойств под давлением для этих двух групп материалов является почти одинаковым.

В заключение авторы выражают благодарность Н.Н. Степанову за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. Наука, М. (1968). 384 с.
- [2] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов. ЖЭТФ **85**, 4(10), 1395 (1983).
- [3] Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. Наука, М. (1977). 174 с.
- [4] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava. Phys. Stat. Sol. (a) **58**, 311 (1980).
- [5] T. Chattopadhyay, H.G. Von Schnering, W.A. Grosshans, W.A. Holzapfel. Physica **BC139–140**, 356 (1986).
- [6] G.A. Samara, H.G. Drickamer. J. Chem. Phys. **37**, 5, 1159 (1962).
- [7] А.А. Семерчан, Н.Н. Кузин, Л.Н. Дроздова, Л.Ф. Верещагин. ДАН СССР. Физика **152**, 107 (1963).
- [8] Н.Б. Брандт, Д.В. Гицу, Н.С. Попович, В.И. Сидоров, С.М. Чудинов. Письма в ЖЭТФ **22**, 225 (1975).
- [9] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. ФТП **17**, 5 604 (1983).
- [10] K. Seeger. Semiconductor Physics. Springer Verlag, Berlin (1973). [К. Зеегер. Физика полупроводников. Мир, М. (1977). 616 с.]
- [11] А.А. Аверкин, Б.Я. Мойжес, И.А. Смирнов. ФТТ **3**, 6, 1859 (1961).
- [12] А.А. Аверкин, С. Касимов, Е.Д. Ненсберг. ФТТ **4**, 12, 3669 (1962).
- [13] В.В. Щенников. ФТТ **42**, 4, 626 (2000).
- [14] V.V. Shchennikov. Phys. Stat. Sol. (b) **223**, 1–2, 561 (2001).
- [15] В.В. Щенников. Расплавы **2**, 33 (1988).
- [16] V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.A. Smirnov. In: High Pressure chemical engineering / Eds Ph. Rudolf von Rohr and Ch. Trepp. Elsevier, Amsterdam–Tokyo (1996). P. 604.
- [17] V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.A. Smirnov. Proc. of SPIE **3213**, 261 (1997).
- [18] V.V. Shchennikov, A.V. Bazhenov. Rev. High Pres. Sci & Tech. **6**, 657 (1997).
- [19] Б.А. Волков, О. Панкратов, С.В. Пахомов. ЖЭТФ **86**, 2293 (1995).
- [20] J.P. Gaspard, F. Marinelli, A. Pellegatti. Europhys. Lett. **3**, 10, 1095 (1987).
- [21] P.B. Littlewood. Critical Review in Solid State and Materials Sciences **11**, 3, 229 (1984).

<sup>1</sup> После направления статьи в печать была получена зависимость  $S(P)$  для монокристаллического образца  $PbS$ , которая качественно совпадает с приведенной в данной работе, а величина  $S$  второй фазы соответствует значению щели  $E_g \approx 0.6$  eV.