

УДК 537.311;537.32;536.42

©1995

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ HgSeS

В.В.Щенников, Н.Н.Гавалешко, В.М.Фрасуняк, В.И.Осотов

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219, Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 января 1995 г.)

При гидростатическом давлении исследовано начало фазового перехода кристаллов HgSeS, в которых часть атомов селена $0.1 < x < 0.6$ в анионной подрешетке замещена атомами серы, из структуры цинковой обманки B3 в структуру киновари B9. Установлено приблизительно двукратное снижение величины давления фазового превращения с ростом содержания серы до $x = 0.6$. В области фазового перехода обнаружено промежуточное метастабильное состояние кристаллов, в котором удельное сопротивление на 2–3 порядка выше, чем у исходных полуметаллических фаз, и тоже имеет положительный температурный коэффициент. Из измерений магнитосопротивления и эффекта Холла при $T = 296$ и 77 К оценены концентрация и подвижность электронов в метастабильном состоянии кристаллов HgSeS.

Исследования кристаллов системы HgSeS показали [1], что под действием давления P в них происходят фазовые превращения полуметалл–полупроводник и полупроводник–металл, аналогичные тем, которые наблюдались в селениде ртути [2–12]. В области первого фазового перехода $0.8 < P < 1.2$ GPa сопротивление HgSeS изменяется со временем [3], поэтому вид зависимости сопротивления от P и величина давления перехода до некоторой степени определяются условиями опыта [3–12]. При квазигидростатическом сжатии кристаллов HgSeS до 30 GPa [1] была установлена тенденция к снижению давления фазового перехода B3 → B9 с ростом содержания серы, но сама зависимость $P(x)$ не была получена из-за высокой погрешности P при низких давлениях ($P < 2$ GPa). Цель настоящей работы состояла в исследовании фазовых переходов в системе HgSeS в условиях гидростатического сжатия.

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в камерах высокого гидростатического давления типа «поршень–цилиндр», изготовленных из немагнитных титановых сплавов [9]. В качестве передающей среды использовалась смесь (1:1) керосина с трансформаторным маслом. Давление определялось с помощью манганиновых манометров сопротивления с точностью 0.01 GPa. Фазовые переходы в кристаллах HgSeS изучались путем измерения электросопротивления R .

Кристаллы исследуемых веществ синтезировались в кварцевых ампулах совместным сплавлением высокочистых (более 99.9999%) компонентов. Состав образцов был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа на установке «Supergrobe-JCHA-733». Были исследованы кристаллы с содержанием серы $x = 0.104, 0.202, 0.302, 0.508, 0.601$. Образцы для измерений готовились в форме параллелепипедов размером $\sim 0.5 \times 0.7 \times 5$ мм. Токовые контакты припаивались индием к торцам параллелепипеда, а две пары симметрично расположенных потенциальных — к боковым граням.

Исследовались удельное электросопротивление, поперечное магнитосопротивление (МС) и эффект Холла. Магнитное поле до 2 Т создавалось в панцирном электромагните, между полюсами которого в сосуде Дьюара помещались камеры с образцами. Эффекты МС и Холла при $T = 296$ и 77 К определялись путем усреднения результатов измерений при коммутации направлений тока через образец и магнитного поля. В интервале температур 77–300 К (а в отдельных случаях — от 2 до 300 К) измерялись температурные зависимости R . Измерения проводились на постоянном токе при коммутации направления тока через образец.

Фазовый переход из структуры цинковой обманки $B3$ в структуру киновари $B9$ в селениде ртути сопровождается большим объемным эффектом [2,4,6–8,10,11]. Для того чтобы убедиться в протекании структурного перехода $B3 \rightarrow B9$ в наших образцах, на них были проведены измерения микротвердости до и после испытаний при высоком давлении с помощью микротвердомера ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды. Нагрузка на индентор во всех случаях составляла 20 г. С той же целью проводились визуальные наблюдения перехода в камере высокого давления с алмазными наковальнями [13]. Образцы для этих экспериментов выкальвывались в виде пластинок толщиной ~ 0.05 мм и помещались в отверстие диаметром 0.3 мм, высверленное в медной прокладке. Гидростатическое давление, создаваемое при сжатии смеси этилового и метилового спиртов (4:1) в прокладке, измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина $\lambda = 694.2$ нм [13], возбуждаемой гелий-кадмиевым лазером ($\lambda = 440$ нм). Спектр люминесценции рубина регистрировался с помощью спектрального комплекса КСВУ-23; в качестве репера использовалась линия неоновой лампы $\lambda = 692.947$ нм [13]. После обработки образцов гидростатическим давлением они исследовались в оптическом микроскопе «Neofot» при 500-кратном увеличении.

2. Результаты измерений

1) Зависимости электросопротивления R от гидростатического давления снимались в условиях выдержки образцов при каждом значении P не менее часа. Типичное изменение сопротивления со временем, свидетельствующее о начале фазового перехода, показано на рис. 1. Значения P , при которых начинался рост R со временем, были приняты за давление фазового перехода. Выдержка образцов при меньших значениях P даже в течение нескольких дней не изменяла величины сопротивления. Возрастание R связано с зарождением и ростом зародышей фазы $B9$ [3,14]. Давление в керосино-масляной смеси снижалось на 0.02–0.03 ГПа вследствие объемного эффекта превращения $B3 \rightarrow B9$ (~ 2 –10% [2,4,6,8,11]). Сброс давления в камерах, по-видимому, способствовал стабилизации промежуточного состояния образца, в котором

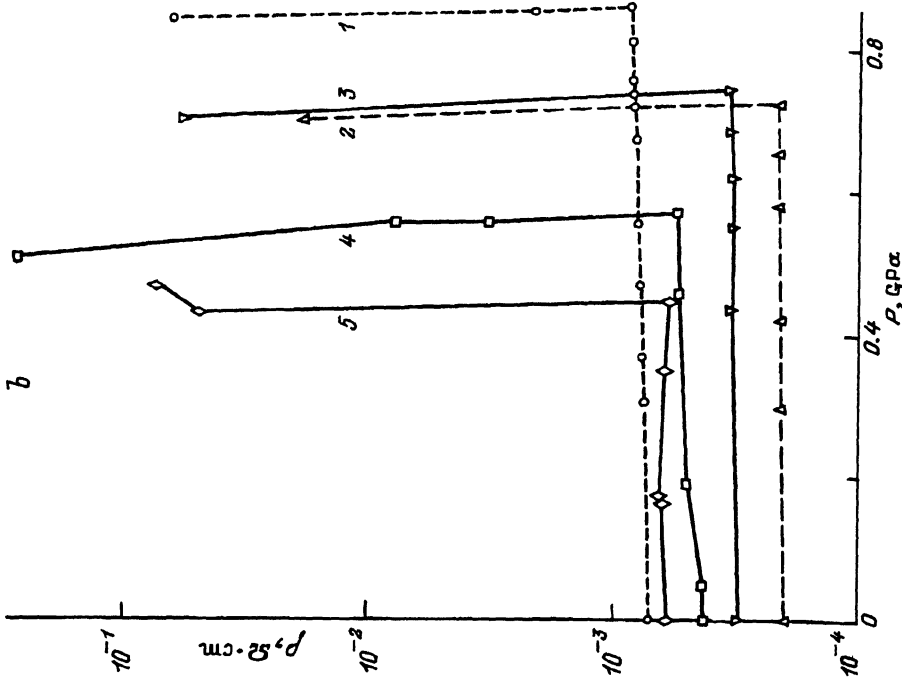
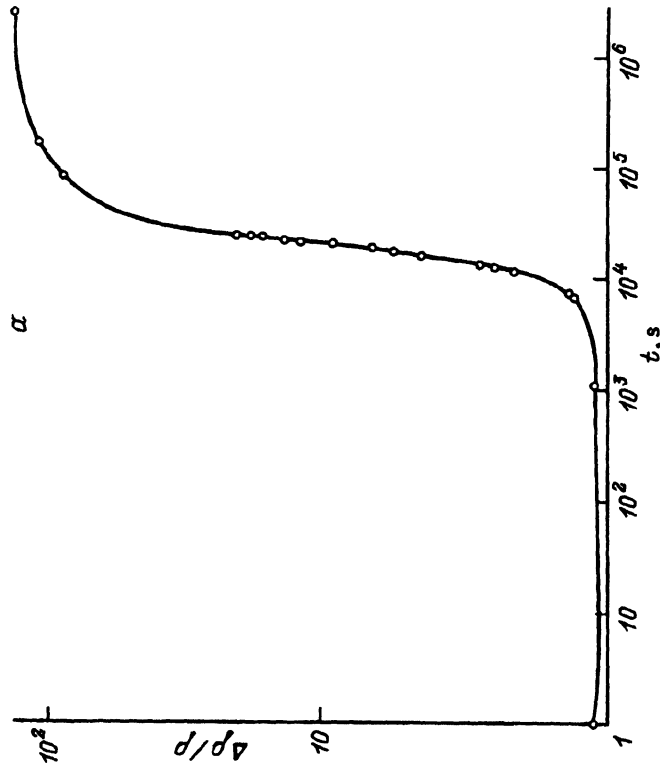


Рис. 1. Изменение сопротивления кристаллов HgSeS при давлении фазового перехода (образец $x = 0.104$, $P = 0.84 \text{ GPa}$) (a) и при увеличении давления для образцов с $x = 0.104$ (1), 0.203 (2), 0.302 (3), 0.508 (4), 0.601 (5) (b).

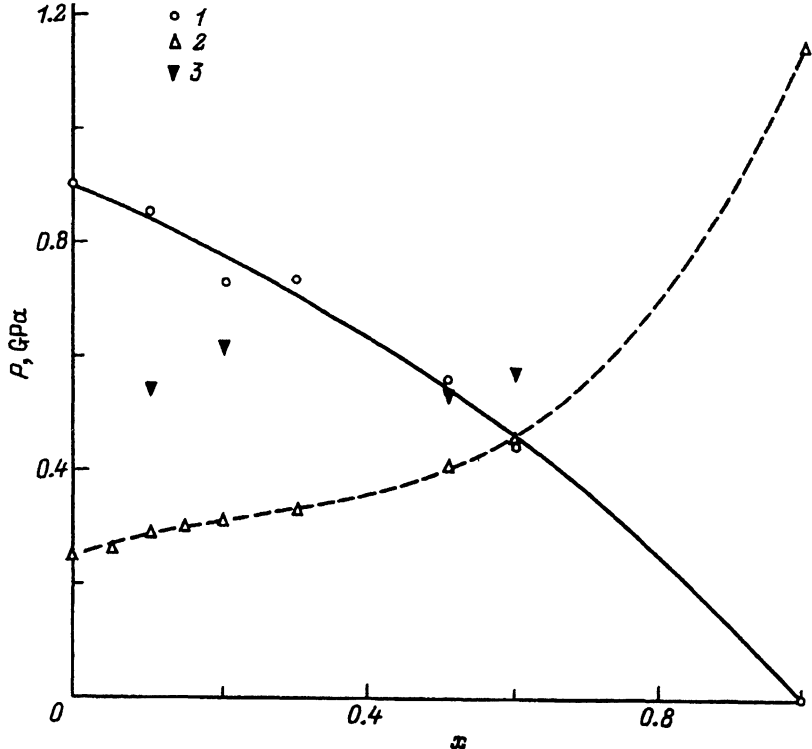


Рис. 2. Зависимость давления начала фазового перехода (1) и микротвердости (2) от содержания серы x в образцах HgSeS .

Точками 3 показана микротвердость образцов, испытавших фазовый переход.

его сопротивление увеличивалось на 2–3 порядка по сравнению с исходным (рис. 1). Дальнейшее повышение P до ~ 1.2 GPa завершает фазовый переход; величина H возрастает при этом еще на ~ 3 –4 порядка [1,9]. Проведенные эксперименты позволили определить значения P , при которых начинается переход $B3 \rightarrow B9$, в образцах с разным содержанием серы. Сульфид ртути, как известно, может кристаллизоваться в структуре $B3$ при атмосферном давлении [1]. Как видно из рис. 2, давление перехода $B3 \rightarrow B9$ уменьшается с ростом x .

Изучение поверхности образцов после снятия давления показало появление трещин и следов пластической деформации. Микротвердость кристаллов после обработки давлением увеличилась (рис. 2). На образцах с $x = 0.601$ и 0.302 проводились наблюдения непосредственно при высоком давлении $P = 1.7$ и 0.5 GPa соответственно в камере с алмазными наковальнями. В первом из них через несколько минут после создания давления наблюдалось разделение кристалла на три части. Исследование поверхности после снятия давления выявило в материале такие же трещины, как и в описанных выше экспериментах. Во втором образце трещины не были обнаружены ни в процессе сжатия, ни после снятия давления. Образование трещин, как и возрастание микротвердости, подтверждает факт структурного превращения в образцах. На основе этих опытов был сделан вывод о том, что в метастабильном состоянии кристаллы HgSeS состоят из смеси фаз $B3$ и $B9$.

2) Электрические свойства кристаллов HgSeS в метастабильном состоянии были исследованы при зафиксированном в камерах давления. Величина удельного сопротивления образцов в этом состоянии была тем выше, чем больше P в камере превышало давление фазового перехода. На рис. 3 показаны температурные зависимости удельного сопротивления образцов разного состава. Все они имели положительный температурный ход в интервале температур 77–300 К. Зависимость $R(T)$, как и у исходных полуметаллических фаз, описывалась полиномом второй степени, но имела меньший температурный коэффициент (рис. 3). Характер зависимости $R(T)$ при переходе в метастабильное состояние не меняется. Так, для образца $x = 0.104$ в исходном полуметаллическом и в метастабильном состояниях наблюдается минимум R при одной и той же температуре $T \approx 40$ К (рис. 3). Поэтому можно полагать, что поведение $R(T)$ метастабильного состояния определяется включениями исходной полуметаллической фазы. Повышение давления переводило образец в состояние такого же типа, но с более высоким удельным сопротивлением (рис. 3).

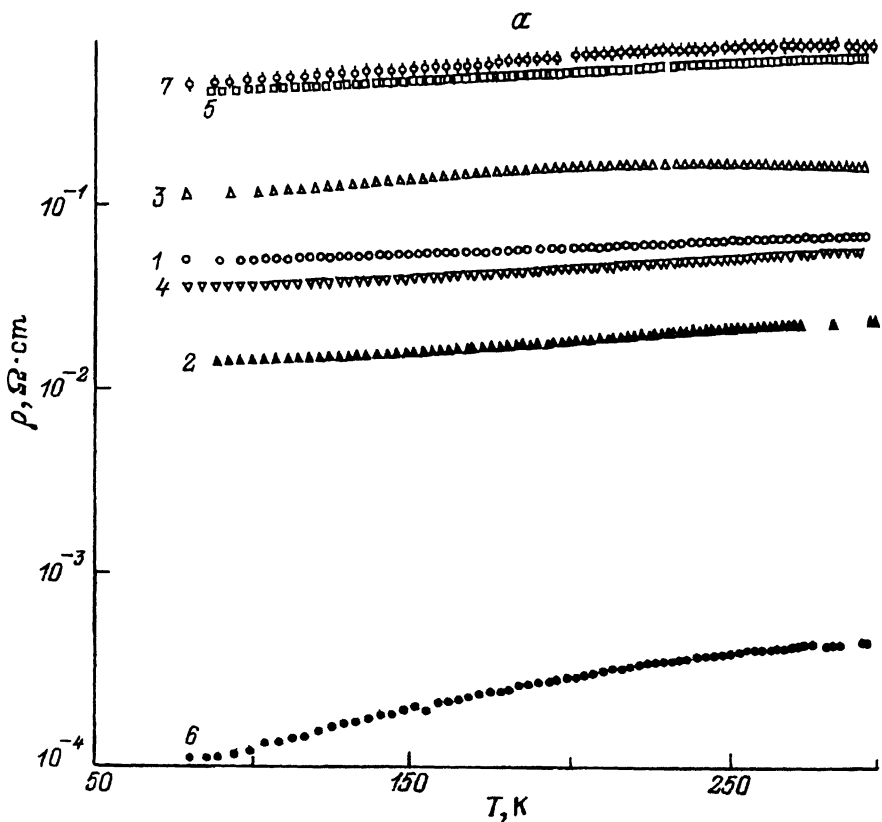


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов HgSeS при фиксированном давлении.

$a - x$ и P (GPa) соответственно: 1 — 0.104 и 0.84, 2 — 0.202 и 0.69, 3 — 0.202 и 0.84, 4 — 0.302 и 0.71, 5 — 0.508 и 0.72, 6 — 0.601 и 0 (исходный образец), 7 — 0.601 и 0.52. $b, c - x = 0.104, P = 0$ (исходный образец) и 0.84 GPa (метастабильное состояние) соответственно.

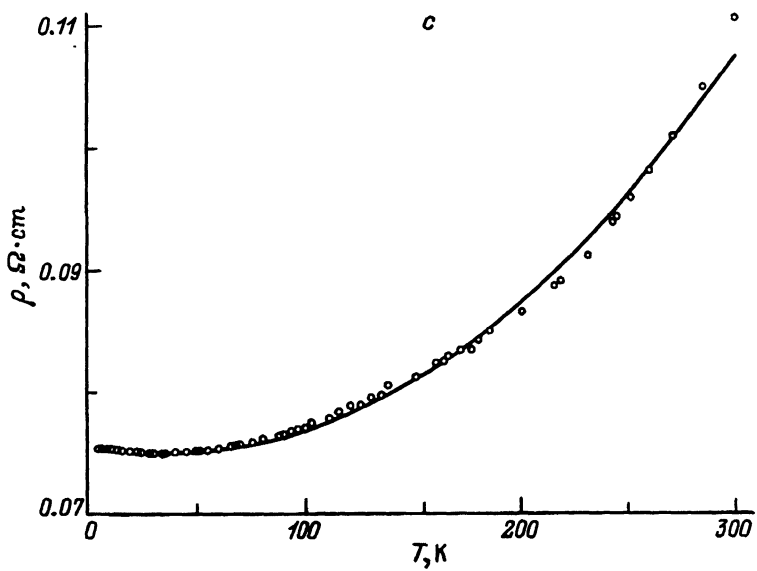
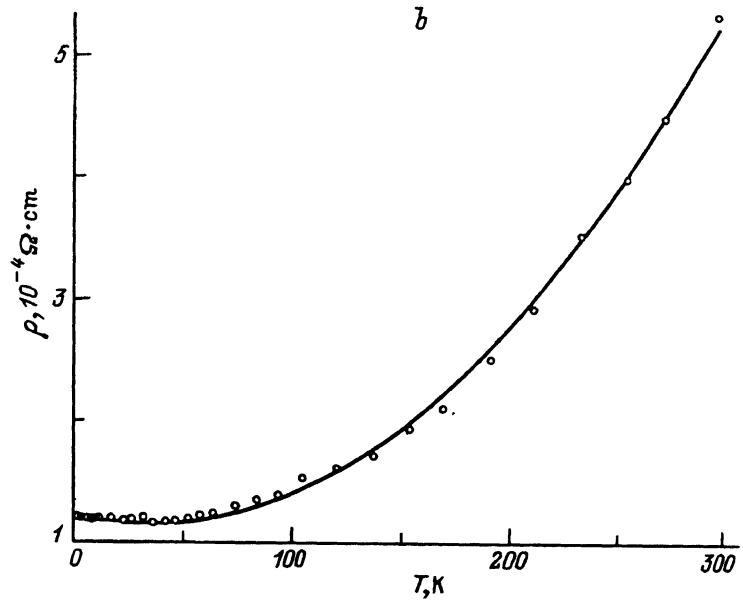


Рис. 3 (продолжение).

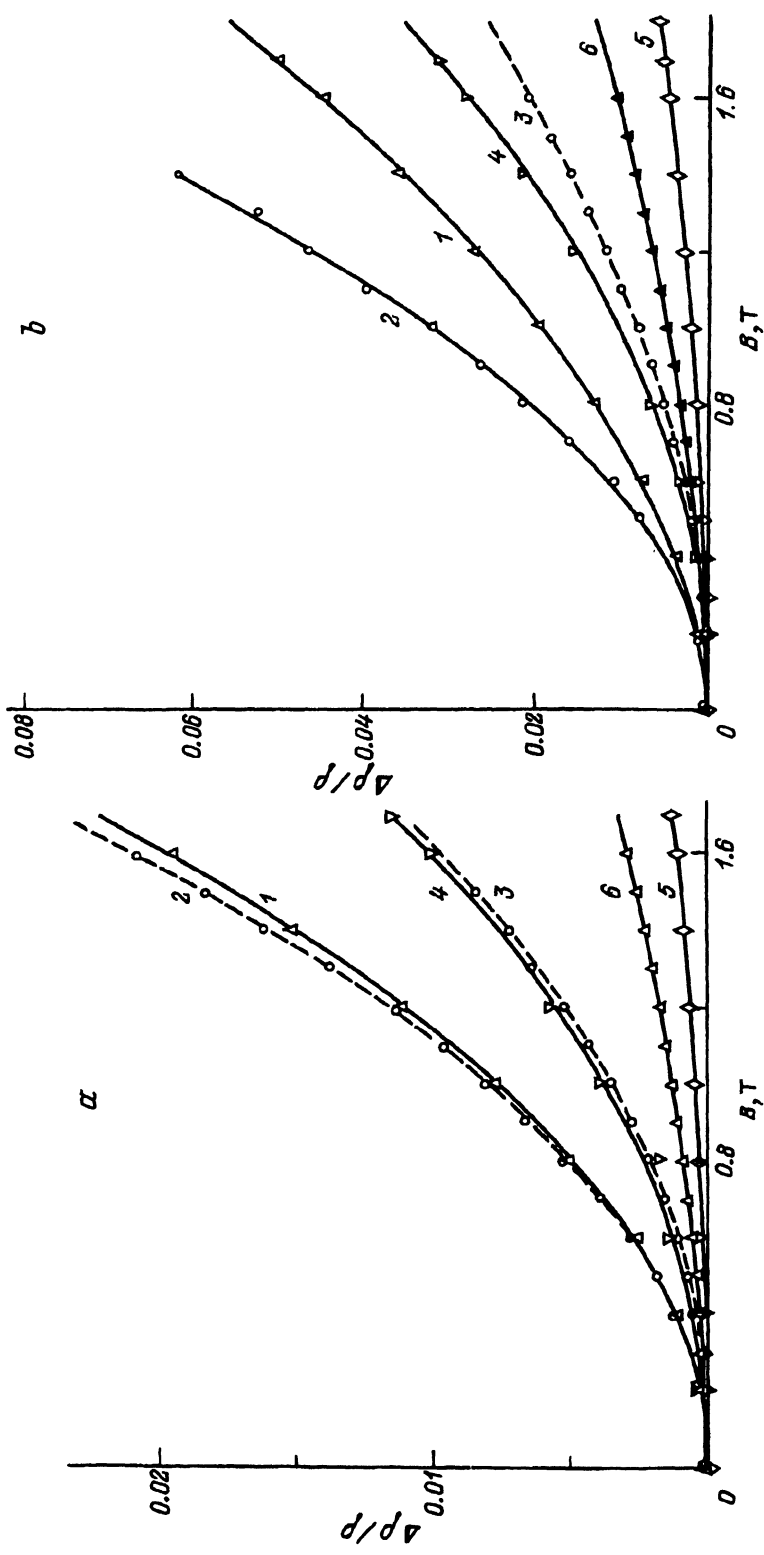


Рис. 4. МС кристаллов HgSeS в метастабильном состоянии при $T = 296$ (а) и 77 К (б) при фиксированном давлении. x и P (ГПа) соответственно: 1 — 0.104 и 0.84, 2 — 0.202 и 0.69, 3 — 0.202 и 0.83, 4 — 0.302 и 0.71, 5 — 0.508 и 0.72, 6 — 0.601 и 0.52.

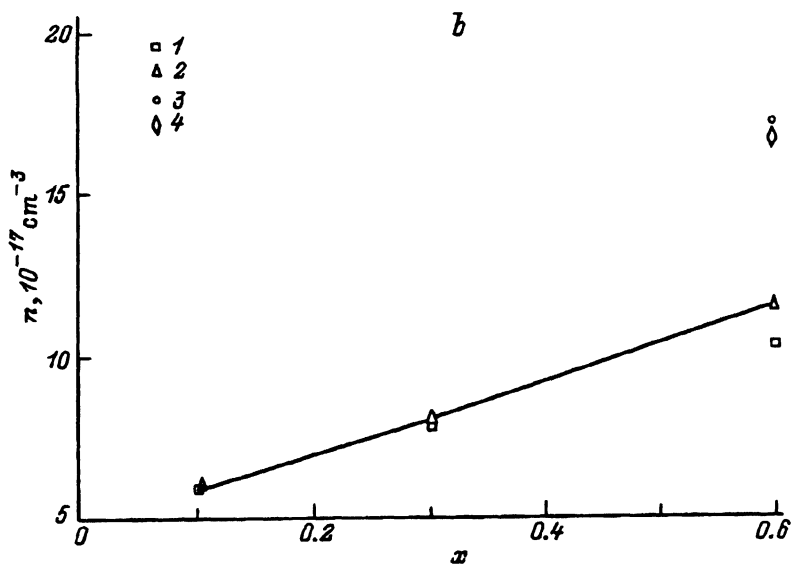
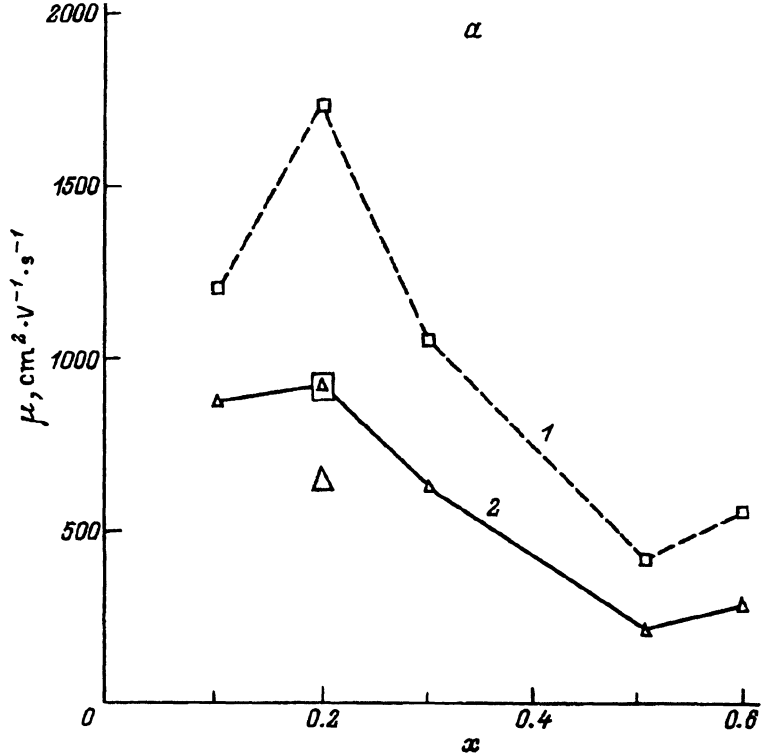


Рис. 5. Подвижность (а) и концентрация электронов (b) в метастабильном состоянии кристаллов HgSeS под давлением при $T = 296$ (1) и 77 К (2). Значения P соответствуют данным на рис. 4. Крупные точки а — $P = 0.83$ ГПа. На части b для образца $x = 0.601$ приведена концентрация электронов в исходной фазе ($P = 0$) при $T = 296$ (3) и 77 К (4).

3) Измерения сопротивления MC метастабильных фаз показали, что оно является положительным и удовлетворительно может быть описано полиномом второй степени, у которого линейный член значительно меньше квадратичного (рис. 4). Используя выражение для MC невырожденного электронного газа со стандартной зоной [15], мы оценили из полученных квадратичных зависимостей MC от магнитного поля подвижность носителей заряда. Значения подвижностей для образцов разного состава в метастабильном состоянии при $T = 77$ и 296 К приведены на рис. 5. При охлаждении образца до 77 К MC и оцененная из него подвижность электронов увеличиваются (рис. 5), что характерно для фононного механизма рассеяния [15]. Переход в состояние с более высоким удельным сопротивлением при увеличении P приводил к снижению MC и подвижности (рис. 5).

Данные эффекта Холла, полученные при тех же экспериментальных условиях, позволили оценить концентрацию электронов у метастабильных фаз $HgSeS$. Как видно из рис. 5, при переходе в метастабильное состояние концентрация уменьшается в $\sim 1.5-2$ раза по сравнению с исходной полуметаллической фазой. При охлаждении от 296 до 77 К концентрация обеих фаз почти не изменялась.

3. Обсуждение результатов

При анализе электрических свойств образцов $HgSeS$ в метастабильном состоянии мы исходили из того, что они представляют собой смесь фаз высокого и низкого давления. Фаза $B9$ $HgSe$ и $HgSeS$ имеет величину удельного сопротивления на 7-8 порядков выше, чем фаза $B3$ [1,9]. Возрастание сопротивления на 2-3 порядка обусловлено тем, что часть образца переходит в структуру $B9$. Свойства смеси зависят не только от объемных долей фаз, но и от конфигурации включений [16]. Наблюдаемые в эксперименте значения удельного сопротивления метастабильного состояния и положительный коэффициент $R(T)$ легко получить, например, в модели эллипсоидальных включений, используя реальные зависимости $R(T)$ фаз $B3$ и $B9$ [16]. В этой простой модели величина положительного температурного коэффициента R смеси должна совпадать с коэффициентом $R(T)$ полуметаллической фазы [16]. Путем подбора соответствующей конфигурации включений, по-видимому, можно подогнать расчетные значения коэффициента к экспериментальным.

Изменения концентрации и подвижности электронов при переходе в метастабильное состояние оказались значительно меньше, чем изменения R . Так, для образца с $x = 0.601$ концентрация электронов уменьшается только в ~ 1.5 раза при возрастании R на ~ 3 порядка (рис. 3,5). Подвижность электронов уменьшается при переходе также не более чем на порядок. Гальваномагнитные свойства образцов в метастабильном состоянии мало отличаются от свойств полуметаллической фазы. Это также согласуется с моделью двухфазной смеси. Фаза $B9$ $HgSe$ и $HgSeS$ имеет очень малый эффект $MC < 0$ [1] и поэтому не должна заметно влиять на величину MC смеси. Уменьшение эффекта MC в метастабильном состоянии может быть связано с падением подвижности электронов вследствие рассеяния на границах включений. MC уменьшается также при возрастании геометрического пара-

метра — отношения длины образца к толщине [15]. В данном случае при росте фазы $B9$ меняется форма включений полуметаллической фазы $B3$. Влияние геометрического параметра на MC может быть очень значительным [17].

Таким образом, совокупность электрических свойств кристаллов $HgSeS$ в метастабильном состоянии при высоком давлении качественно согласуется с моделью смеси фаз $B3$ и $B9$. Для получения численного согласия с моделью необходимо сделать определенные предположения о конфигурации включений и объемном содержании фаз. Одновременные измерения электросопротивления и объема V кристаллов $HgSe$ при гидростатическом давлении в работе [8] показали, что при фазовом переходе $B3 \rightarrow B9$ изменение V опережает изменение R , из чего следует, что в метастабильном состоянии большая часть образца может иметь структуру $B9$.

Полученное в работе уменьшение давления начала фазового перехода $B3 \rightarrow B9$ с ростом содержания серы в анионной подрешетке связано со снижением устойчивости тетраэдрической структуры $B3$ при уменьшении радиуса анионов [18]. Расчет давления фазового перехода $B3 \rightarrow B9$ из первых принципов дает слишком большую погрешность, чтобы его можно было использовать для анализа зависимости $P(x)$ [19]. В [6] зависимость давления перехода от состава была получена с помощью приближенных теоретических расчетов для системы $HgTeSe$. Экспериментальные данные работы [6], удовлетворительно совпавшие с результатами расчетов, также показали снижение давления фазового перехода $B3 \rightarrow B9$ при уменьшении радиуса анионов (замещении атомов теллура селеном). В системе $HgSeS$ влияние замещения гораздо сильнее, чем в $HgTeSe$ [6].

Интересно сопоставить зависимости от x давления фазового перехода и микротвердости. Для ряда кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки значения давления фазового перехода полупроводник–металл и микротвердости совпадают, так как в последнем случае, согласно данным [20], в материале под алмазной пирамидой идет фазовое превращение. В кристаллах $HgCdTe$, $HgZnTe$ и др. при замещении атомов ртути в катионной подрешетке, действительно, наблюдается соответствие между этими величинами, и давление перехода $B3 \rightarrow B9$ и микротвердость возрастают с увеличением доли замещающих атомов Cd , Zn [2,21]. В системе $HgSeS$, как видно из данных настоящей работы, величины P ($B3 \rightarrow B9$) и микротвердости существенно различаются и имеют противоположные зависимости от x .

В заключение авторы выражают благодарность А.Е.Карькину за помощь в проведении измерений и А.Ю.Деревскову, разработавшему электронную аппаратуру, использованную в измерениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2832).

- [1] Шенников В.В., Гавалешко Н.П., Фрасуняк В.М. ФТТ **35**, 2, 389 (1993).
- [2] Bridgman P.W. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. **74**, 3, 21 (1940).
- [3] Kafalas J.A., Gatos H.G., Lavine M.C., Banus M.D. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 11, 1541 (1962).
- [4] Jayaraman A., Klement W.Jr., Kennedy G.C. Phys. Rev. **130**, 6, 2277 (1963).
- [5] Porowski S., Galazka R.R. Phys. Stat. Sol. **5**, 2, K71 (1964).
- [6] Lacom A., Peyronneau J., Engel L.J., Lombos B.A. Chem. Phys. Lett. **18**, 1, 129 (1973).
- [7] Lombos B.A., Ghicopoulos B., Bhattacharya S., Pant B.C. Can J. Phys. **54**, 1, 48 (1976).
- [8] Lombos B.A., Mahdaly H.M., Pant B.C. High pressure science and technology: Sixth AIRAPT conference N.Y.-L. (1979). V. 1. P. 227-237.
- [9] Глузман Н.Г., Шенников В.В. ФТТ **21**, 10, 3192 (1979).
- [10] Омельченко А.В., Сошников В.И. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы **16**, 5, 928 (1980).
- [11] Ford P.L., Miller A.J., Saunders J.A., Yagurtcu Y.K., Furdyna J.K., Jaczunski M. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 4, 657 (1982).
- [12] Ramesh T.G., Shubha V. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 30, 6193 (1982).
- [13] Фурсенко Б.А., Холдеев О.В., Литвин Ю.А., Кропачев В.Д. Препринт № 1. Институт геологии и геохимии СО АН СССР и Институт экспериментальной минералогии АН СССР. Новосибирск (1983). С. 1-39.
- [14] Christian J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Oxford-N.Y.-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig (1975).
- [15] Зеерер К. Физика полупроводников. М. (1977). 615 с.
- [16] Шенников В.В., Штрапенин Г.Л. Расплавы, **6**, 103 (1990).
- [17] Lowney J.R., Thurber W.R., Sieler D.G. Appl. Phys. Lett. **64**, 22, 3015 (1994).
- [18] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М. (1979). 174 с.
- [19] Lu Z.W., Singh D., Krapauker H. Phys. Rev. **B39**, 14, 10154 (1989).
- [20] Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefilov V.I. Phys. Stat. Sol. (a) **14**, 1, 177 (1972).
- [21] Fissel A., Schenk M. Cryst. Rev. Technol. **25**, 1, 89 (1990).