

©1993

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ В ОБЛАСТИ ВЕРОЯТНОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК–МЕТАЛЛ

*О. А. Игнатченко, А. Н. Бабушкин*

С использованием камеры высокого давления из искусственных алмазов в интервале температур 77–400 К проведены исследования электропроводности и термоэдс CdSe. Показано, что в интервале давления 20–50 ГПа температурные зависимости сопротивления немонотонны, причем в области низких температур проводимость имеет активационную природу, а при температурах выше некоторой происходит смена знака температурного коэффициента сопротивления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале температур и давлений CdSe остается вырожденным полупроводником (полуметаллом) с довольно низкой концентрацией носителей заряда. Предсказываемого в предшествующих исследованиях перехода полупроводник–металл не обнаружено.

Селенид кадмия (CdSe) является узкозонным полупроводником, свойства которого хорошо изучены при нормальном давлении. При давлении 2.3 ГПа в CdSe происходит фазовый переход из тетраэдрической структуры вюрцита в октаэдрическую структуру каменной соли, зафиксированный при рентгеноструктурных, оптических и электрофизических исследованиях [1–3].

Известно, что под действием давления в результате делокализации электронов, участвующих в химической связи, во многих бинарных соединениях происходит перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Теоретические оценки величины давления металлизации CdSe, проведенные на основе разных моделей (в предположении, что металлизация происходит либо в результате полиморфного превращения, либо вследствие изоморфного сжатия кристалла [4]), показывают, что при давлении порядка 32 ГПа в селениде кадмия может произойти исчезновение запрещенной зоны.

Авторы работы [5], исследовав барические зависимости электросопротивления, магнитосопротивления, термоэдс CdSe при давлениях до 35 ГПа и температурах 300–380 К, пришли к выводу, что селенид кадмия в фазе каменной соли в данном интервале давлений и температур остается полупроводником с примесной проводимостью.

Переход в металлическое состояние под давлением среди калькогенидов кадмия обнаружен только у CdTe [1]. Сульфид кадмия остается полупроводником вплоть до 50 ГПа [6], однако по теоретическим оценкам [4] возможна его металлизация при более высоких давлениях. Если пред-

положить, что давление металлизации растет с уменьшением среднего атомного номера, то можно ожидать, что при давлениях выше 40 ГПа произойдет металлизация CdSe.

Наши исследования посвящены изучению барических и температурных зависимостей сопротивления и термоэдс CdSe в интервале давлений 20–50 ГПа и температур 77–400 К с целью выяснения особенностей электронной структуры фазы высокого давления и причин возможной металлизации CdSe.

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]. 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 CdSe полупроводниковой чистоты.

На рис. 1 приведены температурные зависимости сопротивления CdSe, измеренные при различных давлениях. При низких температурах проводимость определяется активационным механизмом. При повышении температуры до некоторого критического значения  $T_{кр}$  характер изменения сопротивления с температурой меняется и становится типично металлическим.

На рис. 2 приведены барические зависимости сопротивления, термоэдс (при 300 К), критической температуры  $T_{кр}$  и энергии активации проводимости, рассчитанные из температурных зависимостей сопротивления при температурах ниже критической. Оценки дают значения удельного сопротивления CdSe 10 Ом·м при давлении 22 ГПа и 0.6 Ом·м при 50 ГПа, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [5].

Знак термоэдс во всем интервале давлений не изменяется и указывает на электронный характер проводимости фазы высокого давления CdSe. Оценки величины химического потенциала и концентрации носителей заряда (проведенные по значениям термоэдс в состоянии с положительным температурным коэффициентом сопротивления при комнатной температуре [9]) дают 0.09 эВ и  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> при давлении 22 ГПа, 0.36 эВ и  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> при 50 ГПа соответственно. Низкая концентрация носителей заряда вполне согласуется с величинами удельного сопротивления фазы высокого давления CdSe, которое на 3–4 порядка ниже, чем у обычных металлов.

Из оптических исследований [2] следует, что CdSe является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.6 эВ, барический коэффициент которой при давлениях ниже 5 ГПа равен  $-0.015$  эВ/ГПа. Если предположить, что этот коэффициент остается неизменным до значительно более высоких давлений, то можно ожидать при давлении порядка 40 ГПа смыкания валентной зоны и зоны проводимости. Из рис. 2 видно, что энергия активации проводимости уменьшается с ростом давления в интервале 20–40 ГПа, однако смыкания запрещенной зоны не происходит и при давлениях выше 40 ГПа энергия активации проводимости возрастает.

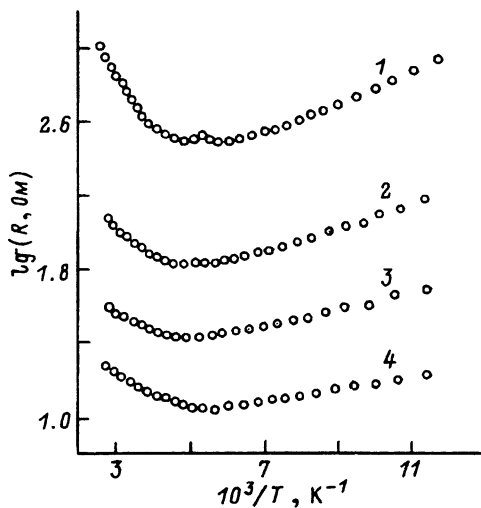


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления CdSe при давлениях 22 (1), 28 (2), 38 (3) и 48 ГПа (4).

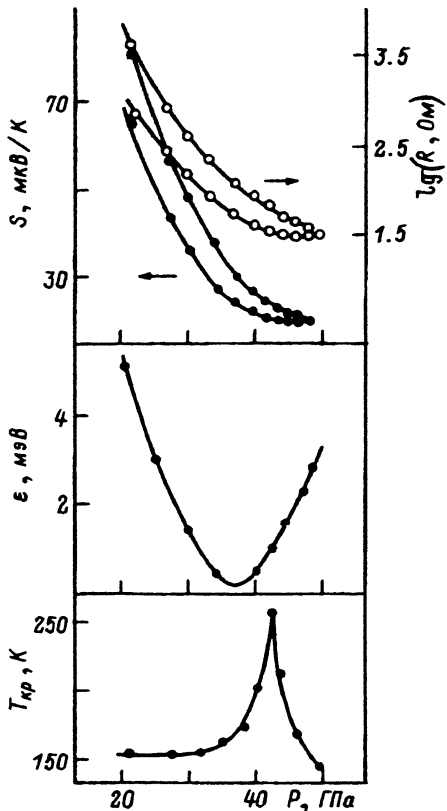


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс, сопротивления (при 300 К), энергии активации проводимости (при температурах ниже критической) и критической температуры, при которой происходит изменение характера температурной зависимости сопротивления CdSe.

Интересно отметить, что барическая зависимость критической температуры  $T_{кр}$  также имеет особенность при давлении 40 ГПа. На основании этих фактов можно предположить, что при давлении порядка 40 ГПа в CdSe происходит перестройка электронной структуры.

При циклировании давления от нуля до 50 ГПа зафиксирован барический гистерезис сопротивления и термоэдс (рис. 2). При каждом новом цикле нагружения барические зависимости воспроизводятся. Это позволяет считать, что в образце не происходит необратимых изменений. Барический гистерезис сопротивления наблюдается и при росте давления от нуля до промежуточных давлений. Ранее такой же эффект мы наблюдали в соединениях GeS и GeSe. Можно предположить, что гистерезис обусловлен существованием метастабильных состояний, образующихся при структурном фазовом переходе, протекающем при сравнительно низких давлениях (2.3 ГПа в CdSe, 8-10 ГПа в GeS [10]).

Заслуживает внимания то обстоятельство, что подобное поведение электросопротивления и термоэдс при близких давлениях наблюдали ранее у ZnS [11], являющегося изоэлектронным аналогом CdSe.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что в области давлений 20–50 ГПа не происходит предсказанной в предшествующих теоретических и экспериментальных исследованиях [4,5] металлизации CdSe. Фаза высокого давления CdSe является, скорее, вырожденным полупроводником (полуметаллом) с весьма низкой концентрацией носителей заряда. Последнее подтверждается и характером низкотемпературных зависимостей сопротивления. Особенности барических зависимостей энергии активации и критической температуры, при которой происходит изменение характера температурной зависимости сопротивления, при давлении порядка 40 ГПа связаны, по нашему мнению, с перестройкой электронного спектра CdSe.

### Список литературы

- [1] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 174 с.
- [2] Edwards A.L., Dricamer H.G. // Phys. Rev. 1961. V. 122. N 4. P. 1149–1157.
- [3] Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, 1988. 462 с.
- [4] Бацанов С.С. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2243–2250.
- [5] Цидильковский И.М., Шенников В.В., Глузман Н.Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 439–443.
- [6] Бабушкин А.Н., Бабушкина Г.В., Урицкий З.И., Кобелев Л.Я. // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 6. С. 1147–1150.
- [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] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [10] Бабушкин А.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1647–1649.

Уральский государственный университет  
им. А.М.Горького  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
6 апреля 1993 г.