



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
Iyun  
June 2005  
Июнь

№60  
səhifə  
page 227-229  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕЛЕНИДА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ.

**ЗАМАНОВА Э.Н., ИСКЕНДЕРОВ С.О., СУЛЕЙМАНОВ З.И., ПОЛАДОВА И.Т.**

*Институт физики НАН Азербайджана, Баку  
пр. Г.Джавида, 33, АЗ-1143*

В селениде двухвалентной меди (CuSe), полученном термическим способом, высокое значение электропроводности и уменьшение ее с повышением температуры указывает на металлический характер проводимости. Концентрация носителей тока в p-CuSe во всем температурном интервале исследований почти не зависит от температуры, что свидетельствует о вырожденном полупроводнике. Показатель степени температурной зависимости подвижности указывает на то, что рассеяние носителей тока происходит на акустических колебаниях решетки. Все физические параметры CuSe в интервале (320÷390)К терпят аномальные изменения.

Селенид двухвалентной меди [1,2] имеет две модификации:  $\alpha$  – CuSe - низкотемпературная гексагональная фаза, относящаяся к структурному типу CuS и  $\beta$  – CuSe - выше 53<sup>0</sup>C, имеющая орторомбическую элементарную ячейку. Нами селенид двухвалентной меди получен термическим путем. Исходные компоненты: электролитически чистую медь (В-3), селен чистотой 99,9996 в стехиометрическом составе заполнили в стеклянную ампулу (предварительно очищенную), откачали до вакуума 10<sup>-4</sup>мм Hg, отпаяли. Ампулу с веществом поместили в электропечь и в особом режиме провели синтез. Полученный кристалл имел серовато-черный цвет, с него были сняты рентгенограмма и дифрактограмма, анализ которых хорошо согласуется с литературными.

На рис.1. приведены дериватограммы поликристаллического селенида двухвалентной меди CuSe. Анализ дериватограмм показал, что в образце селенида двухвалентной меди в области температур (45-90)<sup>0</sup>C происходит  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовый переход. Из термографических данных для CuSe были определены теплота Q<sub>1</sub>, энергия активации E и энтропия фазового

перехода  $\Delta S$ , а также теплопроводность  $\lambda$  в области  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода.

Значения параметров приведены в таблице 1.

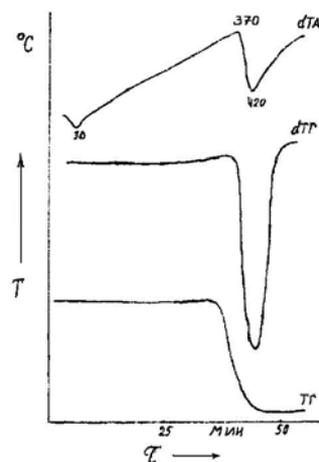


Рис.1. Дериватограммы поликристалла CuSe.

Таблица 1.

Вещество	T <sub>н</sub> , <sup>0</sup> C	T <sub>к</sub> , <sup>0</sup> C	T <sub>ок</sub> , <sup>0</sup> C	T <sub>ис</sub> , <sup>0</sup> C	Q <sub>1</sub> Кал/г	$\Delta S_1$ кал/г моль	E, кал/г. моль	$\lambda_1$ кал/г моль
CuSe	45	90	-	400	0,80	0,36	0,30	0,7·10 <sup>-4</sup>

Термографические исследования проведены на венгерском приборе «Дериватограф» системы T.Paulik, L.Erday, I.Paulik (запись проводилась вплоть до плавления), на котором одновременно регистрируются температура образца и эталона и термогравиметрические кривые: а) потеря веса, б) скорость изменения веса. Анализируя кривые дериватограмм, в частности,  $dTA$  и  $dTG$ , можно отличать структурные фазовые переходы от тех, которые сопровождаются изменением веса (окисление, испарение и т.д.).

Теплоту  $\alpha \rightarrow \beta$ - перехода определяли методами, предложенными в [3,4] по формуле  $Q_1 / Q_2 = \chi (S_1 / S_2)$ , где  $Q_1, Q_2$  – теплоты превращения исследуемого и контрольного (теплота превращения которого известна) вещества,  $S_1$  и  $S_2$  – площади под дифференциальной кривой,  $\chi$  – пересчетный коэффициент, равный  $1 + 0,00058 \cdot \Delta T$  ( $\Delta T$  – разность температур  $\alpha \rightarrow \beta$ - превращений контрольного и исследуемого вещества). Веществом с известным тепловым эффектом служил –  $Ag_2Se$  [5], у которого  $Q=4$  кал/г,  $S=1380$  град.сек.

Энтропию вычисляли по формуле  $\Delta S = Q/T$ , где  $T$  – температура перехода.

Энергию активации  $E$  определяли из уравнения  $1/T = A' - \frac{R}{E} \ln b$  [6], где  $T$  – температура перехода,  $b=10$  град/мин. – скорость нагревания,  $R$  – газовая постоянная, а также из формулы  $E = \frac{RT_H^2}{b\tau}$ , где  $T_n$ ,  $T_k$  – начало и конец превращения,  $\tau = 60$  сек – время превращения,  $T_{ис}$  и  $T_{ок}$  – температуры испарения и окисления.

Теплопроводность в области фазового перехода определяется из формулы  $\lambda = Qm / 4\pi HS$  [7], где  $m=1,8$ г – масса образца,  $H=1,2$  см – высота образца,  $S$  – площадь под дифференциальной кривой.

На основе измерений электропроводности, эффекта Холла и термо-э.д.с. определялись такие параметры, как подвижность, эффективная масса и энергия Ферми носителей тока для  $CuSe$ , вычисления проводились по формулам для слабых магнитных полей в предположении, что рассеяние носителей тока происходит, в основном, на акустических колебаниях решетки.

Электрофизические свойства, электропроводность, термо-э.д.с. и эффект Холла селенида двухвалентной меди измерены в широком интервале температур (300К ÷ 600)К.

Все измерения проводились в вакууме  $10^{-3}$  мм  $Hg$  на образце прямоугольной формы размером  $0,6 \times 0,1 \times 1$  см<sup>3</sup>.

Температурная зависимость электропроводности приведена в таб.2. Значение электропроводности при комнатной температуре составляет  $4,65 \times 10^3$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Высокое значение электропроводности и уменьшение ее (за исключением интервала температур 320 ÷ 390К) с повышением температуры указывает на металлический характер проводимости.

В интервале температур 320 ÷ 390К электропроводность аномально растет с увеличением температуры. Такой рост объясняется фазовым превращением структуры.

В таб. 2 показана также температурная зависимость термо-э.д.с. Как видно, коэффициент термо-э.д.с. при комнатной температуре имеет значение  $\alpha = 10$  мкВ/град и с ростом температуры сначала уменьшается, а потом растет. Уменьшение  $\alpha$  до некоторого значения, затем, начиная с 390К увеличение с ростом температуры по-видимому связано с фазовым переходом  $CuSe$  от гексагональной к орторомбической модификации.

На рис.2 приведена температурная зависимость концентрации носителей тока в  $CuSe$ . При комнатной температуре концентрация имеет значение  $P = 4,38 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Как видно, во всем температурном интервале исследований концентрация почти не зависит от температуры, что свидетельствует о вырожденности  $CuSe$ .

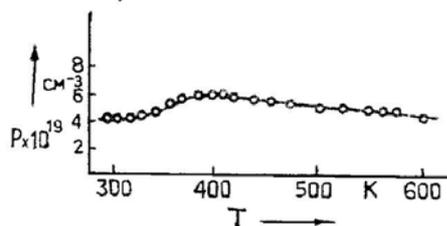


Рис.2. Температурная зависимость концентрации носителей тока в  $CuSe$ .

Подвижность носителей тока  $CuSe$  для при комнатной температуре  $U=664$  см<sup>2</sup>/в.сек, а ее температурная зависимость показана в таб.2.

Вначале с ростом температуры подвижность уменьшается, а затем растет. Такой ход изменения подвижности с ростом температуры в указанном температурном интервале, на наш взгляд, связан с фазовым переходом структуры. После 390К дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению подвижности с определенным наклоном. Из зависимости  $\lg U \sim \lg T$  в этой температурной области вычислен коэффициент температурной зависимости подвижности. Установлено, что эта зависимость имеет вид

$$U \sim T^{-1,39}$$

и связана с рассеянием носителей тока на акустических колебаниях решетки.

Вычислены значения: приведенного химического потенциала  $\mu^* = 27$ , химического потенциала (или уровень Ферми)  $\mu = 0,7$  эВ и эффективной массы  $m^* = 0,4 m_0$ .

По значению химического потенциала можно сказать, что соединение  $CuSe$  является сильно вырожденным и вырождение не снимается во всем температурном интервале. Таким образом, селенид двухвалентной меди  $CuSe$ , самолегирующий-ся вследствие дефектности структуры, обладает высокими значениями концентрации и подвижности носителей тока [8 ÷ 10]

Использование CuSe в качестве базового материала в полупроводниковых переключающих приборах /8÷10/ делает их сильноточными, позволит

сократить геометрические размеры и вес приборов, управлять пороговыми параметрами переключения, увеличить радиационностойкость.

Таблица 2.

T, K	$\sigma \times 10^3$ (Ом·см)	$\rho \times 10^{19}$ , см <sup>-3</sup>	U, см <sup>2</sup> /в·сек	$\alpha$ мкв/град
297	4,56	4,38	664	-
305	4,16	4,02	656	10,1
319	4,02	4,37	642	7,13
327	4,31	4,34	638	6,62
345	4,83	4,72	641	4,23
363	5,58	5,32	666	4,35
370	6,31	5,81	682	3,40
389	7,23	6,38	729	3,43
393	6,88	6,40	676	5,72
417	6,12	6,00	647	9,64
441	5,26	5,40	618	12,70
456	4,78	5,00	586	16,75
473	4,05	5,22	537	18,50
503	3,87	4,80	519	20,32
523	3,02	4,00	493	30,30
553	2,79	3,80	464	50,12
573	2,51	3,60	425	80,00
593	2,13	3,32	408	120,0
604	2,16	3,58	380	182,0

- [1]. Early J/W/ Studies of natural and artificial selenides. – Am. Mineral. 1949. Vol.34, №56, p.435-449.
- [2]. Berry L.G. The crystal structure of coverlit CuS and klokmannite CuSe. - Am. Mineral. , 1954, vol.39, №5, p.504 -509.
- [3]. Мамедов К.П., Сулейманов З.И. Термографические и рентгенографические исследования кристаллизации селена с примесями бора. -ЖФХ, 1974, том УШ, №3, с. 533.
- [4]. Берг Л.Г. Введение в термографию. М."Наука", 1969.
- [5]. Мамедов К.П., Нуриева З.Д., Сулейманов З.И., Гаджиев М.Ф. Термографическое исследование фазового перехода в Ag<sub>2</sub>Se. -Изд. АН Азерб.ССР, сер. ФТНМ, 1975, №1, с.
- [6]. Пилоян Г.О., Введение в теорию термического анализа. М.: "Наука", 1962.
- [7]. Юсубов Р.Н., Мирзоева А.А., Заманова Э.Н., Эфендиев Ч.Д. Получение сульфида меди в виде покрытий. - Азерб. хим. жур. , 1963, №3, с.
- [8]. 8. Заманова Э.Н., Абдуллаев А.Г., Искендеров С.О., Абдуллаев З.И. Исследование статических, динамических и переходных характеристик пленочных и твердотельных приборов на основе полупроводниковых материалов систем CuS, CuSe-Всесоюзный семинар "Приборы с отрицательным сопротивлением". ЦП НТО радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова. Павильон "Физика" АН СССР на ВДНХ СССР. Москва, февраль 1985 г.
- [9]. Заманова Э.Н. и др. Разработка одновибратора на основе переключающего диода, Журнал «Проблемы Энергетики» №3, 2001, Баку
- [10]. Заманова Э.Н., Искендеров, С.О., Елчиев М.Н. Ячейка памяти, сохраняющая информацию при срывах в питании- "Проблемы энергетики" №3, 2003