

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ДАНГАРИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

УДК:539.1.074.55:546.76(540)

ББК:31.233:24.125(2И)

Б-27

БАРОТОВ Намозкул Иноятович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ЛЕГИРОВАННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ИНДИЯ
(Физическая химия - 02.00.04)**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.04 - физическая химия**

**Научный руководитель: кандидат физика математический
наук, доцент Гафоров Сатор.**

Душанбе -2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Физико-химическая теория полупроводниковых материалов и некоторые основные свойства антимонида индия.....	13
1.2. Электрофизические свойства соединений типа $A^{III}B^V$ при высоких температурах, включая и жидкую фазу.....	20
1.3. Современные модели металлов и полупроводников в твёрдом и жидком состоянии.....	32
1.4. Металлическая модель электронной структуры расплавов полупроводников. Двухзонная модель S – типа и зависимость эффективной массы от волнового вектора.....	36
1.5. Изменение электро-термо-физических свойств соединения $A^{III}B^V$ при плавлении.....	40
Выводы по главе.....	50
ГЛАВА II. АППАРАТУРА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИИ	52
2.1. Электрофизические и термоэлектрические параметры соединений в твёрдом и жидком состоянии.....	52
2.2. Экспериментальные данные по электрофизическим параметрам полупроводниковых соединений в широком диапазоне температур.....	60
2.3. Некоторые гальваномагнитные эффекты в полупроводниках.....	64
2.4. Методы определения ширины запрещенной зоны.....	69
2.5. Методика исследования термо-эдс	69
2.6. Методы исследования эффекта Холла.....	72
Выводы по главе.....	75
ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К ИЗМЕРЕНИЯМ	76
3.1. Синтез соединений и промежуточные сплавы на их основе.....	76
3.2. Технологические процессы синтеза.....	77
3.3. Подготовка образцов антимонида индия, легированного серебром, к измерению.....	80
Выводы по главе.....	81
ГЛАВА IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, ТЕРМО-ЭДС С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ДАННЫХ ПО ЭФФЕКТУ ХОЛЛА	82
4.1. Физико-химические свойства антимонида индия.....	82
4.2. Электропроводность, термо-эдс и эффект Холла антимонида индия, легированного серебром.....	101
Основные выводы по главе.....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные научные результаты диссертации:.....	109
Приложение:	111
Список литературы.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. XXI столетие является веком глобализации, рыночных отношений информационно – компьютерной коммуникации и т. д. Технический прогресс и внедрения, достигнутые наукой, свидетельствуют о бурном развитии не только общества, но и отрасли фундаментальных наук. Особенно быстро развиваются и внедряются результаты исследований в различные области науки, которые имеют широкие перспективы для развития электронной техники. Наряду с другими науками особенно быстро развиваются физика и химия полупроводников.

Широкое применение полупроводников, особенно в качестве электронных приборов, такие как выпрямители тока, фотоэлементов, фотосопротивлений, терморезисторов, датчиков Холла, варисторов – нелинейных сопротивлений, грозовых разрядников, материалов для термо-электрогенераторов и т. д. – благодаря полупроводниковой электроники находится на передовой линии развитие новой техники. Этому способствует начавшееся широкое применение бинарных и сложных полупроводников в твёрдом и жидком состоянии.

В области физики и химии полупроводников имеются ещё многие нерешенные вопросы, которые создают трудности в различных аспектах, в частности, процессы плавления и кристаллизации, относящиеся к важнейшим стадиям технологии получения материалов. В связи с этим исследователи неустанно работают над вопросами поиска новых материалов и изучения комплекса их физико-химических свойств в твёрдом и жидком состоянии.

При проектировании и создании более современных полупроводниковых приборов и для дальнейшего их эксплуатирования необходимы расчеты важнейших параметров, такие как концентрация,

подвижность и определение знака носителей зарядов. Вместе с тем необходимость совершенствования технологии производства полупроводниковых материалов и улучшения их качества требует дальнейшего всестороннего изучения физико-химических свойств полупроводниковых материалов в твёрдом и жидком состоянии. Поэтому теоретические исследования различных свойств полупроводников не только в твёрдом или жидком состоянии, но и плавления свидетельствует об неисчерпаемости решения существующих задач.

В частности, решение вопросов легирования полупроводников неотделимо от изучения примесных уровней, механизмов электропроводности и термо-эдс, возникающих в полупроводниках при легировании. Взаимодействие легирующих элементов друг с другом и несовершенство кристаллической решетки, диффузия в кристаллах полупроводников, распад твёрдых растворов, появление второй фазы в некоторых из них приводит к возникновению дефектов в твёрдой фазе, влиянию легирующих добавок на энергетический спектр, на их оптические, электрофизические, термоэлектрические свойства и т. д. [1-5].

В связи с этим в соединениях типа $A^{III}B^V$ и их твёрдых растворах изучено влияние ряда примесей на комплекс свойств в твёрдом и жидком состоянии. В. М. Глазовым [6-10] и его школой было доказано, что примеси до 1 % в расплавах полупроводников не могут влиять на электрофизические параметры расплавов. С другой стороны, в силу того, что при повышенных температурах химические элементы ведут себя очень активно, проблемы приготовления и герметизации ячейки, применение термопары при высоких температурах и другие технологические аспекты остаются открытыми.

Возникают общие научно - теоретические задачи, связанные с исследованием технологических, электрофизических, термоэлектрических и других важнейших свойств полупроводников в твёрдом и жидком состоянии [11-21].

Вывод о принадлежности веществ к тому или иному типу перехода из твёрдого состояния в жидкое в основном базируется на результатах исследования электропроводности и в некоторых случаях термо-эдс. Имея в виду интегральный характер электропроводности термо-эдс их абсолютные значения, температурная зависимость не всегда позволяла достоверно утверждать, что данный расплав принадлежит к конкретному классу конденсированных фаз. В работах [22, 23] авторы подошли к комплексному исследованию параметров ряда твёрдых и жидких полупроводников. Они дополнительно, экспериментальным путём исследовали эффект Холла, который даёт возможность непосредственно определить концентрацию и подвижность носителей заряда.

Таким образом, поиск новых материалов, имеющих оптимальные параметры путем легирования в твёрдой и жидкой фазе играют важную роль в науке и технике, работе большинства электронных полупроводниковых приборов и аппаратуры, связанной с использованием примесного механизма проводимости [24-35]. Поэтому возникает проблема легирования полупроводника, добавками в контролируемых количествах, исследование физико-химических, электрофизических, теплофизических и других свойств легированных полупроводников. Эти исследования также позволяют судить о взаимодействии между лигатурами и соединениями. Немаловажное теоретическое значение имеют основы легирования полупроводников. Решение данной задачи необходимо для управления свойств твёрдых полупроводников путём легирования различными примесями.

Поэтому проблема легирования полупроводников, или добавка примесей в контролируемых количествах, изучение важнейших их физико-химических параметров является актуальной.

Степень изученности научной проблемы, теоретическая и методологическая основы исследования.

В настоящей работе рассматривается комплексный подход к исследованию электрофизических, технологических, термоэлектрических

свойств. Известно, что химические вещества при высоких температурах обладают значительной химической активностью, и исследование любого физического параметра при таких условиях весьма сложно. Несмотря на сложность процессов, исследования в области различных структурных групп периодической системы Д. И. Менделеева представляют большой интерес, с одной стороны, в связи с практическими применениями в качестве активных элементов электронных приборов, а также целью их минимизации, во – вторых, это требование науки для построения общей теории в области предплавления, после плавления и жидкой фазы.

Изложенный выше анализ проблемы исследования, практического использования, вышеназванных соединений и их твёрдых растворов позволяет сформулировать основные положения диссертационной работы.

Перечисленные выше проблемы нашли своё решение в диссертационной работе при исследовании методов синтеза вышеназванных соединений, квазибинарных разрезов и твёрдых растворов на их основе, их легирования и изучения комплекса их свойств в твёрдом и жидком состоянии.

Отрасль исследования. Проведённый количественный анализ применимости теоретических моделей М. Катлера, Н. Ф. Мотта, Андерсона, описывающих физические свойства исследованных расплавов полупроводников, а также веществ с подобной физико-химической природой. Полученные в работе количественные данные по изученным физическим свойствам полупроводников представляют интерес для разработчиков аппаратуры электронной техники и технологов при создании и эксплуатации технологического оборудования для получения полупроводниковых материалов и приборов на базе исследованных твёрдых растворов.

Основная информационно-экспериментальная база: Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики Кулябского государственного университета имени Абуабдуллох Рудаки на основе

кафедральной темы «Исследование структуры и физико-химические свойства полупроводников в широком диапазоне температуры».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования является выявление закономерностей изменения коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла в полупроводниках с различными типами межчастичного взаимодействия в твёрдом и жидком состоянии, вблизи точки плавления.

Задачи исследования:

1. На базе комплексного исследования физических свойств полупроводников $A^{III}B^V$ при переходе из твёрдого состояния в жидкое и в расплаве в зависимости от температуры с привлечением как традиционных методов электропроводности и термо-эдс, так и метода эффекта Холла;
2. Поиск новых высокоэффективных материалов путем легирования для применения в области термоэлектричества как активных материалов термоэлементов, термогенераторов, диодов и других полупроводниковых приборов;
3. Описание электрофизических свойств расплавов полупроводников различными моделями электронных расплавов;
4. Разработка надёжной методики и аппаратуры для высокотемпературных прецизионных исследований электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в расплавах полупроводников;
5. Экспериментальное исследование электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в твёрдом и жидком состоянии полупроводниковых соединений различных структурных групп, а также квазибинарных сплавов на их основе;
6. Анализ современных моделей неупорядоченных систем с позиции выяснения их возможностей при абсолютных значениях и температурной зависимости физико-химических свойств на основе комплексных исследований, гальваномагнитных, электрофизических и термоэлектрических характеристик;

7. Выяснение области практического применения новых бинарных антимонидов и квазибинарных разрезов антимонидов в электронной технике;
8. Исследование кинетических параметров и их связи со свойствами и составом InSb и легированными образцами InSb+Ag с целью получения материалов с высокой термоэлектрической эффективностью;
9. Синтез и получение образцов антимонида индия, легированных серебром, получение новых экспериментальных данных по электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла в исходном и легированных образцах.

Объект исследования. Объектом исследования нами были выбраны представители группы соединения $A^{III}B^V$ - антимонида индия и образцы антимонида индия легированного серебром и изучения комплекса их свойств в твёрдом и жидком состоянии.

Предметом исследования является экспериментальное исследование коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла в антимониде индия (InSb) и образцы легированного серебра (InSb+Ag) с привлечением традиционных методов электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла.

Научная новизна исследования заключается:

1. Впервые синтезированы образцы антимонида индия с содержанием серебра (InSb+Ag) и получена температурная зависимость важных электрофизических параметров, а именно: электропроводность, коэффициенты термо-эдс и Холла.
2. На основе экспериментальных данных рассчитаны подвижность и концентрация носителей заряда. Впервые проведено комплексное исследование электрофизических свойств - эффекта Холла, термо-эдс и электропроводности в расплавах InSb, а также образцах легированных серебром InSb+Ag.
3. Впервые сделан количественный анализ исследованных свойств веществ на основе различных моделей, предложенных М. Катлером и классической теорией свободных электронов.

4. Основываясь на экспериментальных и расчетных данных, можно классифицировать соединения $A^{III}B^V$, в частности, антимонида индия (InSb) и их легирования серебром (InSb+Ag) в твердом состоянии как полуметалл, а при переходе из твердого в жидкое состояние как полуметалл-металл
5. Можно отметить, что образцы InSb с содержанием 0,1 масс. % Ag имеют более высокое значение коэффициента термо-эдс, которые могут играть важную роль в изготовлении термодатчиков.

Теоретическая и практическая ценность исследования. Проведённый количественный анализ применимости теоретических моделей М. Катлера, Н. Ф. Мотта, Андерсона, описывающих физические свойства исследованных расплавов полупроводников, а также веществ с подобной физико-химической природой. Полученные количественные данные по изученным физическим свойствам полупроводников представляют интерес для разработчиков аппаратуры электронной техники и технологов при создании и эксплуатации технологического оборудования для получения полупроводниковых материалов и приборов на базе исследованных твёрдых растворов.

Получен большой объём экспериментальных данных высокой точности, надежности по электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла чистого антимонида индия (InSb), легированного серебром (InSb+Ag), результаты которых внедрены в полученных образцах в народном хозяйстве.

Предложена методика одновременного измерения электропроводности, термо-эдс и коэффициента Холла в широком диапазоне температур, которая позволяет экономить материал ячейки, исследуемое вещество и время для подготовки ячейки к измерениям. Вместо разовых измерительных ячеек предлагается использование многоразовых после полного изучения исследуемого вещества, проводить специальные приёмы и ячейка будет готова к новому измерению.

Положения, выносимые на защиту: На основании проведенных исследований и разработок на защиту выносятся следующее:

1. Методика комплексного исследования электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла полупроводников в твёрдом и жидком состоянии.
2. Экспериментальные результаты исследования перечисленных характеристик соединения $A^{III}B^V$, а также квазибинарные системы соединений $A^{III}B^V$, в частности, антимонида индия (*InSb*) с содержанием 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс.% Ag.
3. Анализ коэффициентов электропроводности, теплопроводности, термо-эдс и эффекта Холла исследованных веществ с целью выяснения высокоэффективных материалов для рекомендации их к применению в различных областях полупроводниковой техники.
4. Данные по анализу явления «послеплавления» и роль ближнего порядка в жидком состоянии исследуемых веществ, а также явления кластерообразования после плавления.

Достоверность диссертационных результатов. Полученные экспериментальные данные подтверждаются использованием электрофизических и термоэлектрических методик исследования; современными электронными приборами; воспроизводимостью экспериментальных результатов в широком диапазоне температур; поиском и находкой новых высокоэффективных активных элементов для создания электронных приборов.

Совпадение диссертации с паспортом специальности.

Рассматривается узкозонное бинарное полупроводниковое соединение типа $A^{III}B^V$, в частности антимонида индия (*InSb*) и антимонида индия, легированного серебром (*InSb+Ag*). Проведены комплексные исследования электрофизических, термоэлектрических свойств и методические приёмы полупроводников в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу (соответствует пунктам 1, 2 и 5 по специальности 02.00.04 – Физическая химия (пункт 1 – Экспериментальное определение и расчет параметров

строения молекул и пространственной структуры веществ; пункт 2 – Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; пункт 5 – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений)).

Выявление закономерностей изменения коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла в полупроводниках с различными типами межчастичного взаимодействия в твёрдом и жидком состоянии, вблизи точки плавления, классификация соединения $A^{III}B^V$, в частности, антимонида индия (InSb) и их легирования серебром (InSb+Ag), что в твердом состоянии как полуметалл, а при переходе из твердого в жидкое состояние как полуметалл-металл (соответствует пунктам 4, 9 и 11 по специальности 02.00.04 – Физическая химия (пункт 4 – Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; пункт 9 – Элементарные реакции с участием активных частиц; пункт 11 – Физико-химические основы процессов химической технологии)).

Личный вклад соискателя в работу, выполненную в соавторстве, состоял в систематизации литературных данных по теме диссертации, постановке задач исследования, получении экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов, формулировке основных выводов диссертации, внедрении результатов исследования в народном хозяйстве, получении авторского свидетельства.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих международных и республиканских конференциях: Научно-теоретическая конференция Кулябского государственного университета имени Абуабдуллох Рудаки (Куляб.17 апреля 2012 г.);

VI-ая международная научно--теоретическая конференция: «Физико-химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов» (Куляб, 25-27 декабря 2013); Научно-теоретическая конференция Кулябского государственного университета им. А.Рудаки (Куляб. 17 апреля 2012 г.); научно-теоретическая конференция, посвященная 70-летию Кулябского государственного университета им. А. Рудаки» (Куляб.2015); Республиканская конференция «Современные проблемы физики» (Куляб.2019).

Опубликованные результаты диссертации. По результатам исследования опубликовано 19 работ, в том числе 4 из них в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте РТ и ВАК РФ, 14 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях и одно изобретение.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, IV глав, выводов, списка использованной литературы – 178 источников. Диссертация изложена на 141 страницах, содержит 22 рисунка, 15 таблиц и приложение; патент – 1 шт, акт о внедрение - 1 шт.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физико-химическая теория полупроводниковых материалов и некоторые основные свойства антимонида индия.

Резкое улучшение качества традиционных, а также освоение новых полупроводниковых материалов позволило приступить к созданию больших, сверхбольших, сверхбыстродействующих интегральных схем, удалось существенно повысить степень миниатюризации микроэлектронных устройств, разработать ряд классов принципиально новых оптоэлектронных и СВЧ-приборов, интенсивными темпами начата реализация возможностей волоконно - оптических линий связи и интегральной техники.

Современная электроника требует материалы с богатым и нетривиальным набором характеристик, так что одних лишь чистых кристаллов, служивших много лет, оказывается недостаточно, и, с другой стороны, непрерывно развивающаяся наука о «неупорядоченных системах», частным случаем которых являются жидкие полупроводники, требует надёжных экспериментальных данных для построения общей теории твёрдых тел. Поиск и получение новых полупроводниковых материалов невозможно без всестороннего изучения их физико-химических свойств в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу.

Известно, что жидкие полупроводники имеют ряд преимуществ перед твёрдыми, они расширяют рабочий температурный диапазон приборов, малочувствительны к внутренним и внешним воздействиям, при наличии примесей до одного процента наблюдается стабильность их характеристики и т. д.

Первоначальными объяснениями процесса плавления были в основном механические теории плавления, которые далеко нереально описывали процесс фазового перехода (модель Френеля). В последнее время разработка частных теорий жидкого состояния состоит в том, что изучаются определенные модели, их выводы сравниваются с результатами эксперимента. Систематические исследования физических свойств у полупроводников различных структурных групп в широком температурном диапазоне позволили сделать некоторые обобщения, касающиеся изменения структуры ближнего порядка и характера химической связи при плавлении полупроводников и нагрева расплавов. На основе обширных результатов по характеру изменения физико-химических свойств при плавлении большой группы веществ. А. Р. Регелем и В. М. Глазовым [6 - 10] была представлена классификация, согласно которой существуют следующие типы перехода из твёрдого состояния в жидкое: металл \rightarrow металл, полуметалл \rightarrow металл, полупроводник \rightarrow полупроводник, полупроводник \rightarrow металл, полупроводник \rightarrow ионный проводник. Сохранение полупроводниковых свойств веществ в жидкой фазе А. Р. Регель и В. М. Глазов связывают с сохранением ближнего порядка и характера химической связи после плавления, свойственного твёрдому состоянию [9, 10]. Переходы остальных типов они объясняют разрушением пространственной системы гомеопольярных связей и перестройкой структуры ближнего порядка. Подтверждается правильность принципа академика А. Ф. Иоффе [24, 25], согласно которому определяющую роль для электронных полупроводников играет ближний порядок в расположении атомов и характера химической связи между атомами. Судя по характеру изменения электрических свойств, сделан вывод, что при плавлении у истинных металлов тип химической связи сохраняется, и скачок электропроводности подчиняется правилу Перлица и уравнению Мотта [26, 27] (за исключением переходных металлов). При плавлении полуметаллов усиливается металлической характер связи. Полупроводники

при плавлении либо сохраняют свои свойства и соответственно, реализуется преимущественно гомеополярный тип химической связи, либо переходят в металлическое состояние. Подобная классификация явилась итогом экспериментальных усилий многих исследователей, и очевидна её положительная роль для дальнейших работ в области жидких полупроводников. До последнего времени вывод принадлежности веществ к тому или иному типу перехода из твёрдого состояния в жидкое базировался исключительно на результатах исследования электропроводности и в некоторых случаях термо-эдс. В итоге, имея в виду интегральный характер этих физических параметров, их абсолютные значения и температурную зависимость не всегда позволяют достоверно утверждать, что данный расплав принадлежит к конкретному классу конденсированных фаз. В частности, если речь шла об электропроводности, то одновременное изменение подвижности и концентрация свободных носителей при плавлении не позволяет строго различить на основе анализа этого параметра эффекты, связанные с разрушением дальнего порядка и эффекты, обусловленные изменением характера межчастичного взаимодействия. В результате возникает необходимость в расширении числа исследуемых свойств с той целью, чтобы выводы о переходе веществ из твёрдого состояния в жидкое были более обоснованными. Следует ещё добавить, что каждый полупроводниковый материал наряду с ожидаемыми эффектами при его исследовании может быть обнаружен и совсем неожиданно. Например, в начале разработки арсенида галлия едва ли кто -нибудь мог думать о применении его в качестве лазерного материала или, скажем, о применении усиления ультразвука, давно используемого в люминесценции ZnO. Поэтому, необходимо подчеркнуть, что работы по синтезу и кристаллизации новых полупроводниковых материалов требуют особого контроля физических, химических и технологических процессов.

Важная задача, решение которой крайне необходимо,- это управление свойствами полупроводников путём легирования различных примесей, ибо

разнообразии свойств и, следовательно, сфер применения полупроводников в технике определяется не только различием энергетических спектров веществ: электронными процессами в полупроводниках можно управлять и путём легирования.

Комплексный подход к анализу электрофизических свойств расплавов сделан в последнее время в ряде работ [8,9]. Показано, что экспериментальное исследование электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла расплавленных веществ, обладающих к тому же значительной химической активностью, весьма сложно. Особенно это относится к эффекту Холла. Для решения задачи анализа изменения типа химической связи при плавлении и после плавления методом электрофизических исследований следует добавить и вопросы методологического аспекта. Дело в том, что современная теория полупроводников для твёрдого состояния достаточно разработана, а что касается теории жидких полупроводников, т. е. теории неупорядоченных систем, то она не позволяет достоверно предсказывать абсолютные значения физических свойств жидких полупроводников, и зачастую пользуется соотношениями, заимствованными из теории кристаллических полупроводников, основываясь на представлениях о сохранении зонного характера энергетического спектра носителей.

Наблюдается большой интерес исследователей к соединениям элементов III- V группы Периодической системы Д. И. Менделеева, в частности, антимонида галлия и индия, а также некоторых квазибинарных систем на их основе, в том числе: GaSb, InSb, InSb – GaSb и др.

Соединение $A^{III}B^V$ как в твёрдом, так и в жидком состоянии, изучены недостаточно. Фазовые равновесия в системах $A^{III} - B^V$ описываются диаграммами состояния с одним конгруэнтно плавящимся состоянием, которое образуется при соотношении атомных процентов компонентов 1:1 и делении диаграммы на две простые диаграммы эвтектического типа [26,27].

В работе [10] описаны и анализируются особенности структуры и характера химической связи у соединений $A^{III}B^V$, изменения структуры ближнего порядка при плавлении, электропроводность и термо-эдс при высоких температурах, включая и жидкую фазу. На основе полученных результатов сделан вывод, что в момент плавления соединений группы $A^{III}B^V$ расплав оказывается «квазигетерогенным», сохраняя в отдельных микрообластях элементы рыхлой упаковки, свойственной кристаллу. Нагрев способствует уплотнению структуры за счёт разрушения этих микрообластей и увеличения при этом координационного числа, а значительный перегрев приводит к заметной термической диссоциации соединений. На основе результатов исследования электрофизических свойств и объёмных изменений при плавлении и жидком состоянии установлено, что соединения $A^{III}B^V$, в частности, InSb, GaSb, AlSb, при переходе из твёрдой фазы в жидкую изменяют характер химической связи от преимущественно гомеоплярной с некоторой долей ионной составляющей к металлической. При этом происходит разрушение пространственной системы жидких ковалентных связей, сопровождающихся переходом значительного числа электронов связи в свободное состояние. Эти выводы сделанные на основе изучения физических свойств подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа, свидетельствующими о росте координационного числа при переходе из твёрдого состояния в жидкое. В то же время анализ температурной зависимости вязкости на основе теории активированного комплекса и уравнения Бачинского [28] показал, что процесс трансформации структуры и характера химической связи в точке плавления не завершается до конца и распространяется на некоторый интервал температур уже в области жидкой фазы, т. е. наблюдается явление «послеплавления», о котором ещё говорили популярно. В этой области жидкость оказывается квазигетерогенной, и в ней присутствуют микрообласти, сохраняющие, в известной мере, наследственные черты

строения твёрдой фазы. Расчёты, проделанные в работах [29, 30-35] для InSb, GaSb, AlSb, объёмная доля кластеров составляет тот же порядок, что и у элементарных полупроводников Ge и Si. В период после плавления при повышении температуры происходят процессы, сводящиеся к уплотнению структуры жидкости, т. е. к увеличению координационного числа и разрушению остатков гомеоплярных связей. Это заключение согласуется с выводами Данилова В. И. [31]. Сделан вывод о том, что растворимость висмута в InSb носит ретроградный характер. Твёрдые и жидкие состояние могло бы дать возможность получить полные сведения об энергетическом спектре и механизме рассеяния носителей заряда, а также о физико-химических изменениях при легировании и плавлении в этих особых классах веществ.

Антимонид индия является наиболее изученным представителем соединений типа $A^{III}B^V$. Два обстоятельства вызывают интерес к этому полупроводнику. Во-первых, относительная лёгкость получения монокристалла InSb с чистотой на 2 – 3 порядка большей, чем других соединений III и V групп. Во – вторых, InSb обладает необычными свойствами благодаря чрезвычайно высокой подвижности и небольшой эффективной массе электронов проводимости. Соединение InSb имеет структуру цинковой обманки. Его плотность и постоянная решётка при комнатной температуре 5,79 г/см³ и 6,48 Å соответственно. Проводимость и эффект Холла InSb выше температуры плавления имеют значения, характерные для жидких металлов. Диаграмма состояния In – Sb проведена на рисунке 1. Много необычных свойств InSb связано с малой эффективной массой электронов проводимости и, следовательно, с их высокой подвижностью.

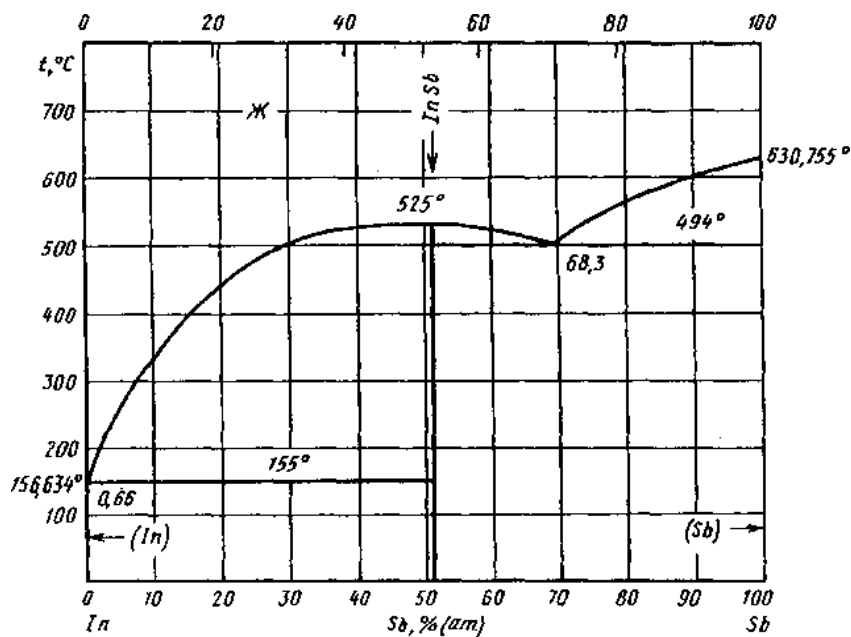


Рисунок 1. Диаграмма состояния In – Sb.

Хростовский и сотр. согласовали найденные ими экспериментальные подвижности с расчетными кривыми подвижностей носителей в кристаллической решетке и для примеси.

Они получили следующее выражение для подвижности электронов в решетке:

$$\mu_L = 1,09 \cdot 10^9 \frac{\text{м}^2}{(\text{В} \cdot \text{с})}.$$

Это даёт значение $70000 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{сек.}$ при 300^0 К. Херман и сотр. наблюдали электронную подвижность $500000 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{сек.})$ при 78^0 К для образца, содержащего 10^{14} доноров в 1 см^3 . Природа механизма рассеяния для InSb и других соединений III и V групп до сих пор не выяснена [36-40]. Однако Эренрейх [41] привёл аргументы в пользу того, что при комнатной температуре подвижность электронов определяется рассеянием на продольных оптических колебаниях.

По его оценке, подвижность при акустическом рассеянии может быть $\sim 10^6 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{сек.})$ при комнатной температуре [35]. Коэффициент Холла имеет ярко выраженный максимум, который сдвигается к высоким температурам с увеличением содержания примесей. Хростовский и сотр. авторы [35] оценили энергию ионизации акцепторов $0,007 \text{ эВ}$ из температурной зависимости коэффициенты Холла на высокотемпературной стороне

максимума. Это значение находится в хорошем согласии с энергией ионизации, ожидаемой для водородоподобных акцепторов. Аналогичные результаты получены Фришше и Ларк – Горовитцем [33]. Подвижность в примесной зоне была около $1\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек.}$. Ввиду очень низкого значения эффективной массы электронов энергия ионизации доноров оценена всего лишь $6 \cdot 10^{-4}$ эВ. Неясно, имеется ли заполнение донорных уровней при температурах ниже $1,3^0$ К в образцах, содержащих 10^{15} доноров на 1см^3 . Сущность явления состоит в том, что при этих концентрациях донорные примеси образуют зону, которая перекрывает зону проводимости. Считается, что существование перекрывания ставит под вопрос, могут ли эти измерения InSb n-типа рассматриваться как характеризующие действительно зону проводимости, если - нет, то в какой мере ширина зоны видоизменяется донорным состоянием. Хротовский и сотр. [35] нашли, что энергия ионизации доноров, равная 10^{-3} эВ, наблюдается при 28 К в образцах, содержащих около 10^{13} доноров на 1см^3 .

Теплопроводность InSb впервые измерена Бушем и Шнайдером [42-44] в температурной области от -180 до 500 К, получены высокие значения, близкие к теплопроводности металлов. При низких температурах теплопроводность подчиняется закону T^{-1} , применимому к решёточной теплопроводности. Для приведения в соответствие со значениями при высоких температурах был использован дополнительный член, имеющий формулу;

$$\chi = A \cdot \exp(-26/KT). \quad (1)$$

Введение этого члена вызвано электронной частью теплопроводности, пропорциональной плотностью тока. Впрочем Штукес не наблюдал увеличения теплопроводности, вызываемой электронной составляющей. Ее величины были значительно ниже в температурной области от 40 до 425 К, имея при 225 К значения между 0,02 и 0,03 кал/($\text{см}^2 \cdot \text{град}$).

Таким образом, как видно из вышеизложенного, интерес к антимониду индия огромен. Имеется немало публикаций по электрофизическим,

оптическим и другим свойствами InSb, однако существуют и некоторые противоречия, требующие дальнейшего исследования.

1.2 Электрофизические свойства соединений типа $A^{III}B^V$ при высоких температурах, включая и жидкую фазу

Исследованию физико-химических свойств соединений $A^{III}B^V$ в частности InSb, посвящено недостаточно.. Известно, что химические соединения $A^{III}B^V$ имеют уникальные свойства, в детекторах инфракрасного излучения оптических приборов, в детекторах магнитного поля, в термоэлектрических генераторах, в полупроводниковых и современных электронных установках. В связи с активным расширением областей их применение исследование температурных и концентрационных зависимостей кинетических параметров представляет большой интерес. Температурные и концентрационные зависимости коэффициентов Холла, термо-эдс, электропроводность, подвижность, концентрации и др. позволяют оценить высокоэффективность материала как активный элемент термоэлектродгенераторов [8]. В работе [10] подробно описаны и анализируются особенности структуры и их характер химической связи у соединений $A^{III}B^V$, изменение структуры ближнего порядка при плавлении, электропроводность и термо-эдс при высоких температурах, включая и жидкую фазу. На основе полученных результатов сделан вывод, что в момент плавления соединений группы $A^{III}B^V$ расплав оказывается «квазигетерогенным», сохраняя в отдельных микро-областях элементы рыхлой упаковки, свойственной кристаллу. Нагрев способствует уплотнению структуры за счёт разрушения этих микро-областей и увеличению при этом координационного числа, а значительный перегрев приводит к заметной термической диссоциации соединений. трансляционной симметрии.

Выбранные нами объекты исследования представляют большой интерес для различных областей науки и техники, а также поиск новых легированных образцов и изучение их электрофизических свойств также имеет немаловажное значение в будущем. Отметим, что механизм электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла до сих пор не до конца выяснен, и проведение экспериментов, особенно по эффекту Холла, будут очень полезными. Изучение концентрационной зависимости важнейших параметров полупроводников, эффект Холла, оптических свойств и других недостаточно для того, чтобы отнести данное вещество к тому или иному классу полупроводников. Нужно учитывать, что эти параметры являются интегральными и не дают возможность однозначно определить класс веществ. Метод эффекта Холла является более трудоёмким, но с его помощью можно непосредственно определить концентрацию носителей заряда, о принадлежности веществ к тому или иному классу, но и судить о знаке носителей явлений вырождения и невырождения, и на их основе регулировать концентрацию и получать новые полупроводниковые материалы с заранее заданными свойствами.

Как известно, перенос носителей заряда в кристаллах объясняется квантовой теорией твёрдого тела, которая описывает размытые дискретного энергетического спектра электронов атомы в энергетические зоны кристаллических веществ. Кроме ближнего порядка, кристалл обладает и дальним порядком. Наличие дальнего порядка в кристалле является фундаментальной основой построения теории электронного спектра в твёрдых телах. Жидкое же состояние вещества отличается от кристаллического прежде всего отсутствием пространственной периодичности в атомной структуре, что не позволяет применять в общей форме теорему Блоха и тем самым создаёт трудности в построении строгой теории электронных состояний в таких системах. Многие задачи, связанные с неупорядоченными системами, решаются моделями квазикристаллического приближения и «почти свободных электронов». При

описании свойств кристаллических металлических и полупроводниковых материалов используется квазикристаллическое приближение, которая опирается на теорию Блоха, которая применяется в «приближённой форме». Вместе с тем состояние имеет ближний порядок, т.е. после разрушения дальнего порядка появляются микрогруппировки или кластеры [7, 45-49]. В работах Х. Фрелика [50], А. И. Губановым [51] рассматривается математическое применение модели и квантомеханическое доказательство сохранения в жидкостях, аналогичным твёрдым телам, зонной структуры [25, 33, 52], и впоследствии развивалось в работах Н. Ф. Мотта и его последователей. Результаты расчета показывают, что «зонная структура» в целом сохраняется, однако энергетический спектр в неупорядоченных системах будет обладать рядом специфических отличий [53,54]. Эта разница смещения уровней верхнего и нижнего края зоны приводит к расширению разрешенных зон и сужению запрещенных зазоров. Следует отметить, что модель А. И. Губанова [52], справедливее для некоторых гипотетических жидкостей по своему строению близка к твёрдому телу. Обычно в кристаллических веществах при интерпретации процессов переноса используются кинетические уравнения Больцмана [50, 52], которые описывают изменение плотности состояния носителей заряда в энергетических зонах. В рамках квазикристаллического подхода такая же трактовка кинематических явлений должна иметь место и для различных классов жидкостей. В работе П. И. Андерсона [33], выдвинуто предложение о локализации электронных состояний. Нелокализованные, т. е. связанные с ионами атомного состава и условно.

Следовательно, учитывая различную степень локализации электронов в области размытого края зон, можно провести качественное разделение электронных расплавов на классы. По мнению Мотта [10], в данном спектре электронных расплавов существует некоторая граничная энергия (E_c – для электронов и V_v – для дырок), выше которой электронное состояние является обычно локализованным. Эта идея Мотта в настоящее время разрабатывается

группой теоретиков во главе с М. Л. Коэном [55] и в некоторых публикациях по этому поводу [48, 56-67] даже получены количественные результаты. В жидком состоянии частично наблюдается прыжковый механизм электропроводности, где подвижность примерно составляет порядка 10^{-5} – 10^{-6} м²/(В. с), и если сравнить эти данные с данными зонны механизм переноса заряда (порядка 10^{-4} – 10^{-3} м²/(В. с)), то можно сделать вывод, что подвижность изменяется скачкообразно на границе локализованных состояний почти в два порядка.

В работах М. Л. Коэна [55] показано, что в неупорядоченных системах основную роль в кинетических явлениях играет не запрещенный зазор, а некоторый интервал энергии, ограниченный краем подвижности электронов, с одной стороны, и краем подвижности дырок, - с другой. По данным его количественных оценок, электропроводность системы при $g = 0,3$ не превышает величину 10^4 См/м, что свойственно жидким полупроводникам.

Таким образом, кинетика переноса в жидких полупроводниках определяется наличием двух механизмов – зонного и прыжкового.

В работе [68] Займан Дж. указывает на то, что «факт существования жидких полупроводников в первую очередь следует связывать с сохранением природы и конфигурации атомного или молекулярного потенциала». Заметим, что высказывание Займана практически является новой формулировкой идеи академика А. Ф. Иоффе, который высказывал предположение об определяющей роли ближнего порядка в формировании структуры электронного спектра [8]. Если А. И. Губанов [51] исходит из представления о жидкости как о жидком кристалле, то Займан [68] к обратному приближению – квантигазовой модели жидкости или приближение почти свободных электронов, которое также приводит к «зонной структуре» жидкости. Учитывая, что расположение ионов в жидкости является в высшей степени неупорядоченным, Дж. Займан приходит к выводу, что в этом случае наиболее правдоподобна такая модель для электронов проводимости, в которой их состояние описывается

обычными плоскими волнами де Бройля, т. е. электронный газ рассматривается как газ свободных электронов [26, 69-72]. Дж. Займан приходит к заключению, что взаимодействие электронов проводимости с атомной структурой можно описать, как дифракцию плоских волн на системе ионов. В первом приближении Дж. Займан [68] принимает, что ионы жидкости рассеивают электроны, независимо друг от друга, тогда длина свободного пробега ℓ при независимом рассеянии электрона на N центрах может быть представлена в следующем соотношении [73]:

$$\frac{1}{\ell} = 2\pi \frac{N}{V} \int_0^\pi (1 - \cos \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (2)$$

где $I(\theta)$ - дифференциальное сечение рассеяния электрона на свободном ионе; θ - угол между первоначальным направлением движения; V - атомный объём. В случае рассеяния электронов на свободном ионе дифференциальное сечение рассеяния может быть представлено в виде [74]:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) \frac{V^2}{N^2} |u_\kappa|, \quad (3)$$

где m - масса электрона; \hbar - постоянная Планка; $|u_\kappa|$ потенциал свободного атома. Если считать рассеяние электронов на каждом атоме независимым, то длина свободного пробега будет равна:

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{N} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sin \theta |u_\kappa|^2 d\theta \quad (4)$$

или перехода от переменных θ к волновому вектору \vec{k}_F получим:

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m}{N} \right) \frac{V}{N} \left\{ \frac{1}{4\kappa_F^4} \int_0^{2\kappa_F} |u_\kappa|^2 \kappa^3 d\kappa \right\}, \quad (5)$$

где: \vec{k}_F - волновой вектор Ферми - электронов, связанный с волновым вектором соотношением:

$$\vec{k} = 2\vec{k}_F \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

при условии, что при упругом рассеянии три вектора $\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}''$ образуют равнобедренный треугольник с углом θ при вершине, \vec{k} - это вектор рассеяния, изменяющийся от \vec{k} , до \vec{k}' . Однако даже для жидких металлов нельзя пренебречь структурной корреляцией в расположении атомов. Это корреляция может быть учтена введением для дифференциального сечения или интенсивности рассеяния добавочного множителя $a(k)$ – структурного фактора, величина которого связана с функцией радиального распределения ионов. Таким образом, для длины свободного пробега получим следующее выражение:

$$\frac{1}{\ell} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m}{\hbar} \right)^2 \frac{V}{N} \left\{ \frac{1}{4\kappa_F} \int_0^{2\kappa_F} |u_\kappa|^2 a(\kappa) \kappa^3 d\kappa \right. \quad (7)$$

Затем, подставляя это выражение в формуле электропроводности и термо-эдс металлов, Займан [60] получил следующие расчетные формулы:

$$\sigma = \frac{\hbar \ell^2}{3\pi} g_F \frac{N}{V} \frac{1}{\langle a(\kappa) |u_\kappa|^2 \rangle}, \quad (8)$$

и

$$\alpha = - \frac{\pi k_B T}{3eE_F} \left\{ 3 - \frac{[2a(2\kappa_F) |u_{r, \kappa_F}|^2]}{\langle a(\kappa) |u_\kappa|^2 \rangle} \right\}, \quad (9)$$

где κ_F - постоянная Больцмана, T, K – температура, E_F – энергия Ферми, а $a(2\kappa_F)$ и $(2\kappa_F)$ - значение структурного фактора и потенциала свободного иона в области удвоенного радиуса Ферми. Из соотношений (8) и (9) следует, что для расчета данных электрофизических характеристик необходимо знать их центр, величина которого никогда не бывает точно известна. Для решения этой задачи Дж. Займан предложил использовать в качестве рассеивающего потенциала «псевдопотенциал» иона в металле, электронным «Паули» отталкиванием взаимодействием свободного электрона с электронами полностью заполненных оболочек. Взаимная компенсация этих противоположных по закону потенциалов даёт малую величину, которая может быть сравнима с потенциалом рассеяния падающей волны [52]. В

настоящее время при расчетах кинетических свойств жидких металлов успешно используются псевдопотенциалы В. А. Харисона [74], А. О. Анимолу, В. Хейне [75], Л. Краско [53, 54], Н. В. Ашкрофта [76], Алексеева В. А., Андреева А. А., Прохоренко В. П. [67] и других авторов [57-81]. Эти псевдопотенциалы как выведенные из первых принципов, так и медленные, имеют свои преимущества и недостатки в процессе их исследования для расчета конкретных свойств жидких металлов и, как отмечается в работе [54], позволяют на данном этапе развития наших теоретических представлений о природе межатомного взаимодействия выбрать оптимальную универсальную модель для реального вещества с определенным типом химической связи. Что же касается структурного фактора, его определяют теоретическим путем, из результатов рентгенографических или нейтронографических экспериментов [76, 77, 79].

Движение электронов и дырок в полупроводниках имеет очень сложный характер, поэтому применение адиабатического приближения к ним является более выгодным, чем другие модели.

Классическая статистика Больцмана с её равномерным распределением энергии по степеням свободы была заменена квантовой статической, развитой для электронов в металле Ферми и Дираком [81]. Чтобы определить наиболее вероятное распределение электронов при температуре T , можно подсчитать число возможных распределений, допускаемых статикой Ферми-Дирака, и найти условия, при которых это число достигает максимума, такое распределение и будет равновесным. Квантовая статистика, в отличие от классической, различает состояние только по числу электронов в данной ячейке, обмен же электронов местами не учитывается, т. к. замена одного электрона другим ничего не изменяет в физическом состоянии твёрдого тела.

Для описания движения электрона, рассматриваемого как частица в электрическом поле (кристаллической решетке), или в свободном пространстве, пользуются, кроме кинетической энергии (E) ещё понятием

«импульс», или количество движения ($p = m v$). Между (E) и p существует соотношение:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (10)$$

В волновой механике импульс (p) может быть выражен через длину волны (λ), т. е.

$$m v = p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \quad (11)$$

Известно, что волна де Бройля:

$$\lambda = h / m v = h / p \text{ тогда } p = h / \lambda = 2\pi\hbar / \lambda \quad (12)$$

Здесь: $\hbar = h / 2\pi = 6,62 \cdot 10^{-27} / 2 \cdot 3,14 = 1,06 \cdot 10^{-27}$ Эрг.сек.

Обратная величина:

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \vec{k} \quad (13)$$

здесь: \vec{k} - число волн, укладывающихся на длине 2π , называется волновым вектором. Тогда, согласно (11) или (12), k связано с импульсом p уравнением:

$$p = \hbar k \quad (14)$$

и подобно импульсу, определяется направлением движения электрона.

Исследование жидких металлов и полупроводников, и механизма плавления и кристаллизации, с классической точки зрения, принадлежит Я. И. Френкелю. Современные модели электронных расплавов и шлаковых растворов играют роль в развитии теории жидкого состояния, однако частично дополняют или игнорируют теорию Френкеля Я. И. о квазикристаллической структуре жидкостей. Г. В. Стюарт [26, 27] предложил модель жидкого состояния, в котором заряды располагаются на большие объёмы, образуются микрогруппировки, наподобие рои и сиботаксисы, похожие как в твёрдом теле. Между микрогруппировками происходит обмен зарядов, в связи с этим некоторые из них разрушаются и со временем пропадают, другие обновляются, а во многих случаях

происходит взаимодействие разноименных зарядов. Другие модели жидкого состояния предложили Дж. Бернал, Дж.Е. Леннард, И.З.Фишер, Н.Ф. Мотт и Р.В.Генри и многие другие исследователи. Несмотря на огромное количество моделей, которые существуют в научной литературе, до сих пор нет определённого названия обнаруживаемых в жидких металлах и полупроводниках квазикристаллических группировок. Одни ученые называли их сиботаксисами, другие микрогруппировками, третьи - комплексами, четвертые кластеры. Некоторые идеи и методы подчиняются общим принципам квантовой механики, в частности, принципу Паули. Обоснование данного предположения базируется на работах Грина, Кохна и Райса [73], которые показали, например, что вклад движения атомов в электросопротивлении даже у такого легкого элемента, как натрий, меньше 2 %, а вклад в теплопроводность также достигает всего нескольких процентов. Таким образом, можно полагать, что основные физические параметры жидкости зависят не от мгновенного положения ионов, а от определенных статических корреляций. Для решения поставленных задач нужно учитывать воздействие различных внешних факторов на точность измеряемых параметров. В частности, такой общий подход в описании электрофизических свойств жидких металлов и металлизующихся при плавлении полупроводников позволяет учесть влияние магнитного поля и объяснить отклонение постоянной Холла от теории свободных электронов, основываясь на идеях квазикристалличности жидкости или оставаясь в рамках квазигазового приближения. Рассмотрим некоторые модельные теории, которые были выдвинуты для объяснения отклонений константы Холла от теории свободных электронов, в частности, теория Я. И. Френеля, А. Р. Королькова, Г. В. Стюарта, Дж. Бернала, Дж. Е. Ленорда, И. В. Фишера, Н. Ф. Мотта, Р. В. Генри, Е. С. Филипова, Г. Эйринга, А. Уббелоде, Ф. Линдемана и других [26, 27]. Н. Ф. Мотт разработал М-модель жидких металлов и полупроводников [27], а М. Катлером [26] эта модель применена к конкретным соединениям. Увеличение тепловой энергии с ростом

температуры приводит к разрушению глубины псевдощели и увеличению плотности состояния, при этом электрические свойства переходят в типичные свойства жидких металлов [26]. Несмотря на то, что металлическая модель даёт простые и удовлетворительные результаты для качественного объяснения полупроводникового поведения жидкостей, соответствующие теоретические проблемы очень сложны из-за сильного взаимодействия.

В последнее время появился ряд работ [51, 82, 83], в которых изучение физико-химических параметров описывается теорией самосогласованного поля, и на основании этих приближений можно характеризовать плотность состояния в зависимости от состава сплава. Губановым [51] введена деформация идеального кристалла в качестве параметров теории возмущений и получены уравнения, описывающие эффекты изменения волновых функций и энергии электронных состояний.

Модель молекулярных связей к жидким полупроводникам была применена М. Катлером [26]. Он же для некоторых полупроводниковых систем применяет новую модель полупроводника –S-типа. В основном, эта модель учитывает, что в полупроводниках электропроводность увеличивается, а термо-эдс медленно убывает с ростом температуры. Для описания кинетических явлений в двойных и тройных полупроводниковых соединениях применяем S-модель и увидим, что она реализуется неплохо. Наряду с однозонной S –моделью нашли двухзонную S-модель, с помощью которых можно объяснить отклонение значения константы Холла от ТСЭ. Для жидких металлов коэффициент Холла можно написать следующим выражением:

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \frac{(n_n \mu_n^2 - n_p \mu_p^2)}{(n_n \mu_n + n_p \mu_p)}, \quad (15)$$

где $n_{n,p}$ и $\mu_{n,p}$ - соответственно концентрация и подвижность электронов и дырок.

Модель молекулярных связей даёт также некоторое представление о возможном влиянии температуры на электронную структуру. Тепловые

колебания, искажающие конфигурации ковалентно связанных атомов, уменьшают эффект расщепления уровней и сдвигают энергию дискретных уровней к их начальным значениям, соответствующим атомным орбиталям. Другой возможностью является разрыв некоторых связей. Когда разрывается связь, появляется дополнительное состояние у лишних электронов в валентной зоне на каждую разорванную связь, так что суммарный эффект состоит в добавлении одной дырки. Есть основания ожидать, что разорванные связи более важны как причина теплового изменения электронной структуры для молекул типа цепочек, тогда как искажение связи может доминировать в сетчатых структурах.

Для лёгких элементов, которые участвуют в большинстве знакомых примеров образования ковалентных связей, межмолекулярная связь слаба по сравнению с внутримолекулярными взаимодействиями. Причина этого связана с тем, что тяжёлые элементы имеют больше ионного взаимодействия, а валентные атомные орбитали не так хорошо отделены от него по энергиям, как в случае лёгких атомов.

В модели молекулярных орбиталей Уэйром и Торпом [84] предполагается существование ближнего порядка, характерного для системы с ковалентными связями, но отличными от нуля, принимаются лишь взаимодействия между ближайшими соседями, так что дальний порядок не играет роли. Это видно из выражения для модельного гамильтониана:

$$H = \sum_{a,b \neq b^1} V_1 |\phi_{ab}\rangle \langle \phi_{ab}| + \sum_{a \neq a', b^1} V_2 |\phi_{ab}\rangle \langle \phi_{a'b}| \quad (16)$$

Здесь: $\phi_{a,b}$ - волновая функция, соответствующая атому на узле a и связи b . Таким образом, v_1 определяет взаимодействие между различными связями на одном атоме, а v_2 - взаимодействие между соседними атомами, соединенными данной связью. С помощью матричных методов можно получить информацию о плотности состояний. Самым важным результатом этой работы был общий вывод о том, что топологический беспорядок (т. е

отсутствие дальнего порядка) сам по себе не ликвидирует запретную зону. По – видимому, этот подход можно обобщить так, чтобы учесть дальнедействующие взаимодействия, такие как взаимодействие вторых ближайших соседей, и рассмотреть системы, состоящие из атомов более чем одного сорта.

Существует две точки зрения на происхождение кластеров при плавлении кристалла. Первые из них принадлежит В. А. Тилуру [85], который считает, что процесс плавления протекает по схеме бимолекулярных реакций, т. е.



где: α - отдельный атом или молекула, α_n – комплекс из n - атомов (молекул).

Если учесть эту точку зрения, то в процессе плавления кристалл сначала распадается на отдельные частицы, а затем в жидкости, эти атомы заново образуются, объединяются в подобную структуру, образуя кластеры. При этом кластеры не являются связанными с исходным твёрдым телом. Тогда, можно предложить, что при кристаллизации кластеры сначала распадаются на отдельные атомы, а потом каждый атом прилипает к зародышу и в результате происходит кристаллизация. Однако ступенчатость процессов плавления и кристаллизации не отвечает принципу минимума энергии. Вместе с тем отметим, что такие упущения допускаются в связи с тем, что разработка теории плавления и кристаллизации позаимствована из разработанной схемы испарения и конденсации [86-88]. Необходимо разработать теорию которая, должно быть, в большей степени отвечает принципу минимума и факту существования кластеров.

1.3. Современные модели металлов и полупроводников в твёрдом и жидком состоянии

Поиск новых высокоэффективных полупроводниковых материалов для создания активных термоэлектрических генераторов, быстродействующих переключателей и микроэлектронных устройств и СВЧ приборов, интенсивными темпами начал реализацию возможностей волоконно-оптических линий связи и интегральной оптики, а также интерпретацию на основе современных моделей электронных расплавов, которые являются актуальными.

Изучение электрофизических, термодинамических, структурных и других свойств полупроводников, в том числе свойств неупорядоченных конденсированных систем привлекает внимание не только физиков и химиков, но и представителей смежных наук. Легирование полупроводниковых материалов даёт возможность приобрести новые образцы с заранее заданными свойствами. [26-29,82],

Ряд авторов постарались разработать единую теорию неупорядоченных систем, где важную роль играет случайное поле, и энергетический спектр низколежащих состояний неупорядоченных систем. Существуют ветви спектра, отвечающие одночастичной картине, т. е. аналоги квазичастиц. Однако в силу отсутствия трансляционной симметрии систематика даже одночастичных состояний в неупорядоченных системах оказывается менее наглядной, а структура спектра – более разнообразной, чем в упорядоченной системе. В работе [28] анализируются энергетические спектры и квантовые состояния неупорядоченных систем и в первую очередь плотности состояний и пространственно-временных корреляторах, через которые выражаются основные термодинамические и кинетические характеристики системы в рамках одночастичной задачи. Движения частиц в электромагнитных полях, где даны статические характеристики и методы расчета электрофизических, термоэлектрических и оптических характеристик, приведены в работе [29]. Неупорядоченные системы, в частности, стеклообразные, аморфные и сильнолегированные металлические и полупроводниковые соединения по сравнению с кристаллами, в которых происходит разрушение дальнего

порядка и появление ближнего, в связи с чем происходит усиление звуковых волн с беспорядочными амплитудами и фазами. В этом состоянии неупорядоченные системы должны подчиняться определенному закону, однако до сих пор не разработана единая теория, которая позволяла бы описывать это состояние [6, 7]. В работе [26] анализируются имеющиеся модели некристаллических веществ и на конкретных экспериментальных результатах показана, применимость той или иной модели электронных расплавов. Такие же анализы приводятся и в работе [27]. Крокстон А. К. [30] показывает, что смежные разделы физики предъявляют к физике жидкостей все возрастающие требования. В эту область ещё со времен первых расчётов Больцмана, чтобы дать удовлетворительные объяснения фазового перехода между жидкостью и твёрдым телом, была возможность вычислить более трёх коэффициентов в вириальном разложении для системы твёрдых сфер. Многие авторы, начиная от Френкеля и до наших дней, попытались разработать единую теорию некристаллических или же неупорядоченных систем и частично добились определенных успехов. Однако до сих пор не существует и не разработана единая теория неупорядоченных систем, которая позволила бы применять её к описанию экспериментальных результатов в конкретном случае. Поэтому нами частично применяются модели электронных расплавов Н. Мотта [27], М. Катлера [26], Андерсона [33] и других авторов к описанию физических свойств выбранных объектов. Что же касается экспериментального исследования неупорядоченных систем, то, следует отметить, что имеется обширная информация о соединениях различных групп и их промежуточных составах. Однако данные различных авторов по физическим и химическим свойствам иногда противоречат друг другу. В связи с этим во многих случаях необходимо исследовать физико-химические свойства отдельных веществ.

Остановимся на конкретных случаях экспериментальных исследований, проведенных в течение многих лет развитием неупорядоченных систем. Факт о том, что физика структурно-

неупорядоченных систем до сих пор не до конца исследована, и, несмотря на ту обширную информацию, которая получена на сегодняшний день, в этой области скрываются очень многие физические, химические, оптические и другие явления. Эту область впервые в 1948 г. открыл академик А. Ф. Иоффе [25]. В дальнейшем А. Ф. Иоффе и А. Р. Регель [89] широко исследовали расплавы электронных полупроводников и показали существование полупроводниковой проводимости в структурно-неупорядоченных системах. Таким образом были открыты жидкие полупроводники. Под влиянием идей А. Ф. Иоффе быстро развивается исследование нового класса структурно-неупорядоченных полупроводников – халькогенидных стёкол. Эти материалы открыли Б. Г. Коломиец и Горюнова Н. А [90, 91]. Исследования по жидким и стеклообразным полупроводникам в 60–х годах дополняются исследованиями в области жидких металлов, которые проводились английскими физиками во главе с Дж. Займаном [68]. Появляется понятие электронной проводимости, прыжковая проводимость в неупорядоченных материалах. В связи с этим потребовались экспериментальные результаты по физико-химическим, структурным, теплофизическим и другими свойствами структурно - неупорядоченных материалов, частным случаем которые являются жидкие полупроводники. Мотт и Девис [27] написали обобщающую монографию, которая охватывает многие аспекты проблемы жидкого состояния. М. Катлер [26], Девис и Мотт [27] дали обзор по электронным свойствам жидких полупроводников, в котором интерпретирован механизм проводимости, в неупорядоченных системах, исходя из современных воззрений.

Определение «жидких полупроводников» впервые дал А. Ф. Иоффе [25] и А. Р. Регель [6] следующим образом: «Жидкими полупроводниками являются жидкости с электронной проводимостью, величина которой меньше обычного уровня электропроводности жидких металлов». Иоффе и Регель предложили, что жидкости с электронной проводимостью менее 10^4 См/см (значение проводимости жидкой ртути) следует считать жидкими

полупроводниками. В этом аспекте огромные экспериментальные результаты принадлежат А. Ф. Иоффе, А. Р. Регелю, В. М. Глазову, А. А. Айвазову и другим, которые обобщаются в обзорах [1 - 96]. В работе [9] на основе периодического закона Д. И. Менделеева рассматривается проблема перехода вещества из твёрдого состояния в жидкое. Предложена классификация электронных расплавов по характеру межатомной связи и выдвинута концепция о роли сил сцепления в кристаллах и расплавах при переходе из одного состояния в другое. В [10] обсуждаются экспериментальные данные по физическим свойствам электронных расплавов, систематизированных на основе периодического закона Д. И. Менделеева. Свойства расплавов элементов III и V- групп периодической системы, имеющие важное значение в развитии общих представлений характера изменений структуры, химической связи при плавлении и о природе электронных расплавов, исследованы недостаточно подробно. В работе [56] различными методами исследованы структуры расплавов полупроводников и дана оценка изменению структуры расплавов при рассмотрении температурных зависимостей плотности, вязкости и константы Холла, и пришли к выводу, что при переходе из твёрдого состояния в жидкое наблюдается эффект «послеплавления». Естественно, явления «послеплавления» не может не влиять на физико-химические свойства расплавов полупроводников и это показано на примере хода температурных зависимостей электрофизических и термоэлектрических параметров соединений $A^{III}B^V$ и промежуточных сплавов на их основе [97].

1.4. Металлическая модель электронной структуры расплавов полупроводников. Двухзонная модель S – типа и зависимость эффективной массы от волнового вектора

Металлическая модель электронной структуры жидких полупроводников была развита Моттом [27] и к конкретным веществам

применена Катлером [26] . В её основе лежит приближение свободных электронов. Затем вводится электронное взаимодействие для простых металлов, эффективное взаимодействие представляется как слабый псевдопотенциал, так что с довольно хорошей точностью может быть использована простая теория возмущения. Жидкий полупроводник отличается от кристаллического металла отсутствием дальнего порядка и более сильным электронно-ионным взаимодействием[97-106]. Хотя взаимодействие в жидких полупроводниках слишком велико для того, чтобы применять простую теорию возмущений, можно ожидать, что качественно эффекты аналогичны тем, которые имеют место в кристаллических металлах. Катлер показывает, что низкое значение плотности состояний непосредственно связано с относительно низкими значениями электропроводности и другими характеристиками жидких полупроводников. Увеличение тепловой энергии с ростом температуры приводит к разрушению глубины псевдощели и увеличению плотности состояний. При этом, электрические свойства переходят в типичные свойства жидких металлов [26]. Несмотря на то, что металлическая модель даёт простые и удовлетворительные результаты для качественного объяснения полупроводникового поведения жидкостей, соответствующие теоретические проблемы очень сложны из-за сильного взаимодействия. Если рассматривать эффект присутствия атомов более чем одного сорта, то в металле этот эффект добавляет новые трудности, поэтому теория бинарных металлических сплавов считалась нерешенной проблемой. Однако появились работы, которые описывают данный эффект теорией самосогласованного поля [86, 87] . Эти модели позволяют в некотором приближении получить поведение плотности состояния как функцию состава в сплавах неупорядоченных систем. Модель искаженного кристалла была рассмотрена в работе [51, 107]. Показано, что природа «беспорядка», накладываемого на кристалл, часто достаточно точно не определяется и зависит от типа неупорядоченного материала [107]. Губановым [51] введена деформация

идеального кристалла в качестве параметров теории возмущений и получены уравнения, описывающие эффекты изменения волновой функции и энергии электронных состояний. Указывается, что в пределе, когда возмущения малы, система становится кристаллом.

Другой моделью для описания жидких полупроводников является модель молекулярных связей, которая за основу принимает энергетические щели. Дискретные уровни расширяются в зонах, которые могут быть описаны приближением сильно связанных электронов. Здесь можно ожидать перекрытие «хвостов» плотности состояний в области энергии между зонами, что приводит к образованию псевдощели [107]. Для описания конкретной системы М. Катлер предлагает и применяет модель полупроводника (S-типа) [26]. Критерием модели S-типа является то, что в полупроводниковой области принимается относительно медленное возрастание электропроводности и медленно убывающая термо-эдс с составом [107]. Поскольку термо-эдс имеет положительный знак, то перенос осуществляется дырками, а ионы должны быть отрицательными. Работа Катлера позволяет вывести электронную структуру валентной зоны непосредственно из экспериментальных данных для электропроводности и термо-эдс в рамках модели жесткой зоны, реализация которой начинается с построения соответствующей зависимости термо-эдс и электропроводности [107]. Демонстрация такого факта, что экспериментальные точки ложатся на единственную кривую, из которой можно получить зависимость $\sigma(E)$, свидетельствующую о её применимости к данному составу. Используем металлическое приближение. Тогда уравнения

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0(E_f), \\ S &= -\frac{\pi^2 k^2}{3e} T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right) E_F \end{aligned} \quad (18)$$

показывают, что экспериментальные точки должны ложиться на одной кривой зависимостью $S(T)$ от $\sigma[S(T)] = f(\sigma)$. В дальнейшем мы применяем данную модель для описания явлений переноса в ряде бинарных и тройных

расплавов полупроводниковых систем и в конкретных примерах убедимся, что данная модель неплохо реализуется [107].

Другой моделью для описания жидких полупроводников является модель молекулярных орбиталей, которая впервые была применена к жидким полупроводникам в системе TI – Te Катлером [26].

В работе [26, 107] для объяснения отклонений и постоянной Холла от теории свободных электронов была использована модель двух перекрывающихся полос проводимости, или так называемая двухзонная. При этом каждой из полос соответствует свой квадратичный закон дисперсии носителей и свое изотропное время релаксации. Предложение о справедливости двухзонной модели в жидком металле даёт следующее выражение для коэффициента Холла:

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \frac{(n_n \mu_n^2 - n_p \mu_p^2)}{(n_n \mu_n - n_p \mu_p)} \quad (19)$$

где $n_{n,p}$ и $\mu_{n,p}$ - соответственно, концентрация и подвижность электронов и дырок. Для кристалла зоны Бриллюэна и кристаллическая симметрия приводит к росту отклонений от теории свободных электронов. Однако при плавлении кристаллическая структура разрушается, изменяется знак коэффициента Холла от положительного к отрицательному в точке плавления для таких металлов, как бериллий, цинк, кадмий, таллий, ванадий, хром и другие. Это находится в хорошем согласии с разрушением зонной структуры и переходом к модели почти свободных электронов [107].

Одной из разновидностей двухзонной модели, применяемой для переходных металлов, является модель «дырки», где «дырки» появляются из d – полосы, имеют эффективную массу ($m^* < 0$), меньше нуля. Простое рассмотрение в рамках двухзонной модели d – электронов и d – дырок даёт только положительный знак коэффициента Холла, если только d – дырки проводят также хорошо или даже лучше, чем S–электроны. В такой модели возможен положительный знак коэффициента Холла, если только S – подобные дырки существуют в жидкости. Постоянная Холла зависит от

поверхности Ферми и эффективной массы, которые определяются соответственно первой и второй производной $E(\vec{k})$. В этой модели постоянная Холла определяется формулой [107]:

$$R_H = -\frac{12\pi^3 \hbar}{em^* v_F S_F} \quad (20)$$

где: S_F —площадь Ферми поверхности. Поскольку в жидких металлах энергетические поверхности в \vec{k} -пространства являются сферами, приведённая формула может быть выражена через плотность состояния $N(E)$. Тогда постоянная Холла будет определяться следующим образом:

$$R_H = -\frac{3\pi^2 S}{e k_F^3} \left[2 - \frac{S k_F^3}{\pi^2 N(E)} \cdot \frac{dN(E)}{dE} \right], \quad (21)$$

где

$$S = \frac{dE}{dk} / \left| \frac{dE}{dk} \right| \quad (22)$$

Величина перед скобками соответствует постоянной Холла в модели свободных электронов, а её знак зависит от площади (S) первой производной от плотности состояний. Если знак коэффициента Холла положителен, то для объяснения положительной константы необходимо, чтобы вблизи энергии Ферми был бы достаточно большой положительный наклон функции плотности состояний [107].

1.5. Изменение электро-термо-физических свойств соединения $A^{III}B^V$ при плавлении

Изменению электро- теплофизических свойств соединения $A^{III}Sb$ и более сложных полупроводников при плавлении, и, в частности соединения антимонида индия посвящено много работ [76, 98-109]. Изменение эффективной массы, плотности состояний и подвижности электронов при плавлении на более сложные полупроводники, и, в частности, соединений $A^{III}Sb$ приведено в работе [58], и на основании представлений об электронной составляющей энтропии плавления предложен способ оценки эффективной

массы электронов проводимости ($m_{эф}^*$) в расплавах полупроводников. На примере соединений $A^{III}Sb$ показано, что плавление по типу полупроводник – металл сопровождается резким возрастанием величины, что свидетельствует о существенном изменении энергетического спектра носителей заряда при фазовых переходах первого типа.

Характер плавления антимонидов алюминия, галлия и индия в настоящее время исследован достаточно [77, 78]. Имеющийся на сегодня экспериментальный материал по электрофизическим и теплофизическим свойствам этих веществ вблизи фазового перехода кристалл – расплав со всей очевидностью свидетельствует о том, что они плавятся по типу полупроводник – металл, уже есть; происходит разрушение трансляционной пространственной системы жестких ковалентных связей, характерной для кристаллического состояния, скачкообразно возрастает концентрация свободных электронов и, как следствие, электропроводность, термо-эдси константы Холла. Известно, что величина электропроводности определяется не только концентрацией носителей заряда, но их подвижностью, а последняя непосредственно связана с эффективной массой. Возможность приближенной оценки подвижности при фазовом переходе кристалл – расплав для различных металлов и полупроводников была показана Регелем [79 - 81].

В работе [84] авторы рассматривали возможность расчета изменения эффективной массы электронов при плавлении элементарных полупроводников германия и кремния. В работе [76] сделана попытка распространения развитого в работе [84] подхода к решению данной задачи на более сложных полупроводниках, и, в частности, на соединениях $A^{III}Sb$, которые подобно германию и кремнию плавятся по типу полупроводник – металл [77, 78]. По аналогии с германием и кремнием [79] к решению данной задачи подошли на основе представлений об электронной составляющей энтропии плавления полупроводников, изменяющих в процессе фазового перехода тип химической связи от преимущественно

ковалентного к металлическому [85, 86]. Статистико-термодинамическое рассмотрение в [87] изменения электронной конфигурации в результате фазового перехода полупроводник – металл позволило строго оценить электронный вклад в энтропию плавления, при этом было получено следующее соотношение:

$$\Delta S_{эл} = \frac{R}{2} \ln \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_n \varepsilon_p} \right) \left(\frac{m_n^* m_p^*}{m_L^*} \right)^{\frac{-3}{2}}, \quad (23)$$

где m_n^* и m_p^* - эффективные массы электронов и дырок в кристаллическом полупроводнике, m_L^* - эффективная масса плотности состояний электронов в расплаве, ε_n и ε_p – кинетическая энергия электронов и дырок в кристалле, ε_L - кинетическая энергия электронов в расплаве, R – универсальная газовая постоянная.

Учитывая металлический характер расплавов [106], можем записать:

$$\varepsilon_L = \frac{\hbar^2}{2m_L^*} \left(\frac{3n_L}{8\pi} \right)^{3/2}, \quad (24)$$

где: n_L – концентрация электронов в расплаве. Подставляя значения равенства из (3) в уравнение (2) и решая полученное соотношение получим:

$$m_L^* = \frac{2\sqrt{2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} (\varepsilon_n \varepsilon_p)^{1/4}}{\hbar (3n_L/\pi)^{1/3}} \exp \frac{\Delta S_{эл}}{R} \quad (25)$$

Из этого уравнения следует, что эффективную массу плотности состояния электронов в расплаве можно рассчитать, зная величины эффективных масс плотности состояний электронов и дырок в твёрдом состоянии в близи температуры плавления (m_n^*, m_p^*) соответственно их кинетической энергии ε_n и ε_p , концентрацию затем в расплаве n_L и электронную составляющую энтропии плавления. Перечисленные способы расчета электронной составляющей энтропии плавления в пределах разброса 10 % и дают, как показано в работе [88] для металлизующихся при плавлении полупроводников, сходящиеся между собой значения, мы при расчете

эффективной массы плотности состояния электронов в расплавах антимонидов алюминия, галлия и индия избрали метод оценки электронного вклада в энтропию плавления на основе анализа термоэлектрических эффектов.

Из анализа термоэлектрических эффектов на границе раздела твёрдой и жидкой фаз, согласно работ [34, 109-112], следует, что

$$\Delta S_{эл} = e\Delta n(\alpha_S - \alpha_L)V_L, \quad (26)$$

где e – заряд электрона, $\Delta n = (n_L - n_S)$ – изменение концентрации электронов при плавлении; α_S и α_L – коэффициенты Зеебека для твёрдой и жидкой фаз соответственно, V_L – мольный объем расплава. Учитывая, что для веществ, плавящихся по типу полупроводник – металл, $n_L \geq n_S$, можно считать, что $n_L \simeq n_S$

Введем обозначение

$$N_L^* = \frac{2\sqrt{2}(m_n^* m_p^*)^{3/4} (\varepsilon_n \varepsilon_p)^{1/4}}{h(3n_L/\pi)^{1/3}} \quad (27)$$

Тогда, подставив значение (26) в уравнение (25), при учете (27) будем иметь:

$$m_L^* = N_L^* \exp[n_L e(\alpha_S - \alpha_L)V_L/R] \quad (28)$$

Из соотношений (25) и (28) следует, что оценка эффективных масс носителей заряда в расплавах, металлизующихся при плавлении полупроводников, кроме знания экспериментальных значений α_S, α_L и некоторых фундаментальных физических постоянных, требуется знание эффективных масс носителей заряда в соединениях $A^{III}Sb$ в твёрдом состоянии вблизи точки плавления, соответственно их кинетической энергии, концентрации носителей заряда как в твёрдой, так и в жидкой фазе. Для расчета указанных величин использовались результаты экспериментальных исследований электропроводности, термо-эдс и эффекта Холла соединений $A^{III}B^V$, полученные ранее в работах [77, 78, 84, 109-115] (табл.1).

Таблица 1.

Экспериментальные значения электрофизических свойств соединений $A^{III}Sb$ в твёрдом и жидком состоянии при температуре плавления, использованной для расчетов.

Вещество	Электропроводность в твёрдом состоянии вблизи точки	Электропроводность в жидком и твёрдом состоянии вблизи точки	Коэффициент Холла в твёрдом состоянии вблизи точки	Коэффициент Холла в жидком состоянии вблизи точки	Термо-эдс в твёрдом состоянии вблизи точки плавления	Термо-эдс в жидком состоянии вблизи точки плавления	Разность термо-эдс в твёрдом и жидком состоянии вблизи точки
	$\sigma_S \cdot 10^4$	$\sigma_L \cdot 10^4$	$R_S \cdot 10^5$	$R_L \cdot 10^8$	$-\alpha_S \cdot 10^6$	$-\alpha_L \cdot 10^6$	$(\alpha_S - \alpha_L) \cdot 10^6$
AlSb	1,6	9,90	2,00	4,80	120	76	44
GaSb	2,8	10,60	2,00	5,00	80	40	40
InSb	2,9	10,00	1,20	7,00	108	24	84

Используя экспериментальные данные по измерению константы Холла, электропроводности в твёрдом состоянии и учитывая, что вблизи точки плавления эти соединения ведут себя, как собственные полупроводники, ими рассчитаны величины термической ширины запрещенной зоны в рассматриваемых соединениях из значений производных функций и $\ln|RT^{3/2}|$ по $1/T$.

Результаты расчетов приведены в таблице 2, из которой следует, что вычисленные значения ΔE_R и ΔE_G хорошо согласуются между собой. На основе экспериментальных данных по измерению дифференциальной термо-эдс в твёрдом состоянии при температуре плавления (табл. 1), используя вычисленные значения величины термической ширины запрещенной зоны в этих соединениях (табл. 2), по известной методике [110, 113], авторы работы [76], рассчитали отношения подвижностей электронов и дырок, участвующих в процессе переноса заряда:

Таблица 2.

Значения термической ширины запрещенной зоны, полученные на основе измерений электропроводности и эффекта Холла, и отношения подвижностей электронов и дырок у соединения $A^{III}Sb$ в твёрдой фазе при температуре плавления.

Вещество	Ширины запрещенной зоны $\Delta E_{\sigma} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж	Термическая ширина запрещенной зоны $\Delta E_R \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж	Отношение подвижностей электронов и дырок $b = \mu_n / \mu_p$
AlSb	1,24	1,28	2,14
GaSb	0,39	0,40	3,22
InSb	0,16	0,17	2,31

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{\frac{\Delta E}{2} - \frac{\Delta \alpha}{\Delta(10^3/T)}}{\frac{\Delta E}{2} + \frac{\Delta \alpha}{\Delta(10^3/T)}} \quad (29)$$

где ΔE (эВ) – термическая ширина запрещенной зоны, а $\Delta \alpha$ (мВ/К) изменение термо-эдс на определенном температурном интервале (табл. 2). Принимая во внимание то, что у рассматриваемых веществ электронная проводимость преобладает (константа Холла отрицательна и $b > 1$), проведены расчеты концентрации носителей заряда, предполагая, что вблизи температуры плавления в кристалле происходит рассеяние носителей заряда преимущественно на тепловых колебаниях решетки. При этом, согласно работе [116]:

$$n_i = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{e R_i} \frac{(b-1)}{(b+1)} \quad (30)$$

где R_i – значение коэффициента Холла при $T_{пл}$; e – заряд электрона.

В жидкой же фазе соединения $A^{III}Sb$, по имеющимся экспериментальным данным, становятся металлами, поэтому расчет концентрации носителей заряда проводился с использованием известного соотношения теории свободных электронов:

$$n_L = 1/R_H e \quad (31)$$

Результаты расчета концентрации носителей заряда антимолидов алюминия, галлия и индия как в твёрдой, так и в жидкой фазе при температуре плавления, представлены в таблице 3.

Из температурной зависимости дифференциальной термо-эдс, помимо определения отношения подвижностей носителей заряда можно рассчитать положение уровня Ферми в кристаллическом полупроводнике вблизи точки плавления при помощи следующего соотношения [117]:

$$\alpha = \frac{1}{eT(b+1)} \left\{ b \left[E_F - \frac{2F_1(E_F/kT)}{F_0(E_F/kT)} \right] + \left[E_F + \Delta E + \frac{2F_1(E_F/kT)}{F_0(E_F/kT)} \right] \right\}, \quad (32)$$

где T , K – температура плавления; b – отношение подвижностей; E_F – энергия Ферми; k – постоянная Больцмана; ΔE – ширина запрещенной зоны, а F_1 и F_0 – интегралы Ферми, соответственно первого и нулевого порядка. Необходимые данные для расчетов значения интегралов Ферми были взяты из работ [116-126].

Используя вычисленные по выражению (8) величины концентрации носителей заряда в твёрдой фазе соединений $A^{III}Sb$, авторы работы [127] рассчитали значения эффективных масс для плотности состояний при температуре плавления антимолидов алюминия, галлия и индия соответственно с помощью следующих соотношений [127, 128]:

$$n_i = 4\pi \left(2m_n^* \frac{kT}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{E_F}{kT} \right), \quad (33)$$

Таблица 3.

Физические свойства соединений $A^{III}Sb$ в твёрдом и жидком состоянии при температуре плавления

Вещество	Концентрация в жидком состоянии вблизи точки плавления $n_L \cdot 10^{25}$	Концентрация в твёрдом состоянии вблизи точки плавления $n_S \cdot 10^{27}$	Отношение концентрации в жидком и твёрдом состоянии n_L/n_S	Подвижность в жидком состоянии вблизи точки плавления $\mu_L \cdot 10^4$	Подвижность в жидком состоянии вблизи точки плавления μ_S	Отношение подвижности в жидком состоянии к $\mu_n \cdot 10^4$	Подвижность электронов $\mu_n \cdot 10^4$	Подвижность дырки $\mu_p \cdot 10^4$
					m^2/V	$m^2/V \cdot 10^4$	m^2/V	$m^2/V \cdot c$

<i>AlSb</i>	1,26	0,13	970	0,50	2,71	10,2	5,09	5,09	2,38
<i>GaSb</i>	1,22	0,19	644	0,53	4,77	13	6,90	6,90	2,13
<i>InSb</i>	0,88	0,24	367	0,70	29,55	74	52,09	52,09	22,54

Таблица 3 (продолжение)

Вещество	Эффективная масса электронов $m_n^* \cdot 10^{31}$	Эффективная масса дырок $m_p^* \cdot 10^{31}$	Эффективная масса в жидком состоянии $m_L^* \cdot 10^{27}$	Отношение эффективной массы в жидком состоянии с массой m_L^*/m_n^*	Отношение энергии Ферми с кинетической E_F/kT	Дно зоны $exp(E_F/kT)$ проводимости,
<i>AlSb</i>	95,1	534	8,34	88	-4,1	$0,017 \leq 1$
<i>GaSb</i>	7,7	438	0,53	69	+0,9	$2,46 \geq 1$
<i>InSb</i>	5,7	434	4,10	723	+2,65	$14,20 \geq 1$

(Примечание: E_F/kT - отчет от дна зоны проводимости)

$$n_i = 4\pi \left(2m_p^* \frac{kT}{h^2}\right)^{3/2} F_{1/2} \left(-\frac{E_F + \Delta E}{kT}\right), \quad (34)$$

где $F_{1/2}$ – интеграл Ферми порядка $1/2$.

Вычисленные значения m_n^* и m_p^* представлены в таблице 3. Величины кинетической энергии электронов и дырок в твёрдой фазе вблизи температуры плавления, выражений согласно работ [116 - 133], в работе [127] авторами были рассчитаны с применением соотношений:

$$\varepsilon_n = kT \frac{F_{3/2}(E_F/kT)}{F_{1/2}(E_F/kT)}, \quad (35)$$

$$\varepsilon_p = kT \frac{F_{3/2}(-E_F + \Delta E/kT)}{F_{1/2}(-E_F + \Delta E/kT)}. \quad (36)$$

Отметим, в случае полного вырождения электронного газа в твёрдой фазе, как в случае антимонидов индия, энергию ε_n рассчитывали, пользуясь выражением (2) при замене величин m_L^* и n_L соответственно на эффективную массу при температуре плавления. После подстановки всех рассчитанных величин и соответствующих экспериментальных данных в работе [127] рассчитаны значения эффективной массы плотности состояний

электронов в расплавах антимонидов алюминия, галлия и индия в точке их плавления. Результаты расчетов представлены в таблице 3. Анализ полученных результатов показывает, что при плавлении соединений $A^{III}Sb$ (табл. 3) происходит скачкообразное увеличение эффективной массы для плотности состояний электронов, которая закономерно увеличивается от антимонида алюминия к антимониду индия.

Остановимся теперь на вопросе изменения подвижности электронов при плавлении соединений $AlSb$, $GaSb$ и $InSb$. Подвижность электронов в твёрдом состоянии вблизи точки плавления у антимонидов алюминия, галлия и индия [128-133], в работе [127] вычислены на основе экспериментальных данных по электропроводности, используя результаты оценок соотношения подвижностей электронов и дырок b с помощью следующих соотношений:

$$\sigma_i = en_i\mu_p(1 + b) \quad (37)$$

$$u_L = b\mu_p \quad (38)$$

В жидком же состоянии подвижность электронов определялась с использованием простого соотношения теории свободных электронов

$$u_L = \sigma_L R_L, \quad (39)$$

где σ_L – электропроводность расплава, а R_L – значение постоянной Холла в расплаве.

Величины подвижностей соединений $A^{III}Sb$ в твёрдой и жидкой фазах представлены в таблице 3. Отметим, что сделанные в работе [127] оценки концентрации носителей заряда и их подвижности при учете отношения подвижностей электронов и дырок по порядку величин согласуется с полученными ранее данными в работе [134], где они оценивались на основе теории свободных электронов. Расчет указанных величин по теории свободного полупроводника позволяет более строго оценить непосредственный вклад электронов в общую проводимость и, следовательно, является более коррективным. Из сравнения численных значений подвижностей электронов в твёрдом и жидком состоянии у

антимонидов алюминия, галлия и индия можно видеть, что их подвижность при плавлении резко падает, уменьшаясь соответственно для AlSb в 10,2 раза, для GaSb в 13 раз и для InSb в 74 раза. Уменьшение подвижности электронов при плавлении антимонидов алюминия, галлия и индия хорошо согласуется с соответствующим возрастанием эффективной массы плотности состояния электронов при переходе из твёрдого состояния в жидкое.

Из таблицы 3 следует, что эффективная масса плотности состояния при плавлении возрастает для антимонида алюминия в 88 раз, антимонида галлия в 69 раз и антимонида индия в 723 раза. В данном случае последовательность в изменении скачка эффективной массы плотности состояния электронов при катионном замещении на более тяжелый элемент несколько нарушается, что может быть, связано с особенностями энергетического спектра рассматриваемых соединений при температуре плавления в твёрдой фазе.

В соответствии с критерием вырождения, согласно [133, 134], полностью вырожденным полупроводником в твёрдом состоянии при температуре плавления является антимонид индия. Для антимонида индия, этого соединения сделанные оценки отношения эффективных масс плотности состояний при переходе из твёрдого состояния в жидкое совпадают с отношением эффективных масс электронов проводимости. Для других веществ полученные результаты носят оценочный характер.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, в частности, имеют структуру цинковой обманки. Кристаллы антимонидов индия обычно выращивают из расплава стехиометрического состава. ДС соединения антимонида индия приведены в работе [1]. Как видно, оно образует соединения при отношении компонентов 1:1, и диаграмма имеет эвтектический характер. Температура плавления антимонида индия в отличие от других аналогичных соединений лежит между $T_{пл. In}$ и $T_{пл. Sb}$.

В работе [135] на основе литературных данных показано, что антимониды третьей группы плавятся без разложения. Соединения элементов III и V групп образуют класс интерметаллических полупроводниковых соединений, имеющих

формулу $A^{III}B^V$. Научный интерес к этим соединениям, представляющим типичный класс твёрдых соединений, был вызван их большой перспективностью для практики. Они обеспечивают более широкий выбор основных полупроводниковых параметров, ширину запрещенной зоны и подвижности носителей тока, чем простые вещества, образованные элементами IV группы.

Данные оценки веса ионной связи соединений III и V групп были основаны на шкале электроотрицательности Паулинга [136]. Все соединения III и V групп имели различие в электроотрицательностях от 0,3 до 0,5 единиц, что соответствует весу ионной связи от 5 до 10 %. Были изучены некоторые модели, которые качественно способствовали пониманию сходства и различия между соединениями III и V групп и соответствующими элементами IV группы (табл. 4). Херман [137] обосновал необходимость подробного описания зон проводимости и валентности для объяснения конкретных свойств кристаллов типа цинковой обманки. Зонная структура InSb являлась предметом нескольких других теоретических исследований.

Таблица 4.

Сравнение соединения III и V групп с соответствующими полупроводниками IV группы

№ п/п	Материал	Точка плавления	Ширина запрещенной зоны при 300К, эВ.	Расстояние между ближайшими соседями Å
1	AlP	1500	3,0	2,36
2	Si	1412	1,08	2,34
3	GaAs	1238	1,35	2,44
4	Ge	958	0,66	2,44
5	InSb	523	0,17	2,80
6	$\alpha - Sn$	232	0,1	2,8

Диаграмма состояния системы $In - Sb$ показана на рисунке 1. Стехиометрическое соединение получается при отношении компонентов 1:1.

Выводы по первой главе

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы.

В литературном рассматриваются различные теоретические, современные модели металлов и электронных расплавов. Показано, что до сих пор нет единой теории для описания кинетических явлений в жидких металлах и полупроводниках. В связи с этим интерпретировать экспериментальные результаты по электрофизическим и термоэлектрическим явлениям нельзя без противоречий.

Результаты теоретического рассмотрения кинетических явлений в жидких металлах и полупроводниках показывают, что в жидкости сохраняется зонная теория энергетического спектра электронов, но неясно, как они влияют на константы Холла, термо-эдс и другие параметры жидкостей.

Поиск новых материалов с большими термоэлектрическими параметрами в твёрдой и жидкой фазах путем легирования, термообработки, совместного плавления исходных компонентов является основой решения проблем в электронной технике.

Применение полупроводниковых соединений и твёрдых растворов на их основе, легированные материалы в качестве активных материалов в современной технике сделают эту задачу более осуществимой.

ГЛАВА II. АППАРАТУРА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Электрофизические и термоэлектрические параметры соединений в твёрдом и жидком состоянии

Развитие современной электронной техники: радиоэлектроники, робототехники, лазерной, компьютерной и полупроводниковой техники, автоматики, электронной нанотехнологии и т. д. требует получения разнообразных химических соединений и твёрдых растворов, которые обладали бы высокоэффективными свойствами в широком диапазоне температур. Соединения различных структурных групп и промежуточные сплавы на их основе дополняют классическую группу «старых» элементарных полупроводников. В технологии элементарных полупроводников особое место занимают вопросы, связанные с получением полупроводниковых материалов в чистом поликристаллическом виде. В технологии полупроводниковых соединений, как правило, отсутствуют операции, связанные с получением исходных компонентов. Основным этапом технологии здесь является получение самого соединения и составов – синтез, который по своим методам тяготеет к неорганическому синтезу. Следующей за синтезом операции является механическая обработка слитков и очисткой синтезированного соединения, а выращивание его монокристаллов

выполняется обычно в ходе одного процесса непосредственно вслед за синтезом в одной аппаратуре, что обусловлено высокой реакционной способностью соединений, и составляющих компонентов в сочетании с высокой температурой плавления и высоким давлением паров компонентов или соединений. Поэтому технология и аппаратура, используемые для получения кристаллов таких полупроводниковых соединений, как правило, значительно сложнее, чем в случае получения кристаллов элементарных полупроводников. При решении технологии синтеза и получении полупроводниковых соединений и промежуточных сплавов также необходимо знать диаграммы состояния, температуры плавления упругости диссоциации. Наиболее важными полупроводниковыми соединениями являются соединения, входящие в группы Ag_2V^{VI} , $A^{III}V^V$, $A^{IV}V^{VI}$, $A^{III}V^{VI}$, и т. д.

Получение полупроводникового соединения складывается из следующих основных операций: синтеза, очистки, выращивания монокристаллов, легирования, термообработки полученных образцов и других. Для осуществления этих операций важное место занимают используемые электрические печи высоких температур.

Изготовление печи для измерения полупроводниковых соединений.

Разработкой нагревателей и исследованием их свойств ученые занимаются ещё с 1913 года. Работа по разработке печей ведётся в двух направлениях: во-первых, использование нагревателей на основе чистых металлов, таких как железо, кобальт, графит, вольфрам и т. д., во-вторых, - нагревателей на основе окислов, таких как двуокись циркония, окис циркония, карбида кремния и т. д.

Для измерения электрофизических параметров нами были использованы нагреватели (рис.2) на основе сплавов стали и кобальта.

Печь [138] выполнена из стальной трубы, диаметром 30 мм, покрытой слоем электрокорунда, затем бифилярно намотан ленточный нагреватель типа ОХЮ23БА, рассчитанный на 25 А, обеспечивающий максимальную температуру до 1300К [107].

Нагреватель помещается в водоохлаждаемый кожух. Пространство между водоохлаждаемым кожухом и нагревателем после второго тонкого слоя электрокорунда заполняется высокотемпературной каолиновой ватой, во избежание потерь тепла.

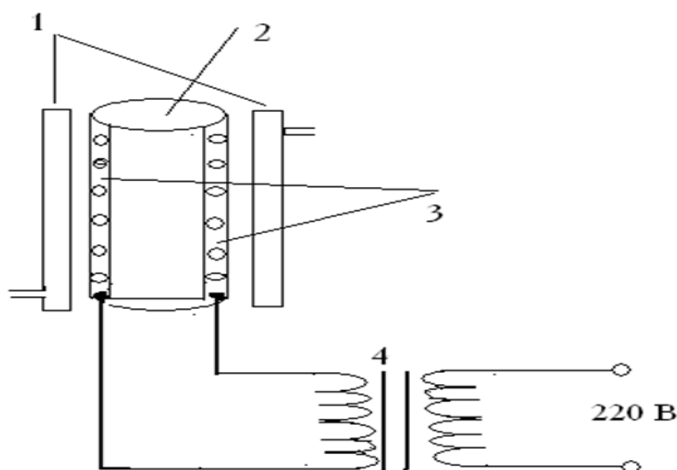


Рисунок 2. *Схема электрической печи для измерения электрофизических параметров. 1-водоохлаждающий кожух; 2-стальная труба; 3- бифилярно намотанный нагреватель; 4-автотрансформатор типа РНО-250-10.*

Водоохлаждающий кожух изготовлен из немагнитного материала. В результате получена безградиентная печь, которая используется для измерения электропроводности и коэффициента Холла в широком диапазоне температур, включая и жидкую фазу [107]. В случае отсутствия электрокорунда, нами был использован заменитель электрокорунда. Это специальная паста, хорошо очищенная от примесей, на основе местного сырья. Она предварительно диспергируется до порошка, намачивается в течение суток и после чего применяется. Она ни в чём не уступает электрокорунду и по термостойкости, и по жаростойкости. Наряду с этим для синтеза соединений антимонида индия нами были использованы и стандартные печи марки СШОЛЬ –I –I, 6/12 и СУОЛ- 0.4 – 2,5 / 1,5 - II.

Анализ современных методик измерения электрофизических свойств полупроводников и их расплавов позволяет сделать вывод о том, что изучение физических свойств расплавленных веществ связано с преодолением значительных экспериментальных трудностей. Одной из

главных задач при проведении экспериментальных исследований остаётся вопрос о создании универсального нагревателя. Наиболее достоверные опытные данные, хорошо коррелирующие друг с другом при одинаковых температурах, получаются при одновременном измерении нескольких физических параметров. Учитывая специфические особенности измеряемых объектов, можно сформулировать основные требования к такому универсальному нагревателю, предназначенному для исследования не только физических параметров. Такой универсальный нагреватель должен обладать следующими свойствами:

-во-первых, он должен обеспечивать на рабочем участке одновременное температурное поле, что весьма существенно для проведения измерений, в частности, коэффициента Холла, скорости поглощения ультразвука, термо-эдс и другие;

-во вторых, такой нагреватель должен иметь необходимые небольшие габариты, вследствие ограниченности размеров физической установки;

-в-третьих, в лабораторных условиях немаловажным является вопрос об уменьшении потребляемой мощности.

С учётом вышеперечисленных требований нами разработана конструкция нагревателя, предназначенного для исследования физических свойств расплавов различных веществ [139].

Тепловыделяющий элемент состоит из двух графитовых труб, соединённых между собой в верхней части. Такая конструкция позволяет пропускать ток через нагреватель в двух противоположных направлениях. Этим исключается возможность создания магнитного поля, обусловленного током нагревателя, что имеет существенное значение при постановке исследований физических свойств.

Держатели и измерительные ячейки. Известно, что для измерения электрофизических параметров в зависимости от температуры важную роль играет крепление образца, так как пайка индием или серебром - не очень надёжный метод. Поэтому нами были изготовлены держатели образца разного вида, некоторые из них показаны на рисунке 3 и 4.

Эти держатели позволяют измерять электропроводность, термо-эдс и коэффициент Холла твёрдых образцов. вплоть до температуры плавления.

Держатели, которые показаны на рисунке 3 более популярны и, по нашему мнению, не очень надёжные. Дело в том, что крепление термопары при измерении термо-эдс в твёрдом состоянии нельзя гарантировать соприкосновение термопары к образцу.

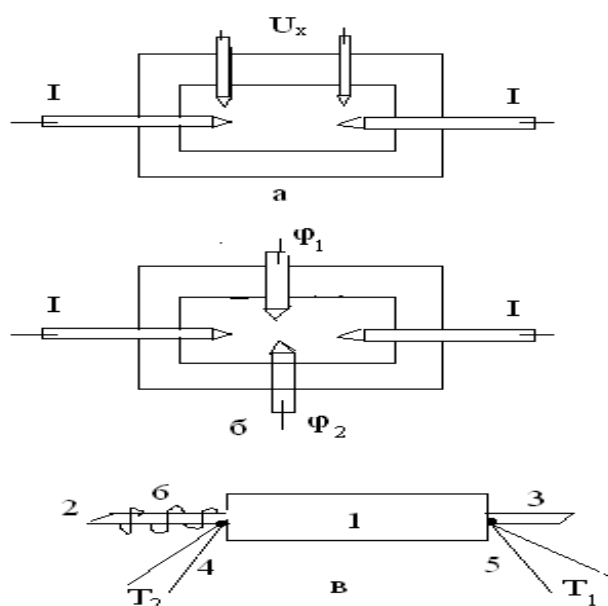


Рисунок 3. Держатели для измерения электропроводности, константа Холла и термо-эдс в твёрдом состоянии

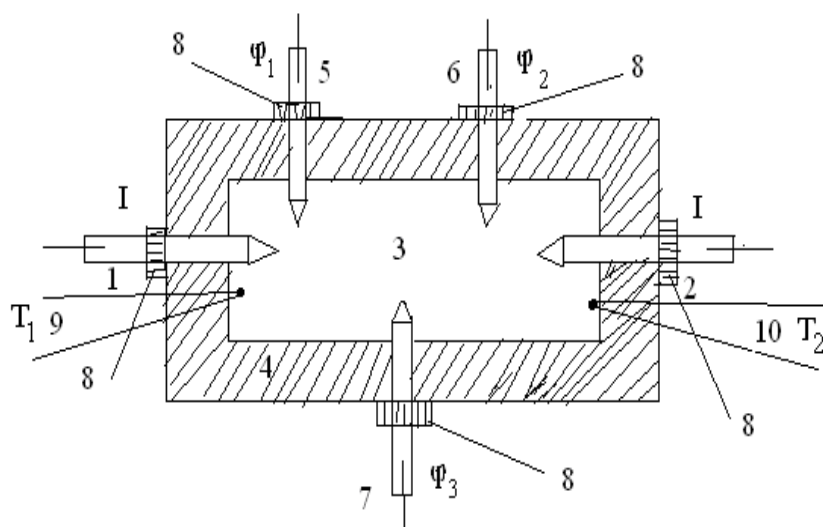


Рисунок 4. Технологическая схема держателя для измерения коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла в твёрдом состоянии.

Для устранения недостатков нами был разработан новый вид держателя, который представлен на рисунке 4.

Как видно из рисунка 4, крепление термопары или токовые зонды производятся при помощи винтов 3 и 4. На термопары и зонды надеваются керамические соломки и винты соприкасаются с ними. Так что изоляция термопары или зондов от держателя и влияние внешних факторов полностью гарантируется.

Вместе с тем прикосновение термопары или зондов к образцам не вызывает никаких погрешностей [107, 140].

Для измерения электрофизических параметров данный держатель можно изготовить из стали (при измерениях до температуры 1700 К), до 1100К в качестве материалов держателя можно использовать асбестовые, кварцевые материалы. Данный держатель позволяет наряду с измерением электропроводности определять термо-эдс и коэффициент Холла. Для этой цели достаточно заменить, термопары 1 и 2, также винты 5 и 6 на зонды. В случае образцов, имеющих строго прямоугольные формы, зонды 1 и 2 токовые, 5 и 6-потенциальные [107].

Следует отметить, что при измерении константы Холла держатель должен изготавливаться из немагнитного материала. Вид держателя сбоку и в общем виде показаны на рисунках 3 а и 3в.

Для измерения электропроводности можно использовать электроды 7 и 8. В этом случае электроды 1 и 2 играют роль токовых зондов, а 7 и 8 – потенциальные.

Вместе с тем для измерения при высоких температурах вплоть до 1300 – 1500 К нами использована керамическая ячейка, изготовленная на основе Al_2O_3 , материалом ячейки является керамика марки ГМ (рис.5).

Можно отметить, что в работах [141, 142] для измерения эффекта Холла применялись ячейки У-2, а для электропроводности и термо-эдс - ячейки У-1. При исследовании электрофизических параметров в жидкой фазе и при высоких температурах мы использовали ячейки марки У-2, потому что измерения электропроводности, константы Холла, либо

термо-эдс и электропроводности проводили одновременно в течение одного эксперимента.

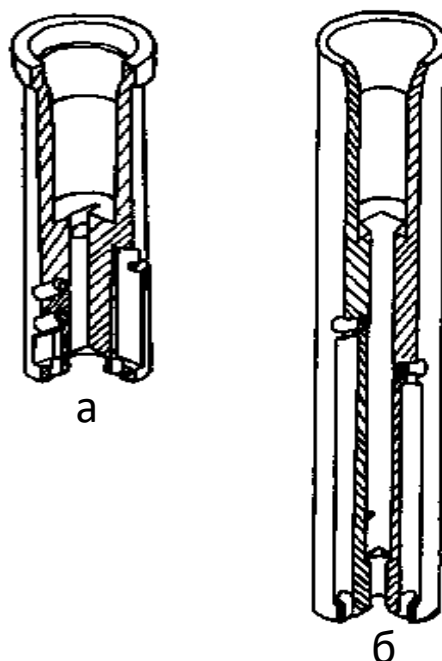


Рисунок 5. Ячейки для измерения электрофизических параметров:
а –ячейка У-1,- для измерения электропроводности и коэффициента Холла в твёрдом и жидком состоянии; б-ячейка У-2 - для измерения термо-эдс в твёрдом и жидком состоянии.

Ячейка представляет собой цилиндр ёмкостью для загрузки исследуемого вещества и конусообразным участком в верхней части, к которому притирается графитовая или алундовая пробка, герметизирующая внутренний объём ячейки. Эта пробка смазывается специальной замазкой на основе окиси алюминия. Исследуемое вещество поля плавления занимает полностью щели, имеющие строго прямоугольную форму и снабженную гнездами для токовых и потенциальных зондов [107].

Рабочая щель $[0,05(0,04; 0,03; 0,5 \times 3,5)] \cdot 10^{-2}$ м. Количество отверстий под электроды–5, диаметр отверстий–4 мм, вес 40 г. Такая величина выбиралась с целью уменьшения влияния токовых зондов на измерения [141]. В качестве зондов мы использовали спектрально чистый графит, который плотно впрессовывается в гнезда ячейки и в нём соединяется молибденовые или рениевые выводы. Для улучшения герметичности

ячейки все графитовые уплотнения промазывались специальной замазкой на основе окиси алюминия, которая может служить при высоких температурах [107]. Ячейка имеет конструкцию, которая позволяет изготавливать её серийно, применяя керамическую технологию без какой-либо последующей механической доработки. При измерении константы Холла частота переменного тока, подводимого к образцу от стандартного генератора ГЗ-33 составляло 86 Гц. Нужно отметить, что исследуемые образцы имели достаточно широкий интервал входных сопротивлений, что соответственно представляло большую трудность для их согласования с выходным сопротивлением генератора. Поэтому усилитель мощности является необходимым элементом схемы [107].

Измерение холловского напряжения мы проводили по трём зондовым схемам измерения. Для компенсации индукционной наводки была собрана специальная схема, состоящая из пассивных элементов. Уровень компенсации достигал 1-5 мкВ для жидких металлов и металлизующихся полупроводников. Небольшие отклонения этого уровня в процессе измерения регистрировались с помощью двух селективных вольтметров В6-9, настроенных на частоту тока и магнитного поля, соответственно, и визуально наблюдались на экранах осциллографов типа СУ-5. Напряжение Холла регистрировалось на разностной частоте 36 Гц с помощью селективного усилителя У2-8 с синхронным детектором В9-2. Вносимое выходными цепями ослабление учитывалось с помощью контрольного генератора ГЗ-33, настроенного на частоту 36 Гц, который вместо образца подключался на вход измерительной системы для сравнения входного и выходного сигналов. Измерение тока через образец и магнитное поле осуществлялось с помощью цифрового вольтметра повышенного класса точности (ВК7-18). Градуировочное измерение константы Холла проводили по ртути, для которой она хорошо известна. Постоянная Холла для ртути

оказалась равной $7,4 \cdot 10^{-11}$ м³/Кл, что хорошо согласуется с литературными данными [107].

2.2. Экспериментальные данные по электрофизическим параметрам полупроводниковых соединений в широком диапазоне температур

Подробное описание методики, аппаратуры и необходимых приборов для измерения электрофизических параметров жидких металлов и полупроводников приведено в работах [8,143]. Описана методика измерения электрофизических, термоэлектрических параметров двух-зондовым, четырёх-зондовым методом и методом Ван-дер-Пау. Нами изготавливались образцы параллелопипедной формы. После синтеза образцов полученные слитки обрабатывались механическим методом, из которых получены необходимые образцы для измерения. При механической обработке нами были использованы стандартные установки, станки и с помощью алмазных дисков были разрезаны слитки. При измерении электропроводности использовали метод постоянного тока с применением современных универсальных прецизионных цифровых вольтметров марки В7-21 и В7-21А. Погрешность измерений для электропроводности и термо-эдс составляла 2,5 %, а для константы Холла - 6 %. Электрофизические параметры при низких температурах измеряли с использованием криостата, а при высоких температурах использовали термостат.

Методы измерения электропроводности в металлах, полупроводниках и их механизмы. Известно, что в твёрдых телах в электронной проводимости участвуют в основном электроны, собственная энергия которых лежит в зоне проводимости. При отсутствии внешнего поля они движутся хаотически, подобно молекулам газа. Однако в отличие от молекулы газа длину свободного пробега электронов определяют столкновением с фононами дефектами решётки. В промежутках между

столкновениями электронами движутся свободно. Приложение внешнего поля к образцу вызывает появление составляющих скоростей электронов, направленных противоположно внешнему полю вследствие того, что на каждый электрон действует электрическая сила, сообщающая ему ускорение в этом направлении. Электрический ток возникает как следствие появления добавочной средней скорости ($\Delta\bar{v}$), которую приобретают электроны за время свободного пробега за счёт внешнего поля. При этом векторы скорости электронов несколько поворачиваются вдоль поля – возникает электрический ток. Принято различать слабые поля, при которых изменяется только направление движения электронов ($\Delta\ddot{v} \leq \ddot{v}$), и сильные поля, под действием которых заметно изменяется абсолютная величина их скоростей ($\Delta\ddot{v} \approx \ddot{v}$). При этом ускорение, получаемое электроном в поле, равняется $a = \frac{\Delta E}{m^*}$. Тогда скорость приобретаемая электроном дополнительно за счёт внешнего поля на время свободного пробега, если учесть статическое распределение электронов по скоростям, определяется следующим образом:

$$\Delta\bar{v} = \frac{\Delta E}{m^*} \cdot \tau, \quad (40)$$

где τ - время свободного пробега электрона, m^* - эффективная масса. Средняя скорость по направлению \vec{E} определяется как:

$$\Delta\bar{u} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \vec{E} \tau,$$

а подвижность электронов:

$$\mu = \frac{\Delta\bar{u}}{E} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \tau \quad (41)$$

тогда удельная электропроводность:

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \tau$$

С другой стороны, скорость, получаемая зарядом под действием одиночного поля, называется подвижностью и равна в нашем случае:

$$\mu = \frac{\Delta\bar{u}}{E} = \frac{e\tau}{m^*}$$

Итак, при электронной проводимости участвуют в основном электроны, собственная энергия которых лежит в зоне проводимости. тогда удельная электропроводность:

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \tau$$

С другой стороны, скорость, получаемая зарядом под действием одиночного поля, называется подвижностью и равна в нашем случае

$$\mu = \frac{\Delta \bar{u}}{E} = \frac{e\tau}{m^*}$$

Поэтому удельная электропроводность твёрдого тела при наличии носителей тока одного знака может быть представлена в виде:

$$\sigma = ne\mu \quad (42)$$

В случае носителей тока двух знаков плотность тока равна

$$j = en\Delta \bar{v} + eP\Delta \bar{v}$$

Электропроводность, очевидно, суммируется:

$$\sigma = en\mu_- + ep\mu_+ \quad (43)$$

Таким образом, движение электронов и дырок противоположно, но в обоих направлениях тока. В случае сложной зонной структуры, например, при наличии тяжелых и легких дырок, соответственно:

$$\sigma = e(P_T \mu_T + P_A \cdot \mu_A) \quad (44)$$

Как следует, удельной электропроводностью является интегральная чувствительность и зависит от температуры.

При высоких температурах электроны переходят непосредственно из заполненной зоны в зону проводимости, и наклон соответствующего участка кривой определяется шириной запрещённой зоны – это собственная проводимость. Горизонтальные участки α , β и α' , β' отвечают температурному интервалу, в котором все электроны с примесных уровней ушли в зону проводимости (или полностью заполнили акцепторные уровни дырочного полупроводника), но благодаря сравнительно большой ширине запрещённой

зоны электроны из заполненной зоны ещё не имеют возможности преодолеть запрещенную зону в заметных количествах – это область истощения.

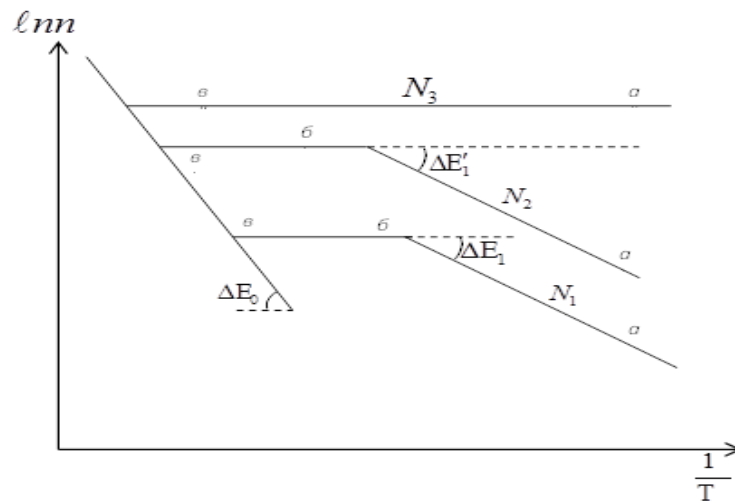


Рисунок 6. Теоретическая зависимость концентрации насыщения заряда от температуры.

При достаточно больших концентрациях примесных атомов в образце, область истощения может отсутствовать, так как переходы электронов из заполненной зоны начинаются до полной ионизации примесных атомов (поле на примесных атомах, пока на примесных уровнях еще есть электроны). Верхняя горизонтальная прямая a'' , a''' соответствует полуметаллу. В случае концентрации электронов в зоне проводимости в низкотемпературной области настолько велика, что она практически не меняется вплоть до наступления собственной проводимости. Это явление возможно при очень большой концентрации примесей в образце и малой энергии активации ΔE_1 . В таких полупроводниках электронный газ «вырожден», как в металлах. Величина подвижности электронов в металлах обычно составляет сотни $\text{см}^2(\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$, у полупроводников и диэлектриков от единиц до $10^6 \text{см}^2(\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$.

Теоретически при абсолютном нуле электронные волны могут беспрепятственно распространяться по кристаллу и подвижность должна быть бесконечно большой, если не учитывать электрон-электронным взаимодействием. При низких температурах рассеяние электронов будет минимальным, поэтому подвижность в полупроводниках должна иметь

большие значения. Однако явление сверхпроводимости в этих веществах обычно не наблюдается, поскольку при температуре абсолютного нуля в идеальном кристалле полупроводника верхняя валентная зона заполнена целиком парными электронами. Каждому электрону, движущемуся в одном направлении, будет соответствовать электрон с противоположным направлением скорости. Величина подвижности электронов и дырок определяется экспериментально. В отличие от металлов электроны в полупроводнике обладают широким спектром тепловых скоростей, величина которых зависит от температуры, как в классическом газе: $v \sim \sqrt{T}$. Соответственно должна изменяться и подвижность.

2.3. Некоторые гальваномагнитные эффекты в полупроводниках

Гальваномагнитные эффекты представляют собой вторичные явления, происходящие в твёрдых телах при одновременном воздействии на них магнитного поля, с одной стороны, и электрического поля с другой [1]. Принято разделять эти явления на продольные, возникающие в направлении воздействия электрического поля или градиента температуры, и поперечные, направленные перпендикулярно градиентам температуры и электрического потенциала. Одним из гальванометрических явлений является эффект Холла, суть которого состоит в появлении поперечной разности потенциалов в образце, помещенном в магнитное поле, при пропускании вдоль него электрического тока. При этом направление магнитного поля перпендикулярно направлению тока и возникающей разности потенциалов.

Эффект был открыт и изучен на металлах. Оказалось, что знак возникающей разности потенциалов (ЭДС Холла) у большинства металлов отрицателен и соответствует электронной проводимости; однако у некоторых металлов, таких как вольфрам, он положителен. С появлением различных полупроводниковых материалов сфера исследований эффекта Холла расширилась.

Рассмотрим элементарную теорию эффекта Холла. Пусть магнитное поле направлено вдоль оси OZ, т.е. $\vec{n} = \vec{n}_z$, электрический ток вдоль оси OX, т.е. $I = I_x$. Тогда электроны будут отклоняться в плоскости (в направлении ε_y) и накапливаться у передней грани образца. Очевидно, что накопление это будет происходить до тех пор, пока возникшее вследствие скопления зарядов электрическое поле не уравнивает магнитную силу, отклоняющую электроны. В дальнейшем электроны будут двигаться вдоль образца и наступает стационарное состояние, при котором:

$$e\vartheta_x B = eE_y \quad (45)$$

отсюда получаем: $\varepsilon_y = \vartheta_x B$, но $\vartheta_x = \varepsilon_x U$, тогда

$$\varepsilon_y = UB\varepsilon_x \quad (46)$$

при наличии магнитного поля в результате возникновения ЭДС Холла электроны находятся под суммарным воздействием электрического поля ε_x и поля Холла ε_y . Очевидно, что направление электрического тока вдоль оси OX не совпадает с направлением суммарного поля в образце, причем угол между ними невелик. Это угол Холла:

$$\Theta = \frac{E_y}{E_x} = UB = R_H \sigma B \quad (47)$$

Практически измеряется не поле ε_y , а разность потенциалов. Очевидно, что

$$U_y = \varepsilon_y b \text{ или } U_x = UB\varepsilon_x b, \quad (48)$$

но поскольку

$$j_x = en\vartheta_x, \text{ тогда:} \quad (49)$$

$$I = j_x S = j_x b d, \quad (50)$$

где, $S = bd$ – поперечное сечение образца, то

$$U_y = \frac{1}{ne} \frac{BI}{\ell} = R_H \frac{BI}{\ell} \quad (51)$$

Постоянная R_H называется постоянной Холла. Знак её определяется знаком носителей тока. Коэффициент Холла можно найти по формуле:

$$R_H = \frac{u_y \ell}{BI}, \quad (52)$$

а все остальные величины определяются экспериментально.

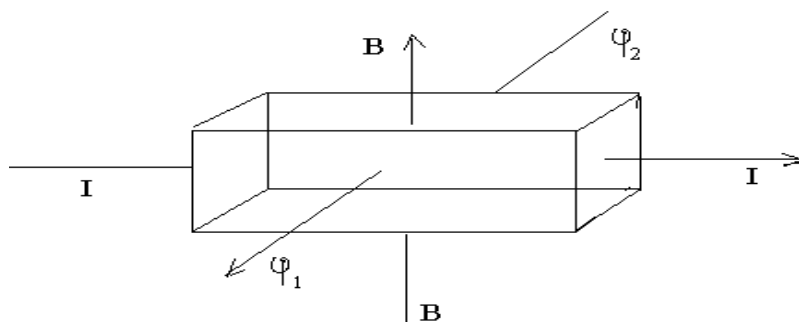


Рисунок 7.

Схема получения холловского напряжения.

Зная R_H , легко вычислить концентрацию носителей тока:

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (53)$$

В более строгой форме выражение постоянной Холла имеет вид:

$$R_H = \pm \frac{A}{en} \quad (54)$$

где: знак «+» и «-» - соответствуют дыркам и электронам. Постоянная A имеет различные значения в зависимости от механизма рассеяния электронов в атомных кристаллах: $A = 3\pi/8 = 1,17$ при $T > 0$, в металлах $A = 1,11$ при $T > 0$, $A = 1$ при $T < 0$, при рассеянии электронов на атомах примесей $A = 1,93$ в сильно вырожденных полупроводниках. В последнем случае, электроны проводимости обладают вполне определенной энергией и скоростью, близкими к границе Ферми и распределение по скоростям учитывать не надо.

Следует отметить, что на основе экспериментальных данных по электропроводности и термо-эдс показано, что при плавлении происходит переход из полупроводникового состояния в металлическое, либо полупроводник, переходя в жидкую фазу, сохраняет свои полупроводниковые свойства, т. е. в жидком состоянии сохраняет гомеоплярный тип химической связи. Теоретически коэффициент Холла в металлических расплавах точно совпадает со значениями,

предсказуемыми теорией свободных электронов (ТСЭ), а термо-эдс принимает значения, свойственные металлам. Переход в жидкую фазу сопровождается разрушением ковалентных кристаллических структур, освобождением большого количества свободных электронов и образованием новых конфигураций, отличающих более симметричным распределением электронной плотности в пространстве. В жидких металлах при плавлении координационное число увеличивается от 4 до 6 и даже до 8, это означает, что жесткая система ковалентных связей кристалла разрушается, ближний порядок меняется, что приводит к качественному изменению энергетического спектра носителей заряда.

Признаком сохранения полупроводниковых свойств расплава обычно считают отсутствие заметного скачка на температурной зависимости электропроводности при плавлении [107]. Очевидно, что такое поведение электропроводности не всегда наблюдается, если при плавлении происходило бы существенное изменение энергетического спектра носителей заряда, обусловленное ближним порядком. Кроме того, полупроводники при плавлении могут вести себя промежуточным образом, т. е. в поле плавления в значительной степени сохраняется ближний порядок, подобный строению кристалла в твёрдом состоянии, и характер изменения электрических свойств будет определяться «предельным состоянием» жидкости. Если «предельное состояние» металлическое, то при нагреве жидкости разрушаются остатки ближнего порядка и образуются кластеры, освобождаются электроны, электропроводимость увеличивается. При разделении электронных расплавов на классы по характеру изменения химической связи возникает вопрос: в какой степени жидкие металлы и полупроводники идентичны кристаллическим телам, обладающим тем же типом химической связи? Очевидно, что на основании только экспериментальных данных по электропроводности нельзя дать ответ на поставленный вопрос, поэтому необходимо одновременное измерение других параметров, например, константы Холла, термо-эдс и др., что особенно важно для соединений переменного состава. Анализ существующих работ по исследованию эффекта Холла в расплавах полупроводников указывает на противоречивые и на сегодняшний день необъяснимые моменты, в частности,

установлена возможность управления знаком носителей заряда путём добавок примесных атомов [107], а другие авторы доказывают, что добавки примеси до 1 % не изменяют свойства расплава; кроме того, далеко не всегда знак термо-эдс совпадает со знаком константы Холла в расплавах полупроводников. Это приводит к «n-p» аномалии в неупорядоченных системах и до сих пор отсутствует последовательное непротиворечивое объяснение его природы. Можно отметить, что для металлизующихся при плавлении полупроводников наблюдается значительное отклонение коэффициента Холла от «теории свободных электронов», которое до сих пор остаётся непонятной [107]. Одним из важных результатов этой теории является то, что приводит к отрицательному знаку коэффициента Холла, когда перенос осуществляется «дырками», что дает объяснение расхождению знаков с термо-эдс. Этот результат связан с предположением, что преобладающий вклад дают контуры, содержащие три узла (нечетные), а узлы, которые имеют четыре атома (четные), дают положительный знак коэффициента Холла. Таким образом, теория Фридмана описывает ряд важных аспектов эффекта Холла в расплавах полупроводников. Однако, она все же частично не согласуется с экспериментами и, непонятно. Некоторые факторы, необходимые для описания имеющейся ситуации, не учитываются. Это может быть связано с необычной природой почти заполненной зоны в жидкостях p-типа.

2.4. Методы определения ширины запрещенной зоны

Если температурная зависимость $\sigma = \sigma_0 e^{\Delta E/2kT}$ линейна, т. е. в основном определяется концентрацией носителей тока, то по экспериментальному графику этой зависимости $lg\sigma = f(1/T)$ можно определить величины термической энергии активации ΔE_g и энергии ионизации примесных уровней ΔE_1 (фактически $lg\sigma \sim (lgn) \sim exp[\Delta E/kT]$), а из графика определяется ΔE . Электропроводность в этом случае выражается двухчленной формулой, соответственно, для высоких и низких температур [143, 144]:

$$\sigma = \sigma_1 exp(-\Delta E/2kT) + \sigma_2 exp(-\Delta E_1/2kT) \quad (55)$$

тогда высокотемпературный участок графика выразится в форме:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_1 - \Delta E_1 / 2kT \quad (56)$$

или в десятичных логарифмах в виде:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_1 - 0,43 \Delta E_1 / 2kT \quad (57)$$

Из наклона прямой к оси абсцисс определяем

$$\operatorname{tg} \varphi = -0,43 \Delta E_1 / 2kT \quad (58)$$

Отсюда и вычисляются ΔE_g и ΔE_1 . Принципиальный недостаток этого метода был отмечен А. Р. Шульманом [145- 147], который показал, что излом кривой связан не только переходом от одного механизма проводимости к другому, но и изменением кривизны температурной зависимости химического потенциала.

2.5. Методика исследования термо-эдс.

Известно, что к термоэлектрическим явлениям в полупроводниках относятся эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона. Эффекты Зеебека и Томсона связаны с градиентом температуры в образце, а эффект Пельтье связан с выделением или поглощением тепла, состоящего из двух материалов, прохождении по нему тока [148]. Поскольку эти эффекты проявляются очень слабо, практическое значение имеет только термо-эдс, с помощью которой измерялась температура.

Эффект возникновения термо-эдс используется для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, а эффект Пельтье – для получения холода. Поэтому, исследование термоэлектрических явлений представляет теперь не только чисто научный, но и большой практический интерес. Экспериментально обычно определяют дифференциальную термо-эдс. Механизм возникновения термо-эдс следующий: когда к образцу приложена разность температур, возникает градиент концентрации носителей тока, причём чем больше разность температур, при высокой температуре концентрация больше. При установлении стационарного состояния система стремится к равновесному распределению концентраций носителей. В результате диффузии носителей от горячих концов к холодным на последних возникает избыточный заряд, создающий электрическое поле, препятствующее дальнейшему накоплению зарядов. В равновесном случае это поле

уравновешивает диффузионный поток зарядов. Связанная с возникшим таким образом полем разность потенциалов между концами проводников и есть термо-эдс. Заметим, что повышение концентрации носителей тока у горячих слоев невозможно только в невырожденных полупроводниках. Величина термо-эдс при небольших разностях температур пропорциональна этим разностям:

$$\Delta \varepsilon = \alpha_{1,2} \Delta T \quad (59)$$

Это так называемая дифференциальная термо-эдс, причём:

$$\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

При больших разностях температур соотношение это не выполняется, так как сам коэффициент термо-эдс зависит от температуры и в широком температурном интервале может даже менять знак. Измерения в этом случае термо-эдс являются интегральными. Кроме того, коэффициент α термо-эдс зависит от материалов, составляющих термоду. Интегральная термо-эдс определяется выражением:

$$\varepsilon_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2) \partial T \quad (60)$$

Откуда:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\partial \varepsilon_{1,2}}{\partial T} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (61)$$

Коэффициенты α_1 и α_2 называются абсолютными дифференциальными коэффициентами Зеебека. Если в полупроводнике имеются оба знака носителей заряда, то дифференциальная термо-эдс равняется:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\sigma} \left[u - n - \left(A - \frac{\varepsilon - \mu_n}{kT} \right) - u + P \left(A + \frac{\Delta E + \mu_p}{kT} \right) \right] \quad (62)$$

где μ - химический потенциал, $A=\tau+2$ – постоянная, зависящая от механизма рассеяния и от зонной структуры. Для атомных решёток $A=2$, для ионных при $T < \theta_D$, $A=2,5$, а при $T > \theta_D$, $A=3,0$ Å. При рассеянии на атомах примесей $A=4$, для невырожденного полупроводника Н. Л. Писаренко [59] вывел формулу (при высоких температурах), используя приближенное выражение для химического потенциала:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\sigma} \left[u - n - \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* - \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3 N_D} - u + P + \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* + \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3 N_D} \right] \right] \right] \quad (63)$$

Таким образом, коэффициент термо-эдс зависит от концентрации, подвижности и эффективной массы носителей тока (в случае носителей тока одного знака в формуле надо взять одно слагаемое). Зависимость коэффициента термо-эдс от температуры, концентрации носителей тока и электропроводности полупроводников запишем в следующем виде (при наличии носителей одного знака):

$$\alpha = \pm \frac{\kappa}{\ell} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* - \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3 N_D} \right] \quad (64)$$

Если электропроводность вещества велика, то зависимостью концентрации от температуры в примесной области можно пренебречь, как и температурной зависимостью эффективной массы.

Тогда:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\ell} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* - \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3 n_0} \right] + \frac{3}{2} \frac{\kappa}{\ell} \ln T, \quad (65)$$

т. е. зависимость $\alpha=f(\ln T)$ в этом случае термо-эдс должна возрасти линейно в зависимости от логарифма температуры. Если температурная зависимость концентрации преобладает, то получим:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\ell} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* - \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3} \right] - \frac{\kappa}{\ell} \ln n, \quad (66)$$

т. е. зависимость $\alpha=f(n)$ изображается прямой линией, причём с ростом концентрации примесей связь термо-эдс с электропроводностью записывается следующим образом:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\ell} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* - \kappa T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar^3)^3} e\mu \right] - \frac{\kappa}{\ell} \ln(n e\mu) \quad (67)$$

Следовательно, коэффициент термо-эдс уменьшается с ростом электропроводности. Пользуясь изложенными представлениями, обычно можно

объяснить экспериментальные кривые. Однако наблюдаемая иногда независимость коэффициента термо-эдс от температуры остаётся неясной. Вероятно, наши теоретические представления ещё недостаточны и подлежат дальнейшей разработке. Приведённые методы измерения электропроводности и термо-эдс [92, 149-156] выполняются с помощью потенциометров типа Р 306, Р 306-3, что не позволяет, во - первых, скоростное измерение, в результате чего продлевается эксперимент и зачастую, нарушается термостабилизация; во - вторых, при двух, трех и более измерений снижается точность эксперимента; во - третьих, данные методы не могут обеспечить визуальное наблюдение изменение знака носителей на цифровом табло прибора. В нашей установке применены цифровые прецизионные микровольтметры, которые позволяют скоростные измерения. Для вычисления дифференциального термо-эдс использована методика предложенная М. Штенбеку и П. И. Баранскому [148].

2.6. Методы исследования эффекта Холла

Гальваномагнитные эффекты представляют собой вторичные явления, происходящие в твёрдых телах при одновременном взаимодействии на них магнитного поля, с одной стороны, и электрического поля, - с другой. Принято разделять эти явления на продольные, возникающие в направлении воздействия электрического поля или градиента температуры и поперечно направленные перпендикулярно градиенты температуры и электрического потенциала. Одним из гальваномагнитных явлений является эффект Холла, суть которого состоит в появлении поперечной разности потенциалов в образце, помещенном в магнитном поле, при пропускании вдоль него электрического тока. При этом направление магнитного поля перпендикулярно направлению тока и возникающей разности потенциалов. Эффект был открыт и изучен на металлах. Оказалось, что знак возникающей разности потенциалов (ЭДС Холла) у металлов отрицателен и соответствует электронной проводимости. С появлением различных полупроводниковых материалов сфера исследований эффекта Холла расширилась.

Рассмотрим элементарную теорию эффекта Холла. Пусть магнитное поле направлено вдоль оси OZ , т. е. $\vec{H} = \vec{H}_z$, электрический ток вдоль оси OX , т. е. $I = I_x$. Тогда, электроны будут отклоняться в плоскости в направлении ε_y и накапливаются у передней грани образца. Очевидно, что накопление это будет происходить до тех пор, пока возникшее вследствие скопления зарядов электрическое поле не уравновесит магнитную силу, отклоняющую электроны. В дальнейшем электроны будут двигаться вдоль образца, наступает стационарное состояние, при котором:

$$e \vartheta_x B = e E_y \quad (68)$$

Отсюда получим: $E_y = \vartheta_x B$, но $\vartheta_x = E_x u$, тогда

$$E_y = U B E_x \quad (69)$$

При наличии магнитного поля в результате возникновения ЭДС Холла электроны находятся под суммарным воздействием электрического поля E_x и поля Холла E_y . Очевидно, что направление электрического тока вдоль оси OX не совпадает с направлением суммарного поля в образце, причём угол между ними невелик. Это угол Холла:

$$\Theta = \frac{E_y}{E_x} = u B = R_H \sigma B \quad (70)$$

Практически измеряется не поле E_y , а разность потенциалов. Очевидно, что

$$U_y = E_y b,$$

или

$$U_y = U B E_x b, \quad (71)$$

но поскольку

$$j_x = en \vartheta_x \quad (72)$$

$$I = j_x S = j_x b d \quad (73)$$

где: $S = bd$ – поперечное сечение образца, то

$$u_y = \frac{1}{ne} \frac{BI}{\alpha} = R_H \frac{BI}{\alpha} \quad (74)$$

R_H - называется постоянной Холла. Знак её определяется знаком носителей тока. Коэффициент Холла можно найти по формуле:

$$R_H = \frac{u_y d}{BI}, \quad (75)$$

а все остальные величины – экспериментально. Зная R_H легко вычислить концентрацию носителей тока согласно ТСЭ:

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (76)$$

Такой простой механизм вывода константы Холла нам кажется неточным: в нем не учитываются разница между полной скоростью и скоростью в магнитном поле, потому что движение электронов в магнитном и электрическом полях сильно изменяется. Если подходить к выводу коэффициента Холла с учетом недостатков, то получаем:

$$R_H = \pm \frac{A}{en}, \quad (77)$$

где: знаки «+» и «-» соответствуют дыркам и электронам, соответственно, постоянная A - имеет различные значения в зависимости от механизма рассеивания электронов в атомных кристаллах: $A = \frac{3\pi}{8} = 1,77$ в металлах при $T > 0$, в полупроводниках $A = 1,11$; $T > 0$ и $A = 1$, $T < 0$ при рассеянии электронов на атомах примесей и $A = 1,93$ в сильно вырожденных полупроводниках. В сильно вырожденных полупроводниках электроны проводимости обладают вполне определенной энергией и скоростью, близкими к границе Ферми, и распределение по скоростям учитывать не надо. Измерение константы Холла нам даёт дополнительную информацию о концентрации и в последствии о подвижности электронов, которые являются важными параметрами для практического применения, например, применении антимонида индия в качестве активного элемента в ИК-излучения [151].

Измерение константы Холла нами проводилось по методике, разработанной в работе [23]. По возможности нами была использована стандартная аппаратура и приборы, поскольку они имеют большое преимущество по сравнению с

самодельными. Для вычисления константы Холла применимо экспериментальное уравнение:

$$U(B) = R \left(\frac{\text{м}^2}{\text{Кл}} \right) \cdot I(A) \cdot B(\text{Тл}) \cdot \frac{1}{d(\text{м})} \quad (78)$$

Выводы по главе

Нами рассмотрена методика измерения электрофизических параметров и из них выбраны надёжные, с использованием стандартной современной аппаратуры и приборов.

Разработаны и конструированы без градиентных электрических печей, которые позволяют нагрев образцов, соответственно до температуры 1300 К и графитовые печи вплоть до 2000 К.

Разработаны и конструированы держатели разного вида для крепления твёрдых образцов, которые позволяют одновременное измерение коэффициентов электропроводности, термо-эдс и Холла до температуры плавления.

Методом точного керамического литья изготовлены керамические ячейки для измерения электропроводности, термо-эдс и константы Холла в твёрдом и жидком состоянии, на которых проведён ряд экспериментов.

Собрана установка для измерения электропроводности, термо-эдс и константы Холла с использованием стандартного высокочувствительного прецизионного цифрового прибора и аппаратуры.

ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ К ИЗМЕРЕНИЯМ

3.1. Синтез соединений и промежуточные сплавы на их основе

Проведение синтеза и экспериментальных исследований полупроводниковых материалов при высоких температурах, т. е. выше температуры плавления, представляет большие трудности. В связи с этим эксперименты по изучению жидкого состояния бинарных и сложных полупроводников до сих пор сдерживаются. Для исследования жидкости при высоких температурах наряду со специфическими проблемами приходится преодолевать следующие традиционные трудности:

- 1) в жидком состоянии при высоких температурах компоненты полупроводниковых соединений имеют высокое давление паров, а также зачастую они являются ядовитыми;
- 2) при высоких температурах жидкость вызывает коррозию материала электродов, контейнеров и ячеек, особенно когда используются металлы;
- 3) кристаллизация полупроводниковых материалов из жидкого состояния приводит к изменению состава из-за летучести компонентов, т.е. происходит отклонение от стехиометрии;
- 4) для многих материалов характерно, что при кристаллизации часто происходит объемное расширение, вследствие чего жидкость может оказать давление на стенки контейнеров (приводит к трещинам и разрушениям измерительных ячеек);

Комбинирование вышеуказанных трудностей является тормозом в создании экспериментальных установок и устройств, а также приводит к потере времени, ограничивает предел и точность измерения.

В данный момент в научной литературе известны многие принципиальные методы синтеза, получения полупроводниковых соединений и промежуточных сплавов на их основе. В частности, показано, что основным затруднением при синтезе сплавов является то, что в системах халькоген-серебро существуют

различные фазовые переходы. Летучесть халькогена усложняет получение этих веществ [3]. Наиболее простым и распространенным методом синтеза является совместное сплавление исходных компонентов в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. При приготовлении образцов нами использованы, серебро чистотой 99,99%, In – 00, Sb-CY-00. Синтез антимонида индия проводился прямым сплавлением компонентов в вакуумированных запаянных ампулах. Ампулы сначала промывались смесью кислот $HNO_3 + 3HCl$, после чего сполоснули дистиллированной водой, высушивали при температурах 100 – 120 °С в печи. Навески взвешивались по точности $5 \cdot 10^{-3}$ кг (с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ кг). Ампулы откачивались до $1,5 \cdot 10^{-4}$ Па. Учитывая экзотермичность реакций образования серебра с антимонидом индия, нагрев ампул в печи производился ступенчато. Сначала температура печи поднималась до температуры плавления соответствующих компонентов, проводилась часовая выдержка, после чего со скоростью ~ 50 град/ час температуру доводили до уровня на 50-70 градусов выше температуры плавления соответствующего соединений. При этой температуре расплав выдерживался в течение трех часов, после чего сплав охлаждался вместе с печью. Синтез антимонида индия проводился в печах марки СШОЛ-I-1,62 и СУОЛ-0,4- 2,5/1,5-III. Безградиентная зона печи намного превышала размеры ампул. Последующий микроструктурный анализ показал наличие включений второй фазы в синтезированных образцах, связанных с равновесными отклонениями от стехиометрии [3].

3.2. Технологические процесса синтеза

Получение полупроводникового соединения складывается из следующих операций: синтеза, очистки, выращивания монокристаллов, легирования и в некоторых случаях, термообработки полученных кристаллов. В технологическом отношении такие операции, как синтез и выращивание кристалла, а также легирование полупроводникового соединения последовательно проводились в ходе одного технологического цикла. Для других соединений они выполняются обособленно друг от друга. Первый вариант является наиболее эффективным, так

как позволяет снизить до минимума загрязнение, вносимые в соединение при переходе от одной технологической операции к другой. Однако, как правило, он требует более сложной, специальной аппаратуры.

Каждая операция получения полупроводникового соединения может быть осуществлена с привлечением разнообразных физико-химических процессов. Эти процессы могут быть разбиты на две большие группы. Первая из них охватывает процессы, связанные с синтезом, а вторая – с выделением синтезированного соединения из окружающей его среды. Как правило, вторая группа процессов используется для операций очистки и выращивания монокристаллов. В принципе каждая из этих двух групп может быть подразделена в соответствии с существующими классификациями химических реакций и процессов разделения. Тем не менее не все из них в настоящее время используются для получения полупроводниковых соединений.

Одним из существенных признаков, которые следует принимать во внимание при рассмотрении процессов синтеза, является состояние исходных веществ, взятых для получения соединения. Действительно, от того что из себя представляют исходные вещества, элементы или соединения, зависит не только характер химических реакций, в ходе которых синтезируется соединение, но и метод его выделения из физико-химической системы, а также применяемая для этих целей аппаратура.

По признаку состояния исходных веществ, используемых для получения соединений, существующие процессы можно подразделить на две большие группы: прямые и косвенные.

В прямом синтезе исходные вещества представляют собой компоненты синтезируемого соединения, находящиеся в том или ином агрегатном состоянии. При этом, синтез соединения осуществляется в результате прямого кинетического или диффузионного взаимодействия компонентов.

Если хотя один из компонентов представляет собой химическое соединение, которое взаимодействует со вторым компонентом, находящимся в элементарной

форме или в связанном состоянии, то такой синтез должен быть отнесен к числу косвенных.

Для синтеза $\text{InSb} + \text{Ag}$ были синтезированы сплавы с содержанием 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс. % Ag. Навески взвешивались по $5 \cdot 10^{-3}$ кг (с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ кг), с использованием цифровых электронных весов.

Для очистки, синтеза и получения полуметаллов и полупроводниковых материалов нами была разработана «Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получения кристаллов полупроводниковых соединений» [157]. Схема универсальной установки приведена на рисунок 8.

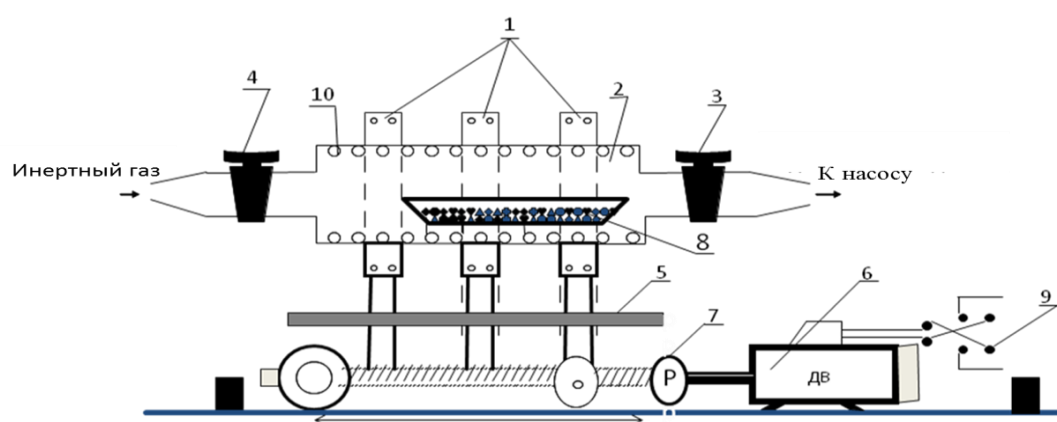


Рисунок 8. Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получения кристаллов полупроводниковых соединений;

(*n* - печи и *n*- переход): 1- печи, 2- кварцевая трубка, 3, 4- краны, 5- платформа, 6 – двигатель, 7 – редуктор, 8 - лодочка с веществом, 9 – двухсторонний переключатель, 10 - дополнительный печь.

Принцип работы настоящей установки заключается в том, что в вакуумированной ампуле, примерно до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, предварительно графитизированна и помещена в кварцевой трубки находящейся в лодочке с веществом в виде порошка или мелкокристаллические вещества. Одновременно с нагретой печью, включается двигатель, и кварцевая ампула вместе лодочкой с веществом в печи при помощи зубчатого винта движутся по оси. Настоящая установка сконструирована следующим образом: одна печь, и *n*- переход, *n*- печь, и один переход или *n*- печь, и *n*- переходом. Чем больше число переходов, тем увеличивается степень чистоты коэффициента эффективности синтеза.

Предложенная установка для очистки, синтеза и получения однородных поли- и монокристаллических образцов полуметаллов, полупроводниковых

соединений и цветных металлов апробировался для создания и внедрения, и, может найти применения в электронной техники.

Очистка, синтеза и получения соединения с помощью данной установки является эффективным процессом повышения чистоты. Растворимость в твёрдом *InSb* избыточного количества компонентов против стехиометрии чрезвычайно низка, что доказывается возможностью получения кристаллов с концентрацией электрически активной примеси в области 10^{14} - 10^{16} атом/см³.

Одним предполагаемым результатом избытка компонента являются дефекты решётки, которые могут образовать электрически активные центры. Кристалл может быть вытянут из расплава на стандартном оборудовании, с учетом давление паров In и Sb, которые имеют низкое значение при температуре плавления *InSb*, равной $T=796$ К.

Для того чтобы брать навески в отношении 1:1, нами была использована известная формула:

$$M_{AB} = \frac{P_1 \cdot m_A \cdot m_H}{P_1 \cdot m_A + P_2 \cdot m_B}, \quad (79)$$

где P_1 и P_2 - процентные соотношения,

m_H – навески в граммах *InSb*, m_A , m_B – атомная (молярная) масса соответственно компонента А (In) и В (Sb).

Навески брали в мере $5 \cdot 10^{-3}$ кг *InSb* (с точностью взвешивания $1 \cdot 10^{-6}$ кг). Добавка серебра в антимониде индия производили как 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс. % Ag в массовом отношении.

3.3. Подготовка образцов антимонида индия, легированного серебром к измерению

Каждый образец синтезировался отдельно. Режим синтеза был ступенчатый, т. е. температуру печи сначала повысили до 700°C , температура плавления антимонида индия, затем ее при этой температуре выдерживали в течение часа, после чего опять повысили температуру до $1133 - 1135$ К температуры плавления

серебра. Далее, в первом синтезе нами была увеличена температура на 20 градусов выше точки плавления серебра. Вещество охлаждалось вместе с выключенной печью примерно со скоростью 50 град./час. Однако после охлаждения на образце наблюдались дефекты типа зернышек, что привело к сомнению. Затем, вторично поставили ампулу для синтеза. Режим был прежний, но на этот раз температуру расплава повысили на 100 – 150 градусов. Расплав выдерживался в течение 2 часов с аperiodической механической вибрацией. После второго синтеза были получены однородные образцы в виде слитка. Из этих слитков вырезали образцы строго прямоугольной геометрической формы с размерами:

- 1) 3,75 x 6,90 x 10,00 мм.
- 2) 5,00 x 7,00 x 10,00 мм.
- 3) 3,75 x 6,90 x 10,00 мм.

Однако при использовании измерительной ячейки при высоких температурах нами были размельчены образцы в виде порошка и этот порошок поместили в конусообразную форму ячейки. Температуру повысили до $T_{пл}$ и после некоторой вибрации заполнялась щель ячейки, о чём свидетельствует проявляющийся электрический ток в контактах. Гнездо ячейки замазывали пастой на основе Al_2O_3 . В качестве контакта использовали графитовые колпачки.

Выводы по главе

1. Показаны технологические подходы, операция и процесс синтеза к подготовке образцов в твёрдой и жидкой фазе для измерения.
2. Показаны схема установка, представляется метод синтеза и подготовка строго прямоугольной геометрической формы образцов антимонида индия, легированного серебром к измерению.

ГЛАВА IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, ТЕРМО-ЭДС С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ДАННЫХ ПО ЭФФЕКТУ ХОЛЛА

4.1. Физико-химические свойства антимонида индия.

Полученная нами температурная зависимость термо-эдс электропроводности и эффекта Холла антимонида индия представлена на рисунке. 9.

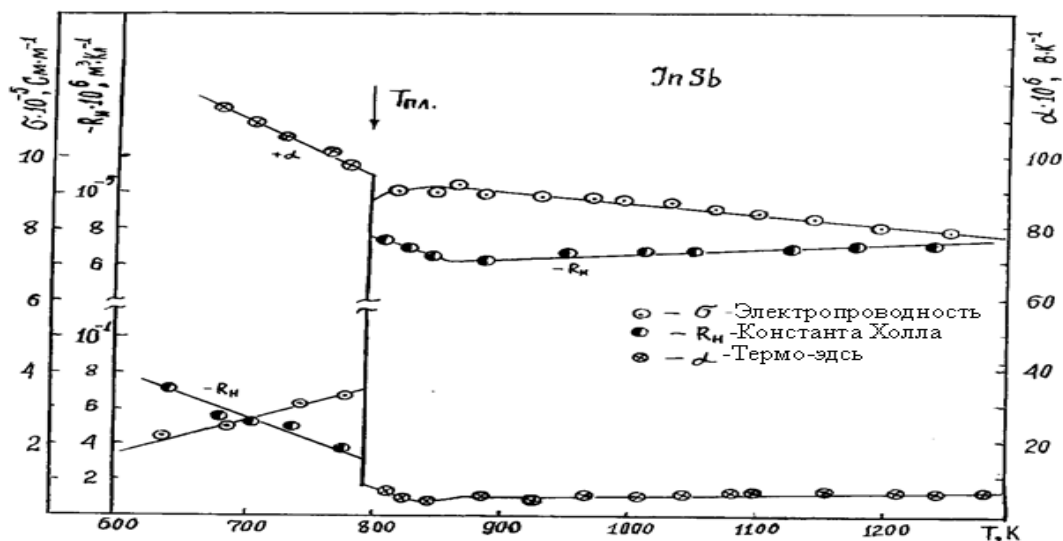


Рисунок. 9. Температурная зависимость электропроводности, термо-эдс и константы Холла в твёрдом и жидком состоянии.

Мы будем рассматривать данный расплав выше точки плавления в области температур 1100-1250 К.

Как видно из рисунка 9, электропроводность антимонида индия в твёрдом состоянии в плоть до температуры плавления, увеличивается, а в жидком состоянии имеет металлический характер. Абсолютные значения электропроводности $\sim 10^5$ См/м указывают на существенную металлизацию расплава, и можно предполагать, что для описания физического механизма проводимости можно применить металлическую модель.

Термо-эдс антимонида индия практически постоянна в пределах ошибки измерения и имеет отрицательный знак.

Константа Холла в данном диапазоне температур изменяется в пределах $\pm 0,2 \cdot 10^{-11}$, м³/Кл и практически её можно считать постоянной, она имеет

отрицательный знак. Судя по экспериментальной зависимости исследованных параметров можно предположить, что можно реализовать чисто металлическую модель.

Поскольку концентрация носителей постоянна с учетом $R(T)$ и $\alpha(T)$, то металлический характер температурной зависимости электропроводности можно объяснить уменьшением подвижности носителей. В данном интервале температур не наблюдается существенного изменения концентрации и поэтому можно предположить, что процесс разрыва связей и образования свободных носителей заканчивается в области послеплавления. Из данных $R(T)$ вычислена концентрация носителей $n=9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Значение концентрации носителей достаточно велико, что свидетельствует о металлизации системы. Вычислена подвижность носителей в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, подвижность уменьшается с ростом температуры, вследствие чего электропроводность приобретает металлический характер. Далее, вычислены порог подвижности $(E_{Vo} - E_F)$ *InSb* по методике, описанной в работе [27], приняв $AC^2 = 5700 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что расплав сильно вырожден, что вполне естественно при таких характеристиках. Согласно работы [69] по значению E_F определена эффективная масса антимонида индия.

Таблица 5.

Некоторые параметры расплава антимонида индия

Параметры	Температура, К				
	1110	1130	1150	1200	1250
Подвижность, $\mu_n \cdot 10^4, \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	0,58	0,57	0,57	0,55	0,53
Порог подвижности, $(E_{Vo} - E_F)$, эВ	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4
Концентрация, $n \cdot 10^{-28}$, м^{-3}	9,3	9,2	8,8	8,7	8,5

Она выводится из кинетического уравнения Больцмана в металлическом приближении при условии, что E_F слабо зависит от температуры, вследствие постоянства концентрации носителей:

$$E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n_0)^{2/3} / 2m^* \quad (80)$$

Расчеты E_F берутся от дна свободной зоны. Поэтому мы принимаем вместо E_F значение $(E_{V0} - E_F)$:

$$m^* = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 p_0)^{2/3}}{3 (E_{V0} - E_F)} \quad (81)$$

В результате получили $m_{\text{ср}}^* = 61m_0$, т. е. дырки тяжелее свободного электрона в 61 раз.

Исходя из вышеизложенного, следует отметить, что антимонид индия описан одной зонной металлической моделью. Расплав антимонида индия можно отнести к классу полуметаллов. Процесс образования носителей у соединения заканчивается в области плавления. Судя по ходу температурной зависимости $\sigma(T)$, $R(T)$, и $\alpha(T)$ можно отметить, что такой ход показывает наличие в расплаве антимонида индия явления «послеплавления» [130, 131, 134, 135].

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 10. Как видно, электропроводность вблизи плавления в твёрдой фазе имеет значение $\sim 0,397 \cdot 10^5$ См/м, а при фазовом переходе наблюдается резкое увеличение электропроводности до $\sim 1,2 \cdot 10^6$ См/м. Абсолютные значения электропроводности указывают на существенную металлизацию расплава, что приводит к применимости М-модели.

Таблица 6.

Экспериментальные данные электропроводности антимонида индия при $T_{\text{пл}} = 798 \div 809 \text{ K}$

Температура T, К	365	419	450	696	683	733	810	818	833	853
Электропроводность $\sigma \cdot 10^{-5}$, См·м ⁻¹	0,35	0,36	0,40	0,76	0,78	0,96	11,97	11,99	12,00	11,9

Продолжение таблицы 6.

Температура, Т, К	865	887	899	930	973	996	1023	1033	1068	951
Электропроводность $\sigma \cdot 10^{-5}$, См·м ⁻¹	11,96	11,91	11,8	11,7	11,64	11,60	11,20	11,40	11,24	11,50

Продолжение таблицы 6.

Температура, Т, К	1110	1145	1155	1183	1175	1203	1253	1257	1265	1288
Электропроводность $\sigma \cdot 10^{-5}$, См·м ⁻¹	11,10	10,85	10,82	11,05	11,01	10,72	10,70	10,42	10,42	10,35

Таблица 7.

Экспериментальные данные термо-эдс антимонида индия

при $T_{пл} = 798 \div 809\text{K}$

Температура Т, К	706	727	788	789	815	827	843	866
Термо-эдс $\alpha \cdot 10^6$, В·К ⁻¹	-108,9	-114,9	-121,0	-116,8	-2,80	-2,40	-2,30	-2,50

Продолжение таблицы 7.

Температура Т, К	886	899	928	943	975	1010	1023	1033
Термо-эдс $\alpha \cdot 10^6$, В·К ⁻¹	-2,20	-2,32	-2,27	-1,84	-1,80	-1,60	-1,53	-1,50

Продолжение таблицы 7.

Температура Т, К	1040	1060	1098	1125	1155	1173	1203
Термо-эдс $\alpha \cdot 10^6$, В·К ⁻¹	-1,40	-1,10	-0,70	-0,80	-0,44	-0,40	-0,30

Используя экспериментальные данные, на основе приближения свободных электронов вычислена концентрация носителей заряда. Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах 6-8 .

Таблица 8.

**Экспериментальные данные коэффициента Холла антимионида
индия при $T_{пл}=798 \div 809K$**

Температура T, К	703	737	774	801	807
Константа Холла $R_H \cdot 10^6$	5,29	4,83	3,81	3,45	2,99

Продолжение таблицы 8.

Температура T, К	813	828	839	950	966
Константа Холла $R_H \cdot 10^6$	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^{-5}$	$6,59 \cdot 10^{-5}$	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$6,64 \cdot 10^{-5}$

Продолженые таблица 8.

Температура T, К	1010	1050	1125	1175	1237
Константа Холла $R_H \cdot 10^6$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-5}$

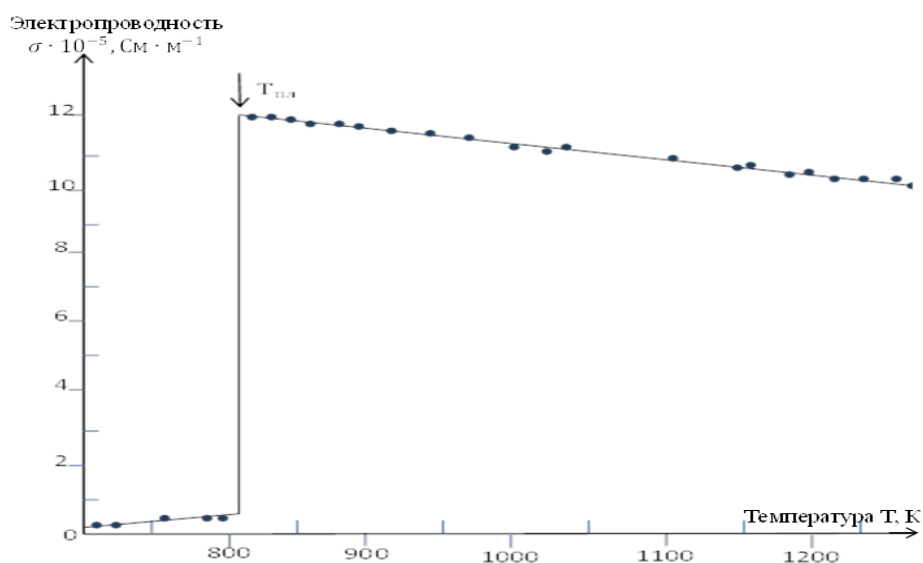


Рисунок 10. Температурная зависимость электропроводимости InSb.

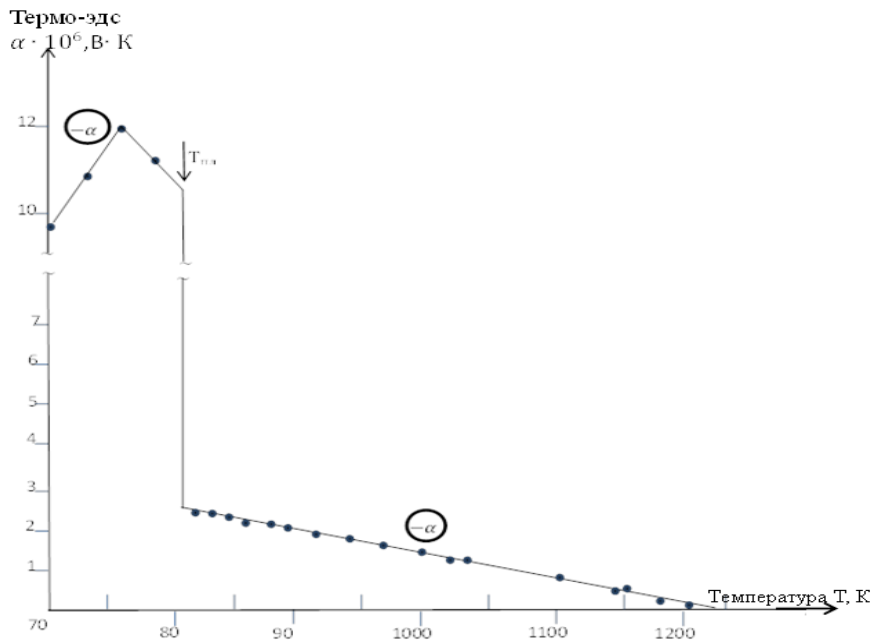


Рисунок 11. Температурная зависимость термо-эдс расплава InSb

Температурные зависимости электропроводности, термо-эдс с привлечением коэффициента Холла InSb приведены на рисунках 10 -12.

Как видно из рисунка 10, электропроводность вблизи плавления твёрдой фазы имеет значение $\sim 39,7 \cdot 10^3$ См/м, а при фазовом переходе наблюдается резкое увеличение электропроводности до $\sim 12 \cdot 10^5$ См/м.

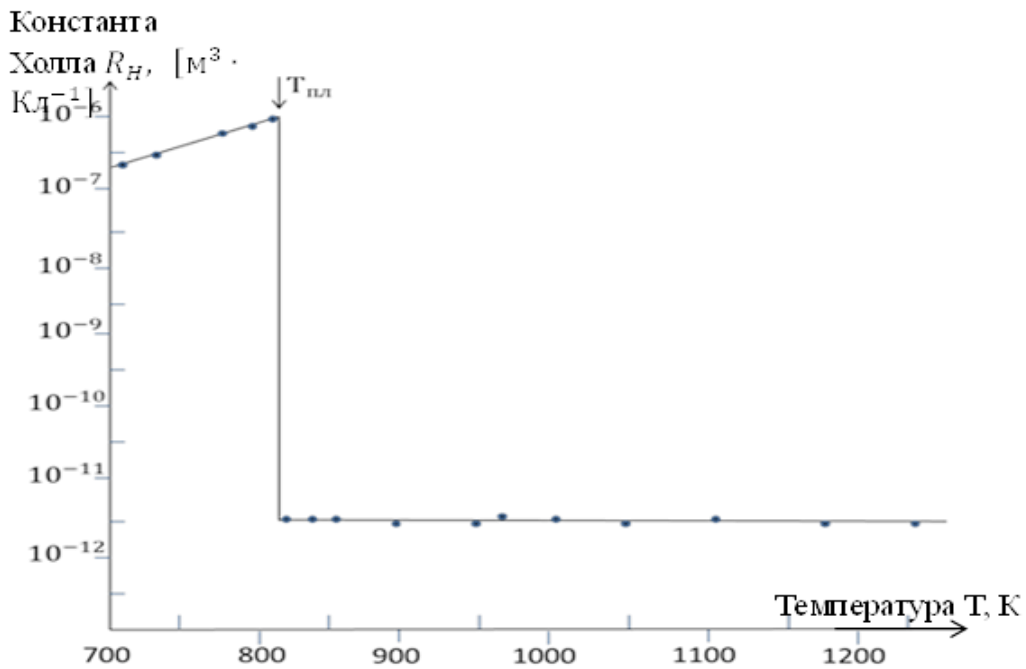


Рисунок 12. Температурная зависимость коэффициента Холла в жидком расплаве InSb

Абсолютное значение указывает на существенную металлизацию расплава, что приводит к применимости М- модели. Термоэлектродвижущая сила InSb в твёрдой фазе вблизи плавления имеет значение приблизительно $120 \cdot 10^{-6}$ В/К, что хорошо согласуется с литературными данными [10], а при плавлении наблюдается инверсия знака с отрицательного на положительный.

Если рассмотреть изменение указанных параметров в жидкой фазе при дальнейшем нагреве, следует сделать вывод, что в расплаве не происходит никаких радикальных изменений, кроме тех, которые сопровождает нагрев любой жидкости: ослабление сил межмолекулярного взаимодействия, увеличение межмолекулярных расстояний, увеличение числа вакансий и т. д.

В рассмотренном интервале температур в жидкой фазе химическое соединение InSb относительно устойчиво. При дальнейшем нагреве степень диссоциации следует считать постоянной, так как в ходе температурной зависимости коэффициента Холла и проводимости не происходит существенных изменений, и концентрация носителей приблизительно остается постоянной $n=9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Уменьшение электропроводности в расплаве можно объяснить уменьшением подвижности носителей. Температурная зависимость подвижности носителей в жидком сплаве InSb приведена на таблице 9. Незначительное уменьшение подвижности с повышением температуры приводит к монотонному уменьшению электропроводности.

Таблица 9.

Температурная зависимость подвижности носителей в жидком сплаве InSb.

Температура, Т, К.	815	830	845	950	970	1010	1050	1125	1175	1237
Подвижность, $\mu_n \times 10^4$, $\text{м}^2 / \text{В} \cdot \text{сек}$	0,87	0,83	0,78	0,77	0,77	0,76	0,75	0,75	0,78	0,76

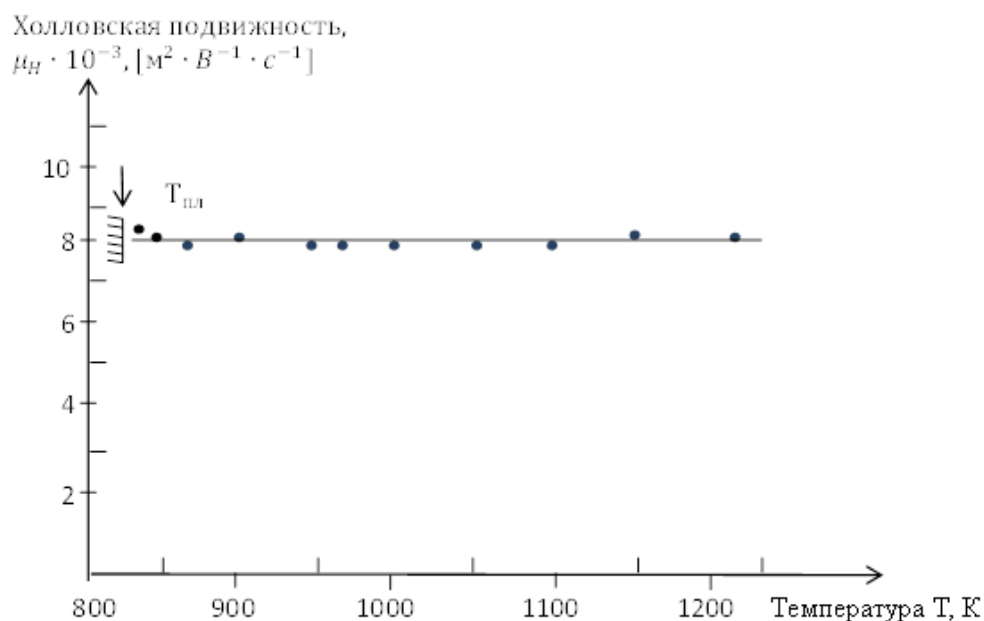


Рисунок 13. Температурная зависимость подвижности носителей в жидком сплаве InSb.

График температурной зависимости подвижности носителей представлен на рисунке 13.

В отличие от предыдущих работ [10, 25] мы наблюдали низкие значения коэффициента термо-эдс с положительным знаком до температуры ~ 1250 К.

Судя по ходу температурных зависимостей и полученных численных данных $\sigma(T)$ вблизи плавления в твёрдой фазе $E^{\sigma} = 0,18 \pm 0,01$ эВ, что хорошо согласуется с данными работ [23, 26, 144]. То, что касается процесса плавления и после него, то можно предположить, что в InSb сразу после плавления завершается генерация свободных носителей, о чем свидетельствуют высокие значения $\sigma(T)$ и её монотонное уменьшение. Данные по температурной зависимости коэффициента Холла показывают незначительное увеличение этого коэффициента и отрицательный знак в расплаве InSb. Если учитывать, что ошибка погрешности в измерении коэффициента Холла составляет 6%, то в пределах $+0,2$ см³/Кл указанный параметр можно считать постоянным.

Используя экспериментальные данные на основе приближения свободных электронов, вычислена концентрация носителей заряда по формуле:

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e} \quad (82)$$

Вычисленная температурная зависимость концентрации жидкого расплава InSb приведена на таблицы 10.

Таблица 10.

Температурная зависимость концентрации жидкого расплава InSb

Температура Т, К	813	828	839	950	966	1010	1050	1125	1175	1237
концентрация, $n_{\text{эксп}} \cdot 10^{-28},$ м^{-3}	8,60	8,90	9,50	9,46	9,41	9,36	9,30	9,23	8,86	8,80

График температурной зависимости концентрации жидкого расплава InSb представлен на рисунке 14.

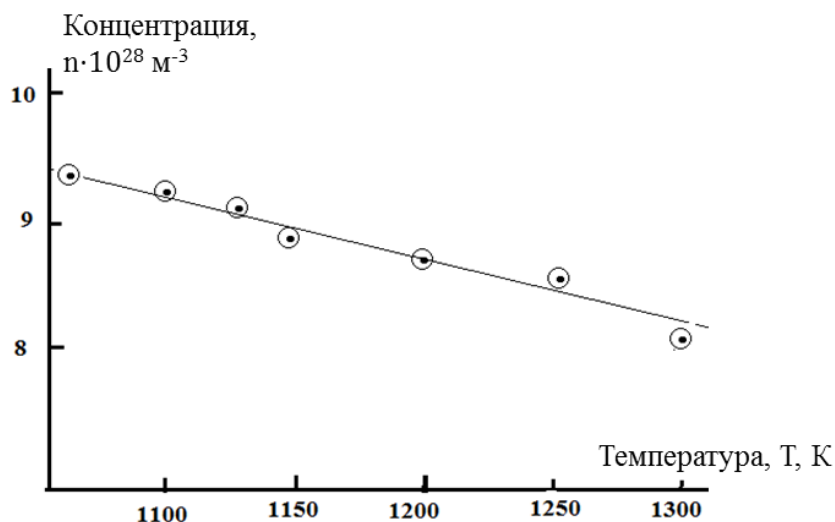


Рисунок 14. Температурная зависимость концентрации носителей в жидком расплаве InSb

Как видно на рисунке 14, концентрация носителей заряда сразу после плавления приобретает значение порядка 10^{28}м^{-3} , а при дальнейшем нагреве расплава наблюдается незначительное уменьшение этого параметра.

Измерение $\alpha(T)$ показало совпадение данных в твёрдой фазе вблизи плавления с данными работы [10]. Однако в жидкой фазе имеющиеся данные противоречивы.

Наши эксперименты показали, что значение коэффициента термо-эдс соответствует чисто металлическому характеру и имеет отрицательный знак. Судя по характеру температурной зависимости коэффициента термо-эдс, при дальнейшем нагреве (1250 К), происходит инверсия знака носителей и знак термо-эдс совпадает со знаком коэффициента Холла. Поскольку в нашем случае наблюдается несоответствие знака термо-эдс и коэффициента Холла, то, исходя из теории Фридмана [155], мы можем сказать, что не исключена возможность данной ситуации.

Учитывая предложение Мотта [25, 27] о том, что если проводимость осуществляется электронами вблизи E_c , то холловская подвижность не должна зависеть от температуры и имеет величину около $0,1 \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Поэтому вычислена подвижность по эмпирической формуле:

$$\mu_H = \sigma |R_H| \quad (83)$$

В нашем случае μ_H в среднем равно $0,7 \pm 0,1 \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отсюда следует, что носителями тока не являются электроны, об этом свидетельствует и знак термо-эдс. Если принять во внимание, что если проводимость осуществляется с помощью электронов, возбужденных на краю подвижности [155], то, используя модель Андерсона в предположении, что фазы атомных функций случайны и что трехузельная модель применима к данному случаю и холловская подвижность определяется как:

$$\mu_H = \frac{2\pi\eta\bar{z}la^2}{z^2 \cdot \hbar} a^3 B \cdot N(E_c) \quad (84)$$

Здесь B – ширина зоны без учёта беспорядка; z – координационное число; \bar{z} – среднее число замкнутых трехузельных путей вблизи произвольно выбранного узла.

Фридман предполагал, что $\bar{z} = z$, а мы примем $\bar{z} = 6$ для трёхмерного случая и $\bar{z} = 4$ для двухмерного. Это дает в трёхмерном случае:

$$\mu_H = \frac{la^2}{z\hbar} = 0.23 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \text{ если } a = 3 \text{ \AA}.$$

Эти данные указывают на то, что в жидком расплаве *InSb* при $a = 3 \text{ \AA}$ и $z = 4$ имеет место случай двухмерный.

Наши данные μ_H (табл. 9) имеют значение $0,8 \div 0,76 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} = 1 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$, что соответствует теоретическим расчетам Фридмана для двухмерного случая.

Исходя из вышеуказанного, результаты отношения электропроводности расплава *InSb* в твёрдой и жидкой фазах согласно работы [10] равны 3,5.

Наши исследования показали, что антимоид индия вблизи плавления в твёрдой фазе имеет проводимость, а после плавления, т. е в жидкой фазе, $\sigma_{\text{ж}} = 11,97 \cdot 10^5 \text{ См/м}$, а отношение $\sigma_{\text{ж}}/\sigma_{\text{ТВ}} = 30,1$.

Расчеты и статистическая обработка полученных экспериментальных данных осуществлены с использованием компьютерных программ «Excel» и «Corel draw». Полученному уравнению аппроксимирующей прямой соответствует электропроводность расплава $\sigma = 9,55 - 2,7 \cdot 10^{-3} T$, термо – эдс $\alpha = 8,2 - 6,64 \cdot 10^{-3} T$ и коэффициента Холла $R_H = 30,3 - 1,35 \cdot 10^{-2} T$. Согласно работе [25] и исходя из металлического характера проводимости и большой концентрации носителей соответствующего вырожденного состояния для определения уровня Ферми приводится:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^2} \quad (85)$$

При высоких температурах, когда энергия электронов велика и разность $E - \mu > 2kT$, формула распределения Ферми – Дирака переходит в формулу классического распределения Максвелла. Практически E_F – определяется с учётом эффективной массы электронов. Вычисленные

параметры приведены на таблице 11. Мы попытались определить эффективную массу электронов и отношение эффективной массы к массе покоя электрона. Для этой цели сначала определили k_F – радиус сферы Ферми (табл. 11).

$$k_F = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3} \quad (86)$$

Из соотношения Зеймана, которое даётся для металлического приближения, определяем длину свободного пробега:

$$\lambda = \frac{\hbar \cdot k_F}{m^*}, \quad \text{откуда} \quad L = \frac{\hbar \cdot k_F \lambda}{m^*} \quad (87)$$

Таблица 11.

Некоторые параметры антимонида индия в жидкой фазе

Температура T, К	815	830	845	950	970	1010	1050	1125	1175	1237
Радиус сферы Ферми $k_F \times 10^{10}, \text{ м}^{-1}$	1,37	1,38	1,41	1,41	1,41	1,40	1,40	1,39	1,38	1,38
Длина свободного пробега $\bar{L}, \text{ \AA}$	7,85	7,62	7,33	7,10	7,16	7,05	6,94	6,81	7,09	6,95
Эффективность массы, $m^* \times 10^{28}, \text{ кг}$	1,85	1,9	1,95	1,66	1,66	1,60	1,5	1,4	1,3	1,25
Эффективность массы и отношение масс, m^*/m_0	203,6	209,2	214,5	182,4	182,4	175,4	166,2	149,4	143,5	137,8

Полученные нами результаты средней длины свободного пробега (табл. 11.) можно считать постоянными и равными $\lambda = 7,2 \pm 0,6 \text{ \AA}$.

Как известно, для подвижности носителей заряда даётся состояние:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (88)$$

где τ – время свободного пробега; m^* – эффективная масса. С учетом того, что

$\tau = \frac{\bar{L}}{\bar{v}}$, где, \bar{v} – скорость носителей, мы принимаем данную скорость как

«тепловую» и можем получить следующее выражение:

$$m^* = \frac{e^2 L^2}{\mu^2 k T}, \quad (89)$$

где k - постоянная Больцмана. Полученные результаты эффективной массы и отношения масс приведены в таблице 11. Отношение эффективной массы к массе покоя электрона в зависимости от температуры графически представлено на рисунке 15.

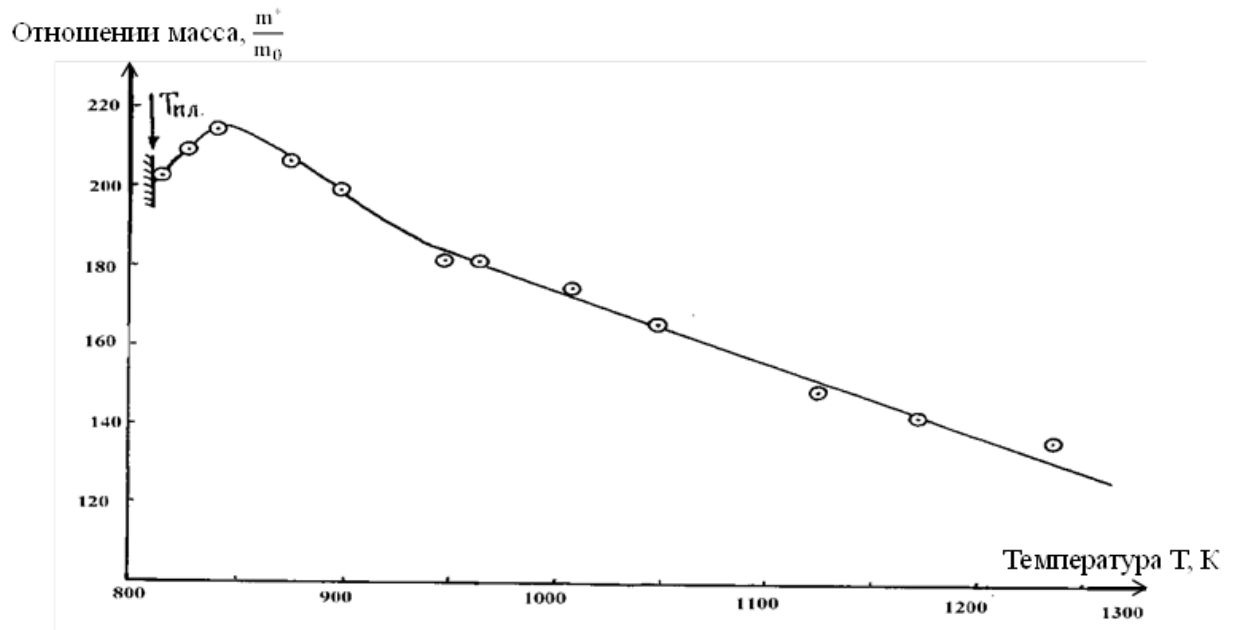


Рисунок 15. Температурная зависимость отношения масс в жидком расплаве InSb

Как видно из графика, это отношение после плавления немного увеличивается, а при дальнейшем нагреве наблюдается уменьшение отношения масс. Далее, предполагая, что рассеяние носителей заряда происходит на акустических фонах, принимаем $r = 3\pi/8$. Тогда дрейфовая подвижность;

$$\mu_\alpha = \frac{1}{2} |R| \cdot \sigma = \frac{8 |R_H| \sigma}{3\pi} \quad (90)$$

Расчеты показывают, что в среднем $\mu_\alpha 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а это согласуется с μ_H . Учитывая данные работы [155] для вырожденных полупроводников и металлов, имеет место $\mu_\alpha = \mu_H$. В нашем случае в пределе $\pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

дрейфовая и холловская подвижности совпадают. Холлова подвижность, определяющая угол Холла, пропорциональна дрейфовой подвижности $\mu_H = r\mu_\alpha$. В случае, когда время релаксации $\tau = const$, т. е. не зависит от энергии $r=1$, то в нашем случае имеет место

$$r = \frac{\mu_H}{\mu_\alpha} = 1. m^* = m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг},$$

$$\hbar = 6,635 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}, 10^{28} \text{ м}^{-3}$$

$n = 9,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и рассчитаны E_F .

В формуле (85) мы принимали следующие значения: среднее значение E_F соответствует следующему значению: $E_F = 6 \cdot 10^{22}$ эВ. Если учесть, что максимальная энергия при $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ равна 9 эВ, то можно отметить, что наши данные (7,3эВ) ещё раз утверждают металлизацию антимонида индия в жидкой фазе. Исходя из М- модели Катлера [26] в случае параболической зоны структуры для жидкого расплава InSb нами вычислили энергию Ферми:

$$\alpha = \frac{\pi^2 \cdot k^2 T}{3eE_F}, \quad (91)$$

Откуда,

$$E_F = \frac{\pi^2 \cdot k^2 T}{3e\alpha} \quad (92)$$

Полученные результаты приведены в таблице 12.

Таблица 12.

Некоторые параметры антимонида индия в жидкой фазе

Температуры, Т, К	$\mu_\alpha \cdot 10^{-4},$ $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$E_F, \text{эВ}$	$\alpha_{\text{расч}} \cdot 10^6,$ $\text{В}/\text{К}$	$S_F \cdot 10^{20},$ м^2
815	0,74	7,1	2,8	23,59
828	0,70	7,2	2,76	23,93
839	0,66	7,6	2,65	24,97
950	0,65	7,55	3,02	24,97
966	0,65	7,55	3,02	24,97
1010	0,65	7,49	3,23	24,62
1050	0,64	7,49	3,36	24,62

1125	0,64	7,44	3,63	24,28
1175	0,66	7,23	3,9	23,92
1237	0,65	7,23	4,1	2392

Как видно, значение энергии Ферми, рассчитанное на основе модели Катлера и модели квантовой механики не совпадают.

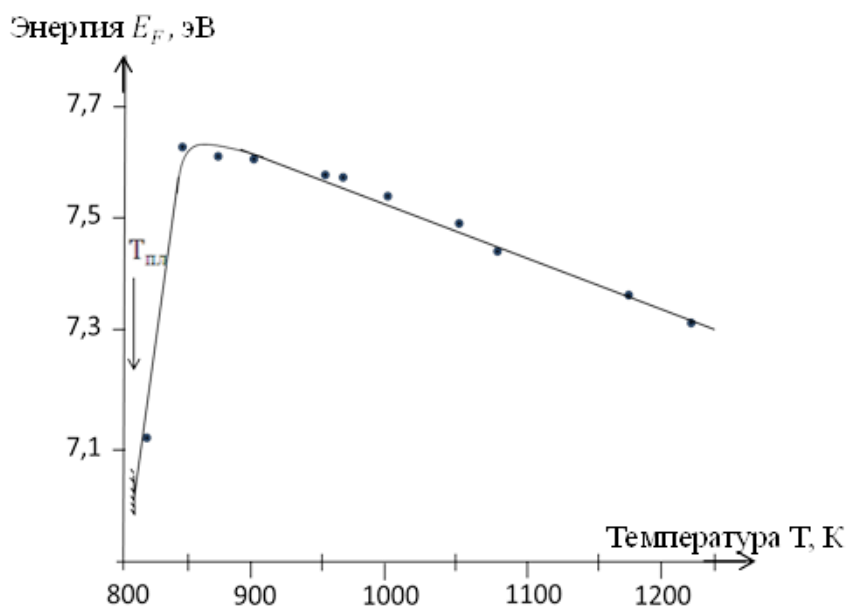


Рисунок 16. Температурная зависимость E_F жидкого расплава InSb.

Данные на основе моделей Катлера не совпадают с теоретическими значениями для металлов, имеющих максимальную энергию 9эВ. В нашем случае (рис. 16), соответствие с теоретическими значениями, наблюдается лишь при температурах, равных 810-850 К.

Отсюда можно сделать вывод, что в данном случае модели Катлера к жидкому InSb не применимы. На основе экспериментальных данных по термо-эдс мы попытались, используя также закон Видемана – Франца [25], рассчитать электронную теплопроводность:

$$\chi = \frac{\pi^2 k^2 T \sigma}{3 e^2} = W_0 \sigma T \quad (93)$$

где, $W_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{Вт} \cdot \text{Ом}/\text{град}^2$.

Таблица 13.

Температурная зависимость теплопроводности расплава InSb

Температура,	810	830	865	951	1033	1110	1175	1203	1226	1275
--------------	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------

T, K										
$\chi_{эл.} \frac{Вт}{м \cdot град}$	23,2	24,5	25,3	26,9	28,9	29,6	30,7	32,0	32,7	32,5

Такой подход к определению χ показал, что значение коэффициента теплопроводности по сравнению с заданными значениями коэффициентов исходных компонентов *In* и *Sb* занимает промежуточное положение. Полученные результаты Температурная зависимость теплопроводности расплава InSb приведены на таблице 13.

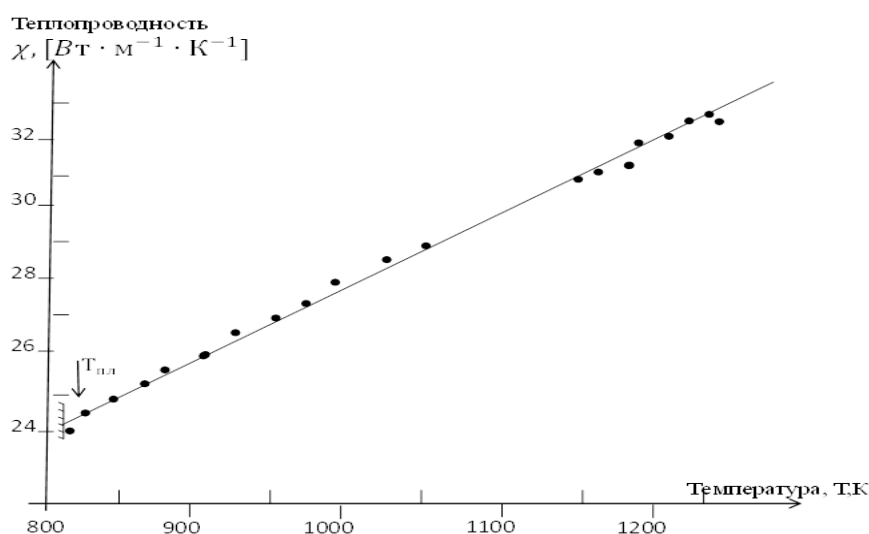


Рисунок 17. Температурная зависимость теплопроводности расплава InSb

Напомним, что в чистом виде *In* имеет для χ следующие значения $\chi = 36,3 \frac{Вт}{м \cdot град}$, а для *Sb* имеем: $\chi = 26,2 \frac{Вт}{м \cdot град}$. Как видно из таблицы, с повышением температуры наблюдается рост коэффициента теплопроводности (рис. 17).

Далее нами использованы данные из формулы (7) и, подставив их в (15), рассчитали коэффициент термо-эдс. Полученные данные приведены в таблице 12. Как видно, вычисленный коэффициент термо-эдс с повышением температуры имеет тенденцию к увеличению. Однако следует отметить, что сразу после плавления наблюдается полное совпадение данных коэффициента термо-эдс, а при дальнейшем нагреве расплава ход противоположен. Эту

противоречивость можно объяснить тем, что данные по концентрации носителей мы брали по коэффициенту Холла, где знак носителей является отрицательным, т. е. расчеты соответствуют электронному процессу, а фактически из –за положительного знака можно сказать, что носителями являются положительные ионы металла. Так как коэффициент Холла является аномальным, для определения знака носителей служит знак термо-эдс [27]. В отличие от кристаллических металлов, при постоянном значении коэффициента Холла, коэффициент термо-эдс с ростом температуры уменьшается в жидком антимониде индия и, по-видимому, происходит сильное электронно-ионное взаимодействие, вследствие чего уменьшается подвижность и соответственно электропроводность расплава. Так как произведение волнового вектора на длину свободного пробега носителей для жидких металлов должно удовлетворять условие $kL \gg 1$, это соответствует и нашему случаю. Поэтому коэффициент Холла должен быть меньше, чем рассчитанные значения по теории свободных электронов. Действительно, если учесть, что для металлов концентрация носителей заряда равна 10^{23} см^{-3} , то расчеты показывают $R_0 = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 / \text{Кл}$, а в нашем случае экспериментальные данные имеют большее значение по сравнению со значением данного R_0 .

В закономерном формировании структуры ближнего порядка элементарных расплавов, вопросы диффузии и самодиффузии играют далеко не последнюю роль. В этой связи рассмотрение коэффициента диффузии в жидких металлах и полупроводниках представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, проблема диффузии в расплавах тесно связана с представлениями об их строении, а во – вторых, правильная ориентация в теоретических построениях по самодиффузии жидких состояний вообще даёт возможность выбрать реальные пути оценки диффузионных констант в электронных расплавах, поскольку экспериментальное решение вопроса пока еще наталкивается на серьёзные препятствия [158]. С учетом

микроскопической природы диффундирующих частиц принимается, что к движению микрочастицы применимо соотношение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии D с подвижностью μ :

$$D = k_B \cdot T \cdot \mu_\alpha \quad (94)$$

Уравнение (94) впервые представил Эйнштейн на основании теории броуновского движения. Если учитывать каждое значение подвижности при равновесии жидкости, то можно применять это соотношение к жидкому InSb.

Таблица 14.

Температурная зависимость коэффициента диффузии

в жидком расплаве InSb

Температура T, К	815	828	839	875	900	950	966	1010	1050	1125	1175	1237
Коэффициент диффузия $D \cdot 10^6, \text{ м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	5,2	4,99	4,77	5,0	5,4	5,32	5,41	5,66	5,79	6,21	6,68	6,93

Так как значения холловской и дрейфовой подвижностей очень близки, поэтому при расчёте коэффициента диффузии (D) мы используем значение μ_α для антимонида индия. Полученные результаты по температурная зависимости коэффициента диффузии приведены в таблице 14.

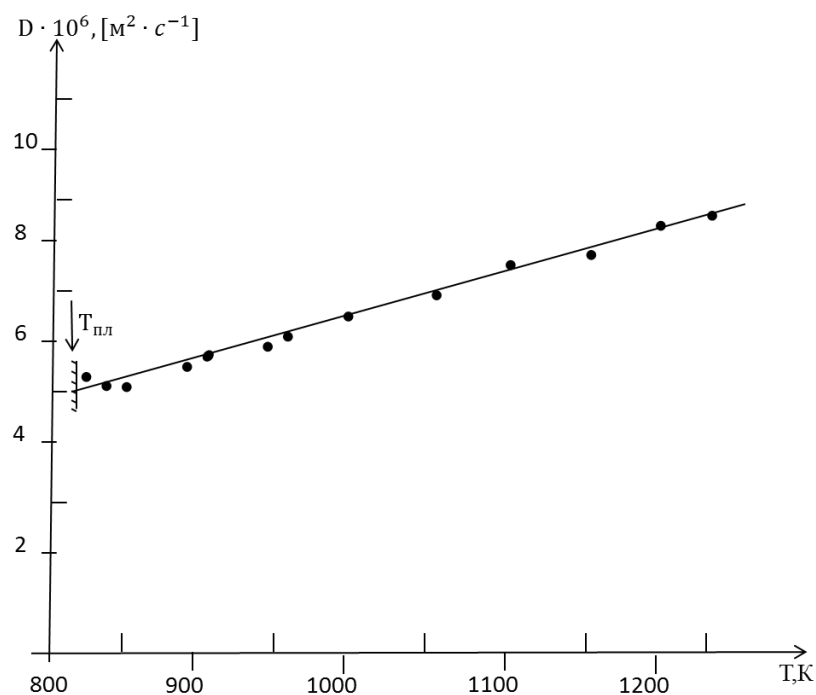


Рисунок 18. Температурная зависимость коэффициента диффузии в жидком расплаве InSb

Полученные результаты показывают, что имеется определенная закономерность в жидком расплаве InSb в интервале температур 810 – 1240 К (рис. 18).

Как видно из этого рисунка, коэффициент диффузии имеет тенденцию к увеличению, что вполне соответствует теории. Однако для ряда веществ, в частности, в полупроводниках и ионных соединениях, отношение μ/D в три раза больше, чем это следует из уравнения (94).

Такое отклонение связывается с образованием комплексов заряженных частиц или кластеров. В нашем случае, если рассматривать InSb как жидкий металл, то коэффициент диффузии должен быть равен значению порядка $2 \div 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{сек.}$, т. е. эта величина такова, как и для простых жидких металлов. Видимо, в бинарных жидкостях образование комплексов или кластеров может влиять на их физические свойства. Поэтому несоответствие числовых значений жидкого InSb можно связать с процессом кластерообразования [159 - 164]. Если считать, что области межкластерных

разрывов являются непроводящими, то их появление будет аналогично уменьшению площади сечения образца. В этом случае:

$$\left(\frac{\sigma_{ж}}{\sigma_{ТВ}}\right)_{T_{пл}} = S_{ж} - S_{р}, \quad (95)$$

где $S_{ж}$ – отношение числа квантов между кластерами, подходящими на единицу площади в жидком металле при $T_{пл}$ к условному числу контактов между кластерами, которые принимаем за единицу. $S_{р}$ – площадь межкластерных разрывов на единицу площади сечения металла.

На основе соотношения (95) мы оценивали непроводящую область при плавлении InSb. Получили $S_{ж} - S_{р} = 12,5$ при температуре плавления. Из сравнения наших данных (для бинарных жидкостей) с результатами полученными для простых жидкостей следует, что отношение электропроводности при $T_{пл}$ для бинарных жидкостей, и особенно для металлизующихся полупроводников, намного больше, чем для обычных простых металлов. К примеру для *In*: $(\rho_{ж}/\rho_{ТВ}) = 2,18$, для *Sb*: $(\rho_{ж}/\rho_{ТВ}) = 0,61$.

4.2. Электропроводность, термо-эдс и эффект Холла антимонида индия, легированного серебром

Известно, что химические соединения $A^{III}B^V$ имеют уникальные свойства, которые представляют большой интерес для их применения в качестве активных элементов в детекторах инфракрасного излучения оптических приборов, в детекторах магнитного поля, в термоэлектрических генераторах, в полупроводниковых и современных электронных установках. В связи с активным расширением областей их применения исследование температурных и концентрационных зависимостей кинетических параметров представляет большой интерес. Температурная и концентрационная зависимости коэффициентов Холла, термо-эдс, электропроводности,

подвижности, концентрации и др. позволяют оценить высокоэффективность материала как активный элемент термоэлектрогенераторов [120, 165-173].

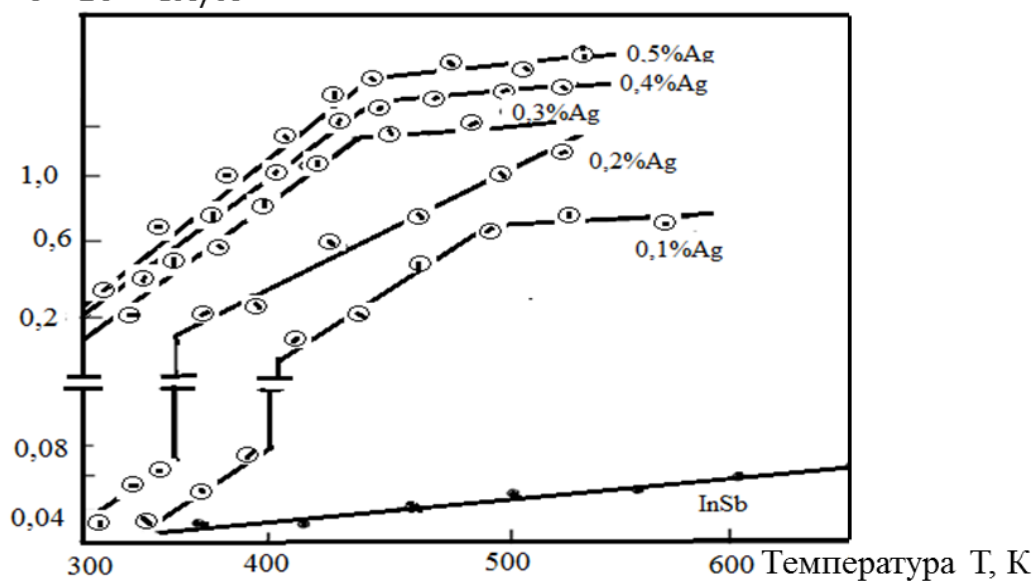
В связи с этим в настоящее время актуальным является поиск новых активных высокоэффективных полупроводниковых материалов с заранее заданными свойствами [26, 167, 169].

С целью поиска новых полупроводниковых материалов нами были выбраны соединения антимонида индия и в качестве лигатуры серебро. Основным затруднением при синтезе соединения является то, что летучесть серебра усложняет получение желаемого образца. Несмотря на это, при изготовлении образцов нами были использованы серебро, чистотой 99,9998 % и соединение антимонида индия, синтезированного отдельно. Исходными компонентами служили монокристаллические индий и сурьма. Для реализации поставленной задачи были синтезированы образцы антимонида индия с содержанием 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс.% Ag.

Синтез образцов проводился прямым сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Ампулы предварительно промывались смесью кислот $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$, затем тщательно промывались дистиллированной водой, после чего высушивались. Ампулы откачивались до $1,3 \cdot 10^{-7}$ Па. Нами были экспериментально исследованы такие параметры, как электропроводность, термо-эдс и коэффициент Холла образцов антимонида индия, легированного серебром традиционным четырехзондовым методом. Методика измерения электропроводности и дифференциальный метод для определения термо-эдс подробно описаны в работе [120, 170-173].

Отметим, что измерение указанных параметров на этих образцах проводится впервые. Измерения электрофизических параметров проводились от комнатной температуры до 600 К. Экспериментальные результаты наших исследований показаны на рисунке 19.

Электропроводность
 $\sigma \cdot 10^{-8} \text{ См/м}^{-1}$



Ри

сунок 19. Температурные зависимости электропроводности антимонида индия легированного серебром

Результаты исследований показали, что электропроводность образцов антимонида индия, легированные соответственно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; масс. % Ag в диапазоне температур 300–600 К с повышением температуры имеют линейную зависимость, а с увеличением процентного соотношения серебра в антимониде индия наблюдается изменения в сторону повышения электропроводности (рис.19).

По нашему мнению, в электропроводимости антимонида индия, кроме собственных носителей заряда, существенную роль играют и ионы серебра [174].

Для всех образцов наблюдается металлический характер проводимости [175-177]. По полученным результатам электропроводности нами была рассчитана ширина запрещённой зоны. Ими оказались:

$$\Delta E_g^\sigma = 0,047 \text{ эВ} \quad \text{InSb} + 0,1 \% \text{ Ag}$$

$$\Delta E_g^\sigma = 0,044 \text{ эВ} \quad \text{InSb} + 0,2 \% \text{ Ag}$$

$$\Delta E_g^\sigma = 0,031 \text{ эВ} \quad \text{InSb} + 0,3 \% \text{ Ag}$$

$$\Delta E_g^\sigma = 0,027 \text{ эВ} \quad \text{InSb} + 0,4 \% \text{ Ag}$$

$$\Delta E_g^\sigma = 0,025 \text{ эВ} \quad \text{InSb} + 0,5 \% \text{ Ag}$$

Как видно, ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением содержания примеси серебра, что соответствует литературным данным чистого антимонида индия. Можно предположить, что атомы серебра замещают атомы индия, при этом отдаёт 2+ заряда. Добавки серебра в антимониде индия играют роль примесей замещения и частично примесей внедрения [163, 168, 169].

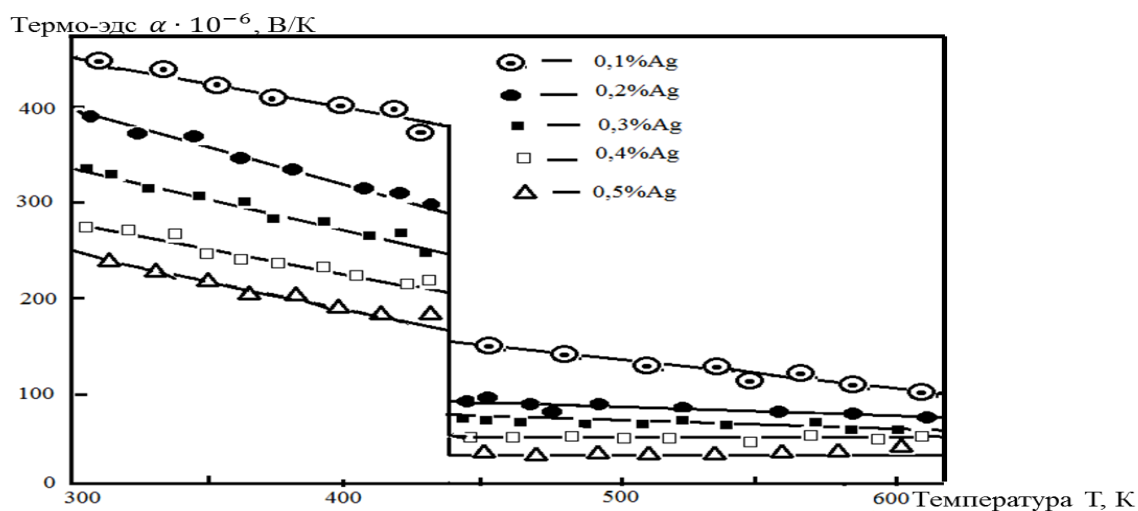


Рисунок 20. Температурная зависимость термо-эдс антимонида индия, легированного различным количеством серебра.

С целью расширения информации об электрофизических свойствах легированных образцов измерены коэффициенты термо-эдс и Холла. Результаты наших исследований представлены на рисунках 20 и 21.

Как видно из этих рисунков, температурная зависимость термо-эдс и константы Холла качественно согласуются между собой. Измерение коэффициента термо-эдс показывает, что образцы *InSb*, легированные серебром, имеют более высокие значения термо-эдс (α) при комнатных температурах, т.е.

$$\alpha_1 = 450 \text{ мкВ/К} \quad \text{InSb} + 0,1 \text{ масс.\% Ag}$$

$$\alpha_2 = 390 \text{ мкВ/К} \quad \text{InSb} + 0,2 \text{ масс.\% Ag}$$

$$\alpha_3 = 210 \text{ мкВ/К} \quad \text{InSb} + 0,3 \text{ масс.\% Ag}$$

$$\alpha_4 = 105 \text{ мкВ/К} \quad \text{InSb} + 0,4 \text{ масс.\% Ag}$$

$$\alpha_5 = 87,0 \text{ мкВ/К} \quad \text{InSb} + 0,5 \text{ масс.\% Ag}$$

При дальнейшем нагреве коэффициенты термо-эдс уменьшаются, вплоть до температуры 450 К. Далее данный коэффициент почти остаётся постоянным. Как видно на рисунке 20, образцы состава InSb+0,1 масс. % Ag имеют наиболее лучшую термо-эдс, нежели другие. Наши результаты показывают, что добавка 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс.% Ag, при комнатных температурах и вплоть до 700 К не влияет на знак носителей заряда монокристаллического антимонида индия. Численные значения α при ~350 К составляют $200\text{--}400 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}$, и с повышением температуры до 450 К наблюдается уменьшение термо-эдс. При 500 К коэффициент термо-эдс имеет значение (4 ÷ 6) мкВ/К и при дальнейшем нагреве наблюдается постоянство термо-эдс (рис. 19). В антимониде индия с содержанием 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс.% Ag в диапазоне температур от 300 до 600 К инверсия знака не наблюдается. Коэффициент термо-эдс имеет отрицательный знак. С увеличением процентного соотношения серебра в антимониде индия численные значения коэффициента термо-эдс уменьшаются. Кроме того, ход температурной зависимости коэффициента термо-эдс показывает, что с ростом температуры сначала до ~500 К его значения уменьшаются, и при дальнейшем нагреве до 600 К остаются почти постоянными. Это свидетельствует об устойчивости термо-эдс наших образцов в данном интервале температур. Следует отметить, что образцы InSb с содержанием 0,1 масс. % Ag имеют более высокие значения коэффициента термо-эдс, которые могут играть важную роль как активный элемент в изготовлении термодатчиков.

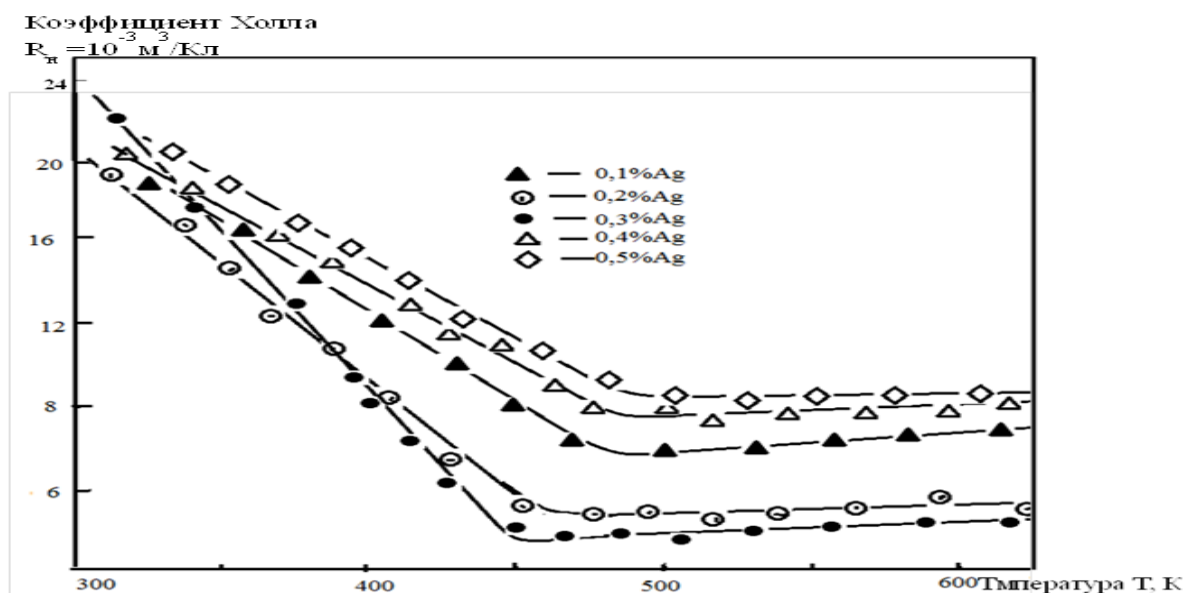


Рисунок 21. Температурная зависимость коэффициента Холла антимонида индия, легированного различным количеством серебра.

Нами измерены значения коэффициента Холла методом переменного тока и переменного магнитного поля. Методика измерения подробно приводится в работе [120, 178].

Результаты измерений коэффициента Холла (рис.21) показывают, что в области 300–450 К наблюдается уменьшение R_H с ростом температуры. Численное значение R_H при 300 К составляет примерно $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{Кл}$. В области от комнатной температуры до ~ 450 К константа Холла для всех составов дают минимальные значения и в дальнейшем с повышением температуры наблюдается почти их постоянство.

Из экспериментальных данных по $R_H(T)$, $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ рассчитаны некоторые важные физические параметры, такие как концентрация и подвижность носителей заряда, отношение подвижностей, энергия активации проводимости, теплопроводности, используя модели Катлера М. и Обухова С.А. [26,170].

Таблица 15.

Параметры InSb, легированного серебром при 300 К.

№, П/ П	Состав образцов	Концентрация $n \cdot 10^{20}, \text{см}^{-3}$	Подвижность μ_n $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Теплопроводность χ , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	Энергия Ферми $E_F \cdot 10^8$, эВ	Ширина запрещенной зоны E^g , эВ
1.	<i>InSb</i> +0,1 масс.% Ag	6,66(T=350K)	97(T=350K)	0,031	17,25	0,047
2.	<i>InSb</i> +0,2 масс.% Ag	6,57	324	0,027	13,62	0,044
3.	<i>InSb</i> +0,3 масс.% Ag	6,43	972	0,025	10,05	0,031
4.	<i>InSb</i> +0,4 масс.% Ag	6,34	1032	0,023	7,25	0,028
5.	<i>InSb</i> +0,5 масс.% Ag	6,27	1121	0,022	5,62	0,025

Таким образом, можно отметить, что легированные образцы антимонида индия с добавлением серебра при температурах 300 – 600 К имеют высокое значение электропроводности, нежели чистого антимонида индия. В образцах с содержанием 0,1 масс. % Ag наблюдается высокое значение коэффициента термо-эдс, нежели образцы с содержанием 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 масс. % Ag. Коэффициенты термо-эдс и Холла дополняют друг друга и по знаку совпадают. Рассчитанные нами некоторые параметры представлены в таблице 15.

Таким образом, впервые синтезированы образцы антимонида индия с различным содержанием серебра и экспериментально исследована температурная зависимость важных электрофизических параметров, таких как электропроводность, термо-эдс и коэффициент Холла. На основе экспериментальных данных рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда, энергия активации, коэффициент теплопроводности.

Основные выводы по главе

Экспериментальное исследование и теоретические расчёты на основании современных моделей электронных расплавов электрофизических, термодинамических параметров соединения $A^{III}B^V$ и промежуточных сплавов

на их основе, легированные образцы антимонида индия позволяют сделать следующие выводы.

Впервые проведено комплексное исследование электрофизических свойств- эффекта Холла, термо-эдс и электропроводности в расплавах InSb, а также образцах, легированных серебром.

Полученные экспериментальные данные интерпретированы на основе современной теории неупорядоченных систем с учетом различных механизмов межчастичного взаимодействия в расплавах этих веществ.

Впервые сделан количественный анализ исследованных свойств веществ на основе различных моделей, предложенных М. Катлером и классической теорией свободных электронов. Основываясь на экспериментальных и расчётных данных, можно классифицировать соединения $A^{III}B^V$, в частности, антимонида индия, и их легирования серебром, в твёрдом состоянии как полуметалл, а при переходе из твёрдого в жидкие; полуметалл-металл.

На основании экспериментальных и расчетных данных легированных образцов антимонида индия можно сделать вывод: электропроводность легированных образцов антимонида индия выше, чем у этого чистого соединения и можно ее рекомендовать для создания термодатчиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основные научные результаты диссертации:

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие основные выводы по диссертации.

1. Поиск новых материалов с высокоэффективными термоэлектрическими параметрами в твёрдой и жидкой фазах, и совершенствование путём легирования, а также термообработкой и совместного сплавления исходных компонентов является основной проблемой электронной техники. Применение полупроводниковых соединений и твёрдых растворов на их основе, легирование соединений в качестве активных материалов в современной технике делает эту задачу перспективной [1-А - 4-А, 6-А - 9-А, 17-А 18-А, 22-А].

2. Поиск новых материалов с большими термоэлектрическими параметрами в твёрдой и жидкой фазах путём легирования, термообработки, совместного сплавления исходных компонентов является основной проблемой в превращений в электронной технике. Применение полупроводниковых соединений и твёрдых растворов на их основе, легированные материалы в качестве активных материалов в современной технике сделают эту задачу более перспективной [1-А, 3-А, 5-А, 6-А 10-А, 22-А, 23-А].

3. Исследована электропроводность и коэффициента термо-эдс и Холла в полупроводниковых материалах при низкой температуре на основе разработанного держателя в широком интервале температур в установке для исследования электрофизических и термоэлектрических свойствах [1-А, 2-А, 5-А, 6-А 16-А, 18-А, 19-А, 20-А].

4. Показана схема измерительной ячейки для исследования электропроводности, коэффициентов термо-эдс и Холла металлов и полупроводников в жидкой фазе и технологический подход, операция и

процесс синтеза к подготовке образцов для измерения [1- А, 5-А, 6-А, 15-А, 16-А, 19-А].

5. Разработана установка и представлен метод синтеза, подготовки строго прямоугольной геометрической формы образцов антимонида индия и легированного серебром к измерению [1-А, 5-А, 6-А 18-А, 19-А, 23-А].

6. Впервые синтезированы образцы антимонида индия с содержанием серебра и получена температурная зависимость электропроводности, коэффициентов термо-эдс и Холла. На основе экспериментальных данных рассчитаны подвижность и концентрация носителей заряда [1-А - 3-А, 5-А, 6А, 7-А 16-А, 19-А, 23-А].

2. Рекомендации по практическому применению результатов исследования

1. Полученные экспериментальные данные и анализ коэффициентов электропроводности, теплопроводности, термо-эдс и эффекта Холла в исследованных веществах (InSb+Ag) читается высокоэффективным материалом и рекомендуется к применению в различных областях полупроводниковой и электронной техники для создания современных электронных приборов.

2. Легирующее соединение антимонид индия (InSb) с содержанием 0,1 масс.% серебром (Ag) имеет высокое значение коэффициента термо – эдс, чем у этого чистого соединения и могут играть важную роль для изготовления термодатчиков.

Приложение:



**REPUBLIC OF TAJIKISTAN
PATENT OFFICE**

CERTIFICATE

Citizen

is the author of invention

Petty patent № TJ

is granted for the invention

Patent owner

Country

Co-author (s)

Invention priority

Date of application

Application №

Recorded in the State register of patents
for inventions of the Republic of Tajikistan

Petty patent is valid from

till

The present certificate is submitted on realization of the rights and privileges determined by the
legislation currently in force for authors of inventions



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Баротов Н.И.**

Является автором изобретения **УНИВЕРСАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗА И ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **710**

Патентообладатель **Каримов С.К.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Каримов С.К.**

Приоритет изобретения **25.12.2014**

Дата подачи заявки **25.12.2014**

Заявка № **1400905**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **16 июля 2015**

Малый действителен с **25 декабря 2014** г. по **25 декабря 2024** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **710**
(51) **МПК С30 В13/06;**
С30 В13/16

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1400905
(22) 25.12.2014
(46) Бюл. 108, 2015
(71) Каримов С.К.(ТJ).
(72) Каримов С.К.(ТJ); Баротов Н.И.(ТJ).
(73) Каримов С.К.(ТJ).
(54) **УНИВЕРСАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ
ОЧИСТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, СИН-
ТЕЗА И ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО-
ЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
(56) 1. С.К. Каримов - «Физика и химия бинарных
полупроводниковых халькогенидов таллия». Ду-
шанбе.: «Донишо», 1998. 357стр. Ил. 99. Табл. 18.
Библиограф. Список: 442 назв.
2.[DK] Вобенгор Пер, [DK] Нильсен Анна, [DK] Лар-
сен Теис Лет, [DK] Петерсен Ян Эовинг,
[DK] Йенсен Ленф. Способ и устройство для получе-
ния монокристалла. EA 017453 B1 20121228
3.[FR] Пеллетье Давид, [FR] Гаранте Жан-
Поль. Печь для плавления-затвердевания с
изменяющимся теплообменом через боковые стенки.
EA 019628B1 20140530.
4.[DK] Вобенгор Пер, Нильсен Анна, Ларсен
Теис Лет, Петерсен Ян Эовинг, Йенсен Ленф
Способ и устройство для получения монокристалла.
EA200970941A1 20100430
5.[FR] Пеллетье Давид, [FR] Гаранте Жан-
Поль. Печь для плавления-затвердевания с
изменяющимся теплообменом через боковые стенки.
EA201170842A1 20111230.

2

6.Каримов С.К. Двухзонный (двухтемператур-
ный) печь для синтеза и получения
монокристаллических полупроводниковых соедине-
ний методом «Химических газотранспортных
реакции». Малый патент TJ 668

(57) Изобретение относится к физической
химии, и используется для очистки, синтеза и по-
лучение высокоэффективных полупроводниковых
материалов бинарных, тройных и более сложных
соединений.

Сущность изобретения заключается в том, что
в ней установлены графитизированная и запаянная
кварцевая трубка, находящийся внутри кольцевого
нагревателя, по которому она может передвигаться
и дополнительная печь, а также электродвигатель,
соединенный с многозубчатым редуктором и под-
тяжным винтом, обеспечивающий движение квар-
цевой ампулы вместе с лодочкой с веществом в
печи. Кольцевой нагреватель, дополнительная печь
и электромотор питаются отдельным источником
энергии.

Предложенная установка для очистки, синте-
за и получения однородных поли- и монокристал-
лических образцов полуметаллов, полупроводни-
ковых соединений и цветных металлов апробиро-
валась для создания и внедрения, которая может
найти применение в электронной технике про-
мышленности и в народном хозяйстве.

Изобретение относится к физической химии, и используется для очистки, синтеза и получения высокоэффективных полупроводниковых материалов бинарных, тройных и более сложных соединений.

Наиболее близким к прилагаемому изобретению является «Зонная плавка (зонная перекристаллизация)» для синтеза и получения полуметаллов и полупроводниковых материалов [1].

«Зонная плавка» состоит из следующих частей: графитовая лодочка, горизонтальная труба, вакуумная установка, печи, индукционной катушки.

Принцип работы «Зонная плавка» заключается: лодочку помещен в горизонтальную трубку, у которой один конец может быть запаян, или же через него подают инертный газ. Если он запаян, то другой конец трубы для создания вакуума соединен в вакуумной установке. Один конец образца расплавляется, затем расплавленная зона начинает двигаться вдоль слитка. Длина расплавленной зоны зависит от длины слитка и составляет несколько сантиметров. Вещество плавится либо индукционными токами, либо теплопередачей в печи сопротивления. Скорость движения составляет, как правило, от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в час. Движение может осуществляться либо за счет вытягивания лодочки через неподвижную печь, либо смещением зоны нагрева. Иногда для повышения эффективности увеличивают число проходов зоны или числа зон. Примеси, для которых коэффициент распределения $k < 1$, концентрируются в расплавленной зоне и вместе с ней перемещаются к концу слитка. С другой стороны от расплавленной зоны образуются слои вещества, более чистого относительно примесей, для которых $k < 1$. Те примеси, для которых $k > 1$, наоборот, концентрируются в начале слитка. Если осуществлять многократное прохождение расплавленной зоны, то примеси с $k < 1$ соберутся в конце слитка. Для примесей с $k > 1$ метод малоэффективен. Самые чистые части слитка (середина) используются для изготовления приборов. Таким методом можно очистить германий, образцов с удельным сопротивлением порядка 70 Ом·см, в которых остается примерно один атом примеси на 10^{10} атомов германия.

Данная установка обладает рядом средних недостатков:

- наличие в нем технологического процесса, синтеза, получения и высокой степени чистоты;
- сложность синтеза и получение поли- и монокристаллических однородных образцов полуметаллов и полупроводниковых соединений;
- невозможность масштабирования, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси.

Поэтому установка применяется для конечной стадии очистки при получении особо чистых

веществ. Максимальные габариты лодочки — длина 50 см, толщина 2–3 см, длина расплавленной зоны 5 см.

Целью настоящего изобретения является, синтез, и получение однородных поли- и монокристаллических образцов полуметаллов и полупроводниковых соединений, имеющие высокий коэффициент эффективности, который позволяет получать высокоэффективных материалов для использования в различных областях электронной техники и в народном хозяйстве.

Поставленная цель достигается в конструировании универсальной установки для очистки цветных металлов, синтез и получения кристаллов полупроводниковых соединений. (Фиг.1. А, Б). Установка состоит из: трансформаторов, амперметров, вольтметров, электродвигателя, многозубчатый редуктор, кварцевая трубка, кольцевой нагреватель, дополнительная печь, подвижной винт, графитовая лодочка.

Сущность изобретение заключается в том, что в ней установлены графитизированная и запаянная кварцевая трубка (4), находящаяся внутри кольцевого нагревателя (5) по которому она может передвигаться и дополнительная печь (6), а также электродвигатель (2) соединенный с многозубчатым редуктором (3) и подвижным винтом (7), обеспечивающий движение кварцевой ампулы вместе с лодочкой с веществом (8) в печи.

Кольцевой нагреватель, дополнительная печь и электромотор питаются отдельным источником энергии (1).

Принцип работы универсальной установки, заключается в том, что в вакуумированную примерно до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, предварительно графитизированную и запаянную кварцевую трубку, находится лодочка с веществом в виде порошка или мелкокристаллического вещества. Одновременно с нагретой печью, включается двигатель, и кварцевая ампула вместе лодочкой с веществом в печи при помощи зубчатого винта движется по оси. Настоящая установка сконструирована следующим образом: одна печь, и n - переход (Фиг 1. А), n - печь, и один переход (Фиг 1. Б) или n - печь, и n - переходом (Фиг 1. В). Чем больше число переходов, тем больше увеличивается степень чистоты, коэффициент эффективности синтеза. Электрическая схема установки приведено в Фиг. 2.

Предложенная установка для очистки, синтеза и получения однородных поли- и монокристаллических образцов полуметаллов, полупроводниковых соединений и цветных металлов апробировалась для создания и внедрения, и, может найти применение в электронной технике промышленности и в народном хозяйстве.

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что настоящая установка без смятия и без особой трудности используется для

синтеза и получения монокристаллов цветных металлов, бинарных, тройных и более сложных соединений, широко используется вертикальный метод Бриджмена и по настоящей установке

можно получать образцы, которые имеют высокую чистоту примерно до 99,9999%.

Формула изобретения

1. Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получения кристаллов полупроводниковых соединений, состоящая из графитовой лодочки, горизонтальной трубки, вакуумной установки и печи, отличающаяся тем, что в ней установлены вакуумированная графитизированная и запаянная кварцевая трубка, находящаяся внутри кольцевого нагревателя, по которому она может передвигаться, и дополнительная печь, а

также электродвигатель, соединенный с многоручбчатым редуктором и подвижным винтом, обеспечивающий движение кварцевой ампулы вместе с лодочкой с веществом в печи.

2. Установка по пункту 1, отличающаяся тем что, кольцевой нагреватель, дополнительная печь и электродвигатель питаются отдельным источником энергии.

Компьютерный набор: Фатхуллова М.С.

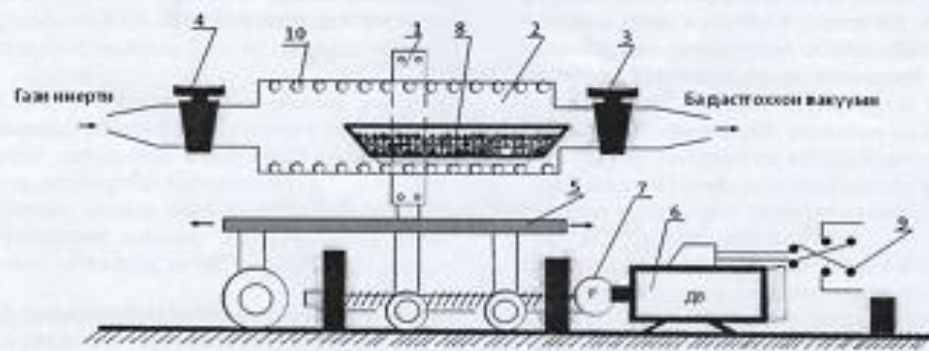
Заказ

Тираж

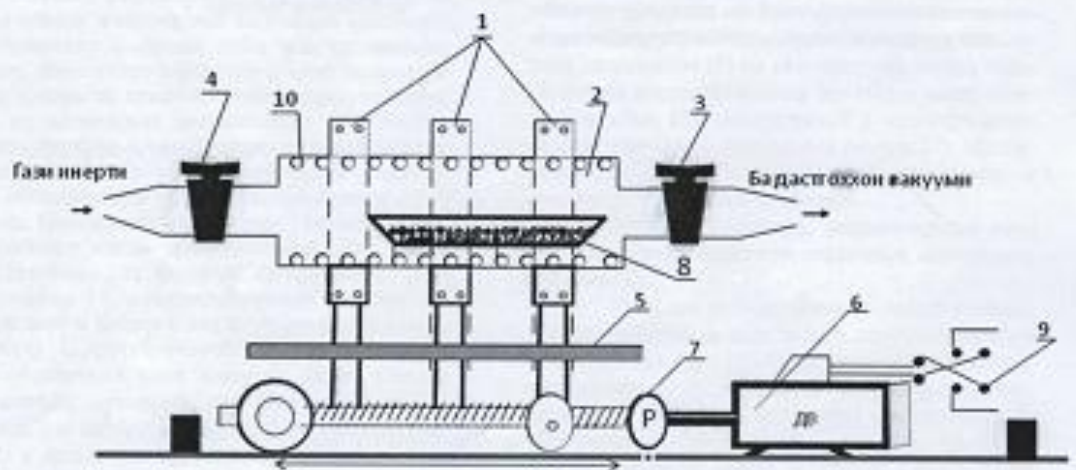
Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Авиа, 14а

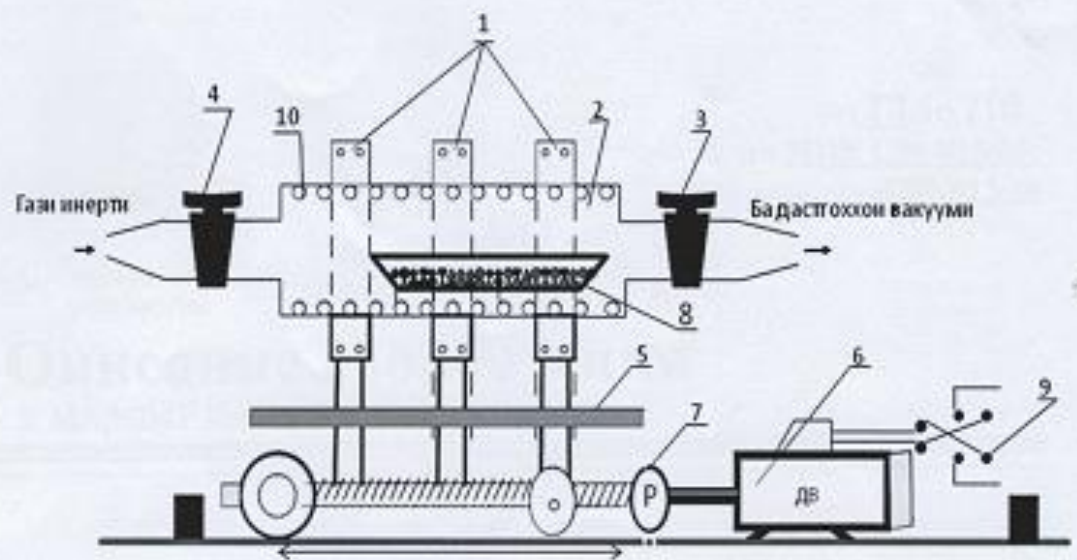
Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получение кристаллов полупроводниковых соединений



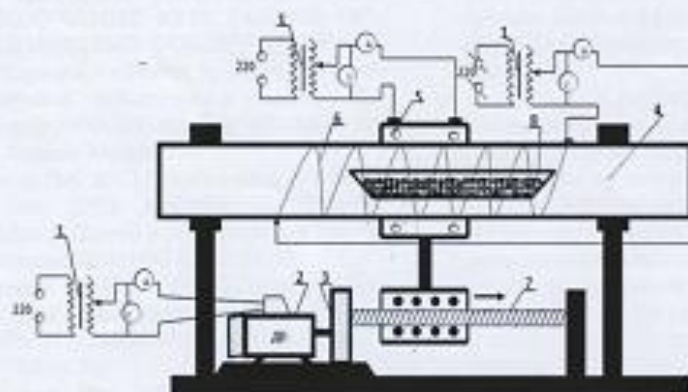
Фиг. 1 (А). (1 - печь и n- переход)



Фиг. 1 (Б) (n - печь и 1 - переход)



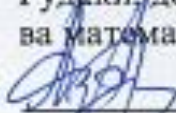
Фиг. 1 (В) (n - печь и n - переход)



Фиг.2.

Тасдиқ мекунам:

Ректори Донишгоҳи давлатии
Кулоб ба номи Абӯабдуллоҳи
Рӯдакӣ, доктори илмҳои физика
ва математика, профессор,

 Абдулло Ҳабибулло

Санади

Истифодабарии дастгоҳ аз он гувоҳи медиҳад, ки дар ҳақиқат датсгоҳи ихтироъ намудан академик Каримов С. К. ва муаллими калон Баротов Н. И., «Дастгоҳи универсалӣ барои тоза кардани металлҳои ранга, (фулузот) синтез ва ҳосил намудани кристалҳои пайвастагиҳои нимноқилӣ» дар озмоишгоҳҳои илмии ҷисмҳои саҳти факултети физика, математика ва информатикаи Донишгоҳи давлатии Кулоб ба номи А. Рӯдакӣ мавриди истифода қарор дорад. Бо истифода аз дастгоҳи мазкур корҳои зерин иҷро карда мешаванд:

1. Металлҳои ранга (фулузот) аз ғашҳо (примесҳо)-и гуногун то дарҷаи техникӣ 99,9999% тоза карда мешаванд.
2. Қисмҳои таркибии (элементҳои алоҳидаи) пайвастагиҳои нимноқилҳои бинарӣ (дучанда), сечанда ва мураккаби самараноки намудҳои $A_n^{III}B_m^{VI}$, $A_n^{II}B_m^{III}C_n^{VI}$ ва $A_n^{II}B_m^{III}C_m^{VI}$ то дарҷаи техникӣ 99,9999% тоза карда мешаванд.
3. Нимноқилҳои бинарии намуди $A_n^{III}B_m^{VI}$, сечандаи намуди $A_n^{II}B_m^{III}C_n^{VI}$ ва мураккаби намуди $A_n^{II}B_m^{III}C_m^{VI}$ -и самаранокро синтез (полош) гузаронида, булурҳои яклухти поликристалӣ ва монокристалӣ ҳосил карда мешавад.


Истифодабарандагон (аспирантон, магистрҳо, унвонҷӯён ва дониҷӯён)-и дастгоҳи мазкур, имкон пайдо намудаанд, ки сифат ва самаранокии корҳои илмиашонро то 15-20 % баланд бардошта, дар муҳлати кӯтоҳ ба анҷом расонанд.

Декани факултет:

Мудири кафедраи физикаи умумӣ ва назариявӣ:



 Азимов С.

 Кодирова Д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Список использованных источников

1. Тарасов П.М., Термоэлектрические, гальваномагнитные и магнитные свойства легированных монокристаллов (Bi Sb) Te. / П.М. Тарасов, кандидатская диссертация, - Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова – 2009, 148 ст
2. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J., Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // Science. – 2008. – V.321 – P.554-557.
3. Yamashita O., Tomiyoshi S., Makita K., Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit // Journal of Applied Physics. – 2003. – V.93 – P.368-374.
4. Jaworski C.M., Kulbachinskii V.A., Heremans J.P., Resonant level formed by tin in Bi Te and the enhancement of room-temperature thermoelectric power // Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – P.233201-1-4.
5. Житинская М.К., Немов С.А., Мухтаров В.Р., Свечникова Т.Е., Легирование твердого раствора Bi Sb Te примесью Sn // ФТП. – 2011. –Т.45. – №8. – С.1021- 1025 [Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Muhtarova V.R., Svechnikova T.E. // Semiconductors – 2011. – 45. – P.988-992].
6. Регель А.Р. Исследование электронной проводимости жидкости. / А.Р. Регель, //дисс. на саиск. уч. степ. док. наук. - Л.: ФТИ им. А. Ф, Иоффе, АН СССР, 1956.
7. Глазов В. М. Исследование в области физико-химического анализа полупроводников в жидкой фазе./ В. М.Глазов, //дисс. на саиск. уч. степ. док. наук,- М.: МИСИС, 1966.
8. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники, / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н Глаголева//, -М.: Наука, 1967, - 244 с., с илл.

9. Регель А.Р., Глазов В. М., Периодическое закон и физические свойства электронных расплавов. /Регель А.Р., В. М. Глазов, // - М.: Наука 1978, 307с., с илл.
10. Регель А.Р., Глазов В. М., Физические свойства электронных расплавов. / А.Р. Регель, В. М. Глазов, // - М.: Наука, 1980, 294с., с илл.
11. Кульбачинский В.А., Тарасов П.М., Брюк Э., Аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике Sb Cr Te, / В.А. Кульбачинский, П.М.Тарасов, Э. Брюк // Письма в 2-х х 3 ЖЭТФ. – 2005. – Т.81. – С.426-430.
12. Drasar C., Steinhart M., Lost'ak P., Shin H.-K., Dyck J.S., Uher C., Transport coefficients of titanium-doped Sb Te single crystals // J. Sol. St. Chem. – 2005. – V. 178 – P. 1301-1307.
13. Kim H.-J., Kim K.-S., Wang J.-F., Kulbachinskii V.A., Ogawa K., Sasaki M., Ohnishi A., Kitaura M., Wu Y.-Y., Li L., Yamamoto I., Azuma J., Kamada M., and Dobrosavljevic' V., Topological Phase Transitions Driven by Magnetic Phase Transitions in Fe Bi Te ($0 \leq x \leq 0.1$) Single Crystals // PRL. – 2013. – V. 110 – P. 136601-1–5.
14. Wray L.A., Xu S.-Y., Xia Y., Hsieh D., Fedorov A.V., Hor Y. S., Cava R. J., Bansil A., Lin H. and Zahid Hasan M., A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations // Nature Physics – 2011. – V.7 – P.32-37.
15. Valla T., Pan Z.-H., Gardner D., Lee Y. S., and Chu S., Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the Bi Se Topological Insulator // PRL – 2012 – 108 – 117601-1–5.
16. Zhang J., Chang C.-Z., Tang P., Zhang Z., Feng X., Li K., Wang L., Chen X., Liu C., Duan W., He K., Xue Q.-K., Ma X., Wang Y., Topology-Driven Magnetic Quantum Phase Transition in Topological Insulators // Science. – 2013. – V.339 – P.1582-1586.
17. Hor Y. S., Roushan P., Beidenkopf H., Seo J., Qu D., Checkelsky J.G., Wray L.A., Hsieh D., Xia Y., Xu S.-Y., Qian D., Hasan M.Z., Ong N.P., Yazdani A., and

Cava R. J., Development of ferromagnetism in the doped topological insulator Bi Mn Te // Phys. Rev. B. – 2010. – V.81 – P. 195203-1–7.

18. Scholz M. R., Sa'nchez-Barriga J., Marchenko D., Varykhalov A., Volykhov A., Yashina L.V., and Rader O., Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi Se // PRL. – 2012. – V. 108. – 256810.

19. Zhu J.-J., Yao D.-X., Zhang S.-C., and Chang K., Electrically Controllable Surface Magnetism on the Surface of Topological Insulators // PRL. – 2011. – V. 106 – P.097201-1–4.

20. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z., A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase (experimental realization of a 3D Topological Insulator) // Nature. – 2008. – V.452 – P.970-974.

21. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C., Topological insulators in Bi Se , Bi Te and Sb Te with a single Dirac cone on the surface // Nature Phys. – 2009. – V.5 – P.438– 442.

22. Глазов В. М., В. Б.Кольцов, С.Гафоров//, Эффекта Холла, электропроводность и термо-эдс в расплавах системы Ge-Te., / В. М. Глазов, Кольцов В. Б., Гафоров С.// деп. «Сборник рефератов НИОРК», обзоров, переводов и депонир. Рукопись ЦНИИ «Электроника», сер. РТ., 1986, №50.

23. Айвазов А. А., Кривц Б. Л., Гафоров С. Эффект Холла и электропроводность расплавов системы GaSb–InSb., Электронная техника, сер.6, / А.А. Айвазов, Б.Л. Кривц, С. Гафоров // Материалы, 1984, (189) №4, стр. 30 -32

24. Иоффе А.Ф, Избранные труды, // - Л.: 1975, т. I-II, 223с.

25. Иоффе А.Ф, Физика полупроводников, / А. Ф. Иоффе, М- Л.: Изд-во АН СССР, 1947, 596с. с илл

26. Катлер М. Жидкие полупровод: /М. Катлер, - М.: Мир, 1980, 256 с., с илл.

27. Мотт Н. Ф., Девис Э. А., Электронные процессы в некристаллических вещества. /Н. Ф. Мотт, Э. А. Девис, - М.: Мир часть I-II ,1982, 663ст., с илл.

28. Бачинский И. М., Исследования внутреннем трении жидкостей. /Бачинский И. М., Временник. Об-ва им. Х. С. Лененцова. //Содействия успехам опытных наук и их практических применений. Приложение 3, 1913, с. 23-92], [Бачинский И. М. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, - 1960. 276 ст. с илл.
29. В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. -Электронная теория неупорядоченных полупроводников. / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер.// Москва, Наука 1981, 348с
30. Крокстон К. А., Физика жидкого состояния: /К. А. Крокстон, - М.: Мир, 1978, 400ст.
31. Данилов В. И., Каменская Д. С. Влияние малых добавок калия на зарождения центров кристаллизации в переохлаждении ртути. / Данилов В. И., Каменская Д. С. //Докл. АН СССР, т.68, №4, - М.: 1949, ст. 677-680. с илл.
32. С. К. Каримов - Основы физики и химии полупроводников (второе издание переработанное и дополненное). /С. К. Каримов, - Москва издательство «Высшая школа»- 2003- с. 271- 294
33. Anderson P. W. Absence of diffusion in certain random lattices, / P. W. Anderson, phys. Rev., 1963, v. 109, №5, p. 1492- 1505.
34. Глазов В.М., Айвазов А.А., Колцов В.Б. Исследование электропроводности и эффекта Холла у антимонида индия в близи температуры плавления в твердом и жидком состоянии. / В.М. Глазов, А.А.Айвазов, В.Б Колцов.//, - ФТП,1980, т.14, №8, - М.: стр.1532-1539.
35. Каримов С. К. Термическое расширение, теплоемкость и термодинамическое свойства соединений CdV_2C_4VI (В – Тl, С – Se, Те). / С. К. Каримов, Тезисы докладов Всесоюзная. конф. «Термодинамика и полупроводникового материаловедения.», МИЭТ, - М.: 1979, стр. 94 -95.
36. Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б., Гафоров С., Методика исследование гальваномагнитных и термодинамических свойств

- металлических расплавов. / Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В. Б., Гафоров С. // В кн: Науч. сообщение III-Всесоюзная. конф. По строению и свойствам металл. И шлак. расплавов, ч. II, - Свердловск, 1978, 290-294с.
37. Nguen Van-Djng – C. r. Acad. Sci., 1966, 262, p. B. – 1347.
38. Drasar C., Kasparova J., Lostak P., Shi X., and Uher C., Transport and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductors Sb V Cr Te и S V Mn Te // Phys. Stat. Sol. 1.98-x 0.02 x 3 1.984-y 0.016 y 3 (b). – 2007. – V.244. – №6. – P.2202-2209.
39. Kim Y.H., Yeom T.H., Eguchi H., Seidel G.M., Magnetic properties of erbium in single crystal Bi Te // JMMM. – 2007. – 310. – P. 1703-1705
40. Кучис Б. В. Методы исследования эффекта Холла., / Б. В. Кучис, - М.: Соврадио, 1974, 305.
41. Гафоров С., Нуров К., Умаров А. А. Электропроводность и термо-эдс состава Bi (96вес%) – BiMn (4вес%). / С.Гафоров, К. Нуров, А. А. Умаров// В сб: Матер. Респ. конф. молодых ученых и специалистов Таджикистана, секция физики, - Ленинабад, 1990, стр 28-30
42. Житинская М.К., Немов С.А., Иванова Л.Д., Эффекты Нернста-Эттингсгаузена, Зеебека и Холла в монокристаллах Sb Te / М.К.Житинская, С.А. Немов, Л.Д.Иванова // ФТТ. – 2002. – V.44(1) – с. 41-46.
43. Larson P., Greanya V.A., Tonjes W.C., Liu R., Mahanti S.D., Olson C.G., Electronic structure of Bi X (X=S, Se, T) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission 23 studies // Phys. Rev. B. – 2000. – V.65 – 085108– 1–085108-9.
44. Буш Г., Винклер У., Определение характеристических параметров полупроводников. / Г. Буш, У., Винклер, // - М.: Иностран. лит., 1959, 139с
45. Youn S.J., Freeman A.J., First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi Te // Phys. Rev. B. – 2001. – V.63 – 085112-1–0851124.
46. Moore J.E., The birth of topological insulators // Nature. – 2010. – V.464 – P. 194-198.

47. Sugama Y., Hayashi T., Nakagawa H., Miura N., Kulbachinskii V.A., Magnetoresistance and Shubnikov-de Haas effect in magnetic-ion-doped Bi Se // *Physica B.* – 2001. – V.298 – P.531-535.
48. Bontschewa – MladenowaZ., Karbanowa St, und MartschewaN. Metallograpnis cheuntersuchungenüber das Syttem $Ag_2Te_xSe_{1-x}$, *Montchftefürchemi.*, 1972, т. 103, №4, p. 1158-1162.
49. Шалабутов Ю. К. Введение в физику полупроводников, / Ю. К. Шалабутов, -Л.: Наука, 1969, 482с.
50. Frehchlich H. on the theory of dielectric breadnut in solids. / H. Frehchlich, *Proc. Roy.* 1947, A188, №1015, p. 521-540.
51. Губанов А. И. Кванто- электронная теория аморфных полупроводников. / А. И. Губанов, - М.: Изд-во АН СССР, 1963, 525с
52. Cohen M. H. Review of the theory of amorphous semiconductors./ M. H. Cohen , *J. Non- Cryst. Sol.*, 1970, v. 4, p. 391- 409
53. Краско Г. А., Гурский З. А. Об одном модельном псевдопотенциала, / Г. А Краско, З. А. Гурский//, - *ЖЕТФ*,1969, №20, стр. 596-599.
54. Краско Г. А., Гурский З. А. Модельном псевдопотенциала и некоторые атомные свойства щелочных и щелочноземельных металлов, / Г. А. Краско, З. А Гурский, // *ДАН СССР*, 1971, т. 197, №4, стр. 810-813.
55. Хейне Г., Коэн Д. Теория псевдопотенциала, / Хейне Г., Коэн Д,// -М.: Мир 1973, 557с.
56. Karvanowa St., Bontschewa – MladenowaZ.,PawlovO., /Доклады Болгарский Академии наук, т. 25, № 7, - Болгария, 1972, стр. 917-920.
57. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. / М.Хансен, К. Андерко, Т. I-II, 1962, - М: Металург-издат. Т. I, 608с., т. II, 608-1488с.
58. Земсков С. С, Свойства легированных полупроводников, /С. С. Земсков, -М.: Наука, 1977, 240ст
59. Циолковский И. М., Термомагнитные явление в полупроводниках./ И. М. Циолковский, -М.: Физматгиз.,1960, 334ст.

60. Dyck J.S., Hajek P., Lost'ak P., Uher C., Diluted magnetic semiconductors based V Te ($0.01 \leq x \leq 0.03$) // Phys. Rev. B – 2002. – V.65 (11) – P. 115212 - 115218.
61. Dyck J.S., Chen W., Uher C., Diluted magnetic semiconductors based on Sb V Te ($0.01 \leq x \leq 0.03$) // Phys. Rev. B. – 2002. – V.66 – P. 125206.1-125206.6.
62. Dyck J.S., Chen W., Hajek P., Lostak P., Uher C., Low-temperature ferromagnetism and magnetic anisotropy in the novel diluted magnetic semiconductor Sb V Te // Physica B. – 2002. – 312-313. – P. 820-822.
63. Dyck J.S., Svanda P., Lostak P., Horak J., Chen W., and Uher C., Magnetic and transport properties of the V -VI diluted magnetic semiconductor Sb Mn Te // Physica B.–2002.–V.312-313 – P.820-822.
64. J. Choi J., Choi S., Choi J., Park Y., Park H.-M., Lee H.-W., Woo B.-C., and Cho S., Magnetic properties of Mn-doped Bi Te and Sb Te // Phys. Stat. Sol. (b) – 2004 – 241 – №7 – P. 1541-1544.
65. Janıcek P., Drasar C., Lostak P., Vejpravova J., Sechovsky V., Transport, magnetic, optical and thermodynamic properties of Bi Mn Se single crystals // Physica B. – 2008. – V.403 – P.3553– 3558.
66. Choi J., Lee H.-W., Kim B.-S., Choi S., Choi J., Song J. H., and Cho S., Mn-doped V VI semiconductors: Single crystal growth and magnetic properties // J. Appl. Phys. – 2005. – V.97 – 10D324-1-3.
67. Андреев А. А., Исследование механизма электронной проводимости в неупорядоченных системах- жидких полупроводников./ А. А. Андреев, Дисс. на саиск. уч. степ.докт. Физ.мат. наук, -Л.: ФТИ, 1973, 324с.
68. Займан Дж. Физика металлов, / Дж. Займан. Электроны, -М. Мир, 1972, 482с.
69. Белащенко Д. К. Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках./ Д. К. Белащенко, -М.: Атомиздат, 1970, 399с.
70. Тимошин А. С. Исследование свойств и структурных особенностей жидких растворов некоторых квазибинарных полупроводниковых систем. /

- А. С. Тимошин, //Дисс. на саиск. уч. степ. канд. тех. наук, -М.: МИСИС 1974, 200ст.
71. Ухов В. Ф. и другие, Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. / В. Ф. Ухов, -М.: Наука, 1979, 195ст.
72. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. / Я. И. Френкель, М. – -Л.: Издательство АН СССР, 1945, 424с. с илл.; 1975, 592ст.
73. Creene M. P. Kohn W., Resistivity of solid and liquid sodium phys. Rev. 1965, v. 137, N2a, p. 513-522.
74. Псевдопотенциалы в теории металлов. /В. А Харисон, -М.: Мир, 1968, 366 ст.
75. Animalu O. E., Heine V. The secured model potential for 25-elements. Phil. Mag., 1965, v. 12, N 120, p. 1249-1270.
76. Achcroft N. W., Electron-ion pseudopotential in metals. Phys. Hett., 1966, v. 23, N1, p. 48-50
77. Алексеев В. А., Андреев А. А., Прохоренко В. П. электрические свойства жидких металлов и полупроводников. / В. А.Алексеев, А. А. Андреев, В. П. Прохоренко//,-УФН, 1972, т. 106, №13, ст. 393-448.
78. Balentine L. E. Theory of electron states in liquid metals. Adv. Chem. Phys., 1975, v. 31, p. 263-327.
79. Evans R. The temperature dependence of resistivity and thermo power in some polyvalent liquid metals. J. phys. Chem. Liquids. 1971, v. 2, N4, p.249-262.
80. Enderby J. E., Simons C. J. The electrical proprieties of liquid semiconductors, phil. Mad., 1969, v. 20, N 163
81. Rive M. J. Fermi- liquid parameters in Na, K and anther metals., phys. Rev. 1970, v. 2, N 12, p. 4800- 4803.
82. Лифшиц И. М.,Градескул С. А., Пастур А. А. Введение в неупорядоченных систем. / И. М. Лифшиц, С. А.Градескул, А. А. Пастур//, - М.:, Наука, 1982, 360с.
83. Аскеров Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках,/ Б. М. Аскеров, -М.:, Наука, 1985, 320 ст.

84. Thorpe M. F., Weaire D., Pros., 5th. Int. Conf. Amorphous Liquid Semi. cond. Garmisch-Partenkirchen, 917 (1973)
85. Weaire D., Thorpe M. F., Phys. Rev. B4, 2508 (1971).
86. Soven P. Coherent – potential model of substitutions disordered alloys. Phys. Rev. 1967, v. 156, N3, p. 809 – 813.
87. Soven P. Contribution to the theory of disordered alloys. Phys. Rev. 1969, v. 178, N3, p. 1136 -1144.
88. Bridgman P. W. electronically resisters of metals effect of pressures up to 12.000. atmosphere in temperature range 0- 275°C. Phys. Rev. 1926, v. 17, N1, p. 161 -194.
89. Регель А.Р., Глазов В. М., Закономерности формирования структуры электронных расплавов. / А.Р.Регель, В. М. Глазов, -М.: Наука 1982, 320ст.
90. Коломиец Б. Т. и др., Электрические свойства и модель валентной зоны теллуристого германия. / Б. Т. Коломиец, -М.: ФТТ, 1964, т. 6, №3, стр. 706-713.
91. Гарюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Новые стеклообразные полупроводники, / Н. А. Гарюнова, Б. Т. Коломиец//, Изд-во АН. СССР, сер-физ. т. 20, №12, –М: 1956, стр 1490- 1500.
92. Глазов В. М., Айвазов А. А., Энтропия плавления металлов и полупроводников. / В. М. Глазов, А. А. Айвазов // -М.: Металлургия, 1980, 172ст.
93. Ким Сен Гук. Молекулярная акустика жидких полуметаллов и полупроводников. / Ким Сен Гук, //Дисс. на саиск. уч. степ.док. наук, -М.: МИЭТ, 1981.
94. Бонч- Бруевич, Теория и свойства неупорядоченных материалов. / Бонч- Бруевич, //Сб. статей под ред. Бонч- Бруевич, - М. Мир, 1977. 361ст.
95. Баротов Н.И., Ситамов С., Гафоров С. Современные модели металлов и полупроводников в твердом и жидком состоянии. /Баротов Н.И., Ситамов С., Гафоров С., // Симург - Научно медицинский журнал, Хатлонского

государственного медицинского университета, № 10 (2), 2021, - Душанбе - 2021 стр. 136 - 140,

96. Айвазов А. А. Исследование механизма теплопереноса в халькогенидах первой и четвертой в твердом и жидком состоянии. /А.А. Айвазов, Автореферат Дисс. на саиск. уч. степ. кан. тех. наук., -М.: МИСИС 1968.

97. Cohen M. H. Review of the theory of amorphous Semiconductors., *Y. Non – Crystal. Sol.*, 1970, v 4, p. 391 – 409.

98. Кульбачинский В.А., Щурова Л.Ю., Термодинамические, транспортные и магнитотранспортные свойства свободных носителей заряда в легированных марганцем структурах с квантовой ямой GaAs/InGaAs/GaAs / В.А. Кульбачинский, Л.Ю.Щурова, //ЖЭТФ, Т.136 – М.: 2009, ст.135-147.

99. Sootsman J. R., Chung D. Y., and Kanatzidis M. G., *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V.48 – P.8616 – 8639.

100. Blank V.D., Buga S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Medvedev V.V., Popov M.Yu., Stepanov P.B., and Skok V.F., *Thermoelectric properties of BiSbTe /C60 nanocomposites // Phys. Rev. B.* – 2012. – V.86 – P.075426.1–8.

101. Alam H., Ramakrishna S., *A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano- thermoelectric materials // Nano Energy* – 2013. – V.2 – P. 190–212.

102. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Тарасов П.М., Юзеева Н.А., Аномальное увеличение термо-эдс и термоэлектрической эффективности в легированных Ga монокристаллах $p=(\text{BiSb})\text{Te}$. / В.А.Кульбачинский, В.Г. Кытин, П.М. Тарасов, Н.А.Юзеева//, -М.:, ФТТ. – 2010. – Т.52 – вып. 9 – с.1707-1711.

103. [Kulbachinskii V.A., Lunin R.A., Yuzeeva N.A., Vasil'evskii I.S., Galiev G.B., Klimov E.A. // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2013. – V. 116 – P.755-759].

104. Кульбачинский В.А., Овешников Л.Н., Лунин Р.А., Юзеева Н.А., Галиев Г.Б., Климов Е.А., Мальцев П.П., Экспериментальное определение эффективных масс и подвижностей электронов в каждой из подзон

- размерного квантования в квантовой яме $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ со вставками InAs . / В.А. Кульбачинский, Л.Н. Овешников //, ФТП. Т.49 – вып. 2– М.: 2015. - ст. 204-213.
105. Kulbachinskii V.A., Oveshnikov L.N., Lunin R.A., Yuzeeva N.A., Galiev G.B., Klimov E.A., Maltsev P. P. // *Semiconductors* – 2015 – V.49 – P. 199.
106. Behnia K., *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford, United Kingdom) – 2015 – P.256.
107. Шарипов Аламшо Партоевич. Синтез и свойства антимонида и арсенида галлия в твердой и жидкой фазе. /Шарипов Аламшо Партоевич, //Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук – Душанбе, 2021, 159 ст.
108. Гафоров С. Исследование эффекта Холла в расплавах полупроводников с различным характером межчастичного взаимодействия., / Гафоров С., //Дисс. на соиск. уч. степ. канд. Физмат наук. - М.: МИЭТ, 1982, 287 ст.
109. Штенберг М., Баранский П. И. Методы прецизионного измерения эффекта Пельтье и термо-эдс./ М. Штенберг, П. И. Баранский//, ЖЭТФ, т. 26, №7,- М.: 1986, стр. 1373-1388.
110. Cusack N. Kendall P. W. Hell. Effect in liquid and solid Mercury., *phil. Mag.*, 1960, v 5, N42, p. 100- 101.
111. Janíček P., Drašar Ć., Beneš L., and Lošťák P., Thermoelectric properties of Tl-doped Bi Se single crystals. // *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – V.44 – P.505-510.
112. Каминский А.Ю., Кинетические, магнитные свойства и квантовые осцилляционные эффекты в монокристаллах $(\text{Bi Sb})\text{Te}$ легированных Ag, Sn и Fe // кандидатская диссертация. / А.Ю. Каминский, - Москва, МГУ, физический факультет – 2003 стр. 217- 221.
113. Богомоллов В. Н., Шульман С. Г., Способ измерения эффекта Холла на переменном токе. / В. Н.Богомоллов, С. Г.Шульман//, - ПТЕ, 1961, №3, стр. 211- 216.

114. Веденеев А. С. Измерение электропроводности и эффекта Холла в высокоомных материалах методом двух электродам. / А. С. Веденеев, Приборы и техника эксперимента, №3, -М.: 1982, ст.206-207.
115. Каримов С. К. - Коэффициенты Холла и термо-эдс соединения $CdTl_2Te_4$ в твердом и жидком состояниях. / С. К. Каримов, Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, т. 15, №3, М.: 1979 -ст. 424-426.
116. Власенко Г. Г., Валиванов А. А., Кусницина Т. А. Украин. хим. журнал., т. 45, №6, -Укр., 1979, стр. 524- 528,
117. Великанов А. А., Эйчис Б. А. Электропроводность расплавленного Ag_2 , / А. А. Великанов, Б. А. Эйчис//, Изв. АН СССР, Неорг. матер., т. 8, №8, - М.:1972,стр. 1487 -1488.
118. Султонов С., Мавлонов Ш., Каримов С., Температурная зависимость коэффициента Холла и термо-эдс монокристаллов $CdTl_2Se_4$. / С. Султонов, Ш.Мавлонов, С. Каримов//, Докл. АН Тадж.ССР, т.17, №6, -М.:1974, с. 13-17.
119. Султонов С., Мавлонов Ш., Каримов С. и др. получение и электропроводность монокристаллов $CdTl_2Se_4$. / С. Султонов, Ш. Мавлонов, С. Каримов и др.// – Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы, т. 12, №1, -М.: 1976, ст. 115-116.
120. Султонов С., Мавлонов Ш., Каримов С. Электрические свойства монокристаллов $CdTl_2Se_4$, легированных серебром. / С. Султонов, Ш. Мавлонов, С. Каримов // Рукопис Деп. в ВИНТИ, №2516-75, -М.: 1975, 7с.
121. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^I B^{VI}$. / В.В. Горбачев -М.:, 1980, 132с.
122. Абрикосов Н. А., Банкина В. Ф.и другие. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. / В. В. Горбачев, //М. Наука, 1975, стр. 83-132.
123. Гафоров С. Эффект Хола в расплавах халькогенидов серебра, / Гафоров С., //В сб. Труды по проблемам микроэлектроники -М.: 1980, стр. 59-60.

124. Глазов В. М., Айвазов А. А. Гафоров С., Исследование эффекта Холла в расплавах халькогенидов серебра. /В. М.Глазов, А. А. Айвазов, С. Гафоров//, ФТП, т. 16, №5, -М.: 1982, стр. 925-928.
125. Глазов В. М., Мамедов С. М., Бурхонов А. С., О физической природе расплавов халькогенидов серебра, / В. М. Глазов, Мамедов, А. С. Бурхонов // ФТП, т. 20, вып. 3, -М.: 1982 стр. 416- 422.
126. Dancy E. A., Trans. Met. Soc. AIME, 1965, 233, p. 270.
127. Федров В. П., Исследование теплопроводности жидких полупроводников сложного состава. / В. П. Федров, Труды МЭИ, т. 63, -М.: 1965, стр. 193 – 201.
128. Великанов А. А., электронно- ионная проводимость неметаллических расплавов. /А.А. Великанов, Науковадумка вып.2, - Киев, 1974, стр. 146-159.
129. Кальцов В. Б. Гафоров С. О коррелятивных взаимосвязях между температурными зависимостями электропроводности, термо-эдс и магнитной восприимчивости расплавов полупроводников с вырожденными электронным газом. / В. Б. Кальцов, С. Гафоров // В сб: Матер. Респ. конф. с участием ведущих ученых СНГ, «Физико – хим. основы получ. И исследовании полупроводниковых материалов в твердом и жидком состоянии». - Куляб, 1989, стр. 92.
130. Махмудов С. Исследование физических свойств селенидов таллия и индия в твердом и жидкой фазе. / Махмудов С., //Рукопись канд. дис., УГУ им. Ленина, - Ташкент,1971. 178 ст.
131. Глазов В. М., Евсеев В. А, Павлов В. Г., Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников в твердом и жидком состоянии. / В. М. Глазов, В. А. Евсеев, В. Г. Павлов, Заводская лаборатория, т. 32, -М.: 1966, ст. 290-300.
132. Drude P. Ann. phys. 1900, N1, p. 566.
133. Ten – Bosh A. Phys. Condens. mater., 1973, v 16, p. 289-318.
134. Гафоров С., Каримов С. К. Термодинамические свойства селенида и телурида серебра. / С. Гафоров, С. К. Каримов // В сб:Матер. III- Всесоюзн.

Научно- техн. конф. «Материаловедения халькогенидных полупроводников», ч. II, - г. Черновцы, Украина, 1991, стр. 20.

135. Глазов В. И., Айвазов А. А., Кольцов В. Б., Гафоров С., Исследование эффекта Холла в расплавах металлов и металлизующихся при плавлении полупроводников. / В. И. Глазов, А. А. Айвазов, В. Б. Кольцов, С. Гафоров // Научное Сообщение IV – Всесоюзн. конф. По строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, ч. II. - Свердловск, 1980, стр. 41 -45.

136. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960

137. Herman F., Skillman S., Atomic Structure Calculations, Prentice – Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.

138. Глазов В. М., Кольцов В. Б., Курбатов В. А., Исследование электрофизических свойств соединений $A^{IV}Te$ ($A^{IV}Ge, Sn, Pb$) в твердом и жидком состояниях. / В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. А. Курбатов //, ФТП, т. 20, №8, -М.: 1986, стр. 1413- 1422.

139. Глазов В. М., Крестовников В. Н., Евсеев В. А., Установка для исследования т.э.д.с расплавов при высоких температурах. / В. М.Глазов, В. Н.Крестовников, В. А. Евсеев//, Заводская лаборатория, -М.: 1966, т. 33, №1, с. 110-112.

140. Андреев А. А., Регель А.Р. Коэффициент Холла в жидких полупроводниках Te-Sb, Te-Ge. / А. А. Андреев, А.Р. Регель//, ФТП, т. I, №2, -М.: 1967, стр. 1832-1836.

141. Гафоров С., Нуров К. Высокотемпературный нагреватель для исследования физических свойств электронных расплавов. / С. Гафоров, В сб: Тез. докл. II- Респ. конф. «Физико-хим. основы получения и исследования полупроводниковых материалов в твердом и жидком состоянии», - Куляб, 1992, стр. 52.

142. Гафоров С., Хумбиев Ф.И. Об одном держателя. / С. Гафоров, Ф.И. Хумбиев // В сб: Тез. докл. III- Межд. конф. «Физико-хим. основы получения

и исследования полупроводников и композиционных материалов», - Куляб, 1995, стр. 11-12.

143. С.К. Каримов, Физика и химия бинарных полупроводниковых халькогенидов талия. /С. К. Каримов, - Душанбе, 1998, 357ст.

144. С.К. Каримов. Основы физики и химии полупроводников. (второе издание переработанное и дополнение). /С. К. Каримов, - Москва, изд. «Высшая школа»-2003, 373 ст.

145. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично – эмиссионные методы исследования твердого тела. / А. Р. Шульман, С. А. Фридрихов//, М.: «Наука», 1977. 552ст.

146. Жданов Сергей Михайлович - Технологические основы разработки композиционных эмиттеров вторичных электронов для вакуумных изделий электронной техники. /С.М. Жданов, Дис. на уч. степен доктор технических наук. - Калуга- 2001, 361с .

147. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. Монография, Ленинград:. Главная редакция физико- математической литературы издательства . / А.Р.Шульман, С.А. Фридрихов//, - М.: «Наука», 1977г. Добавлен пользователем 10.03.15 Отредактирован 07.11.16.

148. Кудряшов Алексей Андреевич. Влияние легирования на термоэлектрические свойства и эффект Шубникова – де Гааза твердых растворов теллуридов и селенидов висмута и сурьмы. /А.А. Кудряшов //Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Москва 2016.

149. Ziman J. M. The electron transport proprieties of pure liquids metals., Adv. Phys. 1967, v 16, N64, p. 531- 580.

150. Глазов В. М., Кольцов В. Б., Гафоров С., Электропроводность и эффект Холла в жидком антимониде галлия. / В.М. Глазов, В. Б. Кольцов, С. Гафоров // ФТП, № 12, - М.: 1983, 5с.

151. Гафоров С., Каримов С. К. Курбонов Дж., Термодинамические свойства чистых и легированных антимонида галлия. / С. Гафоров, С. К. Каримов, Дж. Курбонов//, В сб: Матер. респ. конф. молод. ученых и специалистов Таджикистана, - г. Кургантюбе, 1991, стр. 13.
152. Zhou Z., Žabèík M., Lošták P., Uher C., Magnetic and transport properties of Sb Fe Te ($0 < x < 0.02$) sing. Cryst. //J.of App. Phys.– 2006. –V.99 – 043901-1–4.
153. Гафоров С., Айвазов А. А., Каримова Г. В. Некоторые физические свойства GaSb, GaSb + Cr и GaSb + GaAs. / С. Гафоров, А. А. Айвазов, Г. В. Каримова//, Тезисы докл. II- респ. конф. с участием ведущих ученых СНГ, «Физ-хим. осн. получ. иисслед. полупр. матер. в твердом и жидком состоянии».,- Куляб, 1992, стр. 50 -51.
154. Гафоров С., Каримов С. К., Каримова Г. В. Термодинамические свойства антимонида галлия легированного GaAs и Cr. / С. Гафоров, С. К. Каримов, Г. В. Каримова//, В сб: Тезисы докл. 9-я теплофизическая конферен. СНГ., - Махачкала, 1992, стр. 211.
155. Кузнецов Г. М., Бобров А. П., Изв. АН СССР., Неорг. матер., -М.: 1971, 7, 766.
156. Глазов В. М., Гафоров С., Исследование электропроводности антимонида индия легированного серебром. / В.М. Глазов, С.Гафоров//, Тезисы докл. II- респ. конф. с участием ведущих ученых СНГ, «Физ-хим. осн. получ. иисслед. полупр. матер. в твердом и жидком состоянии»., - Куляб, 1992, стр. 43 - 44.
157. Каримов С. К., Баротов Н. И., Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получения кристаллов полупроводниковых соединений. /С.К. Каримов, Н.И.Баротов, //Заявка № 1400905, на изобретение выдан малый патент № Т. №710. МПК С30 В13/06; С30В13/16, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 16 июля 2015г.-Душанбе, 2015
158. Казанджан Б. И., Лобанов А. А., Селин Ю. И. и др. Ячейки для исследования эффекта Холла. / Б.И. Казанджан, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин

- и др//. – Труды Московского Ордена Ленина энергетического института: «Теплофизические свойства веществ», вып. 75, МЭИ, -М.: 1970, стр. 166-177.
159. Глазов В. М., Айвазов А. А. Гафоров С., Электропроводность, термоэдс и эффекта Хола в расплавах халькогенидов Ag_2B^{VI} . VII- Всесоюзный научный семинар по свойствам ионно – электронных проводников и их практического применение. / В. М. Глазов, А. А. Айвазов, С.Гафоров, - Киев, КАДИ, 1981.
160. Гафоров С., Исследование физико-химических свойств антимонида индия легированного серебром. /С.Гафоров, Тезисы докл. II- респ. конф. преподавателей и студентов КГУ, -Куляб, 1993, стр. 165.
161. Larson P., Effect of p corrections in the electronic structure of Bi Te compounds // Phys. 1/2 2 3 Rev. B. – 2003. – V.68 – 155121-1– 155121-8.
162. Гафоров С. Термо-эдс антимонида индия легированного серебром. / С. Гафоров. // Термо-эдс антимонида индия легированного серебром - Куляб,1992 - стр. 63.
163. Каримов С.К., Гафоров С., Термоэлектрические свойства антимонида индия, легированного серебром. / С.К. Каримов, С. Гафоров // Тезисы докладов международной «Физико-химические исследования полупроводниковых, диэлектрических и композиционных материалов». - Куляб, 2001. - с.33-34
164. Глазов В. М., Айвазов А. А., Кольцов В., Исследование электропроводности и эффекта Холла у антимонидов индия вблизи температуры плавления в твердом и жидком состоянии. / В.М. Глазов, А.А. Айвазов, В. Кольцов. // ФТП, т. 14, №8, -М.: 1980, стр. 1532 – 1539.
165. Сергеев Г. С., «Моделирование кинетических термоэлектрических свойств антимонида индия». / Сергеев Г. С., //Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ-мат наук,- М.: 2014. - 23с.
166. Шепелевич В.Г., Ван Цзини «Структура, микротвердость и стабильно быстрозатвердевших фольг сплавов системы InSb». /В.Г. Шепелевич,

Белорусский госуниверситет, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4, том 46, №4, - Республики Беларусь, 2010, - стр. 393-397.

167. Сыров Ю.В., «Взаимодействия антимонида индия с насыщенным паром серы», Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий. / Ю.В.Сыров, // Доклады академии наук, т. 471, №5, - М.: 2016, стр. 555-557

168. Madelung O., Rossler U., Schulz M. Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties. T. 41-Alb, 2002.

169. Hulme K.F., Mullin J.B. Indium antimonide - A review of its preparation, properties and device applications // Solid-State Electronics. 1962. T. 5. № 4.— C.211-IN10

170. Obukhov S.A. A new type of low temperature conductivity in InSb doped with Mn // AIP Advances. 2012. T. 2. № 2.

171. В. Ф. Марков, Х. Н. Мухамедзянов, Л. Н. Маскаева, Материалы современной электроники :[учеб. пособие],; [под общ. ред. В. Ф. Маркова]; /В. Ф. Марков, Х. Н. Мухамедзянов, Л. Н. Маскаева//, М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 272 с. ISBN 978-5-7996-1186-6

172. Лифшиц И. М. Квантовая теория электропроводности материалов в магнитном поле. / И. М. Лифшиц, Письма в ЖЭТФ, т. 32, № 6, -М.: 1957, с. 1509- 1518.

173. Баротов Н.И., Антимонида индия легированного серебром. /Баротов Н.И., Вестник Таджикского национального университета, (научный журнал), Серия естественных наук, № 2. -Душанбе, 2021 - стр. 196-206.

174. Гафоров С., Баротов Н. И.. Температурные зависимости электрофизические свойства халькогенидов серебра. / Гафоров С., Баротов Н. И.. //Вестник Дангаринского государственного университета, Серия естественных наук 2023/ №1 (23) ст. 96-107.

175. Баротов Н.И, Гафоров С. Применение М-модели к описанию жидкого антимонида индия. /Баротов Н.И, Гафоров С., //Вестник

Таджикского национального университета, (научный журнал), Серия естественных наук, № 3, - Душанбе – 2021, - стр. 224-234,

176. Баротов Н.И. Интерпретация М-модели к описанию расплава жидкого антимонида индия. / Баротов Н.И. //Материалы международной научно – практической конференции «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы» Дангара 28 – 29 апреля 2023 года: «Мулквар», 2023, ст. 303-311

177. Баротов Н.И., С. Гафоров. Влияние серебра на электрофизические свойства антимонида индия. /Баротов Н.И., С. Гафоров. //Вестник Дангаринского государственного университета, Серия естественных наук 2022/ №1 (19) ст. 109-116.

178. Гафоров С., Шарипов А. П., Баротов Н.И. Электрофизические и термодинамические свойства антимонида галлия и легированные образцы вблизи температуры плавления в твердом и жидком состоянии., / Гафоров С., Шарипов А. П., Баротов Н.И. //Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук, 2023. № 4. ст.133- 146.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1) Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Баротов Н.И., Антимонида индия легированного серебром. /Баротов Н.И.// Вестник Таджикского Национального университета, Серия естественных наук – Душанбе, 2021. № 2 – с. 196-206.

[2-А]. Баротов Н.И. Применение М-модели к описанию жидкого антимонида индия. /Баротов Н.И, Гафоров С. //Вестник Таджикского Национального университета, Серия естественных наук. - Душанбе, 2021. №3 – с. 224-234.

[3-А]. Баротов Н.И. Современные модели металлов и полупроводников в твердом и жидком состоянии. /Баротов Н.И.,

Ситамов С., Гафоров С., //Научно-медицинский журнал, Хатлонского государственного медицинского университета, - Дангара, 2021.-№ 10 (2), - с. 136 – 140.

[4-А]. С.К. Каримов, С. Гафоров, Н.И. Баротов, У.А. Гулматов. Исследование электрофизических свойств чистого и легированного антимонида галлия железом в зависимости от температуры. /С.К. Каримов, С. Гафоров, //Н.И. Баротов, У.А. Гулматов. Вестник Таджикского национального университета, (научный журнал) 1/4(168) – Душанбе, 2015 - с. 97-101.

[5-А]. Гафоров С., Шарипов А. П., Баротов Н.И.. Электрофизические и термодинамические свойства антимонида галлия и легированные образцы вблизи температуры плавления в твердом и жидком состоянии., / Гафоров С., Шарипов А. П., **Баротов Н.И** Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук, 2023. № 4. ст.133- 146.

[6-А]. Баротов Н.И., С. Гафоров. Влияние серебра на электрофизические свойства антимонида индия. /**Баротов Н.И.**, С. Гафоров. //Вестник Дангаринского государственного университета, Серия естественных наук 2022/ №1 (1 9) ст. 109-116.

[7-А]. Гафоров С., Баротов Н. И.. Температурные зависимости электрофизические свойства халькогенидов серебра. / Гафоров С., **Баротов Н. И.** //Вестник Дангаринского государственного университета, Серия естественных наук 2023/ №1 (23) ст. 96-107

Патент:

[8-А]. Каримов С.К., Баротов Н.И., Универсальная установка для очистки цветных металлов, синтеза и получения кристаллов полупроводниковых соединений. /С.К. Каримов, Н.И. Баротов // Заявка №1400905, на изобретение выдан малый патент ТД. №710. МПК С30 В13/06; С30В13/16, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 16 июля 2015г. – Душанбе, 2015.

Публикация в других изданиях:

2) Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

[9-А]. **Н.И. Баротов**, С. Гафоров. Физико-химические свойства соединений антимонида индия и антимонида индия легированного серебром. /**Н.И. Баротов**, С. Гафоров// Институт технологий и инновационного менеджмента в городе Куляб, научно – популярный журнал, «Наука и технология XXI века» №2(1) - Куляб, 2020 - с. 48-55.

[10-А]. Штерн Ю.И., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Собирова У. Электропроводность, термо-эдс и эффект Холла в антимониде галлия, легированного железом. / Штерн Ю.И., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Собирова У.//, Вестник Курган-тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава, научный журнал , 2/2 (54) - Бохтар-2018, -с. 46-47.

[11-А]. Каримов С.К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Барическая зависимость магнетосопротивления InSb в условиях всестороннего сжатия. / Каримов С.К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, //Вестник Курган-тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава, 2/2 (54) – Бохтар, 2018.- с. 27-28.

[12-А]. Каримов С.К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Электрофизические свойства антимонида галлия (GaSb), легированного хромом (Cr). / Каримов С.К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**//, Вестник Курган-тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава 2/1 (52). – Бохтар, 2018. с. 29-33.

[13-А]. С. Ситамов, **Н.И. Баротов**, Ш.И. Холов. Изменение эффективной массы и некоторые физические свойства соединения $A^{III}Sb$ в твердом и жидком состоянии. /С. Ситамов, **Н.И. Баротов**, Ш.И. Холов // Симург - Научно медедсинский журнал 1'2019, Ежеквартальное издание

Хатлонского государственного медицинского университета - Дангара, 2019. - с. 46-51.

[14-А]. Кальцов А.Ш., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Шарипов А. П. Некоторые физические свойства чистых и легированных GaSb, GaSb+Cr, GaSb+GaAs. / А.Ш. Кальцов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов.**, А.П. Шарипов//, VI-ая международная научно теоретическая конференция: «Физико- химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Рес. Таджикистан г. Куляб, 25-27 декабря 2013 – Куляб, 2014, с. 6-8.

[15-А]. Айвазов А.А., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Собирова У. Экспериментальное исследование электропроводность и термо-ЭДС в Bi- BiMn. / А.А. Айвазов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов**, У. Собирова //VI-ая международная научно теоретическая конференция: «Физико-химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Рес. Таджикистан г. Куляб 25-27 декабря 2013 - Куляб, 2014, с. 39-40.

[16-А]. Штерн Ю.И., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Собирова У. Электропроводность, термо-ЭДС и эффект Холла в антимониде галлия легированного железом. / Ю.И. Штерн, С. Гафоров, **Н.И. Баротов**, У. Собирова //VI-ая международная научно теоретическая конференция: «Физико- химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Рес. Таджикистан, г. Куляб 25-27 декабря 2013 – Куляб, 2014, с. 41-44.

[17-А]. Каримов С. К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Технологические процессы получения полупроводниковых материалов в космосе. / С.К. Каримов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов** // VI-ая международная научно теоретическая конференция: «Физико- химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Рес. Таджикистан г. Куляб 25-27 декабря 2013 – Куляб, 2014 - с. 65-70.

[18-А]. Каримов С. К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Механизм формирования неоднородности в $INSb$. /С.К. Каримов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов** //, VI-ая международная научно-теоретическая конференция: «Физико-химические основы получения комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Республики Таджикистан г. Куляб 25-27 декабря 2013 – Куляб, 2014. - с. 82-85.

[19-А]. Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Применение м-модели к описанию расплава антимонида индия. /Гафоров, **Н.И. Баротов** //Материалы республиканская научно-теоретическая конференция «Актуальные проблемы науки и образования в условиях глобализации» в честь 75-летия Кулябского государственного университета имени А. Рудаки, (часть 1) - Куляб, 2020 - с. 133-138.

[20-А]. Каримов С. К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Исследование электрофизических свойств в расплавах халькогенидов серебра. //С.К. Каримов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов** //, Материалы республиканская научно-теоретическая конференция «Актуальные проблемы науки и образования в условиях глобализации» в честь 75-летию Кулябского государственного университета имени Абуабдулло Рудаки, (часть 1) – Куляб, 2020 - с. 22-26.

[21-А]. Каримов С.К., Гафоров С., **Баротов Н.И.**, Ситамов С. Обоснование металлизации жидкого антимонида индия. /С.К. Каримов, С. Гафоров, **Н.И. Баротов**, С. Ситамов. //Материалы международной научно-практической конференции ГОУ Хатлонского государственного медицинского университета (1-я годовщина), посвященной «Годом развития села, туризма и народных ремесел (2019-2020.)», 25 декабря 2020 - Дангара, с. 359-364.

[22-А]. **Н.И. Баротов**, С.К. Каримов, С. Гафоров, С. Ситамов. Электрофизические свойства антимонида индия и антимонида индия легированного серебром. /**Н. И. Баротов**, С.К. Каримов, С. Гафоров, С.

Ситамов. //Материалы международной научно практической конференции ГОУ Хатлонского государственного медицинского университета (1-я годовичная), посвященной «Годом развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2020.)», 25 декабря 2020 - Дангара, 2015 - с. 276-278.

[23-А]. Баротов Н.И. Интерпретация М-модели к описанию расплава жидкого антимонида индия. / **Баротов Н.И.** //Материалы международной научно – практической конференции «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условий: проблемы и перспективы» Дангара 28 – 29 апреля 2023 года: «Мулквар», 2023, ст. 303-311