

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРИОННОГО Cu_{2-x}Se

Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Грузинов Б. Ф.,
Бушмарина Г. С.

В интервале температур 77–700 К исследованы температурные зависимости коэффициента Холла R , удельного электросопротивления ρ и термоэдс α сплавов селенида меди Cu_{2-x}Se ($x=0.0003 \div 0.3$).

Изучены особенности электрофизических свойств, связанные с суперионным фазовым переходом ($T_c=291 \div 413$ К) и низкотемпературным сверхструктурным фазовым переходом в Cu_{2-x}Se , распадом твердого раствора с выделением меди при нагреве образцов ($x < 0.01$).

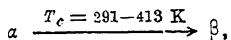
Показано, что в области высоких температур длина свободного пробега дырок в Cu_{2-x}Se $\lambda \rightarrow a$ (где a — длина межатомного расстояния), что затрудняет интерпретацию электрофизических свойств сплавов в рамках существующих теорий.

Нестехиометрический селенид меди Cu_{2-x}Se является самолегирующимся полупроводниковым соединением p -типа со смешанной электронной (по дыркам) и ионной (по меди) проводимостью [1, 2] ($\sigma_{\text{эл}}/\sigma_{\text{ион}} < 10^2$, так что вкладом последней в проводимость сплавов обычно пренебрегают [3]).

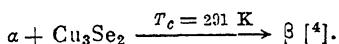
Высокая концентрация дырок в Cu_{2-x}Se (ρ до $6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) возникает за счет легирующего действия N однократно ионизированных вакансий меди

$$\rho \simeq N \simeq \frac{N_0}{V_m} x \simeq 1.98 \cdot 10^{22} x, \quad (1)$$

где N_0 — число Авогадро, V_m — молярный объем [1], а ионная проводимость — в результате суперионного фазового перехода, который для образцов с $x \leq 0.05$ имеет характер полиморфного перехода



для образцов с $x > 0.05$ — эвтектоидного превращения



(Пространственные группы симметрии фаз α —Cm, β —F43m [5]).

При низкой температуре в Cu_{2-x}Se наблюдали обратимые сверхструктурные переходы $\alpha' \rightarrow \alpha$ ($T_0=158$ К, $x=0.2$ [6]; $T_0=150$ К, $x=0$ [7]; $T_0=182$ К, $x=0.2$ [8]).

Электрофизические свойства Cu_{2-x}Se исследовали в [3, 9–17]. Наблюдали особенности коэффициента Холла R ($x=0.01 \div 0.05$) [10, 18], удельного электросопротивления ρ [2, 3, 9–17] и термоэдс α [9–13, 15, 16] вблизи T_c , ρ вблизи T_0 ($x=0.015 \div 0.3$) [14].

В настоящей работе исследованы особенности электрофизических свойств вблизи T_c и T_0 в образцах Cu_{2-x}Se ($x=0.0003 \div 0.3$). Полученные кривые интерпретированы на основе T — x -диаграммы состояния системы Cu—Se вблизи Cu_{2-x}Se (рис. 1), построенной по данным [2, 4]. Линия фазового перехода $\alpha' \rightarrow \alpha$ на рис. 1 нанесена с учетом данных [6–8, 13], положение фазовой границы $\alpha + \text{Cu}/\alpha$, данное в [2] (рис. 1, штрихи), было изменено в работе так, чтобы на линии нонвариантного равновесия при $T=413$ К выполнялось правило фаз Гиббса.

Эксперимент

Для исследований использовали литые поликристаллические образцы Cu_{2-x}Se с составом матрицы $x=0.0003 \pm 0.3$ (средний размер кристаллического зерна 100 ± 300 мкм), синтезированные в кварцевых ампулах при 1473 К [4]. Образцы с низкой концентрацией дырок ($p < 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $x < 0.01$) получали методом сверхбыстрой закалки расплава стехиометрического состава на установке ВЧИ-100 с последующим компактированием материала при 300 К под давлением 1 ГПа.

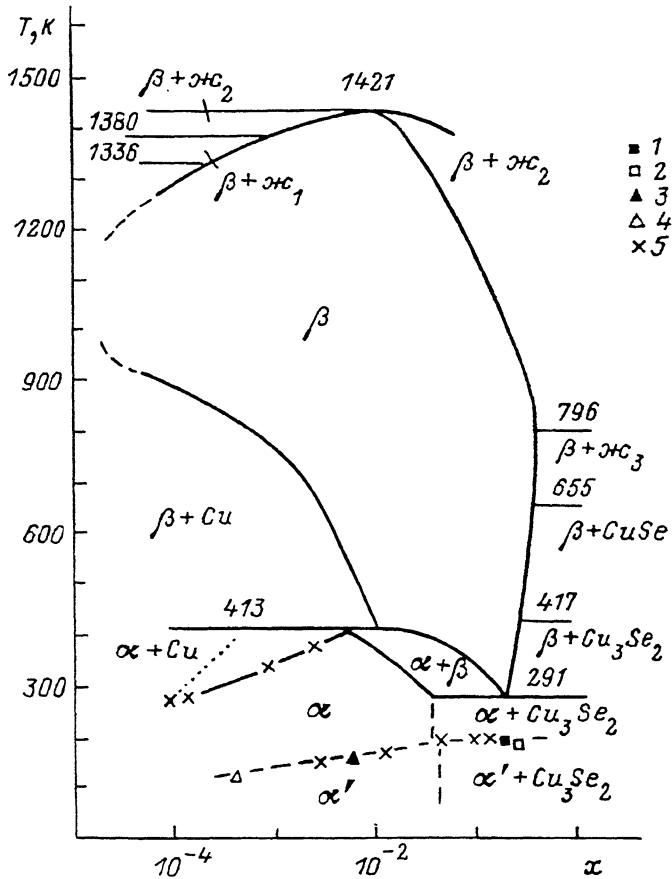


Рис. 1. T - x -диаграмма состояния системы $\text{Cu}-\text{Se}$ вблизи Cu_{2-x}Se [2-4].
1 — [8], 2 — [4], 3 — [7], 4 — [13], 5 — данные настоящей работы.

Состав матрицы полученных образцов контролировали по величине $R_{300 \text{ K}} = R_0 = -1/ep_0$, $\alpha_{300 \text{ K}} = \alpha_0$ и ЭДС $E_{300 \text{ K}}(x)$ электрохимической ячейки $\text{Cu}/\text{водный раствор } \text{CuSO}_4/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ [2]. Измерения производили в интервале температур $77 \div 700$ К (для некоторых образцов от 4.2 К), при измерении термоэдс α использовали небольшие перепады температуры на образце (~ 5 К). Коэффициент Холла R и удельное электросопротивление ρ измеряли на переменном токе (71 Гц) в переменном магнитном поле (50 Гц) [18].

Скорость нагрева (охлаждения) образцов при измерениях составляла 5 К/мин, размеры образцов $2 \times 8 \times 20$ мм, точность измерений R , $\alpha \sim 5\%$, $\rho \sim 3\%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны температурные зависимости коэффициента Холла R (кривые 1—4) и удельного электросопротивления ρ (кривые 5—10) сплавов Cu_{2-x}Se различного состава.

Согласно рис. 1, все исследованные образцы по составу можно разбить на три группы: I — $x < 0.01$, для которых существенны процессы выделения (растворения) меди в твердом растворе, связанные с зависимостью от температуры положения фазовой границы α (β) + Cu/ α (β); II — $0.01 \leq x \leq 0.05$, в которых происходит фазовый переход α — β ; III — $x > 0.05$, в которых фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ осложнен эвтектоидным распадом.

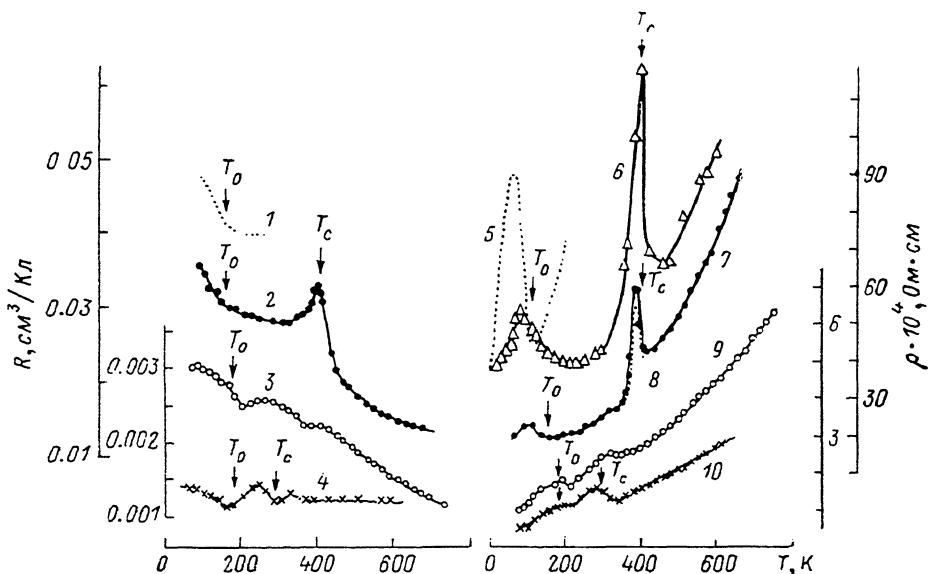
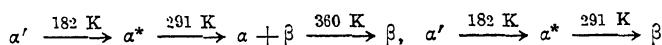


Рис. 2. Кривые нагрева коэффициента Холла R (1—4) и удельного электросопротивления ρ (5—10) сплавов Cu_{2-x}Se .

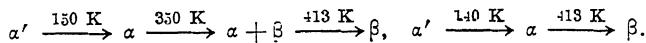
х: 1 — 0.088; 2, 7 — 0.01; 3, 9 — 0.1; 4, 10 — 0.23; 5 — 0.0005; 6 — 0.003; p_0 , cm^{-3} : 1 — $1.75 \cdot 10^8$; 2, 7 — $2.2 \cdot 10^{20}$; 3, 9 — $2.5 \cdot 10^{21}$; 4, 10 — $5 \cdot 10^{21}$; 5 — $9.1 \cdot 10^{18}$; 6 — $6 \cdot 10^{19}$; 1 — [9]; 3, 4, 7, 9, 10 — литые образцы; 5 — монокристалл [13]; 6 — металлокерамика; 8 — расчет ρ по формуле (2).

Поскольку эвтектоидный распад приводит к сложным гистерезисным зависимостям электрофизических свойств Cu_{2-x}Se , для его предотвращения образцы группы III перед началом измерений быстро охлаждали до температуры жидкого азота [4, 14].

Соответственно при нагреве в образцах с $x=0.1$ и 0.23 (группа III) должна наблюдаться последовательность фазовых переходов



[здесь α^* — α -фаза с $x=0.1$ и 0.23, неустойчивая в равновесных условиях (рис. 1)], а в образцах с $x=0.01$ (группа II) и с $x=0.003$ (группа I)



Переходы сопровождались особенностями $R(T)$ и $\rho(T)$ (рис. 2), особенности R вблизи T_0 и T_c в сплавах с $x \geq 0.1$ наблюдали в настоящей работе впервые.

Особенности R и ρ вблизи T_0 в сплавах с $x \leq 0.01$ наблюдали ранее [9, 13] (рис. 2, кривые 1, 5), однако их не связывали со сверхструктурным фазовым переходом α' — α , а объясняли изменением механизма рассеяния дырок [13], активацией примесных уровней [9], переходом металл ($d\rho/dT > 0$)—полупроводник ($d\rho/dT < 0$) [1].

Особенности R и ρ , наблюдавшиеся на кривых 1—4, 9, 10 (рис. 2) вблизи фазовых переходов α' — α , α' — α^* и α^* — β , были смешены в сторону низких

температуру относительно значений T_0 и T_c , определенных из рентгеновских, дилатометрических и калориметрических данных [4, 6-8]. Это может указывать на определяющую роль спонтанной деформации кристаллической решетки Cu_{2-x}Se ниже T_0 и T_c в определении указанных особенностей.

Для количественных оценок деформационного вклада в R и ρ вблизи T_0 и T_c необходимо знание констант эластро-холл-эффекта и эластосопротивления Cu_{2-x}Se , отсутствующее в настоящее время.

В аномалии R и ρ вблизи $T_c=413$ К в сплаве Cu_{2-x}Se с $x=0.01$ (группа II) дополнительный вклад вносит расслоение кристалла на фазы различного состава в двухфазной области ($\alpha+\beta$). Для Cu_{2-x}Se имеем $[\partial^2 R(z)^{x^3}/\partial z^2] > 0$ [10, 14], поэтому в двухфазной области ($T=350 \div 413$ К) наблюдается резкий

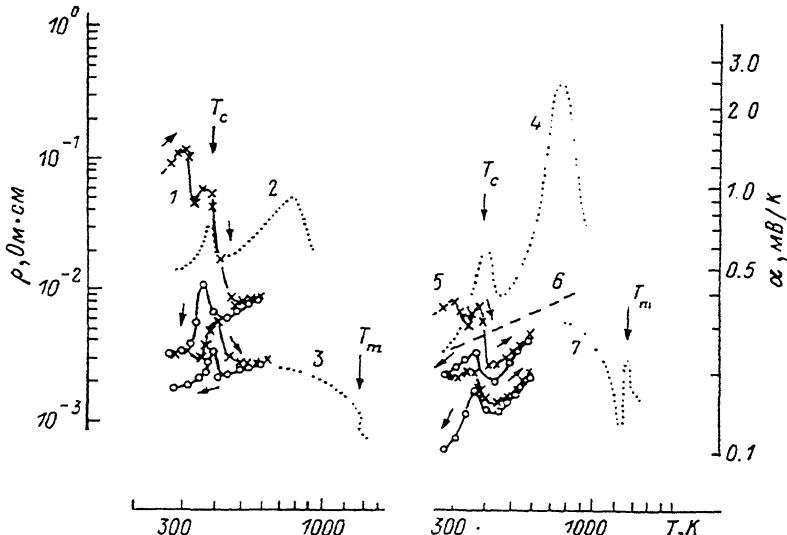


Рис. 3. Кривые удельного электросопротивления ρ (1-3) и термоэдс α (4-7) при термоциклировании (1, 5) и нагреве (2-4, 7) образцов Cu_{2-x}Se .

x : 1, 5 — 0.0004; 2, 4 — 0.0008; 3, 7 — ~0.01; ρ_0 , см $^{-3}$: 1, 5 — $7 \cdot 10^{18}$; 2, 4 — $1.6 \cdot 10^{19}$; 3, 7 — литые образцы [14]; 1, 2, 4 — монокристаллы [1]; 1, 5 — металлокерамика; 6 — расчет α для образца с $x=0.0008$ (стандартная зона, акустический механизм рассеяния).

рост R и ρ (рис. 2, кривые 2, 7) [3, 11, 12]. Возможность быстрого расслоения Cu_{2-x}Se на фазы различного состава связана с суперионной природой материала [3].

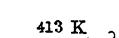
На рис. 2 приведены результаты расчета изменения ρ при переходе образца с $x=0.01$ в двухфазную область ($\alpha+\beta$) (кривая 8). Расчет проводили по формуле

$$\rho(T) = \rho^\alpha(T)(1 - v) + \rho^\beta(T)v, \quad (2)$$

где v — объемная часть β -фазы в образце, соответствующей последовательному включению областей α - и β -фаз в токовую цепь. Значения $\rho^\alpha, \rho^\beta(T)$ при расчетах находили экстраполяцией, величину v приравнивали к соответствующей молярной части, которую определяли по правилу рычага из рис. 1. Соответствующие расчеты для R приведены в [12].

Из рис. 2 (кривые 7, 8) и данных [3, 11, 12] следует, что расчетные зависимости R и ρ вблизи T_c в образцах группы II ($x=0.01 \div 0.05$) качественно согласуются с экспериментом, при этом пик $\rho(T)$ оказывается смещенным относительно $T_c=413$ К в сторону низких температур на ~20 К.

В образце с $x=0.003$, который испытывал фазовый переход



без перехода в двухфазную область ($\alpha+\beta$) (рис. 1), наблюдали дальнейший рост максимума ρ и его смещение к температуре $T_c=413$ К (рис. 2, кривая 6), что

может указывать, например, на дополнительное рассеяние дырок на мягких модах.

В образце с $x=0.0004$ (группа I) при нагреве наблюдали распад твердого раствора с выделением меди (рис. 3). В результате электросопротивление ρ и термоэдс α образца с ростом температуры уменьшались, за исключением области $T \sim T_c = 413$ К, где наблюдался аномальный рост ρ и α , связанный с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$, и области $T \geq 300$ К, где процессы распада были затруднены (рис. 3, кривые 1, 5).

Соответственно зависимости ρ и α носили гистерезисный характер и не воспроизводились после охлаждения образцов (рис. 3). Из рис. 3 видно, однако, что после первого цикла нагрев—охлаждение процесс распада твердого раствора не завершался ($x \sim 0.0025$, $\rho_0 = 5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$), последующее термоциклирование вблизи T_c (рис. 3, кривые 1, 5) изменяло состав матрицы образца до равновесного при $T \sim T_c$ ($x \sim 0.01$, $\rho_0 = 2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$) (рис. 1). Обратные процессы растворения меди в твердом растворе при температуре ниже и выше T_c (рис. 1) в образце не наблюдались вследствие, видимо, коалесценции выделений [19].

По низкотемпературным спадам ρ на кривых типа 5 (рис. 3) было уточнено положение фазовой границы $\alpha + \text{Cu}/\alpha$ в Cu_{2-x}Se (рис. 1).

Однако в ряде сплавов Cu_{2-x}Se с $x < 0.01$ процессы распада твердого раствора при нагреве не наблюдались (рис. 2, кривая 6, $x=0.003$; рис. 3, кривые 2, 4, монокристалл с $x=0.0008$), что может быть связано с трудностью образования зародышей новой фазы в указанных образцах.

В отсутствие распада величины ρ и α в образце с $x=0.0008$ [15] с ростом температуры возрастили до значений $\rho_{\max} = 0.2$ Ом·см и $\alpha_{\max} = 2.6$ мВ/К при 800 К, рекордных для Cu_{2-x}Se , и лишь затем уменьшались из-за развития собственной проводимости при приближении к температуре плавления соединения T_m (рис. 3, кривые 2—4, 7).

Таким образом, все особенности электрофизических свойств сплавов Cu_{2-x}Se (рис. 2, 3) могут быть качественно интерпретированы на основе $T-x$ -диаграммы состояния системы Cu—Se вблизи Cu_{2-x}Se (рис. 1).

Попытки количественных расчетов кинетических коэффициентов Cu_{2-x}Se приводят к предположению о нестандартности зонной структуры соединения [1, 10, 14]. В частности, для согласования экспериментальных зависимостей термоэдс α Cu_{2-x}Se с рассчитанными для стандартной зоны и акустического механизма рассеяния (рис. 3, кривые 4, 6) постулируется рост эффективной массы плотности состояний в сплавах $m_d \sim T^{0.9}$ в области высоких температур [10].

Уменьшение коэффициента Холла $R = A/\rho p \sim T^n$ ($n = -0.8 \div -0.9$ для $x = 0.01$ и 0.1 ; $n = -0.3$ для $x = 0.23$; рис. 2, кривые 2—4) при $T > T_c$ объясняли в [10] уменьшением абсолютного значения холловского фактора A вследствие усложнения формы поверхности Ферми Cu_{2-x}Se с энергией по аналогии с Ge_{1-x}Te [18].

На сложную форму поверхности Ферми и многоэллипсоидальность зонной структуры Ge_{1-x}Te (L_p -экстремумы) указывает существенное различие эффективной массы плотности состояний $m_d = 1.2 \div 4m_0$ и оптической эффективной массы $m_e = 0.1m$ [18, 19].

Для Cu_{2-x}Se $m_d = 2 \div 3m_0$, $m_s = 0.2 \div 0.4 m_0$ ($T = 300$ К) [1, 14], однако многоэллипсоидальность, видимо, отсутствует (один Γ_p -экстремум [20]), а форма поверхности Ферми близка к сферической ($A = -1$ при $T = 300$ К, что подтверждается выполнением соотношения (1) [1, 14]).

В то же время температурные зависимости электрофизических свойств Cu_{2-x}Se (рис. 2, 4) и Ge_{1-x}Te [18, 19] подобны. Поэтому можно предположить, что рост m_d и уменьшение R при $T > T_c$ в Cu_{2-x}Se (и, возможно, в Ge_{1-x}Te) не связаны со сложной формой поверхности Ферми соединений.

На рис. 4 показаны температурные (кривые 1—3) и концентрационные (кривые 4—6) зависимости холловской подвижности $\mu = R_0/\rho$ в сплавах Cu_{2-x}Se . При $T = 4.2$ К величина μ в Cu_{2-x}Se возрастила с ростом p (рис. 4, кривая 4), что связано с преобладанием рассеяния дырок на экранированном кулоновском потенциале заряженных вакансий меди в области низких температур [14], при $T = 700$ К $\mu \sim p^{-1/2}$, что соответствует акустическому механизму рассеяния [21], при этом $\mu \sim T^n$, где $n = -1.5$ и менее (кривые 1—3) [10].

В переходной области температур ($T=300$ К) величина μ практически не зависит от p (рис. 4, кривая 5).

Обращают на себя внимание малые значения подвижности дырок в образцах Cu_{2-x}Se при высокой температуре (рис. 4) ($\mu \sim 3 \div 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для Ge_{1-x}Te $\mu \sim 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T=700$ К [19]), при которых средняя длина свободного пробега дырок оказывается близкой к величине межатомного рассеяния $a \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$:

$$\lambda = v\tau = \sqrt{\frac{2E_F m_d}{e}} \mu \sim a, \quad (3)$$

где v и τ — скорость и среднее по энергии время релаксации дырок, E_F — энергия Ферми [21].

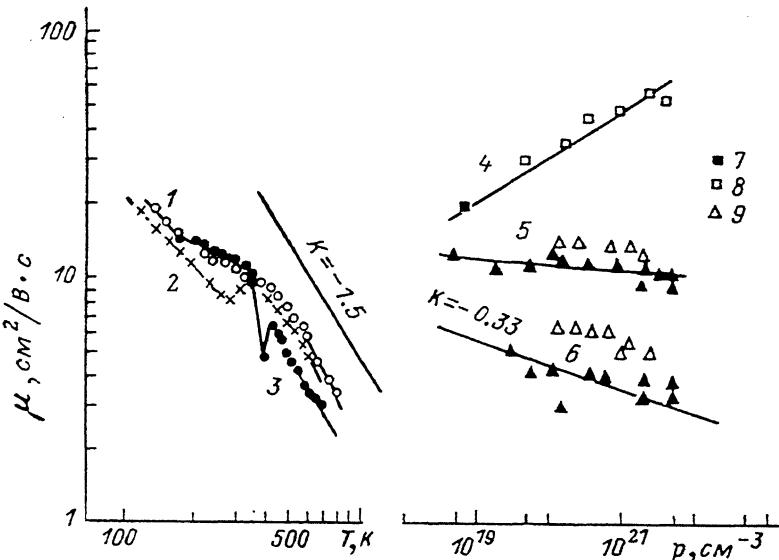


Рис. 4. Температурные (1—3) и концентрационные (4—6) зависимости холловской подвижности $\mu = R_0 / \rho$ образцов Cu_{2-x}Se .

x : 1 — 0.1, 2 — 0.23, 3 — 0.01; T, K : 4 — 4.2, 5 — 300, 6 — 700; 7 — [13], 8 — [14], 9 — [10].

Используя величины m_d и E_F [14] для сплавов Cu_{2-x}Se с $x=0.01 \div 0.23$, из соотношения (3) получаем, что условие $\lambda \sim a$ выполняется при значениях подвижности дырок в образцах $\mu \sim 2.3 \div 0.9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (и приблизительно при тех же значениях μ в Ge_{1-x}Te с $x=0.012 \div 0.051$).

Условие $\lambda \sim a$ соответствует переходу от проводимости по зоне к скачковому механизму проводимости [22], при этом стандартные выражения зонной теории, используемые для расчетов кинетических коэффициентов в области $\lambda \gg a$, оказываются неприменимыми [21—24].

В частности, при $\lambda \rightarrow a$ коэффициент Холла R может иметь значения, меньшие значений, предсказываемых обычной формулой $|R|=1/e\rho$, а при $\lambda \sim a$ и сильном рассеянии даже изменить знак ($A > 0$ для дырок) [22, 24].

К сожалению, влияние перехода $\lambda \rightarrow a$ на поведение кинетических коэффициентов проводников в настоящее время теоретически не исследовано [22—24], что затрудняет интерпретацию электрофизических свойств сплавов Cu_{2-x}Se в рамках существующих теорий.

Список литературы

- [1] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения А^IВ^{VI}. М., 1980. 132 с.
- [2] Ishikawa T., Miatani S. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. N 1. P. 159—167.
- [3] Ogorelec Z., Celustka B. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. N 1. P. 149—155.
- [4] Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Коржуев М. А., Деменский Г. К., Теплов О. А. // ФТГ. 1983. Т. 25. В. 10. С. 2911—2916.

- [5] Milat O., Vičič Z., Rusčić B. // Sol. St. Ionics. 1987. V. 23. N 1-2. P. 37—47.
- [6] Stevens A. L. N. // Phyl. Res. Rep. 1969. Suppl. 9. P. 38—51.
- [7] Алиев Н. Г., Шрагимова П. Г., Бабаев С. Х. // Деп. Аз. НИИНТИ. Баку, 1987. № 769.
- [8] Iwazumi T., Iida S., Teraichi H. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 6. P. 1884—1885.
- [9] Астахов О. П., Иванова А. Б. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 3. С. 546—547.
- [10] Восканян А. А., Инглизян П. Н., Лалыкин С. П., Плютто И. А., Шевченко Я. М. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2096—2099.
- [11] El Akkad F., Mansour B., Hendeya T. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. N 5. P. 535—539.
- [12] Алексеева Г. Т., Инглизян П. Н., Константинов П. П., Лалыкин С. П. // Материалы для термоэлектрических преобразователей. Л., 1987. С. 40—41.
- [13] Kerimov K. G., Musaev A. M., Aliev F. Yu., Rustamov A. G., Manaflay E. I. // Phys. St. Sol. (a). 1971. V. 5. N 3. P. K191—K193.
- [14] Коржуев М. А., Лаптев А. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 5. С. 828—833.
- [15] Abdullaev G. B., Alyarova Z. A., Asadov G. A. // Phys. St. Sol. 1967. V. 21. N 2. P. 461—464.
- [16] Астахов О. П., Лобанков В. В. // ТВТ. 1972. Т. 10. В. 4. С. 905—906.
- [17] Глазов В. М., Мамедов С. М., Бурханов А. С. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 1976—1978.
- [18] Грузинов Б. Ф., Константинов П. П., Мойжес Б. Я., Равич Ю. И., Сысоева Л. М. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 3. С. 497—503.
- [19] Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М., 1986. 104 с.
- [20] Garba E. J. D., Jacobs R. L. // Physica. 1986. V. BC138. N 3. P. 253—260.
- [21] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.
- [22] Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, 2. М., 1982. 663 с.
- [23] Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982. 591 с.
- [24] Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М., 1984. 189 с.

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

Получена 13.02.1989
Принята к печати 3.04.1989