

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

Коржув М. А., Банкина В. Ф., Ефимова Б. А.,  
Филипович Н. Н.

Установлено, что легирующие добавки (In, Sb, Al, Sn, Zn, Er, Dy, Nd) изменяют концентрацию дырок  $p$  в сплавах селенида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  в соответствии с их валентностью.

Минимально достижимая в сплавах концентрация  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре определяется эффектами самолегирования и слабо изменяется при введении легирующих добавок.

Температурные зависимости электрофизических свойств  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  качественно не изменяются при легировании, однако абсолютные значения подвижности дырок уменьшаются вследствие увеличения доли примесного рассеяния.

Селенид меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $x=10^{-4} \div 0.3$ , структурный тип флюорита) представляет собой самолегирующееся нестехиометрическое полупроводниковое соединение, обладающее смешанной электронной ( $p$ -типа, по «дыркам») и ионной (по меди) проводимостью ( $\sigma_p/\sigma_i > 10^3$ ) [1].

Дырочная проводимость в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  возникает за счет легирующего действия однократно заряженных нестехиометрических вакансий меди  $N_v = p = N_0 x / V_m = 1.99 \cdot 10^{22} x = 2 \cdot 10^{18} \div 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (здесь  $N_v$  и  $p$  — концентрации вакансий и дырок,  $N_0$  — число Авогадро,  $V_m = 32 \text{ см}^3$  — молярный объем), а ионная проводимость — за счет суперионного фазового перехода (СФП) [1-3].

В процессе СФП ( $T_c = 291 \div 413 \text{ К}$ ) приблизительно  $N = N_0 (1-x) / V_m = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  ионов меди в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  возбуждаются в междоузлия и становятся подвижными, как в жидкости (коэффициент диффузии  $D = 10^{-3} \div 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [2]. Оставшиеся атомы меди и селена образуют жесткий каркас, имеющий структуру сфалерита и сохраняющий свойства твердого тела вплоть до температуры плавления соединения  $T_m = 1421 \text{ К}$  [1, 2].

При катионном легировании  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  вводимая примесь может заполнять нестехиометрические вакансии, размещаться в междоузлиях, наконец, замещать медь в каркасе [4-6]. Согласно калориметрическим данным [6], последний механизм легирования сплавов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , видимо, является преобладающим.

Цель настоящей работы — определить электрическую активность основных легирующих добавок в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , рассмотреть взаимодействие процессов легирования и самолегирования материала, определить влияние легирующих добавок на электрофизические свойства сплавов.

### Э к с п е р и м е н т

Поликристаллические сплавы (средний размер кристаллического зерна  $b = 100 \div 300 \text{ мкм}$ ) готовили из компонентов методом ампульного синтеза в течение 3 ч в кварцевых ампулах при 1500 К. Затем сплавы отжигали в аргоне при 900 К в течение 200 ч и охлаждали на воздухе.

В качестве легирующих добавок использовали In, Sb, Zn, Sn, Si, Cd, Bi, Ti, Er, Dy, Nd, Ni, Zr, Al.

Максимальную растворимость примесей определяли методом металлографии, она составляла 3.2 ат% In, 1 ат% Sb, 0.05 ат% Zn, 0.33 ат% Sn,  $\sim 0.3$  ат%

Zr и Si, ~0.8 ат% Er, Dy, Nd, ~0.66 ат% Al, 0.7 ат% In и Sb при сложном легировании сплавов индием и сурьмой (1 : 1).

При увеличении количества легирующей добавки протяженность области гомогенности соединения сокращалась от 33.44÷37.0 ат% Se для нелегированных образцов [1, 2] до нуля по достижении уровня максимальной растворимости примеси [4-6].

Для исследований электрофизических свойств в работе использовали в основном однофазные образцы.

Измеряли удельное электросопротивление  $\rho = \sigma^{-1}$  (здесь  $\sigma$  — проводимость), термоэдс  $\alpha$ , холловскую концентрацию дырок  $p = 1/R^{300\text{ K}} e$  (здесь  $R$  — коэффициент Холла,  $e$  — элементарный заряд) в сплавах, а также ЭДС гальванического элемента  $E^{300\text{ K}}$

$$\text{Cu/насыщенный водный раствор CuSO}_4/\text{Cu}_x\langle\text{Mn}\rangle_y\text{Se}_{1-y-z}, \quad (1)$$

$$E = (\mu_{\text{Cu}^0} - \mu_{\text{Cu}})/Ze, \quad (2)$$

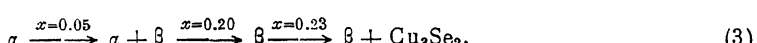
где  $\mu_{\text{Cu}^0}$ ,  $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}^{+}} + E_F$ ,  $\mu_{\text{Cu}^{+}}$  — химические потенциалы атомов меди в металлической меди, атомов и ионов меди в исследованных образцах,  $Ze$  — заряд, переносимый ионом меди в электролите ( $Z=2$ ),  $E_F$  — энергия Ферми дырок, отсчитанная от края валентной зоны [7, 8].

Эффективную массу плотности состояний  $m/m_0$  (здесь  $m_0$  — масса свободного электрона) и энергию Ферми  $E_F$  (0 К) определяли методом термоэдс [9] для акустического механизма рассеяния дырок, доминирующего в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при комнатной температуре [3].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано, как изменяются концентрация дырок  $p$  (1-4) и ЭДС гальванического элемента  $E^{300\text{ K}}$  (5-8) для различных легирующих добавок в зависимости от содержания селена в образцах.

В нелегированных образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при комнатной температуре с ростом  $x$  происходит последовательность фазовых переходов [2, 7]



Превращения (3) практически не влияют на зависимость  $p(x)$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [3], существенно изменяют зависимость  $E^{300\text{ K}}(x)$  (рис. 1). В области существования  $\alpha$ -фазы ( $x < 0.05$ ) и  $\beta$ -фазы ( $x = 0.20 \div 0.23$ ) величина  $E^{300\text{ K}}$  с ростом  $x$  возрастает, в двухфазных областях ( $\alpha + \beta$ ) и ( $\beta + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ ) остается постоянной ( $E = 0.106$  и  $0.129$  В соответственно), значения  $E = 0$  соответствуют сплавам, предельно насыщенным медью при 300 К ( $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $x \sim 10^{-4}$ ), образцы с меньшими  $x$  содержат медь в виде отдельной фазы [7].

В легированных сплавах (рис. 1) зависимости  $p^{300\text{ K}}$  и  $E^{300\text{ K}}$  смещались в сторону большего содержания селена в образцах, что указывало на донорное действие вводимой легирующей добавки. Величина смещения зависимостей  $p^{300\text{ K}}$  и  $E^{300\text{ K}}$  по шкале абсцисс может быть оценена из выражения

$$\Delta(1 - y - z) = (Z^* - 1)y/3, \quad (4)$$

где  $Z^*$  — валентность легирующей добавки в твердом растворе.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 1, с помощью выражения (4) найдено, что In, Sb, Al, Er, Dy, Nd в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  являются трехзарядными, а Zn, Sn — двухзарядными донорами, изменяющими концентрацию дырок в образцах в соответствии со своей валентностью. [Например, для сплава с 3.2 ат% In при  $Z^* = 3$  величина смещения (4) составляет +2.1 ат% в сторону большего содержания селена в согласии с экспериментом (рис. 1)].

Замечено также, что все легированные и нелегированные сплавы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , полученные путем охлаждения на воздухе после синтеза либо высокотемпературного отжига, характеризовались значениями  $E^{300\text{ K}} \gg 0$  (исключение составляют сплавы, легированные (In+Sb)) (рис. 1).

Для получения сплавов  $\text{Cu}_x\langle M \rangle_y\text{Se}_{1-y-z}$  с  $E^{300\text{ K}} \sim 0$  использовали электрохимическое насыщение образцов медью в гальваническом элементе (1) (толщина образцов составляла  $\sim 0.4$  мм) [7, 10].

Были получены зависимости термоэдс  $\alpha^{300\text{ K}}$  сплавов  $\text{Cu}_x\langle M \rangle_y\text{Se}_{1-y-z}$ , легированных различными добавками, в интервале  $E^{300\text{ K}} = 0 \div 0.106$  В, соответствующем всей области существования  $\alpha$ -фазы (рис. 2).

В области малых  $E^{300\text{ K}}$  обнаружено существенное уменьшение значений  $\alpha^{300\text{ K}}|_{E=\text{const}}$  в легированных сплавах (рис. 2, кривые а, б, ж), пропорциональное количеству легирующей добавки, вошедшей в твердый раствор (кривые в, г).

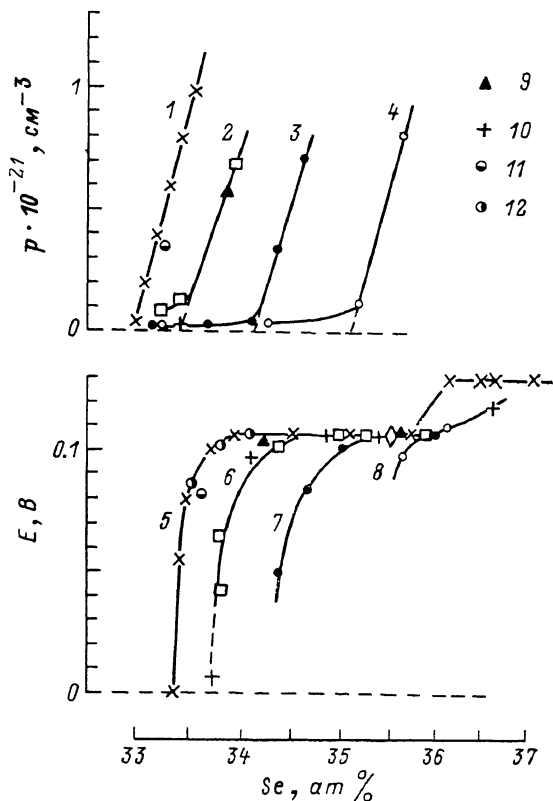


Рис. 1. Зависимости концентрации дырок  $p^{300\text{ K}}$  (1-4) и ЭДС гальванического элемента  $E^{300\text{ K}}$  (5-8) от содержания селена в образцах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (1, 5) и  $\text{Cu}_x\langle M \rangle_y\text{Se}_{1-y-z}$  (2-4, 6-12).

$\langle M \rangle_y$ : 2, 6 -  $\text{In}_{0.01}$ ; 3, 7 -  $\text{In}_{0.02}$ ; 4, 8 -  $\text{In}_{0.02}$ ; 9 -  $\text{Sb}_{0.01}$ ; 10 -  $\text{In}_{0.0034} + \text{Sb}_{0.0066}$ ; 11 -  $\text{Sn}_{0.0033}$ ; 12 -  $\text{Zn}_{0.0005}$ .

Согласно [11], сплавы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  с  $x < 0.01$  при температуре  $T \sim T_c = 413$  К испытывают распад твердого раствора с выделением меди (характерное время процесса  $\tau \leq 1$  с) и изменяют состав матрицы до  $x \sim 0.01$  ( $\alpha^{300\text{ K}} = 108$  мкВ/К).

Кривая  $u$  (рис. 2) получена после трех циклов нагрев-охлаждение (скорость сканирования 10 К/с) вблизи  $T_c = 413 \pm 40$  К образцов, предельно насыщенных медью при комнатной температуре (рис. 2, кривая ж).

Из рис. 2 видно, что после термоциклирования для всех легированных образцов величина  $\alpha^{300\text{ K}}$  также существенно уменьшалась вследствие распада твердого раствора вблизи  $T_c$  (кривые ж  $\rightarrow u$ ), сопровождающегося выделением избыточной меди.

Выделение меди происходит как внутри, так и на поверхности образцов, последний механизм доминирует в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  и ведет к невоспроизводимости электрофизических свойств сплавов [11].

Для легированных сплавов обнаружено частичное восстановление исходных значений  $\alpha^{300\text{ K}}$  в процессе хранения образцов, испытывавших распад твердого

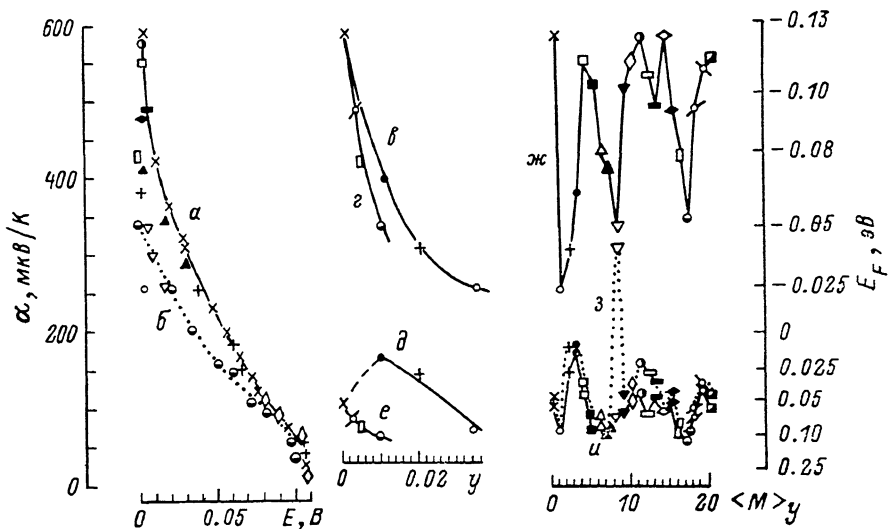


Рис. 2. Термоэдс  $\alpha^{300\text{K}}$  сплавов  $\text{Cu}_2\langle M \rangle_y\text{Se}_{1-y-z}$  в зависимости от ЭДС гальванического элемента  $E^{300\text{K}}$  ( $a, b$ ), количества  $y$  ( $d-e$ ) и вида легирующей добавки  $\langle M \rangle$  ( $ж-u$ ).

$\langle M \rangle_y$ : 0 — нелегированный образец; 1 —  $\text{In}_{0.0346}$ ; 2 —  $\text{In}_{0.02}$ ; 3 —  $\text{In}_{0.01}$ ; 4 —  $\text{Zn}_{0.0005}$ ; 5 —  $\text{Si}_{0.005}$ ; 6 —  $\text{Cd}_{0.0034}$ ; 7 —  $\text{Bi}_{0.0034}$ ; 8 —  $\text{In}_{0.0066} + \text{Sb}_{0.0033}$ ; 9 —  $\text{Ti}_{0.0034}$ ; 10 —  $\text{Sn}_{0.0033}$ ; 11 —  $\text{Sn}_{0.0017}$ ; 12 —  $\text{Nd}_{0.003}$ ; 13 —  $\text{Er}_{0.003}$ ; 14 —  $\text{Ni}_{0.0034}$ ; 15 —  $\text{Zr}_{0.0033}$ ; 16 —  $\text{Sb}_{0.005}$ ; 17 —  $\text{Sb}_{0.01}$ ; 18 —  $\text{Sb}_{0.0033}$ ; 19 —  $\text{Dy}_{0.003}$ ; 20 —  $\text{Al}_{0.0066}$ .  
Обработка сплавов:  $d, e, ж$  — насыщение мелью до  $E^{300\text{K}} \sim 0$ ;  $d, e, u$  — цикла нагрев-охлаждение вблизи  $T_c = 413\text{K}$ ;  $з$  — сплавы ( $u$ ) после хранения 20 ч при  $T = 300\text{K}$ .

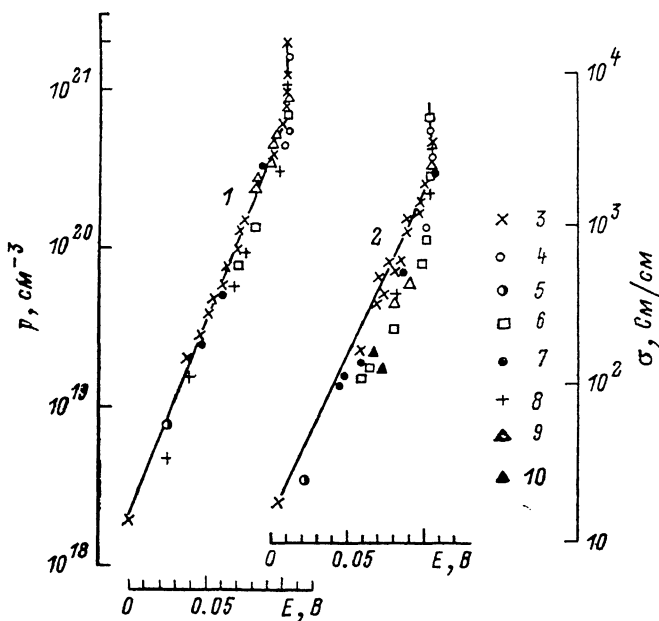


Рис. 3. Зависимости концентрации дырок  $p$  (1), электропроводности  $\sigma$  (2) сплавов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (3) и  $\text{Cu}_2\langle M \rangle_y\text{Se}_{1-y-z}$  (4-10) от ЭДС гальванического элемента  $E^{300\text{K}}$ .

$\langle M \rangle_y$ : 4 —  $\text{Sb}_{0.005}$ ; 5 —  $\text{In}_{0.007} + \text{Sb}_{0.007}$ ; 6 —  $\text{In}_{0.01}$ ; 7 —  $\text{In}_{0.02}$ ; 8 —  $\text{Zn}_{0.0005}$ ; 9 —  $\text{Sn}_{0.0033}$ ; 10 —  $\text{Er}_{0.003}$ .

раствора вблизи  $T_c$ , при комнатной температуре в течение 20 ч (рис. 2, кривые  $u \rightarrow z$ ). Наибольший эффект наблюдали для сплавов, легированных In, Sn, Nd, и в особенности (In+Sb), где происходило практически полное восстановление исходных значений  $\alpha^{300} K$  (характерное время процесса  $\tau \sim 1 \div 2$  ч) (рис. 2, кривая  $z$ ).

Согласно [12], In, Sn, Nd, (In+Sb) образуют на образцах наиболее устойчивые окисные пленки, препятствующие выходу меди из твердого раствора на поверхность образцов.

Соответственно сплавы, легированные указанными добавками, обладают пониженной склонностью к потере меди при  $T \sim T_c$  (рис. 2, кривые  $u, \partial$ ) и повышенной склонностью к восстановлению своего состава и свойств за счет растворения избыточной меди внутренних микровыделений в твердом растворе.

Заметим, что сплавы, предельно насыщенные медью при 300 K, являются полупроводниками ( $E_F < 0$ ), а сплавы, испытывавшие распад вблизи  $T_c$ , — полуметаллами ( $E_F > 0$ ) (рис. 2, кривые  $ж, u$ ).

Легирование ведет к увеличению энергии Ферми  $E_F|_{E^{300K}=0}$  сплавов (рис. 2, кривая  $ж$ ), соответственно из соотношения (2) следует, что химический потенциал иона меди в сплаве  $\mu_{Cu^{1+}}$  при легировании увеличивается. Заметим, что для сплавов  $Cu_{2-x}Se$  обычно полагается  $\mu_{Cu^{1+}} = \text{const}$  независимо от степени самолегирования материала [13, 14].

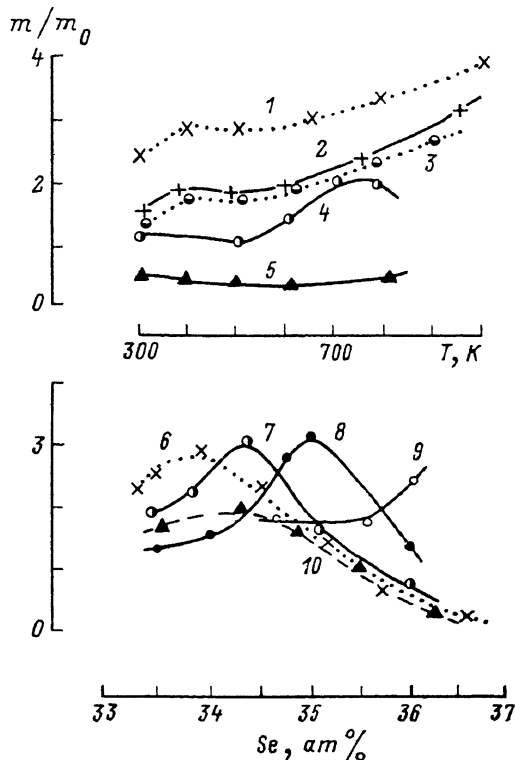


Рис. 4. Температурные (1—5) и концентрационные (6—10) зависимости эффективных масс плотности состояний  $m/m_0$  сплавов.

1 —  $Cu_{1.99}Se$ ; 2 —  $Cu_{0.997}In_{0.007}Se_{0.999}$ ; 3 —  $Cu_{0.999}In_{0.001}Sb_{0.001}Se_{0.999}$ ; 4 —  $Cu_{0.999}In_{0.001}Sb_{0.001}Se_{0.999}$ ; 5 —  $Cu_{0.999}Sb_{0.001}Se_{0.999}$ ; 6 —  $Cu_{2-x}Se$ ; 7 — 10 —  $Cu_x(M)_ySe_{1-y-x}$  ( $M$ ): 7 — In<sub>0.01</sub>; 8 — In<sub>0.02</sub>; 9 — In<sub>0.032</sub>; 10 — Sb<sub>0.01</sub>.

Таким образом, параметр  $E^{300} K$  отражает изменение как электронной ( $E_F$ ), так и ионной ( $\mu_{Cu^{1+}}$ ) подсистем сплавов  $Cu_{2-x}Se$  при легировании.

На рис. 3 и 4 показано, как изменяются параметры сплавов  $p(E^{300K})$ ,  $\sigma(E^{300K})$  и  $m/m_0$  при легировании. Зависимость холловской концентрации дырок  $p(E^{300} K)$  при легировании существенно не изменялась (рис. 3, кривая 1), что позволяет оценивать величину  $p$  в образцах по градуировочной кривой  $p(E^{300} K)$  для  $Cu_{2-x}Se$  [7] с помощью относительно простых измерений  $E^{300} K$ .

На зависимостях  $\sigma(E^{300K})$  (рис. 3, кривая 2) наблюдали существенное (в 2 раза и более) уменьшение значений  $\sigma|_{E=\text{const}}$  в легированных сплавах.

Температурные и концентрационные зависимости  $m/m_0$  в легированных и нелегированных сплавах  $Cu_{2-x}Se$  были качественно подобны друг другу, однако замечено уменьшение  $m/m_0$  при легировании в области малых  $E^{300} K$  (рис. 4).

Согласно [15], минимальная концентрация дырок в сплавах  $Cu_{2-x}Se$  определяется эффектом самолегирования материала и при условии полной ионизации вакансий может быть оценена из выражения

$$p_{\min} \approx (E_v m / h^2)^{1/2} / 3\pi^2, \quad (5)$$

где  $E_v$  — энергия образования катионной вакансии.

Величина массы  $m|_{E^{300K} \sim 0}$  при легировании уменьшается (рис. 4), энергия образования катионной вакансии в образце должна несколько воз-

растать вследствие существенного увеличения числа катионных вакансий в легированных материалах (в противном случае соединение теряет устойчивость), результирующее изменение  $\rho_{\min}$  должно слабо изменяться при легировании.

Действительно, подставляя в (5) значения  $E_a \sim 0.1$  эВ [2],  $m \sim 3m_0$ , получаем  $p \sim 3 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ ,  $E_F = \hbar^2 (3\pi^2 p)^{2/3} / 2m \sim 0.06$  эВ при  $p = p_{\min}$  в согласии с экспериментом для всех образцов, испытавших распад при температуре  $T \sim T_c$  (рис. 2, кривая  $u$ ).

Соответственно значения  $p \sim 10^{18}$  см $^{-3}$  и  $E_F < 0$ , полученные для сплавов, предельно насыщенных медью при 300 К (рис. 2, 3), можно связать с неполной ионизацией при 300 К уровней нестехиометрических вакансий, что подтверждается температурными зависимостями электрофизических свойств материала.

На рис. 5 приведены температурные зависимости (режим нагрева) удельного электросопротивления  $\rho$ , холловской подвижности  $\mu = R^{300} K / \rho(T)$  и термоэдса  $\alpha$  сплавов  $Cu_x(M)_ySe_{1-y-x}$  и дано их сравнение с  $Cu_{2-x}Se$ .

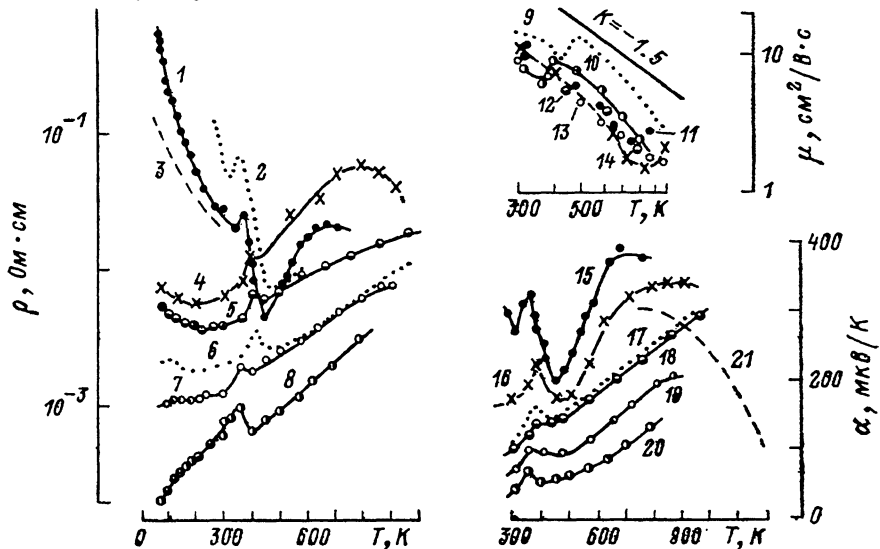


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (1—8), подвижности дырок  $\mu$  (9—14) и термоэдса  $\alpha$  (15—21) сплавов.

1, 11, 15 —  $Cu_{0.648}In_{0.007}Sb_{0.007}Se_{0.341}$ ; 2, 3, 6, 9, 17, 21 —  $Cu_{2-x}Se$ ; 4, 14, 16 —  $Cu_{0.653}Er_{0.008}Se_{0.339}$ ; 5, 12, 18 —  $Cu_{0.667}In_{0.007}Se_{0.335}$ ; 7, 13, 19 —  $Cu_{0.628}In_{0.013}Sb_{0.013}Se_{0.351}$ ; 8, 10, 20 —  $Cu_{0.653}Sb_{0.020}Se_{0.325}$ ; x: 2 — 0.0008; 3 — 0.001; 6, 9, 17 — 0.01; 21 — 0 [14].

Для сплавов, насыщенных медью с  $E_F < 0$ , в интервале температур  $77 \div 300$  К наблюдали полупроводниковый ход электросопротивления  $\rho$  ( $d\rho/dT < 0$ ), энергия активации проводимости составляла  $E^a \sim 0.015$  эВ при  $77 \div 130$  К,  $\sim 0.048$  эВ при  $180 \div 300$  К для сплава  $Cu_{0.648}In_{0.007}Sb_{0.007}Se_{0.341}$  (рис. 5, кривая 1),  $\sim 0.008$  эВ при  $80 \div 130$  К,  $\sim 0.028$  эВ при  $180 \div 300$  К для сплава  $Cu_{1.999}Se$  (кривая 3).

В интервале температур  $300$  К —  $T_c$  сплавы  $Cu_{2-x}Se$ , насыщенные медью, испытывают распад твердого раствора, сопровождающийся необратимым уменьшением  $\rho$  и  $\alpha$  (рис. 5, кривая 2) [11].

Аналогичные особенности  $\rho$  и  $\alpha$  наблюдали для легированных сплавов (рис. 5, кривые 1, 15), причем при  $T > T_c = 413$  К характер температурных зависимостей  $\rho$  и  $\alpha$  изменялся до полуметаллического ( $d\rho, \alpha/dT > 0$ ) в связи с происшедшим вблизи  $T_c$  переходом полупроводник ( $E_F < 0$ ) — полуметалл ( $E_F > 0$ ).

При  $T > 600 \div 700$  К на зависимостях  $\rho, \alpha = F(T)$  исследованных сплавов появлялись спады, связываемые обычно с развитием собственной проводимости в образцах (при этом  $E_g/k_0 T \sim 20$ ) [1, 16] (рис. 5, кривые 2, 4, 15, 16).

Для сплавов с  $E_F > 0$  (рис. 2) наблюдали полуметаллический ход зависимостей  $\rho, \alpha = f(T)$  во всем интервале температур ( $d\rho, \alpha/dT > 0$ ), при этом в легированных сплавах, так же как и в нелегированных [3], наблюдали особен-

ности  $\rho$  и  $\alpha$  вблизи  $T_c = 291 \div 413$  К (легирование практически не изменяет величину  $T_c$  [5, 6]) и вблизи  $T_0 \sim 150$  К. Последние особенности связаны с низкотемпературным сверхструктурным фазовым переходом в материале [3] и (или) с активацией неглубоких термоакцепторов ( $E^a \sim 0.1$  эВ) [17].

Для образцов с приблизительно одинаковой термоэдс  $\alpha$  величина  $\rho$  в легированных сплавах была существенно больше, чем в нелегированных (рис. 5, кривые 5, 6 и 17, 18) из-за уменьшения подвижности дырок (кривые 9—11). Снижение подвижности дырок может быть связано с увеличением как доли примесного рассеяния, так и межзеренного электросопротивления в легированных образцах.

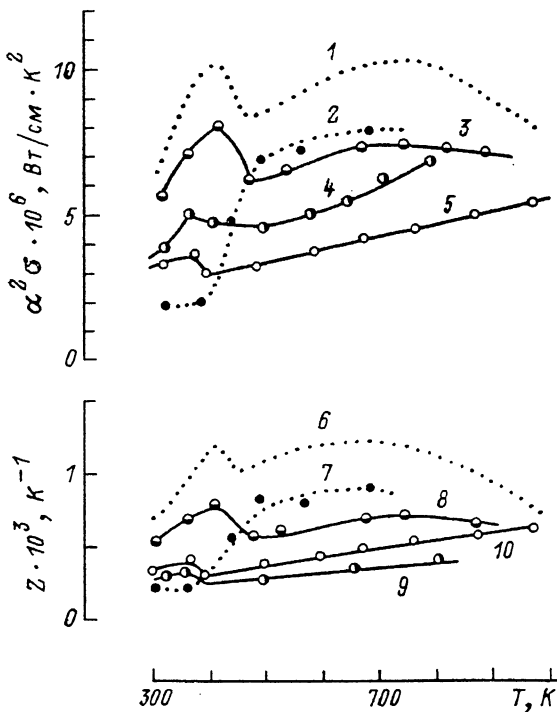


Рис. 6. Температурные зависимости параметров термоэлектрической мощности  $\alpha^2 \sigma$  (1—5) и добротности  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$  (6—9) сплавов.

1—6 —  $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ; 2, 7 —  $\text{Cu}_{0.645}\text{In}_{0.007}\text{Sb}_{0.007}\text{Se}_{0.341}$ ; 3, 8 —  $\text{Cu}_{0.622}\text{In}_{0.013}\text{Sb}_{0.013}\text{Se}_{0.351}$ ; 4, 9 —  $\text{Cu}_{0.633}\text{Sb}_{0.033}\text{Se}_{0.333}$ ; 5, 10 —  $\text{Cu}_{0.617}\text{In}_{0.007}\text{Se}_{0.336}$ .

Последний механизм может определяться неравномерным распределением легирующей добавки по кристаллическому зерну даже при отсутствии соответствующих макроскопических сегрегаций примеси.

Снижение подвижности дырок  $\mu$  ведет к уменьшению величины параметра термоэлектрической мощности  $\alpha^2 \sigma$  (рис. 6, кривые 1—5) и термоэлектрической добротности  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$  (здесь  $\kappa$  — теплопроводность, рассчитанная по данным [13]). При расчетах  $\kappa = \kappa_{\text{реш}} + \kappa_p$  полагали, что решеточная составляющая теплопроводности  $\kappa_{\text{реш}}$  не меняется при легировании, дырочную составляющую  $\kappa_p = L\sigma T$  рассчитывали по экспериментальным значениям  $\sigma$  и числу Лоренца  $L = 2 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$  [13].

Из уменьшения параметров  $\alpha^2 \sigma$  и  $Z$  при легировании (рис. 6) следует, что количество легирующей добавки, вводимой в сплавы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  для уменьшения их склонности к окисляемости [12] и сублимации при высоких температурах [19], должно быть минимальным.

#### Список литературы

- [1] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения  $\text{A}_2\text{BVII}$ . М., 1980. 132 с.
- [2] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржув М. А. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 10. С. 2911—2916.

- [3] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 5. С. 828—833.
- [4] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Ефимова Б. А., Кротова Е. Ф. // Легированные полупроводниковые материалы. М., 1985. С. 73—75.
- [5] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржуев М. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 1. С. 28—32.
- [6] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржуев М. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1988. Т. 24. В. 6. С. 908—913.
- [7] Коржуев М. А. // ФХОМ. 1989. № 2. С. 137—142.
- [8] Чебогин В. Н. Физическая химия твердого тела. М., 1982. 320 с.
- [9] Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники. М., 1967. 415 с.
- [10] Коржуев М. А. // ФХОМ. 1989. № 1. С. 92—95.
- [11] Коржуев М. А., Славина Н. Г., Банкина В. Ф. // Расплавы. 1989. № 3. С. 40—45.
- [12] Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. // ФХОМ. 1988. № 3. С. 106—111.
- [13] Якшибаев Р. А., Конев В. Н., Балапанов М. Х. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 12. С. 3641—3645.
- [14] Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. // ФХОМ. 1987. № 5. С. 132—136.
- [15] Коржуев М. А. // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы 1987. № 1 (222). С. 42—45.
- [16] Астахов О. П., Лобанков В. В. // ТВТ. 1972. Т. 10. В. 4. С. 905—906.
- [17] Астахов О. П., Иванова А. Б. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 3. С. 546—547.
- [18] Жуков В. Ф., Инглизян П. Н., Шевченко Я. М., Шмакова Т. Б. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18. В. 12. С. 1965—1967.
- [19] Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Кузнецова И. В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 7. С. 1406—1409.

Институт металлургии  
им. А. А. Байкова АН СССР  
Москва

Получена 4.09.1989  
Принята к печати 2.01.1990