ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 2 (2000) с. 155–158

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 2 (2000) p. 155–158

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 K) в умовах високого тиску аргону (до 50 МПа) проведені вимірювання електропровідности $\sigma(T)$ 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 енерґетичного 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 $\sigma(T)$; енерґія активації $E^\sigma(0)$ не збігається з $E^S(0)$; при певній температурі може спостерігатися різке зростання енерґії 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, енерґетичний спектр.

PACS number(s): 64.70.–p, 71.22.+i

I. ВСТУП

Згідно з концепцією Н. Ф. Мотта [1], енерґетичний спектр електронів у термодинамічно однорідних некристалічних напівпровідниках характеризується наявністю різких меж, що розділяють локалізовані й делокалізовані стани в зонах провідности 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 експоненціяльної залежности електропровідности й лінійної залежности 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 електропровідности $\sigma(T)$ не перевищувала 1,5%, термо–е.р.с $S(T)$ — 5%.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1,2 наведені усереднені результати вимірювань електропровідности 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 K. Як видно з рис. 1,2 для кривих усіх складів (при значеннях $\sigma > 1 Ом^{-1}см^{-1}$) властиві загальні закономірності. До деякого, характерного для кожного сплаву значення температури $\sigma(T)$ описується експоненціяльною 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 енерґії активації провідности 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 провідности 150–350 $Ом^{-1}см^{-1}$, яке передбачив Мотт [8]. З рис. 1 видно, що при цих значеннях σ зменшується енерґія активації провідности. Так, для $TlAsSe_2$ цей ефект спостерігається при $T^\sigma_{S-m} =$ 1250 K, для $CuAsSe_2$ — при 1260 K, для $CuTlSe_2$ — при 850 K. Зменшення енерґії активації провідности 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 температури густини електронних станів на рівні Фермі. Таким чином, відзначені T^{σ}_{S-m}, 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:

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

у якій параметр розсіювання А = 1. Значить, при зникненні псевдощілини, коли $E_c - E_v \sim 2kT$, $S =$ 86 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}_{S-m} дорівнює 1065 К, і 1115 К відповідно для $CuAsSe_2$. Для $CuTlSe_2$ T^{S}_{S-m} 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.

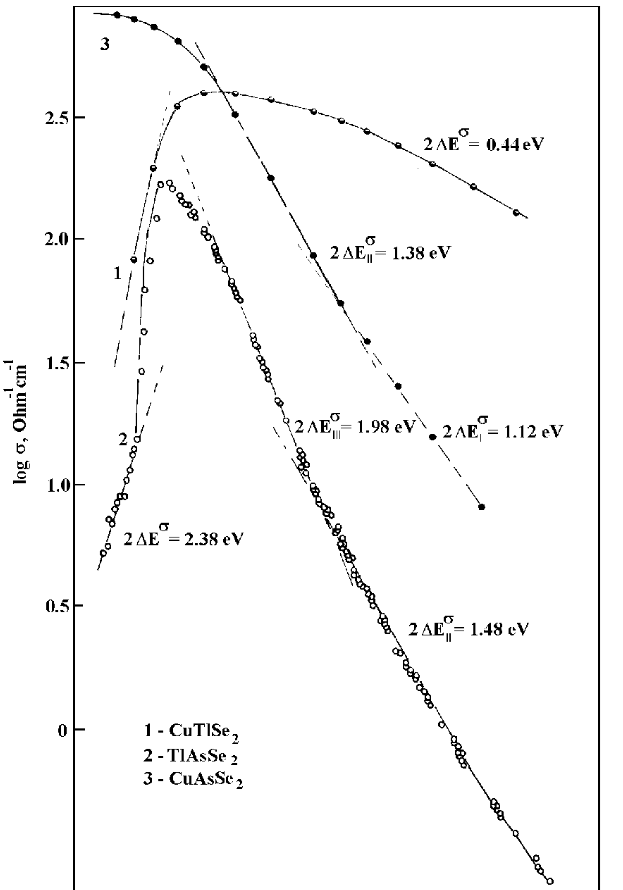

Рис. 1. Електропровідність розплавів $CuTlSe_2$, $CuAsSe_2$, $TlAsSe_2$.

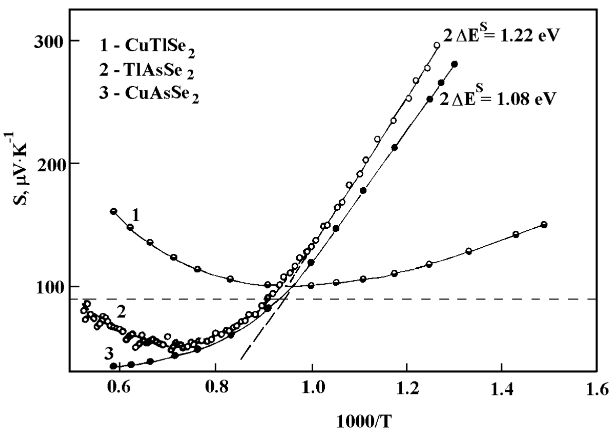

Рис. 2. Термо е.р.с. розплавів $CuTlSe_2$, $CuAsSe_2$, $TlAsSe_2$.

IV. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Виходячи з концепції Мотта [9], процес переходу напівпровідник–метал, зумовлений зникненням псевдощілини 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 потенціяльного 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 псевдощілини. 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 псевдощілини, що приводить до делокалізації цих станів і, як наслідок, до замивання псевдощілини. У рідких напівпровідниках, напевно, всі вказані фактори визначають еволюцію електронного спектра, що відбувається при зміні температури. Залежно від того, який механізм домінує, псевдощілина 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 енерґетичного спектра може відбуватись при лінійному зменшенні ширини псевдощілини з ростом температури і відповідає виразові:

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

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

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

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

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

Температурна залежність електропровідности рідкого напівпровідника має експоненційний характер. Однак порівняно з кристалічними напівпровідниками енерґії 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 псевдощілини. 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 $g \to 1$ [1], а електропровідність повільно зростає і досягає насичення при $g = 1$.

Отримані експериментальні результати з провідности потрійних розплавів демонструють експоненційний ріст $\sigma(T)$ з наступним насиченням і, таким чином, відповідають теоретично очікуваній залежності. Зменшення енерґії активації $E^\sigma(0)$ відбувається на рівні мінімальної металевої провідности. 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 псевдощілини визначає лінійну залежність $S = f(T^{-1})$. З рис. 2 видно, що експериментальні криві відповідають рівнянню (4), за винятком $CuTlSe_2$, де поведінка S(T) металева, але зберігаються великі абсолютні значення S. З ростом температури при $S > k/e$ (тобто псевдощілина зберігається, але її ширина дуже мала) спостерігається відхилення $S(T^{-1})$ від лінійної залежности. Очевидно, це зумовлено некоректністю формули (4) в цій ділянці. У цьому випадку для розрахунку температури повного зникнення псевдощілини з $S = f(T^{-1})$ коректніше було б вибрати не рівність $S \approx 86$ мкв/К, а визначити температуру, при якій пряма, екстрапольована з експерементальної лінійної залежности 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 псевдощілини $E(0)$ і γ, які входять у (3) і (4), при цій температурі повинні бути однаковими, а в ділянці температур, де спостерігається відхилення від лінійної $S(T^{-1})$, слід очікувати аномалії на кривих $\log = f(T^{-1})$.

Однак отримані комплексні експериментальні дані з $\sigma(T)$ і $S(T)$ цього не підтверджують. Енерґія активації провідности $E^\sigma(0)$ 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 вияснена 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 притаманні 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 енерґетичні рівні: E_v^σ — відповідає пороговi рухливости 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 псевдощілина за рухливістю, яка визначає активаційний характер провідности, завжди більша від псевдощілини 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:

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

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

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 псевдощілин враховано теплове розмиття ($\sim k$T), 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:

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

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

Звідси ясно, що зникнення псевдощілини, 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}^σ, різні енерґії 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. Х. Шпунт, Физ. тверд. тела **15**, 3456 (1973).
[14] I. Bandrovskaya, 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 $CuTlSe_2$, $CuAsSe_2$, and $TlAsSe_2$ 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.