

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ Sb_2Se_3 В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ—РАСПЛАВ (ВКЛЮЧАЯ ЖИДКУЮ ФАЗУ)

Глазов В. М., Фараджов А. И.

Проведены экспериментальные исследования электропроводности, термоэдс и магнитной восприимчивости соединения Sb_2Se_3 в широком интервале температур, в твердом и жидком состояниях. Выявлены две энергии активации проводимости с $\Delta E_{\sigma_1} \approx 1.1$ эВ и $\Delta E_{\sigma_2} \approx 0.8$ эВ в жидком Sb_2Se_3 . Экспериментальные результаты могут быть интерпретированы в рамках модели Мотта. Сделаны выводы о полупроводниковом характере жидкого Sb_2Se_3 . Прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям является ответственным за аномалии в электронных свойствах, не интерпретируемых в рамках зонной модели.

Сурьма и висмут имеют одинаковое число электронов во внешней электронной оболочке и в химическом отношении достаточно близки. Несмотря на то что при взаимодействии этих элементов с селеном образуются соединения одинакового стехиометрического состава Sb_2Se_3 и Bi_2Se_3 , электронные свойства их расплавов значительно отличаются друг от друга [1, 2]. Экспериментальные исследования электронных свойств этих соединений в жидкой фазе показывают, что их электропроводность различается почти на 3 порядка [для Bi_2Se_3 $\sigma_{ж} \sim 10^3$ (Ом·см) $^{-1}$, а для Sb_2Se_3 $\sigma_{ж} \sim 2$ (Ом·см) $^{-1}$], тогда как коэффициент Холла R_H^{\pm} в расплаве имеет одинаковый порядок для каждого соединения: $R_H^{\pm} \sim 10^{-3}$ см 3 /Кл. Значение термоэдс $S_{ж}$ в расплаве Sb_2Se_3 близко к нулю и практически не зависит от температуры, а для Bi_2Se_3 $S_{ж} \approx -28 \cdot 10^{-6}$ В/К и с ростом температуры уменьшается по абсолютной величине. Следует отметить, что, несмотря на эти различия в электронных свойствах, оба расплава имеют положительный температурный коэффициент электропроводности. Различия в электронных свойствах расплавов рассматриваемых соединений можно объяснить в основном различиями в структуре соответствующих энергетических спектров электронов.

В настоящей работе описываются экспериментальные результаты детального исследования электропроводности, термоэдс и магнитной восприимчивости соединения Sb_2Se_3 в широком интервале температур, в области фазового перехода кристалл—расплав как в твердом, так и в жидком состояниях. Исследование этих свойств позволяет получить полезную информацию о характере межатомной связи в жидкой фазе и особенностях энергетического спектра электронов в твердом и в жидком состояниях.

Для экспериментального исследования магнитной восприимчивости мы применили новую прецизионную методику измерения [3], которая позволила исследовать $\chi(T)$ различных веществ в твердом и жидком состояниях как относительными методами Фарадея и Гуи, так и абсолютным методом в широком интервале температур (от комнатной до 2000 К). При этом погрешность измерений относительным методом составляла 3.5, а абсолютным — 6 %. Измерения проводили относительным методом Фарадея. Эталоном служил германий.

При калибровке установки измеряли восприимчивость при комнатной температуре образцов германия, для которых удельная восприимчивость при

290 К составляла $(1.05 \pm 0.01) \cdot 10^{-7}$ ГГСМ, что хорошо согласуется с данными многих авторов. Путем контрольных измерений при максимальных напряжениях поля было установлено, что восприимчивость исследованных образцов не зависит от напряженности магнитного поля.

Электропроводность соединения Sb_2Se_3 при высоких температурах, включая жидкую фазу, измеряли четырехзондовым методом. Для исследования электропроводности и термоэдс применяли специальные алундовые ячейки, изготовленные методом прецизионного [керамического литья [4]. Погрешность измерения σ составляла 2.5%. При исследовании S использовали алундовую ячейку, имеющую длину рабочего канала 90 мм, что обеспечивало стабильный

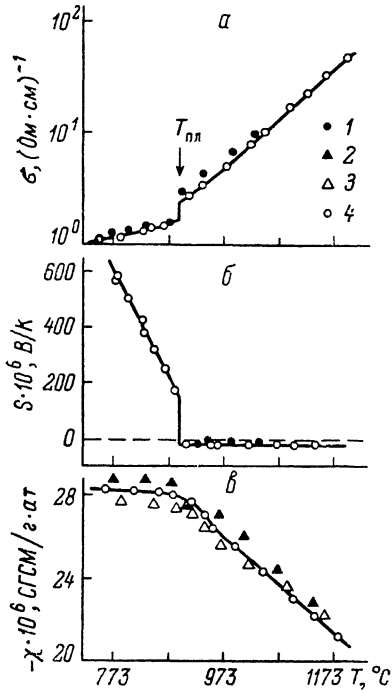


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ (а), термоэдс S (б) и магнитной восприимчивости χ (в) соединения Sb_2Se_3 в твердом и жидком состояниях. Данные работ: 1 — [2, 7], 2 — [6], 3 — [4], 4 — настоящей работы.

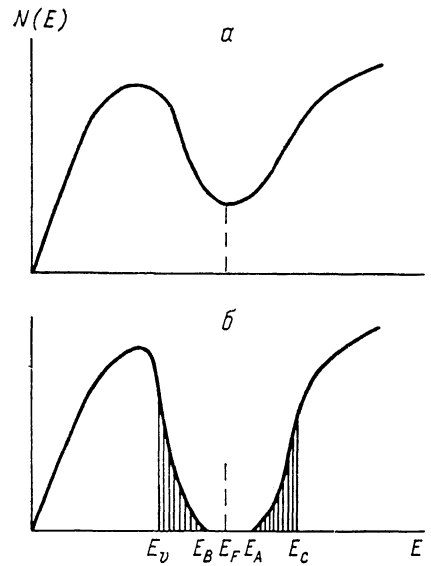


Рис. 2. Схематическая зависимость плотности электронных состояний от энергии $N(E)$ по [9].

а — для расплавов со значениями электропроводности $3 \cdot 10^2 < \sigma < 3 \cdot 10^8$ (Ом·см) $^{-1}$; б — для расплавов, имеющих $\sigma < 3 \cdot 10^2$ (Ом·см) $^{-1}$. Штриховкой показаны локализованные состояния.

перепад температур (10—12 К) между горячим и холодным концами образца. Значение термоэдс в цепи каждой из термопар определяли по методике [5] при помощи цифрового микровольтметра В7-21 с погрешностью 2.5%.

В качестве исходных материалов при изготовлении образцов для исследования электронных свойств соединения Sb_2Se_3 использовали сурьму марки СУ «экстра» чистотой порядка 10^{-5} % и селен марки ЧДА чистотой порядка 99.92%. Синтез осуществляли в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах при температурах, на 80—100 °С больших температуры плавления соединения, в течение 3—4 ч при периодическом перемешивании расплава путем встряхивания ампулы. После синтеза производили охлаждение вместе с печью со скоростью 30—40 К/ч. Контроль качества полученных образцов осуществляли методом металлографического анализа. Полученные описанным методом образцы были однофазными.

На рис. 1 представлены температурные зависимости σ , S и χ соединения Sb_2Se_3 в твердом и жидком состояниях. Как видно, наши данные хорошо согласуются с данными предшествующих работ [2, 6—8].

В твердом состоянии электропроводность σ соединения Sb_2Se_3 (рис. 1, а) медленно возрастает с ростом температуры, при плавлении наблюдается скачко-

образное увеличение σ , а после плавления с повышением температуры σ сначала слабо, а затем заметно интенсивнее увеличивается. Данные исследований S соединения Sb_2Se_3 приведены на рис. 1, б. Видно, что в твердом состоянии S положительна и быстро уменьшается с ростом температуры, при плавлении происходит скачкообразное падение S практически до нуля, а при последующем нагревании расплава она не изменяется. Магнитная восприимчивость как в твердой, так и в жидкой фазах отрицательна (рис. 1, в) и в твердой фазе слабо уменьшается с ростом температуры. При плавлении не наблюдается скачкообразного уменьшения $|\chi|$, а с увеличением температуры в жидкой фазе она сначала медленно, а затем быстрее уменьшается, оставаясь отрицательной.

Экспериментально полученные значения электронных свойств соединения Sb_2Se_3 при температуре плавления в твердом и жидком состояниях представлены в таблице.

Электронные свойства соединения Sb_2Se_3 при температуре плавления в твердом и жидком состояниях

$(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$S_T \cdot 10^6, \text{ В/К}$	$S_N \cdot 10^6, \text{ В/К}$	$\chi_T \cdot 10^6, \text{ ГСМ/г} \cdot \text{ат}$	$\chi_N \cdot 10^6, \text{ ГСМ/г} \cdot \text{ат}$	$R_H^T, \text{ см}^2/\text{Кл}$	$R_H^N \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{Кл}$	$\mu_H^T, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\mu_H^N, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
1.6	2.4	150	-3	-28	-26	-0.1	-1.47	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-2}$

Примечание. Значения R_H^T и R_H^N взяты из работы [2].

Полученные экспериментальные результаты могут быть интерпретированы на основе теории Мотта [9]. Согласно [9], в расплавах, имеющих значения электропроводности $\sigma < 3 \cdot 10^2 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, 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 электронов. Из-за разупорядочения в атомной структуре расплава взамен энергетического зазора запрещенных значений имеет место 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 величиной фактора 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 пределе $N(E_F)$ стремится к нулевому значению, и в этом случае мы имеем жидкий полупроводник, в значительной степени подобный кристаллическому. Вследствие разупорядоченности в атомной структуре имеет место размытие зонных краев и электронные состояния в «хвостах» зон (как валентной, так и проводимости) становятся локализованными (рис. 2, б). При этом теория предсказывает наличие резкой границы (значения E_v и E_c), разделяющей состояния с зонным механизмом движения и локализованные состояния, движение носителей по которым может происходить путем прыжков по локализованным состояниям с энергией вблизи E_A или E_B (рис. 2, б). Максимальная подвижность при прыжковом механизме порядка $10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Следовательно, при критических значениях энергии E_v и E_c имеет место резкое изменение подвижности. Энергетический зазор между E_v и E_c определяет энергию активации для зонного механизма движения. Этот зазор получил в литературе название «зазор для подвижности». Именно с этим зазором и следует связывать энергию активации для собственной проводимости в жидком полупроводнике. Носители, активированные через «зазор для подвижности» и движущиеся по делокализованным состояниям, определяют зонную компоненту электропроводности. Носители, движущиеся прыжками по локализованным состояниям, обуславливают прыжковую компоненту электропроводности. Свойства жидкого полупроводника в значительной мере определяются соотношением этих компонент. Так, если энергия активации, т. е. $E_c - E_F$, относительно мала, то зонная компонента электропроводности преобладает, и жидкий полупроводник по характеру проводимости фактически не отличается от собственного кристаллического полупроводника. Если энергия активации относительно велика, то прыжковая компонента электропроводности

вносит основной вклад в проводимость. При таком механизме переноса подвижность также является термоактивированной.

Согласно [9], электропроводность расплавов при условии $kFl \sim 1$ описывается формулой Кубо—Гринвуда

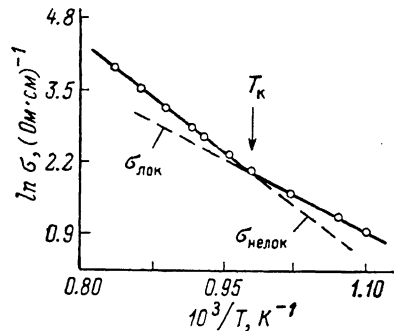
$$\sigma = - \int \sigma_E \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad (1)$$

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

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

где $D_E = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial \psi_E}{\partial x} d^3x$, ψ_E — волновая функция электрона с энергией E , а Ω — объем, на который нормирована ψ_E . Индекс «ср» означает усреднение на изоэнергетической поверхности $E=E'$. 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 $\langle |D_E|_{\text{ср}} \rangle$.

Рис. 3. Зависимость $\ln \sigma \sim f(1/T)$ для расплава Sb_2Se_3 в жидкой фазе.



Термоэдс S , согласно [9], в этом случае 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 $\langle |D_E|_{\text{ср}} \rangle$ для неупорядоченной структуры. В работах [10, 11] величина $\langle |D_E|_{\text{ср}} \rangle$ рассчитана в предположении, что каждую пару атомов можно рассматривать как связь, а матричный элемент D_E представляется как сумма матричных элементов δ_E для каждой пары атомов и при суммировании предполагается, что все δ_E имеют случайные знаки. Тогда для σ и S получаются следующие выражения:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (3)$$

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_c - E_F}{kT} + A\right), \quad (4)$$

где $\sigma_{\min} = 0.026 e^2/\hbar a$ — минимальная металлическая проводимость, т. е. σ_E при $E=E_c$; $E_c - E_F$ — энергия, необходимая для возбуждения электрона в области края подвижности; a — среднее межатомное расстояние; A — постоянная. Теория предсказывает $A=1$. Если взять $a=3 \text{ \AA}$, то $\sigma_{\min} \sim 200 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

На рис. 3 приведена зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для расплава Sb_2Se_3 . Видно, что при $T_x \approx 970$ К наблюдается изменение наклона прямой линии, которое связано с изменением энергии активации носителей заряда. На основе модели Мотта этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. При плавлении соединения Sb_2Se_3 происходит разупорядочение атомной структуры, и зависимость плотности электронных состояний от энергии имеет вид, показанный на рис. 2, б, причем заштрихованные участки на рис. 2, б соответствуют локализованным состояниям. Экспериментальное значение энергии активации носителей заряда при $T > T_x$ определяется величиной $\Delta E_c \approx 1.1$ эВ. При таком значении полуширины псевдозапрещенной зоны элек-

троны в Sb_2Se_3 после плавления не могут возбуждаться в область края подвижности, т. е. выше E_c (рис. 2, б). Тогда появляется возможность переноса заряда путем прыжков по локализованным состояниям вблизи E_A .

Согласно [9], для прыжковой проводимости можно записать

$$\sigma_{\text{пр}} = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W}{kT}\right), \quad (5)$$

где W — энергия активации прыжка. На основе зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ при $T < T_k$ получаем $(E_A - E_F + W) \approx 0.8$ эВ. Тогда для ширины локализованных состояний у краев зон имеем $(E_c - E_A) \sim 0.3$ эВ, если считать, что $W \ll (E_A - E_F)$ [9]. Это значение хорошо согласуется со значениями ширины локализованных состояний у краев зон для некристаллических полупроводниковых материалов [9].

При возрастании температуры прыжковая проводимость будет осуществляться по все более и более высоким состояниям до определенного предела. Однако если предположить, что в области энергий, близких к E_c , имеется скачок подвижности, то ток вблизи E_c никогда не будет переноситься по локализованным состояниям. Скорее всего при некоторой критической температуре T_k или, точнее, в некотором температурном интервале будет иметь место переход к проводимости за счет носителей в нелокализованных состояниях, который и наблюдается (рис. 3) при экспериментальном исследовании расплава Sb_2Se_3 .

Используя соотношения (3) и (5), можно было бы определить σ_{\min} и σ_1 и сравнить σ_{\min} с теоретически полученным значением [9], так как экстраполяция $\lg \sigma$ к оси ординат при $1/T=0$ дает значения σ_{\min} и σ_1 . Можно ожидать, что σ_1 на несколько порядков меньше, чем σ_{\min} , в частности, из-за меньшей эффективной плотности состояний вблизи E_A по сравнению с E_c , а также из-за меньшей подвижности. При этом существенно отметить, что наклон прямой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ и точку ее пересечения с осью ординат при $1/T=0$ влияет любая зависимость величин $E_c - E_F$ и $E_A - E_F$ от температуры. Действительно, если в ограниченном интервале температур полагать

$$E_c - E_F = E(T_{\text{пл}}) - \gamma(T - T_{\text{пл}}),$$

где $E(T_{\text{пл}})$ — энергия активации в точке плавления, то в формулах (3) и (5) появится предэкспоненциальный множитель $\exp(\gamma/k)$. Значение γ обычно лежит в интервале $10^{-3} - 10^{-4}$ эВ/К [9], и $\exp(\gamma/k)$ имеет очень большие значения. В связи с неопределенностью множителя $\exp(\gamma/k)$ мы не оценивали σ_{\min} и σ_1 .

Привлечение прыжкового механизма переноса носителей заряда по локализованным состояниям позволяет также объяснить поведение термоэдс в расплаве Sb_2Se_3 . Как отмечалось в работе [9], при прыжковом механизме переноса термоэдс имеет очень низкие значения из-за малой подвижности носителей заряда по локализованным состояниям. Если использовать значение коэффициента Холла $R_H^{\text{э}}$ в расплаве Sb_2Se_3 по данным работы [2], то для холловской подвижности в точке плавления получается $\mu_H^{\text{э}} \sim 10^{-2}$ см²/В·с, что значительно меньше, чем подвижность носителей заряда выше E_c . После перехода к зонному механизму переноса (при $T > T_k$), по-видимому, вклады электронов и дырок в общую термоэдс примерно равны, в результате чего S близко к нулю и не зависит от температуры.

Надо отметить, что в жидких полупроводниках такая возможность не предсказана теорией Мотта, так как при выводе формулы (4) предполагалось, что в жидких полупроводниках подвижность электронов существенно отличается от подвижности дырок, или наоборот. На основе экспериментально полученных значений термоэдс S в жидком Sb_2Se_3 можно заключить, что в жидких полупроводниках возможно отклонение от формулы (4) с $A=1$. Если предполагать, что формула (4) применима к жидким полупроводникам, то возможно, что $A \neq 1$. В жидком Sb_2Se_3 на основе экспериментальных данных получаем $A \approx -10$, т. е. A может иметь отрицательные значения.

Если в жидком Sb_2Se_3 электроны и дырки вносят примерно одинаковые вклады в общую термоэдс, то коэффициент Холла $R_H^{\text{э}}$ должен иметь малые значения, что подтверждается экспериментально [2].

В работе [2] исследованы также электронные свойства расплава Sb_2Se_3 с избытком Sb и Te и показано, что абсолютное значение электропроводности с легированием растет очень медленно. Только проявлением прыжковой проводимости можно объяснить этот факт, так как количество вводимых примесей эквивалентно увеличению концентрации носителей заряда до $> 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Это фактически означает резкое снижение подвижности носителей заряда и дает дополнительный аргумент в пользу локализации электронов в расплаве Sb_2Se_3 .

Если в расплаве Sb_2Se_3 перенос носителей заряда при $T > T_k$ осуществляется активацией носителей заряда, то парамагнитный вклад восприимчивости, обусловленный активацией электронов и дырок, также подчиняется этому закону [12]. Тогда из зависимости $\ln(\chi_p T^{-1/2})$ от $1/T$ можно определить энергию активации носителей заряда ΔE_χ и сравнить ее с ΔE_s , полученной из зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ при $T > T_k$. Полученная таким путем энергия активации оказалась равной $\Delta E_\chi \approx 0.9 \text{ эВ}$, что достаточно хорошо согласуется с $\Delta E_s \approx 1.1 \text{ эВ}$. Парамагнитный вклад мы определяли как $\chi_p \approx \chi_{\text{экс}} - \chi_d$ (где χ_d — диамагнитный вклад в общую магнитную восприимчивость), предполагая, что χ_d не зависит от температуры и для χ_d можно взять значение $\chi_{\text{экс}}$ при $T_{п.1}$, так как величина χ_p при $T_{п.1}$ ничтожно мала.

На основе вышеизложенного можно заключить, что привлечение модели Мотта к жидким полупроводникам позволило объяснить наблюдаемые особенности электронных свойств расплава Sb_2Se_3 .

Л и т е р а т у р а

- [1] Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М., 1980. 296 с.
- [2] Регель А. Р., Андреев А. А., Казанджан Б. И., Мамадалиев М. — ФТТ, 1971, т. 13, в. 9, с. 2702—2707.
- [3] Глазов В. М., Кольцов В. Б., Мамедов С. М. — Зав. лаб., 1986, т. 52, в. 5, с. 28—35.
- [4] Казанджан Б. И., Матвеев В. М., Селин Ю. И. — Зав. лаб., 1979, т. 45, в. 5, с. 433—435.
- [5] Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М., 1987. 244 с.
- [6] Кутвицкий В. А. — Автореф. канд. дис. Красноярск, 1971.
- [7] Андреев А. А. — Автореф. докт. дис. Л., 1973.
- [8] Uemura O., Satow T. — Phys. St. Sol. (b), 1977, v. 84, N 1, p. 353—360.
- [9] Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 1. М., 1982. 368 с.
- [10] Hindley N. K. — J. Non-Cryst. Sol., 1970, v. 5, N 1, p. 17—21.
- [11] Friedman L. — J. Non-Cryst. Sol., 1971, v. 6, N 2, p. 329—335.
- [12] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.

Московский институт электронной техники

Получена 7.04.1988
Принята к печати 2.06.1988