

Термоэлектрические свойства тригональной и орторомбической модификаций теллурида цинка

С. В. Овсянников¹⁾, В. В. Щенников

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 мая 2004 г.

С помощью термоэлектрических измерений исследованы фазовые превращения при высоком давлении в ZnTe. Показано, что термоэдс S тригональной фазы киновари имеет полупроводниковый характер проводимости дырочного типа. Величина $S \approx +10$ мкВ/К и знак термоэдс в орторомбической фазе $Cmcm$ свидетельствует о металлической проводимости дырочного типа, как и у фаз высокого давления других халькогенидов II группы (HgSe, HgTe, CdTe), имеющих такую кристаллическую решетку. В переходной области между тригональной и орторомбической фазами обнаружена аномалия (резкий провал) на барической зависимости термоэдс, которая при уменьшении давления приводит к смене знака S . Высказано предположение о том, что эта особенность может быть связана с образованием промежуточной фазы со структурой NaCl, которая в других халькогенидах цинка и кадмия имеет электронный тип проводимости.

PACS: 05.70.Fh, 72.20.Pa, 81.40.Vw

Вследствие технологической и научной значимости полупроводниковых соединений II и VI групп исследования их электронной и кристаллической структуры остаются актуальными до настоящего времени [1–9]. Наибольший интерес вызывают полиморфные превращения под действием давления, при которых кристаллическая решетка и электронная структура резко изменяются, в том числе в большинстве материалов II–VI происходят превращения типа “полупроводник–металл” [5, 6, 10–25].

Развитие эффективных методов изучения кристаллической решетки при высоком давлении с помощью методик рентгеновской абсорбционной спектроскопии [12, 13], энергодисперсионной рентгеновской дифракции, угловой дифракции синхротронного излучения с использованием двумерных детекторов *Image-plate* [4, 6] и др., а также совершенствование расчетов электронной структуры и полной энергии решетки [1–3] позволили существенно уточнить типы структур, реализующихся при сжатии халькогенидов ртути HgX, кадмия CdX и цинка ZnX (X–Te, Se, S, O) [4, 6]. Оказалось, что роль ранее игнорируемых d -состояний весьма существенна в определении структурных и электронных свойств соединений II–VI. Поэтому в современных расчетах [1–3] учитываются $3d$ -орбитали Zn и $4d$ -орбитали Te, что чрезвычайно увеличивает число волновых функций базиса и усложняет вычисления [1–3].

Исследование термоэлектрических свойств различных структурных модификаций соединений II–VI при сверхвысоком давлении [18–21, 25, 26] позволили, в свою очередь, уточнить их электронную структуру, существенно дополнив часто противоречащие друг другу данные оптического поглощения [5, 24] и электросопротивления [11, 24]. В частности, с помощью термоэдс [26, 27] удалось выявить среди “металлических” фаз высокого давления как те, у которых концентрация носителей (дырок) действительно соответствует металлической проводимости, так и явно полупроводниковые фазы, в которых, несмотря на положительный температурный коэффициент сопротивления, сохраняется значительная оптическая щель $E_g > 1$ эВ [5, 24]. Теллурид цинка ZnTe оказался наименее изученным среди других халькогенидов II группы, поскольку его термоэлектрические свойства при высоком давлении до 20 ГПа не исследовались. В интервале давлений до 20 ГПа в ZnTe реализуются три структурных модификации: до 8.9–9.5 ГПа – кубическая (сфалерит $F\bar{4}3m$), выше 8.9–9.5 ГПа – тригональная (киноварь $R\bar{3}121$), и выше 11.5–13 ГПа – орторомбическая ($Cmcm$) [1–10, 12–15]. Структура киновари, однако, в ZnTe совершенно иная, чем у халькогенидов ртути, где она состоит из изолированных спиральных цепочек [4, 6, 14]; в ZnTe она сохраняет координационное число $z = 4$, как и исходная кубическая фаза [14]. Последовательность трансформации кристаллической решетки при сжатии отличает ZnTe от других халькогенидов цинка ZnSe и ZnS, в которых между кубической $F\bar{4}3m$ и ортором-

¹⁾e-mail: sergey_v_o@imp.uran.ru

бической *Стст* фазами устойчивой является фаза со структурой каменной соли *Fm3m* [4–6, 15]. Недавно по измерениям рамановского рассеяния в *ZnTe* была обнаружена неизвестная промежуточная фаза в области давлений 12.2–13.7 ГПа [7], которая не наблюдается в структурных экспериментах [4, 6]. Последнее, по мнению авторов [7], связано с тем, что область стабильности этой фазы меньше дискретности изменения давления (~ 0.5 –1 ГПа) [4, 6], а также с различием исходных образцов: поликристаллов или порошков – в дифракционных экспериментах [4, 6], и монокристаллов – в оптических [7]. Наблюдению промежуточной фазы дифракционным методом также препятствует присутствие смеси фаз в области переходов – исходной кубической и тригональной фаз в диапазоне 9.5–11 ГПа [14] и тригональной и орторомбической фаз в диапазоне 11.5–15.7 ГПа [8], 12–13.7 ГПа [7].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы, во-первых, исследовать фазовые превращения в *ZnTe* методом измерения термоэдс, который показал высокую эффективность при аналогичном изучении других соединений II–VI групп [18–21, 25–27], а во-вторых, определить знак и величину термоэдс *ZnTe* в тригональной и орторомбической фазах высокого давления. В отличие от других эффектов, термоэдс является чувствительной к изменениям знака доминирующих носителей заряда, которые часто происходят при фазовых превращениях [18, 19, 25–30].

Измерения электросопротивления R и термоэдс S образцов *ZnTe* при высоком давлении до 20 ГПа выполнялись в камере из синтетических алмазов, обладающих высокой электропроводностью [18, 19, 25–30]. Для измерений были взяты нелегированные монокристаллы *ZnTe* красного цвета. Образцы размерами $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм закладывались в отверстие диаметром 0.25 мм в сжимаемой прокладке из литографского камня. Алмазные наковальни использовались в качестве электровыводов, при этом с помощью измерений эталона (свинца марки "ОСЧ", термоэдс которого близка к нулю, $S \approx -1.27$ мкВ/К [27–31]) учитывалась вносимая в термоэдс погрешность. Для создания градиента температур одну из наковален нагревали. Измерения термоэдс проводились двумя методами: при фиксированном давлении из зависимости термоэлектрического сигнала от разности температур, и при непрерывной вариации давления и заданной разности температур. Использовалась автоматизированная установка, позволяющая одновременно регистрировать все параметры эксперимента: давление (усилие), смещение наковален (сжатие прокладки с образцом), разность температур, электри-

ческий сигнал от образца и т.д. [27–31]. Давление определялось с точностью 10% из градуировочной зависимости, построенной по известным фазовым переходам в реперных веществах: *CdTe*, *ZnSe*, *ZnS* и др. [10, 18, 19]; погрешности определения сопротивления и термоэдс не превышали 5 и 20%, соответственно. Для сравнения с *ZnTe* проводились измерения термоэдс у фаз высокого давления *ZnS* и *ZnSe*; полученные данные соответствуют опубликованным [18].

Зависимость электросопротивления *ZnTe* от давления $R(P)$ (рис.1) хорошо согласуется с данными

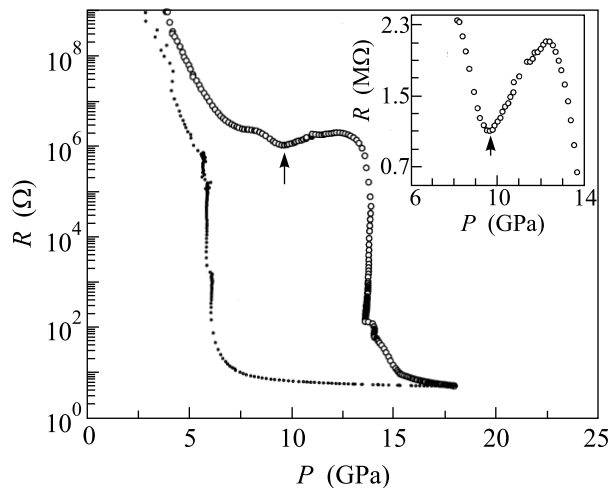


Рис.1. Зависимость электросопротивления R от давления P для монокристалла *ZnTe* при $T = 295$ К. Мелкими символами приведена зависимость, полученная при уменьшении давления. На вставке в линейном масштабе показан участок зависимости $R(P)$, соответствующий фазовому переходу сфалерит–киноварь (отмечен стрелкой)

других авторов, несмотря на то, что существенно различались условия экспериментов – тип камер высокого давления, геометрия образца, передающая среда и метод определения давления [10–11, 16]. Крутой спад $R(P)$ в области 3–5 ГПа, который наблюдался также в работе [10], связан с образованием точечных дефектов [13]. На зависимости $R(P)$ есть локальный минимум вблизи 9 ГПа, после которого начинается рост сопротивления, а выше, ~ 13 ГПа, R падает на ~ 6 порядков (рис.1). Согласно данным рентгеноструктурных исследований [4–6, 10, 12, 13], первая аномалия сопротивления связана со структурным переходом в тригональную фазу киновари, а вторая – со следующим переходом в орторомбическую фазу *Стст*. Измерения термоэдс S проводились в интервале давлений, где электросопротивление образцов было менее 10^6 Ом, то есть в области стабильнос-

ти тригональной и орторомбической фаз (см. рис.1). На зависимости $S(P)$ фазовый переход из тригональной в орторомбическую фазу заметен по резкому падению величины термоэдс в ~ 40 – 50 раз (рис.2). Данные термоэдс указывают на дырочный тип про-

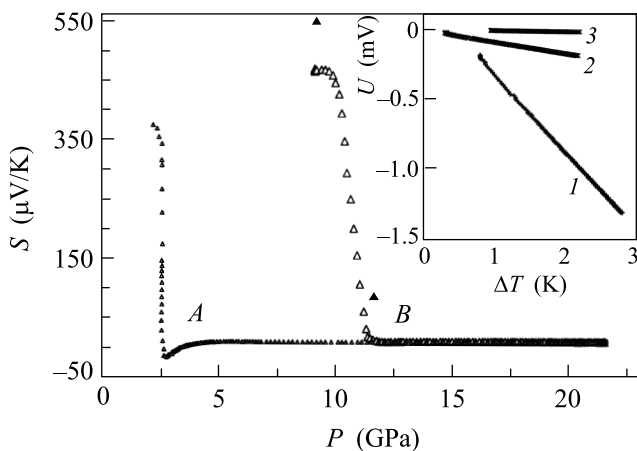


Рис.2. Зависимость термоэдс S монокристалла ZnTe от давления P при $T = 295$ К повышения и снижения давления (показаны пунктиром). Темные символы соответствуют определению S при изменении разности температур, светлые – при постоянной разности температур. На вставке – зависимости термоэлектрического сигнала от разности температур, из которых определены значения термоэдс, снятые при фиксированном давлении, ГПа: 1 – 9.2, 2 – 11.7, 3 – 20.5

водимости как в тригональной фазе киновари, так и в орторомбической фазе ZnTe (рис.2). Значительная величина $S \approx 400$ мкВ/К свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости в тригональной фазе, полупроводниковая щель в которой, полученная из данных оптического поглощения, составляет $E_g = 2.5$ эВ при 9.5 ГПа и слабо убывает с давлением P [17]. В орторомбической решетке – S имеет типичные для металлов низкие значения ~ 10 мкВ/К, что согласуется с найденным из расчетов [2, 3] перекрытием ~ 1 эВ зоны проводимости и валентной, а также с высокой концентрацией носителей заряда $1.5 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$, оцененной из оптического отражения [5]. Близкие положительные значения S в ZnTe при давлении около 20 ГПа были получены в работе [32], но в ней отсутствуют данные ниже 20 ГПа, подтверждающие первое и второе фазовые превращения в образце. Термоэдс металлической фазы высокого давления ZnTe имеет такую же величину и знак, как и у металлических фаз высокого давления CdTe, HgTe, HgSe [18, 20] с орторомбической структурой $Cmcm$ [4–6, 15], тогда как значения термоэдс у “металлических” фаз высокого давления ZnS и ZnSe со

структурой каменной соли значительно выше и имеют противоположный знак [18].

В области перехода от полупроводниковой к металлической фазе наблюдается провал на зависимости $S(P)$ (рис.2, 3). Эта особенность воспроизводилась на всех исследованных образцах при нескольких циклах изменения давления, причем при снижении P она проявлялась гораздо сильнее, так что даже менялся знак термоэдс (рис.3), что позволяет предпо-

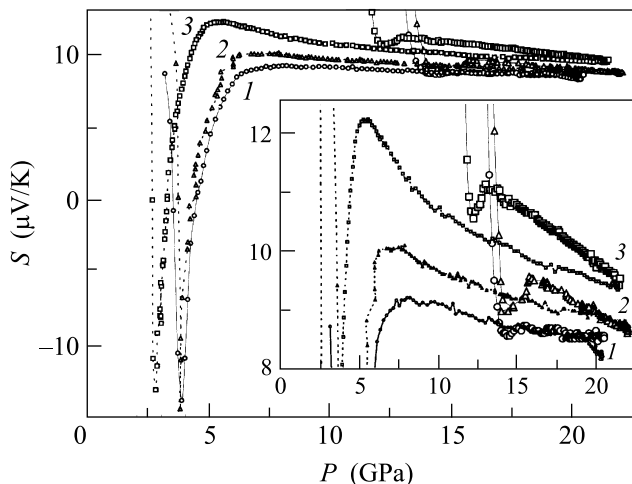


Рис.3. “Провалы” на барических зависимостях термоэдс S ZnTe при $T = 295$ К, полученные при последовательных циклах уменьшения давления P (1, 2, 3, участок кривой A на рис.2). На вставке – то же в области перехода из тригональной в орторомбическую фазу при последовательных циклах увеличения P (1, 2, 3, участок кривой B на рис.2)

ложить появление носителей заряда противоположного знака – электронов. Это сразу объясняет отсутствие каких-либо аномалий в поведении электропроводности $\sigma = 1/\rho$ [10, 11], где, в отличие от термоэдс ($S = (\sigma_n/\sigma)S_n + (\sigma_p/\sigma)S_p$), парциальные вклады электронов σ_n и дырок σ_p имеют одинаковые знаки ($\sigma = \sigma_n + \sigma_p$) [33]. Изменение знака термоэдс показывает, что электронный вклад доминирует при уменьшении давления (рис.3).

Отрицательный вклад в термоэдс естественно связать с промежуточной фазой высокого давления, наблюдавшейся в экспериментах с рамановским рассеянием света [7]. В халькогенидах ртути и кадмия HgTe, HgSe, CdTe, а также в ZnSe (при уменьшении давления) между структурой киновари и орторомбической фазой $Cmcm$ реализуется решетка каменной соли $Fm3m$ [4, 6, 15]. В ZnTe структура каменной соли наблюдалась ранее только при повышенных температурах [9]. Появление отрицательного вклада в

термоэдс в области фазового перехода (рис.3) является аргументом в пользу возможной стабильности промежуточной фазы с решеткой каменной соли, в которой другие халькогениды цинка (а также и халькогениды кадмия) имеют именно отрицательные значения термоэдс [18, 27]. Судя по поведению термоэдс (рис.3), искать эту фазу целесообразно при уменьшении давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 04-02-16178 и INTAS (Ref. # 03-55-629).

1. R. Franco, P. Mori-Sanchez, J. Mi Recio, and R. Pandey, *Phys. Rev.* **B68**, 195208 (2003).
2. G.-D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev.* **B53**, R7622 (1996).
3. M. Cote, O. Zakharov, A. Rubio, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B55**, 13025 (1997).
4. R. J. Nelmes and M. I. McMahon, *Semiconductors and Semimetals* **54**, 145 (1998).
5. A. R. Goni and K. Syassen, *Semiconductors and Semimetals* **54**, 247 (1998).
6. A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs, *Rev. of Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
7. J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and K. Syassen, *J. Phys.: Condensed Matter* **14**, 739 (2002).
8. R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright, and D. R. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1805 (1994).
9. O. Shimomura, W. Utsumi, T. Urakawa et al., *Rev. of high press, sci. & tech.* **6**, 207 (1997).
10. A. Ohtani, M. Motobayashi, and A. Onodera, *Phys. Lett.* **A75**, 435 (1980).
11. G. A. Samara and H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 457 (1962).
12. A. San Miguel, A. Polian, J. P. Itie et al., *High Pressure Research* **10**, 412 (1992).
13. A. San Miguel, A. Polian, M. Ganthier, and J. P. Itie, *Phys. Rev.* **B48**, 8683 (1993).
14. A. San Miguel, A. Polian, and J. P. Itie, *J. Phys. Chem. Sol.* **56**, 555 (1995).
15. E. Yu. Tonkov, *Compounds and alloys under high pressure*, Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, 1998, Amsterdam.
16. S. Endo, A. Yoneda, M. Ishikawa et al., *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 138 (1982).
17. K. Strossner, S. Ves, C. K. Kim, and M. Cardona, *Solid State Comm.* **61**, 275 (1987).
18. В. В. Щенников, *Расплавы* **2**, 33 (1988).
19. И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТТ* **27**, 439 (1985).
20. И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТП* **19**, 439 (1985).
21. В. В. Щенников, *ФТТ* **35**, 783 (1993).
22. Н. Г. Глузман, В. В. Щенников, *ФТТ* **21**, 3192 (1979).
23. В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТТ* **23**, 3091 (1981).
24. В. Пол, Д. Варшауэр, *Твердые тела под высоким давлением*, М.: Мир, 1966.
25. И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТП* **17**, 958 (1983).
26. V. V. Shchennikov, *Defect and Diffusion Forum* **208–209**, 275 (2002).
27. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, *Physica* **B344**, 190 (2004).
28. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 546 (2001).
29. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 93 (2003).
30. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, Y. S. Ponomov et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1151 (2004).
31. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, А. Ю. Деревсков, *ФТТ* **44**, 1762 (2002).
32. О. А. Игнатченко, А. Н. Бабушкин, *ФТТ* **36**, 3596 (1994).
33. К. Зеегер, *Физика полупроводников*, М.: Мир, 1977 [К. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Wien-N.Y., 1973].