

обнаружено, что в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) под действием гидростатического сжатия P в окрестности точки P_1 наблюдался скачкообразный переход УФ из зоны проводимости в валентную зону, который связали с изменением зарядового состояния Ga и потерей его донорного действия под влиянием деформаций. В достаточно узком интервале внешних давлений вблизи P_1 наблюдалась некоторая переходная область, характеризующаяся неоднородностью образца, связанной с наличием в его объеме областей с электронной и дырочной проводимостью. При этом температурные и полевые зависимости постоянной Холла были аналогичны наблюдаемым в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) при $T < T_\phi$.

Можно предположить, что напряжения, возникающие в кристаллической решетке сплавов $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) вследствие фазового перехода, способны индуцировать неоднородные по объему состояния, связанные с изменением легирующего действия Ga. Падение ρ при $T < T_\phi$ указывает на наличие некоторого канала протекания, в то время как поведение R свидетельствует о наличии существенных неоднородностей в объеме кристалла.

В заключение авторы благодарят В. Ф. Козловского за проведение рентгенодифрактометрического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Б. А. Акимов, В. П. Зломанов, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов. Высокочистые вещества, 6, 22 (1991).
- [2] Б. А. Акимов, С. А. Белоконь, Э. М. Дашевский, К. Н. Егоров, В. М. Лакеенков, А. В. Никорич, Л. И. Рябова. ФТП, 25, 250 (1991).
- [3] Г. С. Бушмарина, Б. Ф. Грузинов, И. А. Драбкин, Е. Я. Лев, И. В. Нельсон. ФТП, 11, 1874 (1977).
- [4] С. П. Гришечкина, С. В. Жоховец, Б. Д. Копыловский, А. П. Шотов. ФТП, 12, 1132 (1978).
- [5] А. И. Лебедев, Х. А. Абдуллин. ФТП, 18, 624 (1984).
- [6] Б. А. Акимов, Н. Б. Брандт, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, С. М. Чудинов, О. Б. Яценко. Письма ЖЭТФ, 31, 304 (1980).

Редактор Ю. Б. Лянда-Геллер

ФТП, том 27, вып. 2, 1993

СУПЕРИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА $Cu_{2-x}Se$ КАК ПРОЯВЛЕНИЯ ЭКСИТОННОЙ ФАЗЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

В. А. Федорин

Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете
им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина
(Получено 22.07.1992. Принято к печати 27.07.1992)

Полупроводниковые соединения A_2B^{VI} обладают рядом интересных физических особенностей [1, 2], что обуславливает их применение в технике в качестве термоэлектрических преобразователей энергии, переключателей, датчиков излучения и др. Все соединения указанного класса при повышении температуры переходят из α - в β -фазу, характеризующуюся высокой ($\geq 1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) ионной проводимостью. В настоящей заметке на примере соединения $Cu_{2-x}Se$ рассматривается суперионный α - β -переход, как переход порядок—беспорядок по катионам в антифлюоритовой кристаллической структуре, в предположении

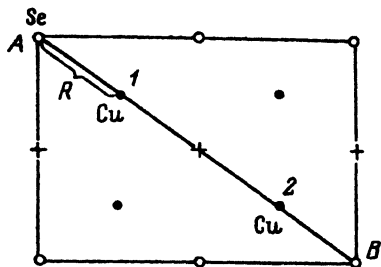


Рис. 1. Расположение атомов в плоскости (110) антифлюоритовой структуры Cu_2Se .

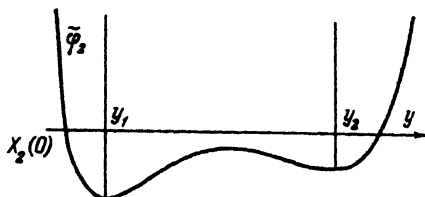


Рис. 2. Рельеф потенциала для иона Cu^+ вдоль направления AB (рис. 1): $y_1 = 0.0011$, $y_2 = 0.9125$.

возникновения еще в низкотемпературной α -фазе экситонной фазы с переносом заряда (ЭФПЗ) [3]. Возможность возникновения ЭФПЗ в Cu_{2-x}Se (а также в других халькогенидах Cu и Ag) связана, как и в случае CuNaCl и AgI [3], со сложной структурой валентной зоны, образованной из d -состояний металла и p -состояний халькогена [1]. Такую фазу в Cu_2Se при $T \neq 0$ можно себе представлять как возникновение непрерывных осцилляций (переноса) электронного заряда между p - и d -состояниями молекул Cu_2Se , описываемое определенным [3] параметром порядка на фоне существующих в кристалле делокализованных дырок и акцепторных ловушек с зарядом $-e$.

Как показано в [3], в квазимолекулярном двухуровневом приближении параметр порядка P ЭФПЗ удовлетворяет уравнению

$$P = -L + PKf, \quad f = (n_2 - n_1)/(x_1 - x_2), \quad n_i = (\exp(x_i/\theta) + 1)^{-1}, \quad \theta = kT, \quad (1)$$

$$x_{1,2} = (\varepsilon + \varepsilon' \pm \sqrt{d^2 + 64P^2})/2, \quad d = \varepsilon - \varepsilon'. \quad (2)$$

Здесь ε , ε' — энергии валентных p - и d -уровней в нулевом приближении метода сильной связи, отсчитанные от уровня химического потенциала μ (ε , $\varepsilon' < 0$), L и K — матричные элементы одноэлектронной гибридизации и кулоновского взаимодействия между p - и d -электронами на ближайших соседях соответственно. Уровень X_1 здесь двукратно вырожден в отличие от [3] из-за присутствия двух атомов Cu в элементарной ячейке.

При достаточно малых L на основании (1) решение для P может быть представлено

$$P \approx -LF_1(\theta), \quad T < T_0; \quad P \approx (L/K)^{1/3}F_2(\theta), \quad t \geq T_0, \quad (3)$$

где T_0 — меньшее по температуре решение уравнения

$$F_1^{-1}(\theta) = 1 - K(n_2^0 - n_1^0)/d = 0, \quad n_i^0 = n_i(P = 0), \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

$$F_2(\theta)/d = \frac{1}{2} 4^{-1/3} \left\{ \frac{z\rho}{2} e^{-z(1+\rho)} n_2^0{}^2 + e^{-z} n_1^0{}^2 \right\}^{-1/3} - n_2^0 + n_1^0, \quad z = \frac{\varepsilon}{\theta}, \quad \rho = \frac{d}{\varepsilon}. \quad (5)$$

Матричные элементы L (l'') и K (k'') для расстояния $R_{l''} = R$ между ближайшими соседями Se и Cu (рис. 1) могут быть записаны

$$L \approx e^{-R/r_0A}, \quad K \approx e^{-2R/r_0B}, \quad (6)$$

где A, B — некоторые постоянные, а r_0 — радиус $3d$ -состояния иона Cu^+ . Внутримолекулярные потенциалы $\varphi_{1,2}$ в молекуле Cu_2Se тогда будут иметь вид [3] ($T \geq T_0$):

$$\varphi_{1,2}(y) - x_{1,2}(0) = D(e^{-2qy} - 2e^{-qy} \pm \frac{d}{2}(\sqrt{1 + ve^{By}} - \sqrt{1 + v})). \quad (7)$$

Здесь $y = R/R_0 - 1$, R_0 — равновесное расстояние между атомами Cu и Se в кристалле. В формуле (7) величина

$$v = 64e^{\beta} (A/B)^{2/3} [F_2(\theta)/d]^2, \quad \beta = 2R_0/3r_0. \quad (8)$$

Первое слагаемое соответствует затравочному парному взаимодействию $\text{Cu}-\text{Se}$ в молекуле Cu_2Se , взятому в виде потенциала Морзе из-за большой доли ковалентности связи в этом соединении, второе — электронный вклад (2).

Как следует из формул (3)–(7), для нижнего терма φ_2 появляется возможность делокализации иона Cu^+ (энергия терма φ_2 сначала растет, а затем убывает при увеличении R). Из рис. 1 следует, что в кристалле Cu_2Se направление этой делокализации иона Cu^+ совпадает с направлением от тетраэдрических положений Cu^+ (темные очки) к октаэдрическим (крестики) (диагональ AB на рис. 1). При приближении к октаэдрическим позициям Cu^+ будет ощущать отталкивательное взаимодействие с другими ионами Cu^+ типа

$$\varphi(y) = D_1 e^{-t(1-y)}, \quad (9)$$

где D_1, t — некоторые параметры.

Таким образом, рельеф потенциала для иона Cu^+ в кристалле вдоль направления AB должен иметь вид

$$\tilde{\varphi}_2(y) = \varphi_2(y) - x_2(0) + \varphi(y). \quad (10)$$

При подборе соответствующих параметров в (10) этот рельеф $\tilde{\varphi}_2(y)$ будет иметь минимумы в тетраэдрических ($y \approx 0$) и октаэдрических ($y \approx 1$) позициях (рис. 2). Тогда при температуре $T_c = 405 \text{ K} \geq T_0$ [1] в такой системе происходит [4, 5] разупорядочение катионов Cu^+ по ямам двух типов путем фазового перехода I рода.

Разность между значениями энергии в тетраэдрическом (глубоком) и октаэдрическом (мелком) минимумах примем равной энергии активации самодиффузии меди [1]:

$$\tilde{\varphi}_2(y_1) + \tilde{\varphi}_2(y_2) = w = 14.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/k \cdot N_A \approx 0.152 \text{ эВ}. \quad (11)$$

Тогда безразмерный параметр, связанный с температурой этого фазового перехода $y_c \omega/2 \theta_c \approx 2.18$ ($T_c = 405 \text{ K}$). В модели Хубермана [4] фазовый переход I рода при $y_c = 2.18$ реализуется при следующем выборе параметров: $\Gamma = 0.96$, $b = \lambda/w = 1.944$. Здесь параметр Γ учитывает изменение частот колебаний иона при переходе из глубокой ямы в мелкую, а b учитывает прямое взаимодействие между дефектами. При $y = y_c$ происходит резкий скачок концентрации x ионов Cu^+ в мелком минимуме: $x(y_c - 0) = 0.2996$, $x(y_c + 0) = 0.7004$. Так как в β -фазе Cu_2Se катионы разупорядочены по глубоким и мелким минимумам рельефа (рис. 2), то (см. [6])

$$(1-x)\tilde{\varphi}_2(y_1) + x\tilde{\varphi}_2(y_2) = -(M + E_{ph}^0)/4 \approx -0.221 \text{ эВ}. \quad (12)$$

Здесь M — теплота сублимации соединения Cu_2Se , равная 82.92 кДж/моль [¹], E_{ph}^0 (фононная энергия при $T=0$) $\approx 9 \theta_D/8 \approx 264$ К [¹], число 4 происходит от числа ближайших соседей в данной структуре.

Из (11), (12) получаем значения потенциала (10) в глубоком и мелком минимумах, согласованные с экспериментальными данными для β -фазы Cu_2Se :

$$\tilde{\varphi}_2(y_1) = -0.327 \text{ эВ}, \quad \tilde{\varphi}_2(y_2) = -0.175 \text{ эВ}. \quad (13)$$

На рис. 2 изображен рельеф потенциала (10) вдоль AB , учитывающий (13), при следующих значениях параметров: $D = 0.327$, $d/2 = 0.203$, $D_1 = 0.237$ (все величины в эВ); $E = 5.407$, $\nu = 0.097$, $q = 6$, $t = 9$ (все величины безразмерные).

Параметр K/d в уравнении (4) равен 14.03 (межатомное расстояние $R_0 = 2.53 \times 10^{-10}$ м); начиная со значения параметра $\rho = d/\epsilon$, равного 3 и более, уравнение (4) имеет решение $z_0 = \epsilon/\theta_0 = 2.567$. При $T_0 \approx 383$ К $\leq T_c = 405$ К величина $\epsilon = 2.567 \cdot \kappa T_0 = 0.08475$ эВ, тогда $\rho = d/\epsilon = 4.786$. Поскольку $\nu = 0.097$, функция $F_2(\theta)/d \approx 0.455$ при использованных выше значениях параметров $z_0 = 2.567$ и $\rho = 4.786$ [см. (5)] $\beta = 2R_0/3r_0 \approx 4/3$, тогда по формуле (8) отношение констант A/B , введенных в (6), равно: $A/B \approx 2.7 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, при вышеприведенных значениях параметров достигнуто согласованное описание фазового перехода I рода порядок—беспорядок из α - в β -фазу Cu_2Se . Суперионные свойства Cu_2Se в β -фазе связаны с тем, что в этой фазе большая доля ($\sim 70\%$) катионов участвует в переносе заряда.

Как следует из моделей типа [^{4, 5}] с притяжением между дефектами, при добавлении катионных вакансий x_0 , обусловленных нестехиометрией, энергия активации w линейно убывает с x_0 , что дает линейное от x_0 уменьшение температуры T_c перехода порядок—беспорядок для так называемого «сильного» перехода [⁵]. Одновременно растет число акцепторных уровней, обеспечивающих p -тип проводимости $\text{Cu}_{2-x_0}\text{Se}$ [^{1, 2}], и соответственно происходит понижение [³] температуры T_0 заметного возрастания электронного параметра порядка. Иными словами, и при $x_0 \neq 0$ также возможно, как и выше, согласование параметров, обеспечивающих фазовый переход I рода в рассмотренной модели.

Высказанные в работе представления о характере разупорядочения катионов в решетке полезны как при приготовлении кристаллических образцов Cu_{2-x}Se , так и при анализе разнообразных физических свойств (см., например, [⁷]) целого класса полупроводников A_2B^{VI} .

Искренне благодарен В. Н. Бондареву, В. С. Земскову, А. Б. Куклову и М. А. Коржуеву за обсуждение результатов и критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. В. Горбачев. Полупроводниковые соединения A_2B^{VI} , 132. М. (1980).
- [2] М. А. Коржуев, В. Ф. Банкина, Б. Ф. Грузинов, Г. С. Бушмарина. ФТП, 23, 1545 (1989).
- [3] В. А. Федорин. ФТТ, 30, 140 (1988).
- [4] В. А. Huberman. Phys. Rev. Lett., 32, 1000 (1974).
- [5] Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац. Итоги науки и техники. Химия твердого тела, т. 4, 3. М. (1987).
- [6] А. Е. Глауберман, В. А. Федорин. УФЖ, 19, 1812 (1974).
- [7] В. А. Федорин. Письма ЖТФ, 18, 87 (1992).