

## ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ Tl-Se В ШИРОКОМУ КОНЦЕНТРАЦІЙНОМУ Й ТЕМПЕРАТУРНОМУ ДІЯПАЗОНАХ

В. М. Склярчук, Ю. О. Плевачук, В. П. Дідух  
*Львівський національний університет  
імені Івана Франка, фізичний факультет  
вул. Генерала Чупринки, 49, Львів, 79044, Україна*

(Отримано 17 грудня 2001 р.; в остаточному вигляді — 29 квітня 2002 р.)

В умовах високого тиску аргону (до 25 МПа) при температурах до 1600 К виміряно електропровідність та термо-е.р.с. розплавів системи  $Tl_{1-x}Se_x$  в концентраційній ділянці ( $0 < x < 0.4$ ). Показано, що немає єдиного підходу до аналізу електронних властивостей розплавів Tl-Se з надлишком селену або талію щодо  $Tl_2Se$ . Для концентрацій з надлишком селену результати інтерпретуємо у припущенні, що вихідна матриця може бути легована Se, який створює акцепторні рівні. Концентрації з надлишком Tl попадають у ділянку обмеженої розчинності компонентів, для яких відзначено суттєву зміну в значеннях електропровідності співіснуючих рідин при розшаруванні. За результатами  $\sigma(T)$  уточнено криву співіснування рідина–рідина та параметри критичної точки:  $x_C = 19.7 \pm 0.1$  ат. % Se і  $T_C = 1036 \pm 2.1$  К. Критичні індекси  $\beta$  та  $(1 - \alpha)$  оцінено відповідно як  $0.35 \pm 0.02$  і  $0.87 \pm 0.02$ . Асиметрію кривої розшарування та нелінійність її діаметра проаналізовано в порівнянні з відомими даними для рідких металів у ділянці критичної точки рідина–пара.

**Ключові слова:** йонний транспорт, халькогеніди, перехід напівпровідник–метал, термо-е.р.с., електропровідність, рівновага рідина–рідина, енергетичний спектр.

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

### I. ВСТУП

Система Tl-Se зазнає суттєвих змін електронних властивостей в околі стехіометричного складу  $Tl_2Se$ . Розплави в концентраційному діапазоні, починаючи від сполуки  $Tl_2Se$ , з подальшим збільшенням умісту селену є термодинамічно однорідними. Поведінка властивостей таких розплавів добре описується моделями, які запропонував Мотт [1], що передбачає наявність різких країв за рухливостю у хвостах зон провідності й валентної. Ріст температури приводить до зменшення енергетичної щільності, яка стає співмірною з  $kT$ . Цей факт трактуємо як перехід напівпровідник–метал. Ця концепція в загальних рисах була підтверджена експериментально. Проте одночасний вплив двох механізмів переносу заряду на структуру енергетичного спектра і відповідно на закономірності металізації напівпровідникового розплаву є маловивченим. Подібні дослідження нечисленні [2], а безпосередньо в ділянці металізації не проводились узагалі.

Розплави з надлишком талію щодо  $Tl_2Se$  характеризуються ділянкою обмеженої розчинності компонентів [3]. Частина із цих сумішей у концентраційному діапазоні розділення фаз рідина–рідина зазнає також переходу метал–неметал. Це явище наявне, зокрема, в метал–аміачних розчинах, розчинах лужних металів, у розплавах відповідних галогенідів, а також у рідких сплавах метал–халькоген [2]. Щодо рідких металів, то в околі критичної точки рідина–газ у них спостерігаємо кореляцію фазового переходу з переходом метал–діелектрик. Однак на відміну від металів в околі критичної точки рідина–пара [4], природа фазорозділення в подвійних системах із розша-

руванням і поведінка їхніх властивостей у критичній ділянці рідина–рідина залишається слабо вивченою. Теоретичні спроби змоделювати кореляцію між переходами метал–неметал і рідина–пара або рідина–рідина поки що недостатні для відповіді на поставлене питання [5,6].

### II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Система Tl-Se належить до складних об'єктів експериментального дослідження у зв'язку з наявністю дуже агресивного легкого компонента — селену. Тому для проведення вимірів необхідно розв'язати низку технічних питань. Зокрема: 1) забезпечити стабільний хемічний склад досліджуваного розплаву протягом усього експерименту; 2) запобігти хемічній взаємодії компонентів розплаву з конструкційними матеріалами; 3) підібрати матеріали для виготовлення експериментальних контейнерів.

Щоб розв'язати вказані проблеми, при вимірюванні електропровідності й термо-е.р.с. ми використали методику подавлення процесів кипіння й випаровування зовнішнім тиском нейтрального газу. Вимірювання проводили у спеціальній камері високого тиску (до 25 МПа) при температурі до 1600 К. Було використано спеціально розроблений контейнер з нітриду бору, особливість конструкції якого полягає в тому, що він виготовлений у вигляді двох співвісних циліндрів з різними, але співмірними радіусами. Глибина проникнення агресивного розплаву в кераміку вважається величиною постійною. Таким чином, ми отримали змогу аналітичним шляхом усу-

нути похибки, які виникають при утворенні шунтуючого шару. Безпосередній контакт "вимірювальна лінія-розплав" забезпечували через графітові електроди, у які запресовували термопарні електроди, що, в свою чергу, використовувалися як потенціальні і струмові контакти. Використовували термопарні ВР5/ВР20. Геометричні розміри контейнера розраховували на базі загального гідродинамічного рівняння Нав'є-Стокса. Наважені з точністю до  $10^{-4}$  г, компоненти Tl (99.998% чистоти) і Se (99.999%) змішували у відкачаних до 10 Па і запаяних кварцевих ампулах. Потім зразок заплавляли під тиском у вимірювальну комірку. При цьому втрати не перевищували 0.02 ат.%. Електропровідність вимірювали традиційним чотирьохзондовим методом на змінному струмі, а термо-е.р.с. — за відомою методикою з контрольованим градієнтом температури в 10–15 К. Похибка вимірювання електропровідності складає 2%, а термо-е.р.с. — 5%. Вимірювальну установку і процедуру вимірювань описано в [7].

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Електропровідність  $\sigma(T)$  та термо-е.р.с.  $S(T)$  розплавів системи Tl-Se визначали з концентраційним кроком 5 ат.% зі зменшенням до 2 ат.% при наближенні до стехіометричного складу Tl<sub>2</sub>Se.

Результати досліджень температурних залежностей  $\sigma(T)$  та  $S(T)$  у діапазоні обмеженої розчинності компонентів для деяких концентрацій, а також для Tl<sub>2</sub>Se, Tl<sub>68</sub>Se<sub>32</sub> подано на рис. 1–3 відповідно.

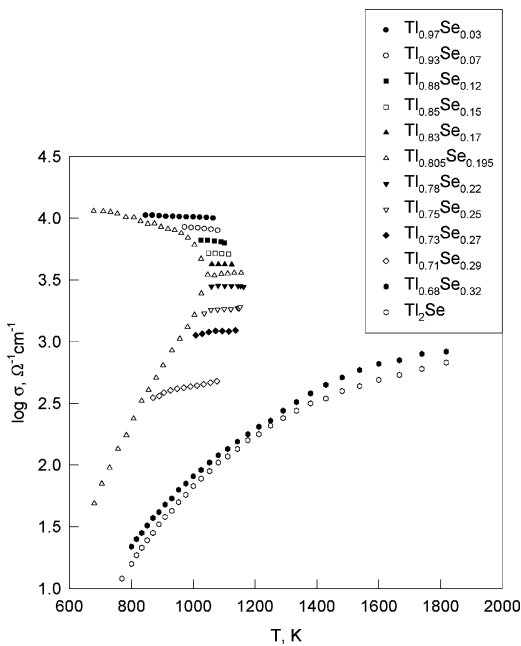


Рис. 1. Електропровідність розплавів системи Tl<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> з надлишком талію щодо Tl<sub>2</sub>Se.

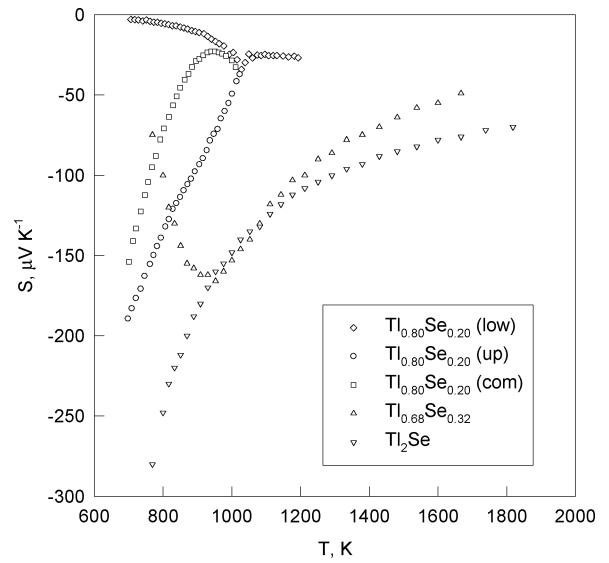


Рис. 2. Термо-е.р.с. розплавів системи Tl<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> з надлишком талію щодо Tl<sub>2</sub>Se.

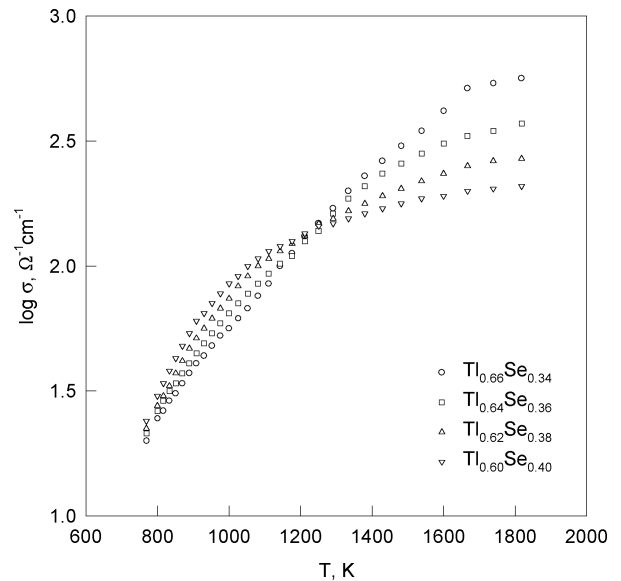


Рис. 3. Електропровідність розплавів системи Tl<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> з надлишком селену щодо Tl<sub>2</sub>Se.

Як видно з рис. 1, електропровідність повністю гомогенізованих розплавів у ділянці розширення проявляє лінійну залежність від температури, причому абсолютне значення  $\sigma$  у високотемпературній ділянці визначаємо, в основному, концентрацією компонентів. Для розплавів Tl<sub>2</sub>Se, Tl<sub>68</sub>Se<sub>32</sub> зберігається напівпровідникова залежність як  $\sigma(T)$ , так і  $S(T)$ . У ділянці розширення лінійна залежність  $\sigma(T)$  зберігається аж до температури розділу фаз  $T_s(x)$ , при якій розплав розширюється на дві фази з появою межі розділу (меніска). Подальше охолодження су-

проводжується неперервним перерозподілом компонентів: фаза з більшою густиною, розміщена під мениском, збагачується Tl за рахунок легшої верхньої фази, що при цьому збагачується Se. Концентрації компонентів співіснуючих рідин  $x_1$  і  $x_2$  однозначно визначаються їхньою температурою відповідно до кривої розшарування, що є геометричним місцем точок  $T_s(x)$  на фазовій діаграмі Tl-Se.

При однаковій зміні температури принципово відмінні концентрації рідин формують різні температурні залежності електронних властивостей кожної фази. В експерименті це проявляється як початок розгалуження в точці  $T_s(x)$  температурної залежності  $\sigma(T)$  на дві гілки [8].

Як впливає з рис.2, де показано усереднену за всією висотою зразка температурну залежність термо-е.р.с. розплаву  $Tl_{0.80}Se_{0.20}$ , при охолодженні гомогенного розплаву у високотемпературній ділянці поведінка  $S(T)$  якісно подібна до поведінки  $\sigma(T)$ , а саме — спостерігається її незначне зростання. При цьому значення  $S(T)$  є однаковим за висотою зразка. При температурі близько 1040 K спостерігаємо розгалуження кривої  $S(T)$ , що свідчить про початок розшарування. Обидві криві  $S_1(T)$  і  $S_2(T)$  спадають з охолодженням, досягаючи, відповідно, значень  $-130$  і  $-180 \mu V/K$ . Таким чином, наявна кореляція залежностей  $S(T)$  і  $\sigma(T)$ , з тією різницею, що температурний інтервал з  $T_C$ , у якому зазнає різких змін  $S$  (20 K), є ширшим від аналогічного інтервалу різкої зміни  $\sigma$ . Щодо абсолютних значень термо-е.р.с., то отримані результати добре узгоджуються з даними [8]. Дещо вищі температури початку розгалуження кривих  $S_i(T)$  стосовно відповідних точок на кривих  $\sigma_i(T)$  ми пояснюємо зміщенням по зонах початком процесу розшарування, що зумовлений температурним градієнтом [7].

Щодо розплавів  $Tl_{68}Se_{32}$  і  $Tl_2Se$  (рис. 1–2), то дані є неочікуваними з точки зору класичної концепції металізації [1,2]. У всьому дослідженому інтервалі температур електропровідність зберігає властиву для напівпровідників експоненціальну залежність з енергією активації  $2E(0) = 0.98 eV$ . Термо-е.р.с. при цьому монотонно зменшується і майже досягає металевих значень. Її від'ємний знак говорить про домінуючий електронний внесок у механізм переносу заряду. На користь металізації свідчить абсолютна величина термо-е.р.с. в діпазоні температур вище від 1000 K. Поряд із цим виявлена 'U'-подібна залежність термо-е.р.с. не інтерпретується відомими концепціями металізації. При експоненціальному рості електропровідності термо-е.р.с., зберігаючи від'ємний знак, спочатку зростає, а потім плавно зменшується до металевих значень. Порівняння поведінки кінетичних коефіцієнтів для цих об'єктів дозволяє стверджувати, що механізм переносу заряду не є однотипним.

На рис.3–4 зображено залежності електропровідності й термо-е.р.с.розплавів з надлишком селену щодо стехіометричного складу.

Розгляньмо, для прикладу, розплав  $Tl_{0.66}Se_{0.34}$ . Як

бачимо, електропровідність повністю відповідає концепції металізації: експоненційний ріст електропровідності виходить на насичення. Збільшення вмісту селену приводить до зниження температури насичення електропровідності й до зменшення рівня насичення. Неочікуваним, на перший погляд, є збільшення електропровідності у високотемпературній ділянці. Це може відбуватись у двох випадках: зростання концентрації носіїв або поява додаткового внеску в провідність за рахунок інших носіїв. Термо-е.р.с. у всіх випадках різко зменшується з інверсією знака на від'ємний.

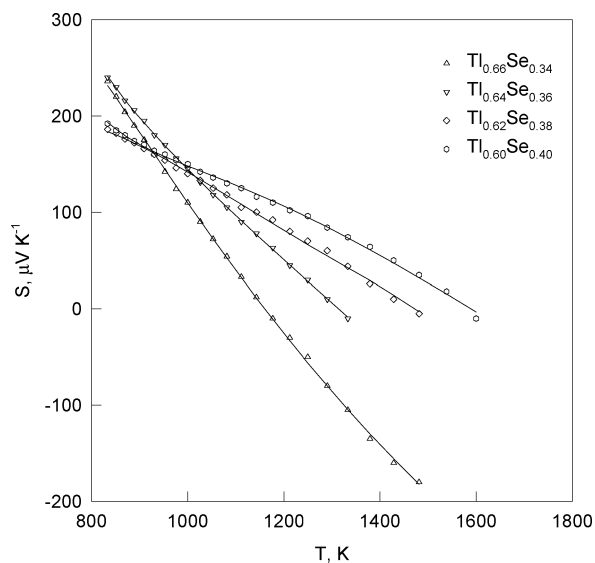


Рис. 4. Термо-е.р.с. розплавів системи  $Tl_{1-x}Se_x$  з надлишком селену щодо  $Tl_2Se$ .

Сукупність наведених фактів свідчить про те, що єдиного підходу до аналізу результатів електронних властивостей у розплавах Tl-Se, які мають надлишковий щодо  $Tl_2Se$  Tl і надлишковий Se, немає. На відміну від класичного випадку легування, ми тут маємо не одну матрицю вихідної речовини, у якій можна за допомогою домішок створювати акцепторні або донорні рівні, а, по суті, різні за структурою розплави, причому в одному типі розплавів домінуючими носіями є дірки, а в іншому — електрони. Поступова трансформація енергетичного спектра електронів з ростом вмісту Se іде, очевидно, шляхом зміни акцепторної зони поблизу краю зони провідності. Внаслідок того електрони, які збуджуються з валентної зони через псевдощільну, потрапляють у ділянку локалізованих станів, де рухаються за рахунок термічної активації. На їхньому місці дірки, що утворилися у валентній зоні, мають значно вищу рухливість. Це й визначає поведінку електропровідності й термо-е.р.с. Особливості поведінки розплаву  $Tl_2Se$  з надлишком Tl пов'язані з близькістю межі розділу фаз, що може привести до утворення перколяційних каналів, які шунтують матрицю вихідного роз-

плаву. Однак строгі докази домішкової провідності в рідкому напівпровіднику тепер викликають певні труднощі, тому що відсутня достатня інформація про енергетичну структуру розплавів поблизу межі розділу фаз.

На рис. 5 зображено криву розширення системи Tl-Se, визначену за результатами вимірів електропровідності.

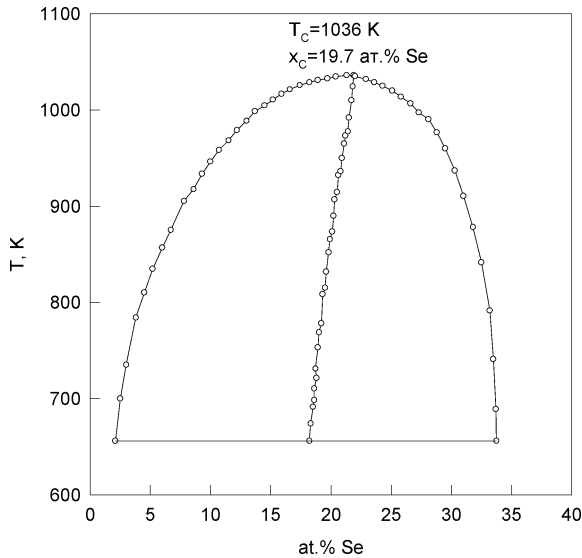


Рис. 5. Крива співіснування системи Tl-Se.

Наскільки нам відомо, цей концентраційний діапазон ніколи раніше не досліджували. Крива рівноваги асиметрична і зміщується зі зростанням температури в бік, збагачений Se. За методикою, описаною у [8], критичну концентрацію та температуру визначено як  $x_C = 19.7 \pm 0.1$  ат. % Se і  $T_C = 1036 \pm 2.1$  K відповідно. Температура лінії монотектики дорівнює  $636 \pm 1.5$  K. Діаметр кривої співіснування, встановлений за точками  $x_d = (x_1 + x_2)/2$ , проявляє нелінійність при наближенні до критичної точки рідина-рідина ( $x_C, T_C$ ).

Вивчення різних властивостей багатьох розплавів виявило, що потрібно вводити відповідні поправки до асимптотичної поведінки, якщо значення наведених температур  $\epsilon = (T_C - T)/T_C$ , яких можна експериментально досягнути, перевищують діапазон застосовності законів скейлінгу [9]. Так, розклад в ряд співіснуючих концентрацій має вигляд [9,10]:

$$\frac{\Delta x}{x_C} = \frac{|x_1 - x_2|}{2x_C} = B_0 \epsilon^\beta + B_1 \epsilon^{\beta+\Delta_1} + \dots \quad (1)$$

$$\frac{x_d}{x_C} = \frac{x_1 + x_2}{2x_C} = 1 + D_0 \epsilon^{1-\alpha} + D_1 \epsilon + D_2 \epsilon^{1-\alpha+\Delta_1} + \dots \quad (2)$$

де  $\epsilon = (T_C - T)/T_C$  — зведена температура,  $x_C$  — кри-

тична концентрація,  $x_1, x_2$  — концентрації співіснуючих фаз,  $B_i$  і  $D_i$  — константи розкладу в ряд,  $\alpha$  і  $\beta$  — критичні індекси. На основі наведених виразів (1), (2) без урахування неаналітичних поправок ( $B_i = 0, D_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots$ ) проаналізовано криву розширення й поведінку її діаметра в околі  $T_C$ . Значення критичних індексів  $\alpha$  і  $\beta$ , а також амплітуд  $B_0$  і  $D_0$  оцінено за кутом нахилу кривих залежностей  $\log(x_1 - x_2)/2x_C$  і  $\log(x_d/x_C - 1)$  як функції від  $\log \epsilon$ . Показано, що крива співіснування добре описується індексом  $\beta = 0.35 \pm 0.02$  й амплітудою  $B_0 = 1.26$  в діапазоні  $10^{-3} \leq \epsilon \leq 10^{-2}$ . Отримане значення  $\beta$  добре узгоджується з відомими результатами для рідких металів [11], подвійних систем з розширенням [11,12] та діелектричних рідин [13,14]. Температурна поведінка сингулярної частини діаметра добре описується простим степеневим законом з  $D_0 = 1.14$  і показником  $(1 - \alpha) = 0.87 \pm 0.02$  [8].

Індекс  $\alpha$  характеризує сингулярність залежності внутрішньої енергії від температури поблизу критичної точки, зумовлену сильною залежністю термодинамічного стану від довжини екранування йон-йонної взаємодії газом вільних електронів, особливо при переходах метал-неметал. Згідно з [15] асиметрія існує в системах із сильною концентраційною зміною електронного екранування, що передуює переходу метал-неметал. Зростання вмісту Se супроводжується частковою локалізацією електронів провідності, що пояснює зниження електропровідності в широкому діапазоні абсолютних значень. Така поведінка доводить також, що довжина екранування йон-йонної взаємодії газом вільних електронів суттєво залежить від концентрації розплаву. Цікавий підхід розглянутий працях [16-18], де показано, що йонна й електронна складові провідності наявні у всіх сплавах системи Tl-Se, але відносний внесок їх може змінюватись. У роботі [17] описано зростання йонної складової в системі Tl-Se. Ці розплави можна розглядати як електрон-йонні рідини [19,20]. Такий висновок підтверджується структурними дослідженнями [21-23]. Із цих праць випливає, що основна взаємодія здійснюється між шарами Tl-Se і Tl-Tl. Результати структурних досліджень у рідкому стані свідчать, що при плавленні  $Tl_2Se$  структура ближнього порядку й характер міжатомних зв'язків мало змінюються. Із зазначеного вище можна зробити висновок, що в таких розплавах можливі два механізми переносу заряду: перший — електрон може тунелювати між зарядженими центрами, другий — дрейф йонів. У термодинамічній теорії незворотних процесів наведено феноменологічний вираз для термо-е.р.с. [18], у якому враховано обидва механізми переносу заряду:

$$S = \sum_i t_i(Q_i - \mu_i)/q_i T, \quad (3)$$

де  $t_i$  — частка струму, перенесена частинкою,  $\mu_i$  — хемічний потенціал,  $Q_i$  — теплота переносу,  $q_i$  — заряд частинки. Очевидно, що  $\mu_i = E_F$  і  $q_i = -e$  для

обох механізмів переносу заряду. Рівняння (3) включає йонну  $S_i$  та електронну  $S_e$  складові термо-е.р.с., тому кінцевий результат може бути записаний як:

$$S = t_e S_e + t_i S_i. \quad (4)$$

Таким чином, поведінку термо-е.р.с. можна пояснити тим, що при зміні температури змінюється  $t_i$ . Якщо допустити, що йонний і електронний внески в транспорт заряду незалежні, то й електропровідність  $\sigma$  є сумою  $\sigma_i$  і  $\sigma_e$ .

- 
- [1] N. Mott, E. Davis, *Electron processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [2] M. Cutler, *Liquid Semiconductors* (Academic Press, New York, 1977).
- [3] *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski (ASM International, US, 1990).
- [4] F. Hensel, J. Phys.: Cond. Matt. **2**, 33 (1990).
- [5] F. Yonezawa, T. Ogawa, Suppl. Prog. Theor. Phys. **72**, 1 (1982).
- [6] F. Hensel, H. Uchtmann, Ann. Rev. Phys. Chem. **40**, 61 (1989).
- [7] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Measurement Science and Technology **12**, 23 (2001).
- [8] B. Sokolovskii, V. Didoukh, M. Wobst, W. Hoyer, Phys. Status Solidi A **139**, 153 (1993).
- [9] M. Ley-Koo, M. Green, Phys. Rev. A **16**, 2483 (1977).
- [10] S. Jungst, B. Knuth, F. Hensel, Phys. Rev. Lett. **55**, 2160 (1985).
- [11] H. K. Schurmann, R. D. Parks, Phys. Rev. Lett. **26**, 367 (1971).
- [12] R. V. Pettit, W. J. Camp, Phys. Rev. Lett. **32**, 369 (1974).
- [13] Л. А. Булавин, Ю. И. Шиманский, Письма журн. эксп. теор. физ. **29**, 8, 482 (1979).
- [14] Л. А. Булавин, *Критические характеристики бинарных растворов (В кн. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Основы физики воды)* (Наукова думка, Киев, 1991). 70 ст.
- [15] C. Holzhey, W. Schirmacher, Z. Phys. Chem. **156**, 163, (1988).
- [16] Д. К. Белащенко, *Исследование расплавов методом электропереноса* (Атомиздат, Москва, 1974).
- [17] T. Usuki, J. Phys. Soc. Jpn **62**, 2, 634 (1993).
- [18] H. Rosolondramanitra, M. Cutler, Phys. Rev. B **29**, 5694 (1984).
- [19] K. Itoh, T. Usuki, S. Tamaki, J. Non-Cryst. Solids **250–252**, 336 (1999).
- [20] S. B. Lague, A. C. Barnes, A. D. Archer, W. S. Howells, J. Non-Cryst. Solids **205–207**, 89 (1996).
- [21] H. Matsuda, O. Uemura, T. Satow, Phys. Status Solidi A **90**, 77 (1985).
- [22] М. М. Клым, С. І. Мудрий, В. П. Гальчак, Изв. Акад. Наук СССР, сер. неорг. мат. **19**, 3, 356 (1983).
- [23] Ю. Г. Полтавцев, *Структура полупроводниковых расплавов* (Металлургия, Москва, 1984).

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Tl-Se LIQUID ALLOYS IN THE WIDE CONCENTRATION AND TEMPERATURE RANGES

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, V. Didoukh  
 Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Physics,  
 49 General Chuprynka Str., Lviv, UA-79044, Ukraine  
 plevachk@iap.franko.lviv.ua

Electrical conductivity and thermo-e.m.f. measurements were performed for binary  $Tl_{1-x}Se_x$  liquid alloys in a wide temperature range (up to 1600 K) under ambient pressures of argon gas (up to 25 MPa). It was shown that no clear-cut approach to an explanation of electron properties of liquid Tl-Se alloys with a higher thallium or selenium content than in the stoichiometric compound  $Tl_2Se$  exists. The results for alloys with an excess of Se are construed on the assumption that the initial matrix can be doped by Se, which forms acceptor levels. Concentrations with an excess of Tl fall within the miscibility gap region showing the different temperature dependencies of electrical conductivity of the coexisting liquids upon a stratification process. The liquid-liquid coexistence curve and parameters of the critical point were specified as  $x_C = 19.7 \pm 0.1$  at.% Se and  $T_C = 1036 \pm 2.1$  K on the basis of the electrical conductivity measurements. The critical indices  $\beta$  and  $(1 - \alpha)$  were estimated as  $0.35 \pm 0.02$  and  $0.87 \pm 0.02$ , respectively. An asymmetry of the coexistence curve and the non-linearity of its diameter are analyzed in comparison with the available data for fluid metals in the vicinity of liquid-vapor critical point.