

ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК–МЕТАЛЛ В РАСПЛАВЕ СЕЛЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.В.Бражкин, Р.Н.Волошин, С.В.Попова,

Впервые обнаружен и исследован методами измерения электросопротивления, дифференциально-термического и термобарического анализов переход полупроводник–металл в расплаве селена при высоком давлении. Экспериментально зафиксированы объемные и тепловые эффекты при переходе.

В настоящее время в литературе активно обсуждаются проблемы фазовых переходов в неупорядоченных системах. Имеются экспериментальные данные, косвенным образом указывающие на перестройку структуры в ряде расплавов, однако считается, что такие переходы происходят непрерывно и описываются законом действующих масс¹. Возможность фазовых переходов I рода в жидкостях исследована теоретически в², но до сих пор не имеет прямого экспериментального подтверждения.

В данной работе обнаружен и исследован переход полупроводник–металл в расплаве селена. Известно, что кристаллический селен при комнатной температуре переходит в полуметаллическую фазу с моноклинной структурой при $P \sim 14$ ГПа, скачок объема при переходе $\sim 20\%$ ³.

При нормальном давлении структура ближнего порядка в расплаве селена аналогична кристаллической⁴.

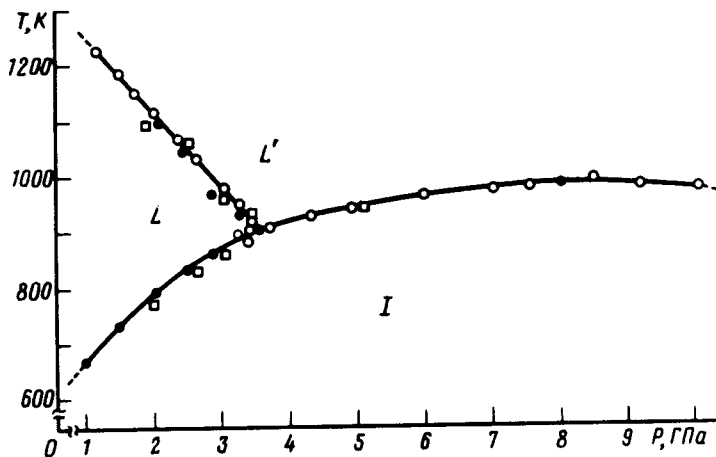


Рис. 1. (P, T) -фазовая диаграмма селена: I – кристаллическая фаза, L – полупроводниковая жидкость, L' – металлическая жидкость. ● – метод ДТА, ○ – измерение скачка электропроводности, □ – метод ТБА

Температура плавления возрастает с давлением, в процессе изучения структуры расплава рентгенографическим методом было предположено, что вблизи $P \sim 10$ ГПа имеется максимум на кривой плавления⁵. Вблизи максимума структура ближнего порядка расплава существенно отличается от структуры расплава при атмосферном давлении: число соседей в первой координационной сфере $z \sim 3$ при $P \sim 8$ ГПа, тогда как при $P = 0,1$ ГПа $z \sim 2$ сохраняется вплоть до 1800 К⁴.

Проводимость жидкого селена исследована под давлением до 0,15 ГПа при температурах до 2000 К⁴, показано, что с ростом температуры происходит вначале плавный рост прово-

димости (до $\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а затем переход в диэлектрическую фазу по типу перехода Андерсона.

В настоящей работе для создания высокого давления до 9,4 ГПа использована камера типа "тороид" ⁶, проградуированная при комнатной температуре по переходам в Се (0,7 ГПа), Вi (2,55; 2,7; 7,7 ГПа) и Sb (9,4 ГПа). Нагрев осуществлялся пропусканием тока через профилированный нагреватель из графита или молибдена, температура контролировалась термопарой, спай которой располагался у внешней стенки нагревателя. Рабочий диапазон температур 300–1700 К, скорости нагрева и охлаждения от 0,1 до 10^2 К/с. Точность определения давления и температуры $\pm 0,3$ ГПа и ± 10 К соответственно. Образец, представляющий собой спрессованный из кристаллического селена (гексагональная фаза) цилиндр диаметром и высотой 2–3 мм, помещался в ампулу из NaCl или графита. При измерении электросопротивления использовались графитовые контакты.

Для дифференциально-термического анализа термопара вводилась в образец в алундовой трубке. При всех температурных измерениях вводилась поправка на зависимость термоэдс от давления ⁷.

Для определения скачков давления в процессе нагрева измерялась термоэдс термопары Pt–Pt + 10%Rh, имеющей большой барический коэффициент эдс, в зависимости от эдс хромель-алюмелевой термопары, имеющей меньший барический коэффициент другого знака. Резкие изменения давления в образце при фазовых переходах, связанных с объемными эффектами, фиксируются как аномалии на этой зависимости. Метод регистрации объемных эффектов с помощью термобарического анализа (ТБА), использованный в данной работе, является модификацией метода, предложенного в ⁸, где в качестве датчика давления применялся манганиновый манометр.

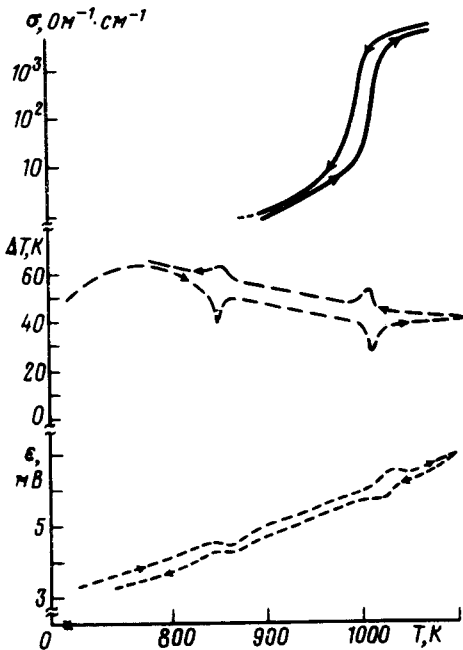


Рис. 2. Типичные экспериментальные кривые: измерение проводимости (—), разности температур по ДТА (-----), величины термоэдс (Pt–Pt + 10%Rh)-термопары (- - - -) в зависимости от температуры

Результатом проведенных измерений является (P, T) -фазовая диаграмма селена, представленная на рис. 1. Кривая плавления имеет пологий максимум при $P = (8,5 \pm 0,5)$ ГПа и $T = (985 \pm 10)$ К. При давлении $P > P_T = (3,6 \pm 0,5)$ ГПа расплав имеет металлическую проводимость с $\sigma \sim (3-5) 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причем при плавлении проводимость возрастает скачком на несколько порядков. На зависимости $T_m(P)$ при $P = P_T$ наблюдается изменение величины dT_m/dP от (70 ± 10) К/ГПа до (40 ± 10) К/ГПа. При давлении $P < P_T$ металлизация расплава

наблюдается при определенном перегреве относительно кривой плавления (см. рис. 1). Типичные экспериментальные кривые, отражающие изменение электросопротивления, тепловых эффектов и величины давления в образце при нагреве и охлаждении приведены на рис. 2. Переход $L-L'$ сопровождается резким скачком проводимости на 1–3 порядка в узком диапазоне температур $\Delta T \sim 50$ К, причем величина скачков тем меньше, чем ниже давление. При давлении $P < 1,2$ ГПа проводимость расплава возрастает плавно, и изменение на 1–2 порядка происходит в диапазоне $\Delta T \sim 200$ К.

Как видно из рис. 2, аномалии сигналов ДТА и ТБА фиксируются при плавлении образца и при переходе $L-L'$.

При плавлении и при переходе $L-L'$ знак изменения давления противоположный, что, видимо, свидетельствует об уменьшении объема при переходе в металлическое состояние.

Тройная точка равновесия жидких фаз L , L' и кристаллической фазы 1 имеет координаты $P_T = (3,6 \pm 0,5)$ ГПа и $T_T = (900 \pm 20)$ К.

Наличие объемного и теплового эффектов позволяет высказать предположение о металлизации расплавленного селена как о переходе первого рода. Тогда упомянутое выше изменение характера электросопротивления (от скачкообразного к плавному при $P < 1,2$ ГПа) наряду с данными работы ⁴ может свидетельствовать о существовании критической точки перехода $L-L'$. Для окончательного вывода необходимо провести под давлением экспериментальные исследования сжимаемости и структуры ближнего порядка селена выше температуры плавления.

В заключение авторы выражают благодарность Л.Н.Джавадову, Н.Д.Николаеву за помощь в проведении термобарического анализа и Р.Г.Архипову за обсуждение результатов.

Литература

1. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982.
2. Mitus A.S., Patashinski A.Z. Acta Phys.Pol., 1988, 74, 779.
3. Parthasarathy G., Holzappel W.B. Phys. Rev. B, 1988, 38, 10105.
4. Endo H. et al. Can. J. Phys., 1987, 65, 266.
5. Tsuji K. et al. Z. Phys. Chem., 1988, 156, 495.
6. Khvostancev L.G. et al. High Temp.-High Pressure, 1977, 9, 637.
7. Getting I.C., Kennedy G.C. J. Appl. Phys., 1970, 41, 4552.
8. Джавадов Л.Н., Кротов Ю.С. ПТЭ, 1985, 3, 168

Поступила в редакцию
27 июня 1989 г.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

После переработки
27 сентября 1989 г.