

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ В ОБЛАСТИ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ. (ОБЗОР)

Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: mollaev@datacom.ru

Статья поступила в редакцию 5 августа 2003 года

На монокристаллических образцах бинарных и тройных полупроводниковых соединений (n - и p -InAs, n -CdAs₂, p -CdTe и CdSnAs₂) исследованы эффект Холла и удельное электросопротивление при гидростатическом давлении до 10 GPa в диапазоне комнатных температур в области фазового превращения. Из анализа экспериментальных результатов сделан вывод о независимости положения фазового перехода и характеристических параметров и точек фазового превращения от концентрации, типа носителей, лигатуры и кристаллографической ориентации образцов. Согласно модели гетерофазная структура—эффективная среда рассчитана динамика изменения фазового состава с повышением давления.

Введение

В последние годы вновь возрос интерес к изучению фазовых переходов при высоких давлениях, что связано с расширением экспериментальных возможностей техники высоких давлений и компьютеризацией эксперимента, позволяющих проводить исследования фазовых превращений на более высоком качественном уровне.

С целью определения влияния концентрации, типа носителей, лигатуры и кристаллографической ориентации образцов на положение характеристических точек и параметров фазового перехода на монокристаллических образцах InAs, CdAs₂, ZnAs₂, CdTe и CdSnAs₂ при гидростатических давлениях $P \leq 10$ GPa были измерены удельное электросопротивление $\rho(P)$ и эффект Холла $R_H(P)$ при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Измерения проводили в области комнатных температур в аппаратах высокого давления типа «Тороид» при гидростатических давлениях до 9 GPa

[1] и в магнитных полях до 5 кОе. Более подробно методика измерений описана в работах [2,3].

Арсенид индия относится к полупроводникам типа A_3B_5 , электрические свойства которого изотропны и довольно хорошо изучены. Однако имеющиеся данные по исследованию InAs при высоких давлениях в области фазового превращения скудны и противоречивы [4–6]. Нами были изучены образцы n -InAs ($n = 10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), p -InAs(Mn), p -InAs(Mn,Cr) и p -InAs(Zn) ($p = 3.5 \cdot 10^{16} - 1.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). На всех образцах были одновременно измерены удельное электросопротивление и эффект Холла при гидростатических давлениях до 9 GPa. На барических зависимостях удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ образцов n - и p -типа наблюдался структурный, обратимый фазовый переход при $P = 6.9 \text{ GPa}$ в условиях подъема давления и при $P = 4.2 \text{ GPa}$ – в условиях сброса давления (рис. 1, *a* и *б*). Согласно рентгеноструктурным исследованиям под давлением [7,8] в арсениде индия происходит структурный фазовый переход цинковая обманка–натрий хлор. Фаза высокого давления NaCl имеет кубическую структуру с параметрами $a = 0.5514 \text{ nm}$, $z = 4$, пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

Экспериментальные результаты (рис. 1) показывают, что в фазе высокого давления величина электропроводности арсенида индия значительно выше теоретически вычисленных значений минимальной металлической проводимости, рассчитанной по формуле (2.55) [9] (для арсенида индия

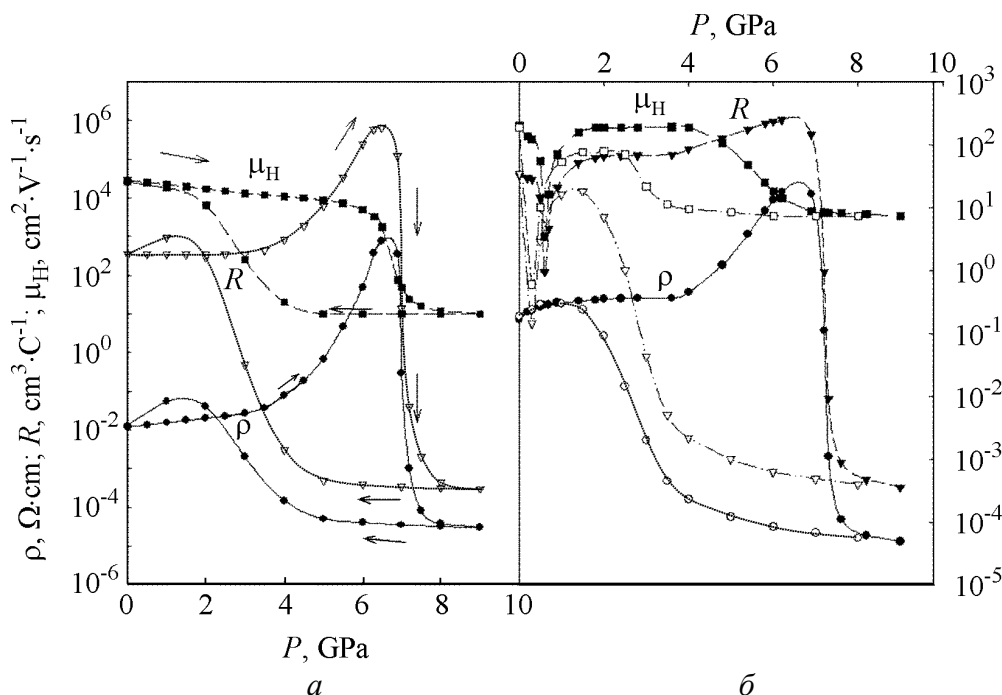


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления, коэффициента Холла и холловской подвижности при комнатной температуре от гидростатического давления для образцов n -InAs ($n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (*a*) и p -InAs ($p = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (*б*) при компрессии и декомпрессии

$\sigma = 110\text{--}230 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Это позволяет с достаточной степенью уверенности утверждать, что имеет место металлическая проводимость, т.е. наблюдается переход полупроводник–металл, о чем также свидетельствуют значения подвижностей и концентраций носителей заряда арсенида индия (таблицы 1 в [3,10]).

Согласно представлениям, изложенным в работах [11–17], рассмотрена динамика фазового перехода образца, находящегося в однородном внешнем поле, при условии, что не происходит релаксация внутренних напряжений. Из [11–17] следует, что по мере отклонения от точки термодинамического равновесия Φ_0 (P_0 – по давлению) на некоторую минимальную величину ($P_b - P_0$) при $P > P_b$ в недрах исходной фазы I образца появляются зародыши новой фазы. Фазовый переход заканчивается в точке P_e , где $C_1 = 0$ и $C_2 = 1$. Здесь и ниже P_b и P_e – точки, соответствующие началу и концу фазового перехода; $C_1 = V_1/(V_1 + V_2)$, $C_2 = V_2/(V_1 + V_2)$ – относительные объемы фаз, $C_1 + C_2 = 1$. Таким образом, в интервале $P_e - P_b$ при фиксированном давлении P предельная степень изобарического превращения достигается быстро и остается неизменной при сколь угодно длительной выдержке. Исходя из вышеизложенного, при обратном переходе $2 \rightarrow 1$ (при сбросе давления) ситуация аналогична, и можно выделить характерные точки P'_0 , P'_b , P'_e , соответствующие точкам P_0 , P_b , P_e при переходе $1 \rightarrow 2$. При фиксированном возмущающем воздействии величина $C_2 = 1 - C_1$ в прямом направлении ($1 \rightarrow 2$) меньше, чем в обратном ($2 \rightarrow 1$), и соответственно в области фазового превращения будет иметь место гистерезис всех свойств твердого тела, зависящий от соотношения объемных долей фаз.

Таким образом, все свойства твердого тела, зависящие от соотношения C_1 и C_2 , в области фазового перехода характеризуются гистерезисом, так как при любом фиксированном давлении C_2 в прямом направлении ($1 \rightarrow 2$) меньше, чем в обратном ($2 \rightarrow 1$).

На основании теоретических данных и собственных экспериментальных результатов, опираясь на характерные точки прямого P_b , P_e и обратного P'_b , P'_e фазовых превращений в изотермических условиях, можно определить некоторые параметры, характеризующие обратимый фазовый переход:

– точку фазового равновесия в прямом P_0 и обратном P'_0 направлениях

$$P_0 = P'_0 = 0.5(P_b + P'_b) = 0.5(P_e + P'_e); \quad (1)$$

– точку метастабильного равновесия фаз в этих направлениях

$$P_{0m} = 0.5(P_e + P_b), \quad (2)$$

$$P'_{0m} = 0.5(P'_e + P'_b); \quad (3)$$

– гистерезис термодинамический, обусловленный внутренними напряжениями, возникающими при образовании включений новой фазы и, как следствие этого – необходимость затраты работы для образования таких включений

$$P_{h,t} = P_b - P'_e \approx P_e - P'_b \approx P_{0m} - P'_{0m}; \quad (4)$$

– гистерезис флуктуационный соответственно в прямом и обратном направлениях, обусловленный неоднородным распределением давления, температуры и дефектов по объему образца

$$P_{h,f} = P_e - P_b, \quad (5)$$

$$P'_{h,f} = P'_b - P'_e. \quad (6)$$

Из таблиц 2 [3,9] видно, что, положение характеристических точек и параметров фазового превращения, рассчитанных по формулам (1)–(6) для n -InAs и p -InAs, не зависит от концентрации, типа носителей и примесей.

Диарсенид кадмия – один из наименее исследованных полупроводников типа A_2B_5 кристаллической тетрагональной модификации, особенности структуры которого определяют значительную анизотропию электрических свойств [17]. Имеющиеся в литературе сведения об изучении фазовых переходов при высоком давлении [4–6] также скудны и противоречивы. Эксперименты проводились на поликристаллических образцах при квазигидростатическом давлении. Представляло интерес исследование монокристаллических образцов арсенида индия и диарсенида кадмия с учетом анизотропии электрических свойств при гидростатическом давлении и при проведении сравнительного анализа полученных результатов. Образцы n -CdAs₂ были ориентированы по кристаллографическим направлениям [100] и [001] и имели соответственно параметры: $n = 3\text{--}4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $n = 1.1\text{--}1.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

С ростом давления удельное сопротивление и коэффициент Холла для образцов n -CdAs₂, вырезанных по направлению [100], падают и на кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ наблюдаются аномалии в виде двух максимумов при $P = 3 \text{ ГПа}$ и $P = 5.5 \text{ ГПа}$.

Барические зависимости $\rho(P)$ для образцов, ориентированных по направлению [001], носят более сложный характер. С увеличением давления удельное электросопротивление растет. На кривых $\rho(P)$ выявлено три максимума: $P = 1.8; 3$ и 5.5 ГПа . Максимумы при 1.8 и 3 ГПа , вероятно, связаны с глубокими донорными уровнями в CdAs₂, расположенными на расстоянии $\varepsilon_{2c} = 0.26 \text{ eV}$ и $\varepsilon_{3c} = 0.42 \text{ eV}$ от дна зоны проводимости. Максимум при $P = 5.5 \text{ ГПа}$ идентифицирован как структурный фазовый переход при подъеме давления. В CdAs₂ наблюдается фазовый переход ($P = 3.6 \text{ ГПа}$) при сбросе давления.

По результатам исследования эффекта Холла и удельного электросопротивления в области фазового перехода мы предположили, что в n -CdAs₂ наблюдается фазовый переход полупроводник–полупроводник [3] (табл. 1). (Из-за отсутствия рентгеноструктурных исследований под давлением более конкретно о структурном фазовом переходе мы не можем сказать).

Определив по экспериментальным кривым $\rho(P)$ и $R_H(P)$ рис. 2 начало P_b и конец P_e фазового превращения при подъеме давления и P'_b и P'_e при его сбросе,

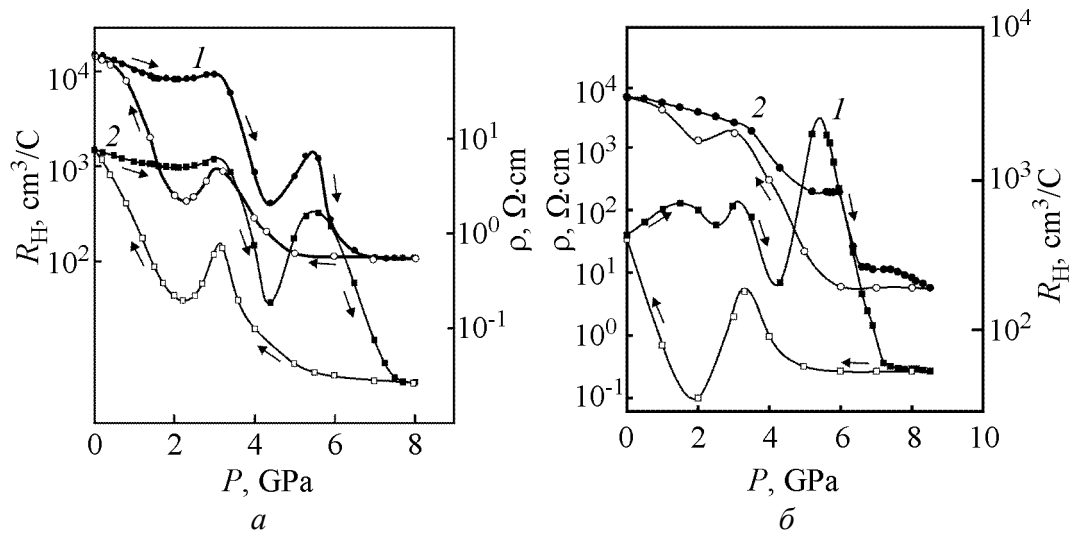


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления и коэффициента Холла от давления для образцов *n*-CdAs₂, вырезанных в направлениях [001] (а) и [100] (б)

по формулам (1)–(6) рассчитали характеристические точки и параметры фазового перехода, которые приведены в табл. 2 [3], из которой видно, что значения P_0 , P'_0 , P_{0m} , P'_{0m} , P_{ht} , P'_{ht} , P_{hf} , P'_{hf} не зависят от концентрации носителей и кристаллографической ориентации образцов.

Поведение CdTe в области фазового перехода в течение 30 лет вызывает большой интерес. Согласно литературным данным, при $P = 2.8\text{--}3.9$ GPa обнаружен фазовый переход цинковая обманка–натрий хлор, а в области давлений $P = 9\text{--}12$ GPa – натрий хлор–белое олово. Однако, как показано в работах [19,20], поведение удельного электросопротивления CdTe в диапазоне давлений $P \leq 4$ GPa имеет более сложный характер.

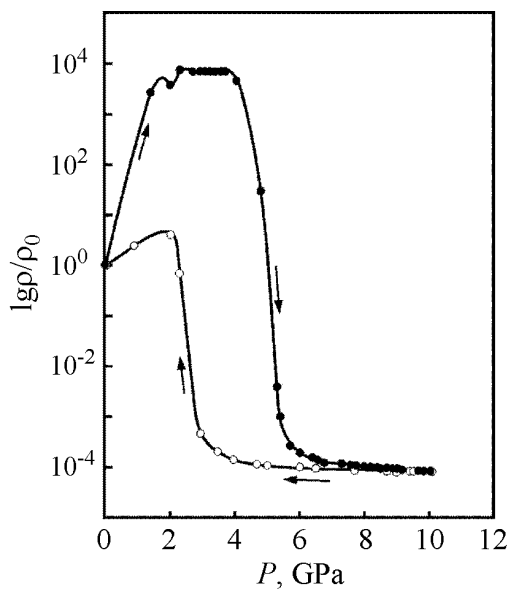


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления *p*-CdTe от давления

На кривых $\rho(P)$ в области давлений $P = 0\text{--}4$ GPa наблюдались два четких максимума при $P = 1.8$ и 3.2 GPa (рис. 3). Согласно [19,20] при этих давлениях имеют место переходы I – цинковая обманка–киноварь и II – кинноварь–натрий хлор. При сбросе давления на кривых $\rho(P)$ зафиксирован только один фазовый переход при $P = 2$ GPa. По методике, изложенной выше, были определены характеристические точки и параметры фазового превращения $P_0 = P'_0 = 3.1$ GPa, $P_{0m} = 3.55$ GPa, $P'_{0m} = 2.65$ GPa, $P_{ht} = 0.9$ GPa, $P_{hf} = 2.9$ GPa, $P'_{hf} = 0.9$ GPa.

На монокристаллических образцах CdSnAs_2 измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa. Нами были исследованы образцы двух типов: легированные медью ($n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) и специально не легированные ($n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

На барических зависимостях удельного сопротивления диарсенида кадмия–олова при подъеме давления можно выделить 3 области. В легированных примесью меди кристаллах CdSnAs_2 ($n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 4,а) первая область характеризуется ростом удельного электросопротивления почти на порядок до давления $P \leq 1.5$ GPa, что связано с убыванием концентрации носителей в зоне проводимости. В диапазоне давлений $P = 1.5\text{--}4$ GPa на барических зависимостях $\rho(P)$ наблюдается насыщение, что свидетельствует о вымораживании электронов зоны проводимости в акцепторную зону. Согласно выражению $\varepsilon_a = \varepsilon_a^0 + \beta P$ (где $\varepsilon_a^0 = 30 \text{ meV}$ – энергия акцепторного уровня, $\beta = 120 \text{ meV/GPa}$ – барический коэффициент ширины запрещенной зоны) с ростом давления дно зоны проводимости удаляется от акцепторной зоны со скоростью, равной барическому коэффициенту ширины запрещенной зоны. Это происходит, так как концентрация акцепторных центров больше концентрации электронов зоны проводимости и проводимость определяется в основном вкладом дырок акцепторной зоны. Следует отметить, что дырочная проводимость малочувствительна к воздействию давления. Коэффициент Холла возрастает по абсолютной величине и проходит через максимум. Отсутствие инверсии знака коэффициента Холла объясняется тем,

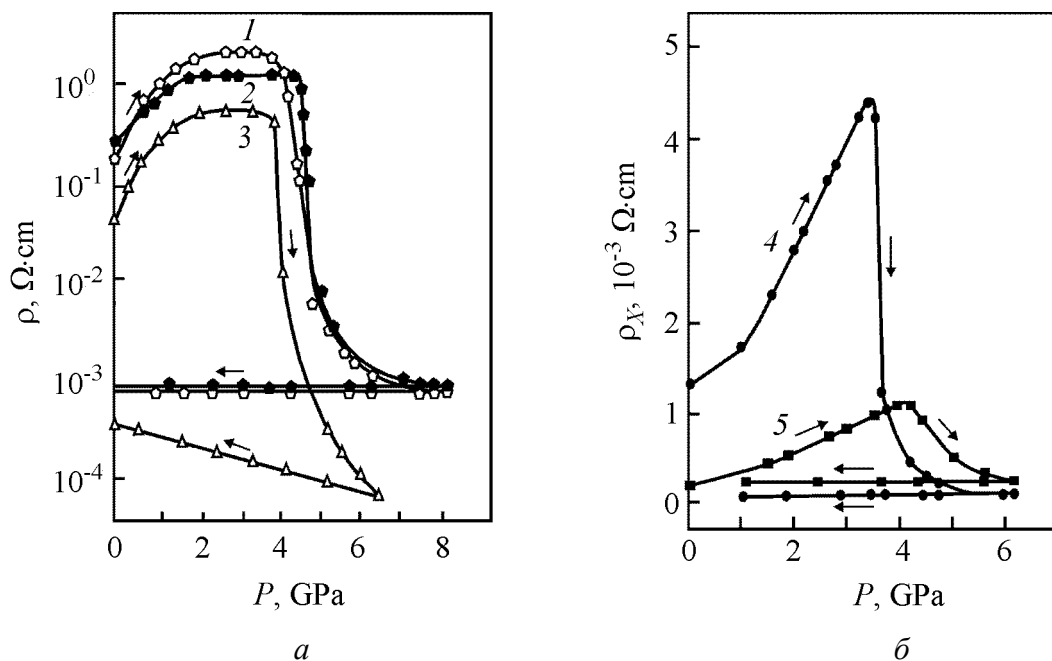


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления $\text{CdSnAs}_2(\text{Cu})$ (а, кривые 1–3) и CdSnAs_2 (б, кривые 4, 5) от давления. (Параметры образцов приведены в табл. 1 [25], номера образцов соответствуют номерам кривых)

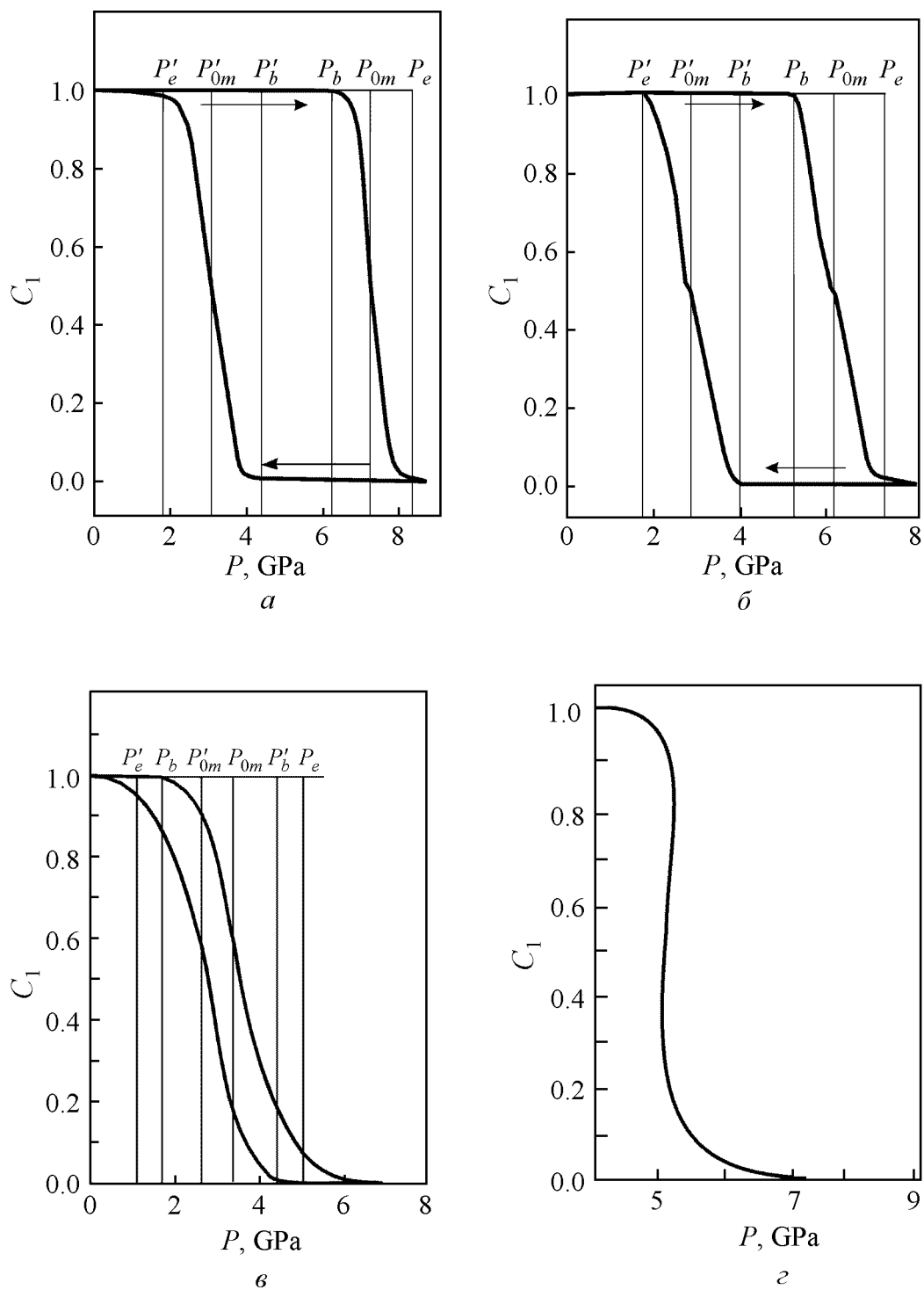


Рис. 5. Зависимость объемной доли фазы C_1 от давления в области фазового превращения n -InAs (*a*), n -CdAs₂ (*б*), p -CdTe (*в*) и CdSnAs₂ (*г*)

что отношение подвижностей $b = \mu_e / \mu_a \gg 1$, где μ_e – подвижность электронов зоны проводимости, μ_a – подвижность дырок акцепторной зоны. Известно, что электронный вклад в коэффициент Холла ($R_H \sim b^2$) существенно, чем в электропроводность ($\sigma \sim b$).

В специально не легированных кристаллах CdSnAs_2 ($n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 4,б) в первой области удельное сопротивление растет слабо до $P \leq 1$ ГПа из-за уменьшения подвижности носителей с ростом давления. В диапазоне давлений $P = 1\text{--}4$ ГПа зависимость $\rho(P)$ резко усиливается, что значительно превышает эффект, обусловленный убыванием подвижности. Этот факт свидетельствует о существовании квазилокальных уровней дефектов в глубине зоны проводимости. Во всех исследованных образцах при давлении $P \approx 4.2$ ГПа имеет место скачкообразное убывание удельного электросопротивления, т.е. наблюдается структурный фазовый переход (рис. 4). После сброса давления $\rho(P)$ меняется слабо, т.е. имеет место необратимый фазовый переход. Рентгеноструктурные исследования показали, что наблюдаются, по крайней мере, 6 рефлексов. Таким образом, мы имеем необратимый фазовый переход, сопровождающийся разложением вещества.

Согласно модели гетерофазная структура–эффективная среда [15,16,21] рассчитана барическая зависимость относительного объема исходной фазы I $C_1 = V_1/V$ от давления, где $V = V_1 + V_2$, V_1 – объем исходной фазы I, V_2 – объем образующейся фазы II для образцов $n\text{-InAs}$, $p\text{-InAs}$, $n\text{-CdAs}_2$, $p\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSnAs}_2$ (рис. 5).

Заключение

На монокристаллических образцах n - и $p\text{-InAs}$, $n\text{-CdAs}_2$ (ориентированных по кристаллографическим направлениям [001] и [100]), $p\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSnAs}_2$ обнаружены и исследованы структурные фазовые переходы, рассчитаны характеристические точки и параметры фазового превращения, на основе модели гетерофазная структура–эффективная среда определена динамика изменения фазового состава с ростом давления. Сравнительный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что положение фазового перехода при подъеме и сбросе давления, характеристических точек и параметров фазового превращения на шкале высоких давлений не зависит от концентрации, типа носителей, вводимых примесей и кристаллографической ориентации образцов, а определяется только кристаллической структурой образца. Основные положения обзора опубликованы в статьях [2,3,9,15,17,22–28].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 02–02–17888 и № 03–02–17677.

1. *L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov*, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1991).
2. *А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин*, Неорганические материалы **37**, 405 (2001).
3. *А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габиров, С.Ф. Маренкин*, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
4. *S. Minomura, H.G. Drickamer*, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 451 (1962).
5. *G.D. Pitt, M.K.R. Vyas*, J. Phys. **C6**, 274 (1973).
6. *В.В. Шепило, Е.М. Плышевский, И.М. Бельский*, в кн.: Экспериментальная техника высоких давлений, Наука, Москва (1973), с. 66.
7. *H.R. Potts, G.L. Pearson*, J. Appl. Phys. **37**, 2098 (1966).
8. *J. Jamieson*, Science **139**, 845 (1963).
9. *А.Ю. Моллаев, И.К. Камилов, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габиров*, ФТВД **12**, № 4, 25 (2002).
10. *Н. Мотт, Э. Дэвис*, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, Мир, Москва (1982).
11. *А.Л. Ройтбурд*, УФН **113**, 69 (1974).
12. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **25**, 33 (1983).
13. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **26**, 2025 (1984).
14. *В.Н. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсанов*, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
15. *М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева*, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).
16. *М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов*, СФХТ **5**, 73 (1992).
17. *А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайпулаева*, ФТВД **4**, № 3–4, 66 (1994).
18. *С.Ф. Маренкин, В.А. Морозова*, Неорганические материалы **35**, 1190 (1999).
19. *M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, D.R. Allan*, Phys. Rev. **B48**, 16246 (1993).
20. *D. Martínez-García, Y.Le Godec, M. Mézouar, G. Syfosse, J.P. Itié, J.M. Besson*, Phys. Status Solidi **B211**, 461 (1999).
21. *В.В. Щенников*, ФММ **67**, 93 (1989).
22. *I.K. Kamilov, M.I. Daunov, A.B. Magomedov, A.Yu. Mollaev, S.M. Salikhov, L.A. Saypulaeva*, High Pressure Research **10**, 432 (1992).
23. *A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, M.I. Daunov, I.K. Kamilov, A.B. Magomedov, S.M. Salikhov, L.A. Saypulaeva*, ФТВД **3**, № 2, 65 (1993).
24. *М.И. Даунов, А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габиров, В.А. Елизаров*, Изв. вузов. Физика №12, 128 (1996). Деп. в ВИНТИ 20.06.96, № 2038-В96.
25. *A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin*, High Pressure Research **22**, 181 (2002).
26. *А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габиров, С.Ф. Маренкин, А.Ю. Вольфович*, Неорганические материалы **38**, 263 (2002).
27. *А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Ю.М. Иванов*, ФТВД **13**, № 1, 43 (2003).
28. *А.Ю. Моллаев, М.И. Даунов, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева*, ФТВД **13**, № 1, 29 (2003).

A.Yu. Mollaev

ELECTRONIC TRANSPORT PHENOMENA IN BINARY AND TERNARY SEMICONDUCTORS IN A RANGE OF THE POLYMORPHOUS TRANSFORMATION AT HIGH PRESSURE. (REVIEW)

The Hall effect and the specific resistance are investigated at the hydrostatic pressure up to 10 GPa and room temperature in a range of phase transition, in monocrystal samples of binary and ternary semiconductive compounds (*n*- and *p*-InAs, *n*-CdAs₂, *p*-CdTe and CdSnAs₂). From the analysis of experimental results it is concluded that position of phase transition does not depend upon carrier concentration, carrier type, impurity and crystallographic orientation of samples. According to the heterophase structure-effective medium model the change in dynamics of phase composition with pressure increase is calculated.

Fig. 1. Dependence of specific resistance, Hall coefficient and Hall mobility at room temperature on the hydrostatic pressure for samples of *n*-InAs ($n = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (*a*) and *p*-InAs ($p = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (*b*) at compression and decompression

Fig. 2. Dependence of specific resistance and Hall coefficient on pressure for samples of *n*-CdAs₂, cut in [001] (*a*) and [100] (*b*) direction

Fig. 3. Dependence of the specific resistance of *p*-CdTe on pressure

Fig. 4. Dependence of specific resistance of CdSnAs₂<Cu> (*a*, curves 1–3) and CdSnAs₂ (*b*, curves 4, 5) on pressure. (Sample parameters are in Table 1 [25], numbers of samples correspond to numbers of curves)

Fig. 5. Dependence of volume part of the phase *C*₁ on pressure in a range of phase transition for *n*-InAs (*a*), *n*-CdAs₂ (*b*), *p*-CdTe (*c*) and CdSnAs₂ (*d*)