

Электронные свойства жидких материалов Tl_2Te , Tl_2Se , Ag_2Te , Cu_2Te и Cu_2Se

© В.М. Склярчук, Ю.А. Плевачук[†]Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
79044 Львов, Украина

(Получена 7 февраля 2002 г. Принята к печати 21 февраля 2002 г.)

Проведены экспериментальные исследования зависимостей электропроводности $\sigma(T)$ и термоэдс $S(T)$ жидких полупроводников Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te и Tl_2Te , Tl_2Se при высоких температурах и давлениях (до 25 МПа). Расплавы проявляют минимум в зависимостях $\sigma(T)$ и максимум в $S(T)$ при стехиометрическом составе M_2X (где $M = Tl, Ag, Cu$; $X = Te, Se$). Интерпретация результатов базируется на модели Мотта при наличии $sp-d$ -гибридизации, с учетом положения d -состояний металла относительно уровня Ферми.

1. Введение

Изучение электронных свойств расплавов на основе халькогенидов является важной и в то же время трудной проблемой для исследования вследствие того, что чистый теллур занимает промежуточное состояние между металлом и полупроводником, а селен в жидком состоянии изменяет свои свойства от диэлектрика до полупроводника. Расплавы на основе теллура и селена в большинстве являются полупроводниками, которые при нагревании металлизуются. На зависимостях электропроводности от концентрации носителей тока проявляется минимум, а на зависимости термоэдс — максимум в области стехиометрического состава. Интерес к расплавам на основе Cu , Ag и Tl вызван тем, что, несмотря на принадлежность благородных металлов Cu и Ag к I группе таблицы элементов, а Tl — к III, последний проявляет свойства элементов I группы [1]. Это связано с тем, что валентные $6d$ -электроны Tl имеют очень низкую энергию. А серебро и еще в большей степени медь отличаются от таллия тем, что их заполненные d -состояния имеют достаточно высокую энергию, так что кроме s -электрона в образовании связей могут принимать участие и d -электроны. Исследованию эффекта $sp-d$ -гибридизации посвящено немало работ [2–4], но полного понимания электронных свойств не достигнуто.

2. Особенности эксперимента

Измерения проводились под давлением аргона (до 25 МПа) с целью сохранения постоянного состава исследованных образцов, контактным методом по четырехзондовой схеме. Были использованы многозонные двухрадиусные измерительные ячейки, изготовленные из нитрида бора в форме вертикальных цилиндрических контейнеров. В стенки ячейки вдоль оси были впрессованы точечные графитовые электроды. Для измерения температуры применялись подсоединенные к электродам термопары $WRe5/WRe20$. Высокотемпературная печь с тремя независимо регулируемыми нагревательными элементами позволяла поддерживать равномерное

по высоте образца температурное поле или создавать необходимый температурный градиент для измерений термоэдс. Использованное оборудование и процедура измерений подробно описаны в работе [5].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Расплавы Cu_2Te и Cu_2Se

Экспериментальные результаты по температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ и термоэдс $S(T)$ расплавов Cu_2Te и Cu_2Se представлены на рис. 1 и 2. Сразу после плавления величина σ принимает значение $500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для Cu_2Te и $120 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для Cu_2Se . Энергии активации $E(0)$, рассчитанные по экспериментальным данным $\sigma(T)$, составляют 0.33 и 0.55 эВ для Cu_2Te и Cu_2Se соответственно. Термоэдс возле температуры плавления равна 130 мкВ/К для Cu_2Te и 180 мкВ/К для Cu_2Se . При повышении температуры термоэдс уменьшается, достигая при 1670 К насыщения

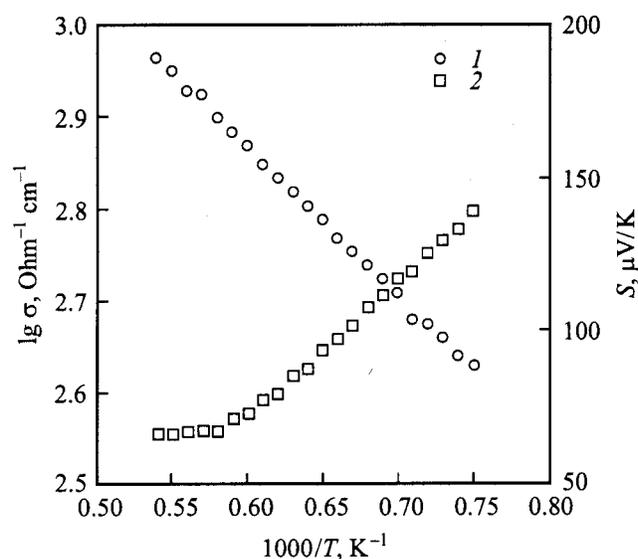


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (1) и термоэдс (2) расплава Cu_2Te .

[†] E-mail: plevachk@iap.franko.lviv.ua
Fax: +380-322-631565

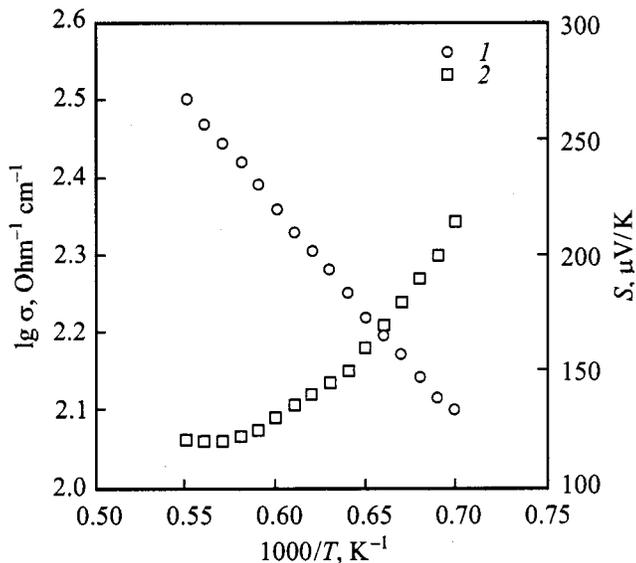


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (1) и термоэдс (2) расплава Cu_2Se .

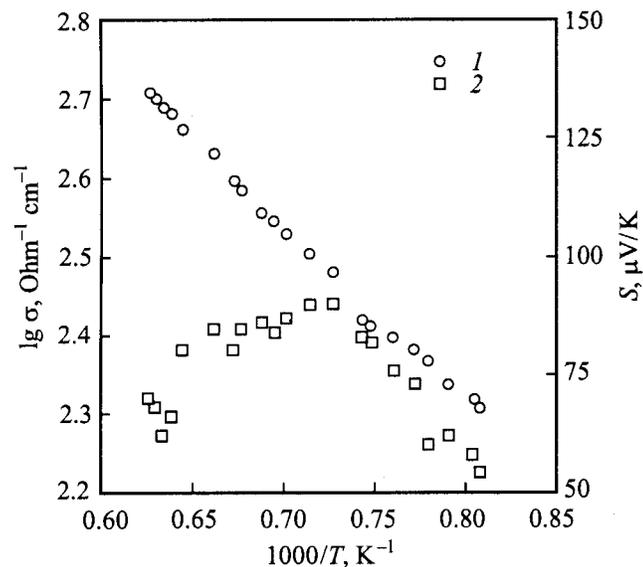


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (1) и термоэдс (2) расплава Ag_2Te .

на уровне 70 мкВ/К для Cu_2Te и для Cu_2Se — на уровне 100 мкВ/К при 1620 К.

3.2. Расплав Ag_2Te

Данные исследований $\sigma(T)$ и $S(T)$ расплава Ag_2Te (рис. 3) указывают на то, что электропроводность сохраняет полупроводниковые свойства во всем исследованном температурном интервале с $E(0) = 0.45$ эВ при незначительном отклонении от зависимости $\sigma(T) \propto \exp(1/T)$ выше 1600 К. Зависимость термоэдс $S(T)$ ведет себя нетрадиционно для расплавов полупро-

водников. Положительное значение величины S свидетельствует о доминирующем вкладе дырок в процессы переноса заряда. Сразу после плавления термоэдс принимает значение 50 мкВ/К. При дальнейшем нагревании $S(T)$ возрастает до 90 мкВ/К, а потом уменьшается. Такое поведение свидетельствует о сложных процессах, имеющих место при формировании электронного спектра при нагревании. Абсолютные значения величин $\sigma(T)$ и $S(T)$, а также характер этих зависимостей дают основание утверждать, что в Ag_2Te активное участие в формировании электронного спектра принимает $4d$ -зона серебра.

3.3. Расплавы Tl_2Te и Tl_2Se

Результаты экспериментальных измерений электропроводности $\sigma(T)$ и термоэдс $S(T)$ расплавов Tl_2Te (рис. 4) и Tl_2Se (рис. 5) свидетельствуют о том, что практически во всем изученном температурном интервале электропроводность сохраняет характерную для полупроводников экспоненциальную зависимость с энергией активации $E(0) = 0.49$ эВ для Tl_2Se и $E(0) = 0.35$ эВ для Tl_2Te . Только выше 1400 К для Tl_2Se и 1000 К для Tl_2Te наблюдается незначительное отклонение от линейной зависимости $\lg \sigma = f(1000/T)$. При этом термоэдс S уменьшается по абсолютной величине от $|-140|$ мкВ/К до уровня насыщения $|-40|$ мкВ/К для Tl_2Te , с $E(0) = 0.28$ эВ. Для Tl_2Se величина S уменьшается по абсолютной величине от $|-290|$ мкВ/К до $|-80|$ мкВ/К (на уровне насыщения), с $E(0) = 0.5$ эВ. Отрицательный знак S для обоих сплавов говорит о доминирующем электронном вкладе в механизм переноса заряда. Обратим внимание также на то, что поведение зависимостей как $\sigma(T)$, так и $S(T)$ для Tl_2Se , в отличие от Tl_2Te , нехарактерно для жидких полупроводников. Очевидно, это обусловлено тем, что в Tl_2Se присутствует ощутимая доля ионной составляющей проводимости, которая при 710 К составляет 6.8% [6].

Полученные результаты для всех исследованных систем требуют более глубокого анализа влияния d -зоны на формирование электронного спектра расплавов. Однако уже сейчас можно утверждать, что d -зона металлов существенно влияет на формирование электронного спектра жидких полупроводников.

4. Обсуждение полученных результатов

Результаты для всех расплавов хорошо согласуются с предыдущими данными [1–4], однако в их интерпретации имеются разногласия. По нашему мнению, это обусловлено разными подходами к интерпретации свойств переноса заряда. Мы провели расчет числа Лоренца (некоторые данные L/L_0 , где $L_0 = \pi^2/3(k/e)^2$, приведены в табл. 1) для случая произвольного вырождения в приближении рассеивания на акустических

Таблица 1. Расчетные значения температурной зависимости числа Лоренца L и плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для расплавов Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te , Tl_2Te и Tl_2Se

Tl_2Te				Tl_2Se				Ag_2Te				Cu_2Te				Cu_2Se			
T, K	L/L_0	$N(E_F), 10^{-28} \text{эВ}^{-1} \text{м}^{-3}$	$\frac{dN(E_F)}{dE_F}, 10^{-28} \text{эВ}^{-2} \text{м}^{-3}$	T, K	L/L_0	$N(E_F), 10^{-28} \text{эВ}^{-1} \text{м}^{-3}$	$\frac{dN(E_F)}{dE_F}, 10^{-28} \text{эВ}^{-2} \text{м}^{-3}$	T, K	L/L_0	$N(E_F), 10^{-28} \text{эВ}^{-1} \text{м}^{-3}$	$\frac{dN(E_F)}{dE_F}, 10^{-28} \text{эВ}^{-2} \text{м}^{-3}$	T, K	L/L_0	$N(E_F), 10^{-28} \text{эВ}^{-1} \text{м}^{-3}$	$\frac{dN(E_F)}{dE_F}, 10^{-28} \text{эВ}^{-2} \text{м}^{-3}$	T, K	L/L_0	$N(E_F), 10^{-28} \text{эВ}^{-1} \text{м}^{-3}$	$\frac{dN(E_F)}{dE_F}, 10^{-28} \text{эВ}^{-2} \text{м}^{-3}$
800	0.79	0.35	0.86	800	0.64	0.1	0.62	1200	0.89	0.38	0.35	1300	0.72	0.55	1.21	1500	0.68	0.33	0.79
900	0.85	0.47	0.77	900	0.68	0.17	0.68	1300	0.85	0.42	0.46	1400	0.75	0.59	1.03	1600	0.71	0.37	0.69
1000	0.89	0.56	0.62	1000	0.71	0.22	0.68	1400	0.84	0.48	0.53	1500	0.78	0.65	0.89	1700	0.74	0.42	0.63
1100	0.92	0.64	0.54	1100	0.74	0.29	0.68	1500	0.82	0.54	0.63	1600	0.82	0.69	0.73	1800	0.75	0.47	0.64
1200	0.93	0.69	0.48	1200	0.77	0.36	0.66	1600	0.85	0.61	0.55	1700	0.84	0.75	0.65				
				1400	0.81	0.5	0.62					1800	0.86	0.8	0.62				
				1600	0.83	0.59	0.58												
				1800	0.86	0.7	0.54												

Таблица 2. Расчетные значения температурной зависимости электронной составляющей теплопроводности расплавов Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te , Tl_2Te и Tl_2Se

Ag_2Te		Tl_2Te		Tl_2Se		Cu_2Te		Cu_2Se	
T, K	$\chi_{\text{el}}, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$								
1250	0.57	800	0.26	800	0.02	1350	1.04	1500	0.88
1300	0.65	900	0.56	900	0.055	1400	1.21	1600	0.55
1400	0.91	1000	0.95	1000	0.12	1450	1.43	1700	0.77
1500	1.25	1100	1.39	1100	0.23	1500	1.63	1800	0.99
1550	1.44	1200	1.81	1200	0.39	1600	2.16		
1600	1.7			1400	0.93	1700	2.71		
				1600	1.58	1800	3.1		
				1800	2.48				

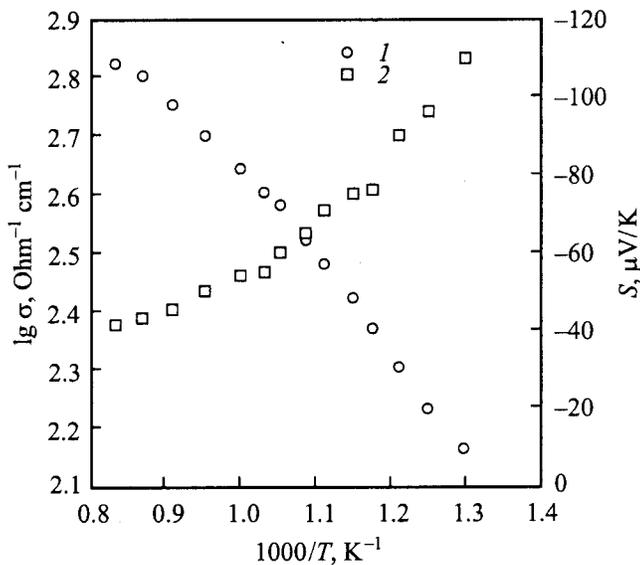


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности (1) и термоэдса (2) расплава Tl_2Te .

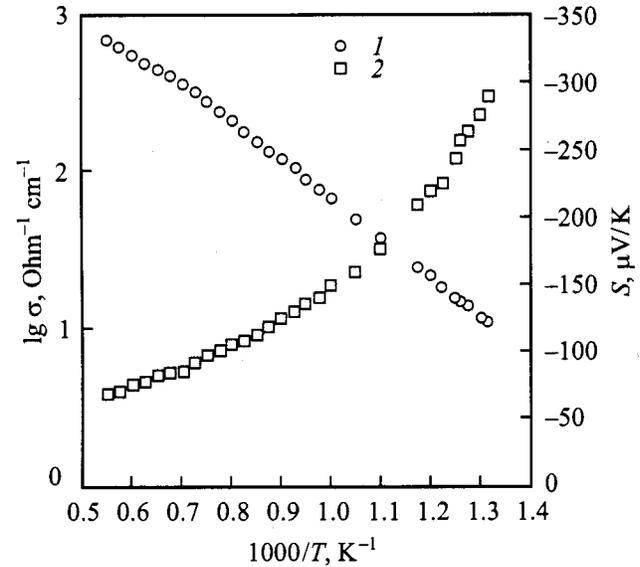


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (1) и термоэдса (2) расплава Tl_2Se .

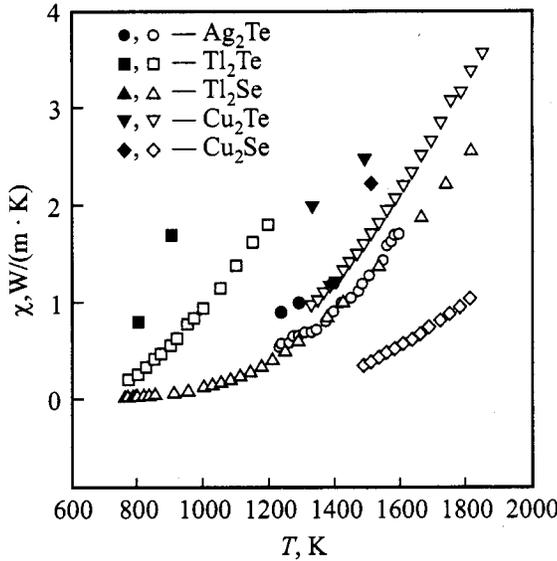


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности (1) расплавов Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te , Tl_2Te и Tl_2Se (светлыми символами обозначены расчетные данные электронной составляющей теплопроводности, черными — экспериментальные данные общей теплопроводности Cu_2Te , Cu_2Se и Ag_2Te [2], Tl_2Te [8]).

колебаниях, с использованием результатов по термоэдс S [7]. Изменение L в очень широких пределах (учитывая также, что с повышением температуры $L/L_0 \rightarrow 1$) свидетельствует о возрастании степени вырождения электронного газа. Полученные значения числа Лоренца использованы для расчета электронной составляющей теплопроводности χ_{el} (табл. 2). Полученные результаты $\chi_{el}(T)$ (рис. 6) свидетельствуют об определенной роли биполярного теплопереноса, который исчезает по мере возрастания плотности состояний в псевдощели. Учитывая возрастание степени вырождения электронного газа, можно утверждать, что система переходит от полупроводникового состояния к металлическому.

Известно [9], что электропроводность и термоэдс жидкого полупроводника можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{E(0) - 2\gamma T}{2kT}\right), \\ S(T) &= -\frac{k}{e} \left(\frac{E(0) - 2\gamma T}{2kT} + 1\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где $E(0)$ — энергия активации, γ — ее температурный коэффициент. Нужно отметить, что для расплава Tl_2Te выше 900 К и для Tl_2Se выше 1400 К наблюдается незначительное отклонение от линейной зависимости $\lg \sigma = f(1000/T)$ в сторону уменьшения, что детально описано в [10].

Термоэдс всех расплавов имеет более сложный характер. В низкотемпературной области наблюдается линейная зависимость $S = f(1000/T)$; в высокотемпературной области — незначительное отклонение от линейности

с последующим насыщением. Такое поведение характерно для всех расплавов, за исключением Ag_2Te , где S сначала возрастает, а потом уменьшается. Зависимость $S(T)$ для всех расплавов выходит на насыщение ниже уровня 86 мкВ/К, что в работе [8] интерпретируется как переход к металлическому состоянию. Однако в [1] рассматривается несколько иной подход к определению критерия указанного перехода, базирующийся на специальной зависимости электропроводности на краю зоны. Эти подходы мы рассматривали в [12] и полагаем, что принципиальных разногласий в них нет. На наш взгляд, важным является характер изменения свойств в переходной области, поскольку количественные оценки довольно субъективны.

Важен тот факт, что в процессе нагревания исследованных расплавов возрастает степень вырождения электронного газа и увеличивается плотность состояний на уровне Ферми. Для этого случая мы можем записать

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \frac{e^2 h^3 l}{81 \pi m^2} [N(E_F)]^2, \\ S(T) &= \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \frac{1}{N(E_F)} \frac{dN(E_F)}{dE_F}, \end{aligned} \quad (2)$$

где l — длина свободного пробега, соразмерная с межатомным расстоянием; $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми.

Анализ формул (2) показывает, что σ возрастает за счет увеличения плотности состояний на уровне Ферми, а S определяется отношением

$$\frac{1}{N(E_F)} \frac{dN(E_F)}{dE_F}.$$

Результаты расчетов $N(E_F)$ и $dN(E_F)/dE$ (взяты абсолютные значения этих величин) с использованием данных [13] приведены в табл. 1. При повышении температуры плотность состояний $N(E_F)$ возрастает для всех расплавов. Этим определяется поведение электропроводности. Несколько иная картина наблюдается при анализе данных по $dN(E_F)/dE_F$. Для Tl_2Te , Cu_2Te , Cu_2Se значения $dN(E_F)/dE_F$ с ростом температуры уменьшаются, что и определяет поведение зависимостей $S(T)$, а для Tl_2Se , Ag_2Te $dN(E_F)/dE$ имеет более сложный характер, что отражено зависимостями $S(T)$. Вероятно, в последних расплавах определенную роль играет присутствие ионной составляющей, которая также принимает участие в процессах переноса.

5. Заключение

Анализ электронных структур атомов меди, серебра и таллия показывает, что заполненная $3d$ -оболочка меди находится ближе к $4d$ -состояниям, чем соответственно $4d$ -оболочка серебра к $5d$ -состояниям. В результате этого $4d$ -состояния серебра, а еще в большей степени $3d$ -состояния меди могут перекрываться с валентной

зоной, что приводит к изменению плотности состояний возле края зоны. Плотность состояний в валентной зоне N_v возрастает быстрее, чем в зоне проводимости N_c . Это и является, вероятно, причиной того, что термоэдс Ag_2Te , Cu_2Te и Cu_2Se положительна, в отличие от Tl_2Te и Tl_2Se , где она отрицательна. Таким образом, эффект $sp-d$ -гибридизации возрастает в ряду Tl , Ag , Cu , что и определяет поведение исследованных электронных свойств.

Список литературы

- [1] M. Cutler. *Liquid Semiconductors* (N.Y., Academic Press, 1977).
- [2] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1980).
- [3] E.A. Dancy. Trans. Metall. Soc. AIME, **233**, 270 (1965).
- [4] Б.И. Казанджан, Ю.И. Селин. ДАН СССР, **216**(1), 67 (1974).
- [5] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. Meas. Sci. Technol., **12** (1), 23 (2001).
- [6] T. Usuki. J. Phys. Soc. Jap., **62** (2), 634 (1993).
- [7] И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках* (Л., Наука, 1977).
- [8] В.И. Федоров, В.И. Мачуев. ФТТ, **12**, 631 (1970).
- [9] N. Mott, E. Davis. *Electron Processes in Non-crystalline Materials* (Oxford, Clarendon Press, 1970).
- [10] V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk. Z. Metallkd., **91**, 71 (2000).
- [11] J.E. Enderby, A.C. Barnes. Rep. Prog. Phys., **53**, 85 (1990).
- [12] V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk. J. Alloys Comp., **312** (1/2), 25 (2000).
- [13] A.C. Barnes, C. Guo. J. Phys.: Condens Matter., **6**, A229 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

Electron properties of liquid Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te , Tl_2Te and Tl_2Se alloys

V.M. Sklyarchuk, Yu.A. Plevachuk

Ivan Franko National University,
79044 Lviv, Ukraine

Abstract Experimental investigations of electrical conductivity $\sigma(T)$ and thermo-e.m.f. $S(T)$ were made on liquid semiconductors Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Te , Tl_2Te and Tl_2Se at elevated temperature under ambient pressures up to 25 MPa. The alloys show minimum σ and maximum S at stoichiometric compound M_2X (where $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Tl and $\text{X} = \text{Te}$, Se). The result interpretation is based on Mott models, the $sp-d$ hybridization being available, with regard to the metal d -state positions about the Fermi level.