

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  $\text{CuAsSe}_2$  ( $x = 1$ ) 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  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$ , 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  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$  представлена на рис. 2.

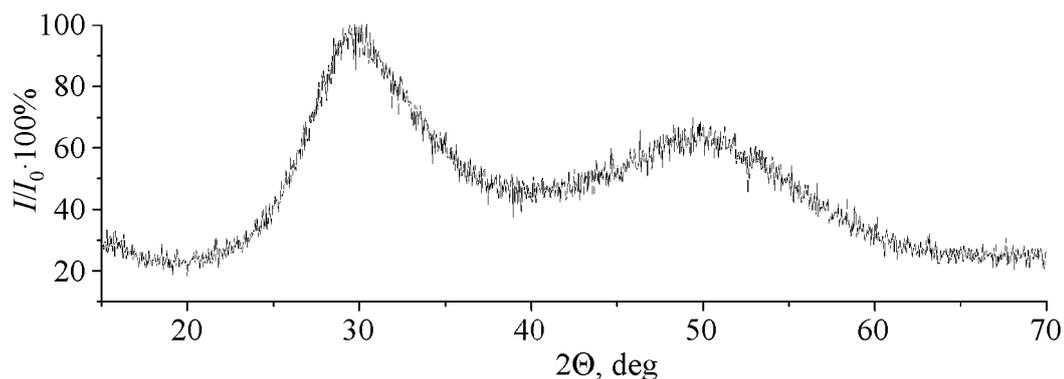


Рис. 1. Дифрактограмма стеклообразного  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0.95$  (излучение  $\text{CuK}\alpha$ )

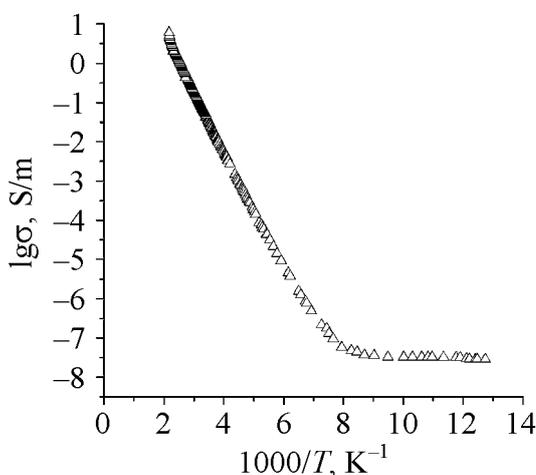


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразного  $\text{CuAsSe}_2$  в интервале 78–460 К (электроды графитовые, частота переменного напряжения на ячейке 1.592 kHz)

С ростом температуры выше 460 К (на рис. 2 не показано) в соединении  $\text{CuAsSe}_2$  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

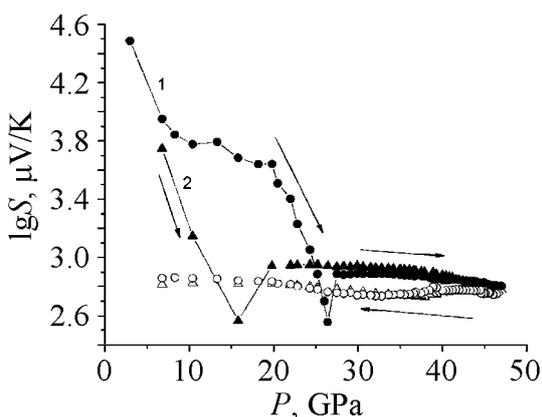
$$S = S_{Cu} + U_{12}/(T_1 - T_2),$$

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.

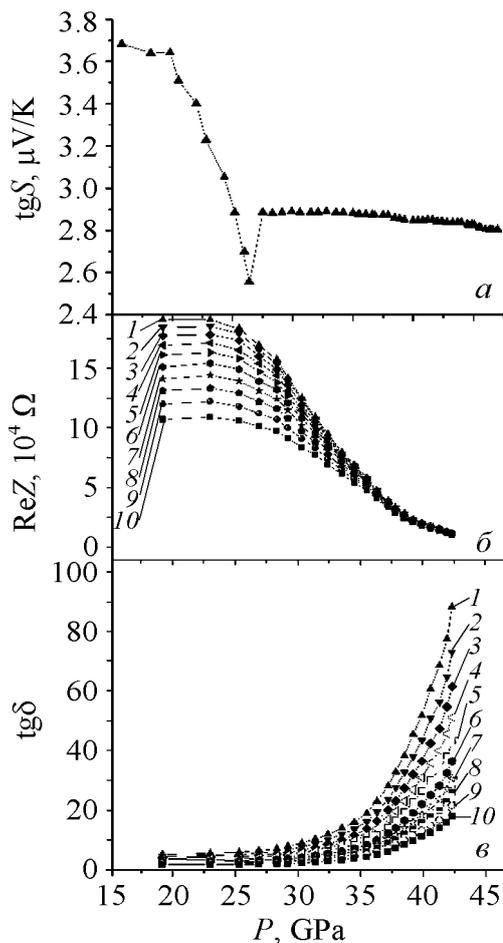
### Результаты и их обсуждение

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  $\text{CuAsSe}_2$  соответственно). С ростом давления от 12 до 50 GPa величина термоэдс уменьшается в 3 раза в  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$  (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  $\text{CuAsSe}_2$ . 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, кГц: 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 ГПа 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 ГПа). При дальнейшем увеличении давления в области 27–30 ГПа 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  $\text{CuAsSe}_2$ , 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  $\text{CuAsSe}_2$  при 19, 36 и 43–44 ГПа; в соединении  $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$  при 27 ГПа и в области 38–43 ГПа. 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  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$  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. Савина*

### 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  $\text{CuAsSe}_2$  ( $x = 1$ ) 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  $\text{CuAsSe}_2$  ( $x = 1$ ) 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  $\text{CuAsSe}_2$  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  $\text{CuAsSe}_2$  (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 ( $\delta$ ) and the loss tangent of a dielectric ( $\epsilon$ ) 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