

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ—РАСПЛАВ

В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, А. С. Бурханов

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия
(Получена 30 апреля 1993 г. Принята к печати 14 мая 1993 г.)

В работе приведены результаты исследований магнитной восприимчивости халькогенидов меди и серебра в твердом и жидком состояниях в широком интервале температур. На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод, что халькогениды меди и серебра плавятся по типу полупроводник—полупроводник. Проведены расчеты различных вкладов в наблюдаемую на опыте величину магнитной восприимчивости в жидкой фазе этих соединений. Показано, что у расплавов халькогенидов меди и серебра наблюдается большая величина поляризационного вклада магнетизма Ван-Флека, сопоставимая с другими вкладами. Следовательно, в энергетическом спектре расплавов данных соединений имеется определенный «квазизазор» и должен реализовываться активационный механизм проводимости, что хорошо согласуется с выводами о характере проводимости в расплавах этих соединений, сделанными на основе исследований электрофизических свойств.

Анализ температурной зависимости электрофизических свойств соединений $A_2^I B^{VI}$ (A^I —Cu, Ag; B^{VI} —S, Se, Te) [1] позволяет сделать вывод о том, что эти соединения, согласно классификации А. Р. Регеля, плавятся по типу полупроводник—полупроводник [2].

Плавление халькогенидов меди и серебра сопровождается незначительным изменением электропроводности, что указывает на отсутствие радикальных изменений типа химической связи при переходе из твердого состояния в жидкое. Тем не менее наличие вполне определенного скачка электропроводности свидетельствует о том, что при плавлении освобождается дополнительное количество носителей заряда. Об этом свидетельствуют также данные исследования постоянной Холла и коэффициента термоэдс [3–6]. Магнитная восприимчивость соединений $A_2^I B^{VI}$ в твердом и жидком состояниях ранее была исследована в работах [7, 8]. Однако из анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости, по данным работ [7, 8], следует, что при плавлении этих соединений не во всех случаях наблюдается четко выраженный скачок ее величины при температуре плавления, что в известной степени противоречит представлениям о фазовых переходах первого рода и результатам исследования других физических свойств халькогенидов меди и серебра.

В связи с этим с целью получения дополнительной информации об изменении магнитной восприимчивости соединений $A_2^I B^{VI}$ при плавлении и дальнейшем нагревании расплавов мы провели ее экспериментальное исследование с применением прецизионной методики измерения [9], которая позволяет исследовать магнитную восприимчивость различных веществ в твердом и жидком состояниях и включает как относительные методы Фарадея или Гуи, так и абсолютный метод в широком интервале температур от комнатной до 2000 К. При этом погрешность измерения относительными методами составляет

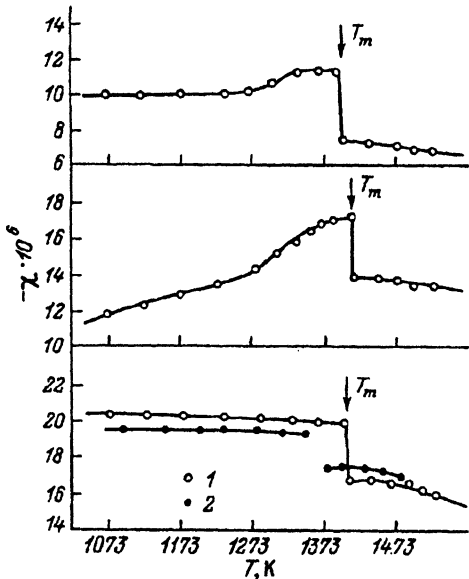


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости халькогенидов меди. Результаты: 1 — данная работа, 2 — [7].

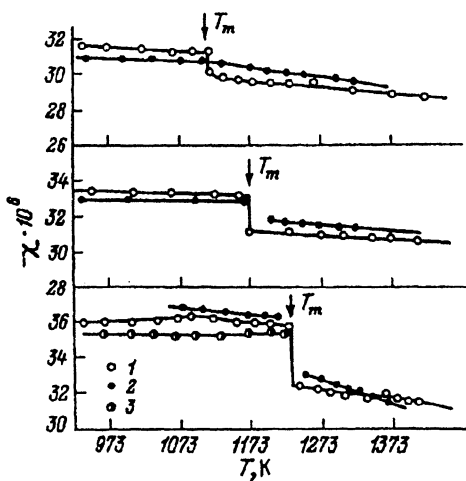


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости халькогенидов серебра. Результаты: 1 — данная работа, 2 — [7], 3 — [8].

3.5%, а абсолютным 6%. Синтез соединений A_2B^{VI} осуществлялся по специальной методике [10] в вакуумированных до остаточного давления 10^{-8} Па кварцевых ампулах. При синтезе теллуридов меди и серебра использовали кварцевые ампулы, графитизированные изнутри, для предотвращения взаимодействия теллуридов с кварцем при температурах выше 1200 К. Используемые нами исходные материалы являлись материалами особой чистоты с содержанием примесей не выше, чем 10^{-4} ат.%. Микроструктурный анализ полученных образцов соединений показал отсутствие выделений металла при кристаллизации. На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости χ халькогенидов меди и серебра в твердом и жидком состояниях. Видно, что результаты наших экспериментальных исследований магнитной восприимчивости халькогенидов меди и серебра хорошо коррелируют с данными работ [7, 8]. Однако полученные нами результаты указывают на то, что при температуре плавления T_m у всех исследованных соединений наблюдается отчетливо выраженный скачок магнитной восприимчивости. Из приведенных на рис. 1, 2 зависимостей следует, что с ростом температуры магнитная восприимчивость соединений A_2B^{VI} в твердой фазе ($T < T_m$) в большинстве случаев уменьшается по абсолютной величине. Отметим, что наблюдаемый характер магнитной восприимчивости (отрицательный знак χ и уменьшение ее абсолютной величины с ростом температуры) является типичным для полупроводников.

Исключение составляют Cu_2S и Cu_2Se . У этих соединений магнитная восприимчивость в твердом состоянии возрастает по абсолютной величине, оставаясь, однако, отрицательной.

В жидкой фазе ($T > T_m$) магнитная восприимчивость всех исследованных соединений остается отрицательной величиной и монотонно уменьшается с ростом температуры.

Описанный характер изменения магнитной восприимчивости при плавлении позволяет сделать заключение о том, что соединения $A_2B^I B^VI$ плавятся по типу полупроводник—полупроводник, т. е. сохраняют тип межатомной связи.

Для интерпретации экспериментальных данных по магнитной восприимчивости нами рассчитаны величины различных вкладов в общую магнитную восприимчивость.

Теория магнитной восприимчивости была развита главным образом для твердого тела [11–14]. Однако, как отмечается в работах [15–17], используемые теорией твердого тела магнитохимические методы анализа магнитной восприимчивости могут с успехом применяться и при рассмотрении экспериментальных данных, полученных как для жидких, так и для газообразных веществ. Согласно [15], полная магнитная восприимчивость полупроводника может быть представлена как сумма нескольких вкладов

$$\chi = \chi_I + \chi_c(T) + \chi_S(T) + \chi_T(T), \quad (1)$$

где χ_I — магнитная восприимчивость ионной решетки, не зависящая от температуры, а $\chi_c(T)$, $\chi_S(T)$, $\chi_T(T)$ — магнитная восприимчивость соответственно носителей заряда, примесных центров и термических дефектов.

При анализе магнитной восприимчивости расплавов металлов и полупроводников можно ограничиться, как показано в работе [16], первыми двумя членами в правой части уравнения (1), т. е.

$$\chi = \chi_I + \chi_c(T). \quad (2)$$

Согласно [16], χ_c можно представить в виде

$$\chi_c = \chi_p + \chi_L, \quad (3)$$

где χ_p — парамагнитная составляющая, а χ_L — диамагнитная составляющая электронного газа.

Диамагнитная составляющая атома χ_d складывается из двух членов — диамагнитной составляющей ионного остова χ_I и диамагнитной составляющей валентной оболочки атома χ_L , т. е.

$$\chi_d = \chi_I + \chi_L, \quad (4)$$

и может быть выражена известным соотношением Лармора-Ланжевена

$$\chi_d = \frac{n_I e^2}{6m_0} \sum_{L=1}^Z \bar{r}^2, \quad (5)$$

где n_I — концентрация ионов в расплаве, m_0 , e — соответственно масса и заряд электрона, а \bar{r} — средний радиус иона. Формула (5) справедлива при условии, что $\sum_{L=1}^Z \bar{r}^2$ соответствует стационарной ситуации и не изменяется за счет теплового движения. Если условие симметрии электронного облака нарушается, то к правой части уравнения (3) добавляется вклад, обусловленный поляризационным магнетизмом (парамагнетизм Ван-Флека) χ_{VV} , т. е.

$$\chi_c = \chi_p + \chi_L + \chi_{VV}. \quad (6)$$

Мы считаем, что в случае расплавов халькогенидов меди и серебра диамагнитная составляющая обусловлена не только ионами, так как вполне вероятно присутствие в данных расплавах и молекулярных образований с ковалентными связями. Однако такое приближение правомерно, поскольку диамагнитный вклад, как отмечается в [16], практически не меняется даже когда происходит переход от ковалентной связи к металлической.

Поэтому уравнение (2) с учетом уравнений (3), (4), (6) можно переписать в виде

$$\chi = \chi_d + \chi_{VV} + \chi_p. \quad (7)$$

Из анализа экспериментальных данных по исследованию эффекта Холла [3, 4] следует, что расплавы соединений A_2B^{VI} являются вырожденными полупроводниками, т. е.

$$\eta = \varepsilon_F/kT > 1,$$

или, согласно критерию Шифрина [17],

$$n_H > n_{lim}, \quad (8)$$

где n_{lim} — предельная концентрация носителей заряда, вычисляемая при температуре T , К как

$$n_{lim} = 0.036 \cdot 10^{23} T^{3/2} \text{ м}^{-3}, \quad (9)$$

n_H — Холловская концентрация носителей заряда, рассчитанная из постоянной Холла R_H в соответствии с простым соотношением для свободных электронов

$$R_H = \frac{1}{en_H}. \quad (10)$$

Численные значения предельной концентрации носителей заряда в сравнении с величинами, полученными из экспериментальных данных по исследованию эффекта Холла, приведены в табл. 1.

В работах [18–20] подробно обсуждены различные механизмы переноса носителей заряда в жидких полупроводниках и, в частности, показано, что для вырожденных полупроводников в условиях как сильного, так и слабого

Таблица 1

Электрофизические и магнитные свойства, а также некоторые параметры межатомного взаимодействия расплавов халькогенидов меди и серебра

Вещество	T_m , К	$\sigma \cdot 10^{-2}$, См/м	$R_H \cdot 10^8$, м ³ /Кл	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	$\chi \cdot 10^6$	$n_H \cdot 10^{-26}$, м ⁻³	$n_{lim} \cdot 10^{-26}$, м ⁻³	Плотность электронных состояний на уровне Ферми $g(\varepsilon) \cdot 10^{-46}$ Дж ⁻¹ м ⁻³	m^*/m_0
Cu ₂ S	1403	38	1.36	+335	7.0	4.6	1.89	0.53	1.196
Cu ₂ Se	1386	131	0.95	+470	14.2	6.6	1.86	0.49	1.166
Cu ₂ Te	1398	540	0.56	+130	16.9	11.2	1.88	2.88	2.209
Ag ₂ S	1098	300	0.41	—43	30	15.3	1.31	38.31	26.252
Ag ₂ Se	1170	650	0.53	—49	31.5	11.9	1.44	21.83	18.203
Ag ₂ Te	1230	250	0.88	+67	33	71.0	1.55	1.73	1.330

Вещество	Диамагнитная составляющая электронного газа $-\chi_i \cdot 10^6$	Ионная составляющая $-\chi_I \cdot 10^6$	Диамагнитная составляющая атома $-\chi_d \cdot 10^6$	$(-L) \cdot 10^6 = [(-\chi_d + \chi_{VV})] \cdot 10^6$	Парамагнитный вклад Ван-Флека $\chi_{VV} \cdot 10^6$
Cu ₂ S	0.27	21.53	21.80	+9.60	12.2
Cu ₂ Se	0.26	26.53	26.79	+17.85	8.94
Cu ₂ Te	0.43	34.2	34.63	+24.87	9.76
Ag ₂ S	0.04	28.33	28.37	+27.22	1.15
Ag ₂ Se	0.05	33.33	33.38	+29.48	3.9
Ag ₂ Te	0.71	41.0	41.71	+37.95	3.76

рассеяния носителей заряда [21] между электронными свойствами существуют взаимосвязи [22, 23], анализ которых позволяет сделать некоторые выводы относительно структурных особенностей и характера межатомной связи рассматриваемых расплавов.

В работе [22] для расплавов с вырожденным электронным газом было установлено следующее соотношение между парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и электропроводностью

$$\chi_p = K\sigma^{1/2}, \quad (11)$$

где $K = \text{const}$.

Если, кроме электронной парамагнитной составляющей, имеется вклад других компонент в полную магнитную восприимчивость, измеряемую в эксперименте, то χ будет зависеть от электропроводности следующим образом:

$$\chi = L + K\sigma^{1/2}, \quad (12)$$

где L , как это следует из уравнений (4), (11), равно

$$L = \chi_d + \chi_{VV} = \chi_I + \chi_L + \chi_{VV}. \quad (13)$$

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения линейной зависимости (12), полученные нами в результате обработки экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и электропроводности [1] методом наименьших квадратов для расплавов халькогенидов меди и серебра.

Величины ошибок δL и δK рассчитаны с учетом отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости (12) для 95%-го доверительного интервала [24]. Для всех расплавов соединений приведена также суммарная

Таблица 2

Коэффициенты в уравнении коррелятивной линейной зависимости магнитной восприимчивости от электропроводности $\chi = (L + \delta L) + (K + \delta K)\sigma^{1/2}$ для расплавов халькогенидов меди и серебра

Вещество	$(L \pm \delta L)$	$(L \pm \delta K, \text{ см}^{-1/2} \cdot \text{ м}^{1/2})$	$\delta S, \%$
Cu ₂ S	$-(9.608541 \pm 2.8541 \cdot 10^{-2})$	$(3.555122 \pm 3.8122 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	1.36
Cu ₂ Se	$-(16.84746 \pm 9.7465 \cdot 10^{-2})$	$(3.208306 \pm 6.93065 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	2.71
Cu ₂ Te	$-(24.86862 \pm 0.47862)$	$(3.409708 \pm 0.188708) \cdot 10^{-2}$	1.98
Ag ₂ S	$-(27.215241 \pm 4.4759 \cdot 10^{-2})$	$-(1.3432769 \pm 2.82769 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	2.27
Ag ₂ Se	$-(29.487434 \pm 2.1565 \cdot 10^{-2})$	$-(7.87861 \pm 0.10861) \cdot 10^{-3}$	1.45
Ag ₂ Te	$-(37.94973 \pm 1.0973 \cdot 10^{-1})$	$(3.068445 \pm 6.14454 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^{-2}$	2.29

дисперсия δS экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и электропроводности, величина которой, как можно видеть, не превышает 10%, что позволяет считать экспериментально доказанное существование линейной зависимости между магнитной восприимчивостью и корнем квадратным из электропроводности. В теории квазисвободных электронов [16] выражение для χ_L становится довольно сложным и зависит от типа носителей заряда. Для вырожденного электронного газа χ_L можно представить уравнением:

$$\chi_L = - \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \frac{2}{3} \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F), \quad (14)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, μ_B — магнетон Бора, $g(\epsilon_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

На основе экспериментальных данных по исследованию электрофизических характеристик расплавов халькогенидов меди и серебра коэффициента Холла R_H и параметра термоэдс α [3, 4], используя метод расчета, предложенный ранее [23], мы рассчитали для этих соединений значения эффективной массы носителей заряда и плотности электронных состояний на уровне Ферми, а по уравнению (14) оценили диамагнитную составляющую электронного газа. Численные значения рассчитанных величин приведены в табл. 1.

Пользуясь табличными значениями ионной восприимчивости простых веществ, приведенными в работе [25], по известной аддитивной схеме Паскаля [14], мы рассчитали значения ионной составляющей магнитной восприимчивости и по уравнению (4) оценили величины диамагнитного вклада в экспериментально наблюдаемую величину магнитной восприимчивости соединений A_2B^{VI} . Результаты расчета также приведены в табл. 1.

Рассчитав вышеперечисленные вклады в магнитную восприимчивость, можно по уравнению (13) найти составляющую магнитной восприимчивости, связанную, как мы отмечали выше, с поляризационным магнетизмом. Полученные значения для расплавов халькогенидов меди и серебра также приведены в табл. 1.

Квантовомеханическое рассмотрение [13] магнитной восприимчивости диамагнетика приводит к соотношению

$$\chi = - \frac{Ne^2}{6m_0c^2} \sum_{k=1}^Z (n, m | r_k |^2 n', m') + \frac{2}{3} \sum_{\substack{n', m', n, m \\ n', m' \neq n, m}} \frac{(n, m | M_Z^0 | n', m')}{\epsilon_{n', m'} - \epsilon_{n, m}}, \quad (15)$$

где $(n, m | M_Z^0 | n', m')$ — матричный элемент магнитного момента, $(n, m | r_k |^2 n', m')$ — матричный элемент радиус-вектора, $\epsilon_{n, m}$ и $\epsilon_{n', m'}$ — энергии невозмущенных и первого возмущенного состояний.

Первый член диамагнитной составляющей совпадает с классической формулой Лармора-Ланжевена (5) и зависит от усреднения электронного облака при квантовомеханических расчетах. Второй член диамагнитной составляющей появляется, как мы отмечали выше, для систем, не обладающих шаровой или осевой симметрией электронного облака.

Выражение (15) (или формула Ван-Флека [13]) применимо для случая многоатомных систем, так как даже для двухатомных молекул практически всегда имеет место поляризационный парамагнетизм, поскольку электрическое поле в молекуле никогда не имеет шаровой симметрии [14].

В [14] отмечается, что в случае многоатомной молекулы следует ожидать большого вклада поляризационного парамагнетизма в общую величину магнитной восприимчивости.

Полученные нами значения величины поляризационного магнетизма, как видно из анализа данных табл. 1, имеют достаточно большую величину, сопоставимую с другими вкладами, что позволяет с достаточным основанием говорить о молекулярном строении расплавов халькогенидов меди и серебра.

Авторы работ [13, 14, 26] обратили внимание на тот факт, что знаменатель второго члена в выражении (15) для парамагнетизма Ван-Флека качественно характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника. Поэтому наличие определенной величины поляризационного вклада в общую магнитную восприимчивость позволяет судить о механизме проводимости в расплавах этих соединений. Из табл. 1 видно, что для расплавов халькогенидов меди и серебра величина χ_{VV} положительна (расчеты проведены для жидкого состояния вблизи T_m). Следовательно, в энергетическом спектре расплавов этих соединений имеется определенный «квазизазор» и должен реализовываться активационный механизм проводимости. Заключение относительно механизма проводимости в жидкой фазе этих соединений хорошо согласуется с выводами о характере проводимости в расплавах этих соединений, сделанными на основе исследований электрофизических свойств в работах [1, 6], что служит определенным критерием достоверности проведенных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. М. Глазов, А. Н. Крестовников, А. С. Охотин, А. С. Барханов, С. А. Базекович. Изв. вузов: Цветная металлургия, вып. 4, 27 (1970).
- [2] А. Р. Регель. Автореф. дис. на соиск. уч. степени докт. физ.-мат. наук. Ин-та полупроводников АН СССР. 19. Л. (1956).
- [3] В. М. Глазов, С. М. Мамедов, А. С. Бурханов. ФТП, 19, 1976 (1985).
- [4] В. М. Глазов, С. М. Мамедов, А. С. Бурханов. ФТП, 20, 1416 (1986).
- [5] Н. М. Махмудова. Автореф. на соиск. уч. степени канд. техн. наук, МИСиС. 22. М. (1967).
- [6] В. М. Глазов, А. С. Бурханов, Н. М. Грабчак. Электронная техника, сер. Материалы, вып. 6, 66 (1977).
- [7] T. Okada, S. Kakinama, T. Satow. J. Phys. Soc. Japan, 52, 3526 (1983).
- [8] O. Uemura, T. Satow. Phys. St. Sol., 98, 341 (1980).
- [9] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, С. М. Мамедов. Заводская лаборатория. 52, вып. 5, 28 (1986).
- [10] В. М. Глазов, А. С. Бурханов, Н. М. Салева. Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. 13, 917 (1977).
- [11] С. В. Вонсовский. Современное учение о магнетизме. 440. М.; Л. (1952).
- [12] С. А. Domenica. Rev. Sci. Instr. 21, 327 (1950).
- [13] С. В. Вонсовский. Магнетизм. 1032. М. (1971).
- [14] Я. Г. Дорфмаг. Магнитные свойства и строение вещества. М. (1955).
- [15] Г. Буш, Г. Винклер. Определение характеристических параметров полупроводников. М. (1959).
- [16] G. Busch, S. Yuan, Phys. Kondens Materic, 1, 37 (1963).
- [17] К. С. Шифрин. ЖТФ, вып. 14, 40 (1944).
- [18] Н. Ф. Мотт, Е. А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1974).
- [19] Н. Ф. Мотт, Е. А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1982).
- [20] М. Бродски. Аморфные полупроводники. М. (1982).
- [21] И. М. Цидильковский. Термомагнитные явления в полупроводниках. М. (1960).
- [22] А. Р. Регель, В. М. Глазов, В. Б. Кольцов. ФТП, 23, 1129 (1989).
- [23] В. М. Глазов, А. И. Фараджов. Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. 27, 2523 (1991).
- [24] Л. З. Рушистский. Математическая обработка результатов эксперимента. 192. М. (1971).
- [25] В. Клемм. Магнетохимия. М. (1939).
- [26] Н. Н. Сирота. В сб.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, 12. Минск (1965).