

УДК 621.315.592

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Обзор

Регель А. Р., Глазов В. М., Кольцов В. Б.

Для расплавов полупроводников на основе имеющихся экспериментальных данных установлена линейная зависимость между магнитной восприимчивостью χ и электропроводностью σ ($\chi = \pm c \pm B \sigma^{1/2}$). Теоретически показано, что это соотношение выполняется для металлов, вырожденных полупроводников и расплавов, металлзующихся при плавлении. Анализ полученного соотношения совместно с экспериментальными данными по электропроводности и магнитной восприимчивости показали, что зависимость плотности электронных состояний $N(\varepsilon)$ сильно отличается от $N_0(\varepsilon)$ нулевого приближения теории свободных электронов, представляя собой кривую с минимумом или кривую, имеющую точку перегиба вблизи энергии Ферми, причем для каждого из рассмотренных случаев $d\sigma/dT > 0$, $d\chi/dT > 0$ и $d\sigma/dT < 0$, $d\chi/dT > 0$ уровень Ферми лежит на убывающей ветви зависимости $N(\varepsilon)$.

Установленная линейная взаимосвязь $\chi = f(\sigma^{1/2})$ позволяет сделать определенные выводы относительно зависимости плотности электронных состояний в расплавах исследованных веществ от энергии. Полученное соотношение носит, на наш взгляд, фундаментальный характер и может быть использовано при анализе экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и электропроводности и для других полупроводниковых систем с вырожденным электронным газом, в частности для аморфных и стеклообразных полупроводников.

1. Общие представления о физической природе полупроводниковых расплавов

Возможности практического использования полупроводников в технике далеко еще не исчерпаны, так как новые классы полупроводниковых материалов только начинают изучаться. Около 30 лет назад авторами работы [1] был обсужден новый класс полупроводников — жидкие полупроводники. Их основная особенность заключается в том, что они сохраняют преимущественно ковалентный характер межатомного взаимодействия после плавления. По формальным признакам к жидким полупроводникам часто относят расплавы, величина электропроводности которых находится в определенных пределах, а ТКЭ (температурный коэффициент электропроводности) положителен. Однако не все вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами в твердом состоянии, сохраняют их при переходе в жидкое состояние; иными словами, далеко не все твердые полупроводники становятся при плавлении жидкими полупроводниками. Чтобы выяснить условия, при которых сохраняются полупроводниковые свойства выше температуры плавления, необходимо, очевидно, рассмотреть изменения структуры ближнего порядка и характера межатомного взаимодействия у полупроводников различных структурных групп.

При плавлении металлов и полупроводников возможны различные типы переходов [2, 3]. На рис. 1 эти типы переходов показаны схемами изменения электропроводности в зависимости от температуры. При плавлении металлов (а) тип химической связи сохраняется, у полуметаллов (б) (сурьмы и висмута) плавление сопровождается усилением металлического характера связи за счет разрушения ковалентной связи между ближайшими соседями. Итак, металлы и полуметаллы плавятся по типу металл—металл или полуметалл—металл. Как видно на рис. 1, полупроводники при плавлении либо сохраняют свои

полупроводниковые свойства, т. е. ионно-ковалентный тип химической связи (в, з), либо переходят в металлическое состояние.

Заключения об изменении ближнего порядка и характера межатомного взаимодействия были сделаны Регелем и Глазовым [2, 3] на основе систематических исследований электропроводности, термоэдс, константы Холла и плотности большой группы веществ.

Все исследованные полупроводники по типу перехода из твердого состояния в жидкое можно разделить на две большие группы. К первой относятся германий, кремний, соединения $A^{III}B^V$ и $A_2^{IV}B^{IV}$. У этих веществ наблюдаются резкое увеличение электропроводности при плавлении (примерно до 10^6 См/м), падение термоэдс в отдельных случаях практически до нуля, а также отрицательный или нулевой ТКЭ. Во вторую группу входят, например, селен, селениды, сульфиды и оксиды различных элементов. У этих веществ при плавлении электропроводность либо растет, либо падает, однако она никогда не превышает 10^5 См/м,

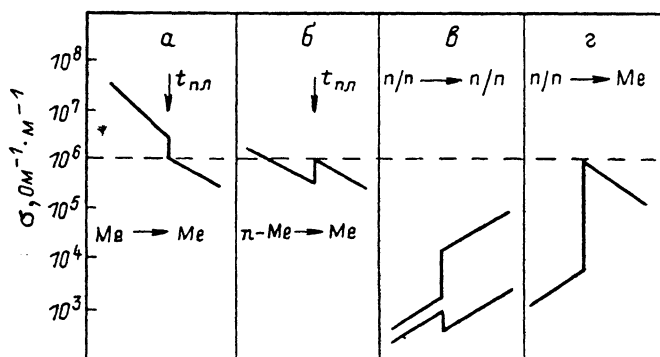


Рис. 1. Схема температурного изменения электропроводности в областях плавления и жидкого состояния (классификация переходов твердых тел в жидкое состояние).

а термоэдс достигает значений $(100 \div 300) \cdot 10^{-6}$ В/К. В жидкой фазе ТКЭ положителен, а термический коэффициент термоэдс отрицателен. Анализ электрофизических свойств позволил прийти к выводу о том, что вещества первой группы плавятся по типу полупроводник—металл, а второй — по типу полупроводник—полупроводник [2, 3]. Переход в металлическое состояние элементов IV группы, а также соединений $A^{III}B^V$ и $A_2^{IV}B^{IV}$ связан с разрушением пространственной системы ковалентных связей и образованием большого числа свободных электронов. При этом пространственное распределение электронной плотности оказывается более симметричным. Заключение об освобождении большого числа носителей заряда при плавлении этой группы веществ подтверждается исследованиями эффекта Холла [4]. Сохранение же полупроводниковых свойств при плавлении второй группы веществ обусловлено сохранением преимущественно ковалентного или ионно-ковалентного типа межатомного взаимодействия. Это возможно при переходе от пространственной системы жестких ковалентных связей к системе линейного типа, устойчивой в условиях большой подвижности структурных единиц жидкости при высоких температурах. В случае молекулярных кристаллов картина очевидна: структурными единицами должны быть молекулы, обладающие большими внутримолекулярными силами ковалентного типа. Что же касается кристаллов с пространственной системой ионно-ковалентных связей, то здесь возможен переход к структуре как молекулярного, так и цепочечного типа [2, 3].

Наряду с исследованием электропроводности, термоэдс и эффекта Холла веществ в области плавления и в жидком состоянии представляют интерес исследования магнитной восприимчивости, позволяющие сделать дополнительные выводы о характере изменения межатомного взаимодействия в веществах при переходе из одного агрегатного состояния в другое.

Магнитная восприимчивость, как известно [5-9], является сложной характеристикой, зависящей от состояний электронов (как свободных, валентных, так и связанных). Естественно, что она будет изменяться в зависимости от ха-

рактера химической связи, обусловленного изменением состояний электронов, например, при плавлении.

Нормальные металлы, а также большая часть электронных полупроводников и полупроводниковых химических соединений являются слабомагнитными веществами и характеризуются весьма незначительным взаимодействием с магнитным полем.

Цель настоящей работы — установление некоторых физико-химических закономерностей, изменения магнитной восприимчивости при плавлении и в жидком состоянии металлов и полупроводников различных структурных групп, установление ее взаимосвязи с другими электрофизическими свойствами.

2. Результаты экспериментальных исследований магнитной восприимчивости полупроводников

Магнитная восприимчивость, как отмечалось выше, является весьма чувствительной характеристикой, реагирующей даже на слабые изменения состояний электронов вещества как в твердом, так и в расплавленном состояниях.

Поэтому при исследовании перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое восприимчивость может быть особенно полезной.

Т а б л и ц а 1

Магнитная восприимчивость некоторых металлов и полупроводников вблизи точки плавления в твердом и жидком состояниях

Вещество	$4\pi \cdot 10^{-4} \chi_L$, ед. СИ/моль	$4\pi \cdot 10^{-4} \chi_S$, ед. СИ/моль	$\frac{\chi_L}{\chi_S}$	Вещество	$4\pi \cdot 10^{-4} \chi_L$, ед. СИ/моль	$4\pi \cdot 10^{-4} \chi_S$, ед. СИ/моль	$\frac{\chi_L}{\chi_S}$
Li	23.60	24.64	0.958	PbTe	-11.83	-19.67	0.602
Na	13.794	14.71	0.938	SnSe	-21.67	-27.0	0.803
Cu	-13.34	-5.72	2.333	ZnSb	-1.5	-32.95	0.0454
Ag	-34.52	-23.73	1.455	InSb	-41.75	-205.25	0.203
Hg	-36.11	-24.07	1.500	InSe	-27.5	-31.1	0.884
Tl	-30.66	-34.75	0.882	InTe	-26.1	-35.33	0.738
Si	2.24	-3.09	0.727	In ₂ Se	-28.3	-30.8	0.919
Ge	5.08	-18.15	0.280	In ₂ Te ₃	-33.67	-38.33	0.878
Sn	4.75	-11.87	0.400	Cu ₂ S	-13.0	-21.10	0.616
Pb	-14.50	-20.72	0.700	Cu ₂ Se	-34.76	-35.83	0.970
Sb	-2.435	-48.7	0.050	Cu ₂ Te	-34.16	-45.73	0.746
Bi	-10.45	-188.08	0.056	Ag ₂ S	-30.33	-30.75	0.986
Te	-3.83	-35.73	0.107	Ag ₂ Se	-31.67	-39.0	0.960
Bi ₂ Te ₃	-15.1	-50.85	0.297	Ag ₂ Te	-32.6	-35.33	0.960
Sb ₂ Te ₃	-15.58	-33.82	0.466	CdGeAs ₂	-9.48	-22.28	0.414
Bi ₂ Se ₃	-23.24	-36.18	0.642	CdSnAs ₂	-13.18	-28.41	0.458
SnTe	-18.0	-33.67	0.535				

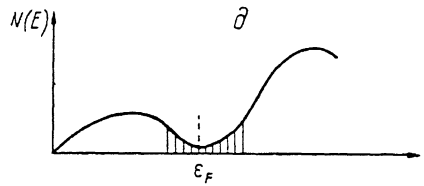
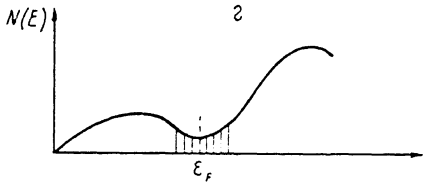
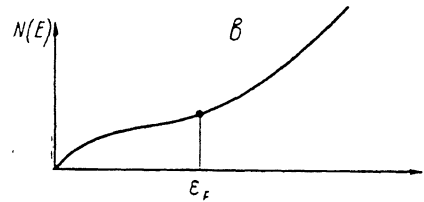
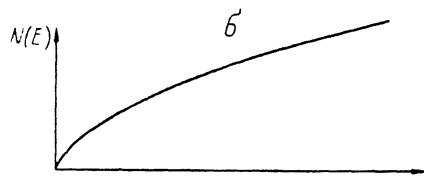
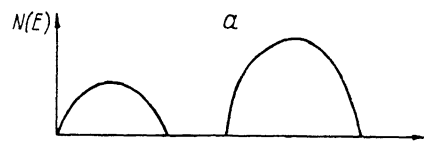
До настоящего времени выполнено лишь ограниченное число исследований магнитной восприимчивости полупроводников в области плавления и жидкого состояния. В табл. 1 приведены экспериментальные значения магнитной восприимчивости некоторых металлов и полупроводников различных структурных групп в твердом и жидком состояниях по данным работ [9-51].

Электрические и магнитные свойства кристалла, как известно, объясняются квантовой теорией твердого тела, в котором дискретные энергетические уровни электронов в атомах объединяются в энергетические зоны [52-54]. Гораздо сложнее обстоит дело с неупорядоченными структурами, например с такими, как расплавы металлов и полупроводников.

Несмотря на значительные усилия теоретиков, строгая последовательная теория неупорядоченных систем в настоящее время отсутствует.

В работах [55-57] Мотт предложил несколько возможных вариантов преобразования зонного спектра твердых тел при нарушении упорядоченности, например, при плавлении. На рис. 2 приведены различные типы плотности электрон-

ных состояний, расположенные по мере увеличения роли ближнего порядка или степени связи электронов с атомной структурой. Случаи: *a* — для кристалла, *b* — для свободных электронов; *c* соответствует увеличивающемуся расстоянию между атомами. В случае *г* имеется провал плотности состояний в интервале энергий, соответствующем запрещенной зоне кристалла. Эту область энергий принято называть «псевдощелью». В качестве характеристики глубины псевдощели обычно берется $g = N(\epsilon_F)/N_0(\epsilon_F)$, т. е. отношение истинной плотности состояний на уровне Ферми к рассчитанной в приближении свободных электронов. Мотт показал, что область псевдощели может рассматриваться как область энергий, где перекрываются «хвосты» плотности состояний «валентной зоны» и «зоны проводимости», поэтому представления о локализации электронов на краях зоны можно перенести и на «двухзонный случай» (рис. 2, *г*) для достаточно развитой псевдощели.



В общем случае $N(\epsilon_F) \neq 0$, хотя нельзя исключить ситуацию, когда существует истинная запрещенная зона, т. е. область энергий, где $N(\epsilon_F) = 0$. Однако, несмотря на то что $N(\epsilon_F) \neq 0$, в случае, изображенном на рис. 2, *д*, когда уровень Ферми попадает в область локализованных состояний в псевдощели, мы фактически имеем модель жидкого полупроводника. Так как подвижность электронов в локализованных состояниях, ограниченных порогами подвижности ϵ_v и ϵ_c , много меньше подвижности электронов с энергией, большей ϵ_c и меньшей ϵ_v , в области достаточно высоких температур главный вклад в электропроводность дают носители в делокализованных состояниях.

Интервал энергий $\epsilon_c - \epsilon_v$ играет роль щели по «подвижности» и определяет «по-

Рис. 2. Зависимость плотности электронных состояний от энергии (ϵ_F — уровень Ферми при температуре абсолютного нуля).

лупроводниковое» поведение системы при отсутствии истинной запрещенной зоны. Проводимость при этом имеет типично полупроводниковый вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{kT}\right), \quad (1)$$

где ϵ_F — энергия Ферми электронов, которая определяется термическим возбуждением носителей через псевдощель. Отметим, что наличие псевдощели даже в отсутствие в ней локализованных состояний приводит к ряду особенностей в транспортных явлениях по сравнению со случаем свободных электронов.

Другой сложностью в теоретическом понимании электронной кинетики, и в частности возможных механизмов переноса носителей заряда в расплавах металлов и полупроводников, является вопрос о применении кинетического уравнения Больцмана для неупорядоченных структур. Как известно [58-60], кинетическое уравнение Больцмана основывается на представлении о свободном движении электронов с учетом их рассеяния в твердом теле под воздействием внешних полей. Согласно принципу неопределенности, протяженность волнового пакета в *k*-пространстве должна быть мала по сравнению с размером

зоны Бриллюэна ($\sim 1/a$, где a — постоянная решетки), т. е. эта протяженность должна охватывать несколько постоянных решетки; иными словами, средняя длина свободного пробега носителей тока должна быть больше или порядка их длины волны:

$$l \geq \lambda. \quad (2)$$

Если перейти к энергетическим характеристикам, то это условие имеет вид неравенства

$$kT \geq \hbar/\tau, \quad (3)$$

где τ — время релаксации. Отметим, что соотношения (2), (3) справедливы и для неупорядоченных структур. Этот критерий связан с соотношением неопределенности $\Delta \epsilon \tau \geq \hbar$, согласно которому при длительности τ возмущения в энергии появляется неопределенность $\Delta \epsilon \sim \hbar/\tau$, и пользоваться функцией распределения, которая в интервале энергий kT сильно изменяется, можно в том случае, если $\Delta \epsilon < kT$. Это означает, что длительность возмущения должна быть относительно большой, т. е. $\tau > \hbar/kT$.

Поскольку $u = e\tau/m_0$, где m_0 , e , u — соответственно масса, заряд и подвижность свободных электронов, а τ — соответствующим образом усредненное время релаксации, соотношение (3) можно представить в следующем виде:

$$kT > e\hbar/m_0u. \quad (4)$$

Отметим, что в случае металлов и вырожденных полупроводников уравнение (4) должно быть записано в виде

$$\bar{\epsilon} > e\hbar/m_0u,$$

где $\bar{\epsilon}$ — средняя кинетическая энергия вырожденного электронного газа, равная

$$\bar{\epsilon} = 3/5 \epsilon_F,$$

ϵ_F — энергия Ферми в приближении свободных электронов, вычисляемая по соотношению

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3},$$

\hbar — постоянная Планка, n — концентрация носителей заряда.

Подвижность носителей тока u можно оценить по экспериментальным данным из электропроводности и эффекту Холла, пользуясь простым соотношением теории свободных электронов $u = R\sigma$, где R — постоянная Холла, а σ — электропроводность расплава. Проведенный анализ расплавов металлов и полупроводников различных структурных групп на основе уравнения (4) показал, что по характеру рассеяния все представленные вещества могут быть разделены на две большие группы. К первой группе веществ со слабым рассеянием носителей заряда могут быть отнесены расплавы нормальных металлов и полупроводников, проводимость которых больше величины $\sigma > 3 \cdot 10^5$ См/м, а ко второй — расплавы полупроводников, проводимость которых лежит ниже величины $\sigma < 3 \cdot 10^5$ См/м (сильное рассеяние носителей заряда). В условиях сильного рассеяния ни один из подходов, развитых для слабого рассеяния $\hbar/\tau < \bar{\epsilon}$, не пригоден, и нельзя пользоваться выражениями для коэффициентов переноса, полученных на основе кинетического уравнения Больцмана.

Теория магнитной восприимчивости была развита главным образом для твердого тела [7, 10, 11, 54, 61, 62]. Однако, как отмечается в работах [11, 62, 63], используемые теорией твердого тела магнетохимические методы анализа магнитной восприимчивости могут с успехом применяться и при рассмотрении экспериментальных данных по магнитной восприимчивости как жидких, так и газообразных веществ.

Обычно предполагают, что полная магнитная восприимчивость тела состоит из следующих частей [62]:

$$\chi = \chi_I + \chi_L(T) + \chi_S(T) + \chi_T(T), \quad (5)$$

где магнитная восприимчивость: χ_I — ионной решетки, χ_L — зависящая от температуры, $\chi_L(T)$ — носителей заряда, χ_S — примесных центров, $\chi_T(T)$ — термических дефектов.

При анализе магнитной восприимчивости расплавов металлов и полупроводников можно ограничиться двумя членами уравнения (5)

$$\chi = \chi_I + \chi_L(T), \quad (6)$$

где χ_I — вклад ионов, а $\chi_L(T)$ — вклад электронов, имеющих за пределами заполненных оболочек. Эти так называемые внешние электроны содержат в себе как валентные электроны, так и электроны проводимости [62].

В общем виде парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости может быть записана в виде

$$\chi_p = A \int_{-\infty}^{\infty} N(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (7)$$

где A — постоянная, $N(\epsilon)$ — функция плотности электронных состояний, f — функция распределения.

Для интерпретации электропроводности в условиях как слабого, так и сильного рассеяния можно воспользоваться формулой Кубо—Гринвуда [64]

$$\sigma = -\frac{2\pi\hbar^3 e^2}{m_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} |D_\epsilon|^2 N^2(\epsilon) d\epsilon, \quad (8)$$

где $|D_\epsilon| = \int \psi_\epsilon \frac{\partial}{\partial x} \psi_\epsilon d^3x$, ψ_ϵ — волновая функция электрона с энергией ϵ_ϵ . Вычислить D_ϵ можно, как отмечают авторы работы [64], анализируя случай примесной проводимости в германии в области низких температур вблизи перехода металл—диэлектрик, если пренебречь флуктуациями амплитуды и фазы волновой функции ψ при переходе от одного примесного атома к другому и считать ψ плоской волной.

Тогда

$$|D_\epsilon|^2 = \frac{2r_i m^*}{3\hbar^2} \left(\frac{m_0}{m^*} \right)^2 \epsilon, \quad (9)$$

$$\sigma = -B_1 \int \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \epsilon N^2(\epsilon) d\epsilon, \quad (10)$$

где $B_1 = 4\pi\hbar e^2 r_i^3 / 3m^*$, r_i — среднее расстояние между примесными атомами. Однако оценка $|D_\epsilon|$ по формуле (9) для расплавов, по-видимому, невозможна. По нашему мнению, рассуждение о пренебрежении флуктуациями амплитуды и фазы волновой функции не слишком убедительно в случае расплавов, а представление ψ плоской волной, как мы покажем далее, верно только в нулевом приближении теории свободных электронов. Вероятно, такие флуктуации амплитуды и фазы волновой функции определяют сущность физической картины в расплавах. Кроме того, для расплавов, как отмечается в работе [55], необходимо ввести в формулу (8) еще одно структурное усреднение, т. е. вместо $\langle |D_\epsilon| \rangle$ писать $\langle |D_\epsilon|_{cp} \rangle$. Поэтому по аналогии с формулой (9) следует просто принять $\langle \langle |D_\epsilon|_{cp} \rangle \rangle^2 = \Lambda \epsilon$, где Λ — постоянная, которая зависит от температуры и может быть определена при дальнейшей детализации электронного спектра в расплавах металлов и полупроводников.

Тогда формулу (8) можно переписать в виде

$$\sigma = -B \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \epsilon N^2(\epsilon) d\epsilon, \quad (11)$$

где $B = \Lambda B_1$.

Для большего числа расплавов металлов и полупроводников $\eta = \epsilon_F / kT > 1$, поэтому выражение для магнитной восприимчивости χ_p и электропроводности

можно получить с помощью известной оценки интегралов в (7), (11), предложенной в свое время Зоммерфельдом и Бете [64]:

$$\chi_p = AN(\varepsilon_F) \left\{ 1 + \frac{(\pi kT)^2}{6} \left[\frac{d^2 N(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \frac{1}{N(\varepsilon)} - \left(\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{1}{N(\varepsilon)} \right)^2 \right] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\}, \quad (12)$$

$$\sigma = B \left\{ \varepsilon_F N^2(\varepsilon_F) + \frac{(\pi kT)^2}{3} \left[\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \left(2N(\varepsilon) + \varepsilon \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) + \varepsilon N(\varepsilon) \frac{d^2 N(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\}. \quad (13)$$

Покажем, что если выполняется условие $\gamma_i = \varepsilon F / kT > 1$ (т. е. электронный газ вырожден), то для рассмотренных случаев температурного изменения χ и $\sigma^{1/2}$ между ними должна существовать линейная взаимосвязь.

Перепишем соотношения (12), (13) в виде

$$\chi_p = AN(\varepsilon_F) F_\chi(T), \quad (14)$$

$$\sigma = BN^2(\varepsilon_F) F_\sigma(T), \quad (15)$$

где $F_\chi(T)$ и $F_\sigma(T)$ — температурозависящие функции χ и σ соответственно.

Из выражения (15) следует, что

$$N(\varepsilon_F) = \frac{\sigma^{1/2}}{B^{1/2} F_\sigma^{1/2}(T)}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (14), получим

$$\chi_p = \frac{AF_\chi(T)}{B^{1/2} F_\sigma^{1/2}(T)} \sigma^{1/2} = K \sigma^{1/2}. \quad (17)$$

Чтобы нагляднее представить себе это условие, предположим, что $N(\varepsilon) = c\varepsilon^a$. Тогда

$$K = \frac{A \left(1 - \frac{(\pi kT)^2}{6\varepsilon_F^2} a \right)}{B^{1/2} \sqrt{1 + \frac{(\pi kT)^2}{3\varepsilon_F^2} a(2a+1)}} = \text{const}. \quad (18)$$

Полученное соотношение, как видно, не зависит от вида функции $N(\varepsilon)$. Если, кроме электронной парамагнитной восприимчивости χ_p , имеется вклад других компонент в χ , то в соответствии с (6) полная магнитная восприимчивость будет зависеть от электропроводности следующим образом:

$$\chi = R + K \sigma^{1/2}, \quad (19)$$

т. е. магнитная восприимчивость является параболической функцией электропроводности, иными словами, $\chi(\sigma^{1/2})$ — линейная функция. Впервые подобные закономерности были экспериментально обнаружены авторами работы [40] для расплавов теллура и полупроводниковых соединений Tl_xTe_{1-x} а также авторами работ [65, 37] для расплавов германия и соединений $SnTe$ и $PbTe$.

Отметим, что для оценки надежности определения указанной закономерности следует учесть достижимую в настоящее время точность измерения этих параметров.

В работе [2] показано, что погрешность измерения электропроводности составляет 2,5, а магнитной восприимчивости относительным методом — 3,5 %. Следовательно, полученная закономерность должна соблюдаться в пределах погрешности не выше 10 %.

Такие зависимости были построены нами для расплавов некоторых металлов и полупроводников различных структурных групп.

В табл. 2 представлены коэффициенты уравнений линейной зависимости (19), полученные в результате обработки методом наименьших квадратов экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и электропроводности по результатам работ [2, 9-51]. Величины ошибок $\delta\chi$ и $\delta\sigma^{1/2}$ рассчитаны с учетом погрешности измерения для 95 % доверительно интервала с учетом коэффициен-

тов Стьюдента [66]. В табл. 2 приведена также суммарная дисперсия экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и электропроводности, величина которой, как можно видеть, не превышает 10 %, что позволяет считать экспериментально доказанным существование линейной зависимости между магнитной восприимчивостью и корнем квадратным из электропроводности в этих веществах.

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены коррелятивные зависимости магнитной восприимчивости от электропроводности для расплавов германия и теллура.

Анализируя экспериментальные результаты [2, 9-51], приходим к заключению, что для металлов и металлизующихся при плавлении полупроводников характерны два различных случая изменения χ и σ с ростом температуры:

Т а б л и ц а 2
Коэффициенты уравнений коррелятивных зависимостей
магнитной восприимчивости от корня квадратного
из электропроводности в расплавах некоторых металлов
и полупроводников

Вещество	$4\pi \cdot 10^{-4} \chi$, ед. СИ/моль = $\pm(R \pm \Delta R) \pm (K \pm \Delta K)\sigma^{1/2}$, [См/м]		δS , %
	$\pm(R \pm \Delta R)$	$\pm(K \pm \Delta K)$	
Ga	(86.5 ± 1.2)	$-(4.18 \cdot 10^{-2} \pm 1.05 \cdot 10^{-3})$	3.2
In	(189.5 ± 4.2)	$-(1.72 \cdot 10^{-1} \pm 4.99 \cdot 10^{-3})$	3.64
Tl	(207.6 ± 4.9)	$-(5.38 \cdot 10^{-2} \pm 1.66 \cdot 10^{-3})$	3.84
Sb	(42.5 ± 1.1)	$-(4.87 \cdot 10^{-2} \pm 1.56 \cdot 10^{-3})$	4.1
Bi	$(11.9 \pm 2.6 \cdot 10^{-1})$	$-(1.95 \cdot 10^{-2} \pm 5.65 \cdot 10^{-4})$	3.6
Te	$-(146.7 \pm 4.4)$	$(2.97 \cdot 10^{-1} \pm 1.49 \cdot 10^{-2})$	5.8
GeTe	$(26.4 \pm 1.4 \cdot 10^{-1})$	$-(1.40 \cdot 10^{-1} \pm 1.04 \cdot 10^{-2})$	9.0
PbTe	$-(5.6 \pm 4.3 \cdot 10^{-1})$	$(9.16 \cdot 10^{-3} \pm 4.10 \cdot 10^{-4})$	7.6
PbTe	$-(9.1 \pm 2 \cdot 10^{-1})$	$(2.9 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-4})$	3.8
GeSe	$-(13.6 \pm 6.8 \cdot 10^{-1})$	$(2.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.71 \cdot 10^{-3})$	7.8
SnSe	$-(18.9 \pm 1.0)$	$(2.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.70 \cdot 10^{-3})$	7.9
PbSe	$-(14.7 \pm 7.4 \cdot 10^{-1})$	$(2.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.19 \cdot 10^{-3})$	9.4
Ga ₂ Te ₃	$-(2.5 \pm 7 \cdot 10^{-2})$	$(1 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-4})$	4.4
In ₂ Te ₃	$-(3.6 \pm 9.4 \cdot 10^{-2})$	$(1.2 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4})$	4.1
Bi ₂ Sb ₃	$-(43.1 \pm 1.7)$	$(6.2 \cdot 10^{-2} \pm 2.5 \cdot 10^{-3})$	4.7
InSe	$(16.1 \pm 5.6 \cdot 10^{-1})$	$-(2.9 \cdot 10^{-2} \pm 8.7 \cdot 10^{-4})$	4.6
Sb ₂ Te ₃	$-(47.8 \pm 1.2)$	$(7.5 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-3})^*$	4.1
Ge	(46.2 ± 1.6)	$-(3.80 \cdot 10^{-2} \pm 1.14 \cdot 10^{-3})$	4.6
ZnTe	(31.2 ± 1.1)	$-(9.6 \cdot 10^{-2} \pm 3.9 \cdot 10^{-3})$	5.3
CdTe	$(35.3 \pm 8.8 \cdot 10^{-1})$	$(6 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3})$	4.1

Примечание. * $2.08 \cdot 10^5 < \sigma < 2.5 \cdot 10^5$ См/м.

1) когда $d\sigma/dT < 0$, а $d\chi/dT > 0$ (рис. 3), 2) когда $d\sigma/dT > 0$, а $d\chi/dT > 0$ (рис. 4).

Рассмотрим условия, при которых реализуется первый случай. Из уравнений (12), (13), следует, что $\sigma(T)$ будет уменьшаться, а $\chi(T)$ будет расти с ростом температуры, если α заключена в пределах $-0.5 < \alpha < 0$, т. е. $N(\epsilon)$ с ростом ϵ должна убывать медленнее, чем $\epsilon^{-1/2}$. Второе условие, при котором обе величины — магнитная восприимчивость и электропроводность — увеличиваются с ростом температуры, реализуется в том случае, если $\alpha < -0.5$, т. е. $N(\epsilon)$ должна убывать гораздо быстрее с ростом ϵ , чем $\epsilon^{-1/2}$. Отметим, что при $\alpha = -0.5$ и $\alpha = 0$ ни электропроводность, ни магнитная восприимчивость χ от температуры не зависят.

Проведенный анализ показывает, что $N(\epsilon)$ довольно сильно отличается от $N_0(\epsilon)$ нулевого приближения теории свободных электронов, представляя собой кривую с минимумом, причем в обоих рассмотренных случаях энергия Ферми лежит на убывающей ветви зависимости $N(\epsilon)$.

Из анализа экспериментальных данных по исследованию магнитной восприимчивости по соотношению (12) следует, что

$$\frac{d^2 N(\epsilon)}{d\epsilon^2} / N(\epsilon) > \left(\frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} / N(\epsilon) \right)^2, \quad (20)$$

так как для рассмотренных случаев $d\chi/dT > 0$.

В случае, когда электропроводность уменьшается с ростом температуры, т. е. $d\sigma/dT < 0$, из (13) получаем

$$\left\{ \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} \left[2N(\epsilon) + \epsilon \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} \right] + \epsilon N(\epsilon) \frac{d^2 N(\epsilon)}{d\epsilon^2} \right\} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} < 0. \quad (21)$$

Подставляя (20) в (21), установим взаимосвязь между первой и второй производными функции $N(\epsilon)$:

$$\frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} < -\epsilon_F \frac{d^2 N(\epsilon)}{d\epsilon^2}. \quad (22)$$

Так как $N=N(\epsilon)$ — убывающая функция, $dN(\epsilon)/d\epsilon < 0$, а $d^2 N(\epsilon)/d\epsilon^2 > 0$. В рассматриваемых условиях средняя энергия электрона

$$\bar{\epsilon} = \int \epsilon f(\epsilon) d\epsilon \quad (23)$$

с ростом температуры увеличивается. Когда при повышении температуры $\bar{\epsilon}$ приближается к ϵ_{\min} , в обоих случаях на кривой $N=N(\epsilon)$ должна появиться

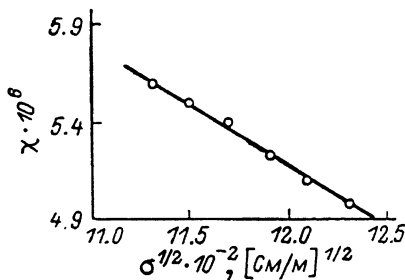


Рис. 3. Коррелятивная зависимость между магнитной восприимчивостью χ и электропроводностью $\sigma^{1/2}$ для расплава германия.

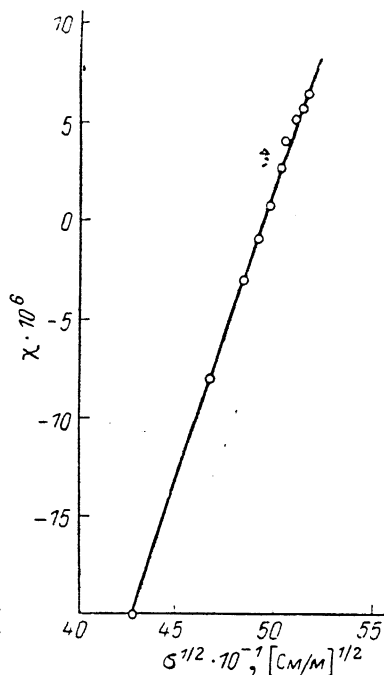


Рис. 4. Коррелятивная зависимость между магнитной восприимчивостью χ и электропроводностью $\sigma^{1/2}$ для расплава теллура.

особая точка, так как при увеличении концентрации электронов возмущенная область энергий, а значит, и участок спада $N(\epsilon)$ расширяются, что приводит к уменьшению $|dN(\epsilon)/d\epsilon|$, т. е. кривая $N(\epsilon)$ становится более полой. Поэтому для выполнения условия (26) необходимо, чтобы $d^2 N(\epsilon)/d\epsilon^2 \geq 0$. Если допустить, что $d^2 N(\epsilon)/d\epsilon^2 = 0$, то кривая $N=N(\epsilon)$ должна иметь «приближенную» точку перегиба вблизи энергии ϵ_F , а зависимость плотности электронных состояний от энергии будет иметь вид, представленный на рис. 2, в.

В другом случае $d\sigma/dT > 0$, поэтому температурозависящий член в уравнении (13) должен быть больше нуля.

Решая совместно неравенства (12), (13), получим

$$\frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} > -\epsilon_F \frac{d^2 N(\epsilon)}{d\epsilon^2}. \quad (24)$$

Если $dN(\varepsilon)/d\varepsilon \approx 0$, а $d^2N(\varepsilon)/d\varepsilon^2 \geq 0$, то кривая $N=N(\varepsilon)$ имеет вблизи энергии Ферми ε_F «минимум». График зависимости $N=N(\varepsilon)$ приведен на рис. 2, г. Кривая $N=N(\varepsilon)$, представленная на рис. 2, д, отличается от рассмотренной на рис. 2, г только величиной псевдощели. В общем случае глубокой псевдощели значения $N=N(\varepsilon)$ не равны нулю, но они малы по величине, на что указывают абсолютные значения электропроводности σ , однако рассуждения о наличии полого минимума вблизи ε_F остаются справедливыми, как и в предыдущем случае. Полученное нами соотношение (19) помимо суждений о характере энергетического спектра носителей заряда в расплавах металлизующихся полупроводников позволяет сделать некоторые дополнительные выводы относительно их строения. Коэффициент R в выражении (19) имеет смысл диамагнитной восприимчивости, которая не зависит от температуры. Однако диамагнитная составляющая, согласно [7, 54], есть величина отрицательная и равная

$$\chi_d = -\frac{n_i e^2 \mu_0}{6m_0} \sum_{i=1}^z r_i^3, \quad (25)$$

где n_i — концентрация ионов в расплаве, e , m_0 — заряд и масса электрона, r_i — средний радиус иона.

Так как мы работали в области слабых магнитных полей, т. е. при $\hbar\omega \ll kT$, где $\omega = eH/mc$, условие квантования электронных орбит несущественно. Поэтому выражение (25) справедливо при условии Σr_i^3 , имеет стационарные значения и не меняется за счет теплового движения. Если же условие симметрии электронного облака нарушается, то к правой части уравнения (17) добавляется определенный вклад, обусловленный парамагнетизмом Ван-Флека. Для металлов, как показано в работе [54], величина парамагнетизма Ван-Флека примерно на 1—2 порядка меньше χ_d , а различие между R и χ_d составляет десятки единиц χ .

Следовательно, отклонение величины R в уравнении (19) от χ_d в рамках металлической модели, по-видимому, нужно объяснять возникновением парамагнетизма не только Ван-Флека, но и самих ионов, связанным с тем, что валентная оболочка атома при плавлении ионизируется не полностью и в расплаве могут существовать ионы, имеющие в своей оболочке нечетное количество электронов.

С другой стороны, авторы работ [23, 28—31, 42, 43] объясняют отклонение R от χ_d только величиной парамагнетизма Ван-Флека, которая, по их расчетам, имеет тот же порядок, что и величина χ_d . Единого мнения по этому вопросу, как следует из анализа различных литературных источников, на сегодняшний день нет. Это связано с большими экспериментальными трудностями исследования различных вкладов в магнитную восприимчивость металлов и полупроводников в жидком состоянии при высоких температурах. Отметим только, что эти две модели не противоречат кластерной модели расплава, суть которой заключается в существовании в металлизующихся расплавах определенного количества микрогруппировок в небольшом интервале температур выше точки плавления, сохраняющих структуру и тип межатомной связи твердой фазы, как это следует из рассмотрения других физико-химических свойств [3].

К сожалению, такой коррелятивной зависимости между магнитной восприимчивостью и электропроводностью нет в случае невырожденного электронного газа.

Как известно [52], для невырожденного электронного газа в полупроводнике

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0}{kT}. \quad (26)$$

Тогда уравнение (11) для электропроводности записывается в виде

$$\sigma = \frac{B}{kT} \int f_0 \varepsilon N^2(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (27)$$

Положим, что $N(\varepsilon) = c\varepsilon^m$, где $m = n/2$, n — числа натурального ряда. Подставим соотношение для $N(\varepsilon)$ в (27) и, записывая выражение для функции распределения, получим

$$\sigma = \frac{B}{kT} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1} \varepsilon c^2 \varepsilon^{2m} d\varepsilon. \quad (28)$$

Замена переменных $\varepsilon/kT = x$ и $\varepsilon_F/kT = \eta$ дает

$$\sigma = \frac{B}{kT} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{x-\eta} + 1} c^2 (kT)^{2m+1} x^{2m} dx = Bc^2 (kT)^{2m} \int_0^{\infty} \frac{x^{2m}}{e^{x-\eta} + 1} dx.$$

Если $2m = n$, то

$$\sigma = Bc^2 (kT)^n \int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^{x-\eta} + 1} dx = Bc^2 (kT)^n F_n(\eta), \quad (29)$$

где $F_n(\eta)$ — интеграл Ферми n -порядка.

Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости в соответствии с уравнением (7) запишется как

$$\chi_p = \frac{A}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 N(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (30)$$

или

$$\chi_p = \frac{A}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1} c \varepsilon^m d\varepsilon = A c (kT)^{n/2} F_{m/n}(\eta). \quad (31)$$

Тогда уравнение для полной магнитной восприимчивости запишется в виде

$$\chi = R + A c (kT)^{n/2} F_{m/n}(\eta). \quad (32)$$

Подставляя коэффициент c из уравнения (29) в соотношение (32), имеем

$$\chi = R + \frac{A}{B^{1/2}} \frac{F_{m/n}(\eta)}{[F_n(\eta)]^{1/2}} \sigma^{1/2}. \quad (33)$$

Отсюда видно, что магнитная восприимчивость и электропроводность не связаны корневой зависимостью, т. е. χ не является линейной функцией $\sigma^{1/2}$.

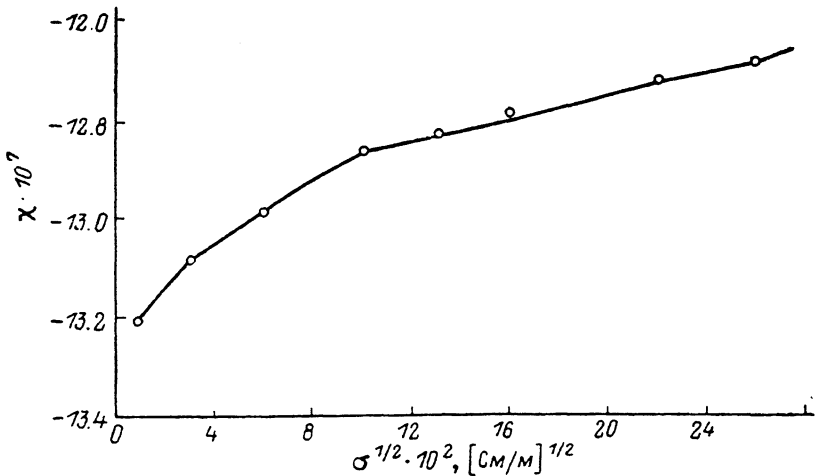


Рис. 5. Коррелятивная зависимость между магнитной восприимчивостью χ и электропроводностью $\sigma^{1/2}$ для расплава селена.

Это обстоятельство объясняется изменением положения уровня Ферми с температурой. Отметим, что выражение (33) дает возможность находить положение

ние уровня Ферми на основе экспериментальных данных по электропроводности и магнитной восприимчивости как для жидких, так и для твердых полупроводников. На рис. 5 в качестве примера приведена зависимость для расплава селена, которая имеет вид кривой, обращенной выпуклостью {вверх}. В принципе, возможен и вид кривых χ ($\sigma^{1/2}$) выпуклостью вниз. Однако мы не наблюдали в электронных расплавах такой ситуации, ибо для всех расплавов с $\sigma < 3 \cdot 10^2$ См/м электропроводность растет с температурой, а магнитная восприимчивость уменьшается по абсолютной величине за счет увеличения концентрации носителей заряда с температурой.

В заключение отметим, что проведенный анализ электропроводности и магнитной восприимчивости электронных расплавов позволяет достаточно обособно судить о характере межатомного взаимодействия в изучаемых объектах. Если для исследуемых веществ отсутствует линейная зависимость между магнитной восприимчивостью χ и электропроводностью $\sigma^{1/2}$, то характер межатомного взаимодействия в данном расплаве будет преимущественно ионно-ковалентным. Если же в веществе наблюдается линейная зависимость между магнитной восприимчивостью и корнем квадратным из электропроводности, а магнитная восприимчивость растет по абсолютной величине с ростом электропроводности, то ионно-ковалентный характер связи может сохраняться, но преобладанием при этом металлической составляющей связи. Наконец, если в веществах наблюдается уменьшение магнитной восприимчивости по абсолютной величине с ростом электропроводности, то такие вещества будут либо металлическими, либо металлоподобными расплавами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ioffe A. F., Regel A. R. // Progr. Semicond. London, 1960. N 4. P. 29.
- [2] Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., 1967. 244 с.
- [3] Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М., 1980. 296 с.
- [4] Busch G., Güntherodt H. J. // Phys. Kond. Mater. 1967. V. 6. P. 325—362.
- [5] Глазов В. М., Вертман А. А. // ДАН СССР. 1958. Т. 123. В. 3. С. 492—494.
- [6] Черчерников В. И. Магнитные измерения М., 1966. 387 с.
- [7] Вонсовский С. В. Современное учение о магнетизме. М.—Л., 1952. 440 с.
- [8] Боровик Е. С., Мильнер А. С. Лекции по магнетизму. Харьков, 1969. 389 с.
- [9] Sucksmith W. // Proc. Roy. Soc. 1929. V. 8. N 10. P. 158—175.
- [10] Domenically C. A. // Rev. Sci. Instr. 1950. V. 21. N 2. P. 327—334.
- [11] Селвуд П. Магнетохимия. М., 1989. 457 с.
- [12] Busch G., Vogt O. // Helv. Phys. Acta. 1954. V. 24. N 3. P. 309—311.
- [13] Кутвицкий В. А. // Автореф. канд. дис. Красноярск, 1971.
- [14] Cusack N. E. // Rep. Progr. Phys. 1963. V. 26. P. 361—409.
- [15] Busch G., Juan S. // Phys. Kond. Mater. 1963. V. 1. P. 37.
- [16] Urbain B., Übelacker E. // Adv. Phys. 1967. V. 16. N 63. P. 429—438.
- [17] Collings E. W. // Phys. Kond. Mater. 1965. V. 3. P. 335—344.
- [18] Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов / Под ред. В. М. Глазова. М., 1972. 247 с.
- [19] Wilson A. H. The theory of Metals. London—N. Y., 1954. 202 p.
- [20] Busch G., Güntherodt H. J. // Sol. St. Phys. 1974. V. 24. P. 237.
- [21] Tieche Y., Zareba A. // Phys. St. Sol. 1966. V. 14. P. K139.
- [22] Güntherodt H. J., Künzi H. U., Schalpbach L. // Helv. Phys. Acta. 1970. V. 43. N 5. P. 460—461.
- [23] Ohno S. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 61-62. N 2. P. 1341—1346.
- [24] Busch G., Stocker H. J., Vogt O. // Helv. Phys. Acta. 1958. V. 31. N 4. P. 297—299.
- [25] Яценко С. П., Зарегбин Б. Н. // Физика металлов и металловедение. 1977. Т. 44. В. 3. С. 530—534.
- [26] Menth A., Wullschlegel J. // Helv. Phys. Acta. 1967. V. 40. N 1. P. 820.
- [27] Жакупов Ш. Р., Яценко С. П., Зарегбин Б. Н. // Изв. вузов СССР. Физика. 1983. № 1. С. 116—118.
- [28] Ohno S., Tamaki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 41. N 6. P. 1927—1930.
- [29] Uemura O., Satow T. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. B98. N 1. P. 341—348.
- [30] Takeda S., Tsuchiya J. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. N 1. P. 109—113.
- [31] Uemura O., Satow T. // Phys. St. Sol. (b). 1977. V. B84. N 1. P. 353—360.
- [32] Matyas M. // Cz. J. Phys. 1971. N 9. P. 992—996.
- [33] Nachtrieb H. H. // Phys. Chem. 1962. V. 66. N 6. P. 1163—1167.
- [34] Menth A., Haerberlin H. // Helv. Phys. Acta. 1967. V. 40. N 6. P. 366—368.
- [35] Endo H. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1982. V. 86. N 7. P. 645—650.
- [36] Tsuchiya J., Shibusawa S., Tamaki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. N 5. P. 1578—1582.

- [37] Айвазов А. А., Кривц Б. Л., Гафоров С. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 11. С. 1990—1994.
- [38] Wachteel E., Nier K. J. // Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. H. 11. S. 779—789.
- [39] Busch G., Güntherodt H. J., Künzi H. U., Schalpbach L. // Phys. Lett. 1970. V. 31A. N 4. P. 191—192.
- [40] Gardner J. A., Cutler M. // Phys. Rev. (B). 1976. V. 14. N 10. P. 4488—4493.
- [41] Кутвицкий В. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1974. Т. 10. В. 3. С. 381—384.
- [42] Satow T., Uemura O., Sanzuo M. // Phys. St. Sol. 1979. V. B91. N 1. P. 325—330.
- [43] Takeda S., Tsuchiya J., Tamaki S. // Phys. Soc. Japan. 1978. V. 45. N 2. P. 479—483.
- [44] Güntherodt H. J., Menth A., Tieche J. // Phys. Kond. Mater. 1966. V. 5. P. 392—403.
- [45] Ritter A. L., Gardner G. // Phys. Rev. 1979. V. 20. N 12. P. 5252—5256.
- [46] Кутвицкий В. А. // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 1. Новосибирск, 1977. С. 159—162.
- [47] Глазов В. М., Чижевская С. Н. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 5. С. 1684—1687.
- [48] Fischer M., Güntherodt H. J. // Proc. 7 Int. Conf. Edinburgh, 1977. P. 859—864.
- [49] Кузьменко П. П., Супруненко П. А. // Физика жидкого состояния. Киев, 1981. № 9. С. 50—52.
- [50] Marchand A. // Chem. Res. Acad. Sci. 1955. V. 241. N 5. P. 468—470.
- [51] Matyus A. // J. Phys. 1968. V. B18. N 5. P. 646—648.
- [52] Ансельм А. П. Введение в теорию полупроводников. М., 1978. 615 с.
- [53] Стилбанс Л. С. Физика полупроводников. М., 1967. 452 с.
- [54] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1981. 1032 с.
- [55] Мотт Н. Ф., Дэвис Е. А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.
- [56] Мотт Н. Ф., Дэвис Е. А. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М., 1982. 368 с.
- [57] Бродский М. Аморфные полупроводники. М., 1982. 419 с.
- [58] Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М., 1985. 184 с.
- [59] Лифшиц Н. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. 1982. 358 с.
- [60] Цидильковский И. М. Терромагнитные явления в полупроводниках. М., 1960. 396 с.
- [61] Дорфман М. Г. Магнитные свойства и строение вещества. М., 1955. 376 с.
- [62] Буш Г., Винклер У. Определение характеристических параметров полупроводников. М., 1959. 64 с.
- [63] Страхов Л. П. // Автореф. докт. дис. Л., 1972.
- [64] Цидильковский И. М., Матвеев Г. А., Лончаков А. Т. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 3. С. 515—524.
- [65] Глазов В. М., Кольцов В. Б., Фараджов А. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2152—2158.
- [66] Румшиский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., 1971. 192 с.

Московский институт
электронной техники

Получен 10.02.1989
Принят к печати 16.03.1989