

Б. И. КАЗАНДЖАН, Ю. И. СЕЛИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В РАСПЛАВАХ
СИСТЕМЫ Tl — Se**

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 4 VII 1973)

Среди материалов, обладающих в жидком состоянии полупроводниковыми свойствами, соединение Tl_2Se является особенно интересным в связи с возможностью управления его электронными свойствами с помощью электроактивных примесей, что не типично для неупорядоченных структур. Результаты исследования электропроводности и термо-э.д.с. стехиометрического состава Tl_2Se , а также составов с отклонением от стехиометрии и добавками других элементов приведены в (1-4). Согласно этим результатам, расплав Tl_2Se обладает необычно большой по сравнению с другими жидкими полупроводниками чувствительностью электронных свойств к изменению состава. В зависимости от легирующего элемента термо-э.д.с., при характерной для полупроводников большой абсолютной величине, может быть и положительной, и отрицательной, а конфигурация изотерм термо-э.д.с. типична для примесного механизма проводимости. В связи с этим представлялось интересным исследование эффекта Холла в расплавах системы Tl—Se, которое, как нам известно, ранее никем проведено не было.

Синтез образцов осуществлялся по методике, описанной в (5). Измерения проводились на переменном токе в переменном магнитном поле с использованием герметичных керамических ячеек со щелью размером $0,5 \times 5 \times 35$ мм³ для исследуемого вещества. Погрешность эксперимента не превышала 5—10%.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента Холла R для сплавов системы Cl—Se в жидком состоянии в интервале концентраций от 40 до 32,5 ат. % Se и в интервале температур от точки плавления до 1000° K.

На рис. 2 представлены изотермы коэффициента Холла. Как видно из приведенных данных, при отклонении состава от стехиометрии в сторону селена коэффициент Холла R по абсолютной величине возрастает до максимума, затем уменьшается; при отклонении в сторону таллия R проходит через минимум, возрастает до максимума и вновь уменьшается.

При очень крутом ходе изотерм в области стехиометрии получение точных воспроизводимых результатов затруднительно (изменение состава на 0,1% изменяет R более чем на порядок), поэтому для установления качественной закономерности для этой области была проведена специальная серия опытов на сплавах, отличающихся по составу на 0,01% (33,333; 33,35; 33,36; 33,37 ат. % Se). Для каждого из этих составов экспериментальные точки снимались при прямом и обратном ходе изменения температуры. Монотонное возрастание коэффициента Холла от состава 33,333 ат. % Se до 33,37 ат. % Se и совпадение результатов на двух образцах стехиометрического состава свидетельствуют о том, что, по крайней мере качественно, картина, полученная для указанной области составов, верна и составу на изотермах соответствуют точки слева от максимума (на рис. 2 обведены кружком).

Знак коэффициента Холла в жидком состоянии во всей области исследованных составов отрицательный. Для составов, близких к стехиометрии (33,333; 33,35; 33,36; 33,37), измерения проводились с заходом в твердую фазу (до 50–70° ниже точки плавления). Знак коэффициента Холла при этом оказался положительным. Смена знака при плавлении происходила скачком.

В (6) было проведено исследование эффекта Холла в расплавах сходной системы Tl—Te. По результатам этой работы можно было заключить, что пик на изотермах коэффициента Холла приходится на стехиометриче-

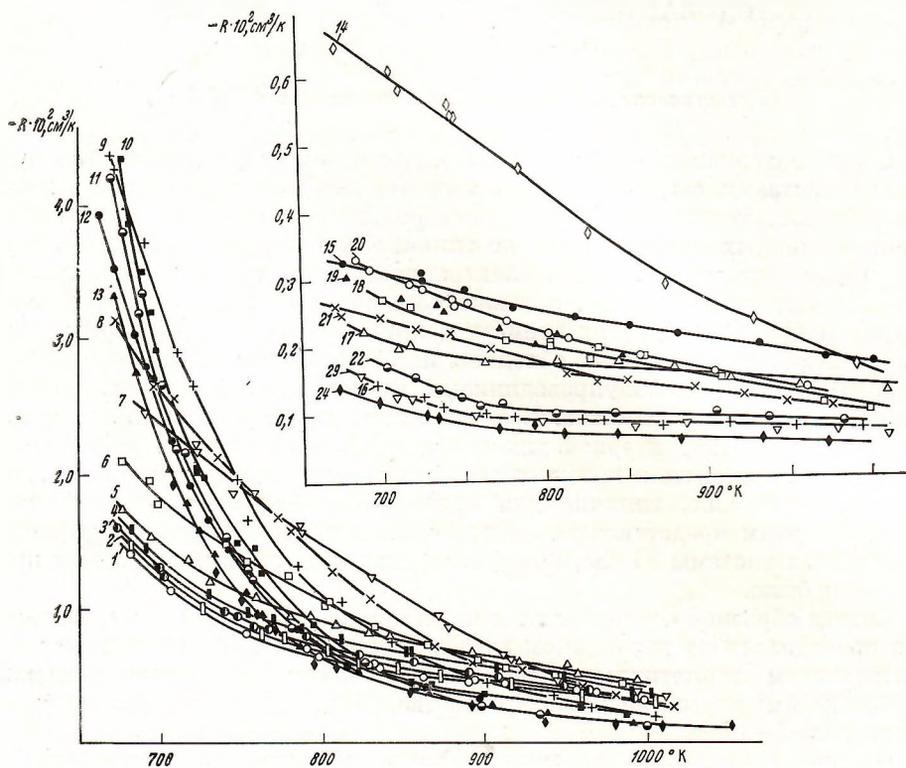


Рис. 1. Коэффициент Холла сплавов системы Tl—Se в жидком состоянии при различном содержании селена (ат. %): 1—40; 2—39; 3—38; 4—37; 5—36; 6—35; 7—34; 8—33,7; 9—33,4; 10—33,37; 11—33,36; 12—33,35; 13—33,333; 14—33,3; 15—33,25; 16—33,2; 17—33,15; 18—33,1; 19—33,05; 20—33,0; 21—32,95; 22—32,9; 23—32,7; 24—32,5

ский состав Tl_2Te и является сингулярной точкой, характеризующей наличие химического взаимодействия между компонентами системы, а не показателем изменения концентрации носителей одного знака, как это можно было предположить на основании конфигурации изотерм электропроводности и термо-э.д.с. С учетом этого при выполнении настоящей работы мы обращали внимание не только на проработку общей конфигурации изотерм, но и на положение на этих изотермах точек, соответствующих стехиометрическому составу Tl_2Se .

Теоретический анализ механизма эффекта Холла в неупорядоченных структурах, в которых перенос заряда осуществляется за счет термоактивированных прыжков и диффузии (7–10), показал, что знак коэффициента Холла в этих условиях должен быть отрицательным и для электронов, и для дырок.

В соответствии с (11) сильно развитый прыжковый механизм проводимости следует ожидать у веществ с электропроводностью менее 300 ом^{-1} .

$\cdot \text{см}^{-1}$, т. е. в пределах того, что наблюдается для расплавов системы $\text{Cl}-\text{Se}$. Таким образом, отрицательный знак коэффициента Холла во всей области исследованных расплавов не противоречит выводам, полученным на основе общего теоретического анализа.

Представляет, однако, интерес рассмотрение закономерности изменения абсолютной величины R с изменением состава. Можно сопоставить

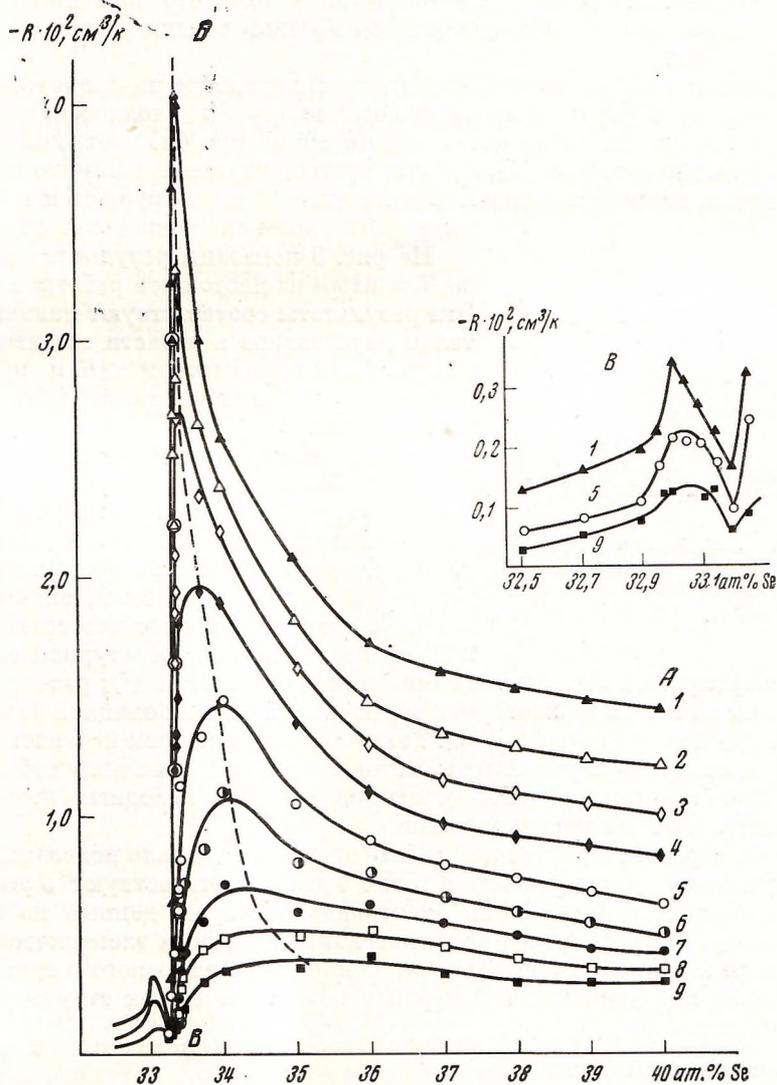


Рис. 2. Изотермы коэффициента Холла сплавов системы $\text{Ti}-\text{Se}$ в жидком состоянии: 1 — 680°K ; 2 — 700° ; 3 — 720° ; 4 — 750° ; 5 — 800° ; 6 — 850° ; 7 — 900° ; 8 — 950° ; 9 — 1000°K

изотермы коэффициента Холла по данным настоящей работы и изотермы термо-э.д.с.— параметра, чувствительного к концентрации и знаку носителей,— по данным (2). Конфигурацию изотерм термо-э.д.с. можно было бы объяснить как результат изменения концентрации носителей одного и другого знака при отклонении состава от стехиометрии в сторону таллия и селена. В соответствии с представлениями, развитыми для кристаллических полупроводников, аналогичным образом должна изменяться и абсолютная величина коэффициента Холла, что и наблюдается в эксперименте. Участок изотермы $A-B-B$ соответствует случаю уменьшения концентрации дырок

и появлению носителей второго знака. На участке *BB*, по-видимому, значительную роль играет зонный механизм переноса заряда и происходит компенсация положительных дырок электронами. Абсолютная величина *R* возрастает, далее проходит через экстремальное значение и вновь уменьшается, как это должно было быть при переходе от смешанной проводимости к электронной.

Количественное отличие состоит лишь в том, что для коэффициента Холла экстремум в области составов с избытком таллия развит слабее, чем для термо-э.д.с.

Поскольку коэффициент Холла и электропроводность пропорциональны концентрации носителей, их произведение $\mu = R\sigma$ (холловская подвижность) в случае, когда носители одного знака преобладают, должно быть слабой функцией состава. В области, соответствующей наличию носителей двух знаков, пропорциональность изменения *R* и σ нарушается и произведение *R* σ должно зависеть от состава.

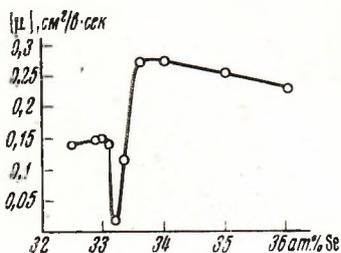


Рис. 3. Холловская подвижность сплавов системы Tl—Se в жидком состоянии при температуре 700° K

На рис. 3 показаны результаты расчета μ по *R*, взятым из настоящей работы, и σ из (2). Эти результаты соответствуют наличию носителей двух знаков в области составов между экстремумами на изотермах *R* и преобладанию носителей одного знака за пределами этой области.

Наклон температурной зависимости коэффициента Холла в полулогарифмических координатах, так же как и наклон температурной зависимости электропроводности, определяет энергию активации носителей. По результатам настоящей работы, энергия активации для стехиометрического состава равна 1,02 эв; по данным температурной зависимости электропроводности эта величина составляет 1,01 эв (3); расчет энергии активации по пикам на изотермах термо-э.д.с. с экстраполяцией результатов на 0° K (4) дал величину 1,13 эв. Таким образом, по трем независимым параметрам получились результаты, которые согласуются между собой лучше, чем можно было предполагать, учитывая грубость исходных предпосылок применительно к жидкому состоянию.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально показано, что для систем, где электропроводность и термо-э.д.с. свидетельствуют о регулируемом изменении концентрации электронов и дырок, данные по эффекту Холла могут быть качественно согласованы с другими электрическими параметрами и также не противоречат концепции примесного жидкого полупроводника при условии, что дырки в неупорядоченных структурах дают отрицательный знак.

Московский энергетический институт

Поступило
22 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Nakamura, M. Shimoji, Trans. Farad. Soc., v. 65, 1509 (1969). ² Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Электронная техника, сер. 6 (1972). ³ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., Изв. АН СССР, т. 7, № 6 (1971). ⁴ Б. И. Казанджан, А. А. Цуриков, ДАН, т. 210, № 3 (1973). ⁵ Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов и др., ДАН, т. 196, № 1, 96, (1971). ⁶ J. E. Enderby, C. J. Simmons, Phil. Mag., v. 20, 125 (1969). ⁷ T. Holstein, Phys. Rev., v. 124, 1329 (1961). ⁸ Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах, М., 1969. ⁹ L. Friedman, J. Non-Cryst. Sol., v. 6, 329 (1971). ¹⁰ T. Holstein, Phil. Mag., v. 27, № 1, 225 (1973). ¹¹ N. F. Mott, R. S. Allgaier, Phys. Stat. Sol., v. 21, 343 (1967).