

УДК 537.311; 537.32; 536.42

©1995

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ СЕЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 GPa

В.В.Шенников, В.И.Осотов

Институт физики металлов УрОРАН, Екатеринбург

Поступила в Редакцию 18 января 1994 г.

В окончательной редакции 7 июля 1994 г.

Исследовано поведение поперечного магнитосопротивления (МС) фазы высокого давления Se в камерах с пуансонами из синтетических алмазов. Оцененная из эффекта МС подвижность носителей заряда достигает значений $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ значительно более высоких, чем у тригонального селена при атмосферном давлении. Результаты измерений термоэдс, сопротивления и МС у фазы высокого давления Se сопоставляются с возможными вариантами электронной структуры, вытекающими из теоретических расчетов различных авторов.

Элементарные полупроводники селен и теллур имеют анизотропную цепочечную кристаллическую структуру, которая получается путем незначительного искажения простой кубической решетки [1-3]. Некоторые черты электронной структуры Se и Te присущи их соединениям — халькогенидам II, IV и V групп [2]. Среди них выделяются фазы высокого давления халькогенидов ртути, имеющие одинаковый с халькогенами тип кристаллической структуры, что предполагает сходство и в электронном строении [4].

При исследовании поперечного магнитосопротивления (МС) селеноподобных фаз высокого давления халькогенидов ртути до 30 GPa [5] был обнаружен эффект отрицательного МС, который может быть обусловлен квантовыми поправками к проводимости [6] или перестройкой примесных зон в магнитном поле [7]. В настоящей работе ставилась задача исследовать в том же диапазоне давлений МС и подвижность носителей заряда в Se с целью дальнейшего изучения выдвинутого в [4] предположения об аналогии электронных структур халькогенов X и фаз высокого давления HgX.

1. Эксперимент

Методика измерений была аналогичной используемой в [5]. Измерения были выполнены в камерах высокого давления с пуансонами из проводящих синтетических алмазов на образцах полупроводникового Se. Кристаллическая структура Se контролировалась методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Исходный материал представлял собой аморфную фазу Se с небольшой долей (~ 5%) моноклинной α -фазы. Из литературных данных [8-11] известно, что при высоком

давлении все модификации Se переходят в тригональную. Так, при $P > 6$ ГПа наблюдалась кристаллизация аморфного селена в тригональной фазе [8], которая сохраняется после снятия давления [9–11]. Тригональная структура исследованных нами образцов была подтверждена рентгенографически (после снятия давления).

Использовались 3 камеры с диаметром рабочих площадок алмазных пуансонов 0.6–1.0 mm. Давление P в них определялось из градуировочных зависимостей с точностью $\pm 10\%$. Из исходного материала выкалывали образцы размером $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm, которые затем помещали в центральное отверстие (диаметром 0.25 mm) контейнера из литографского камня. Последний играл роль среды, передающей давление. Токowymi контактами служили алмазные пуансоны, а прижимными потенциальными зондами — платиносеребряные ленточки шириной 0.1 и толщиной 0.005 mm.

После создания и фиксации давления камеры с образцами Se помещали в сосуд Дьюара, установленный между полюсами электромагнита. Электрический сигнал с потенциальных зондов образца компенсировался, усиливался и подавался на вход двухкоординатного потенциометра. Измерения МС проводили на постоянном токе при двух полярностях магнитного поля и тока в образце. Значения МС получали путем усреднения результатов измерений. Величина эффекта МС сохранялась при изменении силы тока в образце, что позволяло исключить возможность разогрева носителей заряда электрическим полем. Формоизменение образцов при сжатии и геометрический фактор (отношение длины к ширине), влияющий на величину эффекта МС [12,13], не учитывались. В тригональном селене, согласно данным [14], МС не зависит от этого фактора.

В другой серии экспериментов были сняты барические зависимости термоэдс S и сопротивления по методике [4,15]. Измерения выполнены на постоянном токе, а на образце № 3.6 — также и на переменном токе 100 Hz. Исследования термоэдс позволили определить доминирующий тип носителей заряда в той области давлений, в которой проводились измерения МС. Если измерения полевых и температурных зависимостей сопротивления проводились при длительных (в течение нескольких суток) выдержках образцов при высоком давлении, то барические зависимости снимались значительно быстрее — в течение 1–2 часов.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны зависимости сопротивления ρ и термоэдс S от давления для образцов Se, снятые в разных камерах высокого давления (номер камеры указан второй цифрой в номерах образцов). Данные ρ , полученные на постоянном (1) и на переменном токе (2), хорошо согласуются между собой (рис. 1,а). Сопротивление Se уменьшается под давлением, испытывая при $P = 13 \pm 2$ ГПа скачок, указывающий на фазовый переход. Этот скачок наблюдался у всех структурных модификаций селена [10,11,16,17], причем, аморфный и моноклинный Se при этом переходили в метастабильную металлическую фазу [9,11,16,17]. При длительной выдержке под давлением эта фаза, по-видимому, превращалась в ту же самую полупроводниковую фазу высокого давления, которая обнаружена для тригонального Se [8–10]. Структура фазы

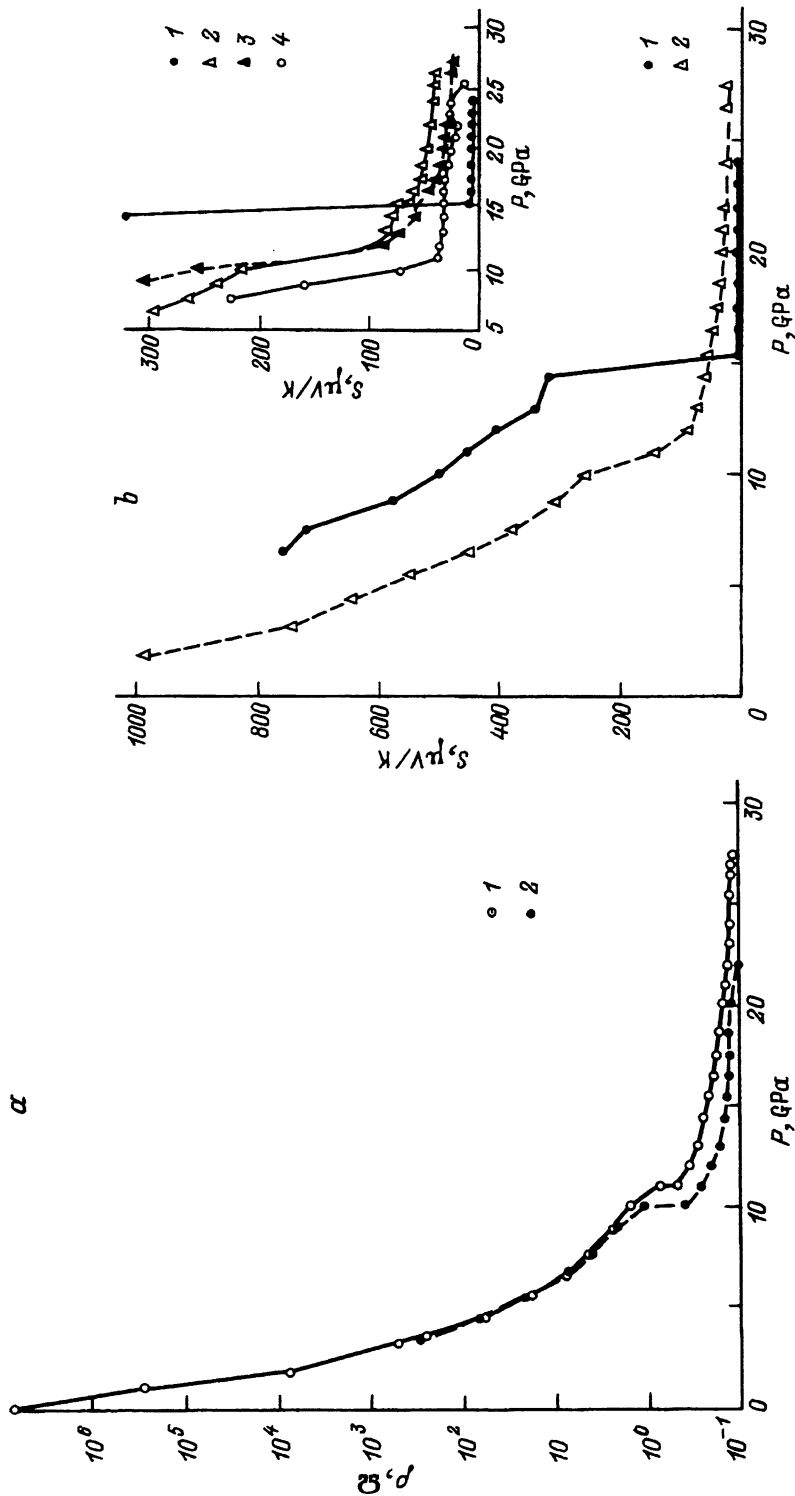


Рис. 1. Барические зависимости сопротивления (а) и термоэдс (б) образцов Se при $T = 290 \text{ K}$.

а) образец № 3.6: данные получены на постоянном (1) и переменном (2) токе; б) образец № 1.5 (1), образец № 1.5 (2). На вставке показана зависимость $S(P)$ в области фазового перехода для образцов: № 3.6 (первый цикл повышения давления (1), второй цикл (2)); № 1.5 (3); № 2.5 (4).

высокого давления, согласно [8], может представлять собой искаженную за счет сильных ковалентных связей структуру тригонального Se. Переход в устойчивую металлическую фазу, по-видимому, происходит при более высоком давлении — 25 [10], 18 GPa [16].

Как показали измерения в интервале температур 77–300 K (рис. 2), сопротивление фазы высокого давления Se имело до 25 GPa отрицательный температурный коэффициент, что согласуется с результатами работы [10].

Фазовый переход вблизи 13 GPa виден и на барической зависимости термоэдс (рис. 1, б). При этом в зависимости от условий опыта наблюдали в одном случае — резкое падение S до типичных для металла значений $S < +10 \mu\text{V/K}$, в другом — спад до более высокого уровня S . Обе эти зависимости наблюдались в одном и том же образце соответственно при первом и следующем цикле повышения давления (рис. 1, б).

Сопротивление образцов, на которых измерялось МС под давлением, было выше, чем на рис. 1, и скачок сопротивления у них происходил при более высоких $P = 16 \pm 2$ GPa. Отмечался рост сопротивления фазы высокого давления после фазового перехода. Из результатов работ [8–11, 16–18] видно, что давление фазового перехода, структура и свой-

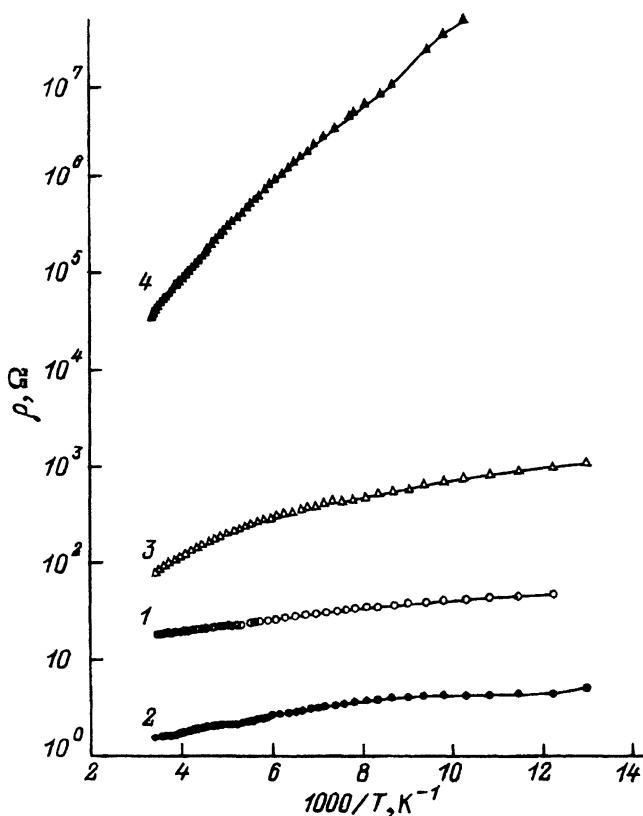


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления образца № 1.7 Se при высоком давлении.

1 — 18.6, 2 — 23, 3 — 12, 4 — 3 GPa.

ства Se зависят от скорости нагружения образца, что, по-видимому, и проявляется в поведении S и ρ .

Данные МС образцов при фиксированных давлениях приведены на рис. 3. До фазового перехода МС было очень мало и, если его удалось измерить, имело отрицательный знак (ОМС). Выше перехода мы наблюдали положительный эффект МС с полевой зависимостью, близкой к параболической. Полученные кривые аппроксимировались функцией вида $y = (ax^2 + bx)$ с помощью метода наименьших квадратов. Экспериментальные точки хорошо укладывались на квадратичную зависимость; второй коэффициент был много меньше первого (рис. 3). С ростом магнитного поля полевая зависимость МС отклонялась от квадратичной; ее также можно описать степенной функцией B с показателем степени $n < 1$.

Квадратичная зависимость поперечного МС от магнитной индукции B соответствует теоретическому выражению для МС полупроводника со стандартной (электронной или дырочной) зоной [12,13]. Коэффициент перед B^2 с точностью до множителя равен квадрату подвижности μ носителей заряда, дающих основной вклад в эффект МС. В полуметаллах и вырожденных полупроводниках в области собствен-

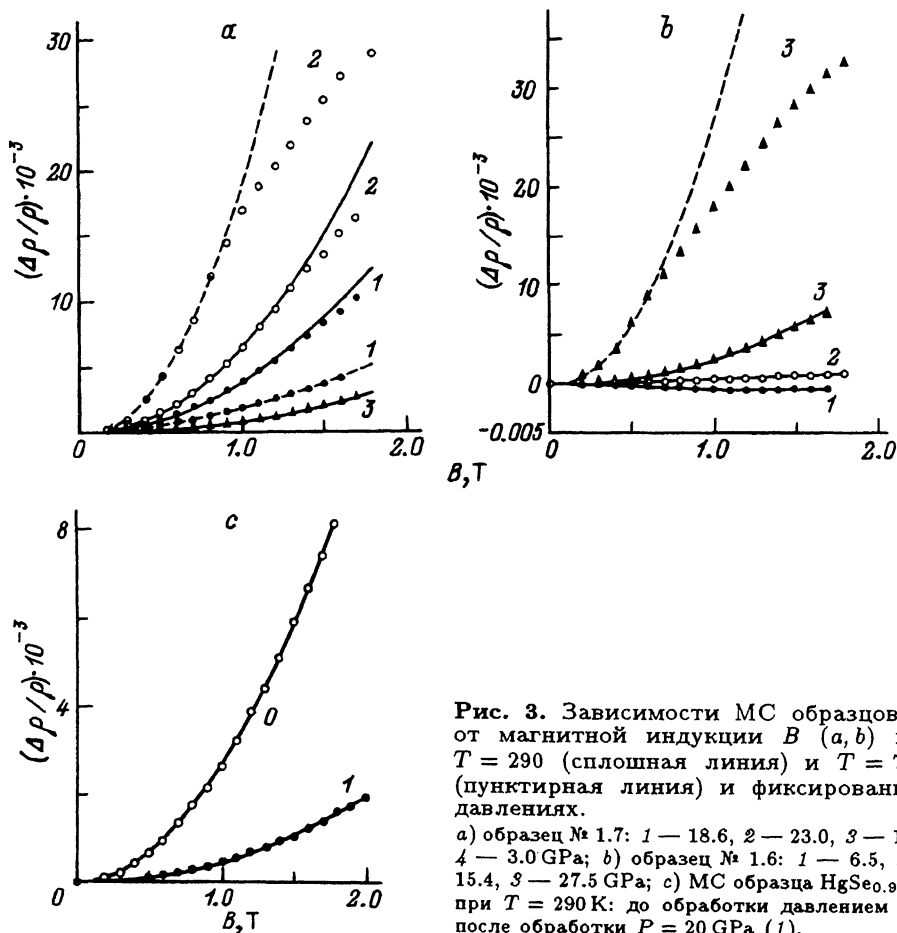


Рис. 3. Зависимости МС образцов Se от магнитной индукции B (а, б) при $T = 290$ (сплошная линия) и $T = 77$ К (пунктирная линия) и фиксированных давлениях.

а) образец № 1.7: 1 — 18.6, 2 — 23.0, 3 — 12.0, 4 — 3.0 GPa; б) образец № 1.6: 1 — 6.5, 2 — 15.4, 3 — 27.5 GPa; в) МС образца HgSe_{0.9}S_{0.1} при $T = 290$ К: до обработки давлением (0), после обработки $P = 20$ GPa (1).

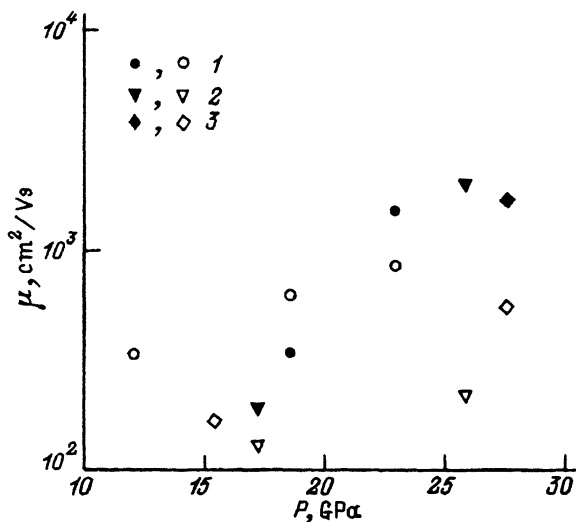


Рис. 4. Оцененные из МС значения подвижности дырок в Se при $T = 290$ (светлые точки) и 77 К (темные точки). 1 — образец № 1.7, 2 — образец № 1.В, 3 — образец № 1.6.

ной проводимости этот коэффициент пропорционален произведению подвижностей электронов и дырок [12]. Полагая, что проводимость осуществляется в основном дырками, мы оценили значения подвижностей дырок в Se (рис. 4). Разброс значений подвижности у разных образцов частично может быть связан со случайной ориентацией кристаллографических осей материала относительно направления магнитного поля. В то же время в разных камерах высокого давления у образцов Se наблюдалось примерно одинаковое поведение МС и под давлением.

При атмосферном давлении подвижность дырок, определенная в [14,19] из МС, не превышает в Se $30\text{--}50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ вдоль тригональной оси и $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ — в поперечном направлении. Из эффекта Холла значения подвижностей получались на 1–2 порядка ниже, что связывалось с наличием в материале потенциальных барьеров из-за неоднородного распределения заряда [14]. Для аморфного Se в силу тех же причин подвижность дырок еще меньше. То обстоятельство, что в наших экспериментах при давлениях ниже 10 ГПа положительный эффект МС неизмеримо мал ($< 10^{-4}$), показывает, что подвижность дырок ниже $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ такая же, как и в тригональном и аморфном Se при атмосферном давлении [14,19].

Наблюдаемый при низких P эффект ОМС, вероятно, можно приписать аморфной фазе селена, поскольку в кристаллах тригонального Se он не наблюдался [14,19]. С повышением давления и приближением к точке фазового перехода ОМС исчезает, что подтверждает эту точку зрения, поскольку известно, что при этом происходит постепенный переход аморфной фазы в тригональную [8–11]. При снижении давления эффект ОМС вновь появлялся. Как и в случае халькогенидов ртути [5], эффект ОМС может быть обусловлен квантовыми поправками к проводимости [6] или изменением структуры примесных зон в магнитном поле [7].

У фазы высокого давления Se положительное МС и подвижность дырок значительно выше (рис. 4). С ростом давления подвижность дырок увеличивается. Отметим, что температурные зависимости МС до и после фазового перехода противоположны, что отражает поведение подвижностей. Уменьшение подвижности при снижении температуры характерно для μ , определенной из эффекта Холла, т.е. контролируемой потенциальными барьерами в Se [14,19]. В данном случае низкая подвижность, имеющая такую зависимость от T , скорее всего обусловлена аморфной фазой, сохраняющейся при относительно низких давлениях.

В тех же экспериментальных условиях нами было исследовано МС исходной полуметаллической фазы и образующейся под давлением полупроводниковой селеноподобной фазы кристалла $\text{HgSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ (рис. 3,с). В селеноподобной фазе положительный эффект МС был менее 10^{-4} , а у полуметаллической — его величина примерно такая же, как у фазы высокого давления селена. Экспериментальные точки укладывались на квадратичную зависимость, из которой были оценены значения подвижности электронов $\mu = 200-500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Обсуждение результатов

Ход температурной зависимости сопротивления, относительно высокие значения термоэдс и большой положительный эффект МС свидетельствуют о том, что фаза высокого давления Se не является обычным металлом. Этот вывод согласуется с данными [10]. Если из зависимости сопротивления в низкотемпературной области попытаться оценить энергию активации проводимости, то можно видеть, что она практически не меняется с давлением, оставаясь в пределах 0.005–0.010 eV. Так же слабо меняются под давлением термоэдс и сопротивление (рис. 1).

Фаза высокого давления по своим свойствам сохраняет определенное сходство с тригональным селеном и в то же время имеет существенные отличия от него. При снижении энергии активации и сопротивления Se путем освещения кристалла инфракрасным светом с энергией фотона 1.3 eV отмечался значительный рост МС и подвижности дырок [19]. В наших экспериментах в роли параметра, уменьшающего ширину запрещенной зоны и сопротивление Se выступает давление. Подвижность дырок в тригональном Se [14] и фазе высокого давления (рис. 4) увеличивается при понижении температуры, что позволяет предположить механизм рассеяния дырок на акустических фононах [14]. Главным отличием фазы высокого давления от тригонального селена является то, что электрические свойства этой фазы не зависят от давления. Кроме того, подвижность дырок гораздо выше, чем в тригональном Se, и имеет более сильную температурную зависимость (см. рис. 4 и данные [19]).

Результаты выполненных различными авторами расчетов электронной структуры селена в условиях высокого давления рассмотрены в монографии [1]. Теория удовлетворительно описывает сильное уменьшение запрещенной зоны под действием давления [1,20,21]. В работе [20] в приближении самосогласованного псевдопотенциала было получено перекрытие запрещенной зоны в точке H зоны Бриллюэна

при давлении 14 GPa вследствие усиления межпечочечных взаимодействий. При расчете методом ОПВ и другом наборе расчетных параметров в тех же условиях у Se сохраняется запрещенная зона 0.6 eV [20], что согласуется с результатами оптических исследований [11]. Для описания кристаллической и электронной структуры Te и Se под давлением использовалась также модель векторных волн зарядовой плотности [3,22]. Для электронной структуры Te и Se, образованной *p*-электронами, энергетически выгодно возникновение щели на уровне Ферми при деформационном искажении решетки (пайерлсовская неустойчивость) независимо от дальнего порядка [2,22]. Рентгеноструктурные данные для Te и Se, действительно, показывают, что фазы высокого давления (при 4 и 13 GPa соответственно) могут иметь искаженные решетки тригональных фаз [1,8].

Таким образом, фаза высокого давления Se, как видно из предыдущего рассмотрения, может представлять собой полуметалл [20], полупроводник с запрещенной зоной < 0.6 eV [21] или «металл» с энергетической щелью на уровне Ферми, обусловленной искажениями решетки [2,23].

В модели полупроводника [21], учитывая температурную зависимость сопротивления (рис. 2), следует сделать вывод о том, что электрические свойства фазы высокого давления Se обусловлены примесями. Роль примесей в Te и Se могут играть дефекты [1]. В модели полуметалла зависимость $\rho(T)$ можно было бы объяснить фоновым механизмом рассеяния, при котором подвижность является степенной функцией температуры, с показателем степени τ от $-1/2$ до $-3/2$ [13,14]. Основываясь на проведенном выше сопоставлении свойств тригонального Se и фазы высокого давления Se, можно считать, что модель с энергетической деформационной щелью на уровне Ферми [23], по-видимому, лучше согласуется с совокупностью полученных экспериментальных результатов.

Проведенные в работе исследования показали, что подвижность дырок в селене до фазового перехода и подвижность электронов в селеноподобной фазе HgSe [5] имеют одинаково низкие величины (менее $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), что характерно для веществ с рыхлой кристаллической структурой. Можно было предполагать, что и фазы высокого давления этих материалов будут обладать аналогичными свойствами [4]. Однако поведение сопротивления, термоэдс и МС показывает существенное различие электронных структур этих фаз. Селеноподобная фаза HgSe, в отличие от Se, переходит под действием давления в типичное металлическое состояние — с положительным ТКС, низкой (положительной) величиной термоэдс и малым эффектом МС [5]. Фаза высокого давления Se скорее напоминает полуметаллическую фазу кристаллов HgSe и HgSeS.

В заключение авторы выражают благодарность В.Н. Неверову за помощь в обработке экспериментальных данных.

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

Список литературы

- [1] Соболев В.В., Широков А.М. Электронная структура халькогенов. М.: Наука, 1988. 224 с.
- [2] Волков Б.А., Панкратов О.А., Пахомов С.В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 6. С. 2293-2304.
- [3] Fukutome H. // Prog. Theor. Phys. 1984. V. 71. N 1. P. 1-15.
- [4] Цидильковский И.М., Шенников В.В., Глузман Н.Г. // ФТП. 1983. Т. 17. № 5. С. 958-960.
- [5] Шенников В.В. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 783-788.
- [6] Альтшуллер В.А., Аронов А.Г., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 2(8). С. 768-783.
- [7] Обухов С.А. // Препринт ФТИ АН СССР. 1991. № 1459. С. 1-21.
- [8] McCann D.R., Cartz L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 6. P. 2552-2554.
- [9] Moodenbaugh A.R., Wu C.T., Viswanathan R. // Solid State Commun. 1973. V. 13. N 9. P. 1413-1416.
- [10] Bundy F.P., Dunn K.J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 4. P. 1550-1558.
- [11] Fuhs W., Schlotter P., Stuke J. // Phys. Stat. Sol. 1973. V. 57. N 2. P. 587-591.
- [12] Pippard A.B. *Magneto-resistance in Metals*. Cambridge-N.Y.-Sydney: Cambridge Univers. Press, 1989. 253 p.
- [13] Seeger K. *Semiconductor physics*. Wien-N.Y.: Springer-Verlag, 1973. (имеется Пер. Зеерер К. *Физика полупроводников*. М.: Мир, 1977. 616 с.).
- [14] Mell H., Stuke J. // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 24. N 1. P. 183-193.
- [15] Шенников В.В. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 33-40.
- [16] Minomura S., Aoki K., Shimomura O., Tanaka K. // *Electronic Phenomena in Non-crystalline semiconductors* / Ed. B.T. Kolomiets. Leningrad: Acad. Sci. USSR, 1976. P. 289-293.
- [17] Ильина М.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 574-576.
- [18] Фатеев Е.Г., Полякова И.Г., Хан В.П. // Письма ЖТФ. 1991. Т. 17. № 20. С. 47-50.
- [19] Yamada K., Heleskivi J., Maenpaa M., Stubb T. // *The Physics of Selenium and Tellurium* / Ed. E. Geplach and P. Grosse. Berlin: Springer-Verlag, 1979. P. 171-173.
- [20] Starckloff Th., Joannopoulos J.D. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N 2. P. 579-584.
- [21] Isomaki H., von Boehm J. // Solid State Commun. 1980. V. 34. N 8. P. 709-711.
- [22] Shimoi Y., Fukutome H. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 117-118. N 1. P. 332-335.
- [23] Gaspard J.P., Marinelli F., Pellegatti A. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. N 10. P. 1095-1101.