

©1994

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 50 GPa НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕЛЛУРИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

О.А.Игнатченко, А.Н.Бабушкин

Проведены исследования электропроводности и термоэдс теллуридов цинка и кадмия. Подтверждено наличие у данных соединений фазы с положительным температурным коэффициентом сопротивления в интервале давлений 20–30 GPa и температур 77–340 К.

Теллуриды кадмия и цинка при нормальном давлении имеют кубическую структуру цинковой обманки или гексагональную структуру вюрцита и в зависимости от термической и барической обработки, содержания примесей обладают проводимостью как *p*-, так и *n*-типа [1]. Индуцированные высоким давлением структурные превращения в CdTe и ZnTe изучены достаточно подробно [2–4]. Так, фазовый переход в структуру типа NaCl наблюдается в CdTe при давлении 3.3, в ZnTe — при 8.5 GPa [2]. Переход в структуру белого олова зафиксирован при давлениях 10.33 GPa в CdTe и 13 GPa ZnTe [3,4]. В CdTe при давлении 12.18 GPa обнаружен еще один переход в фазу с орторомбической структурой (пространственная группа *Pmm2*) [2].

В последнее время появились полученные с помощью более тонких методов EXAFS- и XANES-анализа новые данные о структурных превращениях в ZnTe, индуцированных давлением. По мнению авторов [5–7], фазовые переходы в ZnTe происходят при давлениях  $9.5 \pm 0.5$  и  $12.0 \pm 0.5$  GPa. Фаза ZnTe II в интервале 9.5–12.0 GPa имеет тетраэдрическую структуру киновари с координационным числом (КЧ), равным 4, а ZnTe III — искаженную октаэдрическую с КЧ, равным 6, что соответствует структуре типа NaCl. Новая фаза стабильна до давлений порядка 30 GPa. Обратный переход в структуру сфалерита, происходящий при уменьшении давления до нуля, сопровождается структурным гистерезисом.

Расхождения в идентификации структуры фаз высокого давления ZnTe и наличие двух структурных переходов отличают его от других халькогенидов цинка (ZnS, ZnSe), в которых однозначно определен переход из структуры сфалерита в фазу со структурой типа NaCl при 15 и 13 GPa соответственно.

По мнению авторов [8] проводимость фазы со структурой типа NaCl соединений ZnTe и CdTe имеет активационную природу, а фаза со структурой белого олова является металлом. В работе [9] нами бы-

до сделано предположение о том, что в ZnTe смыкание запрещенной зоны произойдет при давлении порядка 25 GPa.

Данная работа продолжает цикл исследований по изучению особенностей электронных свойств соединений типа  $A_2B_6$  в условиях сверхвысоких давлений.

Для генерации давлений в интервале от 20 до 50 GPa 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 [10]. Давление создавали при комнатной температуре, после чего КВД с образцом охлаждали до азотных температур. Измерения температурных зависимостей сопротивления проводили при медленном нагреве КВД от 77 до 400 К. Образцы CdTe и ZnTe имели полупроводниковую частоту.

На рис. 1 приведены температурные зависимости сопротивления ZnTe (а) и CdTe (b) при различных давлениях. В интервале давлений 20–30 GPa сопротивление имеет положительный температурный коэффициент при температурах 77–320 К. При более высоких температурах проводимость определяется активационным механизмом. Следует отметить наличие максимума сопротивления у CdTe при температуре порядка 110 К.

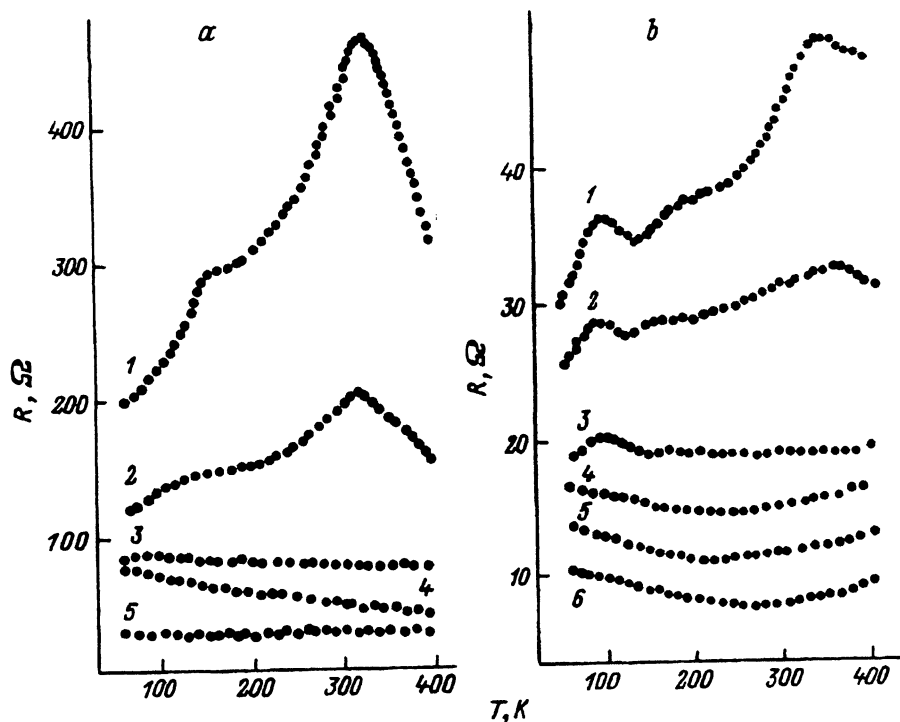


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления ZnTe (а) и CdTe (b) при давлениях 22 (1), 28 (2), 32 (3), 38 (4), 45 (5), 48 GPa (6).

При давлениях выше 30 ГПа проводимость ZnTe во всем исследуемом интервале температур имеет активационную природу. При давлениях порядка 30 и 48 ГПа зависимость сопротивления от температуры в ZnTe отсутствует.

Температурные зависимости сопротивления CdTe в интервале давлений 30–48 ГПа аналогичны полученным ранее зависимостям для ZnS, ZnSe, CdSe [11–12] в том же интервале давлений и температур. При низких температурах проводимость определяется активационным механизмом, а при повышении температуры до некоторого критического значения порядка (250–270 К) характер изменения сопротивления с температурой становится типично металлическим.

На рис. 2 показаны барические зависимости сопротивления и термоэдс CdTe и ZnTe, измеренные при комнатной температуре в интервале давлений 10–50 ГПа, здесь же приведены данные, полученные авто-

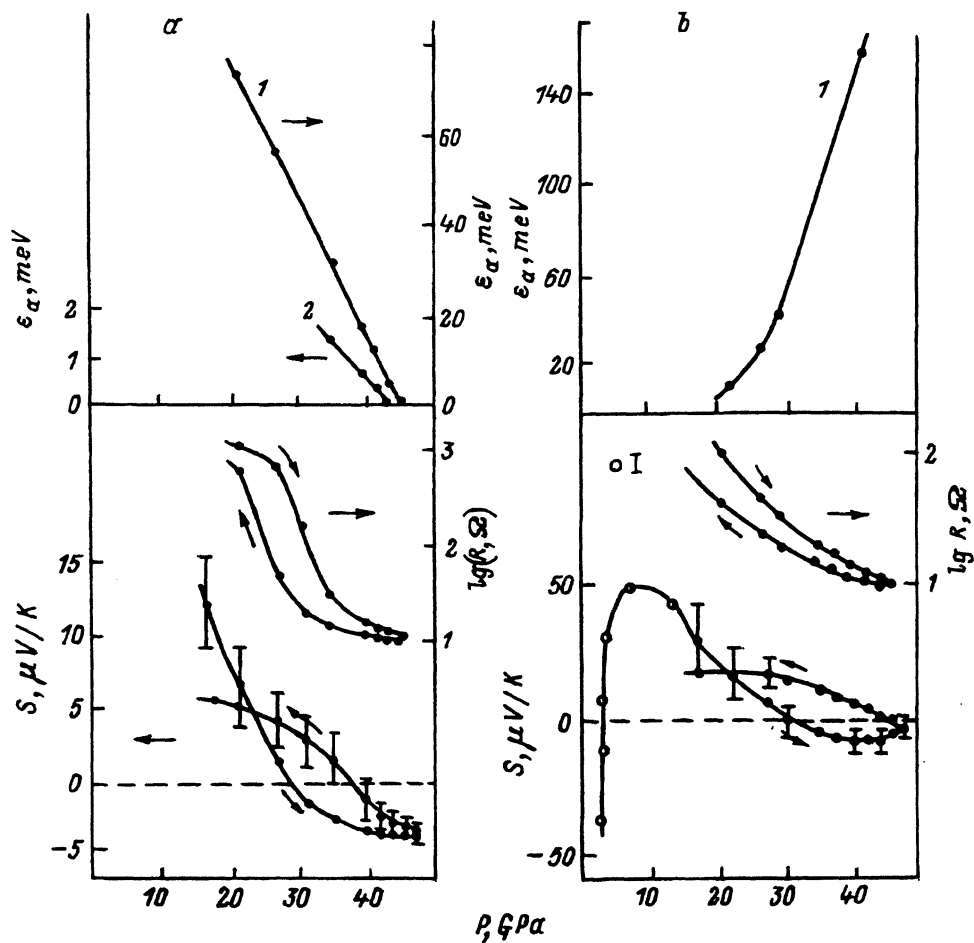


Рис. 2. Барические зависимости термоэдс, сопротивления при  $T = 300$  К, энергии активации проводимости в интервале температур 340–400 (1) и 100–250 К (2) для ZnTe (a) и CdTe (b).

I — (—) результаты, полученные в [13].

ром [13] для CdTe при давлениях от 3 до 20 GPa. Удельное сопротивление нашего образца CdTe при давлениях порядка 45–48 GPa составляет  $10^{-4} \Omega\cdot\text{см}$ , что соответствует данным, приведенным в [13]. Удельное сопротивление ZnTe при тех же давлениях на порядок выше.

При давлениях до 20 GPa носителями заряда в ZnTe и CdTe являются дырки. Значения термоэдс при этих давлениях воспроизводятся с большой погрешностью, что можно объяснить двумя причинами. Во-первых, конструктивные особенности КВД с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» не позволяют с достаточной точностью воспроизводить давления ниже 20 GPa. Во-вторых, из-за наличия нескольких структурных переходов в относительно узком интервале давлений (3–13 GPa) возможно существование смеси нескольких метастабильных фаз разной структуры.

При давлении порядка 30 GPa в CdTe и ZnTe присходит смена знака термоэдс, и электронный механизм проводимости сохраняется вплоть до давлений порядка 50 GPa.

По значениям термоэдс при давлениях 40–50 GPa и комнатной температуре оценены величины химического потенциала и концентрации носителей заряда [14]. Для CdTe они составляют 3.65 eV и  $3.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а для ZnTe — 1.46 eV и  $8.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Концентрации носителей заряда на 2–3 порядка ниже, чем у типичных металлов.

По температурным зависимостям сопротивления теллуридов цинка и кадмия для тех барических и температурных интервалов, где проводимость определяется активационным механизмом, вычислены энергии активации проводимости (использовано обычное активационное соотношение  $R = R_0 \cdot \exp(E_a/kT)$ ).

В ZnTe выявлено два примесных уровня. Барические зависимости их энергий активации приведены на рис. 2, а. Энергия активации проводимости CdTe ведет себя иначе (рис. 2, б). При высоких температурах (340–400 K) она растет с увеличением давления от 20 до 48 GPa, при низких температурах (100–270 K) ее значения практически неизменны.

При циклировании давления от нуля до 50 GPa зафиксирован барический гистерезис электросопротивления и термоэдс CdTe и ZnTe (рис. 2), причем с увеличением числа циклов нагружения барические зависимости сопротивления, измеренные при увеличении и уменьшении давления, сближаются, но никогда 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 и температурные зависимости сопротивления воспроизводятся. Кроме того, первоначальный цвет исследуемых материалов не изменяется (CdTe — черный, ZnTe — красный). Это позволяет считать, что в образцах не происходит необратимых изменений (таких как аморфизация, необратимые изменения размеров, образование фаз высокого давления, устойчивых при нормальных условиях). По нашему мнению, наблюдаемый гистерезис связан с существованием в CdTe и ZnTe метастабильных состояний, образующихся при структурных фазовых переходах, протекающих при давлениях до 13 GPa.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили предсказанное ранее наличие у CdTe и ZnTe фазы с металлическим типом про-

водимости в интервале давлений 20–30 ГПа и температур 77–340 К. Однако при дальнейшем нагревании происходит смена характера проводимости, что, вероятно, можно объяснить переходом в фазу с новой структурой, происходящим под действием высоких температур.

При давлении порядка 30 ГПа в CdTe и ZnTe происходит перестройка электронной структуры, что подтверждается изменением характера температурных зависимостей сопротивления и сменой знака термоэдс. При давлениях выше 30 ГПа ZnTe является типичным полупроводником вплоть до 50 ГПа. CdTe при давлениях 30–45 ГПа можно считать вырожденным полупроводником, полуметаллом.

Работа частично выполнена при поддержке гранта Фонда Сороса, присужденного Американским физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Физика и химия соединений  $A_2B_6$ / Под ред. С.А.Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [2] Jing Zhu Hu. // Solid State Communs. 1987. V. 63. N 6. P. 471–474.
- [3] Скумс В.Ф., Валевский Б.Л., Скоропанов А.С. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1986. Т. 22. № 6. С. 926–929.
- [4] Ohno Y., Engo S., Kobajashi M., Narita S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 6. P. 4077–4082.
- [5] San-Meguel A., Polian A., Itie J.P. et al. // High Pres. Res. 1992. V. 10. P. 412–415.
- [6] San-Meguel A., Polian A., Itie J.P., Marbeuf A. // Jpn. Appl. Phys. 1993. V. 32. Suppl. 32-2. P. 716–718.
- [7] San-Meguel A., Polian A., Gauthier M., Itie J.P. // Phys.Rev. B. 1993. V. 48. N 12. P. 8683–8693.
- [8] Скумс В.Ф., Скоропанов А.С., Вечер А.А. // Неорг. материалы. 1990. Т. 26. № 9. С. 1853–1858.
- [9] Игнатченко О.А., Бабушкин А.Н. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 12. С. 3313–3316.
- [10] Babushkin A.N. // High Pressure Research. 1992. V. 6. P. 349–356.
- [11] Бабушкин А.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1647–1649.
- [12] Игнатченко О.А., Бабушкин А.Н. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 8. С. 2231–2234.
- [13] Шенников В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. В. 2. С. 33–40.
- [14] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.

Уральский государственный университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
31 мая 1994 г.