

УДК 537.311; 537.32; 536.42

©1995

## МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

*В. В. Шенников*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург  
(Поступила в Редакцию 25 июля 1994 г.)

Исследовано поперечное магнитосопротивление (МС) полупроводниковых материалов HgCdSe, ZnS, ZnSe и GaP при высоком давлении  $P$ , вызывающем переходы в новые структурные модификации. У кристаллов HgSe в области фазового перехода из кубической в гексагональную модификацию МС увеличивается пропорционально квадрату магнитного поля  $B$ . Высокая подвижность электронов проводимости в этом состоянии обусловлена включениями исходной полуметаллической фазы. Эти включения ответственны также за металлический ход температурной зависимости сопротивления. Аналогичные данные МС получены для кристаллов HgCdSe, в которых часть атомов ртути (от 0.01 до 0.07) замещена кадмием. Металлические фазы высокого давления ZnSe, ZnS и GaP при  $T = 290$  и  $77$  К имеют значительно более слабый эффект  $MC < 0$ .

Задача исследования электронной структуры фаз высокого давления твердых тел требует комплексного изучения кинетических коэффициентов в этих материалах при высоком давлении. Наряду с электросопротивлением и величиной термоэдс, характеризующими тип и концентрацию носителей заряда, весьма информативным эффектом представляется магнитосопротивление (МС), величина и знак которого определяются подвижностями участвующих в электропроводности носителей заряда [1]. К настоящему времени этот эффект у модификаций высокого давления большинства материалов не исследовался. Свойства модификаций высокого давления вблизи точки фазового перехода могут в определенной степени зависеть от сохраняющихся включений исходной полупроводниковой фазы. МС в отличие от электропроводности и термоэдс позволяет исследовать носители заряда, парциальный вклад которых в суммарную электропроводность кристалла очень незначителен [1]. Поэтому при изучении фаз высокого давления с помощью данных МС можно также оценить влияние включений исходных фаз на электрические свойства материала.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать МС полупроводниковых материалов, испытывающих фазовые переходы полупроводник-металл под действием давления 1–22 GPa: HgCdSe, ZnSe, ZnS, GaP [2–6].

## 1. Эксперимент

Для создания гидростатического давления до 2 ГПа использовались камеры типа «поршень-цилиндр», изготовленные из немагнитных титановых сплавов. Давление в смеси керосина с трансформаторным маслом (в отношении 4:1) измерялось манганиновыми датчиками сопротивления. Высокие давления до 30 ГПа создавались в камере с пуансонами, изготовленными из синтетических алмазов [7]. Давление в твердой передающей среде (литографский камень) измерялось с помощью градуировочного графика, построенного по фазовым переходам в реперных веществах [5,7].

В гидростатических условиях были исследованы монокристаллические образцы  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgCdSe}$ , изготовленные в форме параллелепипедов размером  $\sim 0.5 \times 0.5 \times 5$  мм. К торцам образцов индием припаивались токовые контакты, а к боковым граням — пара потенциальных контактов. Для исследований были взяты кристаллы  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgCdSe}$ , в которых часть атомов ртути  $x$  замещена кадмием. Содержание кадмия составляло  $x = 0.01, 0.05$  и  $0.07$ . Параметры образцов (удельное сопротивление и концентрация электронов) были такими же, как в работах [8,9], где на аналогичных образцах исследовались фазовые переходы при гидростатическом давлении до 2 ГПа.

Для исследований в алмазной камере образцы выкладывались из монокристаллов  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{GaP}$  в виде пластинок размером  $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1$  мм и закладывались в отверстие диаметром 0.25 мм, высверленное в контейнере из литографского камня. Токовые контакты обеспечивали проводящие алмазные пуансоны, а в качестве потенциальных контактов использовались тонкие (0.005 мм) платиносеребряные ленты [7,10].

Исследовался поперечный эффект МС. Камеры с образцами помещались между полюсами электромагнита. Сигнал МС после компенсации и усиления подавался на вход двухкоординатного потенциометра. Измерения проводились для двух направлений магнитного поля и тока в образце при температурах 77 и 296 К. Методика измерений МС описана в [10].

Погрешность определения гидростатического давления составляла не более 3%, квазигидростатического — 10%. Погрешности измерения сопротивления не превышали 3%. Изменение формы образца при сжатии не учитывалось.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

1)  $\text{HgSe}$  и сплавы  $\text{HgCdSe}$ . Кристаллы  $\text{HgSe}$  испытывают фазовый переход полуметалл-полупроводник, который начинается при давлении  $P = 0.8$  ГПа [2,3,9]. Исходная фаза I имеет кубическую структуру цинковой обманки, а фаза высокого давления II — гексагональную структуру киновари [2]. Кинетика фазового превращения  $I \rightarrow II$  в  $\text{HgSe}$  подробно изучалась в [3]. Зависимость электрического сопротивления от времени в интервале давлений от  $\sim 0.8$  до 1.2 ГПа [2,3] является достаточно убедительным свидетельством того, что в образце  $\text{HgSe}$  увеличивается содержание фазы II, т.е. одновременно присутствуют области обеих фаз I и II. Стабильного состояния в двухфазной

области пока не наблюдали. В настоящей работе на двух образцах HgSe путем выдержки кристаллов при высоком давлении  $P > 0.8$  GPa были получены постоянные во времени значения сопротивления. При снижении давления материал возвращался в исходную фазу, что легко контролировалось по изменению сопротивления.

На рис. 1, 2 показаны зависимости сопротивления монокристалла селенида ртути от температуры и магнитного поля при разных значениях гидростатического давления. Результаты измерений для обоих образцов были примерно одинаковыми. Величина удельного сопротивления HgSe в двухфазном состоянии на  $\sim 3$  порядка выше, чем у исходной фазы I. Сопротивление сохраняет положительный температурный коэффициент (рис. 1). Температурная зависимость удельного сопротивления хорошо воспроизводилась при охлаждении до  $\sim 200$  K и последующем отогреве образца, что еще раз подтвердило стабильность этого состояния. Как показали дальнейшие исследования на одном из образцов HgSe, при полном завершении перехода выше 1.2 GPa удельное сопротивление увеличивалось еще на  $\sim 3$  порядка; температурная зависимость становилась активационной с энергией активации  $\sim 0.3$  eV [9].

Сопротивление двухфазного состояния увеличивалось с ростом магнитного поля  $B$ ; полевая зависимость удовлетворительно описывалась степенной функцией с показателем 2 (рис. 2). Величина МС была в несколько раз меньше, чем у исходной фазы, где в области слабых полей наблюдается такая же параболическая зависимость (рис. 2). МС фазы II значительно меньше по величине, чем МС фазы I, и имеет отрицательный знак [10]. Таким образом, эффект МС у исследованного состояния HgSe, как и положительный температурный коэффициент, обусловлен областями, где сохраняется фаза I.

Аналогичные измерения МС были проведены на кристаллах HgCdSe, в которых атомы кадмия замещают ртуть в катионной подрешетке. Давление фазового перехода из структуры цинковой обманки I в структуру киновари II увеличивается с ростом содержания кадмия [8]. Исследуемые образцы выдерживались при  $P$ , превышающем давление фазового перехода [8]. Удельное сопротивление кристаллов возрастало на 2–4 порядка вследствие образования фазы II. Как и в случае селенида ртути [3], есть все основания полагать, что при такой обработке в образце присутствуют обе фазы I и II, поскольку сопротивление остается на 2–3 порядка ниже, чем у фазы II [9,11]. Затем давление уменьшали до более низкого уровня; при этом благодаря гистерезису фазового перехода I  $\rightarrow$  II [2,3,9] удельное сопротивление существенно не изменялось, что свидетельствовало о стабилизации двухфазного состояния.

Полевые зависимости МС в области сосуществования фаз у всех исследованных образцов описываются параболой (рис. 2). Оцененные из МС значения подвижности электронов 200–400  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  в несколько раз меньше, чем подвижности электронов в исходных кристаллах. Поскольку мы считаем, что состояние кристаллов в переходной области давлений определяется смесью включений фаз I и II, то найденные значения подвижности следует приписать электронам фазы I. Наблюдаемое изменение величины МС в двухфазном состоянии при увеличении содержания кадмия обусловлено различной степенью фазового пере-

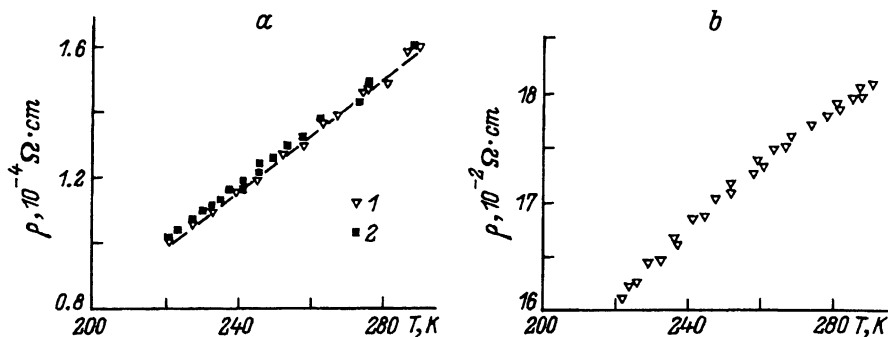


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления исходной (а) и метастабильной фазы высокого давления (б) образца HgSe при гидростатическом давлении.

$P$  (GPa): а) 1 — 0.35, 2 — 0.76 (концентрация электронов в исходном кристалле HgSe  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ); б) 0.87.

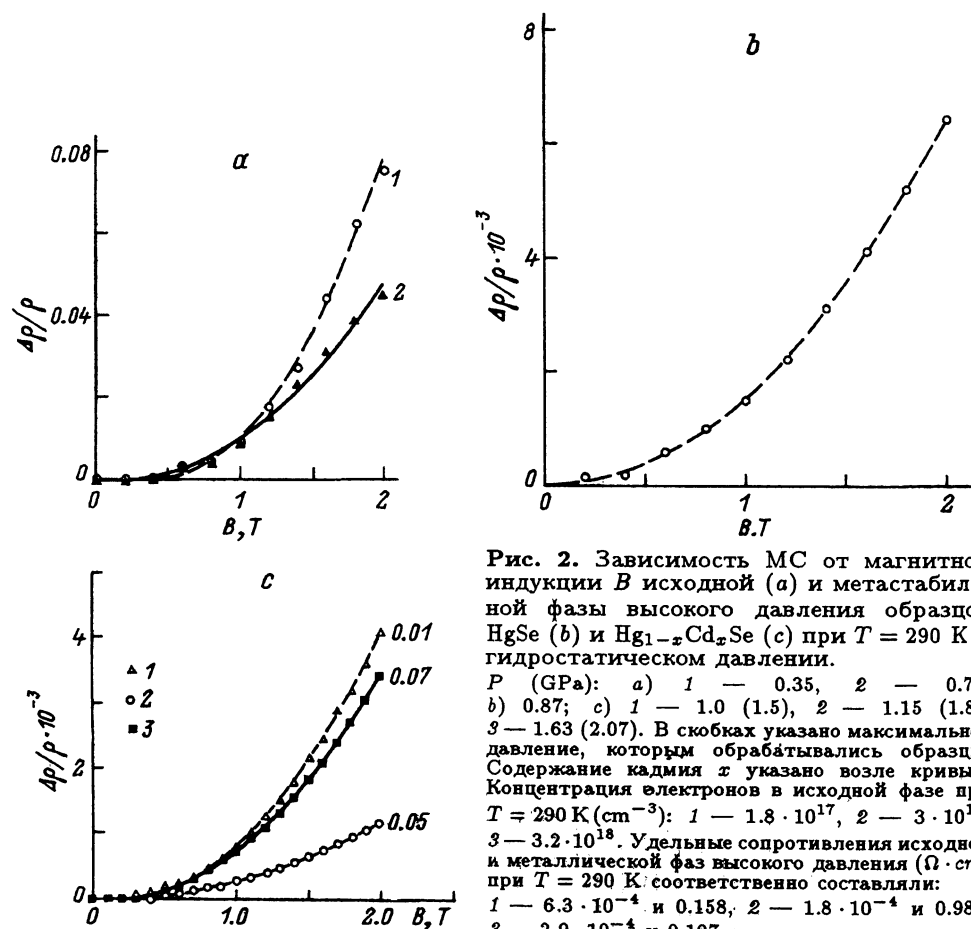


Рис. 2. Зависимость МС от магнитной индукции  $B$  исходной (а) и метастабильной фазы высокого давления образцов HgSe (б) и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  (с) при  $T = 290 \text{ K}$  и гидростатическом давлении.

$P$  (GPa): а) 1 — 0.35, 2 — 0.76; б) 0.87; с) 1 — 1.0 (1.5), 2 — 1.15 (1.8), 3 — 1.63 (2.07). В скобках указано максимальное давление, которым обрабатывались образцы. Содержание кадмия  $x$  указано возле кривых. Концентрация электронов в исходной фазе при  $T = 290 \text{ K}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ): 1 —  $1.8 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $3 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $3.2 \cdot 10^{18}$ . Удельные сопротивления исходной и металлической фазы высокого давления ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) при  $T = 290 \text{ K}$  соответственно составляли: 1 —  $6.3 \cdot 10^{-4}$  и 0.158, 2 —  $1.8 \cdot 10^{-4}$  и 0.989, 3 —  $2.9 \cdot 10^{-4}$  и 0.107.

хода I → II, т.е. относительным содержанием фаз. Как можно видеть из приведенных зависимостей (рис. 2), величина эффекта МС, действительно, коррелирует с величиной удельного сопротивления двухфазного состояния, которая жестко связана со степенью фазового превращения [3].

2) С е л е н и д и с у л ь ф и д ц и н к а. Исходным материалом служили нелегированные монокристаллы ZnS и ZnSe. Сульфид цинка сжимали до давления  $P = 15.5$  GPa. При  $P = 15$  GPa этот широкозонный полупроводник испытывает переход полупроводник-металл (в состоянии с узкой энергетической щелью [4]). Сопротивление при переходе падало на 7 порядков. МС ZnS в фазе высокого давления оказалось отрицательным, т.е. сопротивление уменьшалось с ростом магнитного поля (рис. 3). Величина МС увеличивалась по модулю пропорционально квадрату  $B$ .

У селенида цинка падение сопротивления при фазовом переходе под давлением  $P > 14$  GPa составляло также  $\sim 7$  порядков. Мы исследовали МС ZnSe при давлении 15 GPa, а затем при снижении  $P$  до 10 GPa. Благодаря гистерезису фазового превращения фаза высокого давления в этих условиях сохраняется. Вблизи давления фазового перехода в кристалле ZnSe могут сохраняться области исходной фазы I, которые, вероятно, и ответственны за сильное изменение сопротивления новой фазы под давлением.

Сопротивление фазы высокого давления имело положительный температурный коэффициент (см. подписи к рис. 2). Знак эффекта МС у селенида цинка также отрицателен. Величина эффекта растет по модулю с ростом  $B$ : при 10 GPa — пропорционально квадрату магнитного поля, при 15 GPa — как степенная функция поля с показателем степени  $y > 1$  в полях  $B < 1$  Т и  $y < 1$  до 2 Т. Изменение сопротивления и МС при уменьшении давления может быть связано с изменением объемных долей фазы высокого давления и исходной фазы в образце.

Фазы высокого давления ZnS и ZnSe по своим свойствам напоминают сильно легированные полупроводники [4,7]. У материалов такого типа эффект отрицательного МС (ОМС) может быть обусловлен интерференционными квантовыми поправками к проводимости [12]. В пользу этого предположения говорят наблюдаемые полевые зависимости ОМС, которые согласуются с предсказаниями теории [12]. Эффект ОМС может возникать в легированных полупроводниковых материалах также вследствие перестройки примесных зон в магнитном поле [13]. Из полученных в данной работе первых результатов измерений МС у фаз высокого давления пока нельзя сделать окончательных выводов о причинах, приводящих к ОМС.

3) G а Р. Фазовый переход полупроводник-металл происходит при давлении 22 GPa [4]. Величина сопротивления при переходе падала на 6 порядков. Сильное изменение сопротивления под давлением в металлической фазе в окрестности фазового перехода, по-видимому, связано с поведением включений полупроводниковой фазы I, сохраняющихся в образце. Сопротивление кристалла после фазового перехода имело положительный температурный коэффициент. При понижении давления до  $\sim 10$  GPa новая фаза благодаря гистерезису фазового перехода сохранялась, но температурный коэффициент сопротивления изменял знак.

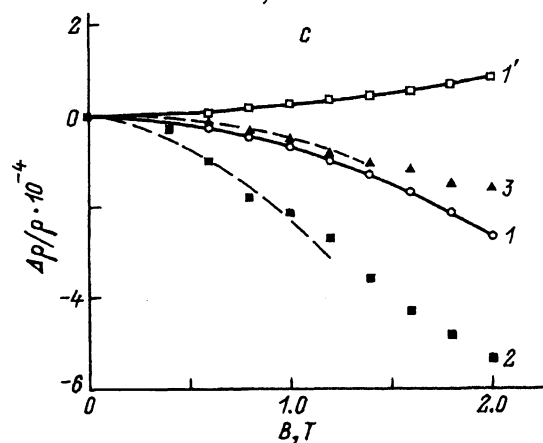
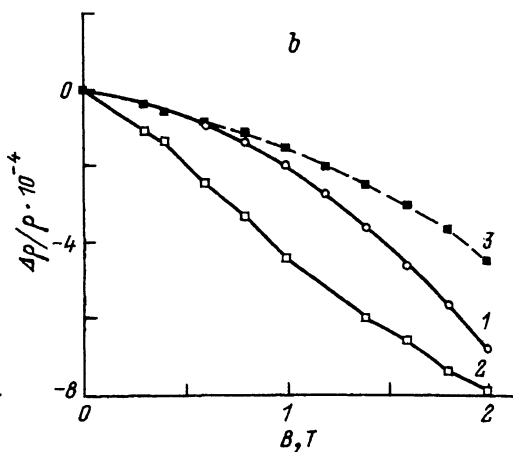
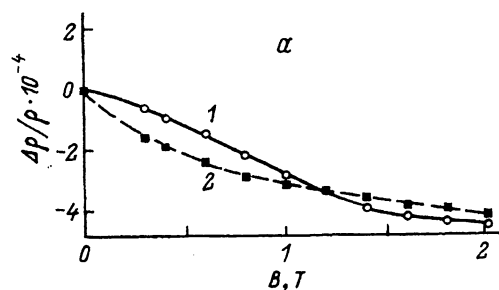


Рис. 3. МС фаз высокого давления ZnS ZnSe (а,б) и GaP с при фиксированных давлениях (в скобках указана величина сопротивления образца, Ω).

а)  $T = 290$  К, ZnSe,  $P$  (GPa): 1 — 15 (34,0), 2 — 10 (200); б)  $T = 77$  К, ZnS,  $P$  (GPa): 1 — 15,5 (147), 2 — 15 (33,3), 3 — ~ 10 (183); в) (GPa): 1' — (17,4), 1 — 22 (17,5), 2 — 24 (5,6), 3 — ~ 10 (220) при  $T = 77$  (1,2,3) и 290 К (1').

Эффект МС при комнатной температуре был очень мал, его удалось измерить только при  $P = 22$  GPa, где оказался положительным (рис. 3). При  $T = 77$  К МС было отрицательным. Зависимости ОМС от  $B$  при разных давлениях, как и в случае ZnS и ZnSe, описывались степенной функцией с показателем  $y = 2$ , который с ростом магнитного поля уменьшался до  $y < 1$ . Зависимость эффекта ОМС от давления, так же как и зависимость сопротивления от  $P$ , скорее всего, связана с изменением объемного содержания исходной фазы в образце.

При анализе наблюдаемого в эксперименте эффекта МС естественно предположить аддитивность вкладов различных механизмов рассеяния в МС. Положительный температурный коэффициент сопротивления и низкие значения термоэдс  $S < 5 \mu\text{V/K}$  [7] говорят о сильном вырождении газа дырок. В выражении для положительного квадратичного эффекта МС в этом случае появляется множитель  $A \ll 1$  (обратно пропорциональный квадрату степени вырождения) [1]. Вырождение дырок может быть причиной малости положительного МС. Наблюдаемый при низких температурах эффект ОМС, вероятно, обусловлен теми же механизмами рассеяния, что и ОМС в халькогенидах цинка.

Таким образом, в работе получены новые экспериментальные данные о величине и полевых зависимостях МС метастабильных фаз вы-

сокого давления, образующихся в области перехода полупроводник-металл. Электрические свойства метастабильных фаз благодаря одновременному присутствию фаз высокого и низкого давления могут существенно отличаться от свойств последних, что дает дополнительную возможность воздействия на полупроводниковые кристаллы с помощью давления.

В заключение автор выражает благодарность Н.П. Гавалешке и Л.Д. Паранчич за предоставленные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2832) и частично поддержана грантом фонда Дж. Сороса, присужденным Американским физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Зеерер К. Физика полупроводников. М. (1977), 615 с.
- [2] Katalas J.A., Gatos H.G., Lavine M.C., Banus M.D. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 11, 1541 (1962).
- [3] Lombos B.A., Mahdaly H.M., Pant B.C. High pressure science and technology: Sixth AIRAPT conference. N.Y. -London (1979), V. 1, P. 227.
- [4] Monomura S., Samara G.A., Drickamer H.G. J. Appl. Phys. **33**, 11, 3196 (1962).
- [5] Bundy F.P. Rev. Sci. Instr. **46**, 10, 1318 (1975).
- [6] Piermarini G.J., Block S. Rev. Sci. Instr. **46**, 8, 973 (1975).
- [7] Шенников В.В. Расплавы **2**, 2, 33 (1988).
- [8] Шенников В.В., Гавалешко Н.П., Глузман Н.Г., Паранчич Л.Д. ФТТ **22**, 9, 2868 (1980).
- [9] Глузман Н.Г., Шенников В.В. ФТТ **21**, 10, 3192 (1979).
- [10] Шенников В.В. ФТТ **35**, 3, 783 (1993).
- [11] Цидильковский И.М., Шенников В.В., Глузман Н.Г. ФТТ **27**, 2, 439 (1985).
- [12] Альтшуллер В.А., Аронов А.Г., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. ЖЭТФ **81**, 2 (8), 768 (1981).
- [13] Обухов С.А. Препринт ФТИ АН СССР (1991), № 1459, С. 1-21.