

# Термоэдс серы при высоком давлении

© В.В. Щенников, С.В. Овсянников

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

(Поступила в Редакцию 25 марта 2002 г.  
В окончательной редакции 12 сентября 2002 г.)

Впервые измерены термоэдс и поперечное магнитосопротивление серы при сверхвысоком давлении до  $\sim 40$  GPa. Показано, что проводимость серы, как и других элементарных полупроводников VI группы, Te и Se, обусловлена дырками валентной зоны. Из зависимости термоэдс от давления определено изменение ширины запрещенной зоны. Обнаруженное отрицательное магнитосопротивление серы при  $P \sim 30$  GPa свидетельствует о низкой подвижности дырок и предполагает наличие не прямой минимальной щели в электронном спектре. Изменение электронной структуры серы под давлением обсуждается в рамках модели пайерлсовского искажения решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17203).

При атмосферном давлении сера является молекулярным кристаллом и кристаллизуется в орторомбической структуре. По своим электрическим свойствам сера — изолятор с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 2.9$  eV [1]. В последние годы это вещество интенсивно исследовалось в связи с обнаруженной в нем под давлением сверхпроводимостью с высокой критической температурой  $T_c > 10$  K [2,3]. В результате проведенных исследований установлена серия структурных превращений: из орторомбической фазы в моноклинную (5.3 GPa), аморфную (25 GPa), фазу с не установленной, предположительно цепочечной структурой (34 GPa), объемно-центрированную орторомбическую фазу (100 GPa) и фазу типа  $\beta$ -Po (162 GPa) [4–6]. При сверхвысоком давлении  $P$  наблюдался переход серы в металлическое состояние [1–7].

Таким образом, к настоящему времени структурные превращения в сере подробно изучены в интервале до 212 GPa [4]. Судя по этим данным, Te, Se и S при высоком давлении должны обладать существенным сходством электронных структур. Под действием давления в них происходят переходы в металлическое состояние и аналогичные структурные превращения в металлических фазах [4]. Теллур и селен действительно демонстрируют одинаковое изменение электронных свойств под давлением [8–10]. Свойства серы при высоком давлении из-за очень высокого удельного сопротивления исследованы, однако, значительно меньше, чем у ее соседей по группе Периодической системы элементов. В работах [1–6] переход серы в металлическое состояние фиксировался при давлениях выше 90 GPa по скачку сопротивления  $\rho$  и появлению сверхпроводимости, а также по сильному росту оптического отражения. В то же время в работе [7] по температурным зависимостям сопротивления и резкому уменьшению барического коэффициента  $\rho(P)$  отмечался переход различных модификаций серы в проводящее состояние при существенно меньших давлениях (45–54 GPa). Этот переход наблюдался и в

более поздних работах [3]. Поскольку температурный ход сопротивления имел черты и полупроводниковой (прыжковой), и полуметаллической проводимости [7], высказывались предположения, что в условиях этих экспериментов в образце присутствует смесь полупроводниковой и образующейся полуметаллической фаз [7], а также о возможном сильном влиянии дефектов на электрические свойства [4]. В полупроводниковой фазе при  $P < 40$  GPa свойства серы по существу изучены еще меньше, чем в металлических.

В ряде случаев данных по сопротивлению бывает не достаточно, чтобы судить о характере проводимости [10,11]. Так, фазы высокого давления халькогенидов кадмия и цинка со структурой каменной соли имеют металлический ход температурных зависимостей, но сохраняют значительную оптическую щель  $E_g > 1$  eV в электронном спектре [11] и имеют слишком высокие для металлов значения термоэдс  $|S| \approx 0.1$  mV/K [10]. Эффективным методом изучения характера проводимости и параметров электронной структуры фаз высокого давления являются исследования термоэдс и магнитосопротивления [12–14].

Цель настоящей работы — исследование термоэлектрических и гальваномагнитных свойств серы в полупроводниковой области при высоком давлении.

## 1. Методика эксперимента

Измерения электросопротивления и термоэдс серы проводились в камерах высокого давления с наковальнями, изготовленными из синтетических алмазов [12,14,15]. Использовались три камеры с диаметром рабочих площадок наковален от 0.6 до 1 mm [16]. Для создания градиента температур нагревали одну наковальню с помощью нагревательного элемента; температура в фиксированных точках наковален измерялась термопарами [17,18]. Термоэлектрические измерения проводились в стационарной установке [18], ко-

гда сопротивление образцов снижалось под давлением до  $\sim 10^7 \Omega$ . Для исследования были взяты кристаллы ромбической серы, марки „ОСЧ“. Образцы толщиной  $\sim 0.1 \text{ mm}$  и поперечными размерами от  $\sim 0.2 \times 0.2$  до  $0.4 \times 0.4 \text{ mm}$  закладывались в центральное отверстие диаметром  $0.3\text{--}0.5 \text{ mm}$ , высверленное в контейнере из катлинита. Для снятия сигналов от образца и подведения тока использовались прижимные платино-серебряные ленты толщиной  $5 \mu\text{m}$  или проводящие алмазные наковальни [12,14]. Давление определялось с точностью  $\pm 10\%$  из градуировочных зависимостей, полученных по скачкам сопротивления для реперных материалов с известными давлениями переходов: GaP (22 GPa), ZnS (15 GPa), NaCl (29 GPa) и др. [12,15].

При фиксированном давлении  $\sim 30 \text{ GPa}$  в автономном варианте алмазной камеры [14] проводились измерения поперечного магнитосопротивления образцов серы в постоянном магнитном поле панцирного электромагнита при уменьшении и увеличении магнитной индукции (до 2 Т) для двух направлений магнитного поля. Каждая точка измерялась несколько раз, и результат усреднялся. Было выполнено десять циклов измерений при температурах 295 и 310 К, которые дали одинаковые результаты. Все измерения проводились с помощью установки, позволяющей одновременно регистрировать и накапливать в энергонезависимой памяти параметры эксперимента и сигналы от образца с последующей передачей данных на компьютер [18].

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

Электросопротивление образцов серы, как и ранее [2,5,7], уменьшалось с ростом давления (рис. 1, *a*). В области  $P > 25 \text{ GPa}$ , где были зафиксированы структурные превращения в аморфную и следующую за ней фазу с цепочечной структурой [4,5], барический коэффициент  $\rho(P)$  уменьшался по модулю (рис. 1, *a*).

Термоэдс серы в интервале давлений от  $\sim 30$  до  $\sim 40 \text{ GPa}$ , где проводились измерения, соответствовала дырочному типу проводимости (рис. 1, *b*). С ростом давления величина  $S$ , как и  $\rho$ , уменьшалась. Анализ экспериментальных зависимостей был проведен с помощью известных выражений для электропроводности и термоэдс [19,20]

$$\sigma = - \int \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

$$S = - \frac{k}{|e|} \int \frac{\sigma(E)}{\sigma} \left[ \frac{E - E_F}{kT} \right] \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma = 1/\rho$  — электропроводность,  $E$  — энергия электрона,  $E_F$  — энергия Ферми,  $f$  — функция распределения,  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона. Для невырожденного электронного полупроводника

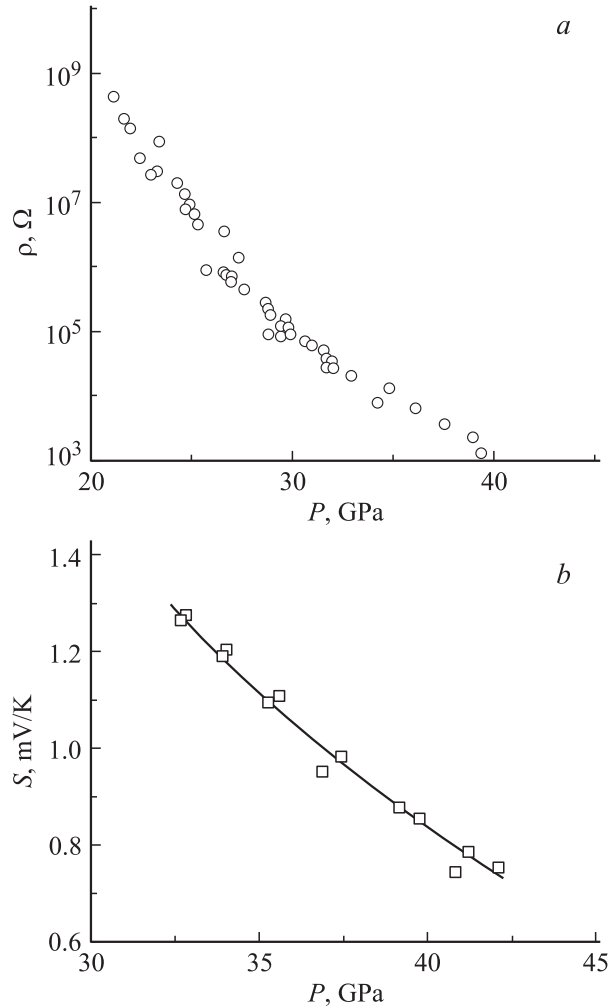


Рис. 1. Барические зависимости: электросопротивления серы при  $T = 295 \text{ K}$  для образца 1 (*a*), термоэдс серы (образец 2) при температуре 305 К (*b*).

формула для  $S$  имеет вид [19,20]

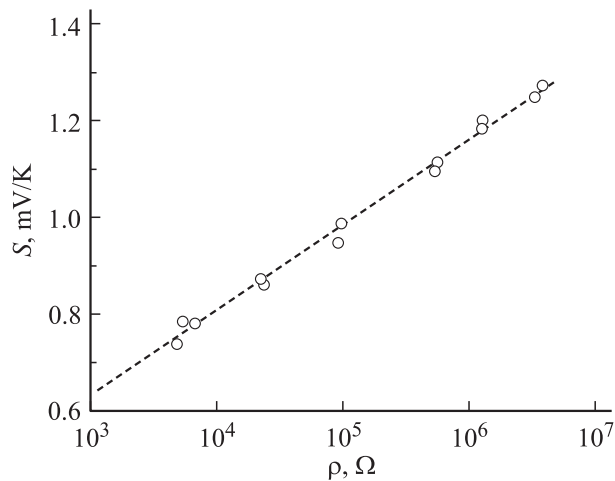
$$S_n = - \frac{k}{|e|} \cdot \left( r + \frac{5}{2} - \frac{E_F}{kT} \right), \quad (2)$$

где  $r$  — параметр рассеяния, определяющий зависимость времени релаксации  $\tau$  от энергии электрона:  $\tau(E) \sim E^r$  [19,20].

В случае двухзонной проводимости  $S$  равна сумме электронного  $S_n$  и дырочного  $S_p$  вкладов:  $S = S_n \cdot \sigma_n/\sigma + S_p \cdot \sigma_p/\sigma$ . Для собственного полупроводника последнее выражение преобразуется к виду

$$S = -k/|e| \cdot [(b-1)/(b+1) \cdot (\ln \rho - \ln \rho_0) + (r_n + 5/2) \times b/(b+1) - (r_p + 5/2) \cdot 1/(b+1) - 3/4 \ln m_p/m_n], \quad (3)$$

где  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_g/2kT)$  — электросопротивление полупроводника,  $m_n$  и  $m_p$  — эффективные массы плотности состояний электронной и дырочной зон,  $b$  — параметр, равный отношению электронной и дырочной проводимости к дырочной ( $b = \sigma_n/\sigma_p$ ) [12,19,20].



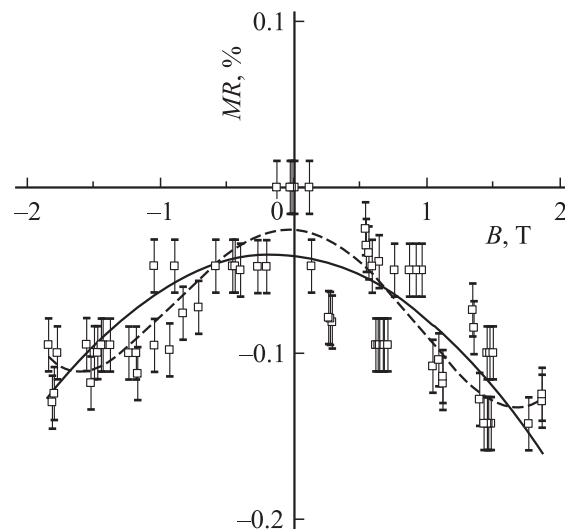
**Рис. 2.** Параметрическая зависимость величины термоэдс от электросопротивления в диапазоне давлений  $\sim 30\text{--}40$  ГПа при температуре 305 К, полученная одновременно для образца 2. Точки — эксперимент, штриховая линия — расчет по формуле (3).

Сильнее всего от давления зависит первый член в правой части формулы (3), который для серы в исследуемом интервале давлений по величине значительно больше других членов. Параметры рассеяния  $r_n$  и  $r_p$  принимают значения от  $-1/2$  до  $3/2$ ; эффективные массы  $m_n$  и  $m_p$ , а также величина  $\rho_0$  могут существенно изменяться только вблизи  $E_g \rightarrow 0$ . Поэтому для анализа соотношения между  $S$  и  $\rho$  под давлением в данном случае достаточно ограничиться первым членом. Отметим, что аналогичное соотношение справедливо, когда подвижность имеет активационный характер (прыжковая проводимость), только вместо множителя  $(b-1)/(b+1)$  перед первым членом должно находиться отношение полупроводниковой щели  $E_g$  к полной энергии активации проводимости, поскольку энергия активации подвижности с учетом только активационных членов, пропорциональных  $\sim 1/T$ , не вносит вклада в термоэдс [20].

Из параметрической зависимости между значениями термоэдс и электросопротивления (рис. 2), снятых одновременно (величины  $P$  при этом исключаются), был оценен множитель  $(b-1)/(b+1) \approx -1$ , что в пределах точности эксперимента соответствует случаю дырочной проводимости и пренебрежимо малому электронному вкладу. Таким образом, поведение сопротивления и термоэдс под давлением характеризует величину  $E_g$  и ее изменение с ростом давления. Отмеченный выше изгиб зависимости  $\rho(P)$  (рис. 1) отражает уменьшение барьерного коэффициента  $E_g$  выше 25 ГПа, что согласуется с данными спектров поглощения [1]. Величина полупроводниковой щели, оцененная из термоэдс, изменяется в интервале  $\sim 30\text{--}40$  ГПа от  $\sim 0.8$  до  $0.4$  эВ. По своим термоэлектрическим свойствам сера подобна Те и Се, у которых термоэдс также положительна и сильно убывает с давлением [8–10,12].

Магнитосопротивление при температурах 295 и 310 К и  $P = 30$  ГПа оказалось отрицательным —  $\rho$  уменьшается в магнитном поле (рис. 3). Полупроводниковая щель  $E_g$  в этом состоянии, определенная из зависимости  $\rho(T)$ , составляла  $\sim 1$  эВ. Отсутствие положительного эффекта в магнитном поле до 2 Т свидетельствует о низкой подвижности дырок  $\mu_p$ . Согласно оптическим данным [1,5], в интервале до 30 ГПа запрещенная зона в сере является непрямой, поэтому уменьшение  $E_g$  под действием давления не приводит к росту подвижности дырок. В этом проявляется отличие полупроводниковой серы от тригональных Те и Се, у которых экстремумы зоны проводимости и валентной находятся в одной точке зоны Бриллюэна, и поэтому эффективная масса дырок  $m_p$  под давлением экспоненциально уменьшается, а их подвижность  $\mu \sim 1/m$  — растет [9,10]. В исследуемом интервале давлений сера является аналогом аморфного селена и молекулярного иода, в которых также наблюдался эффект отрицательного магнитосопротивления [9,21]. Механизмы рассеяния, которые могут приводить к отрицательному магнитосопротивлению в этих веществах, рассмотрены в [8,9,21].

Полученные экспериментальные данные позволяют использовать модель пайерлсовского искажения решетки для описания трансформации электронной структуры серы под действием давления [22]. Этот подход основан на том, что у материалов групп V–VII и некоторых соединений, имеющих незаполненную  $p$ -зону, основную роль в формировании связей в решетке играют именно  $p$ -электроны [23]. Расчеты для материалов групп V–VII показали, что данное рассмотрение справедливо не только для упорядоченного, но и для жидкого и аморфного состояний [23]. Модель дает и точные результа-



**Рис. 3.** Магнитосопротивление серы при давлении 30 ГПа и температуре 295 К. Точки — эксперимент, штриховая линия — аппроксимация экспериментальных данных выражением  $MR = -a(B)^2 / (1 + b(B)^2)$ , где  $a$  и  $b$  — подгоночные параметры.

ты при последовательном учете реальных взаимодействий [23,24].

В простой кубической структуре сера, как и другие халькогены, должна быть металлом, поскольку  $p$ -зона лишь частично заполнена электронами (на  $2/3$ ) [22–24]. Пайерлсовское искажение решетки, приводящее к трехкратному увеличению периода (и соответствующему трехкратному расщеплению  $p$ -зоны), понижает энергию системы за счет образования полупроводниковой щели, отделяющей две заполненные нижние зоны от пустой [22,23]. При этом из шести эквивалентных  $p$ -связей (в простой кубической решетке) две связи становятся сильными (ковалентная связь), а четыре — слабыми (ван-дер-ваальсова связь), т.е. образуются цепочечные структуры, где у каждого атома только два ближайших соседа [22,23]. Действительно, структуры всех элементов группы VI состоят из спиральных цепочек или их модификаций в виде колец [1,4,5,25,26]. В Te и Se, имеющих цепочечные структуры, параметр решетки вдоль оси  $c$  в самом деле увеличивается втрое по сравнению с кубической „прафазой“ [22], а в ромбической структуре серы увеличение параметров решетки еще в несколько раз больше (структура состоит из колец  $S_8$ ) [25,26]. Поэтому электронные зоны серы, как в орторомбической, так и в других низкоразмерных полупроводниковых фазах [4] должны быть очень узкими [19], что может объяснить низкие значения подвижности дырок. Искаженные пайерлсовские структуры имеют пониженную плотность по сравнению с исходными и, как показали расчеты для этих материалов, под действием некоторого критического давления пайерлсовское искажение становится энергетически невыгодным, т.е. происходит металлизация вещества [23]. При переходе в металлическую фазу высокого давления с объемно-центрированной орторомбической (слоистой) структурой координация атомов серы увеличивается от двух до четырех, а в следующей фазе со структурой  $\beta$ -Po — до шести [4], что можно трактовать как снятие пайерлсовского искажения.

## Список литературы

- [1] H. Luo, S. Desgreniers, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. Phys. Rev. Lett. **67**, 2998 (1991).
- [2] Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев, Б.В. Виноградов. Письма в ЖЭТФ **22**, 340 (1978).
- [3] V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, H.-K. Mao, Yu.A. Timofeev. Nature **390**, 2662 (1997).
- [4] H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff. Phys. Rev. Lett. **71**, 2943 (1993).
- [5] M.I. Eremets, K. Amaya, K. Shimizu, T.C. Kobayashi. Rev. High Pressure Sci. Technol. **7**, 469 (1998).
- [6] R.J. Hemley, H.K. Mao. Encyclopaedia of applied physics **18**, 555 (1997).
- [7] F.P. Bundy, K.J. Dunn. Phys. Rev. B **22**, 3157 (1980).
- [8] В.В. Щенников, В.И. Осотов. ФТТ **37**, 448 (1995).
- [9] В.В. Щенников. ФТТ **42**, 626 (2000).
- [10] V.V. Shchennikov. Phys. Stat. Sol. (b) **223**, 561 (2001).
- [11] A.R. Goni, K. Syassen. Semiconductor and semimetals **54**, 247 (1998).
- [12] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. ФТП **17**, 958 (1983).
- [13] В.В. Щенников. ФММ **67**, 93 (1989).
- [14] В.В. Щенников, С.В. Овсянников. Письма в ЖЭТФ **74**, 546 (2001).
- [15] F.P. Bundy. Rev. Sci. Instruments **46**, 1318 (1975).
- [16] В.В. Щенников, В.А. Смирнов. Патент № 2050180.
- [17] V.V. Shchennikov, A.V. Bazhenov. Rev. High Pressure Sci. Technol. **6**, 657 (1997).
- [18] V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.A. Smironov. In: High pressure chemical engineering / Ed. by Ph. Rudolf von Rohr, Ch. Trepp. Elsevier, Amsterdam–Tokyo (1996). P. 667.
- [19] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–полупроводник. Наука, М. (1979). 344 с. [N.F. Mott. Metal–insulator transitions. Taylor and Francis Ltd, London (1974)].
- [20] М. Катлер. Жидкие полупроводники. Мир, М. (1980). 256 с. [M. Cutler. Liquid Semiconductors, Acad. Press (1977)].
- [21] В.В. Щенников. ФТТ **38**, 2680 (1996).
- [22] Б.А. Волков, О. Панкратов, С.В. Пахомов. ЖЭТФ **86**, 2293 (1984).
- [23] J.P. Gaspard, F. Marinelli, A. Pellegat. Europhys Lett. **3**, 1095 (1987).
- [24] Б.А. Волков, О. Панкратов, А.В. Сазонов. ЖЭТФ **85**, 1395 (1983).
- [25] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Наука, М. (1979). 280 с.
- [26] В.В. Соболев, А.М. Широков. Электронная структура халькогенов. Наука, М. (1988). 224 с.