

УДК 621.315.592

## Электропроводность и термоэдс жидкого теллура с примесями переходных 3d-металлов

© В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук<sup>¶</sup>

Львовский национальный университет им. Ивана Франко (Физический факультет),  
79005 Львов, Украина

(Получена 4 марта 2004 г. Принята к печати 8 апреля 2004 г.)

Проведены измерения электропроводности и термоэдс в жидком теллуре с примесями переходных 3d-металлов в широком температурном интервале (от 1700 К до кристаллизации) под давлением аргона (до 25 МПа). Показано, что примеси Ti, V, Cr, Mn уменьшают электропроводность и незначительно увеличивают термоэдс, а примеси Fe, Co, Ni и Cu увеличивают электропроводность и незначительно уменьшают термоэдс. При уменьшении электропроводности в области выше 1200 К термоэдс остается практически постоянной. Полученные результаты интерпретируются в рамках модели s-d-гибридизации. Для описания рассеяния электронов в таких системах использована процедура Фриделя–Андерсона, базирующаяся на идеях о существовании виртуальных связанных состояний.

### 1. Введение

Жидкий теллур занимает промежуточное положение между полупроводниками и металлами, и поэтому понимание его свойств является важным в изучении свойств расплавов. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации последних десятилетий [1–8]. Работ, посвященных влиянию переходных элементов на электронные свойства расплавов, существенно меньше [9–13], и они ограничены температурной областью исследований до 1200 К. На этом этапе исследований интерпретация полученных результатов ограничивалась эффектом изменения плотности состояний на уровне Ферми при добавке переходных металлов к жидкому теллуре.

Для электронной структуры жидкого теллура было рассмотрено несколько моделей [14,15], которые были позже объединены в одну [16]. Авторы работы [16], используя структурные данные, полученные EXAFS-методом, произвели расчеты методом Монте-Карло и получили распределение по энергии плотности состояний электронов проводимости  $N(E)$  в жидком теллуре. Плотность состояний имеет небольшой минимум (псевдощель), а уровень Ферми смещен в сторону валентной зоны.

Так как значение электропроводности лежит в области диффузионного механизма переноса заряда, можно использовать формулы для электропроводности ( $\sigma_0$ ) и термоэдс ( $S_0$ ), предложенные Н.Ф. Моттом [17]:

$$\sigma_0 = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} L_0 [N_0(E_f)]^2, \quad (1)$$

$$S_0 = -\frac{\pi^2 k_b^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln \sigma_0}{dE_f} \right), \quad (2)$$

где  $N_0(E_f)$  — плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми  $E_f$ ,  $L_0$  — длина свободного

пробега электронов порядка межатомного расстояния,  $T$  — температура,  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $m$  — эффективная масса.

Для описания d-состояний примесных центров можно использовать процедуру, в основе которой лежит идея о виртуальных связанных состояниях [18]. Эта процедура разработана для описания магнитных свойств примесных атомов, однако она важна и для понимания процессов рассеяния электронов. Вместе с тем известно, что 3d-примеси в расплаве могут обладать и магнитным моментом. Тогда виртуальный уровень будет расщеплен, и мы получим двухуровневую систему с разными коэффициентами заполнения уровней [19].

Для упрощения изложения мы используем соотношение, полученное в [10] для изменения плотности состояний вблизи уровня Ферми при условии 5-кратного вырождения:

$$\Delta N(E_f) = \frac{5c}{\pi} N_0(E_f) \frac{dN_0(E)}{dE} \sin \frac{N_d \pi}{5} \equiv c \Delta \rho_s, \quad (3)$$

где  $c$  — концентрация 3d-элементов,  $N_d$  — плотность состояний d-элементов.

Эффект s-d-взаимодействия можно интерпретировать как изменение длины свободного пробега в формуле (1) для электропроводности. Длина свободного пробега запишется как

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{c}{V_f \tau_{sd}}, \quad (4)$$

где  $L_0$  — длина свободного пробега в чистом Те,  $V_f$  — скорость электронов на уровне Ферми,  $\tau_{sd}$  — время релаксации резонансного s-d-рассеяния. В работе [10] показано, что время релаксации резонансного рассеяния можно представить в виде

$$\frac{1}{\tau_{sd}} = \frac{20}{\pi \hbar N_0(E)} \sin^2 \frac{\pi N_d}{10}. \quad (5)$$

Тогда, с учетом (5), эффект резонансного рассеяния в уравнениях (1) и (2) должен приводить к уменьшению электропроводности и увеличению термоэдс.

<sup>¶</sup> E-mail: plevachuk@mail.lviv.ua  
Fax: +380(322) 631565

## 2. Особенности эксперимента

Объектами экспериментальных исследований были расплавы Te + Me (2 ат%) и Te + Me (4 ат%) (Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). С целью сохранения постоянного химического состава, а также предотвращения испарения летучих компонент все измерения проводились в условиях избыточного давления аргона (до 30 МПа). Использованы трехзонные двухрадиусные ячейки (радиусы разные, но соизмеримые), изготовленные из нитрида бора в виде вертикальных контейнеров с внутренней рабочей полостью. Необходимость использования таких ячеек обусловлена следующим. Используемые измерительные ячейки, как правило, представляют собой диэлектрические контейнеры из керамики, в которые впрессованы графитовые зонды. Керамика практически во всех случаях пористая. Поэтому расплав, находясь в контакте со стенкой контейнера, диффундирует в нее. Концентрация диффузанта максимальна на границе „расплав–стенка“ и экспоненциально уменьшается в глубь керамики. Таким образом, в теле ячейки образуется размытый проводящий слой, который в какой-то мере шунтирует исследуемый расплав и приводит к неконтролируемой ошибке в определении электропроводности.

Формирование проводящего слоя можно рассматривать как увеличение радиуса исследуемого образца на эффективную величину  $\Delta r$ . Под  $\Delta r$  нужно понимать толщину, которую имел бы дополнительный слой исследуемого образца, определяющий эффект шунтирования, аналогичный реальному. Таким образом, использованная конструкция позволяет аналитическим путем исключить погрешность, вызванную эффектом шунтирования. Подробно настоящая методика изложена в [20]. Следует отметить, что указанный эффект шунтирования становится существенным при длительных высокотемпературных исследованиях и при определенных условиях может вносить погрешность 40%. Термоэдс измерялась по стандартной методике при наличии вертикального градиента в 2–3 град/см. Ошибка измерения электропроводности не превышала 2%, а термоэдс — 5%.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальных исследований электропроводности и термоэдс теллура с примесями переходных 3d-металлов представлены на рис. 1–4. Для лучшего понимания полученных результатов они приведены в сравнении с результатами, полученными ранее для чистого Te [5]. Экспериментальные температурные зависимости электропроводности хорошо согласуются с результатами [9,21], которые получены в интервале от температуры плавления ( $T_m$ ) до 1200 К. Систематических исследований электропроводности при более высоких температурах, а также данных по термоэдс мы не обнаружили. Обращает на себя внимание тот

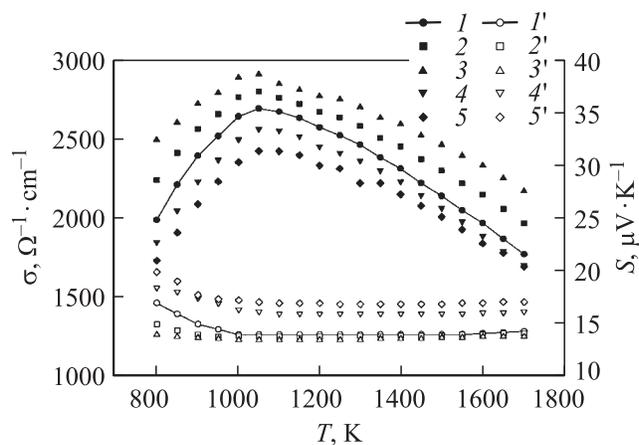


Рис. 1. Электропроводность  $\sigma$  (1–5) и термоэдс  $S$  (1'–5'): 1, 1' — чистый Te; 2, 2' — Te + Fe (2 ат%); 3, 3' — Te + Fe (4 ат%); 4, 4' — Te + Ti (2 ат%); 5, 5' — Te + Ti (4 ат%).

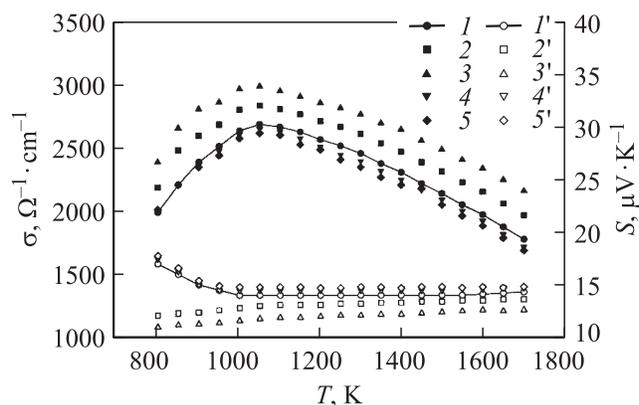


Рис. 2. Электропроводность  $\sigma$  (1–5) и термоэдс  $S$  (1'–5'): 1, 1' — чистый Te; 2, 2' — Te + Co (2 ат%); 3, 3' — Te + Co (4 ат%); 4, 4' — Te + V (2 ат%); 5, 5' — Te + V (4 ат%).

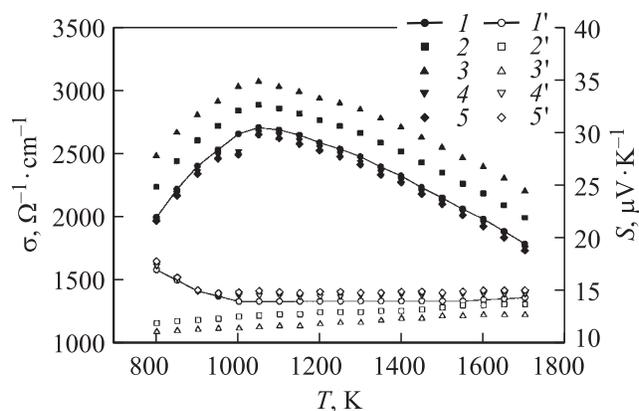
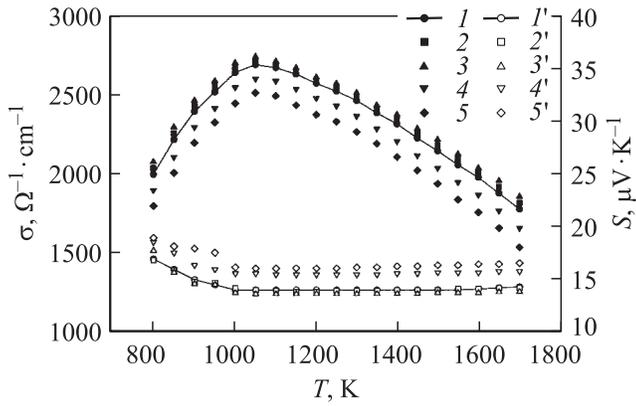
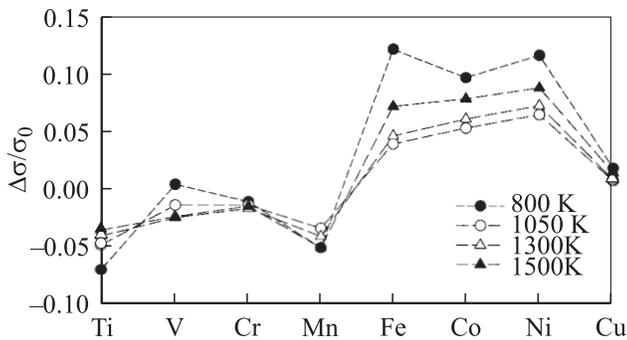


Рис. 3. Электропроводность  $\sigma$  (1–5) и термоэдс  $S$  (1'–5'): 1, 1' — чистый Te; 2, 2' — Te + Ni (2 ат%); 3, 3' — Te + Ni (4 ат%); 4, 4' — Te + Cr (2 ат%); 5, 5' — Te + Cr (4 ат%).



**Рис. 4.** Электропроводность  $\sigma$  (1–5) и термоэдс  $S$  (1'–5'): 1, 1' — чистый Te; 2, 2' — Te + Cu (2 ат%); 3, 3' — Te + Cu (4 ат%); 4, 4' — Te + Mn (2 ат%); 5, 5' — Te + Mn (4 ат%).



**Рис. 5.** Влияние 3d-элементов на проводимость теллура.

факт, что характер поведения электропроводности для всех исследованных расплавов отражает поведение электропроводности в чистом теллуре. Введение примесей Ti, V, Cr, Mn уменьшает электропроводность, причем большая концентрация примеси приводит к большему уменьшению электропроводности. Термоэдс этих расплавов увеличивается в очень незначительных пределах, на величину  $\sim (1-2)$  мкВ/К. Термоэдс находится на уровне 14–16 мкВ/К во всем исследованном температурном интервале, проявляя незначительную тенденцию к увеличению при высоких температурах. При введении примесей Fe, Co, Ni, Cu электропроводность возрастает, а термоэдс уменьшается. Эффект влияния примесей показан на рис. 5.

Так следует из рис. 1–4, электропроводность всех расплавов ведет себя практически одинаково, если не принимать во внимание абсолютные значения. Электропроводность в интервале от  $T_m$  до 1000 К возрастает, от 1000 до 1200 К слабо зависит от температуры, а при дальнейшем нагреве уменьшается. Термоэдс после плавления в узком температурном интервале несущественно уменьшается и практически во всем исследованном температурном интервале сохраняет положительные значения, проявляя слабую тенденцию к возрастанию. Такое

сложное поведение кинетических коэффициентов для чистого Te было интерпретировано в работе [5] в рамках модифицированной теории Займана. Для этого вводился зависящий от температуры форм-фактор псевдопотенциала, а также возрастающий с температурой эффективный радиус сферы Ферми. Аналогичная интерпретация была предложена и в [4]. Однако для наших расплавов применение теории Займана сопряжено с определенными затруднениями, обусловленными изменением механизма рассеяния заряда. Мы уже отмечали, что введение примеси переходных металлов должно приводить к уменьшению электропроводности и, согласно формулам (1) и (2), возрастанию термоэдс.

Как видно из полученных экспериментальных результатов, это не совсем так. Для некоторых расплавов это положение справедливо, а для других нет. В [10] рассматривается модель жидкого теллура с примесями переходных металлов, в которой существенным являются положения энергии примесных состояний относительно уровня Ферми. Во введении мы рассматривали время релаксации в этой модели. Опуская промежуточные выкладки, мы приведем окончательный результат добавочного сопротивления в такого типа расплавах:

$$\Delta R = cR_0 \left( \frac{20ma}{\pi \hbar^2 k_f N_0(E)} \right) \sin^2 \frac{\pi N_d}{10} + \left( \frac{15eS_0(T)}{\pi^3 k_b^2 T N_0(E)} \right) \sin \frac{\pi N_d}{5}, \quad (6)$$

где  $k_f$  — волновой вектор,  $a$  — межатомное расстояние,  $N_0$  — плотность состояний для чистого теллура,  $S_0$  — термоэдс чистого теллура,  $N_d$  — плотность примесных состояний. Анализ показывает, что в уравнении (6) члены не равнозначны. Первый член будет давать положительную осциллирующую составляющую, а главное значение в добавочном сопротивлении будет иметь второй член. Второй член определяется скоростью изменения плотности состояний, т.е. относительным расположением примесного состояния  $E_d$  относительно уровня Ферми. На наш взгляд, эта модель достаточно хорошо описывает поведение системы, однако она требует многих специальных допущений.

Мы предлагаем исходить из предположения, что 3d-примеси могут иметь магнитный момент в расплаве. Поэтому электроны, находящиеся на уровне Ферми с разными направлениями спинов, будут рассеиваться на таких примесных центрах по-разному. Вероятность рассеяния будет зависеть от направления спина рассеиваемого электрона относительно магнитного момента примесного атома. Тогда правило сумм Фриделя в общем виде запишется как

$$Z = \frac{1}{\pi} \sum \sum (2l + 1) \eta_{l,\sigma}, \quad (7)$$

где  $Z$  — разность валентностей атома примеси и атома матрицы,  $l$  — орбитальное квантовое число,  $\eta_{l,\sigma}$  —

фазовый сдвиг,  $\bar{\sigma}$  — спиновой индекс, принимающий два значения. Такая двухуровневая модель [19] имеет три параметра: ширину уровней  $\Gamma$ , их расщепление  $2U = \varepsilon_{d,\bar{\sigma}} - \varepsilon_{d,-\bar{\sigma}}$  и их размещение относительно уровня Ферми  $\varepsilon_d = (1/2)(\varepsilon_{d,\bar{\sigma}} + \varepsilon_{d,-\bar{\sigma}}) - E_f$ . При резонансном рассеянии фазовый сдвиг много больше всех остальных и равен  $\eta_d = Z\pi/10$ . Тогда получим следующее уравнение:

$$\frac{Z\pi}{5} = \operatorname{arctg} \frac{\Gamma}{\varepsilon_d + U} + \operatorname{arctg} \frac{\Gamma}{\varepsilon_d - U}. \quad (8)$$

Отсюда видно, что система виртуальных уровней в примесном центре формируется в условиях сильного взаимодействия с электронами проводимости. Тогда можно получить значение для электропроводности  $\sigma$ :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \operatorname{const} [\sin^2 \eta_{\bar{\sigma}}(E_f) + \sin^2 \eta_{-\bar{\sigma}}(E_f)]. \quad (9)$$

Полученная зависимость описывается кривой с двумя максимумами, что мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 5). Однако такая зависимость не объясняет отклонений, когда  $\sigma_0/\sigma > 1$  и  $\sigma_0/\sigma < 1$ . Нам необходимо получить зависимость виртуальных параметров взаимодействия от квантовых чисел. Нужно отметить, что обменное или корреляционное отталкивание между электронами с противоположными спинами имеет место только тогда, когда они занимают один и тот же атомный  $d$ -уровень с энергией  $\varepsilon_d$ . Приближение Хартри—Фока позволяет понять суть и значение обменных членов. Величина интеграла обменного взаимодействия  $I$  может принимать в таких системах как положительные, так и отрицательные значения [22]. Не останавливаясь на процедуре, приведем окончательный результат для проводимости в системах с примесями [23]:

$$\sigma \propto \sigma_0 \left[ 1 - 2 \frac{I}{N} N(E_f) \ln \left( \frac{D}{k_b T} \right) \right], \quad (10)$$

где  $N(E_f)$  — плотность состояний в зоне проводимости на уровне Ферми,  $N$  — число атомов в единице объема,  $D$  — некоторое характеристическое значение энергии. Отсюда становится ясно, что изменение проводимости  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$  может быть как положительным, так и отрицательным (рис. 5). В соответствии с формулой (2) поведение термоэдс полностью коррелирует с результатами электропроводности.

Остается невыясненным вопрос, почему при уменьшении электропроводности выше 1200 К термоэдс остается практически постоянной. В формуле (1) переменными являются только длина свободного пробега,  $L$ , и плотность состояний,  $N(E)$ . Из структурных исследований [24,25] следует, что  $L$  очень медленно возрастает при увеличении температуры. Плотность состояний при температурах более 1200 К уменьшается существенно. Поэтому произведение  $L[N(E)]^2$  и соответственно электропроводность будут уменьшаться. Формулу (2) перепишем в виде

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_b^2}{e} T \left[ \frac{1}{L} \frac{dL}{dE} + \frac{2}{N(E)} \frac{dN(E)}{dE} \right]. \quad (11)$$

Первый член в скобках уравнения (11) всегда положительный, а второй член отрицательный. Поскольку в области псевдощели плотность состояний зависит от энергии по закону, близкому к  $E^2$ , а  $L$  имеет более слабую зависимость, то общий знак термоэдс будет положительным, что мы и наблюдаем экспериментально. Поскольку уровень Ферми смещен в сторону валентной зоны [16], выражение в скобках уравнения (11) мало изменяется с температурой, поэтому мы и получаем практически не зависящие от температуры значения термоэдс.

## Список литературы

- [1] В.М. Глазов, С.И. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [2] M. Cutler. *Liquid Semiconductors* (N.Y., Academic Press, 1977).
- [3] *Жидкие металлы*, под ред. Р. Эванса, Д. Гринвуда (М., Металлургия, 1980).
- [4] R. Barrue, J.C. Perron. *Phys. Lett. A*, **89** (6), 305 (1982).
- [5] V.Ya. Prokhorenko, B.I. Sokolovskii, V.A. Alekseev. *Phys. St. Sol.* (b), **113**, 453 (1982).
- [6] J.C. Perron, R. Barrue. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neul Folge*, **157**, 623 (1988).
- [7] H. Ikemoto, I. Yamamoto, T. Tszuzuki, H. Endo. *J. Non-Cryst. Sol.*, **205–207**, 347 (1996).
- [8] T. Yamaguchi, H. Ohtani, F. Yonezawa. *J. Non-Cryst. Sol.*, **250**, 437 (1999).
- [9] S. Takeda, S. Ohno, S. Tamaki. *J. Phys. Soc. Japan*, **40** (1), 113 (1976).
- [10] S. Ohno, S. Harada. *J. Phys. Soc. Japan*, **49** (1), 188 (1980).
- [11] F. Kakinuta, S. Ohno. *J. Phys. Soc. Japan*, **50** (6), 1951 (1981).
- [12] M. Tagashi, T. Okada, S. Ohno. *J. Phys. Soc. Japan*, **56** (10), 3609 (1987).
- [13] A.C. Barnes, D. Laundry, J.E. Enderby. *Phil. Mag. B*, **55** (4), 497 (1987).
- [14] N.F. Mott, R.S. Allgaer. *Phys. Status Solidi*, **21**, 343 (1967).
- [15] B. Cabane, J. Friedel. *J. Phys. (France)*, **32**, 813 (1971).
- [16] C. Bichara, J.-Y. Raty, J.-P. Gaspard. *J. Non-Cryst. Sol.*, **205**, 361 (1996).
- [17] N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **24**, 1 (1971).
- [18] J. Friedel. *Nuovo Cimento, Suppl.* **7** (2), 287 (1958).
- [19] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [20] Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. *Meas. Sci. Technol.*, **12** (1), 23 (2001).
- [21] S. Ohno. *J. Phys. Soc. Japan*, **55** (1), 295 (1986).
- [22] А. Анималу. *Квантовая теория кристаллических твердых тел* (М., Мир, 1981).
- [23] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела* (М., Мир, 1974).
- [24] Y. Katayama, O. Shimomura, K. Tsuji. *J. Non-Cryst. Sol.*, **250**, 537 (1999).
- [25] Y. Kavakita, M. Yao, H. Endo. *J. Non-Cryst. Sol.*, **250**, 447 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical conductivity and thermopower of liquid tellurium doped with 3d transition metals

*V.M. Sklyarchuk, Yu.O. Plevachuk*

Ivan Franko National University,  
79005 Lviv, Ukraine

**Abstract** Electrical conductivity and thermopower investigations of liquid tellurium with admixtures of 3d transition metals have been carried out in a wide temperature range: between 1700 K and the crystallization temperature under high pressure of argon gas (up to 25 MPa). It is shown that small (up to 4 at.%) amounts of Ti, V, Cr, and Mn additions slightly decrease the electrical conductivity and increase the thermopower, while Fe, Co, Ni, and Cu impurities increase the electrical conductivity and slightly decrease the thermopower of Te. Above 1200 K the electrical conductivity decreases, while the thermopower remains constant. The results obtained are interpreted in the frame of the  $s-d$  hybridisation model. The Friedel–Anderson procedure based on existence of virtual bound states has been used for the electron scattering description.