

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ СЕЛЕНУ

В. М. Склярчук, Ю. О. Плевачук

*Лабораторія рідких металів і напівпровідників фізичного факультету
Львівського національного університету імені Івана Франка,
вул. генерала Чупринки, 49, Львів, 79044, Україна*
(Отримано 27 квітня 1999 р.; в остаточному вигляді — 27 січня 2000 р.)

У широкому температурному інтервалі (до 1800 К) в умовах високого тиску аргону (до 50 МПа) проведені вимірювання електропровідності $\sigma(T)$ та термо-е.р.с. $S(T)$ потрійних розплавів CuTlSe_2 , CuAsSe_2 та TlAsSe_2 . Виявлена експоненційна залежність $\sigma(T)$ вказує на наявність у досліджених системах переходу напівпровідник–метал. Усупереч теоретичним уявленням, параметри енергетичного спектра, визначені окремо за вимірюваннями $\sigma(T)$ та $S(T)$, не збігаються. Виявлено, що температура металізації (T^S), визначена за залежністю $S(T)$, завжди нижча від температури металізації (T^σ), визначеної за залежністю $\sigma(T)$; енергія активації $E^\sigma(0)$ не збігається з $E^S(0)$; при певній температурі може спостерігатися різке зростання енергії активації від $E^\sigma(0)_1$ до $E^\sigma(0)_2$ при незмінній $E^S(0)$; — в області переходу, як правило, виконується співвідношення $E^\sigma(0) > E^S(0)$.

Ключові слова: потрійні халькогеніди, перехід напівпровідник — метал, термо-е.р.с., електропровідність, псевдощілина, енергетичний спектр.

PACS number(s): 64.70.-p, 71.22.+i

I. ВСТУП

Згідно з концепцією Н. Ф. Мотта [1], енергетичний спектр електронів у термодинамічно однорідних некристалічних напівпровідниках характеризується наявністю різких меж, що розділяють локалізовані й делокалізовані стани в зонах провідності і валентній. Постулюється, що псевдощілина лінійно зменшується з ростом температури. Зменшення ширини псевдощілини до значень $\sim kT$ веде до переходу напівпровідник–метал, який повинен відбуватися з одночасним насиченням експоненційальної залежності електропровідності й лінійної залежності термо-е.р.с.

Ця концепція в загальних рисах була підтверджена експериментально. Однак відомі дослідження [2,3,4], проведені для подвійних рідких напівпровідників, виявили цілу низку невідповідностей експерименту з відомими модельними уявленнями.

Тому є сенс розширити коло рідких напівпровідників з метою вивчення закономірностей їхньої металізації. Вибрано термодинамічно однорідні розплави, яких раніше в широкому температурному інтервалі не вивчали. Об'єктами досліджень були CuTlSe_2 , CuAsSe_2 і TlAsSe_2 .

II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Щоб зберегти постійний хемічний склад зразків і запобігти випаровуванню летких компонентів, вимірювання проводились в умовах високого тиску аргону (до 500 МПа) контактним методом за чотириточковою схемою. Були використані чотиризонні дворадіусні комірки, виготовлені з нітриду бору у формі вертикальних контейнерів з внутрішньою робочою

порожниною. Вимірювальна установка і процедура вимірювань описані в [5]. Похибка визначення електропровідності $\sigma(T)$ не перевищувала 1,5%, термо-е.р.с. $S(T)$ — 5%.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1,2 наведені усереднені результати вимірювань електропровідності та термо-е.р.с. розплавів CuTlSe_2 , CuAsSe_2 і TlAsSe_2 . Наші результати для всіх розплавів добре узгоджуються з даними [4,6,7], отриманими до 1000 К. Як видно з рис. 1,2 для кривих усіх складів (при значеннях $\sigma > 10\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$) властиві загальні закономірності. До деякого, характерного для кожного сплаву значення температури $\sigma(T)$ описується експоненційальною залежністю, притаманною власній провідності напівпровідників. Із підвищенням температури $\sigma(T)$ поступово насичується. Своєрідною особливістю розплавів є наявність зломів на кривих $\log\sigma = f(T^{-1})$, які відображають збільшення енергії активації провідності від $E^\sigma(0)_1$ до $E^\sigma(0)_2$ при постійній $E^S(0)$.

Звертає на себе увагу той факт, що при високих температурах електропровідність усіх трьох розплавів досягає і навіть перевищує значення мінімальної металевої провідності $150\text{--}350\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, яке передбачив Мотт [8]. З рис. 1 видно, що при цих значеннях σ зменшується енергія активації провідності. Так, для TlAsSe_2 цей ефект спостерігається при $T_{S-m}^\sigma = 1250\text{K}$, для CuAsSe_2 — при 1260K , для CuTlSe_2 — при 850K . Зменшення енергії активації провідності можна пояснити зникненням локальних станів у псевдощілині і ліквідацією механізму термоактивації носіїв струму через псевдощілину. Подальше зростання σ до насичення вказаних температур зумовлене, очевидно, збільшенням із ростом темпера-

тури густини електронних станів на рівні Фермі. Таким чином, відзначені T_{S-m}^σ , згідно з [1], слід уважати температурами металізації відповідних розплавів. Доцільно перевірити міркування щодо переходу в металевий стан за даними з термо-е.р.с. Для рідких напівпровідників з провідністю $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \leq \sigma \leq \sigma_{min..met}$, де $\sigma_{min..met}$ — мінімальна металева провідність, термо-е.р.с. можна описати формулою:

$$S(T) = -\frac{k}{e} \left(\frac{E_c - E_v}{2kT} + A \right), \quad (1)$$

у якій параметр розсіювання $A = 1$. Значить, при зникненні псевдощільни, коли $E_c - E_v \sim 2kT$, $S = 86 \text{ мкВ/К}$. Власне, ця величина і є критерієм переходу напівпровідник-метал по термо-е.р.с. Як видно з рис. 2, для TlAsSe_2 T_{S-m}^S дорівнює 1065 K, і 1115 K відповідно для CuAsSe_2 . Для CuTlSe_2 T_{S-m}^S не визначаємо, тому що термо-е.р.с. виявляє металевий характер поведінки вже при температурі плавлення, незважаючи на те що провідність у певному інтервалі рідкого стану характеризує розплав як напівпровідниковий.

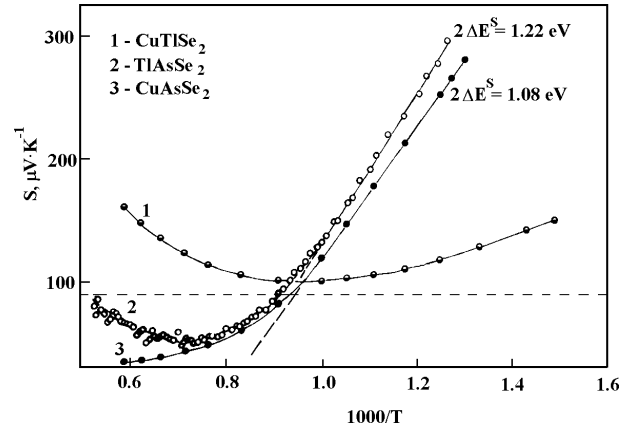


Рис. 2. Термо е.р.с. розплавів CuTlSe_2 , CuAsSe_2 , TlAsSe_2 .

IV. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Виходячи з концепції Мотта [9], процес переходу напівпровідник-метал, зумовлений зникненням псевдощільни в електронному спектрі рідких напівпровідників, можна описати таким чином.

Зі збільшенням температури розплаву зростає амплітуда флуктуацій близького порядку, що в свою чергу веде до збільшення амплітуди флуктуацій потенціального поля. Тому тут можна застосувати теорему про локалізацію Андерсона, згідно з якою зона локалізованих електронних станів у цьому випадку повинна розширюватися [10]. Але в реальних системах указаний процес не єдиний. Іншим фактором, очевидно, є зростання з температурою електронної взаємодії. Як показано в [11], підвищення температури супроводжується збільшенням координаційного числа, що веде до посилення обмінної взаємодії електронних рівнів у ділянці псевдощільни. Тому зона локалізованих станів буде зменшуватись. Ще одним чинником, який, очевидно, суттєво впливає на делокалізацію електронних станів, є ефект екранування вільними носіями зв'язаних електронних станів в ділянці псевдощільни, що приводить до делокалізації цих станів і, як наслідок, до замивання псевдощільни. У рідких напівпровідниках, напевно, всі вказані фактори визначають еволюцію електронного спектра, що відбувається при зміні температури. Залежно від того, який механізм домінує, псевдощільни з ростом температури або розширюється, або звужується. Ми розглядаємо випадок, коли відбувається делокалізація електронних станів $dE_g/dT < 0$, що відображає перехід напівпровідник-метал. Виходячи з даних праці [9], трансформація енергетичного спектра може відбуватись при лінійному зменшенні ширини псевдощільни з ростом температури і відповідає виразу:

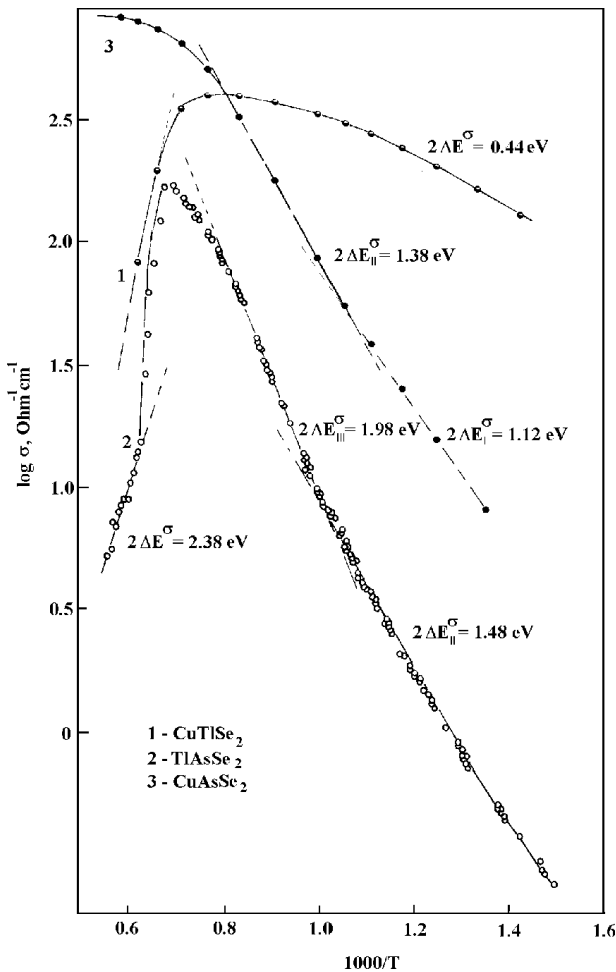


Рис. 1. Електропровідність розплавів CuTlSe_2 , CuAsSe_2 , TlAsSe_2 .

$$E_c - E_v = \Delta E_0 - 2\gamma T, \quad (2)$$

де ΔE_0 — екстрапольоване до 0 К значення ширини псевдощільни (суть енергії активації); 2γ — температурний коефіцієнт замивання псевдощільни.

На підставі сказаного відомі формули для опису $\sigma(T)$ і $S(T)$ при дірковій провідності набувають вигляду:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E(0) - \gamma T}{kT}\right), \quad (3)$$

$$S = -\frac{k}{e} \left(\frac{E(0) - \gamma T}{kT}\right). \quad (4)$$

Температурна залежність електропровідності рідкого напівпровідника має експоненційний характер. Однак порівняно з кристалічними напівпровідниками енергії активації $E(0)$, визначені з нахилу кривих $\log \sigma = f(T^{-1})$ і $S = f(T^{-1})$, не є півшириною забороненої зони, а виступають у ролі своєрідної псевдощільни. Потрібно зауважити, що формули (3) і (4) мають місце до температури переходу, вище від якої всі стани на рівні Фермі є делокалізованими. Оскільки $\sigma \sim g^2$ (g — фактор Мотта, що приймає значення $0.3 \leq g \leq 1$), то з підвищенням температури $g \rightarrow 1$ [1], а електропровідність повільно зростає і досягає насичення при $g = 1$.

Отримані експериментальні результати з провідності потрійних розплавів демонструють експоненційний ріст $\sigma(T)$ з наступним насиченням і, таким чином, відповідають теоретично очікуваній залежності. Зменшення енергії активації $E^\sigma(0)$ відбувається на рівні мінімальної металеві провідності. Тому може видатися, що отримані дані повністю підтверджують механізм переходу, який оснований на теорії Мотта [9]. Але це не зовсім так.

З аналізу (4) випливає, що лінійне зменшення з підвищенням температури півширини псевдощільни визначає лінійну залежність $S = f(T^{-1})$. З рис. 2 видно, що експериментальні криві відповідають рівнянню (4), за винятком CuTiSe_2 , де поведінка $S(T)$ металева, але зберігаються великі абсолютні значення S . З ростом температури при $S > k/e$ (тобто псевдощільна зберігається, але її ширина дуже мала) спостерігається відхилення $S(T^{-1})$ від лінійної залежності. Очевидно, це зумовлено некоректністю формули (4) в цій ділянці. У цьому випадку для розрахунку температури повного зникнення псевдощільни з $S = f(T^{-1})$ коректніше було б вибрати не рівність $S \approx 86$ мкВ/К, а визначити температуру, при якій пряма, екстрапольована з експериментальної лінійної залежності S , досягає значення 86 мкВ/К. До температури переходу напівпровідник-метал $\sigma(T)$ відповідає виразові (3), який, як і (4), непридатний при $E_c - E_v \sim kT$. Але згідно з [1] параметри псевдощільни $E(0)$ і γ , які входять у (3) і (4), при цій температурі повинні бути однаковими, а в ділянці температур, де спостерігається відхилення від ліній-

ної $S(T^{-1})$, слід очікувати аномалії на кривих $\log \sigma = f(T^{-1})$.

Однак отримані комплексні експериментальні дані з $\sigma(T)$ і $S(T)$ цього не підтверджують. Енергія активації провідності $E^\sigma(0)$ продовжує залишатись незмінною при переході через температуру, вище від якої $E^S(0)$ різко падає. Крім того, $E^\sigma(0)$ і $E^S(0)$, визначені з лінійних ділянок відповідних залежностей, не збігаються. При високих температурах поблизу переходу $E^\sigma(0)$ більше від $E^S(0)$, а при нижчих температурах $E^S(0)$ може перевищувати $E^\sigma(0)$. Не в'ячена природа зломів на залежності $\log \sigma = f(T^{-1})$, яка не має аналогів на залежності $S = f(T^{-1})$. Слід підкреслити, що наведені вище невідповідності при таманні сплавам Se-Te [4,12], As_2Te_3 [13], As_2Se_3 [13] та Se[3]. Очевидно, що вказані ефекти є закономірностями переходу напівпровідник-метал у рідких напівпровідниках і причина в них спільна.

Для інтерпретації отриманих даних ми скористалися моделлю, яка була розроблена для халькогенідів арсену [14]. Ідеї основані на висновках теорії протікання про існування в тривимірному просторі двох рівнів протікання: верхнього і нижнього. Уведено два характерні енергетичні рівні: E_v^σ — відповідає порогові рухливості і E_v^S — формально названий поріг по густині станів. E_v^S зміщений щодо E_v^σ в бік рівня Фермі, звідки випливає, що псевдощільна за рухливістю, яка визначає активаційний характер провідності, завжди більша від псевдощільни за густиною, що відповідає термо-е.р.с. Передбачається, що $E_F - E_v^\sigma$, як і $E_F - E_v^S$, є лінійними функціями температури:

$$E_F - E_v^\sigma = E^\sigma(0) - \gamma_0^\sigma T; \quad (5)$$

$$E_F - E_v^S = E^S(0) - \gamma_0^S T,$$

де $E^\sigma(0)$ і $E^S(0)$ — екстрапольовані до 0 К значення віддалей відповідних порогів до E_F ; γ_0^σ and γ_0^S — коефіцієнти, що визначають швидкість дрейфу E_v^σ і E_v^S в напрямку до E_F . Для коректнішого визначення ширини відповідних псевдощільни враховано теплове розмиття ($\sim kT$), тобто γ_0^σ і γ_0^S замінено виразами $\gamma^\sigma = \gamma_0^\sigma + k$ і $\gamma^S = \gamma_0^S + k$. У цьому випадку вирази (3) і (4) перетворюються до вигляду:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(1 - \frac{E^\sigma(0) - \gamma_0^\sigma T}{kT}\right), \quad (6)$$

$$S = -\frac{k}{e} \left(\frac{E^S(0) - \gamma_0^S T}{kT}\right). \quad (7)$$

Звідси ясно, що зникнення псевдощільни, тобто перехід напівпровідник-метал, рівнозначне умовам $E_F - E_v^\sigma \sim kT$ і $E_F - E_v^S \sim kT$. З цієї моделі стають зрозумілими різні температури переходу T_{S-m}^σ та T_{S-m}^S , різні енергії активації $E^\sigma(0)$ і $E^S(0)$, а також виконання умови $E^\sigma(0) > E^S(0)$ поблизу переходу напівпровідник-метал.

-
- [1] F. Mott, E. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979).
 [2] M. Cutler, *Liquid Semiconductors* (New York, Academic Press, 1977).
 [3] Y. C. Perron, *Adv. Phys.* **16**(64), 657 (1967).
 [4] Y. Ninomiya, Y. Nakamura, M. Shimoji, *J. Non.-Cryst. Solids* **17**(2), 231 (1975).
 [5] B. Sokolovskii, V. Sklyarchuk, V. Didoukh, Yu. Plevachuk, *High Temp. Mater. Sci.* **34**, 275 (1995).
 [6] T. Satow, K. Hoshino, O. Uemura, *J. Non.-Cryst. Solids* **57**, 91 (1983).
 [7] Y. Nakamura, *Suppl. Progr. Theor. Phys.* **72**, 124 (1982).
 [8] N. Mott, *Philos. Mag.* **24**(187), 1 (1971).
 [9] N. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (London, Taylor-Francis, 1974).
 [10] P. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
 [11] G. Tourand, B. Cabane, M. Breuil, *J. Non.-Cryst. Solids* **8-10**, 676 (1972).
 [12] А. А. Андреев, В. А. Алексеев, А. Л. Манукян, Л. Н. Шумилова, *Физ. тверд. тела* **15**, 382 (1973).
 [13] А. А. Андреев, Є. А. Лебедев, Е. А. Шмуратов, В. X. Шпунт, *Физ. тверд. тела* **15**, 3456 (1973).
 [14] I. Bandrovskaaya, V. Prokhorenko, V. Romanov, B. Sokolovskii, *Phys. Stat. Sol. B* **107**, K95 (1981).

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF LIQUID TERNARY CHALCOGENIDES

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk

*Laboratory of Liquid Metals and Semiconductors of the Faculty of Physics,
 Ivan Franko National University of Lviv,
 49 General Chuprynka Str., Lviv, UA-79044, Ukraine*

Electroconductivity $\sigma(T)$ and thermo-e.m.f. $S(T)$ measurements were performed for ternary CuTlSe₂, CuAsSe₂, and TlAsSe₂ alloys in a wide temperature range (up to 1800 K) under ambient pressures of argon gas (up to 50 MPa). An exponential $\sigma(T)$ dependence observed for the above-listed systems points to a fact of a metal-nonmetal transition. Contrary to theoretical expectations parameters of an energy spectrum determined separately from $\sigma(T)$ and $S(T)$ measurements do not coincide. It was found that: 1) metallization temperature $T^S < T^\sigma$; 2) activation energy $E^\sigma(0)$ does not coincide with $E^S(0)$; 3) points of inflexion on $\log\sigma = f(T^{-1})$ curves reflect the activation energy increasing from $E^\sigma(0)_1$ to $E^\sigma(0)_2$ at constant $E^S(0)$. A metal-nonmetal high-temperature transition is interpreted in the frame of developed transformation mechanism of liquid semiconductors energy spectrum. This mechanism suggests an energy interval existence of charge transfer processes.