

УДК 621.382

ФИЗИКА

Т. С. Золян

Переход полупроводник—металл в оксидных полупроводниковых расплавах

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. М. Авакьянцем 15/XII 1978)

Известно, что жидкие полупроводниковые расплавы, являющиеся классическим примером неупорядоченных структур⁽¹⁾, в отличие от твердотельных кристаллических веществ не проявляют склонности к легированию⁽²⁾. Однако введением значительного количества примесей — «методом разбавления» в ряде случаев удается значительно изменять электрофизические свойства жидких полупроводниковых расплавов, в том числе и оксидных⁽³⁾. Представляло интерес проверить теоретическое соотношение Мотта — Андерсона⁽⁴⁾ в применении к указанным жидким оксидным полупроводникам при высоких температурах.

Согласно соотношению Мотта — Андерсона делаются численные оценки, по которым полупроводниковый расплав при достаточно высокой температуре должен потерять свои полупроводниковые свойства ввиду наступающего перехода полупроводник—металл при достижении минимальной «металлической» проводимости. Это значение $\sigma_{и,мин}$ было предсказано Моттом⁽⁵⁾, в соответствии с теорией Андерсона⁽⁶⁾, согласно которой имеет место «размытие» псевдозазора локальных состояний в спектре расплава с полупроводниковой характеристикой при определенных условиях.

Жидкие оксидные полупроводники, видимо, являются весьма удобным объектом для проверки указанного соотношения, позволяя как изменять в широком интервале температур диапазон значений электропроводности σ от 10^{-3} до $1 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, так и осуществлять изменение состава «методом разбавления».

Одновременно удается избежать резкого осложнения экспериментов, связанных с наличием в полупроводниковых расплавах сульфидов, селенидов и теллуридов легколетучих компонент в виде S, Se, Te, что вынудило авторов некоторых работ⁽⁷⁻⁸⁾ применять специальную аппаратуру с высоким давлением нейтрального газа до 400 ат, предотвращающую и подавляющую диссоциацию жидкого полупровод-

ника. Экспериментальная часть настоящей работы включала изготовление образцов и измерение их электропроводности и удельного сопротивления.

Образцы изготавливали из порошков окислов CuO и V_2O_5 марок «ЧДА» с соотношением шихты от 1:1 до 1:25. Синтез проводили в корундизовых тиглях, при температуре, превышающей температуру плавления $T_{\text{пл}}$ наиболее тугоплавкого компонента шихты. Корундизовые тигли, в отличие от кварцевых, не показали каких-либо признаков коррозионного воздействия для составов с большим содержанием CuO . Однако при непродолжительных (до 1 часа) электрических измерениях и кварцевые ампулы показали устойчивость к коррозии вплоть до максимально высоких температур (2000°K).

После охлаждения синтезированные образцы заданных составов тщательно измельчали в агатовой ступке и засыпали в измерительные сосуды.

Измерение указанных электрических характеристик проводили по двум независимым методикам: непосредственным измерением электропроводности 4-зондовым методом ⁽²⁾ и методом вращающегося магнитного поля ⁽⁹⁾. Обе методики дали близкие результаты. При 4-зондовых измерениях четыре термопары помещали в прямоугольную корундизовую лодочку, засыпали измеряемым веществом и помещали в измерительную печь. При этом Pt электроды крайних Pt—Pt/Rh термопар использовали как зондовые. Две промежуточные термопары давали потенциометрические данные ⁽²⁾. На рис. 1 приведены данные температурной зависимости σ исходной V_2O_5 , добавлением к которой CuO «методом разбавления» получен жидкий оксидный полупроводниковый расплав.

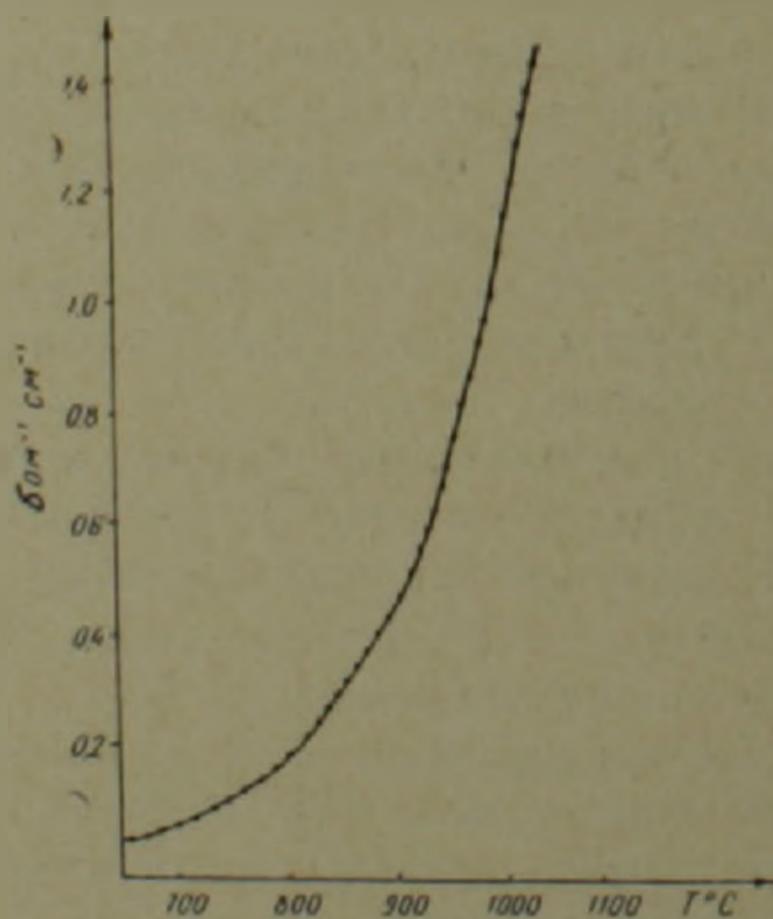


Рис. 1. Зависимость электропроводности из исходной V_2O_5 от температуры

Данные температурной зависимости электропроводности, полученные 4-зондовым методом для состава $20\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, зависимость электропроводности от температуры при переходе в жидкое состояние носит растянутый характер, причем переход в жидкое состояние сопровождается общим нараста-

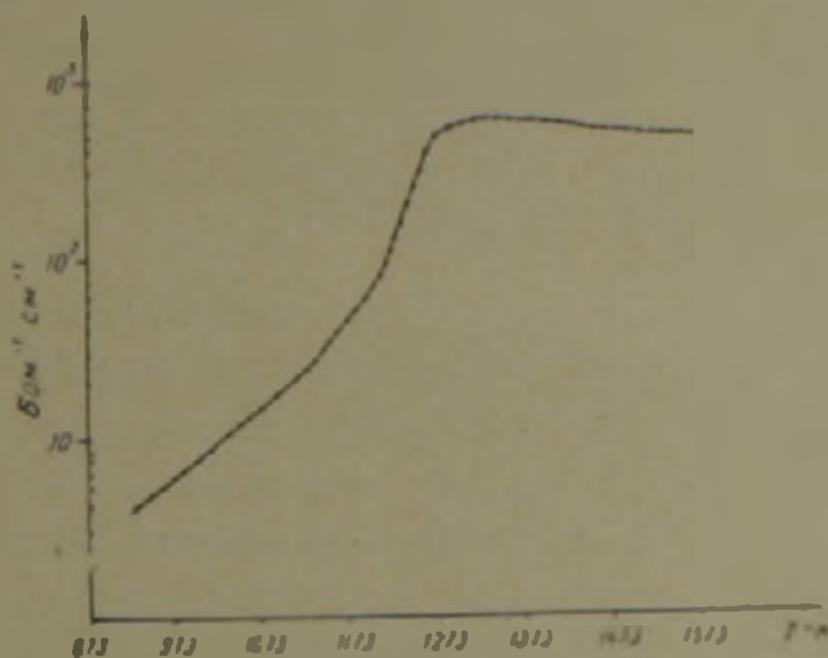


Рис 2 Температурная зависимость электропроводности состава $20\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$

нием энергии активации, характеризуемым наклоном $\log \sigma$ к $1/T$, при общем экспоненциальном росте электропроводности σ от температуры. При достижении максимального значения электропроводности σ наблюдается незначительный прямой участок — плато, при значении σ порядка $\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, затем ясно заметно уменьшение значения σ с температурой, характерное для металлической проводимости.

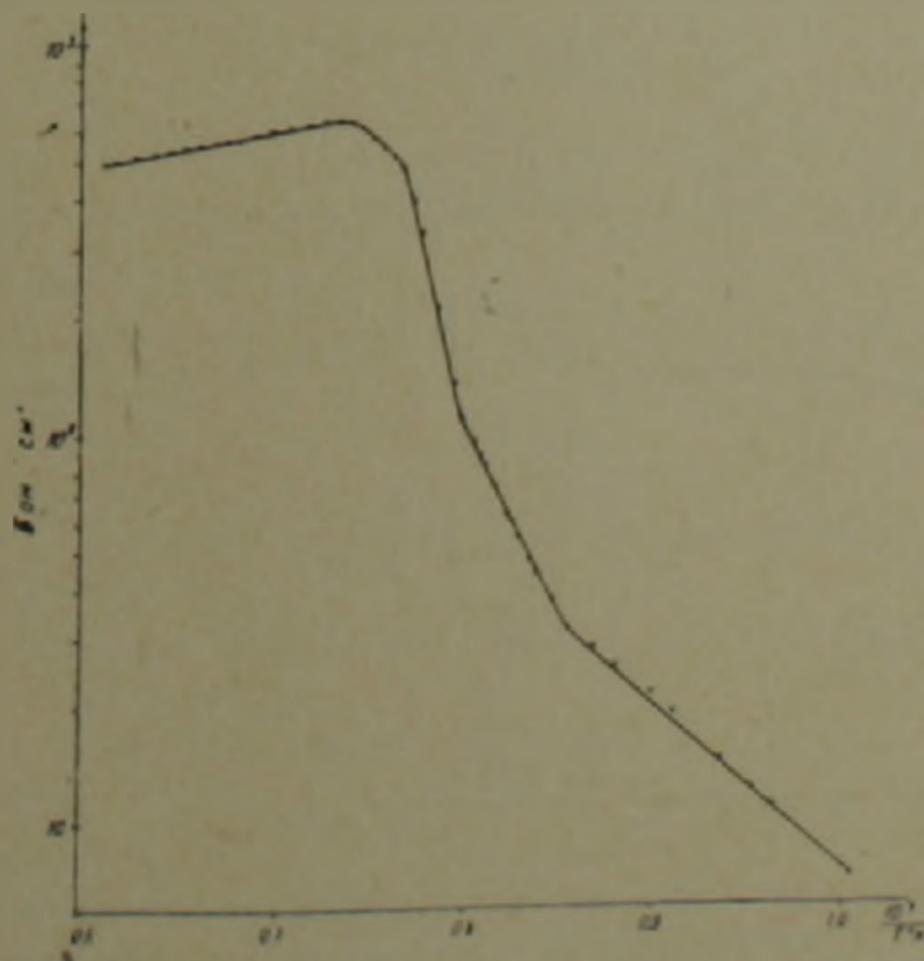


Рис 3 Зависимость электропроводности состава $20\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ от обратной температуры

Для более наглядной демонстрации указанных свойств на рис. 3 приведены данные зависимости $\log \sigma$ от $1/T$ в полупологарифмическом масштабе, из которых обращает на себя внимание область перегиба двух участков кривых с нарастающей от температуры энергией активации, определяемой наклоном этих участков при $\sigma \approx 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Имеющий место перегиб, видимо, характеризует переход к «металлической» проводимости, которая достигает максимального значения при втором перегибе при значении проводимости в $\sigma \approx (5-6) \times 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что соответствует предсказанному Моттом — Андерсоном критерию минимальной «металлической» проводимости $\sigma_{\text{мин}}$, оцениваемой в $(1-5) \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при которой происходит исчезновение псевдощели, соответствующей переходу полупроводник—металл (^{1,4,5}). Особый интерес представляет наблюдаемая после достижения вершины кривой с небольшим плато зависимость электропроводности σ от температуры (рис. 2 и 3), показывающая явное снижение σ с температурой, характерное для металлов. Рассмотренная интерпретация экспериментальных данных первоначально была предложена для ртути Моттом (⁴), предположившим, что перегиб при $\sigma \approx 200 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует минимальной электропроводности, имеющей место перед началом локализации, для металлической стороны, и нашла свое подтверждение в ряде работ (^{7,6}).

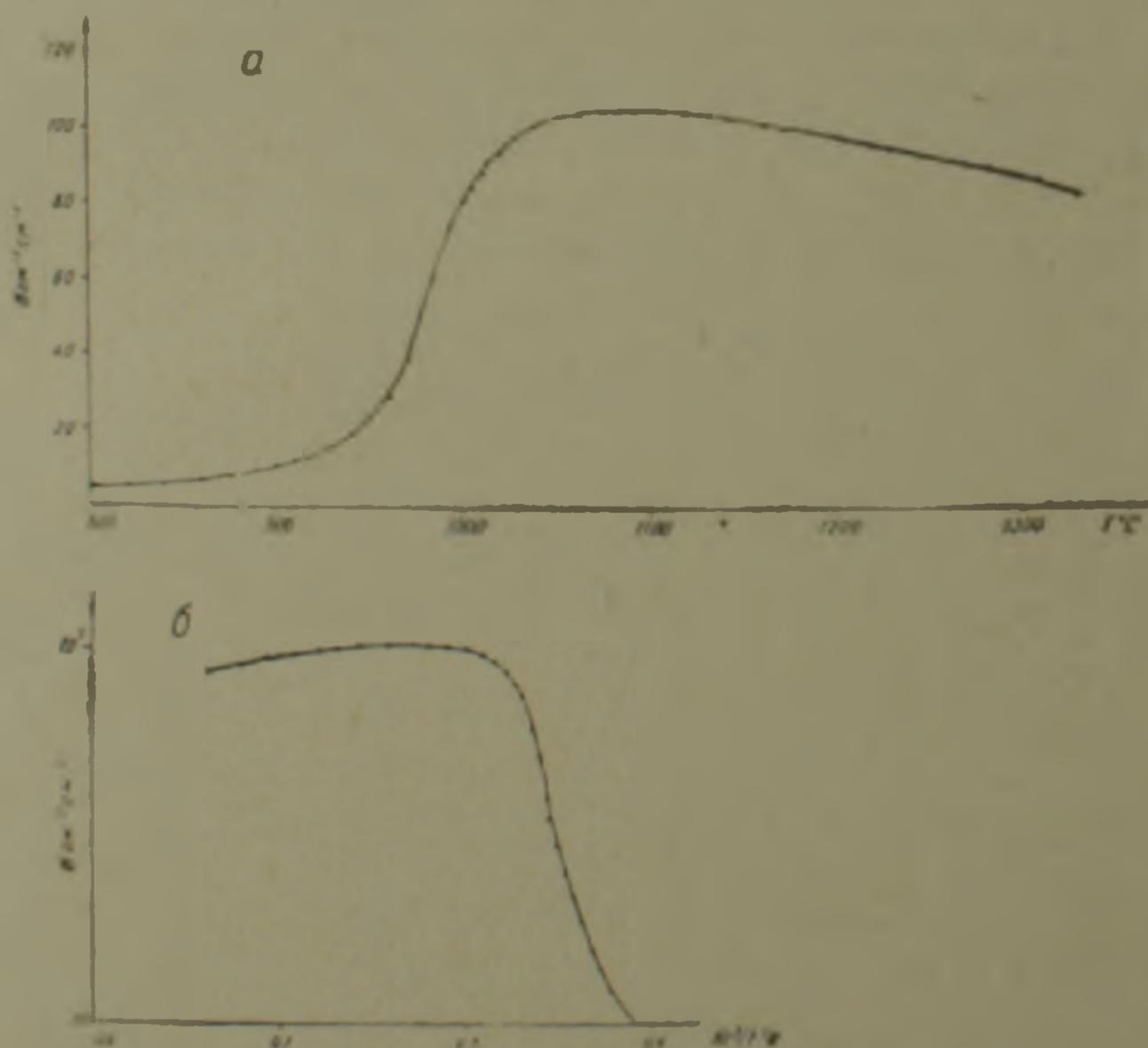


Рис. 4 а—температурная зависимость электропроводности состава с минимальной «металлической» проводимостью; б—зависимость электропроводности от обратной температуры для состава с минимальной «металлической» проводимостью

Незначительный участок плато на рис. 2 и 3, видимо, свидетельствует о закончившемся процессе металлизации расплава, после которого наблюдается типично металлический ход $\log \sigma = f(1/T)$.

Для подтверждения этого предположения был изготовлен состав, имеющий максимальное значение металлической проводимости σ_{min} порядка $10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а, б). Как видно из рис. 4, б, в этом случае процесс металлизации задерживается и металлический ход $\log \sigma = f(1/T)$ наблюдается при более высокой температуре, при этом до достижения перегиба, соответствующего переходу полупроводник — металл, наклон кривой, характеризующий энергию активации, имеет лишь один участок.

Таким образом, для полупроводникового оксидного расплава системы V—O—Cu подтверждается справедливость данного Моттом выражения для минимальной металлической проводимости $\sigma_{\text{min}} =$

$$= \frac{0,06e^2}{\pi a_E}, \quad \text{где } e - \text{заряд электрона; } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h - \text{постоянная Планка),}$$

a_E — расстояние между атомами, которое для $a_E = 4 \text{ \AA}$ приводит к $\sigma_{\text{min}} \approx 350 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что близко к нашим данным, так же как и значение $g \approx 1/3,5$, при котором осуществляется начало локализации⁽¹⁾.

Институт радиофизики и электроники
Академии наук Армянской ССР

S. U. ՉՈՒՅԱՆ

Կիսահաղորդիչ—մետաղ անցումը օքսիդային կիսահաղորդչային համաձուլվածքներում

Ինչխատանքում դիտարկվում է կիսահաղորդիչ-մետաղ անցումը համակարգի օքսիդային կիսահաղորդչային համաձուլվածքներում բարձր ջերմաստիճաններում մինչև 1700° K.

Ցույց է տրված, որ ստացված արդյունքները մոտ են Մոտտի տեսական արտահայտություններին:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», М., 1974. ² Т. С. Золян, А. Р. Регель, ФТТ, 6, 1950 (1964). ³ Т. С. Золян, Автореф канд. дис., М., 1965. ⁴ N. F. Mott, Phil. Mag., 22, 7 (1970). ⁵ N. F. Mott, Phil. Mag., 26, 1015 (1972). ⁶ P. W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958). ⁷ А. А. Андреев, Б. Т. Меллех, Т. Тургунов, ФТТ, 18, 244 (1976). ⁸ I. C. Perrow, Adv. in Phys., 16, 657 (1967). ⁹ А. Р. Регель, ЖТФ, 18, 1511 (1948).