ПЕРЕХІД МЕТАЛ-НЕМЕТАЛ У РОЗПЛАВАХ $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$

В. М. Склярчук, Ю. О. Плевачук
Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Генерала Чупринки, 49, Львів, 79044, Україна
(Отримано 6 червня 2001 р.; в остаточному вигляді — 29 жовтня 2001 р.)

У широкому температурному інтервалі (до 1800 K) в умовах високого тиску арґону (до 25 МПа) проведено вимірювання електропровідности та термо-е.р.с. потрійних розплавів халькогенідів міді. На базі отриманих результатів досліджено концентраційний та температурний переходи напівпровідник-метал. Установлено, що зі зростанням температури розплаву відбувається повна металізація. Однак подальше нагрівання супроводжується зменшенням електропровідности за експоненційним законом. Термо-е.р.с. при цьому зростає, не змінюючи знака. Показано, що цей процес супроводжується як зростанням концентрації вільних електронів, так і локалізацією хвильових функцій електронів на окремих атомах або атомних групах.

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

PACS number: 64.70.–p, 71.22.+i

I. ВСТУП

Відомий формалізм моделі Мотта для опису електропровідности й термо-е.р.с. в рідких напівпровідниках у ділянці переходу напівпровідник-метал не завжди виконується [1–3]. Підтвердженням цього є численні експериментальні дослідження напівпровідникових розплавів [1,4]. Процес металізації напівпровідникових розплавів відбувається в доволі вузькому температурному інтервалі. У системах, одним з елементів яких є мідь, виявлено низку аномалій, що не мають аналогів в інших розплавах [5]. Це дає підставу стверджувати, що при формуванні структури енерґетичного спектра електронів помітний внесок роблять електрони міді. Іншими словами, через наявність $3d$-електронів міді можлива деформація функції густини станів у ділянці псевдощілини за рухливістю. З огляду на це доцільно дослідити залежність енерґетичного спектра напівпровідникового розплаву від концентрації $3d$-електронів, вивчаючи температурну й концентраційну поведінку електронних властивостей у розплавах $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$.

II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

З метою збереження постійного хемічного складу зразків і запобігання випаровуванню летких компонентів вимірювання проводили в умовах високого тиску арґону (до 25 МПа) контактним методом за 4-точковою схемою. Були використані дворадіусні комірки, виготовлені з нітриду бору у формі вертикальних контейнерів із внутрішньою робочою порожниною висотою 60 мм. У стінки комірки вздовж вертикальної оси впресовано 6 точкових графітових електродів, з них 2 — струмові і 4 — потенціяльні. Один з електродів розташований точно в площині сполучення циліндрів робочої порожнини, яка виконана у вигляді двох послідовно з'єднаних циліндрів з різними, але одномірними радіусами $r_1 = 1.5$–2.5 мм і $r_2 = 2.5$–3 мм. У струмові зонди впресовані вольфрамові електроди для підводу електричного струму до зразка. У потенціяльні зонди впресовані термопари WRe-5/20. Скомпоновану таким способом комірку поміщено в нагрівач, що перебував у камері високого тиску. Така конструкція дозволяє усунути похибки вимірювань, пов'язані з дифузією зразка в матеріял комірки, яка приводить до утворення в кераміці провідного шару, що, зростаючи з часом і температурою, шунтує зразок. Вимірювальна установка і процедура досліджень описані в [6]. Похибка визначення електропровідности досліджуваних розплавів $\sigma(T)$ не перевищувала 1.5 %, термо-е.р.с $S(T)$ — 5%. Високотемпературний нагрівач із трьома незалежно реґульованими нагрівними елементами дозволяв досягти температури 1800 K.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Об'єктами дослідження були сплави $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$, де $x = 0$; 0.2; 0.4; 0.6; 0.65; 0.7; 0.72; 0.8. Результати температурних залежностей електропровідности $\sigma(T)$ та термо-е.р.с. $S(T)$ наведені на рис. 1–3. Як видно з рис. 1, $CuAsSe_2$ в рідкому стані повністю металізується в доволі вузькому температурному інтервалі. Для сплавів концентрацій $x = 0.2$–0.6 зберігаються загальні напівпровідникові властивості (рис. 2). Електропровідність при нагріванні експоненційно зростає з подальшим насиченням. Термо-е.р.с. зменшується. При збільшенні вмісту міді в напівпровідниковій матриці $CuAsSe_2$ абсолютні значення електропровідности збільшуються, а термо-е.р.с. зменшується, хоча напівпровідниковий характер поведінки зберігається. Як видно з таблиці 1, значення енерґії активації електропровідности E_2^σ зменшуються від 0.69 еВ для $CuAsSe_2$ до 0.27 еВ для $Cu_{0.6}(CuAsSe_2)_{0.4}$, значення енерґії активації термо-е.р.с. E_1^S також зменшуються від 0.54 еВ до 0.22 еВ. По-іншому поводить себе розплав $Cu_{0.8}(CuAsSe_2)_{0.2}$ (див. рис. 2, 3). Зазначимо, що для деяких розплавів було виявлено температурну зміну енерґії активації від значень E_1^σ до E_2^σ [4].

Розплав	E_1^σ,eV	E_2^σ,eV	E_1^S,eV
$CuAsSe_2$	0.56	0.69	0.54
$Cu_{0.2}(CuAsSe_2)_{0.8}$	0.59	0.61	0.52
$Cu_{0.4}(CuAsSe_2)_{0.6}$		0.5	0.43
$Cu_{0.6}(CuAsSe_2)_{0.4}$		0.27	0.22
$Cu_{0.65}(CuAsSe_2)_{0.35}$		0.2	0.11

Таблиця 1. Енерґія активації досліджених розплавів, еВ.

З рис. 2, 3 видно, що це вже типово металевий характер поведінки. Отже, в інтервалі $x = 0.6$–0.8 відбувається докорінна зміна електронного спектра, а саме — концентраційний перехід напівпровідник-метал (рис. 4, 5). Заслуговує на увагу поведінка електропровідности й термо-е.р.с. при подальшому нагріванні вище від температури повної металізації напівпровідників $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$. У цій ділянці електропровідність експоненційно спадає, а термо-е.р.с. зростає до типово напівпровідникових значень. На підставі експериментальних значень $\sigma(T)$ та $S(T)$ можна стверджувати, що підвищення температури зумовлює зворотний перехід метал-напівпровідник. Зазначимо, що в ділянці переходу напівпровідник-метал σ та S описуються відомими рівняннями [7]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E(0) - 2\gamma T}{2kT}\right], \qquad (3.1)$$

$$S(T) = -\frac{k}{e}\,\frac{E(0) - 2\gamma T}{2kT}, \qquad (3.2)$$

де $E(0)$ — екстрапольоване в 0 К значення ширини псевдощілини; γ — температурний коефіцієнт. У ділянці металізації формули (3.1) і (3.2) не дійсні, оскільки $E(0) - 2\gamma T \to 0$. При вищих температурах електропровідність і термо-е.р.с. мають напівпровідникову поведінку. Припускаємо, що подальше нагрівання приводить до утворення псевдощілини та її розширення за лінійним законом:

$$E_f - E_v = E(0) + \gamma T. \qquad (3.3)$$

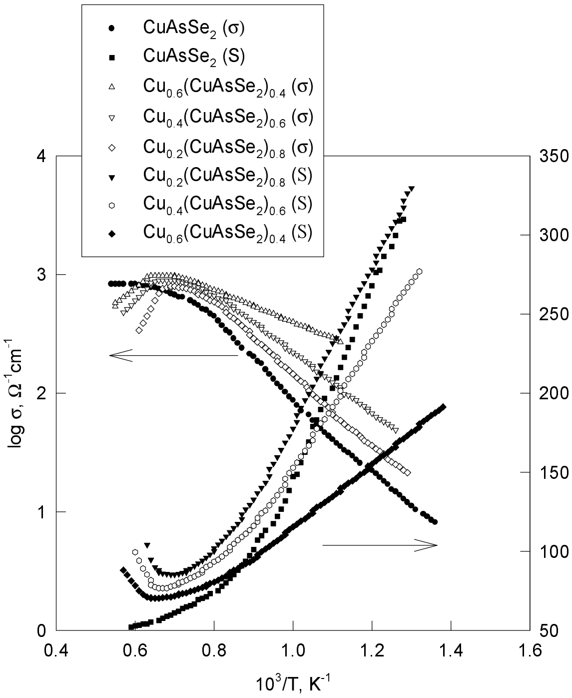

Рис. 1. Електропровідність та термо-е.р.с. розплавів $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ для $x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$.

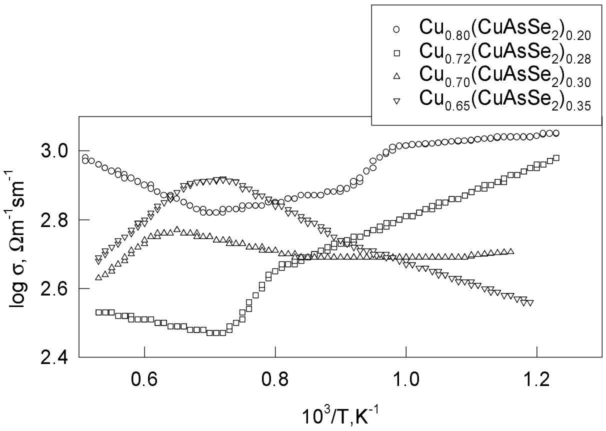

Рис. 2. Електропровідність розплавів $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ для $x = 0.65, 0.70, 0.72, 0.80$.

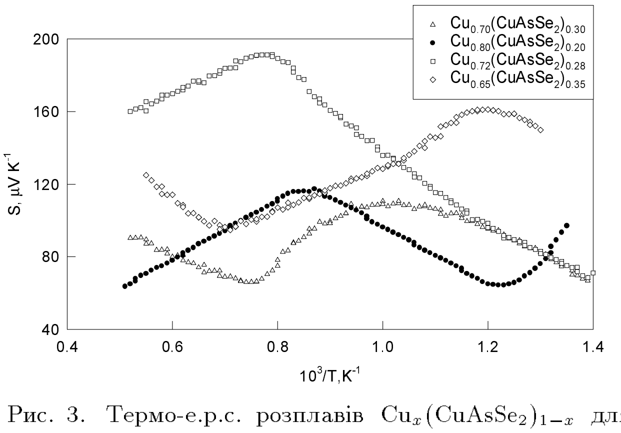

Рис. 3. Термо-е.р.с. розплавів $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ для $x = 0.65, 0.70, 0.72, 0.80$.

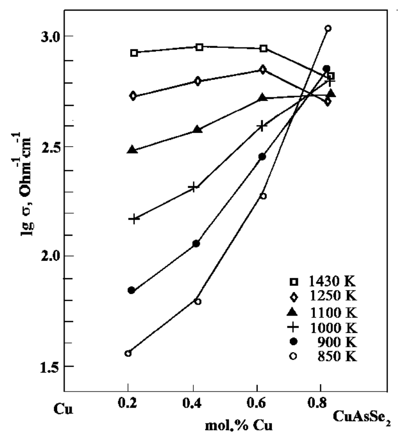

Рис. 4. Концентраційна залежність електропровідности розплавів Cu_x $(CuAsSe_2)_{1-x}$ для $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

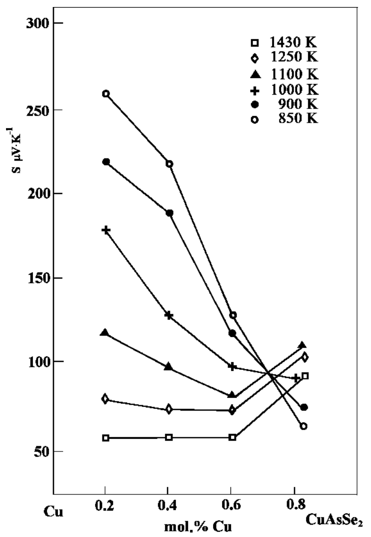

Рис. 5. Концентраційна залежність термо-е.р.с. розплавів $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ для $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

Тоді електропровідність і термо-е.р.с. можна зобразити так:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \frac{E(0) + 2\gamma T}{2kT}, \tag{3.4}$$

$$S(T) = \frac{k}{e} \frac{E(0) + 2\gamma T}{2kT}, \tag{3.5}$$

де $E(0)$ — екстрапольовані у від'ємну ділянку значення формальної ширини псевдощілини за рухливістю при $T = 0$; γ — температурний коефіцієнт. Слід зауважити, що визначені з експерименту параметри прямого і зворотного переходу напівпровідник-метал-напівпровідник повністю вкладаються в рамки концепції про мінімальну металеву провідність [1,8]. Для низки концентрацій з малим умістом міді $x < 0.65$ виявлено таку ж розбіжність параметрів енерґетичного спектра, як і для гомогенних напівпровідників. Ці розбіжності, відзначені в [1–3], отримали пояснення в рамках моделі, описаної в [3]. Однак для концентрацій з $x > 0.65$ указана модель неприйнятна, оскільки маємо розплав із дуже неоднорідною електронною підсистемою. Для опису останньої можуть бути використані уявлення феноменологічної теорії протікання (перколяції). Класична задача теорії протікання пояснює перехід від діелектричної провідности до металевої за рахунок збільшення долі об'єму, зайнятого металевою фазою. Тому для пояснення поведінки електропровідности розплавів системи $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ в ділянці концентраційного переходу метал-неметал логічно використати висновки теорії протікання. У класичній постановці задачі такого типу розв'язували у припущенні, що електропровідність діелектричної фази σ_d дорівнює нулеві, що не відповідає реальному станові речей. Згідно з [9,10], якщо $x = 0$, то розглядається діелектрична фаза, у якій $\sigma_d = 0$, а при $x = 1$ весь об'єм зайнятий металевою фазою і провідність дорівнює σ_M. Тоді провідність двофазової системи описується виразом:

$$\sigma(x) = \sigma_d (x_c - x)^{-q}, \tag{3.6}$$

де x_c — критичний об'єм, при якому виникає протікання; q — критичний індекс ($q > 0$). Цю формулу застосовують при виконанні нерівности

$$\sigma_d \ll \sigma(x) \leq \sigma(x_c). \tag{3.7}$$

У ділянці $\sigma(x_c) \ll \sigma(x) \ll \sigma_M$ справедлива інша залежність:

$$\sigma(x) = \sigma_M (x - x_c)^t, \tag{3.8}$$

де t — також критичний індекс.

Перехід від одного типу залежности до другого відбувається в дуже вузькому інтервалі поблизу x_c. Ясно, що ми не можемо розрахувати критичні індекси q і t для нашої системи з огляду на те, що дуже мала різниця в провідності металевої й напівпровідникової фаз. Однак якісну картину переходу від напівпровідникової провідности до металевої за рахунок збільшення об'ємної долі металу можна простежити.

Ми встановили, що при концентраційному переході напівпровідник-метал термо-е.р.с. набуває металевих значень швидше, ніж електропровідність. Для електропровідности це відбувається при концентраціях $x = 0.70 - 0.72$, а для термо-е.р.с. — в ділянці $x = 0.65 - 0.70$. Тобто при $x = 0.70$ термо-е.р.с. має металевий характер поведінки, а електропровідність зберігає напівпровідникові властивості. Ми вже розглядали цю проблему для гомогенних систем та інтерпретували в рамках моделі [10], яка базується на ідеях теорії протікання. Але ця модель розвинута для гомогенних систем, і впливу зміни співвідношення між металевою та напівпровідниковою фазами в явному вигляді не передбачено. Навіть з урахуванням ідеї Коена [11] перехід напівпровідник-метал повинен відбуватись при одній концентрації. Ми інтерпретуємо це явище на підставі кінетичних рівнянь Больцмана, використовуючи елементи теорії протікання. Потік густини струму запишімо так:

$$j = L_{11}(E/T) + L_{12}\nabla(1/T), \tag{3.9}$$

де L_{11} і L_{12} — кінетичні коефіцієнти; E — напруженість електричного поля.

Рівняння (3.9) перетворюємо до вигляду:

$$j = L_{11}E/T - L_{12}(1/T^2)\nabla(T), \tag{3.10}$$

де $L_{11}/T = \sigma$ — електропровідність. Позначмо співвідношення $L_{12}/T^2 = \beta$. Тоді рівняння (3.10) набуде вигляду:

$$j = \sigma E - \beta\nabla T. \tag{3.11}$$

Коефіцієнт Пельтьє $\Pi = ST; S = \Pi/T$. З теорії відомо, що $\Pi = -L_{12}/L_{11}$, тоді $S = L_{12}/L_{11}(1/T)$.

Проводячи аналогію між означеними величинами σ і β, покажемо, що $\beta/\sigma = S$.

$$\beta/\sigma = \frac{L_{12}/T^2}{L_{11}/T} = \frac{L_{12}}{L_{11}T} \equiv S. \tag{3.12}$$

У теорії протікання величини σ і β мають однакову суть [12,13]. Тобто наближення до протікання з металевого боку дає однакові їхні зміни. Тому $S = \text{const}$. Базуючись на цьому, можна зробити висновок, що на порозі протікання (суть ділянки переходу напівпровідник-метал) термо-е.р.с. має вже постійні металеві значення, а електропровідність ще залежить від концентрації. Цей висновок, очевидно, має загальніший характер. Можна припустити, що в ділянці переходу, де застосовують формули теорії протікання, які зв'язують провідність і концентрацію за допомогою критичних індексів, зв'язок між відносним об'ємом X і температурою — лінійний. Тому у відносно вузькій ділянці, замість X, можна використати T. Лінійність $X(T)$ поблизу температури переходу T_p пов'язана з тим, що критична ділянка дуже мала, а температура T_p не може бути особливою точкою функції $X(T)$, оскільки ця функція визначається властивостями матеріялу в околі металевих динамічних утворень (кластерів). І та обставина, що при температурі переходу кластери виявились зв'язаними, або, іншими словами, виникла нескінчена провідна ділянка по металевих кластерах, не повинна відображатись на властивостях цієї функції. Очевидно, сказане вище цілком придатне і для пояснення переходу напівпровідник-метал у гомогенних системах, де, як ми вже відзначали, металізація за термо-е.р.с. відбувається раніше, ніж за провідністю. Можливо, закономірності переходу напівпровідник-метал як унаслідок впливу температури, так і концентрації мають ширший характер. Ми вважаємо, що це закономірності самого переходу метал-неметал як явища, а не об'єктів. Ми вже відзначали, що в ділянці переходу напівпровідник-метал поведінка електропровідности корелює з поведінкою термо-е.р.с. Але аномально великі за абсолютною величиною $S(T)$ (зокрема для концентрації $\mathrm{Cu_{0.8}(CuAsSe_2)_{0.2}}$ підтверджують наше передбачення про суттєвий внесок $3d$-електронів міді у формування електронного спектра вказаних сплавів. Мідь характерна тим, що заповнена $3d$- оболонка має порівняно високу енерґію, так що, крім звичайного s-електрона, для зв'язку може бути використаний один з d-електронів. Крім того, у з'єднаннях такого типу можливе розщеплення d-станів міді. Значний внесок у розщеплення d-станів робить, очевидно, явище гібридизованого p-d резонансу. При цьому збільшується внутрішнє екранування $3d$- оболонки, яке супроводжується наближенням d-рівня міді до вершини валентної зони. Сильна делокалізація $3d$-станів, крім того, збільшує їхнє перекриття з p-станами Se і величину матричного елемента p-d гібридизації. Це дозволяє зробити висновок, що на краю валентної зони утворюється смуга з високою густиною станів і великим $dN(E)/dE$, і тому абсолютні значення термо-е.р.с. залишаються великими при металевому характері поведінки.

Таким чином, установлено концентраційний інтервал переходу напівпровідник-метал, який інтерпретуємо в рамках теорії перколяції. Виявлено деякі закономірності зворотного переходу метал-напівпровідник, які, однак, потребують докладнішого вивчення.

[1] M. Cutler, *Liquid Semiconductors* (Academic Press, New York, 1977).
[2] Y. C. Perron, Adv. Phys. **16**, 657 (1967).
[3] I. Bandrovskaya, V. Prokhorenko, V. Romanov, B. Sokolovskii, Phys. Stat. Sol. (b) **107**, K95 (1981).
[4] В. Склярчук, Ю. Плевачук, Журн. фіз. досл. **4**, 155 (2000).
[5] J. Enderby, J. Hauker, J. Non-Cryst. Sol. 8–10, 687 (1975).
[6] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Measurement Sci. Tech-

nol. **12**, 23 (2001).
[7] N. Mott, E. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
[8] N. Mott, Philos. Mag. **24**, 1 (1971).
[9] S. Kirkpatrich, Percolation and conduction. Rev. Mod. Phys. **45**, 574 (1973).
[10] V. K. S. Shante, S. Kirkpatrich, Adv. Phys., **20**, 325 (1971).
[11] M. Cohen, F. Jortner, Phys. Rev. Lett. **30**, 699 (1973).
[12] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, Усп. физ. наук, **117**, 404 (1975).
[13] В. Я. Прохоренко, *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ* (Москва, 1982).

METAL-NONMETAL TRANSITION IN LIQUID $Cu_x(CuAsSe_2)_{1-x}$ ALLOYS

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk
Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv
49 General Chuprynka Str., Lviv, UA–79044, Ukraine

Both electrical conductivity and thermo-e.m.f. measurements were performed for the ternary Cu-based liquid chalcogenides in a wide temperature range (up to 1800 K) under the ambient pressures of argon gas (up to 25 MPa). Basing on the obtained results, the concentration and temperature semiconductor-to-metal transitions were investigated. A complete metallization of alloys takes place with the temperature and concentration increasing. A further heating is accompanied by an exponential electrical conductivity decreasing, while thermopower increases without changing a sign. This process is accompanied by an increase of free electrons concentration as well as by the localization of the wave functions of electrons on separate atoms or atoms groups.