

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

05;12

Журнал технической физики, т. 65, в. 12, 1995

© 1995 г.

ТЕРМОЭДС И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ
МОНОКРИСТАЛЛОВ CuO ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В.В.Щенников, Б.А.Гижевский, А.А.Самозвалов, С.В.Наумов

Институт физики металлов УрО РАН,
620219, Екатеринбург, Россия
(Поступило в Редакцию 20 сентября 1994 г.)

Атомные плоскости Cu-O играют важную роль в формировании электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников вблизи уровня Ферми [1]; предполагается, что они ответственны за сверхпроводящие свойства этих материалов [1,2]. В связи с этим исследование кристаллов CuO представляется весьма актуальным.

Исследования электрических свойств CuO при высоких давлениях, выполненные в работах [2-4], показали, что электросопротивление и энергия активации проводимости снижаются при сжатии кристалла всесторонним давлением P . При $P \sim 100$ ГПа, согласно [2], следует ожидать исчезновения энергии активации. Из результатов [2-4], однако, не ясно, с чем связана эта энергия — с прыжковой проводимостью или с энергетической щелью в спектре. В работах [5,6] совокупность электрических и оптических свойств монокристаллов CuO при атмосферном давлении была удовлетворительно описана в модели поляронной проводимости.

Цель настоящей работы — исследовать термоэлектрические свойства монокристаллов CuO при высоких давлениях до 25 ГПа. Как известно [7], данные термоэдс S позволяют оценить ту часть энергии активации проводимости, которая связана с энергетической щелью. По имеющимся литературным данным исследования термоэдс CuO при высоком давлении до настоящего времени не проводились.

Высокое давление до 25 ГПа создавалось в камере с пуансонами из синтетических алмазов [8]. Давление в твердой передающей среде (литографский камень) определяли с помощью градуировочного графика, построенного по фазовым переходам в реперных веществах: GaP (22 ГПа), ZnS (15 ГПа) и др. Методика измерений электросопротивления R и термоэдс под давлением описана в работе [8]. Сигнал термоэдс снимали с прижимных потенциальных зондов, изготовленных из

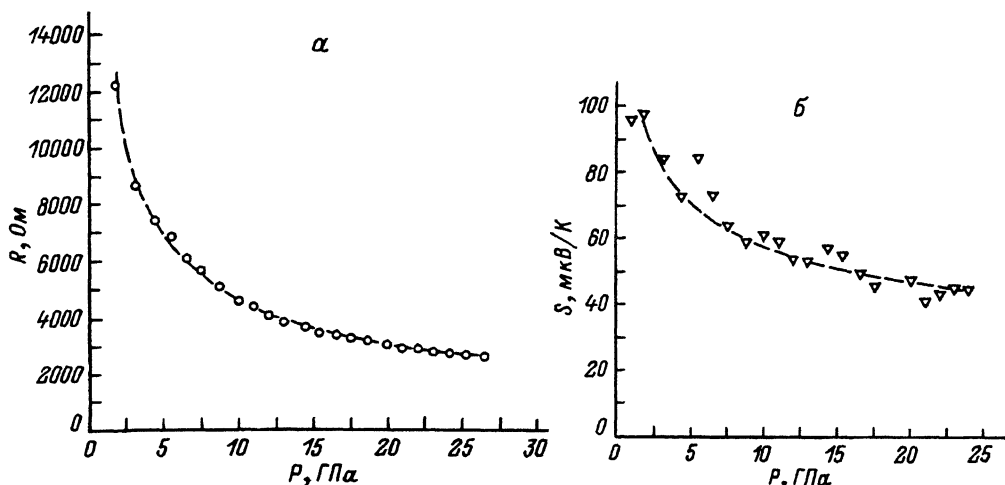


Рис. 1. Зависимость электросопротивления (а) и термоэдс (б) образца CuO от давления при $T = 293$ К.

платиносеребряной ленты толщиной 5 $\mu\text{м}$. Погрешность определения квазигидростатического давления составляла $\sim 10\%$. Относительные погрешности измерений R и $S \sim 3$ и $\sim 20\%$ соответственно.

Монокристаллы CuO были выращены методом из раствора в расплаве [5,6]. CuO кристаллизуется в моноклинной структуре; параметры решетки исследуемых образцов приведены в работе [5]. Образцы для измерений выкалывали в виде пластинки $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм. Измерения R и S проводились в направлении, перпендикулярном оси c . Формоизменение образца при сжатии не учитывалось.

Результаты измерений барических зависимостей R и S от давления для одного образца CuO при температуре $T = 293$ К приведены на рис. 1. Поведение электросопротивления под давлением в целом согласуется с данными предыдущих работ, где исследовались поликристаллические [3,4] и монокристаллические образцы [2], выращенные по технологии, отличной от использованной в настоящей работе. В интервале давлений до 25 ГПа зависимость $R(P)$, как и в предшествующих работах [2-5], не удается описать экспоненциальной функцией. Полученная нами зависимость удовлетворительно описывалась степенной функцией с показателем $x = -0.59$. Подгонка проводилась с помощью метода наименьших квадратов. В работе [2], начиная с ~ 20 ГПа, зависимость $R(P)$ переходила в экспоненциальную. В нашей работе резкого изменения барического коэффициента R не происходило до 25 ГПа (рис. 1).

Термоэдс также убывает с ростом давления как степенная функция P с показателем $x = -0.29$ (рис. 1). Значения S при низких давлениях удовлетворительно совпадали с результатами измерений на крупных образцах при атмосферном давлении [5]. Полученные данные позволяют получить параметрическую зависимость между значениями электросопротивления и термоэдс при изменении давления до 25 ГПа (рис. 2). Как видно из рис. 2, эта зависимость при подгонке методом наименьших квадратов удовлетворительно описывается экспонентой.

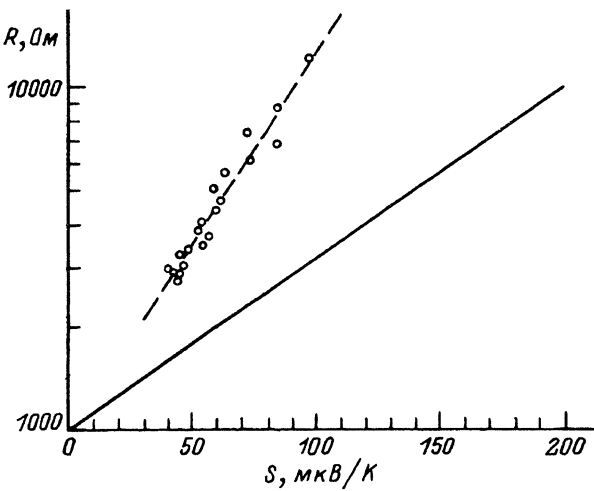


Рис. 2. Зависимость между R и S в интервале давлений 2–225 ГПа (точки) и теоретическая зависимость (2) для полупроводника с одним типом носителей заряда (дырки) (сплошная линия).

Соотношение между R и S можно получить из следующих общих выражений [7,9]

$$\sigma = \int \sigma(E)(\partial f/\partial E)dE,$$

$$S = k/e \int [\sigma(E)/\sigma][(E - E_F)/(kT)](\partial f/\partial E)dE. \quad (1)$$

Здесь E — энергия электрона, E_F — энергия Ферми, f — функция распределения, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона. Для невырожденного полупроводника из выражения (1) можно получить [10]

$$\ln(R) \sim S/(k/e)[(1-b)/(1+b)], \quad (2)$$

$$\ln(R) \sim S/(k/e)d. \quad (3)$$

При выводе формул (2) и (3) были учтены только активационные члены S (пропорциональные $\sim 1/T$). Термоэдс CuO действительно имеет слабую активационную зависимость при $T > 300$ К [5]. Энергия активации термоэдс, если оценить ее из зависимости $S(T)$, в 2–3 раза меньше энергии активации проводимости, составляющей ~ 0.15 эВ при атмосферном давлении [5,6].

Выражение (2) относится к случаю двухзонной проводимости, параметр b — равен отношению парциальных вкладов в проводимость электронов и дырок. В (3) записано выражение для случая, когда имеет место прыжковая проводимость. Энергия активации подвижности не дает вклада в термоэдс [7,9,10]. Это обстоятельство отражено в формуле (3) множителем d , который равен отношению полной энергии активации проводимости к величине энергетической щели.

На рис. 2 показана зависимость (2) в случае однозонной дырочной проводимости (параметр b образуется в бесконечность). Выражение (3) при значении параметра $d = 1$ даст такую же зависимость. Экспериментальные точки на рис. 2 ложатся на прямую с другим углом наклона, что соответствует определенным значениям параметров d или b .

В CuO , по-видимому, реализуется второй из рассмотренных случаев [5,6]. Проводимость кристаллов всегда имеет p -тип; нет экспериментальных данных, свидетельствующих о вкладе в проводимость CuO носителей заряда другого знака. Поэтому из наклона экспериментальной зависимости на рис. 2 можно, пользуясь выражением (3), оценить параметр d . Оценки d показывают, что энергетическая щель приблизительно вдвое меньше энергии активации проводимости. При изменении давления это соотношение сохраняется.

Полученное выше соотношение согласуется с оценками энергии связи и энергии активации подвижности поляронов при атмосферном давлении изоптических спектров [5]. То обстоятельство, что соотношение энергий не меняется с ростом давления, может означать, что обе эти энергии уменьшаются приблизительно одинаково в интервале до 25 ГПа.

Если бы энергия активации проводимости была связана только с энергетической щелью в спектре, то предположение о том, что она исчезнет при $P \sim 100$ ГПа [2] было бы вполне закономерным. Действительно, при сжатии кристалла энергетические щели должны уменьшаться вследствие уширения разрешенных зон, причем для d -зон, дающих основной вклад в проводимость CuO [1], относительное уширение является более сильной функцией межатомного расстояния, чем, например, для s -зон [11]. Поскольку результаты данной работы согласуются с моделью поляронной проводимости, выдвинутой в [5,6], то поведение энергии активации проводимости при очень высоких давлениях может быть более сложным, чем предполагалось в [2]. Об этом свидетельствует, в частности, то, что барический коэффициент энергии активации не является постоянным при увеличении давления, а существенно изменяется при $P > 20$ ГПа [2].

Работа выполнена в рамках проекта по высокотемпературной сверхпроводимости "Тенорит" № 93022.

Список литературы

- [1] *Eskes H., Tieng L.H., Sawatzky G.A.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 1. P. 288–299.
- [2] *Bourne L.C., Yu P.Y., Zettl A., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. N 16. P. 10973–10976.
- [3] *Minomura S., Drickamer H.G.* // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. N 10. P. 3043–3048.
- [4] *Webb A.W., Garpenter E.R., Towle L.C. et al.* // High Pressure Research. 1990. Vol. 6. P. 107–120.
- [5] *Гижевский Б.А., Самохвалов А.А., Чеботаев Н.М., Наумов С.В., Показаньева Г.К.* // СФХТ. 1991. Т. 4. № 4. С. 827–830.
- [6] *Самохвалов А.А., Виглин Н.А., Гижевский Б.А. и др.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 3. С. 951–961.
- [7] *Мотт Н.Ф.* Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [8] *Щенников В.В., Гижевский Б.А., Чеботаев Н.М., Клиноква Л.А.* // ФММ. 1990. № 4. С. 82–88.
- [9] *Катлер М.* Жидкие полупроводники. М.: Мир, 1980. 256 с.
- [10] *Fritzsche H.* // Sol. St. Commun. 1971. Vol. 9. P. 1813.
- [11] *Heine V.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 153. N 3. P. 673–682.