

©1993

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА ГЕРМАНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 20–50 ГПА

О.А.Игнатченко, А.Н.Бабушкин, Н.В.Мельникова

Проведены исследования электронных свойств GeS и GeSe под действием давлений 20–50 ГПа. Обнаружен переход полупроводник I–полуметалл–полупроводник II при давлениях выше 40 ГПа. Полученные результаты позволяют предположить наличие фазового перехода при давлениях ниже 20 ГПа.

Анизотропные слоистые соединения GeS и GeSe являются известными полупроводниками *p*-типа. Их структура и электрические, оптические, фотоэлектрические свойства достаточно подробно исследованы при атмосферном давлении [1–5]. Кроме того, изучено влияние давлений до 20 ГПа на электропроводность GeS [6]. Данными о свойствах GeSe при высоких давлениях мы не располагаем. В то же время известно, что при давлениях, превышающих 10 ГПа, в полупроводниковых соединениях происходит модификация электронной структуры, приводящая к появлению металлических свойств, электронных фазовых переходов и т.п.

Цель нашей работы — изучение изменения электронных свойств указанных соединений под действием давлений 20–50 ГПа.

Соединения GeS и GeSe синтезировали из элементарных компонентов, взятых в стехиометрической пропорции. В качестве исходных материалов применяли реактивы квалификации не ниже ОСЧ. Полученные образцы GeS и GeSe рентгенографически однофазны и имеют орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами, совпадающими с приведенными в [2]. Удельное сопротивление исходных образцов GeS составляло $3.5 \cdot 10^7$ Ом·м при температуре 78 К ($3.3 \cdot 10^6$ Ом·м при $T = 300$ К), что соответствует имеющимся в литературе данным [5]. Величина удельного сопротивления исходного образца GeSe $1.9 \cdot 10^4$ Ом·м при 78 К (2.0 Ом·м при 300 К) является промежуточной между величинами удельного сопротивления аморфных и монокристаллических образцов GeSe, приводимых в литературе [3].

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 [7,8]. Перед началом измерений плоскость спайности [001] была перпендикулярна к направлению прикладываемого усилия. Давление создавали при комнатной температуре, после чего КВД с образцом охлаждали до азотных температур. Измере-

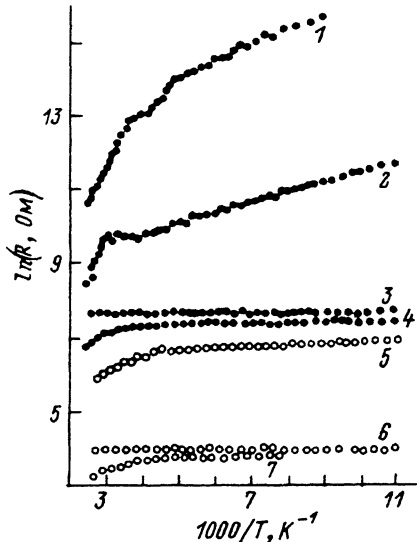


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления GeS (1-4) и GeSe (5-7) при давлениях 22 (1), 28 (2, 5), 40 (3), 48 (4, 7) и 44 ГПа (6).

ния температурных зависимостей проводили при медленном нагревании КВД.

В интервалах давлений 22–35 ГПа для GeS и 22–38 ГПа для GeSe на температурных зависимостях сопротивления можно выделить два линейных участка, хорошо описываемых (коэффициент корреляции не ниже 0.95) обычными активационными соотношениями $R = R_0 \exp(E_A/kT)$ (рис. 1). Это позволило определить энергии активации проводимости в разных температурных интервалах и выявить их зависимости от давления (рис. 2, а, б). На рис. 2, а приведены также результаты, полученные при давлениях до 20 ГПа авторами работы [6]. Как наши данные, так и данные работы [6] хорошо ложатся на одну кривую. Нами проведены измерения в более широком интервале температур, чем в [6], что позволило выделить на температурных зависимостях сопротивления участок с энергией активации, соответствующий более глубокому примесному уровню.

При 35 ГПа для GeS (38 ГПа для GeSe) энергия активации носителей становится равной нулю, и в интервалах давлений 35–47 ГПа для GeS (38–42 ГПа для GeSe) электрическое сопротивление не зависит от температуры. Подобное поведение электрического сопротивления мы наблюдали ранее при исследованиях влияния высоких давлений на электропроводность NaVg (в интервале давлений 38–41 ГПа). Отметим, что при давлениях выше 29 ГПа NaVg имеет структуру типа GeS [9].

При давлениях выше 47 ГПа для GeS (42 ГПа для GeSe) проводимость вновь определяется активационным механизмом (рис. 1).

На рис. 2 показаны барические зависимости сопротивления GeS и GeSe при комнатной температуре. Видно, что при изменении давления от 20 до 50 ГПа сопротивление монотонно убывает более чем на два порядка.

При циклировании давления от нуля до 50 ГПа зафиксирован значительный барический гистерезис сопротивления, причем с увеличением числа циклов нагружения барические зависимости сопротивления, измеренные при увеличении и уменьшении давления, сближаются, но нико-

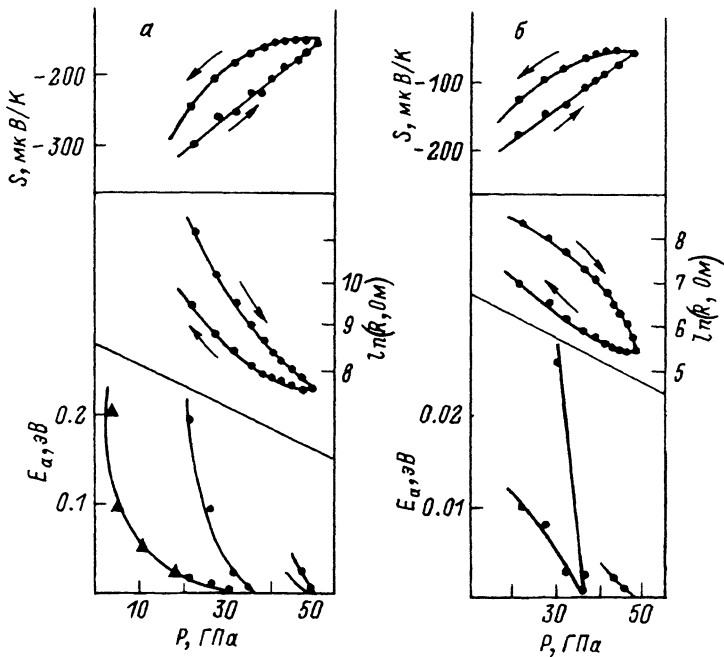


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс, сопротивления (при 300 К) и энергии активации проводимости GeS (а) и GeSe (б).

Треугольниками обозначены результаты, полученные в [6].

где не совпадают. Уменьшение ширины гистерезиса связано, вероятно, с тем, что в первых циклах нагружения происходит формирование за счет пластичности и трения наиболее оптимальной формы образца. При дальнейшем циклировании нагрузки барические зависимости сопротивления воспроизводятся. Это позволяет считать, что в образцах не происходит необратимых изменений (таких как аморфизация, необратимые изменения размеров, образование фаз высокого давления, устойчивых при нормальных условиях).

Барический гистерезис сопротивления наблюдается и при росте давления от нуля до промежуточных давлений (рис. 3), т.е. описанное выше изменение температурных зависимостей сопротивления и энергии активации проводимости, указывающее на существование перехода типа «полупроводник I–полуметалл–полупроводник II» при давлениях более 40 ГПа, вряд ли является причиной гистерезиса. Барический гистерезис можно объяснить существованием метастабильных состояний, образование которых связано с фазовым переходом, протекающим при более низком давлении. Существование такого перехода при 8–10 ГПа предсказано авторами работы [6].

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 возможности смены механизма рассеяния проанализированы зависимости $\ln R_0 = f(\ln T)$ [10] при определенных из температурных зависимостей сопротивления энергиях активации. Для

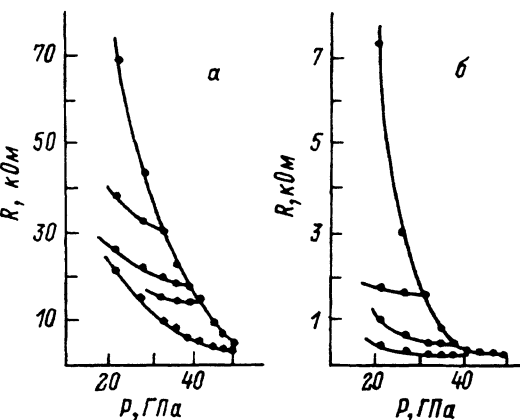


Рис. 3. Барический гистерезис сопротивления GeS (а) и GeSe (б) при циклировании давления в интервале от нуля до 31, 37, 42 и 50 ГПа.

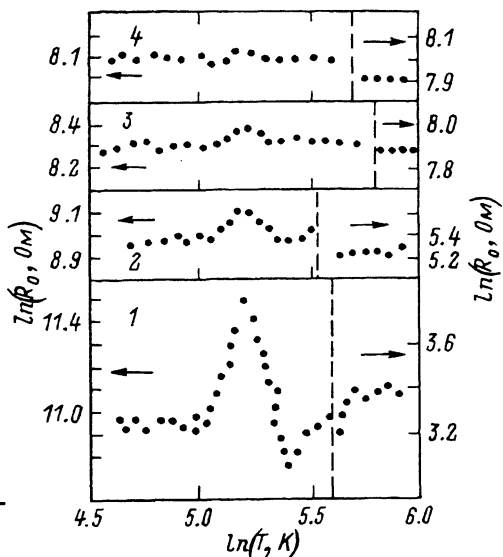


Рис. 4. Зависимости $\ln R_0$ от $\ln T$ для сульфида германия при давлениях 22 (1), 28 (2), 32 (3), и 35 ГПа (4).

GeSe во всем интервале давлений R_0 не зависит от температуры. Это дает основания предположить, что механизм рассеяния носителей заряда остается неизменным.

Для GeS зависимость $\ln R_0 = f(\ln T)$ при давлении 22 ГПа имеет ярко выраженный максимум при температуре порядка 180 К (рис. 4). При увеличении давления до 32 ГПа этот максимум сглаживается, не смещаясь по температуре. Нарушение монотонности на зависимости R_0 в интервале температур 150–200 К отражает, видимо, смену механизма рассеяния носителей в полупроводнике. Повышение давления приводит к тому, что коэффициент R_0 перестает зависеть от температуры. При давлениях выше 47 ГПа механизм рассеяния носителей заряда неизменен. Подобный анализ был проведен ранее для CdS [11].

Термоэдс GeS и GeSe во всем интервале давлений имеет знак, соответствующий дырочной проводимости (рис. 2). На барических зависимостях термоэдс исследуемых материалов, как и барических зависимостях сопротивления, наблюдается гистерезис по давлению.

Известно, что для металлов, полуметаллов, вырожденных полупроводников из величины термоэдс можно оценить концентрацию носителей заряда и значение химического потенциала [12]. Применительно к исследуемым материалам эти оценки дают значения химических потенциалов 0.03 ± 0.01 эВ для GeS и 0.08 ± 0.02 эВ для GeSe, концентрации дырок $(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^{19}$ см для GeS ($(1.1 \pm 0.6) \cdot 10^{20}$ см для GeSe), что по крайней мере на три порядка ниже, чем для обычных металлов. Низкая концентрация носителей заряда согласуется с достаточно высоким удельным сопротивлением материалов. Оно, по нашим оценкам, составляет 50 ± 10 Ом·м для GeS и 3 ± 1 Ом·м для GeSe при комнатной температуре.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что с ростом давления от 20–50 ГПа в исследуемых материалах GeS и GeSe

происходит перестройка электронной структуры и наблюдается переход типа «полупроводник I-полуметалл-полупроводник II».

При температурах ниже 300 К в интервале давлений 20–30 ГПа за электропроводность в GeS ответственны, вероятно, два четко разделяемых по температуре механизма рассеяния.

Полученные результаты позволяют предположить наличие фазового перехода в GeS и GeSe при давлениях ниже 20 ГПа.

Список литературы

- [1] Landolt H., Bornstein R. Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology. New Series. V. 17 h. Berlin, Springer-Verlag, 1983. 565 p.
- [2] Abricosov N.Kh., Bankina V.F., Posetskaya L.V., Shelimova L.E., Skudnova E.V. Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI Compounds. N 4. Plenum Press, 1969. 135 p.
- [3] Asanabe S., Okazaki A. // J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 15. N. 6. P. 989–997.
- [4] Kannewurf C.R., Cashman R.I. // J. Phys. and Chem. Solids. 1961. V. 22. N. 3. P. 293–298.
- [5] Van Den Dries J.G., Lieth R.M. // Physica Status Solidi. 1971. V. 5. N. 3. P. K171–K174.
- [6] Бранд Н.Б., Берман И.В., Сидоров В.И. // Физика и техника высоких давлений. 1986. № 23. С. 16–18.
- [7] Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 18. № 4. С. 823–831.
- [8] Макушкин А.П. // Трение и износ. 1984. № 5. С. 823–830.
- [9] Yagi T., Suzuki T., Akimoto S. // J. Phys. Chem. Solids. 1983. V. 44. N 2. P. 135–140.
- [10] Рантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1987. 351 с.
- [11] Бабушкин А.Н., Бабушкина Г.В., Урицкий З.И., Кобелев Л.Я. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 6. С. 1147–1150.
- [12] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.

Уральский государственный университет
им. А.М.Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
9 марта 1993 г.