

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ Bi_2Se_3 В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Глазов В. М., Фараджов А. И.

Проведены исследования коэффициента Холла R_H , электропроводности σ , термоэдс S и магнитной восприимчивости χ соединения Bi_2Se_3 в широком интервале температур в твердом и жидким состояниях.

Полученные результаты интерпретированы на основе теории Мотта. В рамках этой модели выведены соотношения, связывающие σ , S и χ расплавов в области диффузионного переноса. Показано, что при слабом рассеянии полученные соотношения для указанных свойств переходят к формулам, описывающим металлические расплавы, и подтверждаются экспериментальными данными, полученными в настоящей работе для расплава соединения Bi_2Se_3 .

В последние годы нарастает темп исследований механизма переноса заряда в электронных расплавах. Несмотря на относительно большой объем накопленного материала [1-3] и ряд теоретических исследований [4], интерпретация сложных явлений в расплавах остается далеко не ясной.

По богатству физических явлений расплавы не уступают кристаллическим твердым телам, а их практическое значение возрастает с каждым годом. Среди расплавов встречаются как достаточно хорошие металлы, так и типичные полупроводники и изоляторы [1, 2]. Эти свойства, как обычно, определяются в основном структурой энергетического спектра электронов.

В настоящей работе описываются экспериментальные результаты исследования коэффициента Холла R_H , электропроводности σ , термоэдс S и магнитной восприимчивости χ соединения Bi_2Se_3 в широком интервале температур как в твердом, так и в жидком состояниях. Исследование этих свойств позволяет получить полезную информацию о характере межатомной связи и особенностях энергетического спектра электронов как в твердом, так и в жидком состояниях. На основе модели Мотта [4] о характере плотности электронных состояний $N(E)$ в области диффузионного переноса получены выражения для электропроводности, термоэдс и магнитной восприимчивости в расплаве Bi_2Se_3 .

Примененная нами методика измерения коэффициента Холла является модификацией компенсационного метода переменного тока и переменного магнитного поля [5, 6]. При оценке ошибки измерения $R_H(T)$ мы учитывали точность измерения температуры, холловского напряжения, силы электрического тока, напряженности магнитного поля и толщины щели измерительной ячейки. Для исследования коэффициента Холла, электропроводности и термоэдс в соединении Bi_2Se_3 в твердом и жидком состояниях нами применялись специальные алундовые ячейки, изготовленные методом прецизионного керамического литья [6]; $\sigma(T)$ в соединении Bi_2Se_3 измерялось одновременно с $R_H(T)$ четырехзондовым методом. Погрешность измерения $R_H(T)$ составляла 6, а $\sigma(T) - 2.5\%$. Для исследования $S(T)$ использовалась специальная алундовая ячейка, изготовленная по методике [7] и имеющая длину рабочего канала 90 мм, что обеспечивало стабильный перепад температур 10–12 град между горячим и холодным концами образца. Значение термоэдс в цепи каждой

термопары определялось по методике [1] при помощи цифрового мультиметра В7-21 с погрешностью 2.5 %.

Для экспериментального исследования магнитной восприимчивости мы применяли новую прецизионную методику измерения [8], которая позволяет исследовать $\chi(T)$ различных веществ в твердом и жидкок состояниях как относительными методами Фарадея и Гуи, так и абсолютным методом в широком интервале температур (от комнатной до 2000 К). При этом погрешность измерения относительными методами составляет 3.5, а абсолютным — 6 %.

Измерения проводились относительным методом Фарадея. Эталоном при проведении исследований служил висмут.

В качестве исходных материалов при изготовлении образцов для исследования электрофизических и магнитных свойств соединения Bi_2Se_3 мы использовали висмут марки В-000 с содержанием примесей менее $3 \cdot 10^{-4} \%$ и селен марки ЧДА чистотой порядка 99.92 %. Синтез соединения осуществлялся

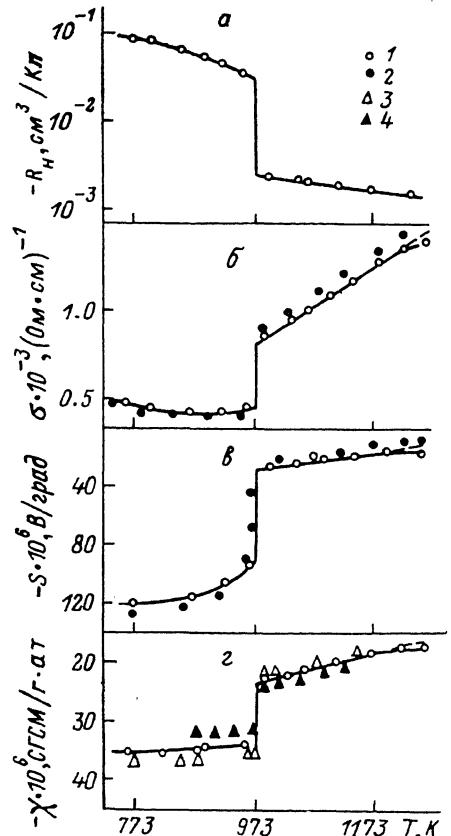


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла (а), электропроводности (б), термоэдс (в) и магнитной восприимчивости (г) соединения Bi_2Se_3 в твердом и жидкок состояниях.

Данные работы: 1 — наши, 2 — [2], 3 — [10], 4 — [9].

в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах при температурах, на 80—100 град превышающих соответствующую температуру плавления, в течение 3—4 ч при периодическом перемешивании расплава путем встряхивания ампулы. После синтеза образцы охлаждались вместе с печью со скоростью 30—40 град/ч. Контроль качества полученных соединений осуществлялся методом металлографического анализа.

На рис. 1 приведена температурная зависимость коэффициента Холла, электропроводности, термоэдс и магнитной восприимчивости соединения Bi_2Se_3 в твердом и жидкок состояниях. Здесь же нанесены результаты ранее выполненных работ [2, 9, 10]. Видно, что полученные нами данные хорошо соглашаются с имеющимися литературными.

Из анализа температурной зависимости R_H в соединении Bi_2Se_3 следует, что в твердом состоянии R_H отрицательна и монотонно уменьшается (по абсолютной величине) по мере приближения к температуре плавления. При плавлении происходит скачкообразное уменьшение $|R_H|$ в пределах 1 порядка.

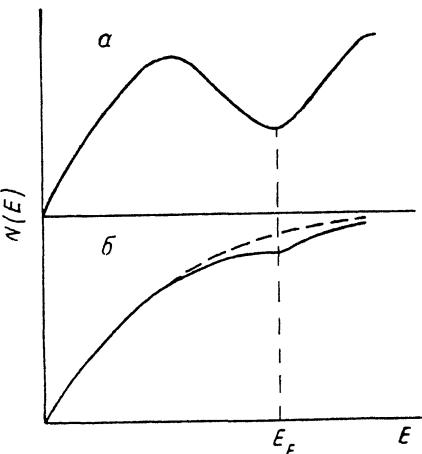


Рис. 2. Схематическая зависимость плотности электронных состояний от энергии по [4, 11].

а — для расплавов с абсолютными значениями электропроводности в интервале $3 \cdot 10^2 \leq \sigma \leq 3 \cdot 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$, б — для расплавов, имеющих $\sigma > (3+5) \cdot 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$.

(рис. 1, а), а при дальнейшем нагревании расплава постоянная Холла уменьшается, оставаясь отрицательной во всем исследованном интервале температур.

Электропроводность σ (рис. 1, б) в твердом состоянии вначале уменьшается с ростом температуры, а примерно за 50 град до точки плавления наблюдается небольшое ее увеличение с повышением температуры. При плавлении наблюдается скачкообразное увеличение σ , а после плавления с ростом температуры σ интенсивно и практически линейно увеличивается.

Данные исследований термоэдс соединения Bi_2Se_3 приведены на рис. 1, в, из которого видно, что в твердом состоянии S отрицательна, и с ростом температуры наблюдается ее падение. При плавлении происходит скачкообразное уменьшение $|S|$, а после плавления она плавно уменьшается, оставаясь отрицательной; $\chi(T)$ в соединении Bi_2Se_3 как в твердой, так и в жидкой фазах отрицательна (рис. 1, г). На рис. 1, г видно, что $|\chi|$ соединения Bi_2Se_3 в твердом состоянии уменьшается с ростом температуры. При плавлении наблюдается скачкообразное падение $|\chi|$, а при дальнейшем нагревании расплава она уменьшается, оставаясь отрицательной. Уменьшение $|\chi|$ с ростом температуры можно связать с увеличением параметра магнитного вклада в общую магнитную восприимчивость.

Таблица 1

Электронные свойства соединения Bi_2Se_3 при температуре плавления
в твердом и жидкоком состояниях

$R_H^T \cdot 10^2$, см ³ /Кл	$R_H^X \cdot 10^{-2}$, см ³ /Кл	$\sigma_T \cdot 10^{-3}$, (Ом·см) ⁻¹	$\sigma_X \cdot 10^{-3}$, (Ом · см) ⁻¹	$\frac{d\sigma}{dT}$, (Ом · см · град) ⁻¹	$S_T \cdot 10^6$, В/град
-3.2	-0.24	0.45	0.82	2.1	-90
$S_{\infty} \cdot 10^6$, В/град	$C\Gamma CM \cdot 10^6$, ГГСМ/г · ат	$\chi_{\infty} \cdot 10^6$, СГСМ/г · ат	$\frac{d\chi}{dT} \cdot 10^8$, СГСМ/г · ат · град	μ_H^T , см ² /В · с	μ_H^X , см ² /В · с
-28	-34.2	-23.5	2.0	14.4	1.9

Примечание. $\mu_H = R_H \sigma$ — холловская подвижность.

Экспериментально полученные значения электрофизических и магнитных свойств соединения Bi_2Se_3 при температуре плавления в твердом и жидкоком состояниях представлены в табл. 1.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют сделать заключение о полупроводниковой природе твердой фазы соединения Bi_2Se_3 [характерные для полупроводников абсолютные значения и изменения $\sigma(T)$, $R_H(T)$, $S(T)$ и $\chi(T)$]. Кроме того, можно отметить определенную корреляцию между $R_H(T)$, $\sigma(T)$, $S(T)$ и $\chi(T)$ в твердом и жидкоком состояниях.

Согласно [4, 11], в расплавах, имеющих значения электропроводности в интервале $3 \cdot 10^2 \leq \sigma \leq 3 \cdot 10^3$ (Ом·см)⁻¹, движение электронов осуществляется с сильным рассеянием (т. е. $k_F l \sim 1$, где k_F — волновой вектор, соответствующий энергии Ферми E_F , l — средняя длина свободного пробега) и в известной степени аналогично диффузионному движению частиц в газе. При этом из-за разупорядочения в атомной структуре вместо зазора запрещенных значений энергии имеет место лишь минимум в функции плотности электронных состояний от энергии (рис. 2, а). Глубина этого минимума может быть различной в зависимости от взаимодействия электронов с атомами неупорядоченной системы и определяется фактором Мотта $g = N(E_F)/N(E_F)_{\text{св}}$, где $N(E_F)$ — истинная плотность состояний на уровне Ферми, а $N(E_F)_{\text{св}}$ — плотность состояний свободного электронного газа. В условиях $k_F l \sim 1$ механизм электронного переноса в расплавах описывается движением электронов

по делокализованным состояниям, и $N(E)$ может значительно отличаться от $N(E)_{\text{св}}$, когда $l \sim a$, где a — среднее межатомное расстояние, при этом $g > 0.3$.

Согласно [4], электропроводность расплавов при условии $k_F l \sim 1$ описывается формулой Кубо—Гринвуда

$$\sigma = - \int \sigma_E \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad (1)$$

где $f(E)$ — функция распределения Ферми, а σ_E — электропроводность при $T=0$, она дается формулой

$$\sigma_E = \frac{2\pi e^2 h^3 \Omega}{m^2} [\langle |D_E|_{\text{cp}} \rangle]^2 [N(E)]^2,$$

где $D_E = \int_E \psi_E^* \frac{\partial \psi_E}{\partial x} d^3x$, ψ_E — волновая функция электрона с энергией E , а Ω —

объем, который нормирован ψ_E .

Индекс «ср» означает усреднение по всем состояниям с энергиями E и E' , причем $E=E'$. Отметим, что в расплавах любая расчетная величина, которую нужно сравнить с экспериментом, должна быть усреднена по всем конфигурациям атомов. Поэтому в расплавах необходимо ввести еще одно структурное усреднение и использовать $\langle |D_E|_{\text{cp}} \rangle$.

Термоэдс S в этом случае, согласно [4], выражается формулой

$$S = \frac{k}{e} \int \sigma_E \frac{E - E_F}{kT} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE. \quad (2)$$

Трудности расчета σ и S при помощи (1) и (2) в общем виде связаны с оценкой величины $\langle |D_F|_{\text{cp}} \rangle^2$ для неупорядоченной структуры. Можно принять $\langle |D_F|_{\text{cp}} \rangle^2 = \lambda E$ как разумное предположение, где величина λ зависит, вообще говоря, от температуры и не может быть определена без дальнейшей детализации модели (электронного спектра и структуры). Но этого фактически и не требуется. Ее можно оценить из эксперимента, например, вблизи точки плавления. Если $N(E)$ имеет вид, показанный на рис. 1, a , то можно предполагать, что ток в расплавах определяется в основном электронами с энергиями вблизи E_F . В литературе это приближение называется «металлическим» [4]. Тогда подынтегральное выражение (2) можно разложить в ряд Тейлора по малым параметрам $(E-E_F)/kT$, как это сделано в [12, 13] при вычислении таких интегралов. После несложных расчетов с учетом $\partial N(E_F)/\partial E \approx 0$ [так как $N(E)$ при E_F имеет минимум] находим

$$\sigma = \frac{2\pi e^2 h^3 \Omega \cdot E_F [N(E_F)]^2}{m^2} \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{3} \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} \right], \quad (3)$$

$$S = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{3} \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} \right]^{-1}, \quad (4)$$

Если пренебречь вкладом парамагнетизма Ван-Флека, который для жидкой фазы достаточно неопределенный, то суммарная магнитная восприимчивость электронного расплава, согласно [14], может быть представлена в виде

$$\chi = \chi_d + \alpha(m, r_s) \chi_p, \quad (5)$$

где χ_d складывается из диамагнитного вклада ионного остова и связанных электронов в атоме, χ_p — пауловский парамагнитный вклад свободных электронов, а $\alpha(m, r_s)$ — фактор, учитывающий электрон-электронное взаимодействие, который для свободных электронов равен $2/3$.

Если аналитический вид $N(E)$ не известен, то необходимо использовать полную формулу Паули для χ_p [15]. При учете $\partial N(E_F)/\partial E \approx 0$ имеем

$$\chi_p = 2\mu_B^2 N(E_F) \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{6} \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} \right]. \quad (6)$$

Используя соотношения (3)–(5), с учетом (6) можно получить взаимосвязь между σ , S и χ . Сопоставление с экспериментальными данными [2] показывает, что в области диффузионного переноса всегда $\frac{(\pi kT)^2}{3} \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} < 1$, тогда (с учетом $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$) получаем

$$S_C = -\frac{2\pi^3 h^3 k^2 e \Omega [N(E_F)]^2}{3m^2} T, \text{ или } S_C = -AT, \quad (7)$$

$$\chi = \chi_d + \frac{2\pi z(m, r_s) \mu_B^2}{e(2\pi h^3 \Omega E_F)^{1/2}} \sigma^{1/2}, \text{ или } \chi = \chi_d + B z^{1/2}, \quad (8)$$

$$\chi = \chi_d + \frac{2\pi z(m, r_s) \mu_B^2 k N(E_F)}{3eE_F} \left(\frac{T}{|S|}\right)^{1/2}, \text{ или } \chi = \chi_d + C \left(\frac{T}{|S|}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где A , B и C — коэффициенты.

Нетрудно убедиться, что формулы (3)–(5) с учетом (6) при слабом рассеянии, т. е. при $k_F l \gg 1$, переходят в формулы, описывающие металлическое состояние расплава. Действительно, согласно [4], для металлических расплавов $N(E)$ имеет вид, показанный на рис. 2, б. Как видно, при E_F $N(E)$ имеет «приближенную» точку перегиба. Это означает, что $\frac{\partial N(E_F)}{\partial E} \approx 0$,

$\frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} \geqslant 0$ и $\frac{(\pi kT)^2}{3} \frac{1}{N(E_F)} \frac{\partial^2 N(E_F)}{\partial E^2} \ll 1$. Тогда имеем

$$z = \frac{2\pi^2 h^3 \Omega E_F}{m^2} [N(E_F)]^2, \quad (10)$$

$$S = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3eF}, \quad (11)$$

$$\gamma = \gamma_d + 2z(m, r_s) \mu_B^2 N(E_F). \quad (12)$$

Формулы (11) и (12) совпадают с формулами для металлического состояния расплава [3, 4]. Можно связать λ со средней длиной свободного пробега электронов l . В работе [16] вычислено $\langle |D_E|_{cp} \rangle^2$ при $k_F l \gg 1$: $\langle |D|_{cp} \rangle^2 = 2\pi l/3\Omega$, тогда $\lambda = 2\pi l/3\Omega E_F$ и из (10) $\sigma = e^2 k_F^2 l / 3\pi^2 \hbar$, что совпадает с формулой Займана [17], где величина l связана со структурным фактором и псевдопотенциалом.

Полученные нами корреляционные зависимости (7)–(9) можно проиллюстрировать на основе приведенных выше результатов исследований физических свойств расплава Bi_2Se_3 (рис. 1). На рис. 3 показаны корреляционные зави-

Таблица 2
Оценка некоторых параметров соединения Bi_2Se_3 в жидкокристаллическом состоянии

$A \cdot 10^3$, А/см · град ²	$B \cdot 10^7$, СГСМ · $\times (\Omega \cdot \text{см})^{1/2} \cdot \text{ат}$	$C \cdot 10^9$, СГСМ · $B^{1/2}$ / г · ат · град	$\chi_d^I \cdot 10^6$, СГСМ/г · ат	$\chi_d^{II} \cdot 10^6$, СГСМ/г · ат	$\chi_p^I \cdot 10^6$, СГСМ/г · ат		
2.8	5.8	2.7	-39.7	39.2	16.2		
$\chi_p^{II} \cdot 10^6$, СГСМ/г · ат	ρ_{∞} , г/см ³	$\frac{d\rho_{\infty}}{dT} \cdot 10^4$, г/(см ³ · град)	$N(E_F) \cdot 10^{-21}$, (эВ · см ³) ⁻¹	$n \cdot 10^{-23}$, см ⁻³	ϵ	$\lambda\Omega \cdot 10^{-4}$, дин ⁻¹	E_F , эВ
16.7	6.97	9.6	5.5	1.8	0.5	2.4	0.6

Примечание. χ_d^I и χ_p^I получены из (8), а χ_d^{II} и χ_p^{II} — из (9). Значения χ_p^I , χ_p^{II} , ρ_{∞} взяты при $T_{\text{пл}}$.

смости между σ , S и χ для расплава Bi_2Se_3 в соответствии с соотношениями (7)–(9). Как видно, соотношения (7)–(9) достаточно хорошо выполняются. Наблюдаемые на рис. 3, а отклонения от линейной зависимости (7) после определенного перегрева связаны, по-видимому, с влиянием температурной зависимости λ . Однако можно полагать, что эта зависимость для расплава Bi_2Se_3 несущественна, так как корреляционная зависимость (8), в которую также входит λ , выполняется во всем диапазоне температур (рис. 3, б).

Используя экспериментальные результаты для расплава Bi_2Se_3 (рис. 1 и 3), можно оценить некоторые параметры расплавов, входящие в соотношения (3)–(5). Оценка этих параметров позволяет получить полезную информацию об особенностях энергетического спектра электронов в расплавах. При помощи соотношений (3), (4), (6), (7), (9) нами были оценены значения уровня Ферми, плотности электронных состояний фактора Мотта, а также диамагнитный и парамагнитный вклады в общую восприимчивость. При расчетах в соответствии с [3] мы полагали $\alpha(m, r_s)=1.5$. Отметим, что в формулах (6), (8), (9) значение χ дается в безразмерных единицах, т. е. используется объемная магнитная восприимчивость. Для перехода от атомной восприимчивости к объемной следует использовать следующие соотношения:

$$\chi_{\text{ат}} = \frac{\rho_{\text{ж}}}{A'} \chi, \quad \frac{d\chi_{\text{ат}}}{dT} = \frac{\rho_{\text{ж}}}{A'} \left(\frac{\gamma}{\rho_{\text{ж}}} \frac{d\rho_{\text{ж}}}{dT} + \frac{d\gamma}{dT} \right),$$

где χ — атомарная магнитная восприимчивость, A' — средняя атомная масса, которая для Bi_2Se_3 равна 131, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность расплава. Значения $\rho_{\text{ж}}$ и $d\rho_{\text{ж}}/dT$

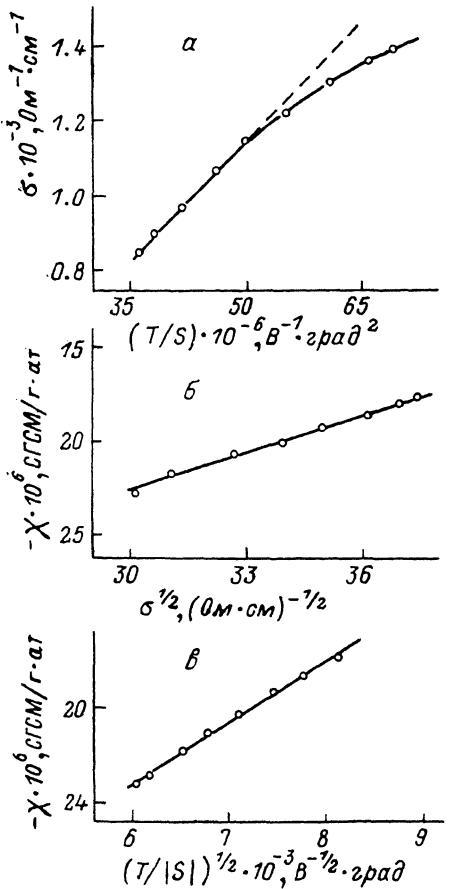


Рис. 3. Корреляционные зависимости между электропроводностью, термоэдс и магнитной восприимчивостью расплава Bi_2Se_3 .

Корреляция: а — (7), б — (8), г — (9).

взяты из [2]. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Можно отметить хорошее согласие значений γ_d , оцененных при помощи соотношений (8) и (9) соответственно.

На основе полученных результатов можно интерпретировать коэффициент Холла и холловскую подвижность. Коэффициент Холла в области диффузионного переноса исследован Фридманом [18]. Согласно [18], коэффициент Холла всегда должен быть отрицателен независимо от того, являются ли носителями электроны или дырки. Этот результат получен при использовании трехузельного приближения модели Андерсона, в которой случайный потенциал введен, например, в структуру с плотной упаковкой. В простой кубической решетке следует использовать все четыре узла по краям квадрата, и в этом случае ожидается положительный эффект для дырок. Для реальной ситуации, а именно для узлов со случайным расположением в пространстве, трехузельная модель, по-видимому, соответствует действительности. Фридман получил выражения для R_H^* : $R_H^*=0.7/neg$, где n — концентрация электронов в предположении, что все валентные электроны в расплаве свободны, а для холловской подвижности $\mu_H^*=0.1ea^2g/\hbar$.

При $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см [2] получим $R_H^* \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см³/Кл, $\mu_H^* \approx 0.1$ см²/В·с.

Сопоставление этих значений с экспериментальными данными (табл. 1) показывает, что в случае расплава Bi_2Se_3 имеют место достаточные расхождения с формулами Фридмана. Для выяснения причин расхождений необходимы дальнейшие исследования.

Л и т е р а т у р а

- [1] Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., 1967. 244 с.
- [2] Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М., 1980. 296 с.
- [3] Катлер М. Жидкие полупроводники. М., 1980. 256 с.
- [4] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 1. М., 1982. 368 с.
- [5] Жузе В. П., Николаев С. Н. — ЖТФ, 1953, т. 23, в. 5, с. 913—923.
- [6] Казанджан Б. И., Матвеев В. М., Селин Ю. И. — Зав. лаб., 1979, т. 45, в. 5, с. 433—435.
- [7] Селин Ю. И. — Автореф. канд. дис. М., 1974.
- [8] Глазов В. М., Колцов В. Б., Мамедов С. М. — Зав. лаб., 1986, т. 52, в. 5, с. 28—35.
- [9] Кутвицкий В. А. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. I. Новосибирск, 1977. 282 с.
- [10] Uemura O., Satow T. — Phys. St. Sol. (b), 1977, v. 84, N 1, p. 353—360.
- [11] Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R. — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 1065—1072.
- [12] Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М., 1938. 316 с.
- [13] Цидильковский И. М., Матвеев Г. А., Лончаков А. Т. — ФТП, 1986, т. 20, в. 3, с. 515—524.
- [14] Tatsuya O., Fujio K., Satoru O. — J. Phys. Soc. Japan, 1983, v. 52, N 10, p. 3526—3535.
- [15] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.
- [16] Thouless D. J. — Phil. Mag., 1975, v. 32, p. 877—885.
- [17] Ziman J. M. — Phil. Mag., 1961, v. 6, p. 1013—1025.
- [18] Friedman L. — J. Non-Cryst. Sol., 1971, v. 6, N 4, p. 329—345.

Московский институт
электронной техники

Получена 25.02.1988
Принята к печати 11.04.1988