

Электрические свойства фаз высокого давления теллуридов галлия и индия

© В.В. Щенников, К.В. Савченко, С.В. Попова

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: physica@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 1 ноября 1999 г.)

Исследованы сопротивление ρ , термоэдс (S) и магнитосопротивление MR монокристаллов Ga_2Te_3 и α - In_2Te_3 в интервале давлений P до 25 ГПа. Наблюдалось резкое уменьшение ρ и $|S|$ при ~ 0 –5 и ~ 1.5 –3 ГПа. По изменению знака температурного коэффициента ρ в интервале 77–300 К установлены фазовые переходы полупроводник–металл при $P > 4.4$ и 1.9 ГПа. Величины $S \approx +(10$ –20) $\mu V/K$ металлических фаз (имеющих структуру типа Bi_2Te_3) соответствуют значениям для жидких In_2Te_3 и Ga_2Te_3 . В In_2Te_3 обнаружен отрицательный эффект MR ($P \approx 1.9$ ГПа). В Ga_2Te_3 до 25 ГПа эффект MR отсутствовал. Обсуждается изменение электронной структуры In_2Te_3 и Ga_2Te_3 под давлением.

Работа частично поддержана государственной программой поддержки ведущих научных школ (грант № 96-15-96515) и РФФИ (проект № 98-03-32656).

Полупроводники $A_2^{III}B_3^{VI}$ (A — Ga, In; B — S, Se, Te), стоящие по своим свойствам в ряду соединений $A^N B^{8-N}$ между $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ [1], — перспективные материалы для атомной энергетики (вследствие радиационной стабильности), оптоэлектроники и т.д. [1–6]. Соединения Ga_2Te_3 и In_2Te_3 имеют дефектную кристаллическую структуру типа сфалерита со статистическим (β -фаза) или упорядоченным (α -фаза) распределением вакансий [1,5,7], где атомы Te образуют плотнейшую кубическую упаковку, а в тетраэдрических пустотах располагаются атомы Ga(In), занимая 2/3 мест [1,5–7]. Между атомами Ga(In) и Te действуют ковалентные sp^3 -связи, а в сторону вакансии от четырех соседних атомов Te направлены неподеленные пары электронов, которые распределяются между ними; формально вакансия связана с анионами, как обычный катион [1,7]. Эта схема объясняет полупроводниковые свойства, электрическую нейтральность вакансий в катионной решетке [1,8] и низкую для кристаллов со структурой сфалерита подвижность μ носителей заряда [1,7].

Под действием давления $P \approx 2$ и 5 ГПа соответственно в In_2Te_3 [9–11] и Ga_2Te_3 [10] обнаружены фазовые переходы в структуру типа Bi_2Te_3 . В [9] фаза типа Bi_2Te_3 получена после обработки In_2Te_3 давлением 3.2 ГПа при 400 К ($a = 4.27$, $c = 29.65$ Å). В In_2Te_3 определен также переход $\alpha \rightarrow \beta$ ($P \approx 1.9$ ГПа) [10]. Выше ~ 4 и ~ 7 ГПа найдены переходы In_2Te_3 и Ga_2Te_3 в фазы с высокой электропроводностью [2], однако параметры носителей и тип проводимости не исследовались. Изменение электронной структуры при фазовых превращениях можно изучать, исследуя поведение термоэдс (S) и магнитосопротивления MR , характеризующих концентрацию носителей и μ [12–14]. Цель работы — с помощью этих эффектов исследовать изменение под действием давления электронной структуры Ga_2Te_3 и In_2Te_3 .

1. Методика эксперимента

Были проведены измерения ρ , S и MR в камерах типа "наковален", изготовленных из стали (P до 5 ГПа), твердого сплава ВК6 (наковальни "тороид" [12] до 10 ГПа) и синтетических алмазов (до 30 ГПа) [13,14]. Величины P в передающей давлении среде (катлитит) с точностью $\sim 10\%$ оценивались из градуировочных зависимостей, построенных по фазовым переходам в реперных веществах Bi, GaP и др. [13–15]. В качестве прижимных электрических зондов использовались платиносеребряные ленты толщиной 5 μm . Токowymi контактами, а также нагревателем и холодильником служили наковальни, температура которых контролировалась термодарами [13,14,16]. Измерения зависимостей $\rho(P)$ и $\rho(T)$ проводились на постоянном токе при коммутации направления тока в образце. Эффект MR при 77 и 293 К определяли путем усреднения результатов измерений при коммутации направлений тока через образец и магнитного поля [14]. Относительные погрешности измерений (без учета изменения формы образцов при сжатии) составляли $\sim 3\%$ для ρ и $\sim 20\%$ для S .

Образцы синтезированы методом Бриджмена–Стокбаргера [16]. Аггестация проводилась на рентгеновском аппарате STADI-P (STOE, Germany) в $Cu K_{\alpha_1}$ -излучении. В качестве внутреннего стандарта применялся поликристаллический кремний ($a_k = 5.43075(5)$ Å). Монокристаллы Ga_2Te_3 и In_2Te_3 имели кубическую решетку цинковой обманки с параметрами $a = 5.9000 \pm 0.0004$ Å и $a = 18.4778 \pm 0.0019$ Å, что соответствовало Ga_2Te_3 с неупорядоченным распределением вакансий [2,7] и α - In_2Te_3 со сверхструктурой (упорядоченные вакансии) [7].

2. Полученные результаты и их обсуждение

Сопротивление и S образцов Ga_2Te_3 уменьшались с ростом P до ~ 5 ГПа, причем в интервале ~ 3 – 5 ГПа барический коэффициент ρ увеличивался по модулю в отличие от результатов [2], где ρ монотонно падало на ~ 3 порядка от 1 до 7 ГПа. Данные, полученные в разных камерах, удовлетворительно согласуются между собой (рис. 1, *a*) и со значениями $S \approx 0.5$ – 1 мВ/К при $P = 0$ [7]. На зависимостях $\rho(P)$ и $S(P)$ для In_2Te_3 (рис. 1, *b*) наблюдалось резкое падение при $P \sim 2$ ГПа. Для α -фазы In_2Te_3 аналогичные данные других авторов нам не известны, а сопротивление β - In_2Te_3 ($a = 6.158 \text{ \AA}$) в интервале ~ 2 – 3.5 ГПа также снижалось на ~ 6 порядков [2]. Вблизи $P = 0$ S не измеряли из-за высокого сопротивления образцов; по данным [7], $S \approx -(0.6$ – $1) \text{ мВ/К}$. Низкие значения ρ и $S \approx +(10$ – $20) \mu\text{В/К}$ и слабая зависимость их от P выше ~ 5 и ~ 2 ГПа (рис. 1) свидетельствуют о металлической проводимости Ga_2Te_3 и In_2Te_3 , что подтвердили измерения $\rho(T)$ (рис. 2). Как видно из данных термоэдс, фазы высокого давления имеют дырочный тип проводимости. Металлические фазы, согласно [10], имеют структуру Bi_2Te_3 .

В Ga_2Te_3 полупроводниковый ход $\rho(T)$ при $P_1 = 4.4$ ГПа (кривая 1 на рис. 2, *a*) с ростом P сменялся металлическим (кривая 2 на рис. 2, *a*), т.е. происходил переход полупроводник–металл. Энергия активации проводимости ε_a , оцененная из зависимости $\rho(T)$, меньше ~ 0.01 эВ (при $P = 0$, $\varepsilon \approx 0.5$ эВ [3]). В области $T \geq 270$ К при $P = 17.5$ и 24 ГПа ρ имеет немонотонную зависимость (рис. 2), возможно, связанную с другим фазовым переходом. В In_2Te_3 переход полупроводник–металл происходил в интервале $P \approx 1.9$ – 2.9 ГПа (кривые 1 и 2 на рис. 2, *b*). В области $T \geq 220$ К при $P = 1.9$ – 3.6 ГПа $\rho(T)$ сохраняло отрицательный температурный коэффициент. Как показано в [3], с увеличением T до 350 К концентрация носителей заряда в In_2Te_3 уменьшается, а μ растет, и вследствие этого ε_a увеличивается от 0.16 эВ при $T \leq 250$ К до 0.55 эВ при $T \geq 250$ К [3,4]. Такие же немонотонные зависимости $\rho(T)$, но с меньшими ε_a , наблюдаются в полупроводниковой фазе при $P = 1.9$ ГПа и в фазе высокого давления при $P \leq 3.6$ ГПа (рис. 2).

MR образцов Ga_2Te_3 и In_2Te_3 измерялось при тех же P , что и $\rho(T)$. В большинстве случаев величина эффекта оказалась ниже 0.01%, что не позволило оценить даже его знак. Отсутствие MR свидетельствует о низкой подвижности дырок [8,17], что согласуется со значениями $\mu \leq 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для Ga_2Te_3 при атмосферном давлении [7]. В In_2Te_3 при $T = 293$ К, где подвижность дырок существенно выше $\mu \sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [3], удалось получить полевую зависимость MR , которое было отрицательным при $P = 1.9$ ГПа (рис. 3). Одним из возможных механизмов, приводящих к отрицательному

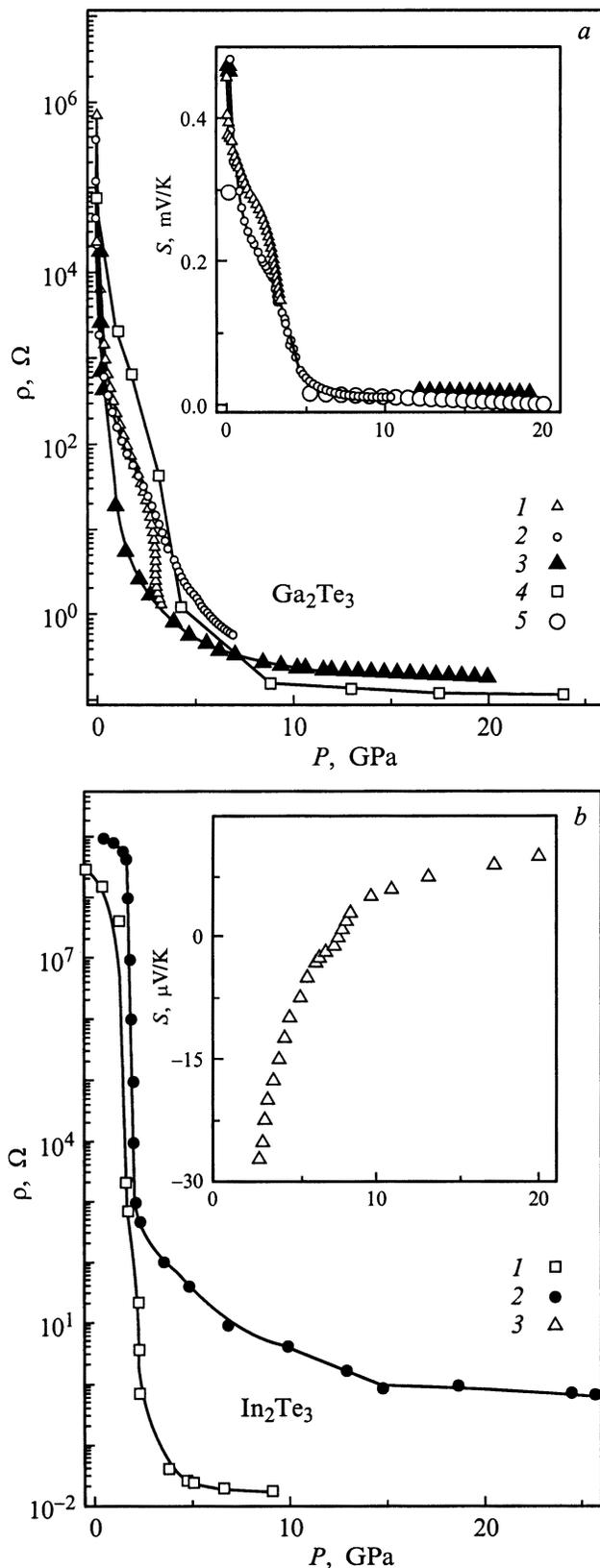


Рис. 1. Зависимости электросопротивления ρ и термоэдс S (на вставках) от давления при $T = 293$ К для образцов Ga_2Te_3 (*a*) и In_2Te_3 (*b*). Данные получены: в стальной и твердосплавной камерах типа "тороид" — 1, 2 (*a*), 1 (*b*); в алмазных камерах — 3, 4, 5 (*a*), 2, 3 (*b*).

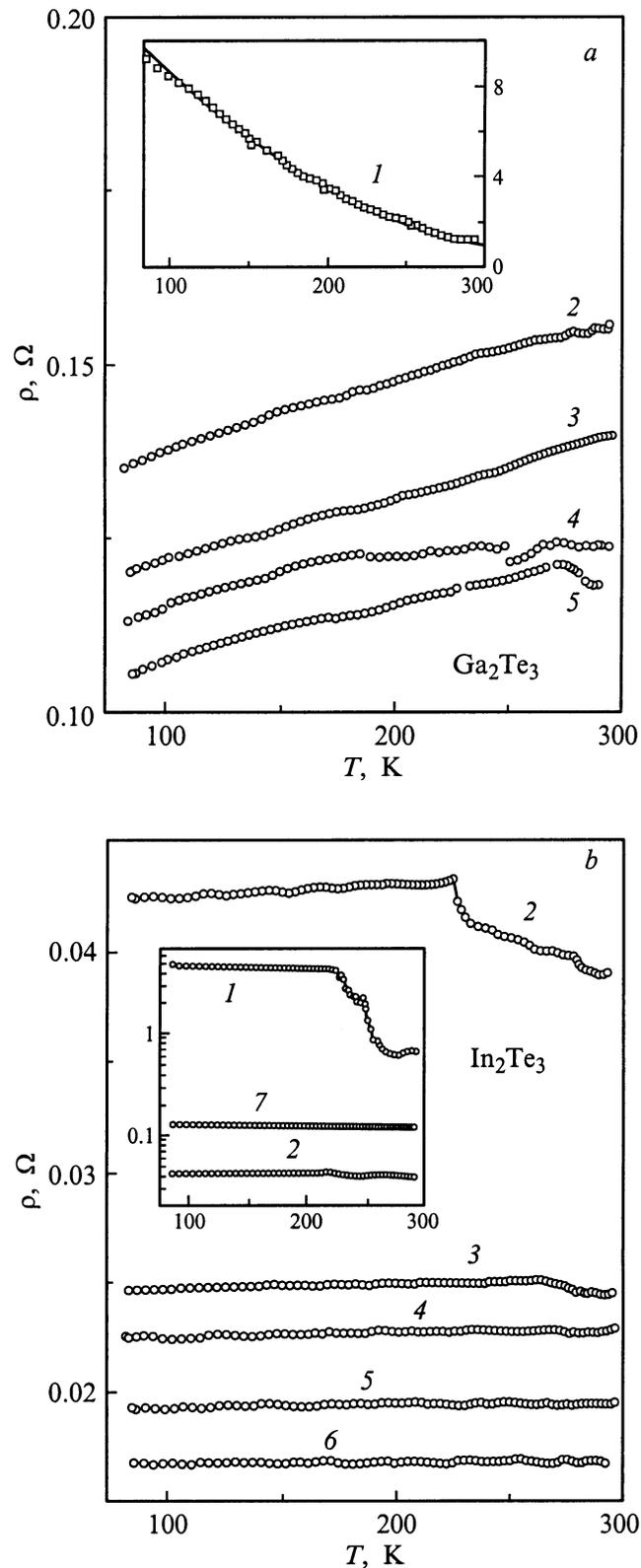


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления ρ для Ga_2Te_3 (a) и In_2Te_3 (b) при фиксированном давлении P (GPa): 1 — 4.4 (на вставке), 2 — 8.8, 3 — 13, 4 — 17.5, 5 — 24 (a); 1 — 1.9 (на вставке), 2 — 2.95 (на вставке и основном рисунке), 3 — 3.6, 4 — 3.8, 5 — 4.8, 6 — 6, 7 — 1.2 (после снижения давления, на вставке) (b).

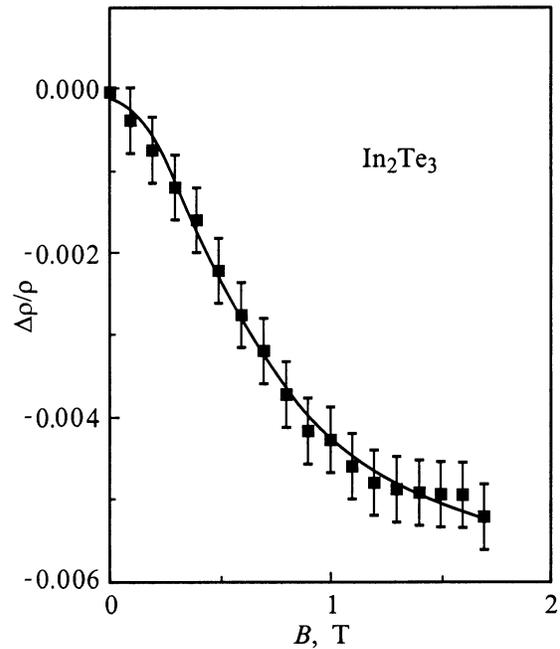


Рис. 3. Зависимость поперечного магнитосопротивления образца In_2Te_3 от магнитного поля B при $P = 1.9$ GPa ($T = 293$ K).

MR , является рассеяние носителей на магнитных примесях, когда за счет поляризации спинов примесных атомов уменьшается вероятность рассеяния электронов с поворотом спина и, следовательно, снижаются полная вероятность рассеяния и ρ [17,18]. Известно, что в In_2Te_3 примесные атомы остаются в неионизированном состоянии и обладают собственным магнитным моментом [6,7]. Полевые зависимости отрицательного MR для этого механизма в слабых полях B пропорциональны $\sim B^2$, а в сильных — имеют тенденцию к насыщению [14,17,18], что и наблюдается в In_2Te_3 (рис. 3). В металлических фазах высокого давления MR было меньше 0.01%.

Плавление In_2Te_3 и Ga_2Te_3 при $T \geq 1000$ K также вызывает падение ρ на 2–3 порядка и переход полупроводник–металл в жидкой фазе [8]. Величины S жидких фаз ($+30 \mu\text{V/K}$ для In_2Te_3 и $+45 \mu\text{V/K}$ для Ga_2Te_3 [8]) согласуются со значениями S фаз высокого давления (рис. 1). Модель электронной структуры, описывающая плавление In_2Te_3 и Ga_2Te_3 (рис. 4) [8], применима и для описания перехода полупроводник–металл под давлением. Полупроводниковая щель в тетраэдрической структуре сфалерита образуется между связывающими и антисвязывающими состояниями, полученными гибридизацией s -состояний $\text{In}(\text{Ga})$ и p -состояний Te (рис. 4). Плавление разрушает гидридизованные состояния, и уровень Ферми попадает в p -зону Te , перекрывающуюся с s -зоной In (рис. 4, a) [8], что соответствует электронной структуре металла. При фазовом превращении под давлением в структуру Bi_2Te_3 , которую можно рассматривать как искаженную решетку NaCl [11,19],

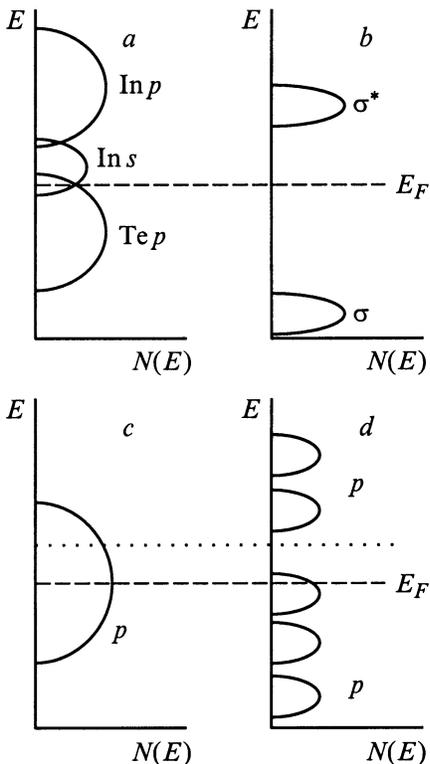


Рис. 4. Модели электронной структуры In_2Te_3 и Ga_2Te_3 в жидком состоянии (a), в ZnS-фазе (b) [8], в гипотетической "прафазе" NaCl (c) [11,19] и в фазе высокого давления со структурой Bi_2Te_3 (d) [11,19]. При низких температурах и давлениях образуются ковалентные sp^3 -связи, переводящие s -состояния In и p -состояния Te (a) в состояния σ и σ^* (b) [8]. E_F — уровень химического потенциала, точечной линией на рис. 4, c, d показано положение E_F в Bi_2Te_3 (см. текст).

координационное число увеличивается $Z = 4 \rightarrow 6$, т.е. тетраэдрические sp^3 -связи также разрушаются [15]. В кубической решетке NaCl электронная структура в приближении ионной связи имеет такой же вид, как у расплавов [8] (рис. 4, a).

В модели, которая исходит из основной роли p -электронов в формировании связей в материалах с незаполненной p -оболочкой [11,19,20], In_2Te_3 , Ga_2Te_3 и Bi_2Te_3 в кубической NaCl-фазе также должны быть металлами (рис. 4, c). Эта модель качественно объясняет генезис электронного спектра и кристаллических структур элементов V, VI и VII групп [20], а также халькогенидов IV, II и V групп [11,19]. Металлический характер спектра для кубических фаз таких веществ обусловлен тем, что он состоит из трех перекрывающихся зон p_x , p_y , p_z , которые частично заполнены [19]. В кубической "прафазе" p -зона Bi_2Te_3 заполнена на 3/5 [11,19], а p -зоны In_2Te_3 и Ga_2Te_3 — на 7/15 (рис. 4, c). Отличие структуры Bi_2Te_3 от NaCl-решетки в том, что она состоит из слоев Te–Bi–Te–Bi–Te, т.е. параметр структуры увеличивается в пять раз ($a = 4.3835$, $c = 30.487$ Å) [11]. Из-за такого увеличения (вследствие пайерлсовского искаже-

ния) периода решетки по сравнению с кубической "прафазой" происходит пятикратное расщепление p -зоны, и уровень Ферми E_F для Bi_2Te_3 попадает в открывшуюся щель [11,19], а в In_2Te_3 и Ga_2Te_3 он остается в зоне разрешенных состояний (рис. 4, d). Поэтому фазы высокого давления In_2Te_3 и Ga_2Te_3 должны быть металлами в отличие от Bi_2Te_3 , который является полупроводником [11].

Расчеты для элементов V–VII групп показали, что из-за отталкивания ионных остовов пайерлсовское искажение решетки становится энергетически невыгодным при некотором критическом P , что объясняет уменьшение запрещенной щели и переход этих веществ в металл [20]. При $P \approx 6$ GPa Bi_2Te_3 испытывает переход в металлическую фазу со слоистой структурой, близкой к исходной [11,12]. Величины S у металлических фаз Bi_2Te_3 [12,21], In_2Te_3 и Ga_2Te_3 одинаковы, что указывает на возможное сходство электронных структур.

В других соединениях Ga, имеющих решетку сфалерита — Ga_2S_3 ($a = 5.17$ Å) и Ga_2Se_3 ($a = 5.429$ Å) [7], под действием давления может происходить такая же перестройка электронной структуры, как в Ga_2Te_3 (рис. 4). Действительно, в Ga_2Se_3 при $R \sim 14$ GPa наблюдалось падение электросопротивления и термоэдс [16], а также структурное превращение [5], причем фаза высокого давления, вероятно, имеет структуру типа Bi_2Te_3 ($a = 3.99$, $c = 27.8$ Å) [22].

Авторы выражают благодарность Тютюннику А.П. за помощь в проведении рентгеновских измерений, а также Б.Н. Гощицкому за интерес к работе.

Список литературы

- [1] В.П. Жузе, В.М. Сергеева, А.И. Шалых. ФТТ **2**, 11, 2858 (1960).
- [2] D.N. Bose, S. Sen, D.K. Joshi, S.N. Vaidya. Mater. Lett. **1**, 2, 61 (1982).
- [3] S. Sen, D.N. Bose. Solid State Commun. **50**, 1, 39 (1984).
- [4] A.T. Nagat, M.M. Nassary, H.A. El-Shaikh. Semicond. Sci. Technol. **6**, 10, 979 (1991).
- [5] M. Takumi, Y. Koshio, K. Nagata. Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 1, 123 (1999).
- [6] Y.G. Gurevich, V.M. Koshkin, I.N. Volovichev. Solid State Electronics **38**, 1, 235 (1995).
- [7] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Наука, М. (1975). 220 с.
- [8] М. Катлер. Жидкие полупроводники. Мир, М. (1980). 256 с. [M. Cutler. Liquid semiconductors. Academic Press, N.Y.–San Francisco–London (1977)].
- [9] S. Geller, A. Jayaraman, G.W. Hull, jr. J. Phys. Chem. Solids **26**, 2, 353 (1965).
- [10] N.R. Serebryanaya. Powder Diffr. **7**, 2, 99 (1992).
- [11] P.B. Littlewood. CRC Critical Rev. in Sol. State and Materials Sci. **11**, 3, 229 (1984).
- [12] L.G. Khvostansev, A.I. Orlov, N.Kh. Abrikosov, T.E. Svechnikova, S.N. Chizhevskaya. Phys. Stat. Sol. (a) **71**, 1 49 (1982).

- [13] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. ФТП **17**, 5, 958 (1983).
- [14] В.В. Щенников. ФТТ **35**, 3, 783 (1993).
- [15] Л.Ф. Верещагин, С.С. Кабалкина. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М. (1979). 174 с.
- [16] K.V. Savchenko, V.V. Shchennikov. Can. J. Phys. **72**, 5–6, 681 (1994).
- [17] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987). 520 с.
- [18] С.А. Обухов. Препринт ФТИ. № 1459. Л. (1991). 21 с.
- [19] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, С.В. Пахомов. ЖЭТФ **86**, 6, 2293 (1984).
- [20] J.P. Gaspard, F. Marinelli, A. Pellegatti. Europhys. Lett. **3**, 10, 1095 (1987).
- [21] В.А. Кульбачинский, В.В. Щенников, Я. Горак, П. Лоштяк. ФТТ **36**, 2, 526 (1994).
- [22] W. Becker, K.-J. Range, A. Weiss. Z. Naturforsch **23b**, 11, 1545 (1968).