ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 3 (2002) с. 324–328
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 3 (2002) p. 324–328

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 арґону (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 леґована Se, який створює акцепторні рівні. Концентрації з надлишком Tl попадають у ділянку обмеженої розчинности компонентів, для яких відзначено суттєву зміну в значеннях електропровідности 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 $T_C = 1036 \pm 2.1$ K. Критичні індекси β та $(1-\alpha)$ оцінено відповідно як 0.35 ± 0.02 і 0.87 ± 0.02. Асиметрію кривої розшарування та нелінійність її діяметра 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, енерґетичний 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 діяпазоні, 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 рухливістю у хвостах зон провідности й валентної. Ріст температури приводить до зменшення енерґетичної щілини, 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 енерґетичного 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 розчинности компонентів [3]. Частина із цих сумішей у концентраційному діяпазоні розділення фаз рідина–рідина зазнає також переходу метал–неметал. Це явище наявне, зокрема, в метал–аміячних розчинах, розчинах лужних металів, у розплавах відповідних галоґенідів, а також у рідких сплавах метал–халькоґен [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 розшаруванням 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 аґресивного леткого 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 матеріялами; 3) підібрати матеріяли для виготовлення експериментальних контейнерів.

Щоб розв'язати вказані проблеми, при вимірюванні електропровідности й термо-е.р.с. ми використали методику подавлення процесів кипіння й випаровування зовнішнім тиском нейтрального газу. Вимірювання проводили у спеціяльній камері високого тиску (до 25 МПа) при температурі до 1600 К. Було використано спеціяльно 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 аґресивного розплаву в кераміку вважається величиною постійною. Таким чином, ми отримали змогу аналітичним шляхом усунути похибки, які виникають при утворенні шунтуючого шару. Безпосередній контакт "вимірювальна лінія–розплав" забезпечували через ґрафітові електроди, у які запресовували термопарні електроди, що, в свою чергу, використовувалися як потенціяльні і струмові контакти. Використовували термопари 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 чотиризондовим методом на змінному струмі, а термо-е.р.с. — за відомою методикою з контрольованим ґрадієнтом температури в 10–15 K. Похибка вимірювання електропровідности складає 2%, а термо-е.р.с. — 5%. Вимірювальну установку і процедуру вимірювань описано в [7].

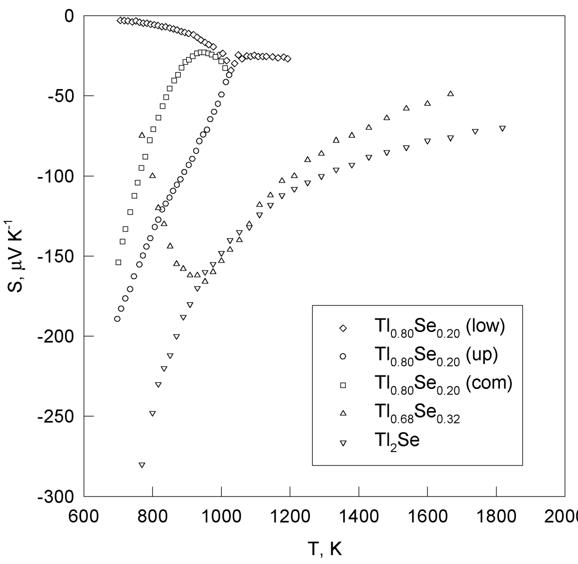

Рис. 2. Термо-е.р.с. розплавів системи $Tl_{1-x}Se_x$ з надлишком талію щодо Tl_2Se.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Електропровідність σ(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_2Se.

Результати досліджень температурних залежностей σ(T) та $S(T)$ у діяпазоні обмеженої розчинности компонентів для деяких концентрацій, а також для Tl_2Se, $Tl_{68}Se_{32}$ подано на рис. 1–3 відповідно.

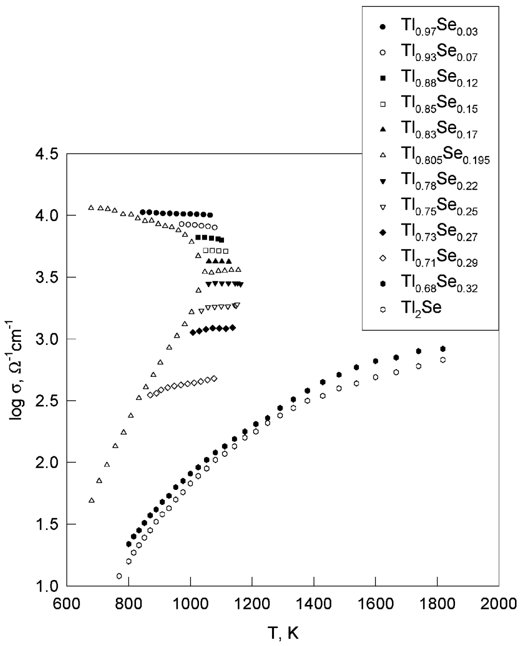

Рис. 1. Електропровідність розплавів системи $Tl_{1-x}Se_x$ з надлишком талію щодо Tl_2Se.

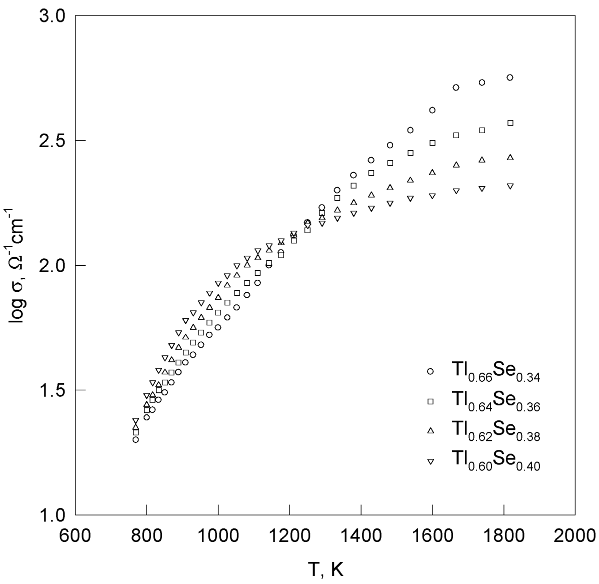

Рис. 3. Електропровідність розплавів системи $Tl_{1-x}Se_x$ з надлишком селену щодо Tl_2Se.

Як видно з рис. 1, електропровідність повністю гомоґенізованих розплавів у ділянці розшарування проявляє лінійну залежність від температури, причому абсолютне значення σ у високотемпературній ділянці визначаємо, в основному, концентрацією компонентів. Для розплавів Tl_2Se, $Tl_{68}Se_{32}$ зберігається напівпровідникова залежність як σ(T), так і $S(T)$. У ділянці розшарування лінійна залежність $\sigma(T)$ зберігається аж до температури розділу фаз $T_s(x)$, при якій розплав розшаровується на дві фази з появою межі розділу (меніска). Подальше охолодження супроводжується неперервним перерозподілом компонентів: фаза з більшою густиною, розміщена під меніском, 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 діяграмі 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 залежности σ(T) на дві гілки [8].

Як випливає 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 гомоґенного розплаву у високотемпературній ділянці поведінка S(T) якісно подібна до поведінки σ(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 μV/K. Таким чином, наявна кореляція залежностей S(T) і σ(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 σ. 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 σ_i(T) ми пояснюємо зміщеним по зонах початком процесу розшарування, що зумовлений температурним ґрадієнтом [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 експоненціяльну залежність з енерґією 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 діяпазоні температур вище від 1000 K. Поряд із цим виявлена 'U'-подібна залежність термо-е.р.с. не інтерпретується відомими концепціями металізації. При експоненціяльному рості електропровідности 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 електропровідности 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 електропровідности виходить на насичення. Збільшення вмісту селену приводить до зниження температури насичення електропровідности й до зменшення рівня насичення. Неочікуваним, на перший погляд, є збільшення електропровідности 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.

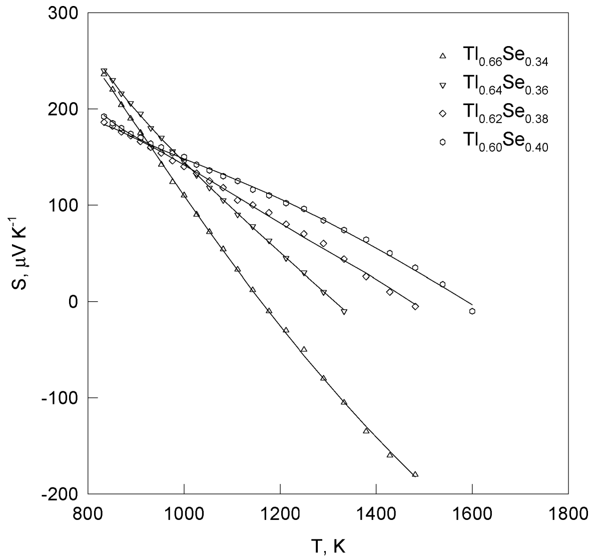

Рис. 4. Термо-е.р.с. розплавів системи $Tl_{1-x}Se_x$ з надлишком селену щодо Tl_2Se.

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 леґування, 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 енерґетичного спектра електронів з ростом умісту Se іде, очевидно, шляхом зміни акцепторної зони поблизу краю зони провідности. Внаслідок того електрони, які збуджуються з валентної зони через псевдощілину, 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 електропровідности 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 розплаву. Однак строгі докази домішкової провідности в рідкому напівпровіднику тепер викликають певні труднощі, тому що відсутня достатня інформація про енерґетичну структуру розплавів поблизу межі розділу фаз.

На рис. 5 зображено криву розшарування системи Tl–Se, визначену за результатами вимірів електропровідности.

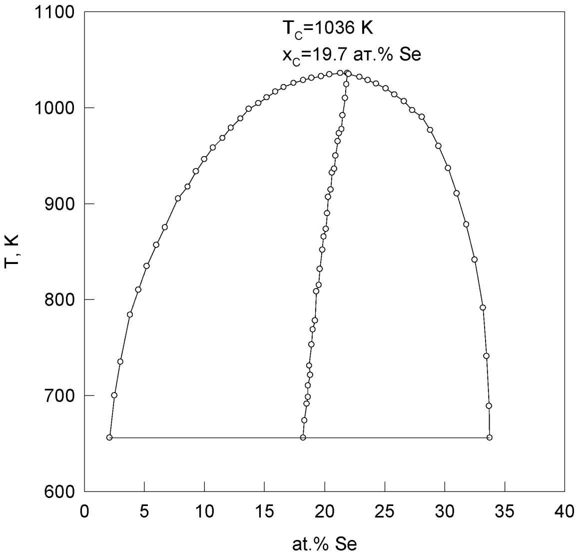

Рис. 5. Крива співіснування системи Tl–Se.

Наскільки нам відомо, цей концентраційний діяпазон 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 ± 1.5 K. Діяметр 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 діяпазон застосовности законів скейлінґу [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 — критична концентрація, x_1, x_2 — концентрації співіснуючих фаз, B_i і D_i — константи розкладу в ряд, α і β — 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 розшарування й поведінку її діяметра в околі T_C. Значення критичних індексів α і β, 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 діяпазоні $10^{-3} \le \epsilon \le 10^{-2}$. Отримане значення β добре узгоджується з відомими результатами для рідких металів [11], подвійних систем з розшаруванням [11,12] та діелектричних рідин [13,14]. Температурна поведінка синґулярної частини діяметра добре описується простим степеневим законом з $D_0 = 1.14$ і показником $(1 - \alpha) = 0.87 \pm 0.02$ [8].

Індекс α характеризує синґулярність залежности внутрішньої енерґії 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 передує переходу метал–неметал. Зростання вмісту Se супроводжується частковою локалізацією електронів провідности, що пояснює зниження електропровідности в широкому діяпазоні 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 провідности 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, μ_i — хемічний потенціял, 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:

$$S = t_{\mathrm{e}} S_{\mathrm{e}} + t_{\mathrm{i}} S_{\mathrm{i}}. \qquad (4)$$

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 σ є сумою σ_{i} і σ_{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. Мудрый, В. П. Гальчак, Изв. Акад. Наук СССР, сер. неорг. мат. **19**, 3, 356 (1983).
[23] Ю. Г. Полтавцев, *Структура полупроводниковых расплавов* (Металлургия, Москва, 1984).

ELEKTROPHYSICAL 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 access 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 $x_C = 19.7 \pm 0.1$ ат.% Se and $T_C = 1036 \pm 2.1\,\mathrm{K}$ on the basis of the electrical conductivity measurements. The critical indices β and $(1-\alpha)$ were estimated as 0.35 ± 0.02 and 0.87 ± 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.