

ОБ «ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ НЕПАРАБОЛИЧНОСТИ» ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА Cu_{2-x}Se

© М.А.Коржуев, А.В.Лантвев

Институт металлургия им А.А.Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия
(Получена 19 апреля 1995 г. Принята к печати 28 ноября 1995 г.)

Анализируются концентрационные зависимости эффективных масс проводимости m_c и плотности состояний m_d дырок в суперионном проводнике Cu_{2-x}Se . Показано, что наблюдавшаяся ранее Горбачевым и Путилиным (1973 г.) аномальная «отрицательная непараболическая» зависимость m_c от концентрации дырок p ($dm_c/dp < 0$) не связана со структурой валентной зоны соединения, а объясняется фазовым превращением $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \text{Cu}_3\text{Se}_2$, происходящим в образцах при комнатной температуре.

Суперионные проводники (СИП) (твердые электролиты) являются сильно разупорядоченными материалами, сочетающими свойства твердых и жидких фаз [1,2]. Соответственно такие основные понятия физики твердого тела, как фононы, энергетические зоны, зоны Бриллюэна и т.п., должны применяться к СИП с достаточной степенью осторожности [1].

Нестехиометрический селенид меди Cu_{2-x}Se представляет собой СИП со смешанной электронной (по «дыркам») и ионной (по меди) проводимостью [3-6]. Cu_{2-x}Se кристаллизуется с отклонением от стехиометрии в сторону селена, что создает большое количество вакансий в катионной подрешетке и определяет p -тип проводимости материала [4]. При комнатной температуре с ростом x сплавы Cu_{2-x}Se испытывают полиморфные переходы $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ (α — Cm, β — F43m [6]), при нагреве все образцы переходят в высокотемпературную β -фазу, обладающую суперионной проводимостью по меди (рис. 1) [7].

Сильная разупорядоченность катионной подрешетки ведет к низкой подвижности дырок $\mu \sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, так что кинетические эффекты в Cu_{2-x}Se могут развиваться при условии $\lambda \rightarrow a$ (где λ — средняя длина свободного пробега носителей тока, a — межатомное расстояние) [8,9]. При $\lambda \rightarrow a$ кинетическое уравнение Больцмана больше неприменимо, а использование соотношений зонной теории наталкивается на трудности, связанные с действием принципа неопределенности Гейзенберга

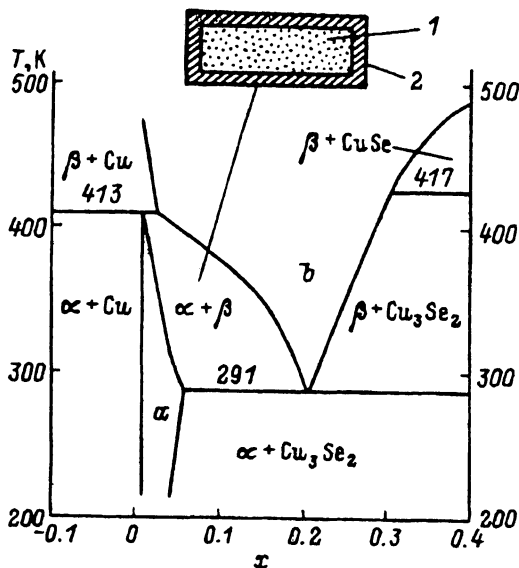


Рис. 1. Часть $T-x$ -диаграммы состояния системы Cu-Se вблизи Cu_{2-x}Se и предполагаемое распределение фаз по образцу в двухфазной области ($\alpha + \beta$). 1 — ($\alpha + \beta$)-фазы; 2 — β -фаза.

$\Delta E \sim \hbar/\tau$, где ΔE — неопределенность энергии, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, τ — время релаксации носителей заряда [10–12]. При $\Delta E/E_F \gtrsim 1$ (здесь E_F — энергия Ферми) понятие поверхности Ферми материала теряет смысл [10], при $\Delta E/W \gtrsim 1$ (здесь $2W$ — ширина зоны) становится неопределенным понятие энергетической зоны [11].

Параметры $\Delta E/E_F$ и $\Delta E/W$ для Cu_{2-x}Se оценивали в [13,14]. Установлено, что соотношение $\Delta E/W \ll 1$ выполняется в Cu_{2-x}Se вплоть до самых высоких температур, многоэллипсоидальность зонной структуры при этом также сохраняется, на что указывает соотношение $m_c < m_d$ (здесь m_c и m_d — эффективные массы проводимости и плотности состояний соответственно) [14], однако поверхность Ферми Cu_{2-x}Se оказывается размытой уже при комнатной температуре ($\Delta E > E_F$) [13].

С переходом $\lambda \rightarrow a$ ранее связывали низкие значения холловского фактора A в Cu_{2-x}Se [14], однако ряд других характеристик материала не имеют в настоящее время четкого и убедительного толкования. К ним относятся эффект аномальной «отрицательной непараболичности» валентной зоны Cu_{2-x}Se ($dm/dp < 0$, здесь p — концентрация дырок) (обычно в полупроводниках $dm/dp \geq 0$), наблюдавшийся ранее на зависимостях эффективной массы проводимости («оптической») $m_c = f(p)$ при $p < 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2, кривая 4) [15] и эффективной массы плотности состояний $m_d = f(P)$ при $p > 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1) [16] и предположительно связанный со сложной формой поверхности Ферми Cu_{2-x}Se [14,16].

Поскольку величины m_d и m_c связаны соотношением [19]

$$m_d/m_c = 1/3(N/K)^{2/3}(2K + 1), \quad (1)$$

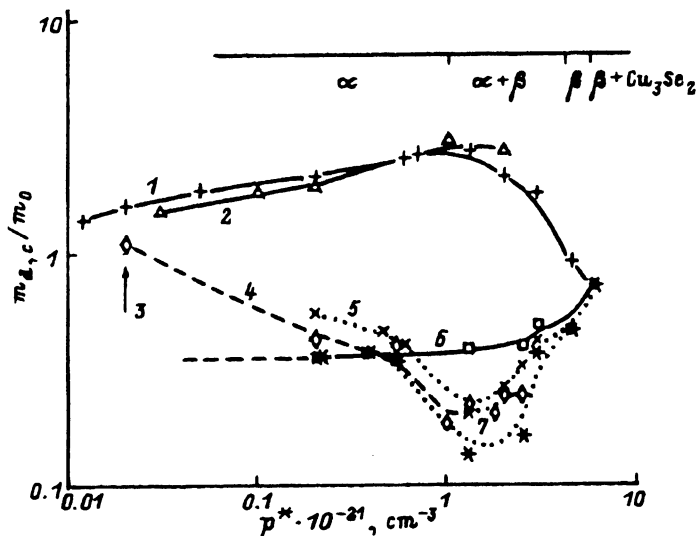


Рис. 2. Зависимости эффективных масс m_d/m_0 (1, 2) и m_c/m_0 (3-7) от холловской концентрации носителей тока p^* в Cu_{2-x}Se ($T = 300 \text{ K}$). 2 — [17], 3 — [18], 4 — [15], 5 — [14].

(здесь N — число эквивалентных эллипсоидов вращения в зоне, $K = m_l/m_t$, m_l и m_t — поперечная и продольная составляющие эффективной массы отдельного эллипсоида), их рассогласованное изменение (рис. 2) трудно объяснить в рамках зонной теории, тем более для размытой поверхности Ферми, где эффекты формы поверхности Ферми отсутствуют.

Цель настоящей работы — выяснить природу эффекта отрицательной непараболичности валентной зоны Cu_{2-x}Se , для чего концентрационные зависимости m_c и m_d были измерены заново. Найдено, что отрицательная непараболичность m_c (при $p < 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [16] представляет собой кажущийся эффект, связанный с поверхностным β -состоянием образцов Cu_{2-x}Se , лежащих в двухфазной области ($\alpha + \beta$) ($x = 0.05-0.2$). Отрицательная непараболичность m_c (при $p > 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [16] связывается в работе с «округлением» поверхности Ферми и уменьшением вклада многоэллипсоидальности при увеличении концентрации носителей тока в образцах.

Эксперимент

Поликристаллические образцы Cu_{2-x}Se ($x = 0-0.3$) (см. таблицу) получали методом ампульного синтеза [7]. Концентрацию носителей тока в образцах Cu_{2-x}Se ($p^* = 1 \cdot 10^{19}-6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) изменяли за счет изменения состава (x). Холловскую концентрацию дырок $p^* = 1/R_e$ измеряли в магнитном поле 10 кЭ на переменном токе (0.1 А, 120 Гц) с точностью $\sim 5\%$. Коэффициент отражения R измеряли на ИК Фурье-спектрометре IFS 88 фирмы Bruker в диапазоне длин волн $\lambda = 0.5-10 \text{ мкм}$ при падении света с круговой поляризацией, близком к нормальному (~ 11 угловых градусов). Перед началом измерений

Некоторые кинетические характеристики и плазменные частоты исследованных образцов Cu_{2-x}Se

x	Фазовый состав	Концентрация дырок, p^*/p (10^{20} см^{-3})	Холловская подвижность, $\mu^* = R\sigma$ ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$)	Плазменная частота, ω_{min} (см^{-1})	Коэффициент поглощения γ (см^{-1})	Оптическая масса дырок m_c/m_0
0.007	α	2.1/1.4	12.0	2460	2210	0.35
0.015	α	3.8/3.0	11.5	3500	2200	0.37
0.02	α	5.4/4.0	11.6	3800	2380	0.34
0.05	$\alpha + \beta$	13/10	11.0	8430	5320	0.13
0.10	$\alpha + \beta$	27/20	10.1	9000	1930*	0.38*
0.15	$\alpha + \beta$	31/30	10.0	8500	5850	0.16
					2140*	0.39*
0.23	β	47/46	10.0	8700	2530	0.37
0.3	$\beta + \text{Cu}_3\text{Se}_2$	56/60	9	8100	1630*	0.48*
					2420	0.47
					1400	0.74

Примечание. * Для вычислений использовались предельное значение концентрации дырок в двухфазной области $(\alpha + \beta)p = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

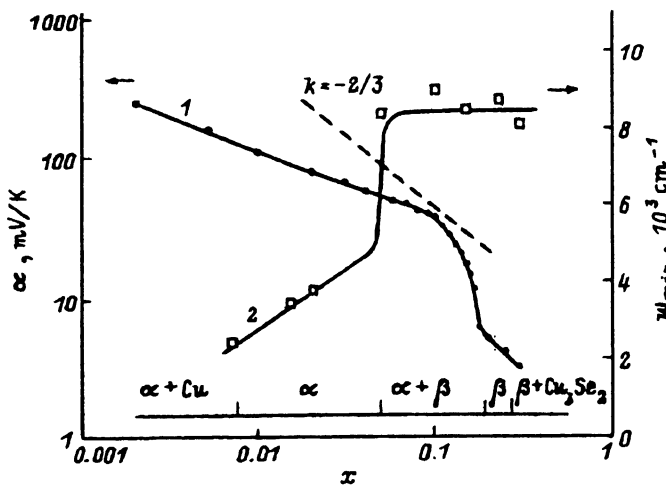


Рис. 3. Зависимости термоэдс α (1) и частоты плазменного минимума w_{\min} (2) от состава x образцов Cu_{2-x}Se ($T = 300 \text{ K}$).

поверхность образцов шлифовали до зеркального блеска с помощью водной суспензии окиси хрома.

Величину m_c определяли из спектров ИК отражения в области плазменного минимума [19]. Плазменные минимумы отражения наблюдали в диапазоне длин волн $\lambda = 1-5 \text{ мкм}$, глубина и положение минимумов изменялись в зависимости от состава сплавов. Величину m_d находили методом термоэдс из измеренных значений термоэдс α и концентрации носителей тока $p = A/Re$ рассчитанной исходя из состава сплавов в предположении, что каждая нестехиометрическая вакансия меди дает одну дырку в валентную зону соединения [7].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные значения w_{\min} (см. таблицу) и α (рис. 3) были близки к давным [15,16]. По положению w_{\min} все исследованные образцы распадалась на две группы с $w_{\min} < 3800 \text{ см}^{-1}$ (I) и $w_{\min} = 8000-9000 \text{ см}^{-1}$ (II). В интервале частот $w = 3800-8000 \text{ см}^{-1}$ минимумы плазменного отражения не наблюдались.

Эффективная масса проводимости m_c . Низкая подвижность дырок в образцах (см. таблицу) ведет к соотношению $w_{\min} < w_p$, где

$$w_p^2 = 4\pi p e^2 / m_c \epsilon_{\infty} \quad (2)$$

— истинная объемная плазменная частота носителей тока с концентрацией p и эффективной массой m_c [19]. Величину w_p и m_c находили путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров отражения. Для нормального падения коэффициент отражения дается соотношением [19]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

где n и k — коэффициенты преломления и отражения определяли из комплексной диэлектрической функции

$$\varepsilon = (n + ik)^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{w_p^2}{w(w + i\gamma)} + \frac{w_L^2 - w_T^2}{w_L^2 - w_T^2 - i\Gamma w} \right) \quad (4)$$

путем решения уравнений

$$\varepsilon_1 = \text{Re } \varepsilon = n^2 - k^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 = \text{Im } \varepsilon = 2nk, \quad (6)$$

где w — частота или волновое число (w (в рад/с)/ $2\pi c = w$ (в см⁻¹) соответственно, c — скорость света), ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, w_L и w_T — частоты продольных и поперечных оптических фононов, Γ — коэффициент затухания фононов, $\gamma = 1/\langle\tau\rangle = e/2\pi m_c \mu c$ — коэффициент поглощения носителей тока, $\langle\tau\rangle$ — усредненное время релаксации. Значения γ определяли из величины μ (см. таблицу), $\varepsilon_\infty = 11.6$ — из высокочастотных участков экспериментальных спектров отражения, $w_L = 2000$ см⁻¹, $w_T = 1000$ см⁻¹ и $\Gamma \sim 50-100$ см⁻¹ — путем подгонки расчетных спектров отражения к экспериментальным. Последние параметры учитывали плазмон-фононное взаимодействие в системе [19].

В результате была получена зависимость $m_c = f(p^*)$ (рис. 2, кривая 7), близкая к соответствующим зависимостям, полученным тем же методом без учета плазмон-фононного взаимодействия ($w_L = w_T = \Gamma = 0$) (кривая 3) [13] и методом Лайдена [14,20] (кривая 5). Из таблицы следует, что участок с $dm/dp < 0$ на кривой 7 при $p^* = 0.2-2 \cdot 10^{21}$ см⁻³ связан с резким возрастанием частоты w_{\min} при $x = 0.05$ и ее последующим постоянством при $x = 0.05-0.3$.

Выполнение соотношения $w_{\min}(p) = \text{const}$ наблюдали ранее в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), в случае узкой зоны ($W \sim k_0 T$, здесь $2W$ — ширина зоны, k_0 — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). В этом случае фермиевское размытие охватывает значительную часть зоны, и в процессах переноса одновременно участвуют электроны с положительной n_+ (в нижней части зоны) и отрицательной n_- (в верхней части зоны) эффективной массой, которые ускоряются под воздействием электрического поля в противоположных направлениях. Соответственно дипольный момент единицы объема вещества будет определяться разностью концентраций носителей заряда с эффективными массами разных знаков. В [21] для симметричной зоны ($N \sim (n_+ - n_-)$) в пределе $W < k_0 T$ получены соотношения

$$\alpha \sim (F - 0.5), \quad R \sim (F - 0.5)/F, \quad \omega_p^2 \sim F(1 - F), \quad (7)$$

где $F = [0, 1]$ — степень заполнения зоны электронами.

Из (7) следует, что при малых отклонениях от $F = 0.5$ ($W \leq 0.024 \text{ эВ}$) большим (на порядок) изменениям R , n^* и α соответствуют малые изменения $F(1 - F)$, т.е. практически неизменная плазменная частота.

Согласно расчетам $E_F < 2W \sim 2$ эВ [13], откуда следует, что валентная зона в Cu_{2-x}Se не является узкой, соответственно теория [21] к материалу неприменима.

При объяснении соотношения $w_{\min}(p) = \text{const}$ мы обратили внимание на то, что: 1) указанная зависимость наблюдается только в двухфазной области ($\alpha + \beta$) (рис. 3, кривая 2); 2) расчетные значения величин γ в образцах с $x = 0.05-0.15$ явно завышены (см. таблицу), что указывает на заниженные значения m_c , полученные в процессе расчетов. В двухфазной области ($\alpha + \beta$) образцы состоят из смеси α - и β -фаз, имеющих различный состав ($x = 0.05$ и 0.20) и различную концентрацию дырок ($p = 1$ и $4 \cdot 10^{21}$ см^{-3} соответственно) (рис. 1). Путем модельных расчетов нами было показано, что экспериментальные спектры отражения образцов, лежащих в двухфазной области ($\alpha + \beta$) ($x = 0.05-0.20$), не совпадают со спектрами отражения, рассчитанными путем суперпозиции спектров α - ($x = 0.05$) и β - ($x = 0.20$) фаз. Поэтому мы предположили, что поверхностным состоянием всех образцов с $x = 0.05-0.20$ являлось β -состояние ($x = 0.20$). Используя при расчетах m_c для образцов с $x = 0.05-0.20$ единую «поверхностную» концентрацию дырок $p = 4 \cdot 10^{21}$ см^{-3} , получаем зависимость $m_c = f(p)$, имеющую обычный для вырожденных полупроводников вид (рис. 2, кривая 2). При этом значение параметра γ (см. таблицу) сплавов уменьшилась до значений, согласующихся с величинами подвижностей дырок в образцах (отмечены звездочками). Соответствующая обработка данных [15] в области $p \geq 2 \cdot 10^{20}$ см^{-3} была получена в [15] путем экстраполяции данных работы к значению $m = 1.1m_0$ (точка 3), определенному в [18] из величины E_F и по смыслу соответствующему m_d . Заметим, что такая экстраполяция не является обоснованной.

Ранее предположение о возможном поверхностном суперионном β -состоянии образцов Cu_{2-x}Se было высказано в работе [22]. Результаты настоящей работы подтверждают это предположение. β -фаза на поверхности Cu_{2-x}Se , видимо, может возникать как спонтанно, в результате перераспределений подвижной меди в приповерхностной области (характерное время процесса при толщине поверхностной пленки $d = 100$ мкм, согласно нашей оценке, не превышает $t \sim \tau = d^2/\pi^2 D \sim 1$ с при коэффициенте диффузии подвижной меди в образцах $D \sim 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [5]), так и образовываться в процессе шлифовки поверхности образцов перед измерениями. Последняя операция являлась принципиально необходимой для использованной в работе методики оптических измерений, так что однозначно определить причину поверхностного β -состояния образцов Cu_{2-x}Se в двухфазной области ($\alpha + \beta$) не представлялось возможным.

Эффективная масса плотности состояний m_d . Концентрационная зависимость термоэдс α представлена на рис. 3, кривая 1. Полученная зависимость отклонялась от соответствующей зависимости для стандартной зоны $\alpha \sim p^{-2/3}$, при $p > 2 \cdot 10^{21}$ см^{-3} наблюдали существенное уменьшение α при переходе образцов в β -фазу. В области ($\alpha + \beta$) экспериментальные значения α находились в удовлетворительном согласии с расчетными (пунктир), найденными исходя из объемного содержания фаз с помощью соотношения $\alpha = (\sum \alpha_i \sigma_i t_i) / \sum \sigma_i t_i$, $i = 1, 2$; при $\alpha_1(x = 0.05) = 52$ мкВ/К; $\sigma_1(x = 0.05) = 180$ См/см;

$\sigma_2(x = 0.2) = 590$ См/см, причем объемное содержание фаз в образцах определяли по правилу рычага. Таким образом, эффект отрицательной непараболичности m_d в образцах Cu_{2-x}Se (рис. 2, кривая 1) не связан с вкладом поверхностного β -состояния образцов в области $(\alpha + \beta)$, а объясняется уменьшением величины α при переходе в β -фазу (рис. 3, кривая 1).

Обсудим теперь соотношение $m_d \gg m_c$, наблюдаемое в Cu_{2-x}Se (рис. 2). Существенное различие эффективных масс m_d и m_c в ряде материалов (PbTe , GeTe , Bi_2Te_3 и др.) обычно объясняют многоэллипсоидальностью зонной структуры с помощью соотношения (1) [19,20]. Согласно расчетам [23], экстремум валентной зоны Cu_{2-x}Se лежит в точке Γ зоны Бриллюэна ($N = 1$), соответственно многоэллипсоидальность поверхности Ферми Cu_{2-x}Se может быть связана с тем, что в действительности экстремумы несколько смещены от точки Γ и их число увеличено за счет требований симметрии. Поскольку соотношение (1) при $K = 1$ дает $N \sim 8$ для $p^* = 0.2 \cdot 10^{21}$ см⁻³, можно предположить, что экстремумы смещены по направлениям $[111]$ ($N = 8$). Уменьшение α при $x > 0.1$ (рис. 3, кривая 1) и соотношение $m_d \rightarrow m_c$ при $p^* = 0.2 \rightarrow 1 \cdot 10^{21}$ см⁻³ (рис. 2, кривые 1 и б) могут быть связаны с слиянием отдельных эллипсоидов в единую поверхность Ферми и ее последующим округлением при заполнении зоны.

Таким образом, кривые 1 и б на рис. 2 представляют собой истинные концентрационные зависимости m_d и m_c в суперионном Cu_{2-x}Se , согласующиеся между собой в рамках соотношений зонной теории, что подтверждает применимость последней к указанному материалу. В то же время из настоящей работы следует, что поверхностные и объемные свойства образцов суперионного проводника Cu_{2-x}Se в двухфазной области $(\alpha + \beta)$ могут существенно различаться, что, видимо, необходимо учитывать при проведении оптических измерений и для других СИП.

Список литературы

- [1] *Физика суперионных проводников*, под ред. М.Б. Саламона (Рига, Зинатне, 1982) с. 316.
- [2] В.Н. Гуревич. *Твердые электролиты* (М., Наука, 1992) с. 200.
- [3] В.Н. Чеботин. *Химическая диффузия в твердых телах* (М., Наука, 1989) с. 208.
- [4] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения $A_2^I B^IV$* (М., Металлургия, 1980) с. 132.
- [5] М.А. Коржуев. *ФТТ*, **31**, 25 (1989); **34**, 1204 (1992).
- [6] A. Milat, Z. Vicic, B. Ruscic. *Sol. St. Ionics*, **23**, 37 (1987).
- [7] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, М.А. Коржуев, Г.К. Деменский, О.А. Теплов. *ФТТ*, **25**, 2911 (1983).
- [8] М.А. Коржуев, В.Ф. Банкина, Б.Ф. Грузинов, Г.С. Бушмарина. *ФТП* **23**, 1545 (1989).
- [9] М.А. Коржуев, В.Ф. Банкина, Б.А. Ефимова, Н.Н. Филипович. *ФТП*, **24**, 805 (1990).
- [10] Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов. *Энергетические спектры электронов и фононов в металлах* (М., Изд-во МГУ, 1980) с. 341.
- [11] К. Као, В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах* (М., Мир, 1984) ч. I, с. 350; ч. 2, с. 368.
- [12] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) с. 633.
- [13] М.А. Коржуев. *ФТТ*, **35**, 3043 (1993).

- [14] М.А. Коржуев, А.В. Лаптев. Неорг. матер. **29**, 1462 (1993).
- [15] V.V. Gorbachev, I.M. Putilin. Phys. St. Sol. (b), **16**, 553 (1973).
- [16] М.А. Коржуев, А.В. Лаптев. ФТП, **20**, 828 (1986).
- [17] А.А. Восканян, П.Н. Инглизян, Я.М. Шевченко, Т.Б. Шмаков. ФТП, **14**, 804 (1980).
- [18] G.B. Abdullaev, Z.A. Aliyarova, G.B. Asadov. Phys. St. Sol., **21**, 461 (1967).
- [19] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977) с. 368.
- [20] H.A. Lyden. Phys. Rev. A, **135**, 514 (1964).
- [21] Н.В. Агеев, Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумьянц, В.И. Кайданов, А.В. Чугреев. ФТТ, **36**, 1013 (1994).
- [22] Б. Венгалис, К. Валастка, Н. Широков, В. Ясутис. ФТТ, **28**, 2675 (1986).
- [23] E.J.D. Garba, R.L. Jacobs. Physica, **138** (В4С), 253 (1986):

Редактор В.В. Чалдышев

On the valence band negative non-parabolicity in Cu_{2-x}Se superionic conductor

M.A. Korzhuev, A.V. Laptev

A.A. Baikov Institute for Metallurgy, Russian Academy of Sciences,
117911 Moscow, Russia

By the reflectance and Seebeck coefficient measurement technique the conductivity effective mass m_c and density of state one m_d in copper selenide Cu_{2-x}Se crystals were re-measured at the superionic phase transition $\alpha \rightarrow \beta$ ($T_c = 291-413$ K). The unusual negative unparabolicity of m_c earlier observed by Gorbachev and Putilin (1973) in Cu_{2-x}Se ($dm_c/dp < 0$, p is hole density) was explained for the first time by taking into account the phase transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ that occurs in crystals at room temperature.
