

УДК 621.315.592

## Структурное разупорядочение и соотношение Видемана–Франца в расплавах некоторых полупроводников типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$

© Я.Б. Магомедов<sup>¶</sup>, М.А. АйдамировИнститут физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

(Получена 9 июля 2002 г. Принята к печати 10 октября 2002 г.)

Исследованы теплопроводность, электропроводность и термоэдс тройных полупроводниковых соединений  $CdSnAs_2$ ,  $CdGeAs_2$ ,  $ZnSnAs_2$  и  $ZnGeAs_2$  в твердом и жидком состояниях. Показано, что при плавлении электропроводность и теплопроводность этих соединений увеличивается, а термоэдс уменьшается до величин, характерных для жидких металлов. В отличие от металлических расплавов электропроводность и вычисленные из соотношения Видемана–Франца значения чисел Лоренца ( $L$ ) с температурой растут. Расплавы этих соединений по классификации Мотта входят в группу  $B$ . Плавление полупроводников типа  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  приводит к их металлизации.

Тройные полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  по своим физико-химическим параметрам являются аналогами широко используемых в науке и технике полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Кинетические свойства полупроводников  $A^{III}B^V$  исследованы в широком интервале температур в твердом и расплавленном состояниях. При плавлении соединений  $A^{III}B^V$  происходит коренная перестройка структуры и ближнего порядка, которая сопровождается резким изменением электропроводности, теплопроводности, термоэдс, коэффициента Холла, плотности и других параметров [1–3] до величин, характерных для металлических расплавов. Расплавы полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  по классификации Мотта и Олгайера [4,5] входят в группу  $A$ , и свойства их можно объяснить в рамках модели почти свободных электронов.

Кинетические параметры полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  при высоких температурах в твердом и расплавленном состояниях плохо исследованы. Авторы работы [6] исследовали электропроводность соединения  $CdSnAs_2$  в твердом и жидком состояниях и считают, что при плавлении этого соединения ближний порядок сохраняется и расплав  $CdSnAs_2$  является жидким полупроводником. В твердом состоянии до 700 К теплопроводность некоторых соединений этой группы исследована [7] (см. обзор [8]), но данные этих работ расходятся и не совпадают друг с другом.

Для выяснения влияния структурной перестройки при плавлении на электронную структуру и механизмы переноса тепла и заряда нами исследованы теплопроводность, электропроводность и термоэдс соединений  $CdSnAs_2$ ,  $CdGeAs_2$ ,  $ZnSnAs_2$  и  $ZnGeAs_2$  в широком температурном интервале (300–1200 К) в твердом и жидком состояниях.

Теплопроводность исследовалась абсолютным сферическим методом в стационарном тепловом режиме [9], а

исследование электропроводности и термоэдс проводилось четырехзондовым компенсационным методом [10].

Относительная погрешность измерений не превышала 4–5% для теплопроводности и 3–4% для электропроводности и термоэдс. Измерения проводили в атмосфере инертного газа в режиме нагревания и охлаждения на 3–4 образцах каждого состава, и средние значения электропроводности и теплопроводности при температурах, близких к температуре плавления  $T_m$  и выше, представлены на рис. 1 и 2.

При температурах, близких к  $T_m$ , электропроводность всех исследованных соединений в твердом состоянии экспоненциально растет, а термоэдс уменьшается, что характерно для области собственной проводимости полупроводников.

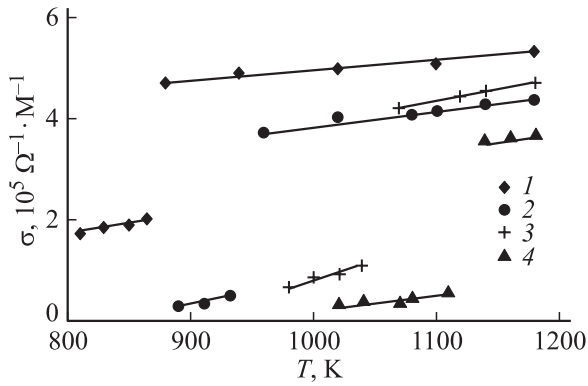
Вычисленные по температурной зависимости электропроводности значения ширины запрещенной зоны для всех соединений согласуются с литературными данными [8], что свидетельствует о надежности полученных нами экспериментальных данных.

Полученные нами экспериментальные данные по теплопроводности при комнатных температурах удовлетворительно согласуются с литературными [7].

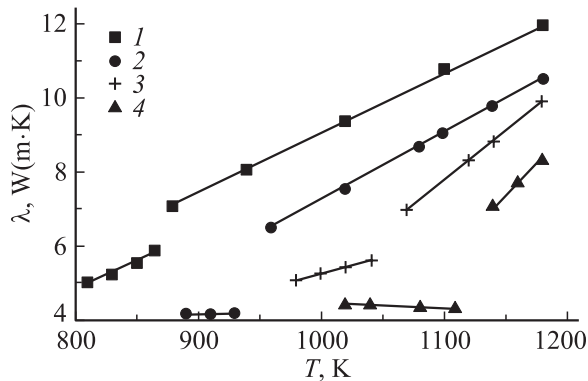
Основным механизмом теплопроводности в твердом состоянии является фононная теплопроводность ( $\lambda_{ph}$ ), которая с температурой уменьшается по закону  $T^{-1}$ . В области собственной проводимости перед плавлением наблюдается небольшой рост теплопроводности всех исследованных соединений. Вычисленные по данным электропроводности и термоэдс значения электронной ( $\lambda_e$ ) и биполярной ( $\lambda_{bi}$ ) долей теплопроводности [11] удовлетворительно объясняют наблюдаемый при высоких температурах рост теплопроводности, если для числа Лоренца  $L$  взять значение, соответствующее случаю невырожденного электронного газа.

При плавлении электропроводность и теплопроводность всех исследованных соединений увеличиваются скачком, а термоэдс уменьшается.

<sup>¶</sup> E-mail: kamilov@datacom.ru



**Рис. 1.** Температурная зависимость электропроводности соединений  $\text{CdSnAs}_2$  (1),  $\text{CdGeAs}_2$  (2),  $\text{ZnSnAs}_2$  (3),  $\text{ZnGeAs}_2$  (4) и их расплавов.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности соединений  $\text{CdSnAs}_2$  (1),  $\text{CdGeAs}_2$  (2),  $\text{ZnSnAs}_2$  (3),  $\text{ZnGeAs}_2$  (4) и их расплавов.

Величина электропроводности ( $\sigma > 3 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и малые значения термоэдс ( $10\text{--}30 \text{ мкВ/К}$ ) расплавов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  характерны для жидких металлов [12]. Однако аномальным для металлических расплавов является температурный рост электропроводности исследованных соединений в жидком состоянии.

Так как существенной особенностью металлического состояния является электронная природа механизмов переноса тепла и заряда, по данным электропроводности из соотношения Видемана–Франца была вычислена электронная теплопроводность расплавов в зависимости от температуры.

Вычисленные для случая частичного вырождения электронного газа значения ( $\lambda_e$ ) с учетом молекулярной теплопроводности ( $\lambda_m$ ) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и характерный для полупроводникового состояния биполярный механизм теплопроводности не наблюдается в расплавах соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ . Молекулярная доля теплопроводности, вычисленная по формуле Рао [13], не превышает  $0.4\text{--}0.5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  во всем температурном интервале для всех исследованных расплавов.

В расплавах металлов закон Видемана–Франца выполняется и вблизи температуры плавления значение числа Лоренца  $L$  оказывается близким к значению  $L_0$  для полностью вырожденного электронного газа. Однако с ростом температуры происходит постепенное уменьшение  $L$  в металлических расплавах, что объясняется влиянием неупругого рассеяния электронов уединенными ионами [12].

По экспериментальным данным электропроводности и теплопроводности расплавов с учетом величины  $\lambda_m$  из соотношения Видемана–Франца были вычислены значения чисел Лоренца  $L$  для различных температур. В отличие от металлических расплавов вычисленные значения  $L$  в исследованном интервале температур в расплавах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  ниже значения  $L_0$  и с температурой растут (от  $1.6 \cdot 10^{-8}$  до  $1.9 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ ).

Величины электропроводности и термоэдс и электронный механизм теплопроводности свидетельствуют о металлической природе этих расплавов и по классификации Мотта и Оллгейера [4,5] соединения  $\text{CdSnAs}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{ZnSnAs}_2$  и  $\text{ZnGeAs}_2$  входят в группу  $B$  элементов, плавящихся по схеме полупроводник–плохой металл.

Плавление этих полупроводников сопровождается значительным изменением структуры и ближнего порядка; разрушается жесткая система ковалентных связей между структурными единицами, существенно изменяется энергетический спектр (исчезает характерная для полупроводникового состояния запретная зона и зона проводимости частично перекрывается с валентной зоной). В отличие от расплавов, полностью металлизующихся при плавлении полупроводников группы  $A$  в энергетической зависимости плотности состояния, в расплавах полупроводников группы  $B$  в интервале энергий, соответствующих запретной зоне, сохраняется некоторый минимум, который свидетельствует о частичном сохранении в расплавах этой группы наследственных черт структуры ближнего порядка твердого состояния.

Рост электропроводности, теплопроводности и числа Лоренца с температурой объясняется дальнейшим разрушением этих элементов структуры ближнего порядка твердого состояния; продолжается разрыв оставшихся при плавлении ковалентных связей, увеличивается перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, минимум функции энергетической зависимости плотности состояний сглаживается. Происходит постепенный переход этих расплавов с температурой в чисто металлическое состояние [14].

## Список литературы

- [1] A.F. Ioffe, A.R. Regel. Progr. Semicond. (London), **4**, 237 (1960).
- [2] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [3] Я.Б. Магомедов, А.Р. Бидалов. ФТП, **35**, 521 (2001).

- [4] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [5] R.S. Allgaier. *Phys. Rev.*, **185**, 227 (1969).
- [6] Г.Ф. Никольская, Л.Н. Бергер, И.В. Ефимовский, И.К. Шукин, И.А. Ковалева. *Неорг. матер.*, **2**, 1876 (1966).
- [7] P. Leroux-Hugan. *Compt. Rend.*, **73**, 35 (1963).
- [8] Н.А. Горюнова, Ю.А. Валова. *Полупроводники A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>* (М., Сов. радио, 1974).
- [9] Я.Б. Магомедов. *ТВТ*, **28**, 396 (1990).
- [10] Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, С.А. Алиев, Г.Б. Багдудев, З.А. Исаев, Н.В. Щеголькова. В сб.: *Физические свойства теллура* (Махачкала, Дагучпедгиз, 1969).
- [11] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [12] Л.П. Филиппов. *Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах* (М., МГУ, 1967).
- [13] M.R. Rao. *Phys. Rev.*, **59**, 212 (1971).
- [14] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Закономерности формирования структуры электронных расплавов* (М., Наука, 1982).

Редактор Л.В. Беляков

## Structural disordering and Viedemann–Franz correlation in melts of some A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>-type semiconductors

Ja.B. Magomedov, M.A. Aidamirov

Institute of Physics, Dagestan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia

**Abstract** Thermal and electrical conductivities as well as thermal emf of the ternary semiconducting compounds CdSnAs<sub>2</sub>, CdGeAs<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub> and ZnGeAs<sub>2</sub> were studied in both solid and liquid states. It is shown that the thermal and electrical conductivities of these compounds increase while the thermal emf decreases at melting and the magnitude of these parameters become close to those of metallic melts. The electrical conductivity and calculated values of the Lorentz number ( $L$ ) in melts of the A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>-type semiconductors unlike those in metals increase with temperature after melting.

The melts of these compounds enter into the  $B$  group melts according to the Mott classification. The melting of the A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>-type semiconductors causes their metallisation.