

© 1992

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

А. Н. Бабушкин

При давлениях 16—50 ГПа измерены барические зависимости электрического сопротивления (при температурах 77—300 К) и термоэдс (при 300 К) сульфида цинка. Показано, что проводимость ZnS при температурах ниже 200 К имеет активационную природу. При давлениях 41—47 ГПа барические зависимости сопротивления, термоэдс и энергии активации проводимости имеют особенности, связанные, по-видимому, с перестройкой электронной структуры.

Известно, что ZnS при давлении (16.4 ± 0.4) ГПа происходит индуцированный давлением переход из структуры цинковой обманки в структуру каменной соли [1]. Одновременное резкое уменьшение электрического сопротивления дало основание считать этот переход переходом «полупроводник—металл» [2-5]. Последнее подтверждено тем, что в интервале температур 298—393 К (при давлении порядка 31 ГПа) температурная зависимость сопротивления ZnS имеет вид, характерный для металлов [5]. На барической зависимости сопротивления при давлении около 41 ГПа имеется максимум неизвестной природы [2].

Наши исследования посвящены изучению барических и температурных зависимостей сопротивления и термоэдс ZnS в интервале давлений 16—50 ГПа и температур 77—300 К с целью выяснения особенностей электронной структуры фазы высокого давления и возможных причин существования максимума на барической зависимости сопротивления.

Для генерации давления использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа «закругленный конус—плоскость», изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» (АСПК) [6]. АСПК хорошо проводят электрический ток, сопротивление изготовленных из них КВД составляет единицы Ом и слабо возрастает с температурой. Это позволяет применять наковальни в качестве электрических контактов. При исследовании образцов с сопротивлением, превышающим сопротивление КВД без образца, вклад наковален не будет оказывать существенного влияния на изучаемые барические зависимости сопротивления. При измерениях термоэдс градиент температур по образцу не превышал 2 К. Для контроля были проведены измерения термоэдс образцов меди и кремния, показавшие хорошее совпадение с данными других исследователей [3].

Калибровку КВД проводили как по изменению сопротивления при фазовых переходах в GaP, CdS, ZnS, так и с использованием соотношений, полученных из решения задачи о внедрении жесткого сферического индентора в тонкий слой материала, лежащий на упругом основании [7].

На рис. 1 показаны температурные зависимости сопротивления ZnS, 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 показана связь температуры $T_{кр}$ с давлением. Видно, что при давлениях до 45 ГПа эта температура

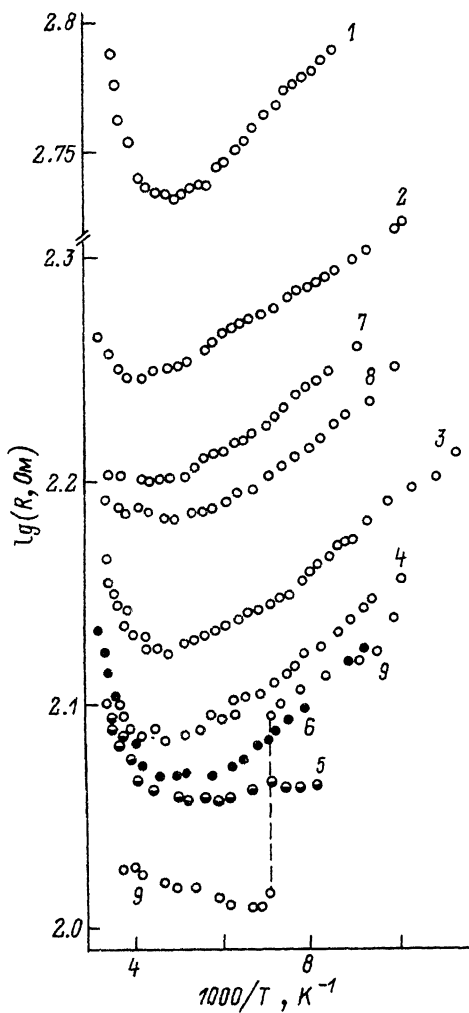


Рис. 1.

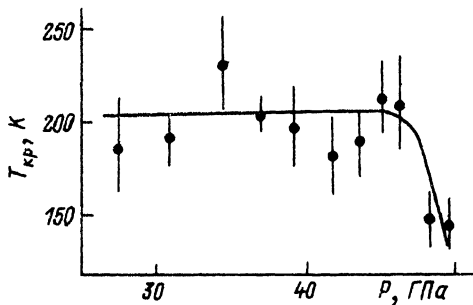


Рис. 2.

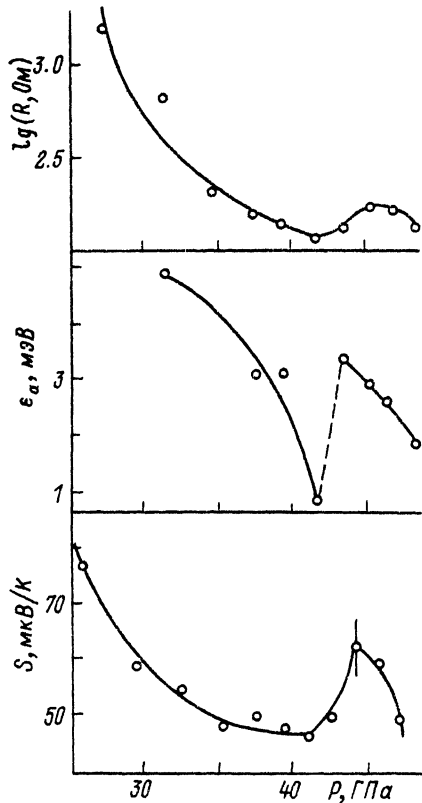


Рис. 3.

Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления сульфида цинка при давлениях (в ГПа): 1 — 31.4, 2 — 34.5, 3 — 37.2, 4 — 39.5, 5 — 41.6, 6 — 43.5, 7 — 45.2, 8 — 46.8, 9 — 48.3.

Рис. 2. Связь с давлением критической температуры $T_{кр}$, при которой происходит изменение характера температурной зависимости сопротивления сульфида цинка.

Рис. 3. Барические зависимости сопротивления, энергии активации проводимости (при температурах ниже критической) и термоэдс сульфида цинка.

остается неизменной (в пределах экспериментальных погрешностей). Дальнейший рост давления ведет к уменьшению $T_{кр}$. Соответствующие температурные зависимости сопротивления (кривая 9 на рис. 1) отличаются от зависимостей, полученных при более низких давлениях (переход от активационной проводимости к металлоподобной происходит скачком с заметным уменьшением сопротивления).

На рис. 3 приведены барические зависимости сопротивления, энергии активации проводимости (рассчитанные из температурных зависимостей сопротивления в соответствующих температурных интервалах) и термоэдс (при 300 К, т. е. в состоянии с металлоподобной температурной зависимостью сопротивления). Величина термоэдс совпадает со значением, полученным ранее (100 мкВ/К) [3], а ее знак показывает, что за проводимость фазы высокого давления ZnS ответственны электроны.

Видно, что в интервале давлений 41—47 ГПа сопротивление и термоэдс имеют максимум, а энергия активации проводимости резко возрастает. В этом же интервале давлений изменяется характер температурной зависимости сопротивления.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, как показано ранее другими исследователями, переход в ZnS при давлении около 16 ГПа и комнатной температуре является переходом из состояния с низкой проводимостью в проводящее, металлическое по характеру температурной зависимости сопротивления. Однако фаза высокого давления является скорее вырожденным полупроводником (полуметаллом) с весьма низкой концентрацией носителей заряда (оценка по значению термоэдс при 300 К дает концентрацию электронов проводимости не более $3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$). Последнее подтверждается и характером низкотемпературных зависимостей сопротивления. Особенности барических зависимостей сопротивления, термоэдс и энергии активации проводимости при давлениях 41—47 ГПа связаны, по нашему мнению, с перестройкой электронного спектра ZnS.

Отметим, что после обработки давлением ZnS необратимо изменяет свои электрические характеристики. Ранее наблюдали изменение окраски сульфида цинка [3], а также изменение структуры фазы низкого давления после обработки давлением выше 16 ГПа (исходная фаза низкого давления имеет структуру цинковой обманки, после обработки давлением — сфалерита [8]).

Список литературы

- [1] Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. Т. 2. М.: Металлургия, 1988. 358 с.
- [2] Дриккамер Х. // ПНИ. 1970. № 11. С. 140—141.
- [3] Щенников В. В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 33—40.
- [4] Samara G. A., Drickamer H. G. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. N 4. P. 457—461.
- [5] Minomura S., Samara G. A., Drickamer H. G. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 1. P. 3196—3197.
- [6] Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Г. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. № 4. С. 240—242.
- [7] Макушкин А. П. // Трение и износ. 1984. Т. 5. № 5. С. 823—831.
- [8] Block S., Piermarini G. J., Mulro R. G., Fuller E. // Physica A. 1989. V. 156. N 1. P. 341—352.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
25 марта 1991 г.