文章编号：1000-5773(2008)01-0039-04

CdSe 在高压下的电学性质及相变*

贺春元[1,2]，高春晓[2]，李 明[2]，郝爱民[2]，黄晓伟[2]，于翠铃[2]，张冬梅[2]，王 月[2]，邹广田[2]

(1. 河南理工大学物理化学系，河南焦作 454000；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用在金刚石压砧上集成的微电路，原位测量了 CdSe 多晶粉末在温度为 300～450 K、压力达到 23 GPa 时电阻率随温度和压力的变化关系。实验结果表明：在加压过程中，电阻率在 2.6 GPa 压力时出现的异常改变，对应着 CdSe 从纤锌矿向岩盐矿结构的转变，而在 6.0、9.8、17.0 GPa 等压力处出现的电阻率异常，则是由 CdSe 中的电子结构的变化所引起的；在卸压过程中，只在约 14.0 和 3.0 GPa 压力下观察到了两个电阻率异常点。通过对电阻率随压力变化曲线的模拟，得出了 CdSe 高压相的带隙随压力的变化关系，据此预测 CdSe 金属化的压力应在 70～100 GPa 之间。变温实验结果表明，在实验的温度和压力范围内，CdSe 的电阻率均随温度的增加而升高。

关键词：高压；原位电阻率测量；结构相变；金属化
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

硒化镉(CdSe)在常温常压下的带隙为 1.7 eV，具有较大的非线性光学特性，广泛应用于制作光电子器件。它通常以两种形式存在：一种是六角的纤锌矿结构，另一种是立方的闪锌矿结构。立方结构一般以薄层方式存在，而体材料则呈现六角结构。在压力作用下，CdSe 首先转变为岩盐矿结构，纤锌矿结构的相变压力为 2.5～3.5 GPa[1-7](相变压力与晶粒尺寸有关)，闪锌矿结构的相变发生在 2.5 GPa[8]，相变显示出很大的滞后，释放压力后岩盐相保持到 1.7 GPa 左右。卸压后的 CdSe 是纤锌矿和闪锌矿结构的混合相[6]。压力在 27 GPa 左右，CdSe 的岩盐矿结构向 Cmcm 结构转变，在 36 GPa 进一步相变为扭曲的 Cmcm 结构，此后直到 85 GPa 都没有新的相变发生[9]。

对 CdSe 电学性质的研究一直是人们感兴趣的课题，但以前的研究主要集中在 CdSe 高压相的传导机理方面。Minomura 等人[2]从测得的 CdSe 电阻随温度的变化关系出发，认为 CdSe 的高压相是金属性的；Tsidilk'kovskii 等人[10]认为，在压力达到 35 GPa 时，CdSe 在 300～380 K 温度范围内仍是半导体的传导特性；Ignatchenko 等人[11]认为，在 20～50 GPa 之间，CdSe 在 77～400 K 温度范围内是载流子密度相当低的简并半导体(半金属)。从光学角度上看，由于有光可以透过，所以可以认为 CdSe 是非金属。Zakharov 等人[12]用局域密度近似方法计算得出，岩盐相是零带隙的半金属；而使用 GW 近似的准粒子计算方法却得到，在相变压力点时，有 0.7 eV 的间接带隙。只有少数人对 CdSe 在压力作用下电阻率的变化给出了定性的研究结果[2,10,12]。随着实验技术的不断发展，定量研究电阻率随压力的变化规律

* **收稿日期**：2007-02-26；**修回日期**：2007-05-28
基金项目：国家自然科学基金(40473034,40404007,10574055,50532020)；973 计划资助课题(2005CB724404)
作者简介：贺春元(1979—)，女，博士，主要从事Ⅱ-Ⅵ族半导体的高压电学性质研究.
E-mail：hechunyuan1979@yahoo.com.cn
通讯作者：高春晓(1959—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事高压电学、高压磁学、薄膜等研究.
E-mail：cxgao599@yahoo.com.cn

成为可能。本工作利用我们发展起来的集成测量微电路的方法，避免了接触电阻和电极形变等的影响，原位测量了 CdSe 在压力作用下的电阻率变化规律，并结合变温实验，研究了 CdSe 在高压下的传导机理。

2 实 验

在金刚石压砧装置(DAC)上采用我们建立的电阻率测量方法，测量了 CdSe 样品在 300～450 K、压力达到 23 GPa 时的电阻率随压力和温度的变化关系。电极的制备和实验细节与文献[13-15]中的基本相同，只是用 van der Pauw 的布线方式替代准四点法的布线方式，最终的电极如图 1所示。测量电压的仪器为 HP-3658A 万用表。选用的金刚石为具有 7°倒角、砧面直径为 400 μm 的天然金刚石，封垫为 T301 不锈钢。CdSe 样品是从 Alfa Aesar 公司购买的粉末样品，纯度为 99.995%，X 射线衍射谱显示其初始结构为纤锌矿结构。变温实验是在恒温干燥箱中进行的。为了减小晶粒效应的影响，在测量前对样品都进行了反复预压。

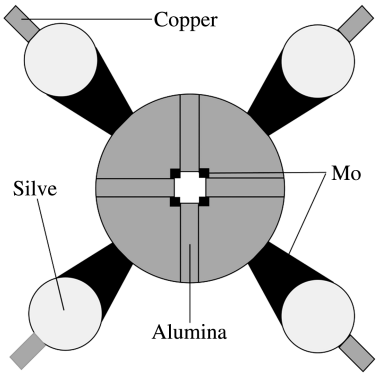


图 1 微电路的布局

Fig. 1 Configuration of a microcircuit

实验中用 van der Pauw 方程计算样品的电阻率

$$\exp(-\pi l R_1/\rho)+\exp(-\pi l R_2/\rho)=1$$

式中：$R_1=V_1/I_1$ 和 $R_2=V_2/I_2$ 为样品的测量电阻，ρ 和 l 分别为样品的电阻率和厚度。

3 结果和讨论

图 2 给出了室温时在加压和卸压过程中电阻率随压力的变化关系，随着压力的增加，电阻率随压力的变化曲线出现了几个拐点，分别发生在 2.6、6.0、9.8 和 17.0 GPa 压力处。在约 2.6 GPa 压力时电阻率下降了 2 个数量级，此变化对应着从纤锌矿到岩盐矿的结构相变，而压力在 6.0、9.8 和 17.0 GPa 时 CdSe 仍保持岩盐矿结构[18]，因此这几个拐点的出现是由 CdSe 内部电子结构的变化引起的。

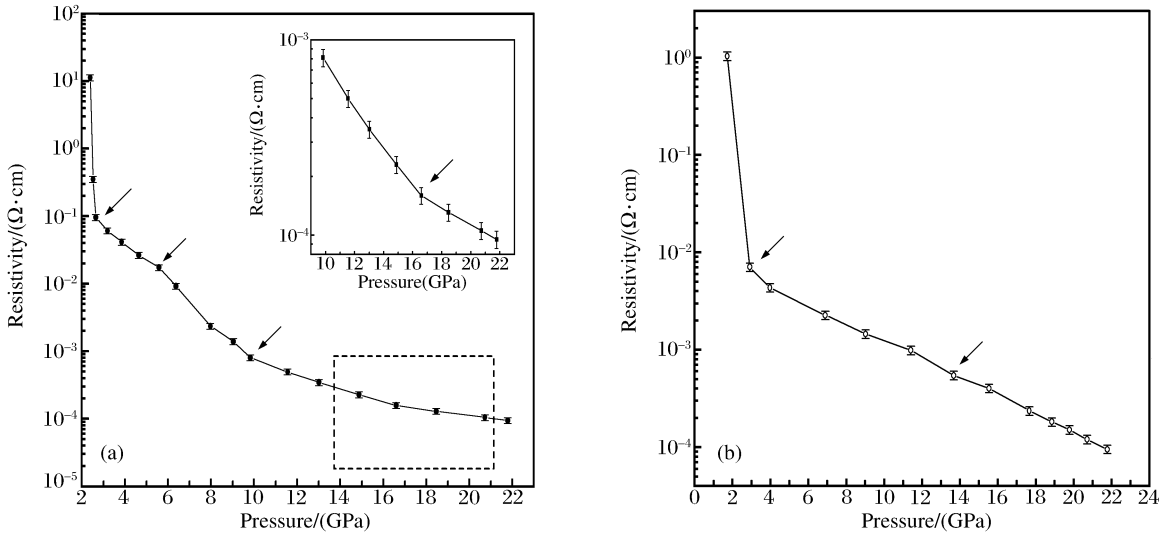


图 2 室温时在加压(a)和卸压(b)过程中 CdSe 的电阻率随压力的变化关系

(箭头代表电阻率的异常改变；插图为第四个异常点的放大图)

Fig. 2 Pressure dependence of powdered CdSe electrical resistivity logarithm during loading(a) and unloading(b)

(The arrowheads point out the anomaly in resistivity; Inset: The enlargement of the fourth abnormal point)

如果假定电阻率的表达式为 $\rho=\rho_0 e^{E_g/2k_BT}$,$k_B$ 为玻尔兹曼常数 ,ρ_0 几乎不随压力和温度变化,由此可推出 $\frac{\partial E_g}{\partial p}=2k_BT\frac{\partial \ln\rho}{\partial p}$ 。通过对电阻率随压力的变化曲线进行拟合,可以获得 CdSe 岩盐相的带隙随压力的变化关系。

由图 2(a)可知,在加压过程中曲线可近似分成 4 个直线区域

2.60～5.60 GPa

$$\ln\rho=-0.8989-0.5756p \quad \Rightarrow \frac{\partial E_g}{\partial p}=2k_BT\frac{\partial \ln\rho}{\partial p}=-29.9\ \text{meV/GPa}$$

6.30～9.80 GPa

$$\ln\rho=-0.32699-0.6957p \quad \Rightarrow \frac{\partial E_g}{\partial p}=2k_BT\frac{\partial \ln\rho}{\partial p}=-36.2\ \text{meV/GPa}$$

9.80～16.6 GPa

$$\ln\rho=-4.8145-0.23877p \quad \Rightarrow \frac{\partial E_g}{\partial p}=2k_BT\frac{\partial \ln\rho}{\partial p}=-12.4\ \text{meV/GPa}$$

16.6～21.7 GPa

$$\ln\rho=-7.10-0.09923p \quad \Rightarrow \frac{\partial E_g}{\partial p}=2k_BT\frac{\partial \ln\rho}{\partial p}=-5.2\ \text{meV/GPa}$$

由此可知,在加压过程中,CdSe 的带隙随压力的增加而降低,当 CdSe 完成了到岩盐矿的相变之后,带隙降低的速度越来越慢,这说明 CdSe 的金属化相变需要在很高的压力条件下才有可能实现。如果假定在可能的相变点带隙没有突变,那么在高于 21.7 GPa 的压力下,CdSe 的带隙随压力以 5.2 meV/GPa 的速度线性降低,由此估计发生金属化相变的压力范围应该为 70～100 GPa。

在卸压过程中可以看到,压力在 14 GPa 左右电阻率出现了一个拐点,但是据我们所知,在理论和实验上还没有相关的报道;而在 3.0 GPa 左右电阻率开始急剧增加,无滞后地返回到原来的高电阻率状态,但仍比加压过程中的电阻率低一个量级,这可能是由样品被压实而引起的。

另外,变温实验表明,CdSe 的高压相在实验的温度和压力范围内,电阻也具有正的温度系数。

4　结　论

通过原位电阻率测量,观察到了 CdSe 从纤锌矿到岩盐矿结构的相变,同时在 6.0、9.8 和 17.0 GPa 左右压力还观察到了 CdSe 的电子结构相变。通过对电阻率随压力变化曲线的拟合,给出了在不同压力区间带隙随压力的变化规律,由此估计出 CdSe 的金属化相变的压力应该在 70～100 GPa 之间。卸压过程中在约 14.0 GPa 压力下电阻率出现异常,没有结构相变与之相对应;样品在 3 GPa 左右几乎无滞后地返回高电阻率状态。变温实验结果表明,在实验的温度和压力范围内,CdSe 高压相的电阻具有正的温度系数。

References:

[1] Edwards A L, Drickamer H G. Effect of Pressure on the Absorption Edges of Some Ⅲ-Ⅴ, Ⅱ-Ⅵ, and Ⅰ-Ⅶ Compounds [J]. Phys Rev, 1961, 122: 1149.

[2] Minomura S, Samara G A, Drickamer H G. Temperature Coefficient of Resistance of the High Pressure Phases of Si, Ge, and Some III-V and II-VI Compounds [J]. J Appl Phys, 1962, 33: 3196.

[3] Jayaraman A, Klement W Jr, Kennedy G C. Melting and Polymorphic Transitions for Some Group Ⅱ-Ⅵ Compounds at High Pressures [J]. Phys Rev, 1963, 130: 2277.

[4] Cline C F, Stephens D R. Volume Compressibility of BeO and Other Ⅱ-Ⅵ Compounds [J]. J Appl Phys, 1965, 36: 2869.

[5] Onodera A. Rev Phys Chem Japan, 1969, 32: 65.

[6] Yu W C, Gielisse P J. High Pressure Polymorphism in CdS, CdSe and CdTe [J]. Mat Res Bull, 1971, 6: 621.

[7] Mei J R, Lemos V. Photoluminescence on CdSe and CdTe under Hydrostatic Pressure [J]. Solid State Comm, 1984, 52: 785.

[8] Al'fer S A, Skums V F. Electrical Resistance of CdSe and CdTe at Elevated Temperatures and Pressures [J]. Inorg Mater, 2001, 37: 1237

[9] Nelmes R J, McMahon M I. Semiconductors and Semimetals [M]. New York: Academic Press, 1998: 145.

[10] Tsidilk'kovskii I M, Shchennikov V V, Gluzman N G. Semiconductor-Metal Transition in $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Crystals under Pressure [J]. Sov Phys Solid State, 1985, 27: 269.

[11] Ignatchenko O A, Babushkin A N. Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of a High-Pressure Phase of Cadmium Selenide in the Region of a Probable Semiconductor-Metal Transition [J]. Phys Solid State, 1993, 35: 1109.

[12] Zakharov O, Rubio A, Cohen M L. Calculated Structural and Electronic Properties of CdSe under Pressure [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 4926.

[13] Han Y H, Gao C X. Integrated Microcircuit on a Diamond Anvil for High-Pressure Electrical Resistivity Measurement [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 064104.

[14] Han Y H, Gao C X. Exploring Pressure-Induced Phase Transitions of C_3N_4 with Graphite Structure by Electrical Resistance Measurements [J]. Carbon, 2005, 431: 084-1114.

[15] Han Y H, Luo J F. *In-Situ* Resistivity Measurement of ZnS in Diamond Anvil Cell under High Pressure [J]. Chin Phys Lett, 2005, 22: 927.

Electrical Property and Phase Transition of CdSe under High Pressure

HE Chun-Yuan[1,2], GAO Chun-Xiao[2], LI Ming[2], HAO Ai-Min[2],
HUANG Xiao-Wei[2], YU Cui-Ling[2], ZHANG Dong-Mei[2],
WANG Yue[2], ZOU Guang-Tian[2]

(1. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454000, *China*;
2. *State Key Laboratory for Superhard Materials, Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The electrical resistivity of powdered CdSe has been measured at 300～450 K and pressure up to 23 GPa using fabricating microcircuit on a diamond anvil. It is found that during loading the pressure dependence of the electrical resistivity shows anomaly at about 2.6 GPa, corresponding to the structure transition of CdSe from wurtzite to rock-salt structure. While the anomalies observed at 6.0 GPa, 9.8 GPa and 17.0 GPa are due to the electronic structure transitions. During unloading two extra anomalies can be detected which happen at 14.0 GPa and 3.0 GPa, respectively. By fitting to the curve of pressure dependence of electrical resistivity the pressure dependence of band gap of CdSe high pressure phase has been obtained. The pressure of metallization of CdSe can be predicted to happen in the pressure range of 70～100 GPa. The elevated experiment results indicate that the electrical resistivity of CdSe increases with increasing temperature in the measured pressure and temperature range.

Key words: high pressure; *in-situ* resistivity measurement; structure transition; metallization