

# Нейтроннографическое исследование структурного перехода в тройном соединении $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ под давлением

© Д.П. Козленко, В.В. Щенников\*, В.И. Воронин\*, В.П. Глазков\*\*, Б.Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

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

\*\* Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

E-mail: denk@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 26 октября 2001 г.)

Методом нейтронной дифракции исследована структура тройного соединения ртути  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  при высоких давлениях до 40 kbar. Установлено, что с повышением давления происходит фазовый переход из кубической (типа сфалерита) в гексагональную структуру (типа киновари), который сопровождается скачкообразным изменением объема элементарной ячейки и межатомных расстояний. Определены параметры элементарной ячейки, позиционные параметры атомов Hg и Te/S в гексагональной фазе киновари и их зависимости от давления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 00-02-17199, 01-02-17203).

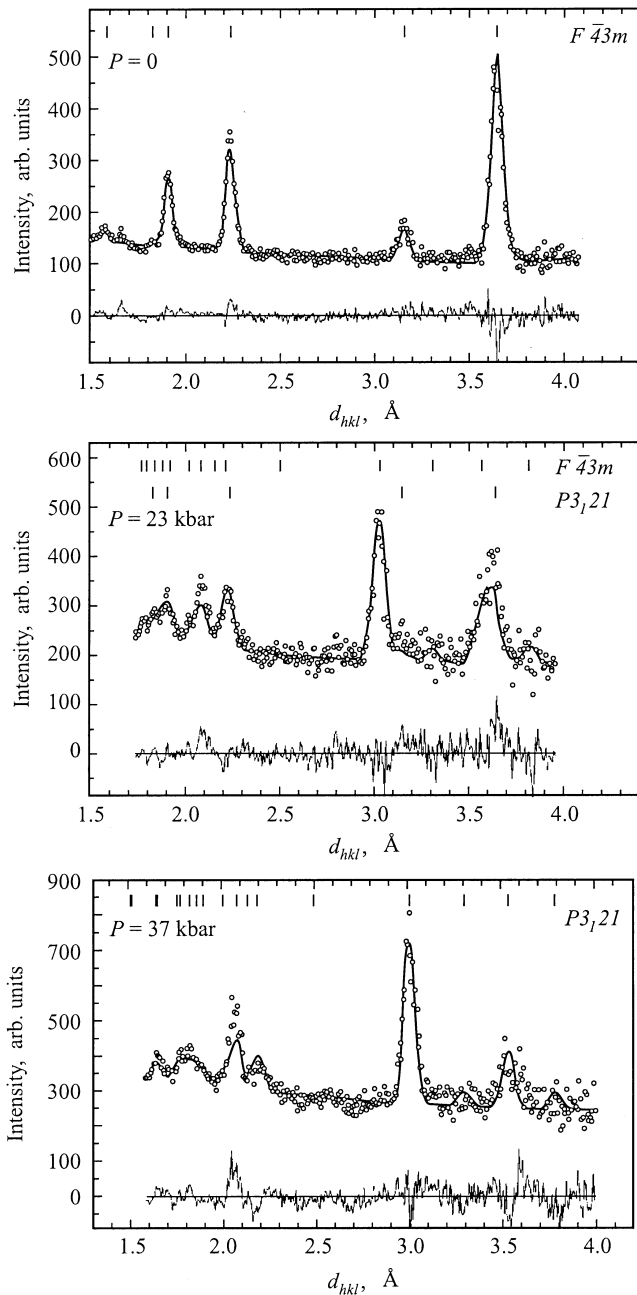
Исследование фазовых превращений типа полупроводник–металл (П–М) является одной из важнейших задач физики конденсированного состояния с обширной областью практических применений [1,2]. Системы тройных халькогенидов ртути  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с замещением атомов в катионной или в анионной подрешетке представляют собой интересные объекты для подобных исследований, поскольку в них происходят обратимые фазовые превращения П–М под действием давления. При этом электрофизические параметры начальных и конечных фаз и значения давления переходов изменяются в широких пределах путем варьирования состава [3–5]. Структурные изменения, связанные с такими переходами, изучены, однако, недостаточно. Предполагается, что они аналогичны фазовым превращениям в бинарных соединениях ртути  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$  [6–8]. Для системы  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  это предположение было в целом подтверждено нейтроннографическим исследованием фаз высокого давления [9]. Цель настоящей работы состоит в проведении подобных исследований в тройном соединении другого типа —  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ . В отличие от системы  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ , которая является по своим электрическим свойствам полуметаллом [4], система  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с низким содержанием серы ( $x < 0.2$ ) относится к бесщелевым полупроводникам с отрицательным показателем степени температурной зависимости сопротивления ( $\rho(T) \sim T^{-3/2}$ ) и только при  $x > 0.3$  переходит в полуметаллическую область [10,11]. Вклад электронной составляющей в полную энергию решетки может существенно влиять на условия фазовой стабильности при высоком давлении [3]. В данной работе для исследований взят кристалл с  $x = 0.15$ , являющийся, как и  $\text{HgTe}$ , бесщелевым полупроводником [10,11].

## 1. Методика эксперимента

Методика приготовления образцов была описана в [10,11], их состав определялся рентгеноспектральным методом с помощью спектрометра „Supergro-be-JCXA-733“. Нейтроннографические эксперименты проводились с помощью спектрометра ДН-12 [12] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [13]. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2 \text{ mm}^3$ . Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ , для которого разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  составляло  $\Delta d/d = 0.02$ . Характерное время измерения одного спектра 20 h. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.5 kbar. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

## 2. Полученные результаты и их обсуждение

Участки дифракционных спектров  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , измеренных при нормальном и высоких давлениях, показаны на рис. 1. При  $P = 0$  спектр соответствует кубической структуре сфалерита. Начиная с  $P = 16 \text{ kbar}$  наблюдалось появление новых дифракционных пиков, интенсивность которых возрастала с дальнейшим повышением давления, при этом интенсивность рефлексов исходной кубической фазы сфалерита понижалась. Анализ дифракционных данных по методу Ритвельда [14] показал, что новые пики соответствуют гексагональной структуре киновари [3–5]. При  $P = 37 \text{ kbar}$  дифрактограммы соответствовали однофазной структуре киновари. В интер-



**Рис. 1.** Участки дифракционных спектров  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , измеренных на спектрометре ДН-12 при давлениях 0, 23 и 37 кбар и обработанных по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (внизу).

вале давлений от 16 до 24 кбар в  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  наблюдалось существование двухфазного состояния, причем по мере роста давления концентрация фазы киновари увеличивалась, а концентрация исходной фазы сфалерита уменьшалась. Подобное явление наблюдалось ранее в рентгеноструктурных исследованиях бинарных систем  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  [15,16], а также в нейтронографическом исследовании тройных систем  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  при высоких

давлениях [9]. Возникновение двухфазного состояния предположительно связано с замедленным протеканием фазового превращения [16]. В работах [15,16] у бинарных соединений  $\text{HgTe}$  и  $\text{HgSe}$  в области структурного перехода сфалерит–киноварь наблюдались также слабые рефлексы, относящиеся к структуре кристобалита. В нашей работе эта фаза не обнаружена.

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда с помощью программы MRIA [14] использовались известные структурные модели [15]: пр. гр.  $F\bar{4}3m$  для исходной кубической фазы сфалерита и пр. гр.  $P3_121$  для фазы высокого давления с гексагональной структурой киновари. В соответствии с результатами исследований бинарных систем халькогенидов ртути  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgS}$  [15–20] предполагалось, что в структуре киновари атомы Hg находятся в позициях  $3a$  ( $u, 0, 1/3$ ), а атомы Te/S — в позициях  $3b$  ( $v, 0, 5/6$ ) пространственной группы. Структурные параметры соединения  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  полученные при различных давлениях, представлены в таблице. Характерные значения  $R$ -факторов для дифракционного спектра  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , измеренного при  $P = 37$  кбар и соответствующего фазе киновари (рис. 1), составили  $R_p = 14.5\%$ ,  $R_{wp} = 12.8\%$ . Как видно из таблицы, структура киновари  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , как и  $\text{HgTe}$ , имеет координационное число  $4 + 2$  [20]. В  $\text{HgS}$  структура киновари имеет другой тип координации:  $2 + 4$  [15,20].

С ростом давления происходит уменьшение параметров элементарной ячейки гексагональной фазы киновари почти по линейному закону, а отношение  $c/a$  увеличивается (рис. 2). Полученное при  $P = 37$  кбар значение  $c/a = 0.264$  меньше, чем аналогичная ве-

Структурные параметры  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  при нормальном и высоких давлениях для фаз сфалерита (параметр элементарной ячейки  $a$ , межатомное расстояние Hg–X) и киновари (параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $c$ ; позиционные параметры  $u$ ,  $v$ ; ближайшие межатомные расстояния Hg1–X, Hg2–X, Hg3–X). В фазе киновари атомы Hg занимают положения типа ( $u, 0, 1/3$ ), а атомы X = Te/S — положения типа ( $v, 0, 5/6$ )

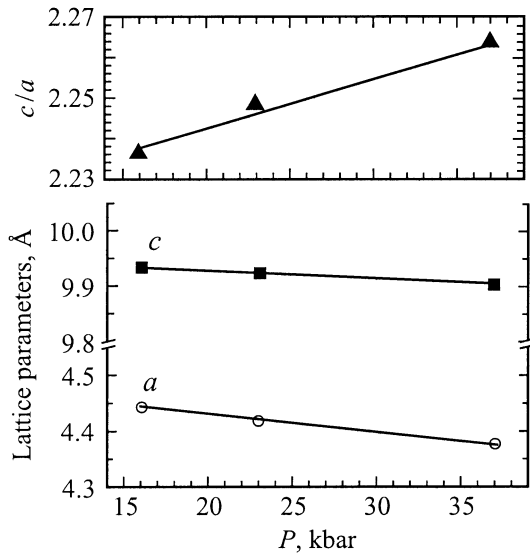
Параметр	$P$ , kbar				
	0	14	16	23	37

Кубическая фаза сфалерита

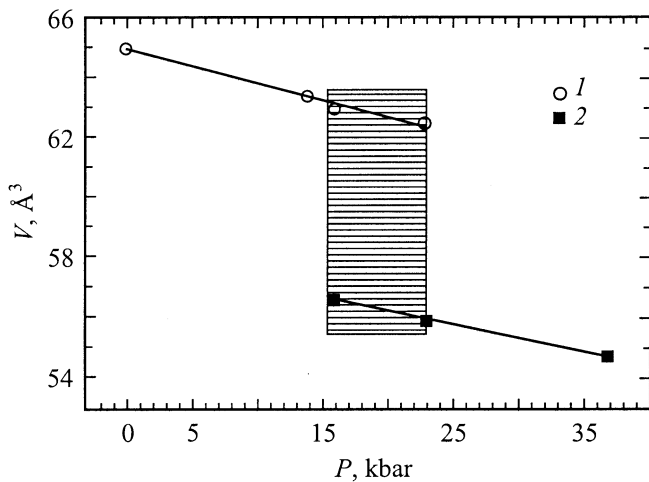
$a_c, \text{Å}$	6.382(5)	6.329(5)	6.313(5)	6.300(5)
Hg–X, Å	2.763	2.740	2.734	2.728(5)

Гексагональная фаза киновари

$a, \text{Å}$		4.441(5)	4.415(5)	4.375(5)
$c, \text{Å}$		9.930(9)	9.927(9)	9.904(9)
$c/a$		2.236	2.248	2.264
$u$		–	0.597(5)	0.609(5)
$v$		–	0.549(8)	0.541(9)
Hg1–X, Å		–	2.73(2)	2.68(2)
Hg2–X, Å		–	2.90(2)	2.92(2)
Hg3–X, Å		–	3.66(2)	3.62(2)



**Рис. 2.** Зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  гексагональной фазы киновари  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  и их отношения  $c/a$  от давления. Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных.



**Рис. 3.** Зависимости объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулярную единицу, в фазах сфалерита (1) и киновари (2)  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  от давления. Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных. Штриховкой показана область существования двухфазного состояния.

личина  $c/a = 0.287$  в  $\text{HgTe}$  при близком давлении  $P = 36$  kbar [20]. Переход из кубической в гексагональную фазу, как и в бинарных соединениях  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$  [6–8, 21], сопровождается скачком объема элементарной ячейки  $\Delta V/V \approx 10\%$  (рис. 3). Давление, соответствующее началу фазового перехода в  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , согласуется с величиной  $P \approx 15$  kbar, определенной из измерений электросопротивления [5, 10, 11]. Линейная интерполяция зависимости объема элементарной ячейки на одну молекулярную единицу от давления

(рис. 3) дает значение модуля всестороннего сжатия  $B_0 = VdP/dV|_{V=V_0} = 673$  kbar для фазы киновари. При расчетах использовалось значение объема элементарной ячейки на одну молекулярную единицу  $V_0 = 57.89 \text{ \AA}^3$ , экстраполированное к  $P = 0$ . Полученное значение  $B_0$  согласуется с данными сжимаемости [22] ( $B_0 = 656$  kbar) и несколько превышает значение  $B_0 = 410$  kbar из [21].

Наблюдаемое изменение позиционных параметров и параметров решетки соединения  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  с ростом давления от 23 до 37 kbar (см. таблицу) соответствует увеличению межатомного угла  $\alpha_1 = \text{X-Hg-X}$  от  $156.5$  до  $158.2^\circ$  и уменьшению межатомного угла  $\alpha_2 = \text{Hg-X-Hg}$  от  $111.8$  до  $111.7^\circ$  в спиральных цепочках, которые образуют атомы Hg и X ( $\text{X} = \text{Te}, \text{S}$ ) в структуре киновари [21]. Поскольку структура киновари может быть представлена как искаженная структура типа NaCl, такое изменение межатомных углов с ростом давления соответствует постепенной перестройке гексагональной решетки в кубическую типа NaCl, для которой  $\alpha_1 = 180^\circ$  и  $\alpha_2 = 90^\circ$ . Подобное поведение наблюдалось в  $\text{HgTe}$ , где величины углов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  при  $P = 34.5$  kbar ближе к предельным значениям, соответствующим структуре типа NaCl [21], т.е. решетка искажена меньше, чем у тройного соединения  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ . Поэтому фазовый переход из структуры киновари в структуру типа NaCl для  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$  следует ожидать при более высоких давлениях, чем в  $\text{HgTe}$  ( $P \approx 80$  kbar) [18–25]. Согласно результатам измерения электросопротивления и термоэдс [26], давление электронного перехода полупроводник–металл в кристаллах  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  с ростом  $x$  сдвигается в область более высоких давлений. Данный электронный фазовый переход в бинарных системах  $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgSe}$  происходит при структурном превращении киноварь–NaCl.

Результаты настоящей работы показывают, что в тройной системе халькогенидов ртути  $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ , как и в бинарных соединениях  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$  с повышением давления происходит фазовый переход из кубической структуры сфалерита в гексагональную структуру киновари, которая характеризуется координационным числом  $4 + 2$ . Структурное поведение фазы киновари под давлением может рассматриваться как ее постепенная перестройка в кубическую структуру типа NaCl. По-видимому, при более высоких давлениях в тройных системах  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  также следует ожидать перехода киноварь–NaCl, как это наблюдалось в  $\text{HgTe}$  при  $P \approx 80$  kbar [21].

Авторы благодарны В.М. Фрасуняку и Н.П. Гавалешке за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход полупроводник–металл и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.

- [2] G. Wicker. MICRO/MEMS'99. Technical Program. Royal Pines Resort. Queensland, Australia (1999). P. 3.
- [3] S. Narita, M. Egawa, K. Suizu, M. Katayama, S. Mizukami. *Appl. Phys.* **2**, 3, 151 (1973).
- [4] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. *ФТТ* **37**, 3532 (1995).
- [5] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. *ФТТ* **35**, 389 (1993).
- [6] P.W. Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **74**, 3, 21 (1940).
- [7] J.A. Kafalas, H.G. Gatos, M.C. Lavine, M.D. Vanus. *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 11, 1541 (1962).
- [8] A.N. Mariano, E.P. Warekois. *Science* **142**, 672 (1963).
- [9] В.И. Воронин, В.В. Щенников, И.Ф. Бергер, В.П. Глазков, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, С.В. Тихомиров. *ФТТ* **43**, 2076 (2001).
- [10] В.В. Щенников, А.Е. Карькин, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. *ФТТ* **42**, 210 (2000).
- [11] Yu.S. Ponomov, V.V. Shchennikov, V.E. Mogilenskikh, V.I. Osotov, S.V. Popova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **223**, 275 (2001).
- [12] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Steptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov. *Physica* **B265**, 258 (1999).
- [13] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. *ФТВД* **1**, 56 (1991).
- [14] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [15] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 1, 389 (1996).
- [16] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, H. Liu, S.A. Belmonte. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1781 (1996).
- [17] A. Werner, H.D. Hochheimer, K. Strössner, A. Jayaraman. *Phys. Rev.* **B28**, 6, 3330 (1983).
- [18] A. San-Miguel, A. Polian, J.P. Itié. *J. Phys. Chem. Sol.* **56**, 3/4, 555 (1995).
- [19] T.L. Huang, A.L. Ruoff. *Phys. Rev.* **B31**, 5976 (1985).
- [20] N.G. Wright, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, A. San-Miguel. *Phys. Rev.* **B48**, 13 111 (1993).
- [21] A. San-Miguel, N.G. Wright, M.I. McMahon, R.J. Nelmes. *Phys. Rev.* **B51**, 14, 8731 (1995).
- [22] К. Руманс. Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. Мир, М. (1969). 208 с.
- [23] В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. *ФТТ* **23**, 10, 3091 (1981).
- [24] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. *ФТТ* **24**, 2658 (1982).
- [25] A. Ohtani, T. Seike, M. Motobayashi, A. Onodera. *J. Phys. Chem. Sol.* **43**, 7, 627 (1982).
- [26] V.V. Shchennikov, V.I. Osotov, N.P. Gavaleshko, V.M. Frasyunyak. In: *High Pressure Science and Technology* / Ed. W.A. Trzeciakovski. World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd. (1996). P. 493–495.