

PACS: 62.50.-p, 77.84.Bw, 72.20.-i

Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, О.В. Савина

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОЭДС АМОРФНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия
E-mail: nmelnikova@mail.ur.ru

Исследовано влияние высоких давлений на структурные превращения в халькогенидах меди системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 1$ и 0.95 . В качестве чувствительных параметров использовали термоэлектродвижущую силу, электросопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь. Установлены области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении термоэдс и электрических свойств, связанных с возможными структурными переходами: в соединении CuAsSe_2 ($x = 1$) при 19, 36 и 43–44 GPa, в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) при 27 GPa и в области 38–43 GPa.

Материалы, имеющие высокие значения термоэдс, являются интересными объектами изучения с точки зрения как фундаментальной науки, так и практических применений. Цель работы – исследовать влияние высоких давлений на структурные превращения в халькогенидах меди $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, используя в качестве чувствительного параметра термоэлектродвижущую силу. В работе рассматриваются результаты исследований для соединений CuAsSe_2 и $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$.

Материалы и методы исследования

Стеклообразные соединения получены закалкой расплава в воду от температуры 880 К. Структура стекол определяется ближним порядком, характерным для соединения CuAsSe_2 , и дает рефлексы, образующие два гало. Порошковая дифрактограмма $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$, снятая при излучении $\text{Cu}_{K\alpha}$, представлена на рис. 1.

Соединения обладают полупроводниковыми электрическими свойствами в интервале 78–460 К. Значения удельной электропроводности при комнатной температуре стеклообразных CuAsSe_2 и $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$ составляют соответственно $4.6 \cdot 10^{-2}$ и $6.5 \cdot 10^{-4}$ S/m. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразного CuAsSe_2 представлена на рис. 2.

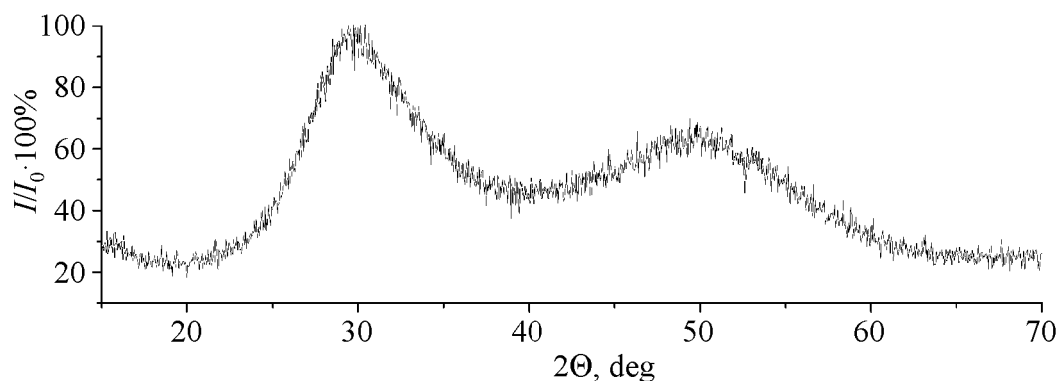


Рис. 1. Дифрактограмма стеклообразного $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 0.95$ (излучение $\text{CuK}\alpha$)

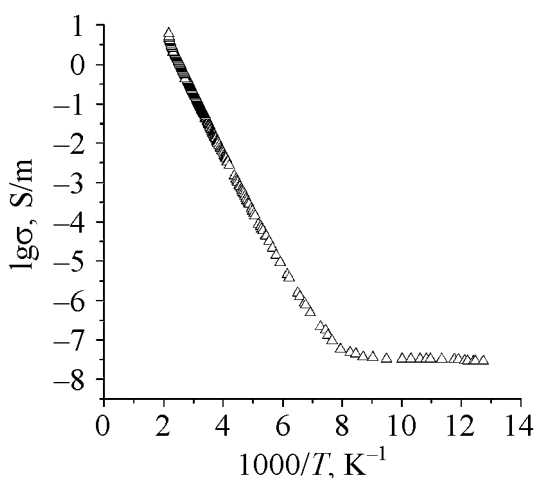


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразного CuAsSe_2 в интервале 78–460 К (электроды графитовые, частота переменного напряжения на ячейке 1.592 kHz)

С ростом температуры выше 460 К (на рис. 2 не показано) в соединении CuAsSe_2 происходит резкий рост проводимости и переход из высокоомного ($0.2 \Omega \cdot \text{m}$) состояния в низкоомное ($3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$) со сменой полупроводниковой зависимости проводимости на металлическую.

Кроме того, материалы проявляют свойства, характерные для термисторных материалов. При пропускании постоянного тока сначала сопротивление велико, затем по мере разогрева материала его сопротивление падает, а проводимость растет, и величина тока достигает некоторого установившегося значения. Время разогрева составляет до 1 мин. Стекла такого состава проявляют переключение с памятью [1]. Особенности электрических свойств стеклообразных соединений позволяют рекомендовать их для создания пороговых, в частности предохранительных, устройств, срабатывающих при превышении предельно допустимого тока или напряжения в цепи.

Влияние высоких давлений на физические свойства таких соединений не изучено. Задачей нашего исследования было изучение барических зависимостей термоэдс, электросопротивления и диэлектрических свойств при давлениях до 50 GPa при комнатной температуре.

Высокие давления создавали с помощью камеры высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями закругленный конус–плоскость. Искусственные алмазы типа «карбонадо» хорошо проводят электрический ток, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [2].

Для создания градиента температур одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя медными термопарами. Коэффициент Зеебека или абсолютную термоэдс S вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (термоэдс) через медные ветви термопар

$$S = S_{Cu} + U_{12}/(T_1 - T_2),$$

где S_{Cu} – абсолютная термоэдс меди ($1.8 \mu\text{V/K}$), U_{12} – измеренная термоэдс, T_1 и T_2 – температуры соответственно нагретого и холодного концов образца.

Электрические свойства образцов в области давлений 12–50 GPa изучали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 1–200 kHz.

Результаты и их обсуждение

В исследованных соединениях термоэдс во всей области давлений имеет положительный знак, проводимость дырочного типа. Значения термоэдс высокие, характерные для полупроводников (30 и $6 \mu\text{V/K}$ для $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ и CuAsSe_2 соответственно). С ростом давления от 12 до 50 GPa величина термоэдс уменьшается в 3 раза в CuAsSe_2 и в 20 раз в $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$, а при изменении давления от атмосферного до 50 GPa – соответственно в 10 и 50 раз. На рис. 3 представлены барические зависимости термоэдс исследованных соединений при увеличении и уменьшении давления.

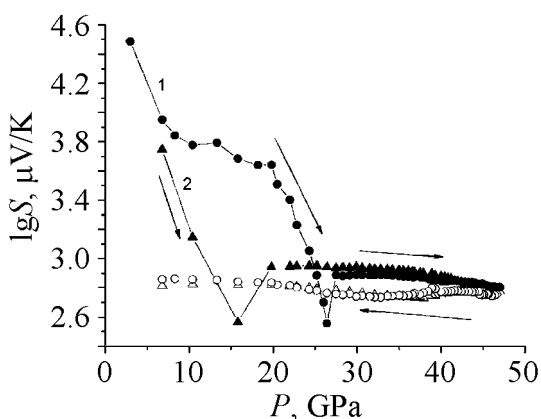


Рис. 3. Барические зависимости десятичного логарифма термоэдс соединений $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ (1) и CuAsSe_2 (2) при увеличении (зачерненные значки) и уменьшении (незачерненные) давления. Стрелки указывают направление изменения давления

При уменьшении давления от 50 GPa значения термоэдс слабо меняются и после снятия нагрузки они меньше, чем до приложения нагрузки, что говорит о необратимых изменениях в образцах. График барической зависимости термоэдс соединения $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ смещен по отношению к соответствующему графику для CuAsSe_2 . Это может быть связано с различием ионных радиусов германия и меди. При добавлении германия в трой-

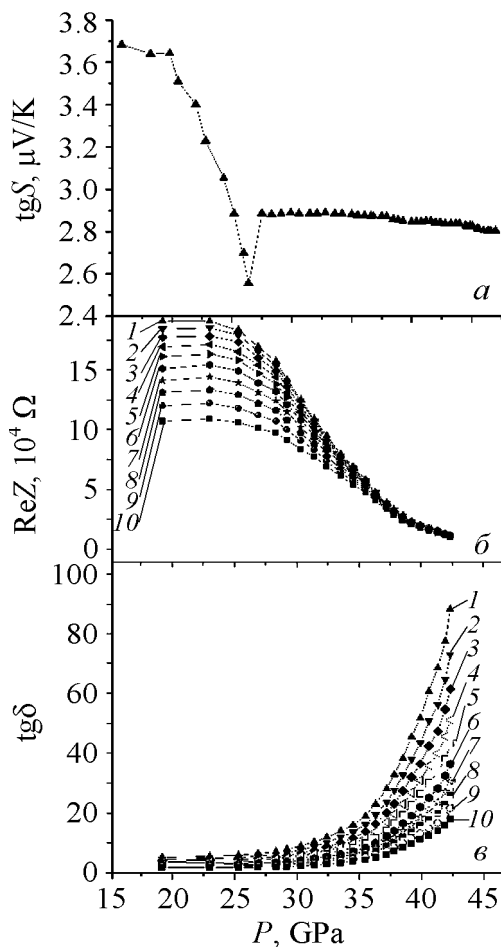


Рис. 4. Барические зависимости десятичного логарифма термоэдс (а), вещественной части импеданса (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) ячейки с образцом $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при увеличении давления с изменением частоты, kHz: 1 – 1, 2 – 1.32, 3 – 1.75, 4 – 2.31, 5 – 3.04, 6 – 4.04, 7 – 5.35, 8 – 6.99, 9 – 9.26, 10 – 12.3

При увеличении давления до 27 GPa в стеклообразном соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ значения термоэдс резко уменьшаются. Стеклообразное состояние при этом сохраняется (это видно по поведению электросопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь: тангенс угла диэлектрических потерь незначительно увеличивается, электросопротивление незначительно уменьшается с ростом давления до 27 GPa). При дальнейшем увеличении давления в области 27–30 GPa меняется зависимость термоэдс от давления, начинается быстрое падение сопротивления и рост тангенса угла диэлектрических потерь. Чем ниже частота, тем при меньших давлениях начинается быстрый рост тангенса угла потерь, тем большую роль играет активная составляющая проводимости и меньшую – реактивная. После понижения со-

ное соединение CuAsSe_2 , т.е. при замене части атомов меди и мышьяка на атомы германия, область давлений, при которых наблюдаются изменения в поведении электрических свойств (вследствие того, что ионный радиус Ge меньше, чем ионные радиусы меди и мышьяка), сдвигается в сторону большего давления.

В окрестности некоторых давлений характер зависимостей термоэдс от времени, в течение которого действует приложенное давление, разный при увеличении и уменьшении давления: термоэдс убывает со временем при приложении давления при нагружении образца и возрастает при воздействии такого же давления при разгрузке. Подобное поведение наблюдается в окрестности давлений, которым соответствуют описанные выше особенности зависимости $S(P)$: в соединении CuAsSe_2 при 19, 36 и 43–44 GPa; в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при 27 GPa и в области 38–43 GPa. При этих же давлениях наблюдаются особенности в поведении электрических свойств. На рис. 4 представлены барические зависимости термоэдс, вещественной части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь ячейки с образцом $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$.

противления в несколько раз в окрестности 38–43 GPa все кривые $ReZ(P)$, соответствующие измерениям на постоянных частотах, практически «сливаются». Такое поведение сопротивления с ростом давления на разных частотах можно объяснить дальнейшим увеличением числа носителей, уменьшением энергии активации и нарушением сплошности сетки стекла и, возможно, частичной кристаллизацией. При понижении давления термоэдс соединений изменяется незначительно и при снятии нагрузки имеет порядок величины такой же, как при максимально приложенном давлении ($590 \mu\text{V/K}$ у CuAsSe_2 и $570 \mu\text{V/K}$ у $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$). При всех частотах наблюдается гистерезис электросопротивления при уменьшении давления, конечные значения сопротивления больше в 1.2–1.3 раза, чем до приложения нагрузки при частотах 37–200 kHz, и меньше в 1.5–2 раза при частотах 1–37 kHz.

Выводы

Определены области давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении термоэдс и электрических свойств соединений: в соединении CuAsSe_2 при 19, 36 и 43–44 GPa, в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при 27 и 38–43 GPa. Такое поведение физических характеристик может быть связано со структурными превращениями и изменениями электронной структуры.

Термоэдс в исследованных соединениях зависит от времени, в течение которого действует приложенное давление. Добавление селенида германия в тройное соединение CuAsSe_2 существенно повышает значения термоэдс, увеличивает разность значений термоэдс при малых и высоких давлениях, смещает область структурных превращений в сторону высоких давлений.

Свойства исследованных соединений делают их перспективными для использования в качестве материалов для датчиков по давлению.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 06-02-16492-а.

1. *Н.А. Алимбарашвили, Б.Е. Касаткин, З.У. Борисова*, Неорган. материалы **10**, 2129 (1974).
2. *L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun*, High Temperatures – High Pressures **6**, 499 (1974).

Н.В. Мельникова, О.М. Бабушкин, О.В. Савіна

БАРИЧНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОЕДС АМОΡФНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МІДІ

Досліджено вплив високого тиску на структурні перетворення в халькогенідах міді системи $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при $x = 1$ і 0.95 . У якості чутливих параметрів використовували термоелектрорушійну силу, електроопір і тангенс кута діелектричних втрат. Встановлено області тиску, в яких спостерігаються суттєві зміни в поведінці

термоелектричних властивостей, пов'язаних з можливими структурними переходами: у сполученні CuAsSe_2 ($x = 1$) при 19, 36 і 43–44 GPa, у сполученні $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) при 27 GPa і в області 38–43 GPa.

N.V. Melnikova, A.N. Babushkin, O.V. Savina

BARIC DEPENDENCE OF THERMOELECTROMOTIVE FORCE OF AMORPHOUS COPPER CHALCOGENIDES

Effects of high pressures on structural changes of copper chalcogenides $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ have been investigated for $x = 1$ and 0.95. Thermoelectromotive force (thermoemf), resistance and the loss tangent of a dielectric have been used as sensitive parameters. The pressure ranges of noticeable changes in thermoemf and electrical properties are established. The changes can be connected to probable structural transitions: in compound CuAsSe_2 ($x = 1$) at 19, 36 and 43–44 GPa, in compound $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x = 0.95$) at 27 and 38–43 GPa.

Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of glassy compound $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ $x = 0.95$ (radiation $\text{CuK}\alpha$)

Fig. 2. The temperature dependence of conductivity of the glassy compound CuAsSe_2 in an interval of 78–460 K (graphite electrodes, alternating voltage on cell with a frequency of 1.592 kHz)

Fig. 3. Baric dependences of thermoemf decimal logarithm for compounds $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ (1) and CuAsSe_2 (2) at pressure increase (shaded symbols) and decrease (not shaded symbols). The arrows indicate direction of pressure variation

Fig. 4. Baric dependences of thermoemf decimal logarithm (a), real part of impedance (δ) and the loss tangent of a dielectric (ϵ) of a cell with sample $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ at pressure increase with changes in frequency, kHz: 1 – 1, 2 – 1.32, 3 – 1.75, 4 – 2.31, 5 – 3.04, 6 – 4.04, 7 – 5.35, 8 – 6.99, 9 – 9.26, 10 – 12.3