

Магнитосопротивление кристаллов HgSeS при гидростатическом давлении до 1 GPa

© В.В. Щенников, А.Е. Карькин, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк

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

(Поступила в Редакцию 1 апреля 1997 г.)

В интервале температур 4.2–300 К в магнитных полях до 12 Т исследовано магнитосопротивление (МС) кристаллов $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при гидростатическом давлении P , превышающем пороговое P_t для структурного фазового перехода. В исходных образцах при $T = 4.2$ К наблюдались квантовые осцилляции Шубникова–де Гааза продольного и поперечного МС. При $P > P_t$ кристаллы HgSeS были приведены в метастабильные состояния (МСС) предположительно содержащие включения фаз высокого и низкого давления, в которых осцилляции исчезали. В то же время монотонные зависимости МС от магнитного поля B , а также температурные зависимости удельного сопротивления ρ сохраняли такой же вид, как у исходных фаз. Наблюдаемое ослабление зависимостей ρ от B и T связывается с возрастанием не зависящего от температуры вклада в ρ , обусловленного включениями фаз и дефектами структуры в МСС. Соответствующее уменьшение подвижности электронов и приводит к исчезновению осцилляций.

В кристаллах HgCdSe, HgSeS в области фазового перехода из структуры цинковой обманки B3 в гексагональную структуру киновари B9 под давлением [1] были обнаружены высокорезистивные метастабильные состояния, в которых образцы сохраняли свои полуметаллические свойства [2,3]. В отличие от системы HgCdSe, где при замещении атомов ртути в катионной подрешетке давление фазового перехода $B3 \rightarrow B9$ увеличивается от 0.8 до 2.0 GPa [3], в кристаллах HgSeS оно, напротив, уменьшается до 0.4 GPa по мере замещения атомов селена серой (до $x = 0.6$) в анионной подрешетке [2], что делает доступным детальное исследование этих состояний.

Цель настоящей работы состояла в изучении гальваномагнитных свойств метастабильных состояний в кристаллах HgSeS при низких температурах в широком диапазоне магнитных полей до 12 Т.

1. Методика эксперимента

Высокое гидростатическое давление до 1 GPa создавалось в однослойных камерах "поршень–цилиндр", изготовленных из немагнитного титанового сплава [2]. Давление в керосино-масляной смеси (1:1) измерялось с помощью манганиновых датчиков сопротивления с точностью 0.01 GPa. Измерялись эффекты продольного и поперечного магнитосопротивления (МС) и эффект Холла при температурах в интервале 4.2–300 К в магнитных полях до 12 Т, создаваемых в сверхпроводящем соленоиде, куда помещались камеры с образцами. Эффекты МС и Холла определялись при коммутации направлений тока в образце и магнитного поля B .

Кристаллы $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ синтезировались в кварцевых ампулах совместным сплавлением высокочистых (99.9999%) компонентов. Состав образцов был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа на установке "Superprobe-JCXA-733". Исследовались

кристаллы с содержанием серы $x = 0.054, 0.104, 0.150, 0.202, 0.302, 0.508, 0.601$. Образцы для измерений изготавливались в форме параллелепипедов размером $\sim 0.5 \times 0.5 \times 5$ мм. Токовые контакты припаивались индием к торцам параллелепипеда, а потенциальные — к боковым граням.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ исследованных кристаллов при атмосферном давлении имели типично металлический характер [4] (рис. 1). Они хорошо описывались полиномом второй степени

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2, \quad (1)$$

где ρ_i — постоянные коэффициенты. Первый член — ρ_0 — обусловлен рассеянием электронов на примесях и дефектах, а температурно-зависящие члены — рассеянием на фононах [4]. Носителями заряда в исследуемых образцах являются электроны, концентрация которых n в целом растет, с увеличением содержания серы. Концентрация электронов n вычислялась из эффекта Холла в слабых магнитных полях, холл-фактор полагали равным единице [5]. В интервале температур 300–4.2 К величина n не зависела от температуры. В связи с этим подвижность электронов $\mu(T) = 1/(en\rho)$ удовлетворительно аппроксимировалась зависимостью

$$\mu(T) = \mu_0 / [1 + (T/T_0)^y]. \quad (2)$$

Здесь e — заряд электрона, μ_0 — величина подвижности при $T = 0$ К, а T_0 и y — постоянные коэффициенты. Полученные значения параметров, входящих в выражения (1) и (2), приведены в табл. 1. Параметр y для всех образцов лежит в интервале от двух до трех. При высоких температурах зависимость $\mu(T)$ соответствует рассеянию на акустических фононах [5]; возможен

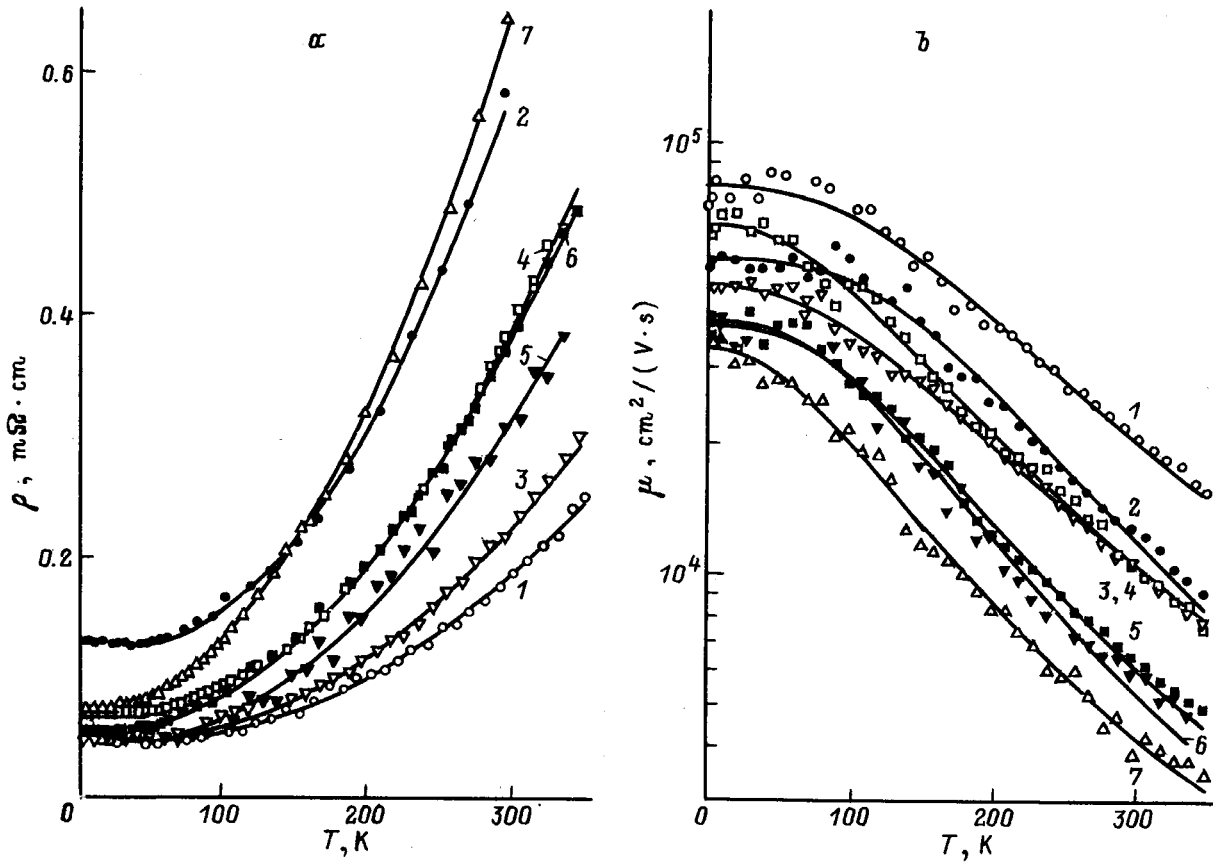


Рис. 1. Температурная зависимость электронной концентрации удельного сопротивления ρ (а) и подвижности μ (б) при атмосферном давлении для образцов $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$. x : 1 — 0.050, 2 — 0.104, 3 — 0.150, 4 — 0.202, 5 — 0.302, 6 — 0.508, 7 — 0.601. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — подгонка по формулам (1), (2).

Таблица 1. Параметры образцов $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при атмосферном давлении

x	n , 10^{18} cm^{-3}	ρ_0 , $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	ρ_1 , $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$	ρ_2 , $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$	μ_0 , $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	T_0 , K	y	B_0 , * T	B_1 , * T	z , $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0.054	1.63	0.52	-0.17	2.1	8.0	198	2.6	-	-	-
0.104	0.84	1.34	-0.44	6.3	5.3	200	3.0	34.6	7.41	0.30
0.150	2.72	0.55	-0.21	2.4	4.6	177	2.3	-	-	-
0.202	3.13	0.79	-0.37	4.6	6.4	147	2.3	50.8	6.05	0.16
0.302	3.50	0.47	-0.15	3.4	3.8	149	2.6	-	-	-
0.508	3.99	0.56	-0.10	3.9	3.7	159	2.6	73.2	20.5	0.13
0.601	3.26	0.76	-0.11	6.6	3.3	122	2.1	58.9	14.4	0.091

* Для поперечного МС.

Таблица 2. Параметры образцов $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при гидростатическом давлении P

x	P , GPa	ρ_0 , $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	ρ_1 , $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$	ρ_2 , $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$	z , $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0.104	0.38	0.73	-0.53	5.3	-
0.104	0.70	2340	-41.2	1190	0.065
0.104	0.1	84.6*	-	-	0.087
0.508	0.50	276	-0.58	419	0.13

* При $T = 4.2 \text{ K}$.

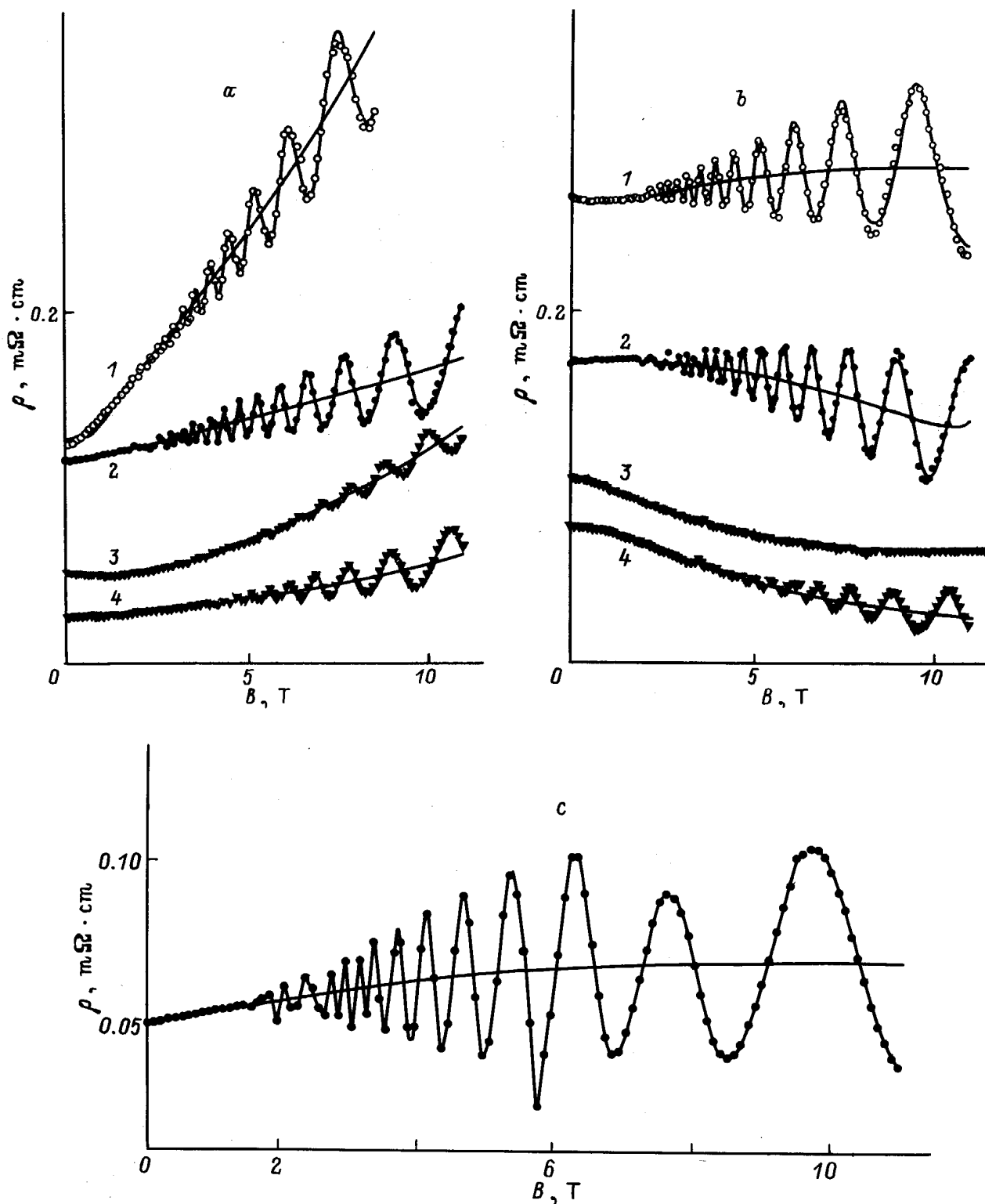


Рис. 2. Осцилляции ШдГ поперечного (а) и продольного (b) МС при $T = 4.2$ К и атмосферном давлении для образцов HgSeS. x : 1 — 0.104, 2 — 0.203, 3 — 0.508, 4 — 0.601. Для наглядности кривые для разных x смещены по оси ординат. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — подгонка монотонной и осциллирующей составляющих по формулам (3)–(5). c — то же, что и на рис. 2, b , для образца с $x = 0.104$ при $P = 0.38$ GPa.

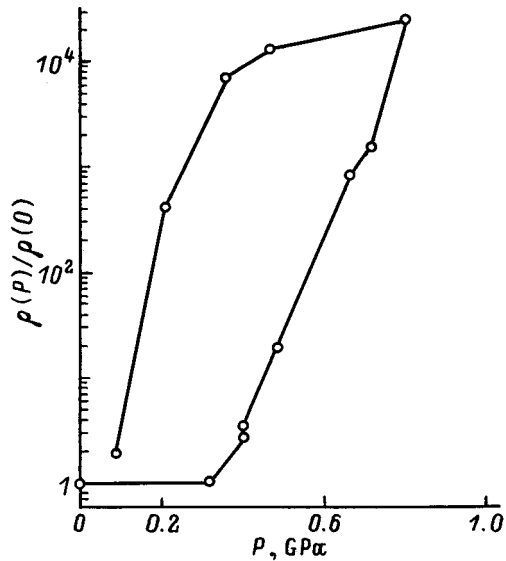


Рис. 3. Барическая зависимость сопротивления образца с $x = 0.601$ при $T = 293$ К.

также вклад электрон-электронного рассеяния, дающего квадратичную зависимость ρ от T [4]. При низких температурах преобладающим становится рассеяние на нейтральных примесях и дефектах, при котором μ не зависит от T [4,5].

С понижением температуры до 4.2 К в кристаллах HgSeS наблюдались квантовые осцилляции Шубникова-де Гааза поперечного и продольного сопротивления (рис. 2). Поскольку осцилляции были видны на фоне сильной монотонной зависимости $\rho(B)$ (особенно в случае поперечного МС), для подгонки экспериментальных кривых использовались функции

$$\rho(B) = \rho_1(B)[1 + \rho_2(B)], \quad (3)$$

$$\rho_1(B) = (a_1 + a_2 B^2 + a_3 B^4)/(1 + a_4 B^2), \quad (4)$$

где $\rho_1(B)$ — "классическая" монотонная зависимость [5], а $\rho_2(B)$ — осциллирующая добавка, которую мы представили в виде

$$\rho_2(B) = g \exp(-B_1/B) \sin(B_0/B + \varphi), \quad (5)$$

учитывающем зависимость амплитуды осцилляций от магнитного поля и их периодичность [4,5]. Здесь a_i , g , B_1 , B_0 , φ — подгоночные параметры. Параметр B_1 отвечает за размытие (тепловое и обусловленное дефектами) осцилляций, а из их периода — B_0^{-1} — можно было оценить значения электронной концентрации, которые в целом согласуются с данными эффекта Холла (табл. 1). Для продольного и поперечного МС периоды осцилляций совпадали. Значения основных подгоночных параметров для кристаллов HgSeS приведены в табл. 2. Полученные данные согласуются с известной моделью зонной структуры кристаллов HgSeS [6,7].

Использованные для подгонки выражения (3)–(5) хорошо описывали экспериментальные кривые, о чем свидетельствует симметричность осциллирующей добавки $\rho_2(B)$ относительно оси B . Большое количество наблюдаемых осцилляционных пиков указывает на высокую однородность синтезированных кристаллов HgSeS.

При давлении 0.4 ГПа в образце с $x = 0.103$ было отмечено появление биений (рис. 2, *c*), которые наблюдаются при наложении осцилляций с близкими частотами. Это могло быть связано с локальными изменениями электронной концентрации в объеме образца вблизи фазового перехода, в то время как величина B_0 (а значит, и n) возрастала не более чем на 2%.

Монотонная часть поперечного МС в слабых полях растет как $(zB)^2$ [5]. Параметр z определяется подгоночными параметрами a_i : $z = \sqrt{(a_2/a_1 - a_4)}$. МС вырожденных полупроводников, которыми, очевидно, являются кристаллы HgSeS при низких температурах, должно содержать множитель $(kT/\zeta)^2 \ll 1$ перед $(\mu B)^2$, где k — постоянная Больцмана, а ζ — химический потенциал [5]. Поэтому "подвижность" электронов z , определенная из эффекта МС, меньше холловской подвижности μ . В сильных полях квадратичная зависимость сменялась линейным ростом МС (рис. 2). Причиной линейной зависимости может являться, например, "геометрический вклад" (обычно наблюдаемый в материалах с высокой подвижностью [5]), поскольку геометрия образцов отличалась от идеальной нитевидной формы.

Под действием гидростатического давления $P > P_t$ в образцах начинался фазовый переход в структуру $B9$, при котором сопротивление увеличивалось. На рис. 3 показан гистерезис сопротивления для образца с $x = 0.601$ при изменении давления. Можно полагать, что поведение ρ при $P > 0.4$ ГПа связано с образованием, а при уменьшении давления — с исчезновением высокоомных включений полупроводниковой фазы $B9$ [1], поскольку ρ почти возвращалось к своему исходному значению. Рентгеноструктурные исследования показали, что фаза высокого давления не сохраняется, т. е. материал после снятия давления остается однофазным.

В области фазового перехода ρ зависело от времени [1–3]. Метастабильные состояния (МСС) были получены путем длительной выдержки образцов при фиксированном давлении $P > P_t$. Температурные зависимости ρ образцов в МСС, как и у исходных фаз, описывались полиномами второй степени, но нулевой член ρ_0 увеличился по сравнению с остальными, так что зависимость $\rho(T)$ стала слабее первоначальной (рис. 4, 5).

На кривых $\rho(B)$ в МСС исчезли осцилляции, но монотонная зависимость сохранила прежний вид: при малых B поперечное МС составляет $(zB)^2$, причем параметр z для одного из образцов практически не изменился, а для другого — уменьшился лишь в 4.5 раза (табл. 2). В сильных полях зависимость $\rho(B)$ также переходила в линейную. Для подгонки экспериментальных кривых использовались те же формулы (4).

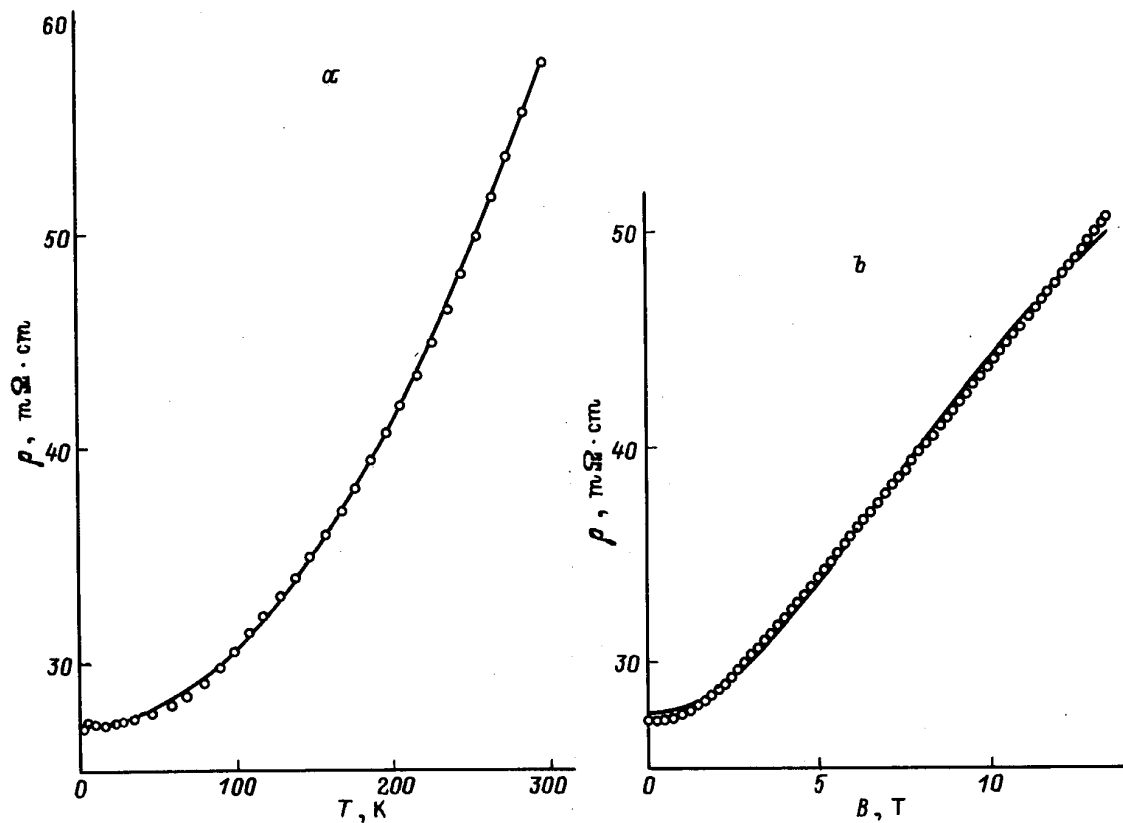


Рис. 4. Зависимости сопротивления образца с $x = 0.508$ от температуры (а) и магнитного поля (б) в метастабильном состоянии при $T = 4.2$ К и $P = 0.5$ GPa. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка по формулам (1)–(5).

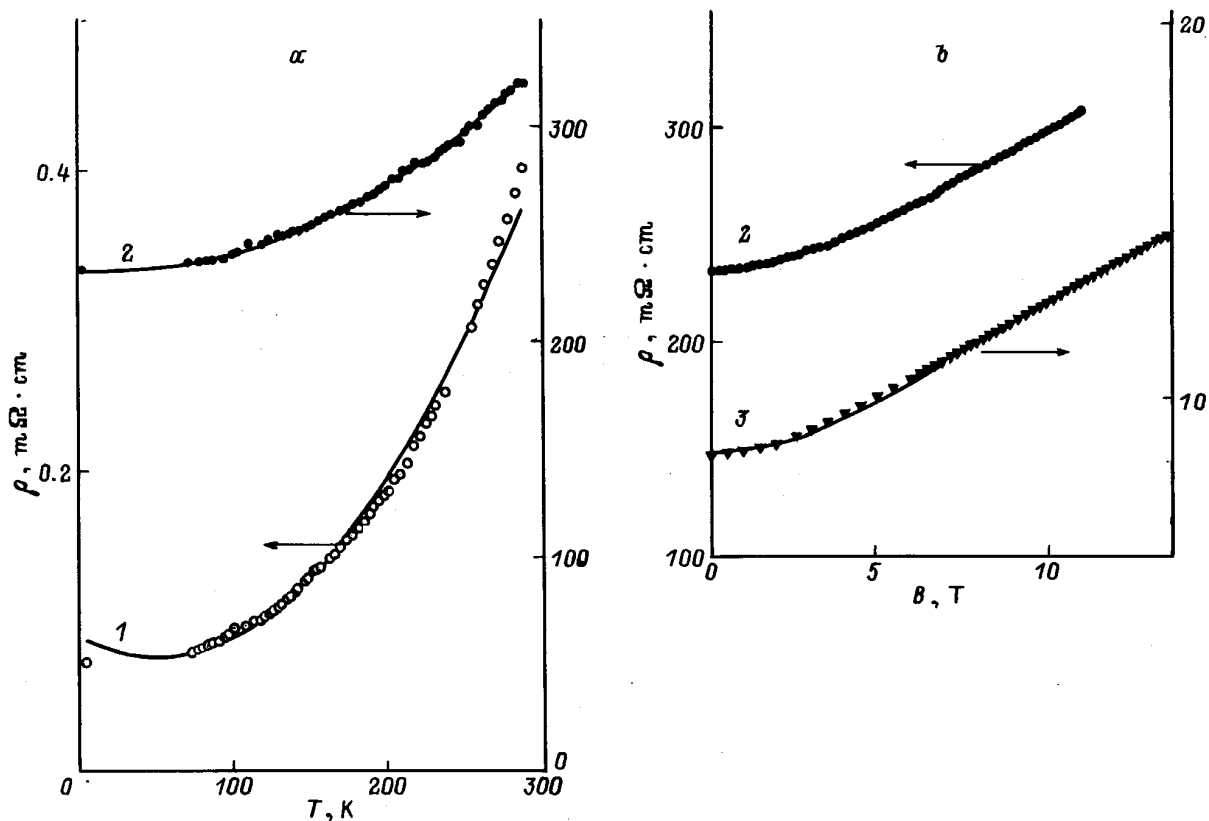


Рис. 5. То же, что и рис. 4, для образца с $x = 0.104$ при различных давлениях. P (GPa): а) 1 — 0.38, 2 — 0.7; б) 2 — 0.7, 3 — 0.1 (после снятия давления 0.7 GPa).

Концентрация электронов в МСС остается приблизительно такой же, как в начальных фазах $B3$ [2]. Это (а также сохранение вида исходных зависимостей $\rho(T)$ и $\rho(B)$ в МСС) свидетельствует о том, что гальваномагнитные свойства обусловлены полуметаллической фазой $B3$. Предварительные расчеты показывают, что при неизменных параметрах фазы μ и ρ относительное изменение $\rho(T)$ и $\rho(B)$ в МСС, несмотря на возрастание сопротивления на 2–4 порядка, должно оставаться таким же, как у исходных фаз, тогда как из наших экспериментов видно, что эти зависимости становятся слабее. Можно объяснить наблюдаемые зависимости $\rho(T)$ и $\rho(B)$ смесью фаз $B3$ и $B9$ в модели эллипсоидальных включений [8] при условии, что параметры полуметаллической фазы $B3$ (ρ_0 и соответственно μ^{-1}) возрастают из-за появления нейтральных дефектов, которыми могут быть зародыши фазы $B9$.

Действительно, изменение полевой зависимости МС соответствует уменьшению подвижности электронов в этой фазе и относительному возрастанию величины ρ_0 в формуле для $\rho(T)$. Опережающий рост нулевого члена в выражении (1) и снижение подвижности могут быть ответственными и за наблюдаемое исчезновение осцилляций МС (вследствие уширения уровней Ландау [4,5]).

При сбросе давления сопротивление образца с $x = 0.104$ снижалось (оставаясь выше исходного), а МС и z снова увеличивались (см. рис. 5 и табл. 2). Возрастание МС при переходе в исходную фазу можно понять, если считать, что часть дефектов, снижающих подвижность, составляли включения фазы $B9$, которые исчезли после снятия давления. В то же время после обратного превращения, при котором увеличивается объем кристалла [1], в нем образуются остаточные дефекты (поры, трещины), необратимо ухудшающие подвижность и электропроводность.

Данные последних структурных исследований [9] показывают, что в области фазового перехода $B3 \rightarrow B9$ в HgSe может возникать сильно искаженная структура $B3$, что не противоречит предложенному объяснению электрических свойств МСС в кристаллах на основе селенида ртути.

Список литературы

- [1] J.A. Kafalas, H.G. Gatos, M.C. Lavine, M.D. Vanus. *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 11, 1541 (1962).
- [2] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк, В.И. Осотов. *ФТТ* **37**, 8, 2398 (1995).
- [3] В.В. Щенников. *ФТТ* **37**, 4, 1015 (1995).
- [4] А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М. (1987). 520 с.
- [5] К. Зеегер. *Физика полупроводников*. Мир, М. (1977). 615 с.

- [6] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение*. Воениздат, М. (1982). 208 с.
- [7] А.Г. Волженская, В.Е. Кревс, М.В. Пашковский. *УФЖ* **18**, 15, 830 (1973).
- [8] В.В. Щенников. *ФММ* **67**, 1, 93 (1989).
- [9] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 1, 389 (1996).