

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ HgTeS
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.В.Шенников, Н.П.Гавалешко, Ф.М.Фрасуняк

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219, Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 января 1995 г.

В окончательной редакции 26 апреля 1995 г.)

Теллурид ртути HgTe под действием высокого давления $P > 1.4-1.6$ GPa испытывает фазовое превращение из структуры цинковой обманки ВЗ в структуру киновари В9 [1-5]. При замещении атомов катионной или анионной подрешеток устойчивость решетки ВЗ, а следовательно, и давление перехода ВЗ → В9 могут снижаться [6,7] (или, напротив, увеличиваться [8]) вследствие изменения ионных радиусов [9]. В настоящей работе исследованы фазовые переходы в системе HgTe_{1-x}S_x, где часть атомов теллура замещена атомами серы. Цель работы — изучить влияние замещения Te → S на давление фазового перехода и электрические свойства фазы высокого давления со структурой В9.

Фазовые переходы в HgTeS наблюдались путем измерения электросопротивления R и термоэдс S при высоком квазигидростатическом давлении до 3 GPa в стальных наковальнях типа «Тороид» [7]. Измерения проводили двухконтактным методом. Размер исследуемых образцов составлял $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm. В качестве передающей давление среды использовали пиррофиллит. Методика измерений соответствовала использованной в [7]. Относительные погрешности измерений R и S составляли 5 и 20% соответственно. Давление P определялось с помощью градуировочной зависимости, построенной по фазовым переходам в реперных веществах, с погрешностью не более 10%.

Кристаллы HgTeS синтезировались в кварцевых ампулах путем сплавления высокочистых компонентов (99.9999%): Состав образцов устанавливался методом рентгеноспектрального микроанализа на установке «Superprobe-JCXA». Исследовались образцы с содержанием серы $x = 0, 0.042, 0.094, 0.139, 0.203, 0.271$.

Зависимости электросопротивления R от давления для образцов разного состава показаны на рис. 1. При фазовом переходе ВЗ → В9 сопротивление резко возрастает [2,7]. С ростом содержания серы максимальное значение R , достигаемое при 2 GPa, увеличивается (рис. 1). Давление фазового перехода у образцов с $x = 0.094, 0.139, 0.271$ несколько ниже, чем у теллурида ртути. Для образца с $x = 0.139$ были проведены измерения сопротивления при гидростатическом давлении $P < 1.3$ GPa в камере «поршень-цилиндр». Они показали, что сдвиг величины давления фазового перехода ВЗ → В9 в сплаве относительно HgTe [2] не превышает 0.2 GPa. Уменьшение давления перехода при

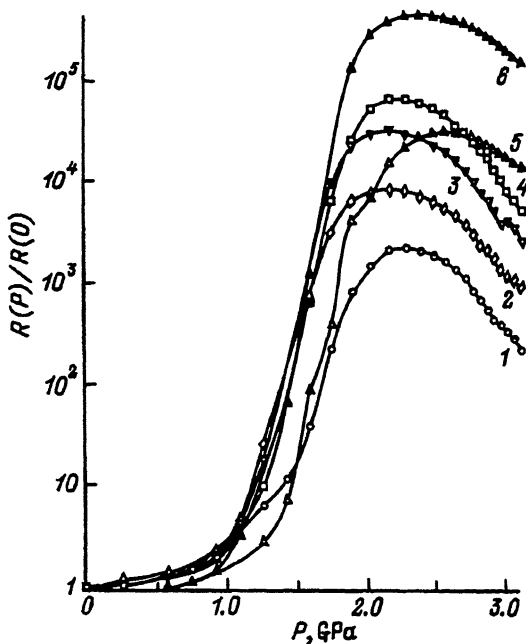


Рис. 1. Зависимость сопротивления от давления при $T = 293$ К для кристаллов $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.042, 3 — 0.094, 4 — 0.139, 5 — 0.203, 6 — 0.271.

замещении теллура серой соответствует снижению устойчивости решетки ВЗ за счет уменьшения анионных радиусов [9]. Аналогичная закономерность наблюдалась экспериментально в системе HgTeSe [6], где атомы теллура замещались селеном.

Выше 2 GPa, когда переход ВЗ \rightarrow В9 полностью завершился (рис. 1), сопротивление убывало с ростом P . Барический коэффициент R у фаз высокого давления образцов с $x < 0.14$ приблизительно такой же, как у фазы В9 теллурида ртути; у образцов с $x = 0.203$ и 0.271 величина коэффициента меньше.

Поведение S под давлением (рис. 2) является более сложным, так как оно определяется соотношением парциальных электронного и дырочного вкладов в проводимость [10]. Термоэдс теллурида ртути с ростом давления меняет знак до фазового перехода [7]. Скачок S при переходе выражен менее заметно, чем скачок R . С увеличением содержания серы увеличивается величина P , при которой S меняет знак. У образцов с $x < 0.14$ фаза В9 имеет положительную величину S ; при $x = 0.271$ $S < 0$. При $x = 0.203$ термоэдс меняется с давлением почти монотонно, в том числе в области фазового перехода. У фаз высокого давления как величина S , так и зависимость $S(P)$ определяются поведением ширины запрещенной зоны, а также соотношением парциальных проводимостей электронов и дырок [10]. С ростом давления модуль S у большинства образцов (за исключением $x = 0.203$) уменьшается.

Замещение части атомов в анионной подрешетке более легким халькогеном изменяет электронную структуру исходных полуметалличе-

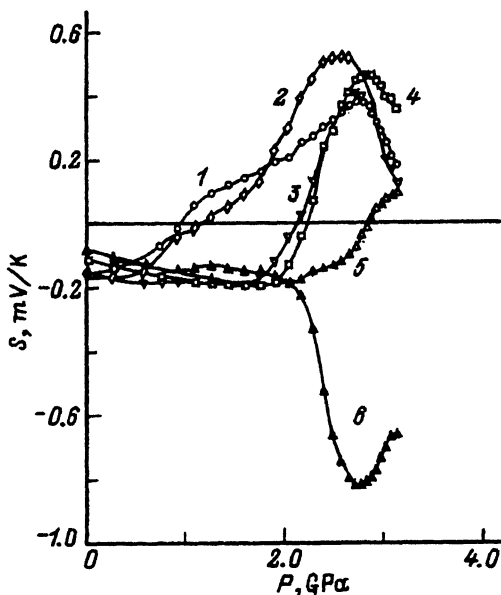


Рис. 2. Зависимость термоэдс кристаллов $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ от давления. Обозначения те же, что на рис. 1.

ских фаз [11]. В ряду HgTe-HgSe-HgS с уменьшением атомного номера халькогена возрастает величина перекрытия электронных зон; увеличивается (приблизительно на порядок) концентрация электронов проводимости [11]. У полупроводниковых фаз со структурой В9, напротив, в этом ряду возрастает величина энергетической щели в спектре и увеличивается удельное сопротивление. Так, у фазы В9 HgTe оцененная из температурных измерений сопротивления ширина запрещенной зоны составляет 0.6 eV, тогда как у HgS 2 eV [12]. При замещении теллура серой можно ожидать возрастания ширины запрещенной зоны у фазы В9. Наблюдаемые экспериментальные зависимости R и S от давления согласуются с теми изменениями электронной структуры, которые должны происходить при введении серы в анионную подрешетку HgTe .

Возрастание электронной концентрации [11] и соответственно электронного вклада с проводимостью может объяснить наблюдаемый в эксперименте сдвиг величины давления инверсии знака S . Для образца с $x = 0.271$ дырочный вклад в проводимость практически не проявляется из-за высокой концентрации электронов. Поведение $S(P)$ у этого образца напоминает зависимость $S(P)$ для HgSe и HgSeS [7], где термоэдс испытывает скачок при фазовом переходе В3 \rightarrow В9, оставаясь отрицательной величиной. Величина термоэдс у фаз высокого давления в случае, когда проводимость носителей одного типа намного выше, чем второго типа, пропорциональна величине энергетической щели [10]. Видно, что наибольшее по модулю значение S наблюдается у образца с $x = 0.271$.

Возрастание сопротивления фазы высокого давления с ростом содержания серы подтверждает высказанное предположение об увеличении ширины запрещенной зоны. Введение серы может повлиять и на

характер зависимости $R(P)$. Согласно данным [1], в рассматриваемом интервале давлений в ряду соединений HgTe-HgSe-HgS наибольшую сжимаемость имеет фаза со структурой В9 теллурида ртути, наименьшую — сульфида ртути. Такая же закономерность наблюдается и для барических коэффициентов запрещенных зон: они сужаются под действием давления [12]. Естественно полагать, что введение серы в анионную подрешетку HgTe должно уменьшать сжимаемость материала, что может привести к снижению величины барического коэффициента запрещенной зоны и, следовательно, R . Последнее наблюдается экспериментально для образцов с $x = 0.203$ и 0.271 (рис. 1).

Таким образом, замещение атомов теллура в анионной подрешетке HgTe атомами серы позволяет изменять параметры электронной структуры не только исходной фазы, но и фазы высокого давления. Отличие системы HgTeS от HgSeS, где происходят аналогичные изменения электронной структуры [7], состоит в том, что в кристаллах HgTeS путем замещения можно менять и тип проводимости фаз. Новым результатом работы является также качественное подтверждение снижения давления фазового перехода В3 → В9 при замещении анионов Te → S.

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

Список литературы

- [1] Bridgman P.W. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. **74**, 3, 21 (1940).
- [2] Blair J., Smith A.L. Phys. Rev. Lett. **7**, 4, 124 (1961).
- [3] Jayaraman A., Klement W.Jr., Kennedy G.C. Phys. Rev. **130**, 6, 2277 (1963).
- [4] Омельченко А.В., Сошников В.И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **18**, 4, 685 (1982).
- [5] Miller A.J., Saunders G.A., Yogurtchu Y.K., Abey A.E. Phil. Mag. **A43**, 6, 1447 (1981).
- [6] Lombos B.A., Chicopoulos B., Bhattacharya S., Pant B.C. Can. J. Phys. **54**, 1, 48 (1976).
- [7] Шенников В.В., Гавалешко Н.П., Фрасуняк В.М. ФТТ **35**, 2, 389 (1993).
- [8] Narita S., Egawa M., Suizu K., Katayama M., Mizukami S. J. Appl. Phys. **2**, 3, 151 (1973).
- [9] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М. (1979). 174 с.
- [10] Зеегер К. Физика полупроводников. М. (1977). 615 с.
- [11] Берченко Н.Н., Кревс В., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М. (1982). 208 с.
- [12] Цидильковский И.М., Шенников В.В., Глузман Н.Г. ФТТ **24**, 9, 2658 (1982).