

©1995 г.

ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ РАБОТЫ А.Р. РЕГЕЛЯ ПО ЖИДКИМ ПОЛУПРОВОДНИКАМ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

А.А. Андреев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 8 декабря 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Статья содержит обзор научных работ А.Р. Регеля 50–60-х годов по жидким полупроводникам, которые явились основополагающими для последующих теоретических и экспериментальных исследований аморфных материалов во всем мире. Впервые была экспериментально подтверждена определяющая роль структуры ближнего атомного порядка в механизме электронной проводимости. Сформулированный в эти годы «критерий Иоффе–Регеля» $kL \lesssim 1$, где k — волновой вектор электрона, а L — длина его свободного пробега, в настоящее время трактуется как пороговое условие локализации электронного газа в поле сильно флуктуирующего атомного потенциала, или как условие приближения к «минимальной возможной металлической проводимости» (по Мотту).

Расплавы твердых тел — жидкие металлы и жидкие полупроводники — наряду с аморфной их фазой являются классическим объектом физики структурно-неупорядоченных систем. В настоящее время эта ветвь науки получила впечатляющее развитие, и в последние десятилетия мы наблюдаем переход от фундаментальных исследований, свойственных периоду становления, к широким практическим внедрениям, в особенности, аморфных материалов. На этом фоне реальных успехов нового научного направления тем более приятно без всяких колебаний и сомнений выделить и подчеркнуть тот факт, что у истоков исследований жидких полупроводников стояли ученые Физико-технического института Академии наук СССР — профессор Анатолий Робертович Регель и его старший коллега академик Абрам Федорович Иоффе. А.Ф. Иоффе первым сформулировал принципиальную важность исследований в области электронной проводимости структурно-неупорядоченных систем [1–2]. А.Р. Регель первым провел такие исследования экспериментально, изучая изменение свойств металлов и полупроводников при плавлении [3–5]. Принципиальным моментом было то обстоятельство, что исследования А.Р. Регеля охватывали широкий круг объектов, который включал полупроводники и

полупроводниковые соединения различных классов с различной природой химической связи и, соответственно, с различной структурной организацией ближнего атомного порядка. Именно такой фундаментальный характер работы позволил А.Р. Регеля и А.Ф. Иоффе в их совместном труде от 1960 г., опубликованном в международной серии обзоров по полупроводникам «Progress in Semiconductors» [6], сформулировать фактически основные положения физики неупорядоченных систем и тем самым определить программу исследований в этой области.

Основные результаты оригинальных работ А.Р. Регеля

Основные положения статьи в «Progress in Semiconductors» заключены в следующих тезисах:

1. Механизм электронной проводимости в структурно-неупорядоченных системах и, конкретно, в жидких полупроводниках определяется структурой ближнего порядка. Запрещенная зона, характеризующаяся в первом приближении как энергетический зазор для активации носителей тока, может существовать в жидкой фазе, если ближний порядок расплава соответствует зонной структуре, содержащей энергетическую щель.

Этот вывод носит принципиальный характер, так как существенно расширяет пределы применимости зонной теории. Следует сразу же отметить, что фундаментальное положение Иоффе и Регеля об определяющей роли ближнего порядка в формировании структуры зонного спектра конденсированных сред нашло свое блестящее подтверждение во всех последующих как теоретических, так и экспериментальных исследованиях, особенно детально и всесторонне выполненных на аморфных полупроводниках. Перечень таких исследований чрезвычайно широк, и мы не имеем никакой возможности представить его даже в сжатой форме, поэтому сошлемся лишь на первые пионерские публикации ученых ФТИ А.И. Губанова, Н.А. Горюновой и Б.Т. Коломийца [7,8]. Из результатов последующих исследований, выполненных с привлечением новейших более информативных и прямых методик физического эксперимента, выделим лишь тот общий вывод, что эти работы привели к более глубокому пониманию природы механизма активации носителей тока в неупорядоченных системах и к более детальной классификации возможных модификаций этого механизма. Подробнее об этом см. в следующем разделе.

2. В структурно-неупорядоченных системах вследствие рассеяния электронных волн на флуктуациях силового поля атомной структуры механизм движения носителей тока может принципиально трансформироваться. Именно при достаточно сильном рассеянии следует перейти от описания электронов плоскими волнами к волновым пакетам малой протяженности, порядка нескольких межатомных расстояний. Электронный перенос при этом качественно меняется, приобретая новые черты (в пределе — активационный механизм). Критерий такого перехода был сформулирован в виде соотношения $\lambda \geq L$, где λ — длина волны де Бройля, L — длина свободного пробега. Не следует критиковать авторов за использование стандартных дефиниций зонной теории. Сейчас возможна более корректная формулировка этого положения в

приближении представлений о когерентных фазах электронных волновых функций. Существенно то, что «критерий Иоффе–Регеля» оказался верным и в настоящее время более известен в формулировке $kL \leq 1$, где k — волновой вектор электрона. В таком виде этот критерий вошел во все многочисленные монографии по физике неупорядоченных систем [9–12] и фактически трактуется как пороговое условие локализации электронного газа в поле сильно флуктуирующего атомного потенциала, или как условие приближения к «минимально возможной металлической проводимости» [9,13]. В теоретических работах последних лет критерий электронной локализации в хаотическом поле был сформулирован более корректно (см. обзор [14]), тем не менее мы можем уверенно утверждать, что первая формулировка Иоффе и Регеля не потеряла своей актуальности и до настоящего времени.

3. Полупроводниковые материалы в соответствии с характером перехода из твердого кристаллического состояния в жидкое в точке плавления могут быть разделены на два самостоятельных класса. К первому относятся материалы, изменяющие ближний порядок при плавлении таким образом, что координационное число при плавлении увеличивается и в расплаве превышает 4. Эти полупроводники металлизуются при плавлении. Соответственно, такой тип перехода классифицируется как переход полупроводник–металл. Ко второму классу относятся полупроводники, не испытывающие существенных структурных трансформаций при плавлении и сохраняющие полупроводниковую проводимость в жидкой фазе. Этот тип перехода классифицируется как переход полупроводник–полупроводник. По существу третий тезис статьи Иоффе и Регеля носит классификационный характер. Тем не менее исторический опыт показал, что именно вокруг этого пункта статьи развернулась впоследствии активная научная дискуссия. Суть возникшей проблемы заключается в том, что критерий положительного коэффициента температурной зависимости электропроводности, первоначально заложенный Регелем для идентификации полупроводниковых свойств, не всегда, как это стало ясно в дальнейшем, является достаточным. Именно изучение причин этой недостаточности представляет большой научный интерес. Можно даже утверждать, что дальнейшие исследования именно в этом направлении привели к наиболее существенному прогрессу в понимании механизма электронной проводимости в жидкой фазе (см. следующий раздел).

4. Так как с ростом температуры вследствие нарастания степени флуктуаций силового атомного поля происходит разрушение структуры ближнего порядка и увеличение рассеяния электронов, электронные свойства расплава могут в значительной степени изменяться. При этом существенно то, что в зависимости от комбинации определяющих свойства расплава параметров может иметь место как металлизация расплава, т.е. с ростом температуры будет осуществляться переход «жидкий полупроводник–жидкий металл», так и, наоборот, возникать диэлектрическое состояние.

Дальнейшие исследования показали принципиальную правильность данной физической картины и они же дополнили ее многочисленными и крайне интересными с физической точки зрения деталями. Эти детали и их современное понимание и будут изложены в следующем разделе.

Комментарий к работам А.Р. Регеля с позиций современного понимания проблемы электронного транспорта в расплавах полупроводников

Экспериментальные работы А.Р. Регеля и дискуссия по физике жидких полупроводников, опубликованная в «Progress in Semiconductors», стимулировали многочисленные исследования в этой области. В.М. Глазов в работах [15,16] связал изменение электрических свойств расплавов с физико-химическими и термодинамическими параметрами. А.А. Андреев поставил гальваномангнитные измерения в расплавах [17-21] и измерения электропроводности в широком интервале температур, включающем область металлизации [22-25]. В.А. Алексеев распространил эти работы в область за критического состояния [26,27]. И.А. Смирнов изучал электронную теплопроводность расплавов [28]. Б.И. Казанджан поставил цикл работ по изучению роли легирующих добавок в жидких полупроводниках [29,30]. Многие из упомянутых работ были выполнены в соавторстве с А.Р. Регелем. Многочисленные исследования проводились и за рубежом. Данные зарубежных исследователей суммированы в переведенной на русский язык книге М. Катлера «Жидкие полупроводники» [31]. Результаты нового обширного цикла работ по жидким полупроводникам существенно дополнили экспериментальный материал А.Р. Регеля и позволили дать уточненную трактовку физической картины электронного транспорта в жидких полупроводниках. Необходимо заметить, что мы приводим здесь только качественное описание, не аргументируя его конкретными экспериментальными данными. Последнее потребовало бы объема монографии. Если читатель заинтересован в конкретном материале, он может познакомиться с достаточно полным обзором [32] и монографиями [9,10,15,16,31]. Обобщенный экспериментальный материал, на который мы будем опираться, накапливался в основном по двум линиям. Первая отражает изменение свойств расплавов с повышением температуры, т.е. в зависимости от степени флуктуации локального атомного порядка, и вторая линия связана с изучением вариации свойств жидких полупроводников в зависимости от величины удельной проводимости расплава при температурах, незначительно превышающих точку плавления. Сравнительный анализ свойств путем «смещения» в ряду расплавов от сугубо металлических к полупроводниковым, т.е. вдоль шкалы проводимости, позволяет проследить условия возникновения активационного механизма проводимости и понять критерии перехода к полупроводниковому состоянию.

Исследования в широком температурном интервале приводят к общим зависимостям, приведенным на рис. 1.

Так как данные по сверхвысокотемпературной проводимости расплавов полупроводников широко не известны в литературе, мы иллюстрируем их табл. 1 и рис. 2.

Исследования вариации свойств жидких полупроводников в зависимости от величины их удельной электропроводности в окрестности точки плавления приводят к закономерностям, которые в упрощенной форме можно иллюстрировать диаграммой, представленной в виде табл. 2.

Даже беглый обзор данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 2, убедительно свидетельствует, что существует значительная группа рас-

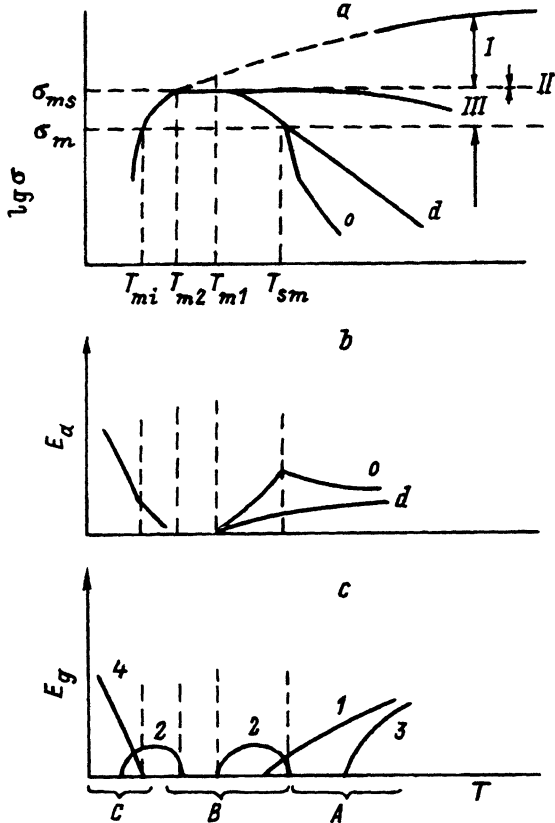


Рис. 1. Поведение расплавов полупроводников и металлов в широком температурном интервале. σ_{mm} — минимальная металлическая проводимость $\approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; σ_{ms} — электропроводность металла с сильным рассеянием $\approx 3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. T_{sm} — температура перехода жидкий полупроводник-жидкий металл, $T_{m1} \div T_{m2}$ — температуры металлического состояния с сильным рассеянием, T_{mi} — температура перехода металл-изолятор.

a — проводимость: жидкие металлы со слабым рассеянием, Ge, Si, InSb, As ($L \gg a$) (I); жидкие металлы с сильным рассеянием, Te, Sb_2Te_3 , GeTe ($L \approx a$) (II); жидкие металлы с псевдощелью, Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , PbTe [$\sigma \sim N^2(E)$] (III); жидкие полупроводники, в лучшей степени сохраняющие ближний порядок при плавлении, Se, As_2Se_3 , $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ с $x < 0.5$, Sb_2S_3 , GeSe_2 (0); жидкие полупроводники, структурно и химически более диссоциированные при плавлении, Sb_2Se_3 , As_2Te_3 , $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ с $0.5 < x < 1$ (d); жидкие полупроводники — $T < T_{sm}$, $\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$; андерсоновский изолятор — $T > T_{mi}$.

b — энергия активации электропроводности, E_a , при температуре перехода; обозначения — см. а.

c : 1 — зазор по подвижности, 2 — псевдощель, 3 — оптический зазор, 4 — андерсоновская щель, А — транспорт в зонах разрешенных энергий (выше порога подвижности), В — транспорт на уровне Ферми, С — термоактивированные прыжки.

плавов, полупроводниковый характер электрических свойств которых не вызывает сомнений. Вопрос может стоять только относительно границы раздела полупроводниковых и металлических расплавов и температурного интервала существования жидких полупроводников. Согласно первоначальной классификации А.Р. Регеля, к жидким полупроводникам относятся все расплавы с положительным температур-

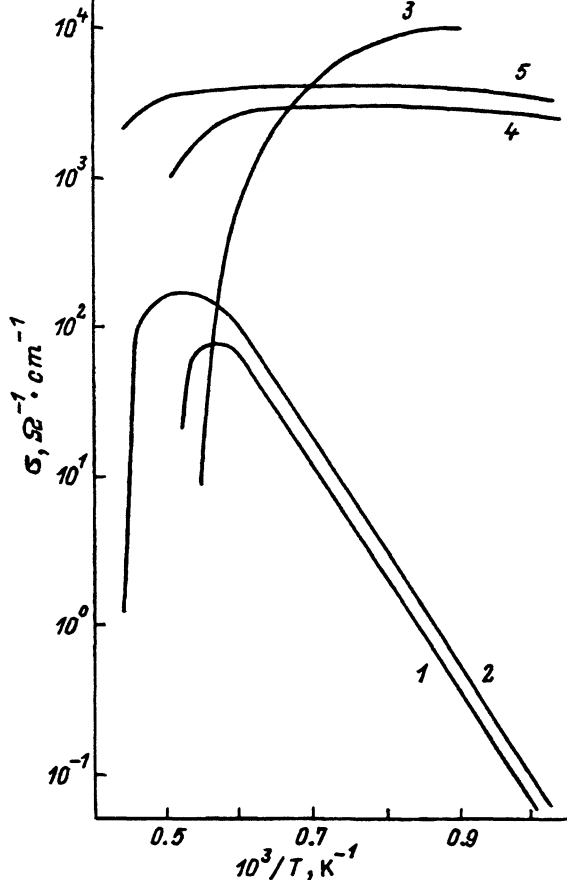


Рис. 2. Электропроводность жидкого полупроводника Se (1,2) и жидких металлов As (3) и Te (4,5) в широкой области температур, включающей закритическое состояние [25,26].

ным коэффициентом электропроводности. Однако последующие исследования, как это видно из рис. 1 и табл. 2, делают этот классификационный критерий дискуссионным. Действительно, для расплавов с удельной электропроводностью выше некоторой критической, порядка $300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, коэффициент Холла, термоэдс и число Лоренца близки к значениям, характерным для металлов. Более того, эффект температурной активации электропроводности вырождается с ростом температуры (T) и электропроводность (σ) стремится к насыщению. Зависимость $\sigma(T)$ выходит на плато на уровне проводимости $\sigma_s \approx 1500 \div 3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое поведение $\sigma(T)$ несовместимо с полупроводниковой зонной схемой, предполагающей наличие запрещенного зазора для активации носителей. В свете этих данных встает естественный вопрос — не может ли положительный температурный коэффициент электропроводности в рассматриваемой группе расплавов быть интерпретирован в рамках модифицированной металлической модели. Усилиями теоретиков был рассмотрен ряд новых идей для описания жидких металлов.

Таблица 1. Электропроводность насыщения σ_s для расплавов полупроводников и соответствующий температурный диапазон ΔT [21–25]

Полупроводник	$\sigma_s, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Te	3300	1000 ÷ 1700
PbTe	2700	1500 ÷ 1850
SnTe	2800	1430 ÷ 1740
GeTe	3000	1420 ÷ 1780
Bi ₂ Te ₃	3300	950 ÷ 1700
Sb ₂ Te ₃	2800	1360 ÷ 1700
In ₂ Te ₃	2500	1540 ÷ 1750
InTe	2500	1450 ÷ 1750
GeSe	2000	1780 ÷ 2000
InSe	1000	2000
Sb ₂ Se ₃	1450	2000
PbSe	1300	1830 ÷ 2000

Для нас представляют интерес модели металла со сверхсильным рассеянием электронов (Хинди, Фридман [33,34]) и металла с псевдощелью, предложенная Моттом (см. [9], с. 24; [12,15]). Обе эти модели удовлетворительно описывают свойства рассматриваемой группы расплавов, каждая в своей области температур и абсолютных значений проводимости. В отличие от теории почти свободных электронов [36], модель сверхсильного рассеяния предполагает длину свободного пробега¹ $L \simeq a$ и описывает поведение электропроводности на участке плато в температурной зависимости $\sigma(T)$ при высоких температурах. Действительно, при $L \simeq a$ электропроводность металла $\sigma_s = e^2 a S_F / 12 \pi^2 \hbar^2$. Для оценки S_F (поверхность Ферми) необходимо знать величину волнового вектора k . Очевидно, что в условиях возмущенного атомного потенциала k не является «хорошим квантовым числом» и может быть определено только с точностью до $\Delta k / k_F$, где Δk связано с радиусом локализации электрона через соотношение неопределенности. Тем не менее в предположении, что каждый атом поставляет в верхнюю по энергии валентную зону 2 электрона, k_F все же может быть оценено как π/a . Тогда электропроводность в области насыщения оказывается равной $\sigma_s = (1/3)e^2/\pi a$, что при $a \simeq 2 \div 3 \text{ \AA}$, типичном значении для жидких металлов, ведет к результату $\sigma_s \approx 2500 \div 3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Заметим, что для расплавов халькогенидов металлов с сильным химическим связыванием (селениды) следует ожидать $\pi/2a \lesssim k_F \leq \pi/a$, так как в этом случае 2 электрона в зоне

¹ Под длиной свободного пробега L в рассматриваемом случае следует понимать длину однократного диффузионного смещения локализованного электронного пакета. Броуновское движение для электронов является, по-видимому, лучшей аналогией для понимания существа реального процесса.

² Приводя это простейшее выражение для электропроводности, мы не претендуем на изложение теории. Все оценки здесь и далее в тексте предельно упрощены и носят почти качественный иллюстративный характер. Более корректные соотношения см. в оригинальной литературе.

Таблица 2. Качественные изменения в свойствах жидких полупроводников, расставленных по шкале проводимости при $T \geq T^*$ (T^* — температура плавления)

$10^{-8} \div 10^{-1}$	As ₂ Se ₃ , Se, Sb ₂ Se ₃	Cu ₂ S, As ₂ Te ₃ , Tl ₂ Te,	In ₂ Te ₃ , Ga ₂ Te ₃ ,	PbSe, Cu ₂ Te,	Te, Sb ₂ Te ₃ , PbTe, SnTe,	Si, CdSb, Ge	10^4	σ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹
	$\sigma < \sigma_{tm}$		σ_{tm}		$\sigma > \sigma_{tm}$			
	$\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$		⊕ТКЭ*		⊖ТКЭ			
	$R \gg R^m, \ominus^{**}$		$R \simeq (2 \div 10)R_{fe}$		$R = R_{fe}$			
	$\alpha \gg \alpha_m, \ominus \oplus^{***}$		$\alpha \gtrsim \alpha_m^{****}$					
	$\mathcal{L} \gg \mathcal{L}_0$		$\mathcal{L} \simeq \mathcal{L}_0$					

Примечание. Здесь σ_{tm} — минимальная металлическая проводимость, $\simeq 300$ Ом⁻¹ · см⁻¹; ТКЭ — температурный коэффициент электропроводности; R — коэффициент Холла, $R_{fe} = 1/eps$, где n — полное число электронов на валентной оболочке; α — термоэдс; \mathcal{L} — число Лоренца, \mathcal{L}_0 — число Лоренца для вырожденного электронного газа; ⊕, ⊖ — знак величины; индекс m относится к металлу.

* Аппроксимация экзопентой возможна только в узком интервале температур;

** всегда отрицательный, $R\sigma \ll 1$ см²/В · с

*** в некоторых соединениях металл-халькоген (Tl₂Se, Tl₂Te, Sb₂Se₃) и интерметаллидах (Mg₃Bi) возможно управление знаком термоэдс путем отклонения металла от стехиометрии;

**** управление знаком термоэдс возможно (InSb, PbTe), как и в случае***, однако разность максимальных значений α положительного и отрицательного меньше по абсолютной величине.

проводимости (в верхней по энергии заполненной атомной оболочке) следует отнести к паре атомов — катиону и аниону. Соответственно, σ_s для расплавов этой группы будет порядка $1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эти крайние оценки σ_s вполне соответствуют экспериментальным значениям, приведенным в табл. 1.

Описание положительного температурного коэффициента электропроводимости в области температур ниже точки насыщения требует развития теории, причем модель сверхсильного рассеяния должна быть предельным случаем новой теории. Базовой идеей для объяснения электронного транспорта в рамках металлической модели при $\sigma < \sigma_s$ явилось предположение об уменьшении частоты электронных перемещений с $L \simeq a$. Этот процесс возможен в том случае, если плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ будет падать по отношению к ее предельному значению, даваемому моделью свободных электронов, N_0 . Действительно, вследствие уменьшения плотности состояний электрон на заданном узле имеет меньшую вероятность найти соседний узел с той же энергией, что приводит к снижению частоты переброса электронов между атомами. Для металлической системы этот процесс описывается формулой Кубо–Гринвуда, которая может быть записана в виде $\sigma \simeq (2\pi e^2 \hbar^3 a \lambda^2 / m^2) N^2(E_F)$,³ где λ — безразмерный множитель порядка 1 [9,12,37].

В своем верхнем пределе, когда $N(E_F) \simeq N_{fe}$, (N_e — плотность состояний, соответствующая теории свободных электронов, причем имеется в виду параболический закон дисперсии) вышеприведенное соотношение обеспечивает $\sigma_s = (1/3)(e^2/\pi a)$ для случая $k_F = \pi/a$, т.е. двух электронов на атом. Значительно более принципиальной является оценка по формуле Кубо–Гринвуда нижнего предела металлической проводимости с особо сильным рассеянием, т.е. того критического значения σ_{mm} , при котором, несмотря на снижение плотности состояний на E_F , $N(E_F) < N_{fe}$, перенос электронов на уровне Ферми продолжает оставаться доминирующим процессом, определяющим механизм проводимости.⁴ Решение этой задачи требует изучения условий локализации электронных состояний, так как снижение плотности состояний ниже критического, соответствующего σ_{mm} , уменьшает перекрытие волновых функций электронов на соседних узлах, что и делает механизм электронного переноса за счет туннельных перебросов электронов между ближайшими узлами неэффективным. Много теоретических исследований было выполнено на эту тему. Классическая работа принадлежит Андерсону [38]. Его идеи интенсивно развивались Моттом [9,34,37] и др. — см. обсуждение проблемы в [32]. Согласно Мотту,

³ Данная формула является конечным результатом расчета коэффициента диффузии в соотношении $\sigma = - \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(E) (\partial f / \partial E) dE$ при $\sigma(E) = e^2 D(E) N(E)$, где f — функция Ферми–Дирака, а $D(E)$ — коэффициент электронной диффузии, определяемый через функцию плотности состояний $N(E)$ и матричный элемент импульса ($\langle n' | \hbar k | n \rangle$) между электронными состояниями на паре соседних атомов (см. [33]). Если принять во внимание, что частота электронных перебросов $\nu_c = 2\pi \hbar / md^2$ и плотность состояний, взятая по ширине заполненной зоны, $N(E_F) = (a^3 E_F)^{-1}$, то данная формула сводится к виду $\sigma \simeq e^2 a^2 \nu_c N(E_F)$, наглядно иллюстрирующему роль обсуждаемого параметра — частоты электронных перескоков.

⁴ Снижение плотности состояний может быть, например, связано с уменьшением структурной и химической диссоциации расплава с понижением температуры.

электронная локализация имеет место, когда амплитуда флуктуаций силового поля атомной структуры достигает значений порядка ширины валентной зоны. При этом условии минимальная металлическая проводимость оказывается равной $\sigma_{mm} \simeq 0.03e^2/\hbar a$, что при $a \simeq 3 \text{ \AA}$ дает величину $\approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда как $N(E_F)$ составляет примерно $1/3$ от N_{fe} . В связи с этим нам представляется уместным подчеркнуть, что первоначально предложенный А.Ф. Иоффе и А.Р. Регелем критерий локализации $kL \simeq 1$ обеспечивает то же значение σ_{mm} . Действительно, условие локализации предполагает, что неопределенность величины волнового вектора Δk достигает его абсолютной величины k . Тогда условие $kL \simeq 1$ при $L \simeq a$ может быть записано как $\Delta k = 1/a$.⁵ Сфера Ферми при этом также разрушена, $k_F = \Delta k_F$. Тем не менее, пользуясь формулой для металлической проводимости в предельном случае ее возможного применения, $\sigma = e^2 S_F a / 12\pi^3 \hbar$, где $S_F = 4\pi(k_F)^2$, $k_F = \Delta k = 1/a$, получим $\sigma_{mm} = e^2 / 3\pi^2 \hbar a$, что со всей очевидностью совпадает с результатом современной теории. Уместно заметить здесь, что справедливость критерия Иоффе–Регеля в оценке условий локализации впервые была подмечена Моттом ([⁹], с. 27).

Подводя итог изложению теоретических представлений об электронной проводимости в условиях сильного рассеяния, мы делаем вывод, что положительный температурный коэффициент электропроводности может быть удовлетворительно объяснен в рамках именно металлической модели. Модификация теории почти свободных электронов сводится к постулированию существования некоторой области с пониженной по отношению к значению для свободных электронов плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Для этой области часто используется терминология «псевдощели». Принято характеризовать глубину псевдощели фактором $g = N(E_F)/N_{fe}$. При $g = 1$ электронный транспорт в жидких металлах не чувствителен к плотности состояний — это случай слабого рассеяния. При $g \leq 1/3$ происходит локализация электронных состояний на E_F и псевдощель вырождается в зону локализованных состояний. Туннельный транспорт электронов на E_F становится неэффективным, и механизм термической активации носителей тока из валентной зоны через область локализованных состояний в зону разрешенных состояний, находящихся выше по энергии, становится доминирующим.⁶ Так осуществляется переход к полупроводниковой проводимости. Согласно теории, проводимость расплава в точке перехода соответствует σ_{mm} . Ранее приведенные экспериментальные данные во всей своей совокупности согласуются с изложенной картиной.

Таким образом, отказ от критерия положительного температурного коэффициента электропроводности и смещение границы раздела ме-

⁵ Приняв как условие локализации $\Delta k \simeq 1/a$ и используя соотношение неопределенности $\Delta p \cdot 2R = 2\pi\hbar k$, где $p = \hbar k$ и R — радиус локализации, имеем $R = \pi a$, что при $a = 3 \text{ \AA}$ приводит к $R = 10 \text{ \AA}$, т.е. величине, вытекающей из многочисленных экспериментальных работ по оценке радиуса локализации.

⁶ Термоактивированная прыжковая проводимость по локализованным состояниям не может составить конкуренции активационному механизму зона-зона. Это подтверждается прямыми измерениями частотной зависимости проводимости в расплавах полупроводников. Согласно [³⁹], в расплавах прыжковая проводимость не может превысить величину порядка $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

жидку проводимости полупроводниками и жидкими металлами в сторону расплавов с меньшим значением удельной проводимости является наиболее важным, носящим принципиальный характер, уточнением результатов А.Р. Регеля, достигнутым современной наукой. Нельзя не отметить тот парадокс, что это уточнение базируется теоретически на фундаментальном критерии, предложенном самим А.Р. Регелем.

В последней части настоящего раздела представляется необходимым сделать некоторые комментарии относительно специфики свойств жидких полупроводников. Прежде всего еще раз подчеркнем, что жидкие полупроводники не имеют запрещенной зоны в том ее определении, которое принято для кристаллических полупроводников. Вместо запрещенной зоны жидкие полупроводники имеют зону локализованных состояний, и в этом смысле термин «жидкие полупроводники» не является полностью корректным. Чтобы быть более точными, мы вводим для описания межзонной активации понятие «зазора по подвижности». Вместо понятия «край зоны» мы пользуемся понятием «край подвижности», и это не формальность. Экспериментальные данные убедительно свидетельствуют, что электронный транспорт выше края подвижности существенно отличается от электронного транспорта вблизи края зоны кристаллического полупроводника. На настоящем этапе исследований можно уверенно утверждать, что электронная подвижность в области краев зон остается малой, недостаточной для того чтобы обеспечить формирование лоренцовых орбит для электронов в магнитном поле даже в самом «слабом отражении» этого эффекта, типичного для кристаллических полупроводников. Этот важнейший экспериментальный факт свидетельствует о том, что электронная подвижность в жидких полупроводниках не превышает $0.5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Наблюдаемый эффект Холла носит нестандартную для материалов с трансляционной симметрией природу и связан с $3 \div 4$ удельными электронными перебросами с ломаной траекторией. Дырочная проводимость по крайней мере в «холловском требовании — положительного знака эффекта» отсутствует. Часто наблюдаемый положительный знак термоэдс не может быть рассмотрен однозначно как доказательство дырочной проводимости в жидких полупроводниках, так как положительная термоэдс наблюдается и в расплавах с псевдощелью и формально может быть объяснена в рамках соотношений Кубо–Гринвуда для термоэдс

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3 e} \left[\frac{d \ln N(E)}{dE} \right]$$

как следствие спадающей функции плотности состояний $N(E)$ в области края валентной зоны, если уровень Ферми расположен в этой области. Смещение E_F может быть осуществлено, например, путем отклонения состава бинарного сплава от стехиометрического для химического соединения. Подобное объяснение положительного знака термоэдс в принципе верно и для жидких полупроводников. Таким образом, жидкие полупроводники являются существенно специфическим классом структурно-неупорядоченных систем и не являются полупроводниками в самом строгом определении этого класса веществ. Тем не менее с точки зрения наших самых общих представлений о физике твердых тел определение жидких полупроводников, все же именно как «полу-

проводников», наиболее верно, и в этом смысле выводы А.Р. Регеля находятся вне каких-либо сомнений.

В заключение хотелось бы подчеркнуть следующее. Работы А.Р. Регеля затронули самые фундаментальные вопросы современной физики и в значительной мере явились очевидным стимулом в дальнейшем разворачивании принципиальных исследований в области теории. И в этом плане мы должны отдать самое благодарное должное этому скромному человеку и талантливому ученому.

Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе. В кн.: *Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции* (М.; Л., Изд. АН СССР, 1947) ч. 1, с. 305.
- [2] А.Ф. Иоффе. Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 477 (1951); Изб. тр. (Л., Наука, 1975), ч. II, с. 375.
- [3] А.И. Блум, Н.П. Мокровский, А.Р. Регель. Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 139 (1952).
- [4] А.Р. Регель. В кн.: *Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии* (Киев, Наукова думка, 1954) с. 177.
- [5] А.Р. Регель. *Автореферат докт. диссерт.* (Л., ЛГУ, 1957).
- [6] A.F. Ioffe, A.R. Regel. *Progress in Semiconductors* (London, Heywood and Company LTD., 1960).
- [7] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников* (М., Л., Изд. АН СССР, 1963).
- [8] Б.Т. Коломиец, Н.А. Горюнова. *ЖТФ*, **25**, 984 (1955).
- [9] Н. Мотт, Э. Левис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) с. 27.
- [10] *Localization and Metal-Insulator Transitions*, ed. by Н. Fritzsche and D. Adler (N.Y., Plenum Press., 1975).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Мир, 1979).
- [12] Н. Мотт. *Переходы металл-изолятор* (М., Наука, 1979).
- [13] М.В. Садовский. *УФН*, **133**, 226 (1981).
- [14] D.J. Thouless. *Phil. Mag.*, **32**, 000 (1975).
- [15] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [16] В.М. Глазов, А.Р. Регель. *Физические свойства электронных расплавов* (М., Наука, 1980).
- [17] А.А. Андреев, А.Р. Регель. *ФТП*, **1**, 1832 (1967).
- [18] А.А. Андреев, М. Мамадалиев, А.Р. Регель. *ФТП*, **14**, 2382 (1972).
- [19] A.A. Andreev, M. Mamadaliyev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8-10**, 287 (1972).
- [20] А.А. Андреев, Т. Тургунов. *ФТТ*, **15**, 1645 (1973).
- [21] А.А. Андреев, Т. Тургунов. *ФТТ*, **15**, 2531 (1973).
- [22] А.А. Андреев, Т. Тургунов, В.А. Алексеев. *ФТТ*, **16**, 3660 (1974).
- [23] А.А. Андреев. В кн.: *Структура и свойства некристаллических полупроводников*, под ред. Б.Т. Коломийца (Л., Наука, 1976) с. 340.
- [24] А.А. Андреев, Б.Т. Мелех, Т. Тургунов. *ФТТ*, **18**, 244 (1976).
- [25] A.A. Andreev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **35-36**, 1307 (1980).
- [26] В.А. Алексеев, А.А. Андреев, Б.Т. Мелех, Т. Тургунов, Ю.Ф. Рыжков, В.Г. Овчаренко. *ФТП*, **9**, 139 (1975).
- [27] В.А. Алексеев, В.Г. Овчаренко, Ю.Ф. Рыжков, М.В. Садовский. *Письма ЖЭТФ*, **24**, 214 (1976).
- [28] A.R. Regel, I.A. Smirnov, E.V. Shadrachev. *Phiz. St. Sol.* (a), **5**, 13 (1971).
- [29] Б.И. Казанджан. *ФТП*, **2**, 400 (1968).
- [30] Б.И. Казанджан, Л.А. Разумейченко, А.А. Пуриков. *ФТП*, **8**, 343 (1974).
- [31] М. Катлер. *Жидкие полупроводники* (М., Мир, 1980).

- [32] В.А. Алексеев, А.А. Андреев, М.В. Садовский. УФН, **132**, 47 (1980).
[33] N.K. Hindley. J. Non-Cryst. Sol., **5**, 17 (1970).
[34] L. Friedman. J. Non-Cryst. Sol., **6**, 329 (1971).
[35] N.F. Mott. Adv. Phys., **16**, 49 (1967).
[36] J.M. Ziman. Adv. Phys., **16**, 551 (1967).
[37] N.F. Mott. Phil. Mag., **26**, 1015 (1972).
[38] P.W. Anderson. Phys. Rev., **109**, 1492 (1958).
[39] A.A. Andreev. Proc. 5th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. (Garmish-Partenkirchen, 1973) p. 343.

Редактор Л.В. Шаронова

Basic scientific works of A.R. Regel on liquid semiconductors and modern state of the problem

A.A. Andreev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
