

# Влияние давления и анионного замещения на электрические свойства кристаллов HgTeS

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

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

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

(Поступила в Редакцию 24 июня 1999 г.)

Исследованы удельное сопротивление  $\rho$  и константа Холла  $R$  кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0.04 \leq x \leq 0.6$ ) в интервале температур 4.2–350 К в магнитных полях  $B$  до 14 Т, а также барические зависимости  $\rho$  в интервале давлений  $P$  до 1 ГПа при  $T = 77\text{--}300$  К и  $B = 0\text{--}2$  Т. Установлено, что образцы с  $x \leq 0.20$  имеют убывающую зависимость  $\rho(T)$ , свойственную бесщелевым полупроводникам, а с  $x \geq 0.27$  — типичную для полуметаллов. В полупроводниковых кристаллах с  $x \approx 0.20$  и  $x \approx 0.14$  обнаружено изменение знака температурного коэффициента  $\rho(T)$  при  $T = 265$  и  $T > 300$  К соответственно. Под давлением  $\sim 1$  ГПа температура инверсии знака уменьшалась на  $\sim 30$  К. У полупроводниковых образцов с ростом  $T$  и  $B$  изменялся знак  $R$ , а у полуметаллических — оставался электронным. Поведение  $R$  и  $\rho$  коррелирует с данными термоЭДС, снятыми при квазигидростатическом  $P$  до 3 ГПа. Показано, что замещение Те атомами серы увеличивает концентрацию электронов и снижает их подвижность. При  $P > 1\text{--}1.5$  ГПа зафиксирован переход в фазу широкозонного полупроводника. Делается вывод об аналогии свойств полуметаллических кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с  $x \geq 0.27$  и HgSe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32656) и ГНТП "Физика квантовых и волновых процессов" ("Статистическая физика", проект № VIII-8).

Теллурид, селенид и кубический сульфид ртути при атмосферном давлении относятся к классу бесщелевых полупроводников, у которых зона проводимости смыкается с валентной [1–6]. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют считать, что существует небольшое перекрытие зон  $\Delta\epsilon_i$ , обеспечивающее высокую концентрацию носителей заряда при низких температурах [1–6]. Различные теоретические модели, приводящие к такому перекрытию (учитывающие влияние флуктуаций, акцепторную зону, перекрывающуюся с зоной проводимости, или изгиб валентной зоны), рассмотрены в [1–6]. При уменьшении атомного номера аниона от теллура к сере в электронном спектре халькогенидов ртути растет абсолютная величина энергетической щели  $\epsilon_g = \epsilon(\Gamma_6) - \epsilon(\Gamma_8)$  между электронными зонами  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$ , а также возрастают перекрытие зон  $\Delta\epsilon_i$  и концентрация электронов, обусловленная им [1,4–6]. Поэтому температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  этих кристаллов существенно различаются: в HgTe оно падает с ростом температуры, что характерно для полупроводника с нулевой запрещенной зоной, а в HgSe и  $\beta$ -HgS — имеет типичный полуметаллический ход [1,4–6].

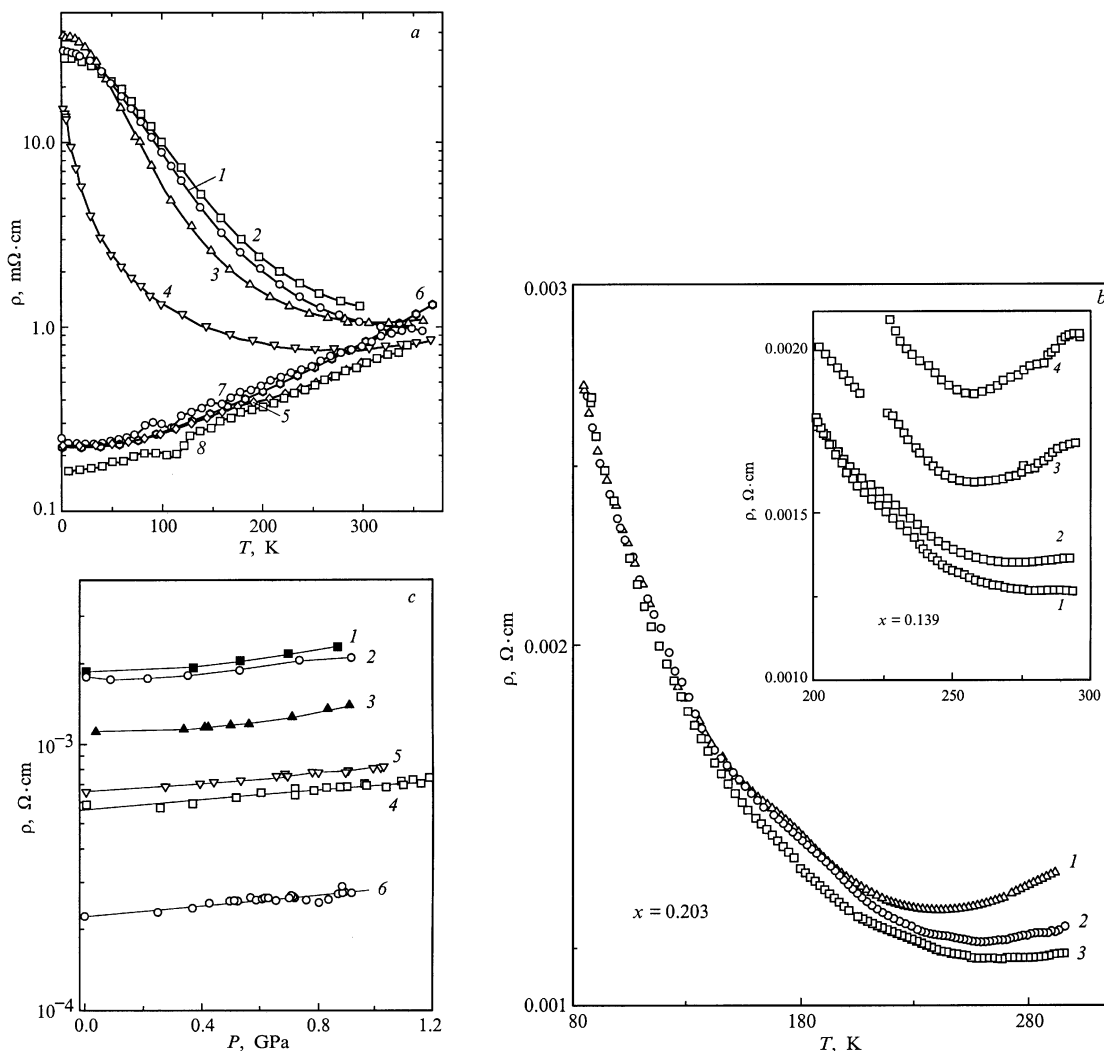
Замещение атомов Te и Se в анионной подрешетке HgTe и HgSe атомами серы должно изменять электронную структуру исходных фаз и соответственно концентрацию электронов и характер зависимости  $\rho(T)$  [5,6]. Действительно, исследования кристаллов системы  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  показали рост концентрации и падение подвижности электронов с увеличением  $x$  [7,8] при качественном совпадении электрических свойств в

широком диапазоне температур 4.2–300 К и магнитных полей 0–14 Т. ТермоЭДС ( $S$ ) и  $\rho$  кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с низким содержанием серы  $x < 0.3$  исследовались при квазигидростатическом  $P$  до 30 ГПа в [9,10], где были обнаружены превращения сначала в фазу широкозонного полупроводника, а затем в металлическую фазу. По имеющимся литературным данным, электрические свойства кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с высоким содержанием серы ранее подробно не изучались [5,6,11–14]. Цель настоящей работы — исследовать влияние анионного замещения и гидростатического давления на электрические и гальваномагнитные свойства кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  в широком диапазоне составов ( $0 < x < 1$ ) в интервале температур 4.2–350 К в магнитных полях до 14 Т.

## 1. Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  были синтезированы сплавлением высокочистых компонентов (99.9999%). Состав образцов определялся рентгеноспектральным методом с помощью спектрометра "Superprobe-JCXA-733". Исследовались кристаллы с содержанием серы  $x = 0.042; 0.094; 0.139; 0.203; 0.271; 0.296; 0.397; 0.482; 0.60$ . Образцы для гальваномагнитных 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.

Константа Холла  $R$  и поперечное магнитосопротивление  $MR$  измерялись в постоянном магнитном поле до 14 Т, создаваемом с помощью соленоида "Oxford Instruments" [15]. Эксперименты при гидростатиче-



**Рис. 1.** Зависимости удельного сопротивления образцов HgTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> от температуры (*a, b*) и гидростатического давления (*c*): *a* — при атмосферном давлении для  $x$ : 1 — 0.042; 2 — 0.094; 3 — 0.139; 4 — 0.203; 5 — 0.297; 6 — 0.396; 7 — 0.482; 8 — 0.60; *b* — для образца с  $x = 0.203$  при фиксированном гидростатическом  $P$ , GPa: 1 — 0.887; 2 — 0.505; 3 — 0.256. На вставке — фрагмент зависимостей для образца  $x = 0.139$  при  $P$ , GPa: 1 — 0.31; 2 — 0.57; 3 — 0.84; 4 — 0.89; *c* — при  $T = 293$  K для  $x$ : 1 — 0.094; 2 — 0.139; 3 — 0.203; 4 — 0.271; 5 — 0.396; 6 — 0.6.

ском давлении  $P = 0-1.2$  GPa проводились в камерах "поршень-цилиндр", изготовленных из немагнитных титановых сплавов. Величины  $P$  в керосино-масляной смеси (1:1) измерялись манганиновым манометром сопротивления с точностью 0.01 GPa. В целом методика измерений была такой же, как при исследованиях кристаллов системы HgSeS [8]. Термоэлектрические измерения кристаллов в диапазоне 0–3.5 GPa проводились с использованием стальных камер типа "Тороид" [16] с твердой передающей давление средой (пиррофиллит), где  $P$  с погрешностью  $\sim 10\%$  определялось из градуировочной зависимости, построенной по фазовым переходам в реперных веществах Bi, CdSe и др. [8,9]. Относительная погрешность измерений термоЭДС составляла  $\sim 20\%$  [9,10]. Изменение геометрических размеров образцов с давлением [17] не учитывалось.

## 2. Полученные результаты

Температурный коэффициент  $\rho(T)$  исследуемых кристаллов с ростом содержания серы изменял знак вблизи  $x \approx 0.2-0.27$  (рис. 1). У образцов с  $x \approx 0.04-0.1$   $\rho(T)$  имеет характерный для бесщелевых полупроводников рост с понижением температуры до  $\sim 40$  K, а затем почти не меняется [1–5]. У кристаллов с  $x = 0.3-0.6$  типичный полуметаллический ход  $\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^2$ , где  $\rho_0$  и  $\rho_1$  — константы. Аналогичное изменение зависимости  $\rho(T)$  наблюдалось в кристаллах системы HgTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, где смена знака температурного коэффициента происходила при более высоких значениях  $x \geq 0.6$  [18]. Для  $x = 0.20$  первый тип зависимости при  $T > 265$  K сменялся слабым ростом  $\rho(T)$  (рис. 1). При гидростатическом давлении переход от полупроводниковой к полуметал-

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

$x$	0.042	0.094	0.139	0.203	0.271	0.296	0.397	0.482	0.60
$n_0, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ( $B = 12 \text{ T}$ )	-3.9	-2.7	-1.0	+0.15	+0.49	+1.0	+1.1	+2.3	+4.6
$S, \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$	-0.16	-0.17	-0.15	-0.11	-0.09	-0.08	-0.07	-0.07	-0.08
$B_0, \text{ T}$	—	—	—	—	-93	38	29	—	—
$B_1, \text{ T}$	—	—	—	—	-172	189	211	—	—
$\mu_0, \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	—	—	—	5.0*	6.0	2.8	2.6	1.2	0.8
$\mu_h, \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ( $T = 4.2 \text{ K}$ )	0.08	0.085	0.09	0.15	—	—	—	—	—

\* — значение получено экстраполяцией данных  $MR$  при  $T = 77 \text{ K}$ .

лической зависимости  $\rho(T)$  сдвигался к меньшим  $T$ , так что в образце с  $x = 0.14$  он также начинал проявляться при  $P > 0.5 \text{ GPa}$  (рис. 1, *b*). Аналогичные зависимости  $\rho(T)$  для полуметаллических кристаллов с  $x \geq 0.27$  под действием  $P$  до  $\sim 1 \text{ GPa}$  качественно не изменялись. Барические зависимости  $\rho$  при комнатной температуре были приблизительно одинаковы для полупроводниковых и полуметаллических образцов: наблюдался слабый рост  $\rho$  от  $P$  до  $\sim 1-1.2 \text{ GPa}$  (рис. 1, *c*).

Эффект Холла полупроводниковых образцов с  $x = 0.04-0.14$  менял знак как с понижением температуры при  $B = 12 \text{ T}$ , так и с ростом магнитного поля при  $T = 4.2 \text{ K}$  (рис. 2). Такое поведение, наблюдавшееся ранее в  $\text{HgTe}$  [1,4,5,17], показывает, что в проводимости участвуют не только электроны зоны проводимости, но и дырки валентной зоны  $\Gamma_8$ . Для описания экспериментальных зависимостей использовалась стандартная модель двухзонного полупроводника с примесями [19]

$$n = \frac{n_0}{2} + \left[ \left( \frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \right]^{1/2},$$

$$p = -\frac{n_0}{2} + \left[ \left( \frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $n$ ,  $p$  — электронная и дырочная концентрации,  $n_0$  — разность концентраций доноров и акцепторов,  $E_g$  — термическая запрещенная щель в электронном спектре,  $A_c$ ,  $A_v$  — плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Для  $\text{HgTe}$  ( $E_g \approx 0$ ) выражение (1) применимо в области собственной проводимости при  $T > 60 \text{ K}$  [1,5]. При вкладах нескольких зон кинетические коэффициенты имеют вид [20]

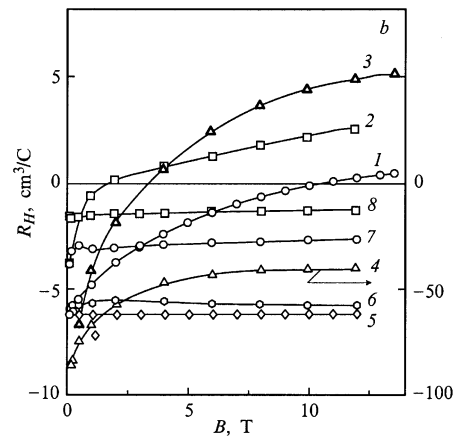
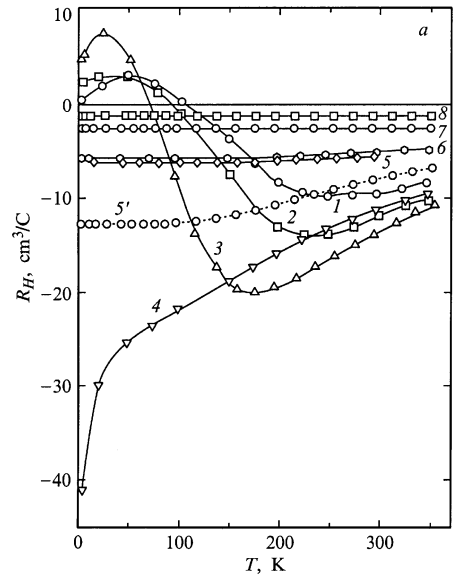
$$R = \frac{\langle R_\sigma^2 \rangle}{\langle \sigma \rangle^2 + (\langle R_\sigma^2 \rangle B)^2},$$

$$\rho = \frac{\langle \sigma \rangle}{\langle \sigma \rangle^2 + (\langle R_\sigma^2 \rangle B)^2},$$

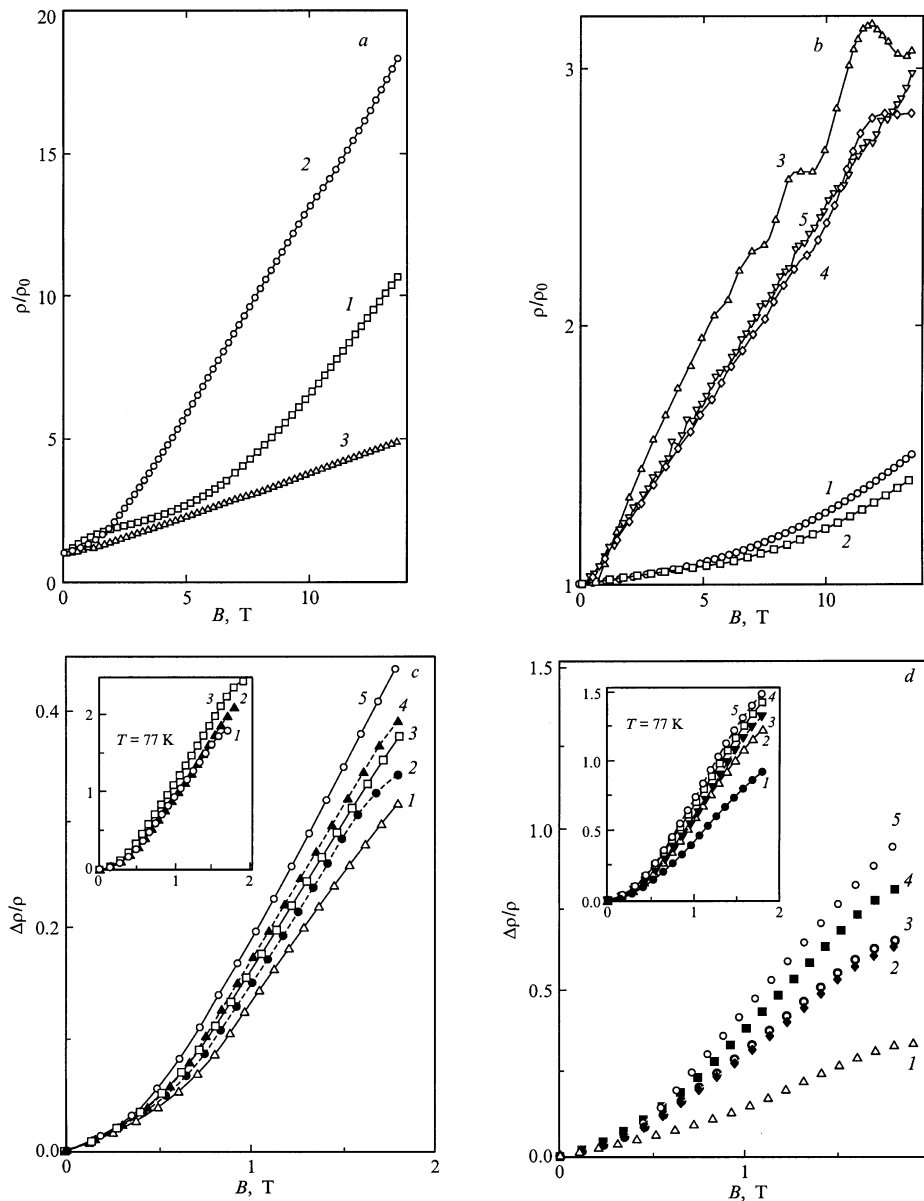
$$\langle \sigma \rangle = \sum_i \frac{\sigma_i}{1 + (R_i \sigma_i B)^2}, \quad \langle R_\sigma^2 \rangle = \sum_i \frac{R_i \sigma_i^2}{1 + (R_i \sigma_i B)^2}, \quad (2)$$

где  $\sigma_i$  и  $R_i$  — проводимость и константа Холла индивидуальных зон. Зависимости  $R(B)$  и  $R(T)$

подгонялись к теоретическим путем варьирования параметров  $n_0$  и  $A = 4A_c \cdot A_v$ . Для всех образцов было принято, что  $E_g \approx 0$  [1-6,17]. Когда не удавалось описать экспериментальные кривые двухзонной моделью, учитывался вклад носителей заряда от трех зон. В



**Рис. 2.** Зависимости константы Холла от температуры в магнитном поле  $B = 12 \text{ T}$  (*a*) и от магнитного поля при  $T = 4.2 \text{ K}$  (*b*) для образцов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с содержанием серы  $x$ : 1 — 0.042; 2 — 0.094; 3 — 0.139; 4 — 0.203; 5' — 0.271; 5 — 0.297; 6 — 0.396; 7 — 0.482; 8 — 0.60.



**Рис. 3.** Зависимости поперечного магнитосопротивления образцов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  от магнитного поля  $B$  при  $T = 4.2\text{ K}$  (*a, b*) и  $T = 293\text{ K}$  (*c, d*); содержание серы  $x$ : 1 — 0.203; 2 — 0.271; 3 — 0.482 (*a*); 1 — 0.042; 2 — 0.094; 3 — 0.297; 4 — 0.396; 5 — 0.60 (*b*);  $x = 0.203$  при гидростатическом  $P$ , GPa: 1 — 0.165; 2 — 0.293; 3 — 0.515; 4 — 0.887; 5 — 0.924 (*c*). На вставке — при  $T = 77\text{ K}$  и  $P$ , GPa: 1 — 0.256; 2 — 0.505; 3 — 0.887.  $x = 0.139$  при  $P$ , GPa: 1 — 0.086; 2 — 0.311; 3 — 0.572; 4 — 0.84; 5 — 0.885 (*d*). На вставке — при  $T = 77\text{ K}$ .

результате были оценены параметры носителей заряда исследованных образцов (см. таблицу). Подгонка кривых  $\rho(T)$  (рис. 1) по формулам (1), (2) приводила к значениям параметров  $n_0$  и  $A$ , отличающимся на  $\sim 20\%$  от полученных из эффекта Холла.

Экспериментальные зависимости  $R$  полуметаллических образцов ( $x \geq 0.27$ ) описываются при учете одной зоны. В этих кристаллах  $n$  растет с повышением содержания серы, что согласуется с более высокой концентрацией электронов в кубической фазе HgS по сравнению с HgTe [5,6]. В полупроводниковых образцах

уменьшение  $R(T)$  при высоких температурах отражает рост концентрации собственных носителей заряда  $n_i \sim T^{3/2}$  [1–6], когда она превышает концентрацию примесных электронов. При низких температурах, когда  $n_i$  имеет меньшую величину,  $R(T)$  не меняется [1–5]. В образце с  $x = 0.20$ , где нет насыщения  $R(T)$ , концентрация примесных электронов, очевидно, мала. Инверсия знака  $R$  у образцов с  $x = 0.04–0.14$  показывает, что доминирующими носителями заряда в поле 12 Т (при  $T = 4.2\text{ K}$ ) становятся дырки. В слабом поле преобладающим остается электронный вклад.

То, что проводимость в полупроводниковых ( $x \leq 0.20$ ) и полуметаллических ( $x \geq 0.27$ ) образцах при низких температурах осуществляется носителями заряда разных зон, видно из полевых зависимостей  $MR$  (рис. 3). В полуметаллических образцах благодаря высокой подвижности электронов наблюдался сильный эффект  $MR$ . В слабых полях эффект был квадратичным, а затем приобретал линейную зависимость от  $B$ . При 4.2 К в этих кристаллах наблюдались квантовые осцилляции Шубникова–де Гааза (рис. 3, *b*). В полупроводниковых образцах  $MR$  имело слабую параболическую зависимость от  $B$  (рис. 3). Для подгонки экспериментальных кривых  $MR$  использовались следующие выражения [5,8,20]:

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

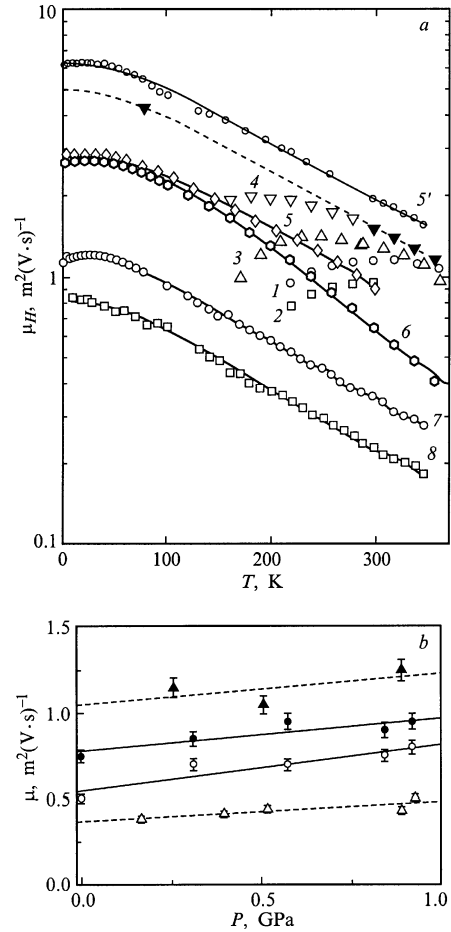
где  $\rho_1(B)$  — монотонная зависимость (2), а  $\rho_2(B)$  — осциллирующая добавка

$$\rho_2(B) = g \cdot \exp(-B_1/B) \sin(B_0/B + \varphi), \quad (4)$$

учитывающая зависимость амплитуды осцилляций от магнитного поля и их периодичность [5,20,21]. Здесь  $g$ ,  $B_1$ ,  $B_0$ ,  $\varphi$  — подгоночные параметры. Параметр  $B_1$  отвечает за тепловое и обусловленное дефектами размытие осцилляций; из их периода  $B_0^{-1}$ , определяемого сечением поверхности Ферми в плоскости, перпендикулярной магнитному полю  $S_F = 2\pi e B_0/h$ , были оценены значения электронной концентрации, которые для исследованных образцов совпадали с данными эффектами Холла (см. таблицу).

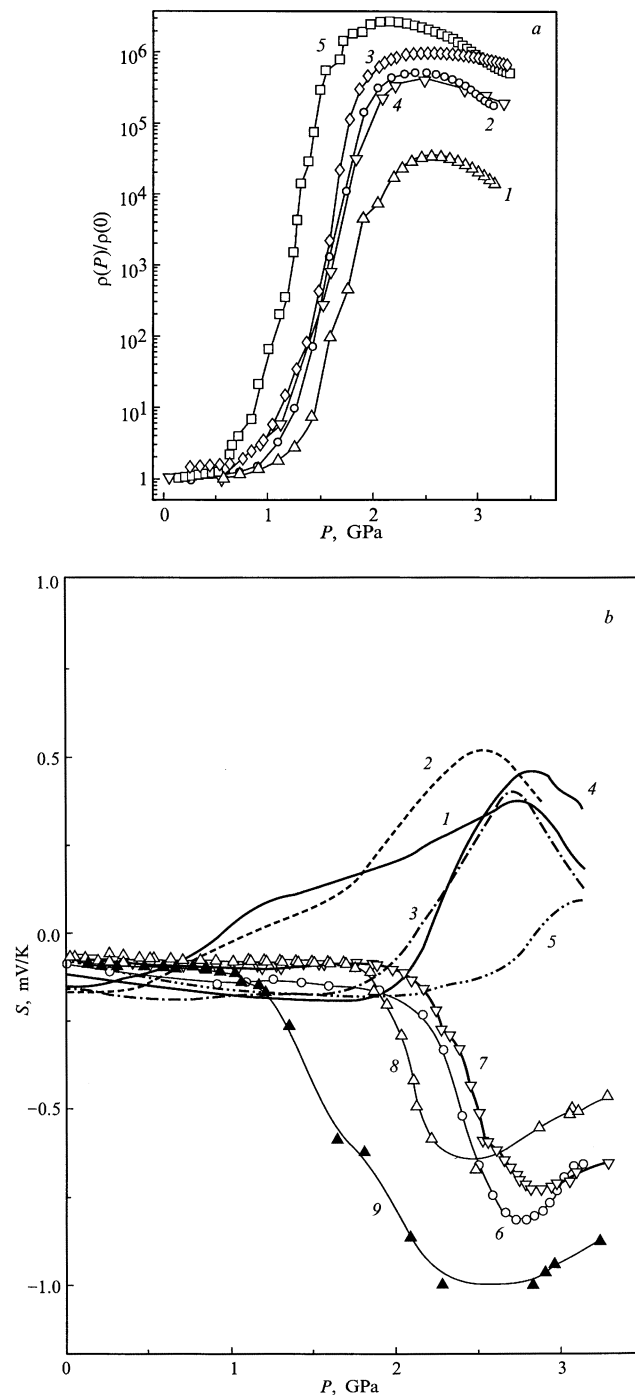
В интервале 77–300 К измерения  $MR$  были проведены при гидростатическом сжатии. У образцов с  $x = 0.203$  и 0.139  $MR$  увеличивалось с ростом  $P$  (рис. 3, *c, d*). Из данных эффекта Холла (рис. 2) следует, что проводимость в первом из них осуществляется в основном электронами, а у второго при низких  $T$  есть также дырочный вклад. Оцененные из  $MR$  при высоких  $T$  значения подвижностей электронов  $\mu$  для этих образцов согласуются с холловскими  $\mu_H = R/\rho$  (рис. 4, *a, b*) с учетом вероятных механизмов рассеяния на оптических или акустических колебаниях решетки [20,21]. При азотных температурах значения  $\mu$  из  $MR$  для кристалла с  $x = 0.14$  (рис. 4, *b*) ниже электронной подвижности; они характеризуют суммарный вклад в эффект и электронов, и дырок (при равенстве концентраций —  $\mu \approx (\mu_h/\mu_e)^{1/2}$  [21]).

У полуметаллических образцов HgTeS, как и у HgSeS [8],  $\mu_H = R/\rho$  во всем интервале температур хорошо описывалась зависимостью  $\mu_H = (\mu_0^{-1} + aT^2)^{-1}$ , где  $a$  — константа (рис. 4). Используя отношение подвижностей, полученных из  $MR$  при азотных и комнатных  $T$  (рис. 3, *d*), можно экстраполировать высокотемпературный участок  $\mu_H(T)$  для  $x = 0.203$  в область низких  $T$ ; зависимость от  $T$  в этом и остальных полупроводниковых кристаллах, как и в полуметаллических, описывается приведенной выше формулой (рис. 4). Значения  $R/\rho$  отклоняются от этой кривой при низких  $T$ , когда заметный вклад в эффект Холла вносят дырки.



**Рис. 4.** Зависимость электронной подвижности у образцов HgTe $_{1-x}$ S $_x$  от температуры (*a*) и гидростатического давления (*b*). *a* — при атмосферном давлении; точки — экспериментальные значения холловской подвижности, кривые — аппроксимация (см. текст); номера кривых соответствуют тем же значениям  $x$ , что и на рис. 1, штриховая кривая — подгонка по значениям  $\mu$ , оцененным из магнитосопротивления для  $x = 0.203$  (темные треугольники) и  $T = 293$  К (светлые символы) и  $T = 77$  К (темные символы) для образцов с  $x = 0.203$  (треугольники) и  $x = 0.149$  (кружки).

Парциальные вклады электронов и дырок в эффекты Холла и  $MR$  существенно различаются:  $MR$  определяется наиболее подвижными носителями (в данном случае — электронами), а  $R$  — носителями с высокой концентрацией и проводимостью [20,21]. При 4.2 К в поле  $B = 12$  Т у образцов с  $x = 0.042$  и 0.094 значения  $\mu_H$  в  $\sim 50$  раз ниже  $\mu_0$  электронов в полуметаллических кристаллах (см. таблицу), они характеризуют подвижность дырок ( $R > 0$ ) и тяжелых электронов (при  $B \approx 0$ ). В [18] отношение подвижностей дырок и электронов  $b = \mu_h/\mu_e$  в HgTe при анализе эффекта Холла в поле  $\sim 1$  Т аппроксимировалось выражением  $b(T) = 20 + 0.06T$ . Величины  $\mu_H$  в  $\sim 1.5$  раз выше оцененных из  $MR$ , что соответствует расчетному соотношению при рассеянии на ионах примесей [21].



**Рис. 5.** Зависимость сопротивления (а) и термоЭДС (b) образцов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  от квазигидростатического давления при температуре  $T = 293 \text{ K}$ ; содержание серы  $x$ : 1 — 0.203; 2 — 0.297; 3 — 0.396; 4 — 0.482; 5 — 0.60 (а); 1 — 0; 2 — 0.042; 3 — 0.094; 4 — 0.139; 5 — 0.203; 6 — 0.297; 7 — 0.396; 8 — 0.482; 9 — 0.60 (b). Кривые 1–5 взяты из работы [9], точки — данные настоящей работы.

Анионное замещение сильно влияет и на поведение термоЭДС  $S$  кристаллов  $\text{HgTeS}$  под давлением (рис. 5). При наличии электронного и дырочного вкладов выра-

жение для  $S$  имеет вид [20,21]

$$S = (\sigma_n / \sigma S_n + \sigma_p / \sigma S_p), \quad (5)$$

где  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$  — электронная и дырочная проводимости,  $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$  — полная электропроводность,  $S_n = k/e(g_n + \zeta/kT)$  и  $S_p = k/e(g_p + \zeta_p/kT)$  — электронная и дырочная составляющие,  $S$ ,  $\zeta$  и  $\zeta_p$  — соответствующие химпотенциалы,  $g_n$  и  $g_p$  — коэффициенты, определяемые параметрами рассеяния электронов и дырок [20,21]. В образцах с  $x \leq 0.042$   $S(P)$  убывает по абсолютной величине. При определенном  $P$  у полупроводниковых кристаллов  $S$  меняет знак, что указывает на возрастание дырочного вклада в проводимость. В  $\text{HgTe}$  уменьшение  $|S|$  при гидростатическом  $P$  до 1.2 GPa наблюдалось в [22], где сохранялся электронный знак  $S$ , что может быть связано с высокой концентрацией электронов. В кристаллах  $\text{HgCdTe}$  при исследовании эффекта Холла также отмечалось возрастание дырочного вклада в проводимость под действием  $P$ , причем он усиливается в образцах с  $\varepsilon_g > 0$  [23]. У полуметаллических кристаллов абсолютные значения  $S$  незначительно возросли под действием  $P$ . Наблюдаемое уменьшение  $|S|$  с повышением содержания серы коррелирует с установленным из эффекта Холла (рис. 2) ростом концентрации электронов и соответствующим снижением  $|S|$  [20,21].

Резкий рост  $\rho$  при 0.8–0.15 GPa соответствует началу структурного перехода в фазу киновари [9,10,24–30] (рост  $|S|$  проявляется при более высоком  $P$  из-за шунтирования включениями исходных фаз [31]). Сопротивление новой фазы растет с увеличением  $x$ , поскольку возрастает ширина запрещенной зоны [1,5,6,9,10], а  $S$  имеет притивоположные знаки у ”полупроводниковых” ( $x \leq 0.20$ ) и ”полуметаллических” ( $x \geq 0.27$ ) образцов. Дырочный тип проводимости у фаз высокого давления  $\text{HgTe}$  и сплавов на его основе подтверждается данными эффекта Холла [26–28].

Давление, при котором начинается структурный переход, уменьшается с ростом  $x$ . Согласно теоретическим расчетам [32] и данным эксперимента для соединений на основе  $\text{HgTe}$  [25–30], замещение атомов в анионной под решетке кристаллов  $\text{A}_2\text{B}_6$  меньше влияет на  $P$  фазового перехода, чем замещение катионов. Отметим также, что катионное и анионное замещение в кристаллах на основе  $\text{HgTe}$  слабее влияет на величину давления фазового перехода в структуру киновари (данные настоящей работы и [9,10,28,33]), чем аналогичное замещение в кристаллах на основе  $\text{HgSe}$ , где оно увеличивается или снижается более чем вдвое [7,10,25]. В твердой среде из-за наличия сдвиговых напряжений фазовый переход начинается при меньшем  $P$ , чем в гидростатических условиях [24–30], где до  $\sim 1 \text{ GPa}$  исходная фаза стабильна (рис. 1, 5).

### 3. Обсуждение результатов

Зависимость электрических свойств кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  от состава хорошо согласуется с опытными данными для  $\text{HgTe}$  и  $\beta\text{-HgS}$  [3–6,11–14]. Из

оптических спектров кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  следует, что электронные зоны монотонно сдвигаются с ростом  $x$  [13]; соответственно должны изменяться и электрические свойства. Кроме того, на кристаллическую и электронную структуры влияет неупорядоченное распределение замещающих атомов [34,35]. Так, в  $\text{HgCdTe}$  и  $\text{HgZnTe}$  различие электронной конфигурации основных и замещающих катионов, а также несоответствие их размеров, согласно расчетам, приводят к расщеплению пика плотности состояний на дне зоны проводимости и в валентной зоне [34]. Концентрация вакансий в кристаллах халькогенидов ртути может изменяться при катионном и анионном замещении [35], что тоже должно влиять на концентрацию примесных электронов [1,3–6].

Экспериментальные зависимости указывают на три типа носителей заряда, парциальный вклад в проводимость которых определяется положением уровня химического потенциала  $\zeta$ . В образцах с  $x \leq 0.14$   $\zeta$  при 4.2 К лежит в валентной зоне, и в электропроводности участвуют дырки и тяжелые электроны (примесной зоны или участка валентной зоны с положительной кривизной [1–6]). При комнатных температурах  $\zeta$  поднимается в зону проводимости, обеспечивая вклад подвижных электронов (рис. 1–3). При  $x \geq 0.27$   $\zeta$  расположен в зоне проводимости, и носителями заряда, как в системе  $\text{HgSeS}$  [8], являются электроны. Подгонка экспериментальных зависимостей позволила с разной степенью точности оценить параметры носителей заряда. Эта процедура дала близкие значения  $\mu(T)$  для электронов в полупроводниковых и полуметаллических кристаллах (рис. 4). С меньшей точностью оценены  $\mu$  дырок и параметр  $n_0$ , которой является отрицательным (преобладают акцепторы) при низких значениях  $x$  и положительным при  $x \geq 0.2$ . Зависимость параметра  $n_0$  от  $x$  коррелирует как с поведением  $R(B)$  и  $R(T)$ , так и с данными  $S(P)$ , указывая на уменьшение дырочного вклада в проводимость с ростом содержания серы. Параметр  $A$ , пропорциональный величинам эффективных масс электронов и дырок, оценен из процедуры подгонки лишь качественно. С ростом  $x$  он снижается (что соответствует уменьшению эффективной массы), достигая минимального значения для  $x = 0.27$ , где наблюдались наиболее высокие значения  $\mu$  электронов. (В [12] максимальное значение  $\mu$  имел образец с  $x = 0.4$ ). Оценка параметров тяжелых электронов в данной работе может быть сделана с большой погрешностью.

Полученные для кристаллов  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  экспериментальные зависимости от состава и давления в целом соответствуют принятой для халькогенидов ртути модели электронной структуры [1–6]. Так, рост концентрации (рис. 2) и снижение подвижности электронов с увеличением  $x$  (рис. 4) можно объяснить возрастанием  $\Delta\varepsilon_t$  и  $|\varepsilon_g|$ , а значит, и эффективной массы электронов [1,4,5]. (Снижение  $\mu$  частично может быть связано также с рассеянием на неоднородно распределенных замещающих атомах). Сдвиг  $n_0$  от  $x$  в область положительных значений соответствует ожидаемому росту перекрытия

зон  $\Delta\varepsilon_t$  при переходе от  $\text{HgTe}$  к  $\beta\text{-HgS}$  [1–6]. Возрастание  $\mu$  электронов под давлением (рис. 3,4) согласуется с уменьшением  $|\varepsilon_g|$  и эффективной массы электронов, вытекающим из модели [1,4] и подтвержденным экспериментально ( $\partial|\varepsilon_g|/\partial P = -0.12 \text{ eV/GPa}$ ) [1,4–6]. В полупроводниках с открытой щелью  $\text{Hg}_{1-g}\text{Cd}_g\text{Te}$  ( $x \geq 0.27$ ) и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.15$ ), имеющих обратное расположение зон  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$ ,  $\mu$  электронов, наоборот, уменьшается [28,33], так как  $\varepsilon_g$  увеличивается с ростом  $P$  ( $\partial\varepsilon_g/\partial P = \pm 0.12 \text{ eV/GPa}$ ) [1,4–6]. Поскольку концентрация собственных электронов в  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с  $x \leq 0.20$  уменьшается с ростом  $P$  (из-за уменьшения эффективной массы), усиливается парциальный вклад в проводимость ”примесных” электронов, что может служить объяснением возрастания положительного наклона кривых  $\rho(T)$  (рис. 1, c). Отметим, что происхождение зоны, ответственной за ”примесные” электроны, пока не нашло однозначного объяснения [1,4–6]. Вследствие этого в кристаллах  $\text{HgTe}_{1-x}\text{Se}_x$  не удалось в рамках модели корректно описать аналогичное изменение зависимости  $\rho(T)$  с ростом  $x$  от полупроводниковой к полуметаллической [18].

При комнатной  $T$  инверсия электронных зон  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$  [1–6] определена по излому на барических зависимостях  $R$  в  $\text{Hg}_{1-g}\text{Cd}_g\text{Te}$  с  $x \approx 0.1$  при  $P = 0$ , а в  $\text{HgTe}$  при  $P \approx 0.9 \text{ GPa}$  [28]. Это согласуется с величиной и барическим коэффициентом  $\varepsilon_g$  [1–6]. Интересно, что термоЭДС  $\text{HgTe}$  вблизи этой точки меняет знак (см. [30] и рис. 5). В кристаллах  $\text{HgCd}_x\text{Te}_{1-x}$  и  $\text{HgMg}_x\text{Te}_{1-x}$  точка излома  $R(P)$  и смена знака  $S(P)$  с ростом  $x \rightarrow 0.1$  сдвигалась к  $P \rightarrow 0$  в соответствии с уменьшением  $|\varepsilon_g| \rightarrow 0$  [28,30]. В системе  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$   $|\varepsilon_g|$  растет с увеличением  $x$  [5,6], и смена знака  $S$ , напротив, происходит при более высоких  $P$  (рис. 5). Полуметаллические кристаллы  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с  $x > 0.27$  сохраняют электронный знак  $S$  при варьировании  $P$ ,  $T$  и  $B$  и по своим свойствам (рис. 1–5) являются аналогами  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgSeS}$  [7,8].

## Список литературы

- [1] И.М. Цидильковский. Бесщелевые полупроводники — новый класс веществ. Наука, М. (1986). 240 с.
- [2] А.А. Абрикосов, С.Д. Бенеславский. ЖЭТФ **59**, 10, 1280 (1970).
- [3] Б.Л. Гельмонт, М.И. Дьяконов. ЖЭТФ **62**, 2, 713 (1972).
- [4] Б.Л. Гельмонт, В.И. Иванов-Омский, И.М. Цидильковский. УФН **120**, 3, 337 (1976).
- [5] И.М. Цидильковский. Электроны и дырки в полупроводниках. Наука, М. (1972). 640 с.
- [6] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Воениздат СССР (1982). 208 с.
- [7] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк, В.И. Осотов. ФТТ **37**, 8, 2398 (1995).
- [8] В.В. Щенников, А.Е. Карькин, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. ФТТ **39**, 10, 1717 (1997).
- [9] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. ФТТ **37**, 11, 3532 (1995).

- [10] V.V. Shchennikov, V.I. Osotov, N.P. Gavaleshko, V.M. Frasunyak. In: High Pressure science and technology / Ed by W.A. Trzeciakowski. World Scientific Publishing Co, Singapore (1996). P. 493–495.
- [11] Е.И. Никольская, А.Р. Регель. ЖТФ **25**, 8, 1347 (1955).
- [12] Е.И. Никольская, А.Р. Регель. ЖТФ **25**, 8, 1352 (1955).
- [13] Б.Ф. Биленький, В.Г. Савицкий, А.К. Филатова. УФЖ **18**, 10, 1729 (1973).
- [14] R. Zallen, M. Slade. Solid State Commun. **8**, 16, 1291 (1970).
- [15] А.Е. Карькин, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов. ЖЭТФ **113**, 5, 1787 (1998).
- [16] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, N.M. Uliyanitskaya. High Temp.-High Press. **5**, 3, 261 (1973).
- [17] A.J. Miller, G.A. Saunders, Y.K. Yogurtchu, A.E. Abey. Phil. Mag. **A43**, 6, 1447 (1981).
- [18] В.А. Lombos, Е.У.М. Lee, А.Л. Kipling, R.W. Krawczyniuk. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 11, 1193 (1975).
- [19] W. Paul, D.M. Warschauer. In: Solids under Pressure. W. Paul, D.M. Warschauer / Ed. by McGraw-Hill Book company, Inc., N.Y.–London (1963).
- [20] П.С. Киреев. Физика полупроводников. Высшая шк., М. (1975). 584 с.
- [21] К. Зеегер. Физика полупроводников. Мир, М. (1977). 615 с.
- [22] С.С. Kwan, J. Basinsky, E. Burstain. Phys. Stat. Sol. (b) **48**, 699 (1971).
- [23] R. Piotrkowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriat, L. Sosnowski. Phys. Stat. Sol. **8**, K135 (1965).
- [24] J. Blair, A.L. Smith. Phys. Rev. Lett. **7**, 4, 124 (1961).
- [25] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. ФТТ **24**, 9, 2658 (1982).
- [26] G.D. Pitt, J.H. McCartney, J. Less, D.A. Wright, J. Phys. D: Appl. Phys. **5**, 7, 1330 (1972).
- [27] J.H. Morissy, G.D. Pitt, M.K.R. Vyas. J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 4, 113 (1974).
- [28] S. Narita, M. Egawa, K. Suizu, M. Katayama, S. Mizukami. J. Appl. Phys. **2**, 3, 151 (1973).
- [29] A. Lacam, J. Peyronneau, L.J. Engel, В.А. Lombos. Chem. Phys. Lett. **18**, 1, 129 (1973).
- [30] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. ФТТ **35**, 2, 389 (1993).
- [31] В.В. Щенников. ФММ **67**, 1, 93 (1989).
- [32] J.A. Majewski, P. Vogl. Phys. Rev. Lett. **57**, 11, 1366 (1986).
- [33] J.C. Gonthier, A. Raymond, J.L. Robert, R. Triboulet, J.P. Faure. Semicond. Sci. Technol. **5**, 3S, S217 (1990).
- [34] S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. **B43**, 2, 1662 (1991).
- [35] M.A. Berding, A. Sher, A.-B. Chen. J. Appl. Phys. **68**, 10, 5064 (1990).