

БАРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМОЭДС ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ

© О.А.Игнатенко, А.Н.Бабушкин, Ю.В.Горланова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 23 июня 1995 г.)

С использованием камеры высокого давления из искусственных алмазов в интервале температур 77–400 К и давлений 15–50 GPa проведены исследования электропроводности и термоэдс GeTe. Полученные результаты подтвердили имеющиеся рентгеноструктурные данные о фазовых превращениях в GeTe, позволили определить характер проводимости фаз высокого давления со структурами типа NaCl, GeS и CsCl, а также термобарические границы устойчивости этих фаз.

Теллурид германия является изоэлектронным аналогом соединений GeS и GeSe. В то же время характер индуцированных давлением изменений его кристаллической структуры и электрофизических свойств гораздо сложнее, чем у сульфида и селенида германия.

В отличие от сульфида и селенида германия, имеющие при атмосферном давлении орторомбическую структуру типа SnS, теллурид германия в зависимости от стехиометрии и температуры может кристаллизироваться в ромбоэдрической α -модификации и кубической β -модификации [1]. Авторами [2] исследованы переходы α -GeTe- β -GeTe (3.5 GPa, комнатная температура, сдвиговые деформации) и α -GeTe- γ -GeTe (9 GPa, 273 K, сдвиговых деформаций нет). Отметим, что переход в γ' -фазу (структура γ' -фазы, вероятно, орторомбическая [2]) сопровождается аномальным повышением электросопротивления.

Авторы [3] в камере высокого давления (КВД) с вращающейся нижней наковальней (интервал давлений 15–56 GPa, комнатная температура) наблюдали последовательность структурных переходов в теллуриде германия (при возрастании давления образец переходит из структуры типа NaCl в структуру типа GeS, а затем в структуру типа CsCl), характерную для изученных ранее монотеллуридов свинца и олова [2]. Обнаружено, что сдвиговые деформации приводят к уменьшению давлений этих переходов от 32 и 46 GPa до 20 и 38 GPa соответственно.

Наши исследования посвящены изучению барических и температурных зависимостей сопротивления и термоэдс теллурида германия в интервале давлений 15–50 GPa и температур 77–400 K с целью выяснения особенностей электрофизических свойств фаз высокого давления GeTe, выявления условий возникновения метастабильных состояний, определения термобарических границ их устойчивости.

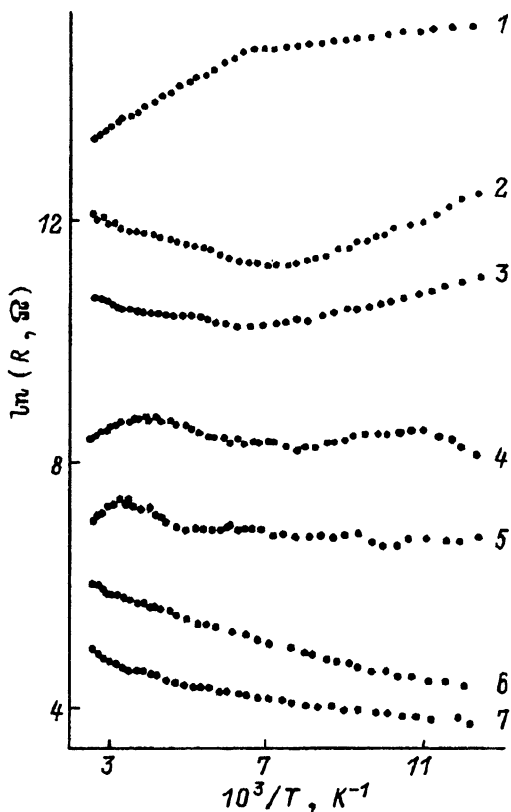


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления GeTe при давлениях 15(1), 22(2), 25(3), 27(4), 35(5), 44(6), 50, GPa(7).

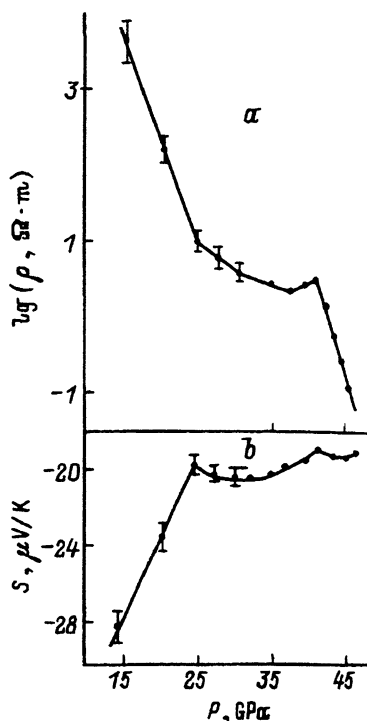


Рис. 2. Барические зависимости удельного сопротивления (а) и термоэдс (b) GeTe при 300 К.

Для генерации давлений до 50 GPa использовали КВД с наковальнями типа «закругленный конус-плоскость» (Верещагина-Яковлева) из искусственных поликристаллических алмазов карбонадо. Более подробно устройство КВД данного типа и методика оценки создаваемых в ней давлений описаны, в частности, в [4,5]. Давление создавали при комнатной температуре, после чего КВД с образцом охлаждали до азотных температур. Измерения температурных зависимостей сопротивления проводили при медленном нагревании КВД. Для исследований использовали образцы теллурида германия полупроводниковой чистоты, любезно предоставленные нам авторами [3].

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления GeTe, измеренные при различных давлениях в интервале температур 77–400 К. При давлениях около 15 GPa температурная зависимость сопротивления может быть разбита на два участка, хорошо описываемых обычными активационными соотношениями $R = R_0 \exp(E_a/kT)$ (кривая 1 на рис. 1). Подобные температурные зависимости сопротивления имеют GeS и GeSe при давлениях до 40 GPa [6].

В интервале давлений 20–25 GPa температурные зависимости сопротивления немонотонны (кривые 2, 3 на рис. 1). При низких темпе-

ратурах проводимость определяется активационным механизмом, при повышении температуры знак температурного коэффициента сопротивления меняется. Температурные зависимости сопротивления в интервале давлений 15–25 ГПа воспроизводятся при смене образцов.

В интервале давлений 27–42 ГПа зависимости сопротивления GeTe от температуры имеют сложный немонотонный характер (кривые 4, 5 на рис. 1) и не воспроизводятся при смене образцов. Кроме того, нарушается монотонность барической зависимости сопротивления, при давлении порядка 40 ГПа она имеет максимум (рис. 2). При давлениях выше 42 ГПа температурные зависимости сопротивления GeTe имеют положительный температурный коэффициент во всем исследованном интервале температур (кривые 6, 7 на рис. 1) и воспроизводятся при смене образцов.

Знак термоэдс во всем исследованном интервале давлений не изменяется и указывает на дырочный характер проводимости фаз высокого давления GeTe. Модуль термоэдс с ростом давления уменьшается, что характерно для вырожденных полупроводников, полуметаллов, металлов. Отметим, что особенности, наблюдаемые на барических зависимостях термоэдс GeTe при давлениях порядка 27 и 40 ГПа, коррелируют с изменением характера температурных зависимостей сопротивления, происходящих при тех же давлениях.

Оценки величины химического потенциала и концентрации носителей заряда (проведенные по значениям термоэдс в состояниях с положительным температурным коэффициентом сопротивления при комнатной температуре [5,7]) дают значения 0.35 eV и 10^{21} см^{-3} соответственно при давлениях 30–40 ГПа.

Известно, что при индуцированных давлением структурных фазовых переходах в некоторых соединениях наблюдается барический гистерезис физических свойств, связанный, видимо, с возникновением метастабильных состояний [8,9]. Учитывая сложную последовательность превращений в GeTe, с целью выяснения возможности существования метастабильных состояний фаз высокого давления и их термобарических границ мы проанализировали барические зависимости сопротивления GeTe при разных температурах, измеренные при циклировании давления в интервале от 10 до 50 ГПа. При этом зафиксирован барический гистерезис, ширина которого уменьшается с ростом температуры (рис. 3).

На барических зависимостях сопротивления можно выделить две особенности: резкое падение сопротивления (на два порядка) при давлениях 10–20 ГПа и максимум сопротивления при давлении порядка 40 ГПа, после которого происходит резкое изменение барического коэффициента сопротивления. Эти особенности, а также аномалии барической зависимости термоэдс и изменения характера температурных зависимостей сопротивления, происходящие при тех же давлениях, сопровождают, видимо, уже известные переходы GeTe из фазы со структурой типа NaCl в фазу со структурой типа GeS и далее в фазу типа CsCl [3]. На рис. 4 представлены фазовые P – T -диаграммы GeTe при вводе (а) и выводе (б) усилия. Здесь же для сопоставления полученных нами термобарических границ существования фаз высокого давления теллурида германия с данными рентгеноструктурных исследований приведены данные работы [3].

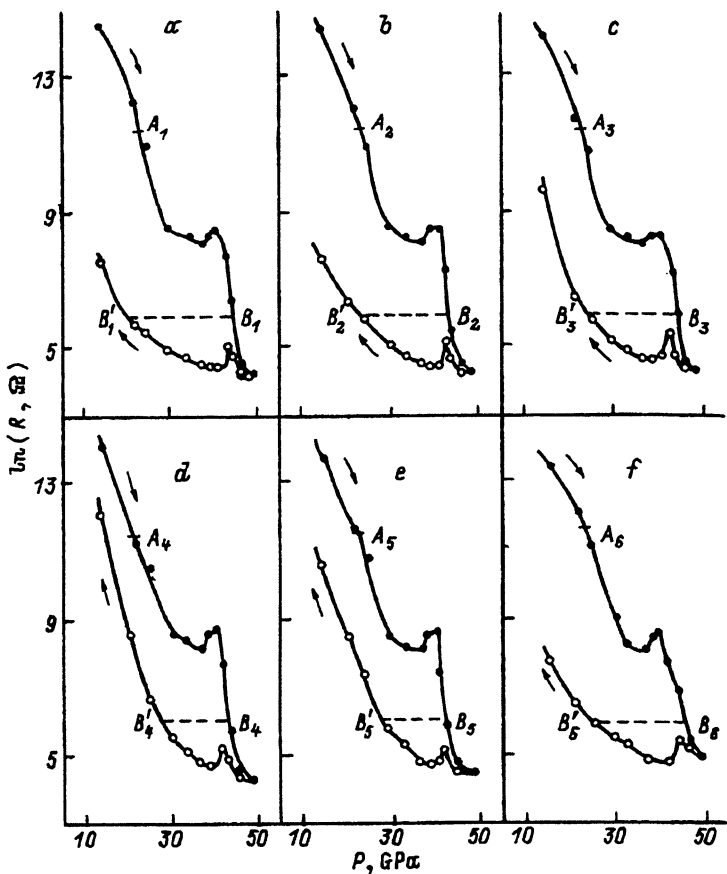


Рис. 3. Барический гистерезис сопротивления GeTe при циклировании давления от 0–50 GPa при температурах 77(a), 100(b), 125(c), 170(d), 250(e), 400 K(f).

Кривые *a* и *b* диаграммы соответствуют прямым структурным переходам, происходящим в GeTe при увеличении давления. В качестве давлений переходов были взяты давления на полувысоте участков барических зависимостей сопротивления с резким падением сопротивления, измеренных при разных температурах (точки $A_1, A_2 \dots A_6$ и $B_1, B_2 \dots B_6$ (рис. 3)). Сопоставляя результаты авторов [3] и построенную нами диаграмму, фазы I, II, III GeTe (рис. 4, *a*) можно интерпретировать как фазы со структурами типа NaCl, GeS и CsCl соответственно. Судя по характеру температурных зависимостей сопротивления в интервале давлений 15–20 GPa, проводимость фазы I GeTe со структурой типа NaCl имеет активационную природу. Фаза II GeTe со структурой типа GeS, вероятно, является вырожденным полупроводником, полуметаллом с немонотонными температурными зависимостями сопротивления. Переход в фазу со структурой типа CsCl сопровождается смыканием запрещенной зоны, и температурный коэффициент сопротивления при давлениях выше 42–45 GPa положителен во всем исследуемом интервале температур.

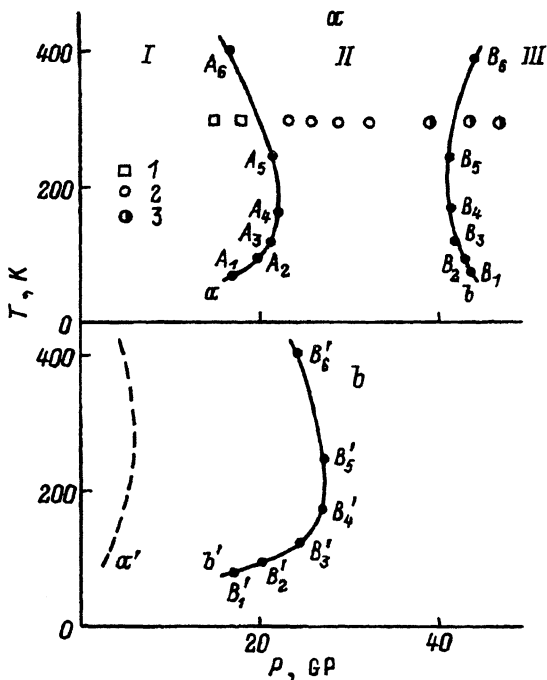


Рис. 4. P - T -фазовая диаграмма GeTe при вводе (а) и выводе (б) давления. Результаты авторов [3]: 1 — фаза со структурой типа NaCl, 2 — фаза со структурой типа GeS, 3 — фаза со структурой типа CsCl.

На рис. 4, б представлена P - T -диаграмма, характеризующая изменение фазового состава GeTe при уменьшении давления. Обратный переход из фазы со структурой типа CsCl в фазу со структурой типа GeS происходит в точках, образующих кривую b' . В качестве давлений обратных переходов выбраны давления в точках $B'_1, B'_2 \dots B'_6$. Кривая a' , соответствующая обратному переходу из фазы со структурой типа NaCl в ромбоэдрическую α -фазу GeTe, происходящему при давлениях порядка 3 ГПа, показана на диаграмме условно (используемая нами КВД с наковальнями типа «закругленный конус-плоскость» не позво-

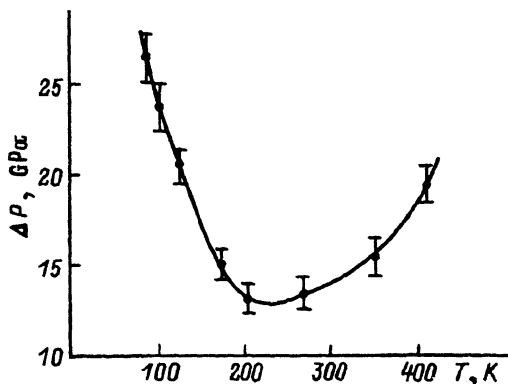


Рис. 5. Зависимость ширины области существования метастабильных состояний при фазовом переходе из структуры типа GeS в структуру типа CsCl от температуры.

ляет зафиксировать и с достаточной точностью определить давления ниже 15 GPa, однако при снижении давления ниже 15 GPa мы наблюдаем резкий рост сопротивления, характерный для перехода в фазу со структурой типа NaCl).

Зафиксированный барический гистерезис перехода теллурида германия из фазы со структурой типа GeS в фазу со структурой типа CsCl связан, по-видимому, с существованием метастабильных состояний, возникающих при фазовых переходах первого рода. Барическая ширина области метастабильности фаз со структурами типа GeS и CsCl (область между кривыми b и b') минимальна при температуре порядка 220–230 K (13–14 GPa) и увеличивается при увеличении или уменьшении температуры (рис. 5). Невоспроизводимость температурных зависимостей сопротивления в интервале давлений 27–42 GPa можно объяснить, видимо, существованием в разных образцах смеси фаз со структурами типа GeS и CsCl, процентное соотношение которой меняется от образца к образцу.

Таким образом, полученные нами данные подтверждают уже имеющиеся сведения о фазовых превращениях, происходящих в GeTe в интервале давлений 15–50 GPa. Вместе с тем проведенные систематические исследования электропроводности и термоэдс при циклировании давления от 15 до 50 GPa в широком интервале температур позволили определить характер проводимости фаз высокого давления GeTe со структурами типа NaCl, GeS и CsCl, а также термобарические границы устойчивости этих фаз.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.Р. Серебряной за любезно предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Littlewood P.B. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 26, 4855 (1980).
- [2] Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении. М. (1979). 174 с.
- [3] Serebryanaya N.R., Blank V.D., Ivdenko V.A. Phys. Lett. **A197**, 63 (1995).
- [4] Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н. Письма в ЖЭТФ **18**, 4, 240 (1972).
- [5] Babushkin A.N. High Press. Res. **6**, 349 (1992).
- [6] Игнатченко О.А., Бабушкин А.Н., Мельникова Н.В. ФТТ **35**, 7, 1983 (1993).
- [7] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М. (1977). 672 с.
- [8] Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я., Бабушкина Г.В., Яковлев Е.Н. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **27**, 2, 384 (1991).
- [9] Li X., Jeanloz R. Phys. Rev. **B36**, 1, 474 (1987).