

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.311.33

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В. А. Алексеев, А. А. Андреев, В. Я. Прохоренко

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	393
I. Жидкие металлы	394
II. Жидкие полупроводники	407
III. Электропроводность металлов при температурах и давлениях, превышающих критические	418
Цитированная литература	425

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существенно возрос интерес к жидким металлам и полупроводникам. Помимо растущего интереса к явлениям переноса в неупорядоченных проводниках и к физике фазовых переходов твердое тело — жидкость и жидкость — пар, четко определились области конкретного практического применения жидких проводников, например в качестве высокотемпературных теплоносителей в ядерных энергетических установках, термометров сопротивления, работающих при высоком уровне радиации, или рабочего тела для МГД преобразователей энергии и для термопреобразователей.

Таким образом, запросы практики стимулируют исследование свойств расплавов металлов и полупроводников в широком интервале температур от точки плавления до газовой фазы. Исследование в таком широком интервале температур и соответственно плотностей представляет значительный интерес и с научной точки зрения. Действительно, вариация температуры и плотности металла в широких пределах открывает перспективы для наблюдения изменения физических свойств вещества и понимания взаимной корреляции его различных характеристических параметров.

При написании настоящего обзора авторы поставили цель осветить накопленный на сегодняшний день материал главным образом по электрическим свойствам жидких металлов в широком интервале температур, включающем и область критического состояния, и полупроводников. В связи с тем, что основой объем исследований по жидким металлам относится к сравнительно узкому интервалу температур вблизи точки плавления и в этой области достигнуты значительные успехи в количественной интерпретации, авторы сочли целесообразным выделить исследования по металлам в низкотемпературном интервале в виде отдельной первой главы.

Во второй главе изложены основные результаты исследований жидких полупроводников. Материал этой главы, по мнению авторов, является весьма ценным дополнением к предыдущей главе по той причине, что расплавы металлов в области сверхвысоких температур меняют свои металлические свойства на близкие к полупроводниковым свойства. Представление об основных закономерностях для жидких полупроводников может быть полезным для идентификации и понимания той трансформации свойств, которая имеет место в металлах.

В третьей главе рассмотрены те работы, в которых температурный интервал исследования металлов расширен до температур, близких к критическим и выше вплоть до газовой фазы.

Гл. I написана В. Я. Прохоренко, гл. II — А. А. Андреевым, гл. III — В. А. Алексеевым.

I. ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ

Первые теоретические работы по физике жидких металлов выполнены Моттом^{1,2}. Развитый Моттом феноменологический подход оказался достаточно плодотворным и используется даже в настоящее время в теории свободного объема^{3,5}. Однако в последующих исследованиях, в частности в работах Регеля⁵ и Мотта⁶, показано, что создание микроскопической квантово-электронной модели жидких металлов возможно только на основании строгих представлений о структуре жидких металлов.

Фундаментальные исследования структуры жидких металлов начаты в 30-х годах. В трудах Дебая, Цернике, Принса, Данилова была создана теория рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях⁷. Теория дала выражение для интенсивности когерентно рассеянных рентгеновских лучей (в электронных единицах):

$$I_{(\text{эл. ед.})}^{\text{КОР}}(k) = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - g_0] \frac{\sin kr}{kr} dr \right\}, \quad (1)$$

где N — число рассеивающих атомов, f — атомный фактор рассеяния, $g(r)$ — атомная плотность расплава на расстоянии r от фиксированного атома, g_0 — средняя атомная плотность расплава. Значение волнового числа определяется углом рассеяния θ и длиной волны рентгеновских лучей λ :

$$k = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2).$$

Фурье-преобразование интенсивности рассеянных лучей дает выражение для функции радиального распределения (ФРР) атомов, характеризующей структуру расплава:

$$4\pi r^2 g(r) = 4\pi r^2 g_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} k \left[\frac{I_{(\text{эл. ед.})}^{\text{КОР}}(k)}{f^2} - 1 \right] \sin kr dk.$$

Дальнейшие структурные исследования металлических расплавов продолжались в направлении определения межатомных расстояний и средних координационных чисел из экспериментальных кривых радиального распределения. Кроме того, путем «размывания» кристаллических структур моделировались теоретические ФРР; их сравнение с экспериментальными дает возможность судить о степени изменения ближнего порядка при плавлении металла. Уже позднее, подводя итоги ранних работ по рентгенографии металлических расплавов, один из пионеров этих исследований, Радченко⁸, следующим образом классифицировал изученные объекты.

а) Металлы, которые характеризуются в твердом состоянии *плотноупакованной структурой* (Al, Au, Pb, Zn, Cd, Tl, In и др.). Положения максимумов на экспериментальных кривых интенсивности и радиального распределения для этих металлов после плавления находятся в хорошем соответствии с дифракционными линиями ближайших координационных сфер в кристаллах соответствующих веществ. Кроме того, экспериментальные кривые радиального распределения атомов в жидкостях металлах этой группы совпадают с теоретическими, полученными «размытием» плотноупакованных структур. На основании этих фактов можно прийти к выводу, что металлы, обладающие в твердом состоянии плотной упаковкой, с переходом в жидкое состояние сохраняют структуру ближнего порядка.

б) Металлы с *рыхлой упаковкой* в твердом состоянии. Наблюдается сходство кривых интенсивности для этой группы металлов в жидком состоянии. Непосредственно после точки плавления на ниспадающей ветви первого максимума Bi, Ga, Sb, Ge имеет место побочный максимум. В жидкостях Sn, Hg наблюдается лишь тенденция к появлению такого максимума. Небольшое повышение температуры ведет к сглаживанию побочного максимума и к значительному изменению кривой интенсивности. Анализ кривых радиального распределения приводит к выводу, что у этих металлов при плавлении происходит изменение ближнего порядка в сторону его уплотнения (растет координационное число).

Значительный вклад в развитие представлений об электронных свойствах жидкостных металлов внесли советские ученые. В 1931 г. были опубликованы результаты Кикоина и Факидова⁹ по изучению постоянной Холла R в жидкостях металлов. Было показано, что R эвтектического расплава Na — K почти не изменяется при плавлении и равно значению, рассчитанному по модели свободных электронов (МСЭ). Представление о близости строения расплавов к строению твердого тела положено в основу фундаментальной кинетической теории жидкостей, разработанной Френкелем¹⁰. Экспериментально было установлено, что исчезновение дальнего порядка при плавлении металлов несущественно влияет на их электрические свойства: разница в электропроводности двух металлов в одном агрегатном состоянии может намного превосходить изменение электропроводности при плавлении вещества. На основании имеющегося экспериментального материала Иоффе¹¹ пришел к выводу об определяющей роли ближнего порядка в определении электрических свойств вещества. Регелем с сотрудниками^{5,12-14} это было убедительно продемонстрировано на большой группе металлов и сплавов.

В табл. I представлено современное состояние экспериментальных исследований удельного сопротивления ρ , абсолютной термо-э. д. с. α и постоянной Холла R при плавлении различных металлов. В таблицу сведены наиболее достоверные и многократно подтвержденные данные. Отношение удельных сопротивлений жидкого и твердого металлов и значения ρ около температуры кристаллизации взяты из работ^{15,17}. Отношение измеренного значения постоянной Холла жидкости металлов $R_{ж}$ к вычисленному по МСЭ R_0 дается по работе¹⁸. Величина абсолютной термо-э. д. с. около температуры кристаллизации $\alpha_{ж}$ и ее изменение при переходе в твердое состояние приведены из новейших первоисточников. Изменение координационного числа ΔK дано по работе²⁸, за исключением некоторых элементов (Cu, Ag, Sn — по работе²⁰, In — по работе²³).

Экспериментальный материал по исследованию структуры и электронных свойств жидкостных металлов можно обобщить следующим образом.

Таблица I

Элемент	$\rho_{ж}$, мкм · см	$\frac{\rho_{ж}}{\rho_{тв}}$	$10^{-5} R_0$, см ³ /к	$R_{ж}/R_0$	$\alpha_{ж}$, мкв/град	Лите- рату- ра	$\Delta\alpha =$ $=\alpha_{ж}-\alpha_{тв}$, мкв/град	Лите- рату- ра	$\Delta K = K_{ж} -$ $- K_{тв}$
Li	25,31	1,64	—	—	21,7	16	6,0	15	1,5
Na	9,57	1,45	25,5	0,98	-7,9	16	0,0	15	0-1,0
K	12,97	1,56	—	—	-14,0	16	2,3	15	0-1,0
Rb	22,0	1,60	—	0,7	-6,3	16	3,8	15	0-1,0
Cs	36,0	1,66	—	—	6,4	16	5,8	15	0-1,0
Cu	21,1	2,04	8,25	1,00	17,7	19	10,0	19	-0,5
Ag	17,2	2,09	12,0	1,02	11,0	19	1,0	19	-0,5
Au	31,2	2,28	11,8	1,00	5,6	19	2,4	19	-1,0
Zn	37,4	2,24	5,1	1,01	0,1	21	-6,3	26	-1,2
Cd	33,7	1,97	7,25	0,98	0,5	21	—	—	—
Hg	90,96	4,94	7,6	0,96-1,20	-3,5	21	-4,5	27	3,3
Al	24,2	2,20	3,9	1,00	-2,6	19	1,0	19	-1,2
Ga	25,8	0,45-3,42	3,95	0,95	-0,5	22	-4,5	22	4,0
In	33,1	2,18	5,65	1,00	-1,2	22	-3,5	22	-0,5
Tl	73,1	2,06	6,27	0,76	-0,5	21	—	—	—
Ge	63,0	0,053	3,40	1,00	-12,0	24	70,0	24	4,0
Sn	48,0	2,10	4,42	1,00	-0,5	21	1,3	26	2,5
Pb	95,0	1,94	5,05	0,38-0,88	-3,4	21	7,5	26	0,2
Sb	113,5	0,61	3,87	1,14	5,6	25	-16,0	26	3,8
Bi	128	0,35	4,30	0,60-0,95	-2,2	25	55	26	4,5

1. Отношение сопротивлений жидкого и твердого металлов тем больше, чем значительнее уменьшается координационное число при плавлении, и тем меньше, чем больше уплотняется ближний порядок. Разумеется, речь идет лишь об общей тенденции, а не о точном соответствии, поскольку структура определяется далеко не только координационным числом.

2. Температурный коэффициент сопротивления для большинства жидких металлов в первом приближении не меняется с температурой и имеет меньшее значение, чем в твердом состоянии (кроме металлов первой группы периодической системы, для которых $\partial\rho/\partial T$ мало изменяется при плавлении). Температурная зависимость $\rho(T)$ жидких металлов второй группы нелинейная.

3. Экспериментальные значения постоянной Холла для преобладающего большинства исследованных жидких металлов очень близки к рассчитанным по МСЭ. Исключение представляют Al, Tl, Pb, Sb и Bi, для которых, впрочем, измеренные значения $R_{ж}$ нельзя признать надежными¹⁸. Имеющиеся исследования показывают почти полную независимость $R_{ж}$ от температуры.

4. Изменение абсолютной термо-э. д. с. при плавлении не подчиняется очевидным закономерностям. Исключение представляют полуметаллы: их плавление сопровождается резким уменьшением абсолютных значений термо-э. д. с. В этом случае имеется корреляция между температурной областью резкого изменения термо-э. д. с. и существованием побочного максимума на ниспадающей ветви первого максимума кривой интенсивности. Количественные расчеты α ²⁵ показали хорошую применимость приближения сферичности поверхности Ферми для большинства жидких металлов.

5. Результаты измерений оптического отражения^{29,30} хорошо описываются формулой Друдз. Эффективное число свободных электронов на атом $n_a = \left(\frac{n}{N_a}\right) \frac{m_0}{m^*}$ (n — концентрация свободных электронов, N_a — число атомов в 1 см³, m_0 — масса свободного электрона, m^* — эффективная

масса электрона) оказалось близким числу валентных электронов Z (табл. II). Имеющиеся несоответствия могут быть отнесены к неравенству m_0 и m^* .

Таблица II

	Ag	Cu	Hg	Cd	Ga	In	Sn	Pb	Ge	Bi	Sb
n_a	1,13	0,84	2,0	2,13	2,9	3,3	4,68	4,68	4,3	5,3	6,12
Z	1	1	2	2	3	3	4	4	4	5	5

6. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по теплопроводности жидким металлов. Первые обобщения имеющихся исследований³¹⁻³³ показывают, что скачкообразные изменения теплопроводности при плавлении близки к изменениям электропроводности, а число Лоренца в жидким металлах имеет значения, очень близкие к предсказываемому МСЭ. Однако теплопроводность жидким металлов несущественно изменяется при нагревании, вследствие чего при повышении температуры наблюдается прогрессивное нарастание отклонений от закона Видемана — Франца. Согласно³² этот эффект частично можно объяснить возрастающей с нагреванием ролью неупругого рассеяния электронов.

7. В последние годы возрос интерес к изучению жидким переходных металлов, в том числе и редкоземельных³⁴⁻³⁷. Переходные металлы, в отличие от рассмотренных ранее, не показывают сколько-нибудь значительных изменений в электронных свойствах при плавлении. Так, например, постоянная Холла в Sm и Ce не испытывает заметного скачка при плавлении и сохраняет положительный знак³⁷, что свидетельствует о незначительном изменении электронной структуры этих металлов при переходе в жидкую фазу. По отношению к переходным металлам для интерпретации их свойств и структуры весьма перспективным оказался также квантовохимический подход²⁸.

Современная квантово-электронная теория жидким металлов базируется на различных представлениях о структуре расплавов.

Губанов³⁸, основываясь на экспериментальном подтверждении Глауберманом и Цветковым³⁹ теории структурной диффузии, в основу своей модели положил квазикристаллический подход. Согласно Губанову, параметр, характеризующий степень нарушения ближнего порядка в жидкости, очень мал, и поэтому, если ввести некоторую деформированную систему координат, поле ионных остатков можно считать приблизительно периодическим. Решение уравнения Шредингера в новой системе координат представляет весьма сложную задачу. Основным качественным результатом теории Губанова является утверждение о сохранении зонной структуры в жидкой фазе. Потеря дальнего порядка приводит лишь к некоторому расширению зон дозволенных энергий и появлению дополнительных механизмов рассеяния. Для общей длины свободного пробега l электрона в жидкости³⁸

$$l^{-1} = l_{ж}^{-1} + l_{д}^{-1} + l_{Ф.ж}^{-1} + l_{Ф}^{-1};$$

здесь $l_{ж}$ определяется специфическим «жидкостным» рассеянием, обусловленным нарушениями ближнего порядка; $l_{д}$ учитывает рассеяние на локальных резких нарушениях структуры (это рассеяние аналогично действию примесей и других дефектов в кристалле); $l_{Ф.ж}$ описывает так

называемое фононно-жидкостное рассеяние, пропорциональное температуре и обусловленное менее жесткими правилами отбора при рассеянии электронов на фононах; l_{ϕ} определяется обычным фононным рассеянием. С учетом всех механизмов рассеяния удельное сопротивление жидкого металла равно

$$\rho = (3\pi^2 m^* e^2 \hbar^3 k_F^2) (A + B k_F^2 + D k_F^{-4}), \quad (2)$$

где m^* — эффективная масса электрона, k_F — волновой вектор на поверхности Ферми. Параметр A определяет рассеяние на локальных дефектах и «жидкостное» рассеяние; параметр B описывает фононно-жидкостное рассеяние, а параметр D — рассеяние на фононах.

Параметры, входящие в выражение для удельного электросопротивления (2), в принципе могут быть определены, если известны спектр и волновые функции электронов, однако практически вычисление этих параметров затруднительно, и поэтому теория дает только качественные результаты. По этой причине представляет интерес иной подход к проблеме, который, не обладая универсальностью, позволил бы получить математически более конкретные результаты, основываясь на атомных и структурных особенностях определенной группы веществ. В связи с этим необходимо отметить последние работы Губанова^{40,41}, в которых разработанный автором метод линейных комбинаций атомных орбиталей применен для расчета энергетического спектра электронов в жидких щелочных металлах.

Наряду с работами Губанова широкое распространение в последние годы получила теория Займана⁴²⁻⁴⁴, допускающая численные расчеты кинетических коэффициентов жидких металлов при использовании экспериментальной информации о структуре расплавов. Теория Займана базируется на представлении псевдопотенциала. Модель псевдопотенциала (ПП) разработана Филлипсом и Клейнманом⁴⁵ на основе метода ортогонализованных плоских волн Херринга⁴⁶. В основе метода лежит тот факт, что ортогонализация плоских волн к волновым функциям внутренних оболочек приводит к быстро сходящимся разложениям для электронных волновых функций. Следствием такой ортогонализации является то, что к истинному потенциалу кристаллической решетки добавляется некоторый потенциал, описывающий отталкивание электронов от ионов. В результате полный эффективный потенциал, получивший название псевдопотенциала, оказывается малой сглаженной величиной. Поэтому к электронам в зоне проводимости можно применить методы теории возмущений.

Одно из фундаментальных физических приближений, на котором основана теория ПП, заключается⁴⁷ в разделении всех электронных состояний на состояния, относящиеся к внутренним оболочкам, и состояния зоны проводимости в предположении, что волновые функции внутренних оболочек сильно локализованы. В этом приближении принимается, что волновые функции внутренних оболочек не отличаются от волновых функций изолированных ионов, хотя соответствующие им собственные энергии E_{α} и не совпадают с энергиями для изолированных ионов. Линн и Филлипс⁴⁸ называют различные поправки, которые следует добавить к собственному значению энергии внутренних оболочек иона, чтобы получить соответствующие величины E_{α} в металле, — сдвигами энергий внутренних оболочек. В работе⁴⁸ показано, что различия между используемыми разными авторами псевдопотенциалами с хорошей точностью сводятся к изменению сдвигов энергии внутренних оболочек. В настоящее время для расчета кинетических свойств жидких металлов успешно используются псевдопотенциалы Коэна⁴⁹, Хейне и Абренкова⁵⁰, Анималу

и Хейне⁵¹, Харрисона⁴⁷, Ашкрофта⁵², Краско⁵³ и других авторов. Эти ПП, как выведенные из первых принципов, так и модельные, проявляют свои преимущества и недостатки в процессе их использования для расчета конкретных свойств металла. Поэтому нецелесообразно говорить о выборе оптимальной универсальной модели.

Важной особенностью ПП является то, что полный рассеивающий потенциал может быть представлен суммой ПП отдельных ионов:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3)$$

где $u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — ПП, создаваемый в точке \mathbf{r} ионом, находящимся в точке \mathbf{R}_i . Возможность представления потенциала в виде суммы потенциалов N отдельных ионов позволяет факторизовать его матричные элементы. Подставляя выражение (3) в определение матричного элемента рассеяния, получим

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}} &= V^{-1} \int \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_i u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{K})] \mathbf{r} d\mathbf{v} = \\ &= V^{-1} \sum_i \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{R}_i) \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{K})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \times \\ &\quad \times u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] d\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Таким образом, матричный элемент рассеяния можно представить в виде произведения матричного элемента отдельного иона (формфактора) на сумму плоских волн, зависящих от координат ионов, или, другими словами, от структуры металла. Переходя к новой переменной $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$, получим

$$U_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}} = S(\mathbf{K}) U_{\mathbf{K}}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K}) &= N^{-1} \sum_i \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{R}_i), \\ U_{\mathbf{K}} &= (N/V) \int \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{R}) u(\mathbf{R}) d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (5)$$

Задача о рассеянии электронов на определенной структуре совершенно аналогична задаче о рассеянии рентгеновских лучей с той лишь разницей, что используемые в первой задаче формфакторы заменяются атомными. Поэтому в согласии с теорией дифракции в жидкости можно записать структурный фактор рассеяния электронов:

$$a(\mathbf{k}) = N^{-1} \left| \sum_i \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{R}_i) \right|^2 = I_{(\text{эл. ед.})}^{\text{ког}} / N f^2, \quad (6)$$

где $I_{(\text{эл. ед.})}^{\text{ког}}$ — интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей N атомами жидкого металла с атомным фактором рассеяния f . Величина $I_{(\text{эл. ед.})}^{\text{ког}}$, даваемая выражением (1), получается непосредственно из эксперимента.

В первом приближении Займан⁴² принимает, что ионы рассеивают электроны независимо (квазигазовая модель). Тогда длина свободного пробега электрона определяется формулой

$$\frac{1}{l} = \frac{N}{V} 2\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos \theta) F(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (7)$$

где $F(\theta)$ — дифференциальное сечение рассеяния каждым из N ионов на угол θ в объеме V . Квантовая теория столкновений дает для диф-

Ференциального сечения рассеяния в борновском приближении

$$F(\theta) = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} \left| \int \exp(-ikR) u(R) dv \right|^2 = \frac{4\pi^2 m^2}{\hbar^4} \frac{V^2}{N^2} |u_k|^2. \quad (8)$$

В последнем равенстве учтено выражение (5) для матричного элемента отдельного иона.

Очевидно, для учета корреляции рассеяния в жидкости в формулу (8) необходимо ввести полный матричный элемент рассеяния, даваемый выражением (4) с учетом (6). Если затем подставить выражение для сечения рассеяния в (7) и перейти от переменных θ к волновым числам, то в результате получим для длины свободного пробега в жидком металле

$$1/l_{jk} = (3\pi/2\sqrt{2}) (Zm^{1/2}/\hbar E_F^{3/2}) \langle a(k) | u_k |^2 \rangle,$$

где Z — валентность, E_F — энергия Ферми,

$$\langle a(k) | u_k |^2 \rangle = \frac{1}{4k_F^2} \int_0^{2k_F} a(k) |u_k|^2 k^3 dk. \quad (9)$$

Подставляя полученную длину свободного пробега в выражение для удельного электросопротивления ρ и абсолютной термо-э. д. с. α , Займан⁵⁴ получил следующие расчетные формулы:

$$\rho_{jk} = (3\pi/2) (m/\hbar e^2 E_F) (V/N) \langle a(k) | u_k |^2 \rangle, \quad (10)$$

$$\alpha_{jk} = -(\pi^2 k_B^2 T / 3e E_F) \{3 - [2a(2k_F) |u_{2k_F}|^2 / \langle a(k) | u_k |^2 \rangle]\}, \quad (11)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $a(2k_F)$ и u_{2k_F} — значения структурного фактора и формфактора ПП в области удвоенного радиуса Ферми.

Таким образом, в теории Займана удельное сопротивление и термо-э. д. с. жидких металлов полностью определяются формфактором псевдопотенциала и структурным фактором. Для первого из них существуют

весьма достоверные теоретические модели и даже приведены таблицы⁵¹, дающие зависимость $u(k)$ в весьма широкой области k . Структурный же фактор обычно получается из экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов.

Типичный ход зависимостей $|u(k)|^2$ и $a(k)$ приведен на рис. 1. Поскольку радиус Ферми k_F является функцией атомной плотности N/V и валентности Z :

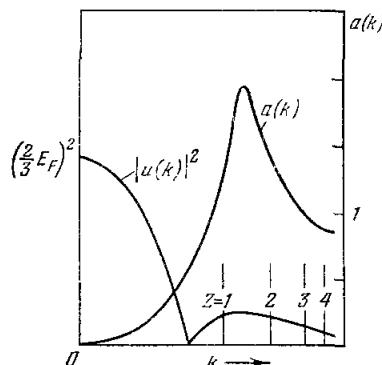
$$k_F = (3\pi^2 ZN/V)^{1/3},$$

верхняя граница интегрирования в (9) смещается в сторону больших k с ростом валентности металла. Последнее обстоятельство отмечено на рисунке вертикальными линиями.

Рис. 1. Структурный фактор жидких металлов и квадрат формфактора псевдопотенциала.

Следует отметить, что определение интенсивности рассеянных под малыми углами рентгеновских лучей и нейтронов сопряжено с большими экспериментальными трудностями; поэтому достоверными считаются данные $a(k)$ для $k \geq k_p/2$ (k_p — значение волнового числа для первого максимума структурного фактора). Для меньших k значения $a(k)$ аппроксимируются к значениям

$$a(0) = kT (N/V) \alpha_T, \quad (12)$$



где α_T — изотермическая сжимаемость. Разумеется, точность аппроксимации в большой мере определяется точностью экспериментальных исследований структуры под малыми углами рассеяния. Поэтому большинство ранних рентгеновских исследований жидкых металлов, в которых мало обращалось внимание на эту область рассеяния, вряд ли могут быть с успехом использованы для расчета кинетических свойств. Особенно

это касается одновалентных металлов, в которых интеграл $\int_0^{2k_F} a(k) k^3 dk$,

а следовательно, и величина рассеивающего фактора $\langle a(k) | u_k |^2 \rangle$, благодаря низкому значению верхней границы интегрирования, в значительно большей мере, чем у поливалентных металлов, определяется областью малых k . Машинная оценка погрешности расчета сопротивления⁵⁵ путем анализа фронта нарастания интеграла (9) показывает, что в случае поливалентных металлов ρ особенно чувствительно к точности определения структурного фактора в области первого максимума кривой $a(k)$. Показано, например, что погрешность определения угла рассеяния рентгеновских лучей в один градус может привести к отклонению до 20% значения сопротивления.

Требования, накладываемые теорией Займана на точность определения $a(k)$, явились стимулирующими в развитии современных нейтронных и рентгенографических исследований жидких металлов. В новых структурных исследованиях^{20, 23, 56-61} не только существенно уменьшена инструментальная погрешность измерения интенсивности, но также уточнены и атомные факторы рассеяния, поправки на поляризацию и некогерентность и некоторые другие детали анализа экспериментальных криевых рассеяния.

Расчет сопротивления по формуле (10) был проведен в работе⁶² для одиннадцати жидкых металлов различной валентности. Для расчета использовались псевдопотенциалы Хейне — Абаренкова⁵⁰ и экспериментальные кривые $a(k)$ различных авторов. Согласие рассчитанных ρ с экспериментальными для большинства металлов удовлетворительно. Как показано в работе⁶³, имеющиеся несоответствия можно отнести за счет несовершенства применявшейся модели ПП (в частности, вследствие пренебрежения спин-орбитальным взаимодействием в тяжелых элементах).

Из формулы (11) следует, что для расчета абсолютной термо-э. д. с. необходима особенно точная информация о поведении u_k и $a(k)$ в области удвоенного фермиевского радиуса. Кендал¹⁶, основываясь на своих прецизионных измерениях термо-э. д. с. жидкых щелочных металлов, провел расчеты α с использованием ПП различных авторов. Общий вывод работы¹⁶ заключается в том, что точность определения u_{2k_F} во всех моделях недостаточна для хорошего согласия расчетных результатов с экспериментальными. В то же время в пределах допускаемой погрешности определения ПП (0,01 ридберга в работе⁵¹) можно привести в согласие экспериментальные и расчетные значения термо-э. д. с. Основываясь на этом, Кьюсэ³¹ считает приемлемым полуэмпирическое определение величины u_{2k_F} из соотношения (11), используя экспериментальные значения α_{jk} и $a(k)$.

В последние годы проводятся попытки⁶⁴⁻⁶⁶ нахождения эффективного потенциала взаимодействия между ионами непосредственно из парной функции радиального распределения, получаемой путем фурье-преобразования экспериментальной интенсивности рассеяния (см. формулу (1)). Имеющиеся в этом направлении результаты пока являются

дискуссионными. Однако несомненно, что прямое экспериментальное определение эффективного потенциала взаимодействия между ионами станет важным методом изучения металлов. Таким образом, точное значение $a(k)$ жидкых металлов необходимо и в теории кинетических свойств, и в общей теории жидкого состояния. С сожалением следует отметить, что даже в работах последнего периода полученные структурные факторы часто существенно различаются, особенно в области $2k_F$, а также в области аппроксимации к малым k . Необходимость табулирования зависимости $a(k)$ в области от 0 до $2k_F$ является одним из основных требований, определяющих дальнейшее усовершенствование теории кинетических явлений в жидких металлах.

Помимо экспериментальных работ по уточнению кривых $a(k)$, ведутся также работы по их теоретическому моделированию. В ряду подобных работ целесообразно остановиться на исследовании Ашкрофта⁶⁷, который опровергал свою модель для расчета удельного сопротивления по формуле (10).

Ашкрофт, основываясь на модели жестких сфер, из уравнений Перкуса — Йевика⁶⁸ рассчитал зависимости $a(k)$ для 23 металлов. Критерием правильности выбора диаметров жестких сфер и плотности их упаковки явилось сравнение рассчитанных кривых с экспериментальными Гингрича и Хитона⁵⁶ для щелочных металлов и Фурукавы⁵⁷ для многих других. Сравнение с экспериментом показывает, что соответствие не всегда имеет место, но всегда его можно получить, варьируя плотность упаковки в пределах 0,4—0,5. При этом следует обратить внимание на следующие обстоятельства: для одновалентных металлов расчетные результаты в области малых k оказываются более точными, чем полученные экстраполяцией из эксперимента; для поливалентных металлов это не имеет места, но для них это и несущественно, поскольку малоугловая область рассеяния в этом случае дает малый вклад при расчете кинетических свойств. Теоретические кривые благодаря принятой в модели жестких сфер упрощенной схеме ионного взаимодействия отклоняются от экспериментальных; такое отклонение становится существенным выше границы $2k_F$ даже у металлов с высокой электронной плотностью.

Хорошее соответствие модели жестких сфер с экспериментом в области от 0 до $2k_F$ позволило Ашкрофту построить кривые $a(k)$ для жидкых Be, Mg, Ca, Ba, Si и As, для которых отсутствуют дифракционные эксперименты. Теоретические кривые $a(k)$, построенные в предположении постоянной плотности упаковки жестких сфер (0,45), использовались для расчета сопротивления по формуле Займана с применением псевдопотенциалов Хейне — Абаренкова⁵⁰ и Анималу — Хейне⁵¹, и для щелочных металлов — псевдопотенциала Коэна⁴⁹. Сравнение с экспериментом показывает, что в большинстве случаев расхождения между $\rho_{\text{эксп}}$ и $\rho_{\text{расч}}$ не превышают 20% при выборе соответствующей модели псевдопотенциала. Несомненным подтверждением применимости модели жестких сфер является также теоретическое построение зависимости $\rho(T)$, довольно точно совпадающей с экспериментальной. Возможность построения зависимости $a(k) = f(T)$ основана на изменении плотности упаковки сфер с температурой, которую можно определить из температурной зависимости изотермической сжимаемости.

Опыт Ашкрофта показывает возможность создания унифицированного метода определения структурного фактора и потому получил широкое распространение в последние годы. В этом отношении выводы⁶⁹ о лучшей применимости экспериментальных кривых $a(k)$ следует рассматривать как необходимость усовершенствования теоретических моделей строения жидких металлов.

Одно из важных достоинств теории Займана заключается в возможности расчета температурной зависимости кинетических свойств. Очевидно из (10), что ответственным за температурную зависимость сопротивления является интеграл рассеяния (9). Поскольку же псевдопотенциал очень мало изменяется с температурой, то $\rho(T) \sim a(k)$. Тот факт, что ρ определяется температурной зависимостью структурного фактора, объясняет особенности зависимости $\rho(T)$ жидкого металла различных групп периодической системы. Известно, что нагревание жидкого металла сопровождается понижением и расширением первого максимума кривой $a(k)$ (рис. 2). В области малых k величина $a(k)$ определяется только макроскопическими колебаниями плотности и линейно растет с температурой (12). В соответствии с этим сопротивление одновалентных металлов, для которых верхняя граница интегрирования в (9) лежит значительно ниже первого максимума (см. рис. 1), почти линейно растет при нагревании, причем $\partial\rho/\partial T$ почти не уменьшается после плавления. У двухвалентных металлов граница $2k_F$ едва захватывает первый максимум $a(k)$.

В этом случае $\int_0^{2k_F} a(k) k^3 dk$ оста-

ется почти неизменным либо даже уменьшается с температурой; соответственно $\partial\rho/\partial T \approx 0$ или даже отрицательно у Mg, Zn, Cd. У трех и более валентных жидких металлов интеграл рассеяния растет с температурой; $\partial\rho/\partial T$ для них положительно, хотя и меньше, чем у одновалентных, и уменьшается при плавлении.

Количественные расчеты $\rho(T)$ сопряжены с большими экспериментальными трудностями в определении температурной зависимости структурного фактора. Однако имеющиеся исследования^{16, 58, 62, 67} и др. показывают во многих случаях удовлетворительную воспроизводимость $\rho(T)$, а также и $\alpha(T)$. В последние годы много внимания уделяется исследованию жидкой ртути, электронные свойства которой аномальны. Сопротивление ртути, рассчитанное по (10) с применением обычных моделей псевдопотенциалов, равно $\sim \rho_{\text{эксп}}/3$, термо-э. д. с. ртути также аномально велика. Термо-э. д. с. и сопротивление быстро падают с увеличением давления⁷⁰. Для качественного понимания слишком больших значений ρ ртути Мотт⁷¹ предполагал возможность минимума в функции плотности электронных состояний в области энергии Ферми. Однако в дальнейшем Мотт⁶, основываясь на экспериментальных низкотемпературных исследованиях эффекта де Гааза — ван Альфена⁷², а также оптического поглощения⁷³, ставит под сомнение существование аномалии в плотности состояний в жидкой ртути и обращает внимание на сложную ее атомарную структуру. Недавно Эвансом и др.⁷⁴ было высказано предположение, что аномальные свойства электронного переноса ртути являются результатом

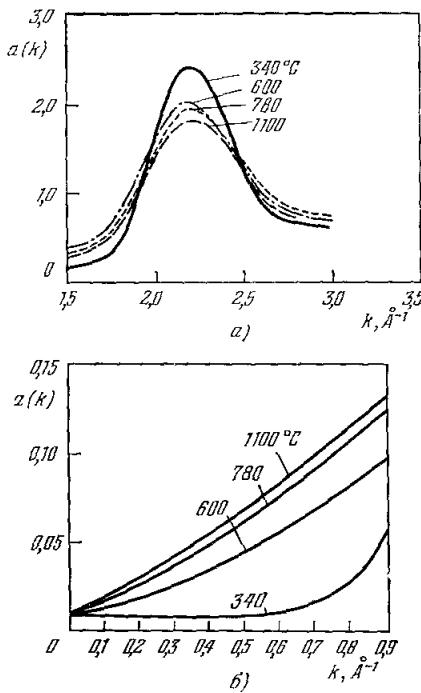


Рис. 2. Температурная зависимость структурного фактора для жидкого свинца⁵⁹.
а) $a(k)$ при больших k ; б) аппроксимация к малым k .

энергетической зависимости и необычной формы потенциала рассеяния. Структурные исследования^{75, 76} показывают значительную асимметрию первого максимума кривой $a(k)$, а также аномально большое по сравнению с нормальными металлами отношение волновых чисел второго и первого максимумов. В работе⁷⁶ показано, что модель жестких сфер непригодна для воспроизведения экспериментальной функции $a(k)$. В то же время выводы⁷⁷ об одновременном существовании двух структур ближнего порядка (α -Нг и β -Нг) нельзя признать правомерными, поскольку вариация в температуре не влияет на экспериментальную кривую структурного фактора. По-видимому, электронная структура жидкой ртути, принятая в работе⁷⁴, правильна, так как использование введенного там псевдопотенциала совместно с экспериментальной кривой $a(k)$ позволило рассчитать по (10) ρ , согласующееся с экспериментом при различных температурах⁷⁶.

Особую проблему в анализе электропроводности в жидкой фазе представляют бинарные системы. Рассеяние в сложном расплаве можно рассчитать, учитывая все возможные функции структурной корреляции. Для бинарного расплава любой тип ближней упорядоченности может быть записан введением трех интерференционных функций: $a_{AA}(k)$, $a_{AB}(k)$, $a_{BB}(k)$. Исходя из этого, Фабер и Займан⁴⁴ получили выражение для удельного сопротивления бинарного расплава

$$\rho_p = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{e^2 \hbar E_F} \frac{V}{N} \int_0^{2k_F} |u(\mathbf{k})|^2 \mathbf{k}^3 d\mathbf{k},$$

где рассеивающий потенциал $|u(\mathbf{k})|$, в отличие от простых расплавов имеет более сложный вид:

$$|u(\mathbf{k})|^2 = C_A C_B |u_A(\mathbf{k}) - u_B(\mathbf{k})|^2 + C_A^2 |u_A(\mathbf{k})|^2 a_{AA}(\mathbf{k}) + C_B^2 |u_B(\mathbf{k})|^2 a_{BB}(\mathbf{k}) + 2C_A C_B |u_A(\mathbf{k})| |u_B(\mathbf{k})| a_{AB}(\mathbf{k});$$

здесь C_A , C_B — атомные концентрации компонентов, $u_A(\mathbf{k})$, $u_B(\mathbf{k})$ — формфакторы псевдопотенциалов атомов A и B .

Общий структурный фактор бинарного расплава всегда может быть представлен выражением

$$a(k) = \frac{C_A^2 f_A^2}{\langle f \rangle^2} a_{AA}(k) + \frac{C_B^2 f_B^2}{\langle f \rangle^2} a_{BB}(k) + \frac{2C_A C_B f_A f_B}{\langle f \rangle^2} a_{AB}(k), \quad (13)$$

где f_A и f_B — атомные факторы рассеяния компонентов, $\langle f \rangle$ — усредненный атомный фактор расплава,

$$\langle f \rangle = C_A f_A + C_B f_B.$$

Для определения трех частичных интерференционных функций в принципе необходимо проведение трех независимых дифракционных экспериментов^{78, 79}. Например, один из них должен осуществляться при помощи рентгеновских лучей, а два других — при помощи нейтронов различных энергий либо при помощи нейтронов и электронов. Тогда получаем три различных отношения атомных факторов рассеяния компонентов. Из трех экспериментальных $a(k)$, решая три уравнения (13), можно получить частичные структурные факторы $a_{AA}(k)$, $a_{BB}(k)$, $a_{AB}(k)$.

Другой способ получения частичных структурных факторов, применяющийся Эндерби с сотрудниками^{104, 105}, заключается в использовании трех изотопов одного из элементов. В этом случае исследование трех образцов одной концентрации, но содержащих различные изотопы, также дает возможность рассчитать частичные структурные факторы, но уже при использовании одного излучения.

Поскольку подобные дифракционные эксперименты очень трудоемки и сложны в интерпретации, их количество на настоящем этапе ограничено. Не имея вовсе результатов таких экспериментов при построении теории, Фабер и Займан⁴⁴ принимают некоторую гипотетическую, упрощенную модель расплава. В рассматриваемой «модели замещения» предполагается, что ион растворителя может быть заменен ионом растворяющего металла без какого-либо изменения во взаимном расположении ионов, причем тенденция к образованию однородных «кластеров» отсутствует. Очевидно, такая модель возможна при двух условиях:

- а) компоненты характеризуются близкими атомными объемами;
- б) интерференционные функции компонентов одинаковы.

Такая модель позволяет прийти к следующему выражению для удельного сопротивления сплава:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad (14)$$

где

$$\rho_1 = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{e^2 \hbar E_F} \frac{V}{N} \int_0^{2k_F} [C_A a(\mathbf{k}) u_A^2(\mathbf{k}) + C_B a(\mathbf{k}) u_B^2(\mathbf{k})] k^3 d\mathbf{k}, \quad (15)$$

$$\rho_2 = \frac{3\pi}{2} \frac{m}{e^2 \hbar E_F} \frac{V}{N} \int_0^{2k_F} C_A C_B [1 - a(\mathbf{k})] [u_B(\mathbf{k}) - u_A(\mathbf{k})]^2 k^3 d\mathbf{k}. \quad (16)$$

Легко видеть, что выполнимость правила Нордгейма (приблизительная пропорциональность удельного сопротивления сплава по изотерме произведению $C_A C_B$) определяется частью ρ_2 . В то же время ρ_1 изменяется приблизительно линейно между ρ_A и ρ_B . Таким образом, знак и величина отклонения от линейности зависимости определяются соотношением между величинами ρ_1 (с) и ρ_2 (с) для определенной системы (с — концентрация). Из формул (15) и (16) следует, что степень прогиба в концентрационной зависимости сопротивления по изотерме задается главным образом отклонением от единицы суммарного структурного фактора $\langle a(k) \rangle$.

Фабер и Займан⁴⁴ произвели также попытку расширить область применения модели замещения на разбавленные растворы компонентов с отличающимися атомными объемами. Малые концентрации примеси незначительно нарушают структуру матрицы, и тогда дилатационные эффекты можно учесть введением эффективного псевдопотенциала примеси. Такое усовершенствование модели дает возможность качественно объяснить наблюдавшееся в работе⁸⁰ выполнение правила Нордгейма для разбавленных растворов щелочных металлов. В случае поливалентных металлов малые примеси незначительно изменяют удельное сопротивление матрицы^{81, 82}: в этом случае ρ_2 всегда незначительно (при малых k стремится к нулю $u_A(k) - u_B(k)$, а при больших k мало отклоняется от нуля множитель $1 - a(k)$).

Ашкрофт и Лэнгрес^{83, 84}, используя решение Лебовица⁸⁵ уравнения Перкусса — Йевика⁸⁶ для смеси двух сортов жестких сфер, получили выражение для частичных структурных факторов в бинарном расплаве. Принимая затем отношение жесткосферических диаметров двух сортов атомов равным единице ($\sigma/\sigma_2 = \alpha = 1$), авторы⁸⁴ приходят к единому структурному фактору, описывающему систему, а значит, к возможности применения модели замещения. В соответствии с приближением жестких сфер в работах^{83, 84} разработана упрощенная модель псевдопотенциала, в которой определяющим принят некоторый эффективный радиус $R_{\text{эфф}}$, вне которого электрон-ионное взаимодействие подобно кулоновскому, а внутри потенциал, соответствующий квазиплосковолновому приближению, практически равен нулю. Исследование принятой модели псев-

допотенциала показало, что $R_{\text{эфф}}$ мало отличается от обычного ионного радиуса для многих поливалентных металлов и может быть рассчитан из формфакторов псевдопотенциалов компонентов. Модифицированная модель замещения оказалась хорошо применимой для расчета концентрационной зависимости удельного сопротивления большинства исследованных систем ^{84, 86}. При этом усредненный диаметр жестких сфер σ_A и усредненная плотность их упаковки η_{AB} получались линейной интерполяцией соответствующих параметров чистых компонентов. В других случаях достаточным для соответствия рассчитанных значений удельного сопротивления экспериментальным является соответствующее отклонение от единицы параметра $\alpha = \sigma_1/\sigma_2$ (в частности, для сплавов щелочных металлов $\alpha \approx 0,8-0,9$). Модель замещения оказывается приемлемой также для расчета удельного электросопротивления тройных металлических расплавов ^{87, 88}.

Как известно, особое положение в ряду расплавов бинарных систем занимают амальгамы ртути. В противоположность поведению большинства жидких систем, добавление металлов (кроме щелочных) к жидкой ртути дает резкое уменьшение ρ . «Странной» оказывается и концентрационная зависимость термо-э. д. с., в частности в расплавах системы In — Hg наблюдается максимум термо-э. д. с. при небольших количествах примеси In (~ 3 ат. %) с последующим резким ее уменьшением ⁸⁹. В соответствии с необычным поведением концентрационной зависимости удельного сопротивления и термо-э. д. с. теория замещения оказалась неприменимой к амальгамам ртути ⁹⁰. В то же время из дифракционных экспериментов следует, что строение расплавов Hg — In и Hg — Tl описывается единым структурным фактором ⁹⁰⁻⁹². В работах ⁹⁰⁻⁹² показано, что такого разногласия можно избежать путем введения моттовского фактора g ⁷¹, определяющего минимум плотности состояний на уровне Ферми. Одновременно, однако, высказывается вполне обоснованное предположение о том, что псевдопотенциалы вряд ли являются инвариантными относительно электронной плотности в амальгамах. Новейшие исследования ⁹³ не подтвердили наличия минимума плотности состояний на уровне Ферми для расплавов Hg — In. Ашкрофт и Лэнгрес ⁸³ показали, что на основании модифицированной теории замещения с использованием «объемнозависимого» псевдопотенциала можно получить близкую к экспериментальной зависимость $\rho(c)$ для расплавов Hg — Zn, Hg — In, Hg — Bi, Hg — Pb при мало отличающемся от единицы отношении диаметров жестких сфер. По-видимому, еще более строгое соответствие можно получить, учитывая энергетическую зависимость псевдопотенциала для ртути ⁷⁴.

Анализируя многочисленные экспериментальные исследования электрических свойств, бинарные металлические расплавы целесообразно разделить на четыре основных класса ⁹⁴:

1. Сплавы металлов III группы с металлами более высоких групп периодической системы. Наблюдается близкая к линейной зависимость удельного сопротивления от концентрации. Эти расплавы могут быть описаны простой моделью замещения с преобладанием части ρ_1 в (14). Для этого класса расплавов k_ρ всегда меньше $2k_F$.

2. Жидкие смеси благородных или щелочных металлов. Для этих расплавов хорошо применимо правило Нордгейма: изотермы представляются выпуклыми кривыми. При применимости модели замещения часть ρ_2 в (14) положительна и велика по абсолютной величине. Для этого класса k_ρ всегда меньше $2k_F$.

3. Амальгамы ртути. Об аномальной зависимости $\rho(c)$ расплавов этого класса говорилось выше. Необходимо глубокое исследование ртути с целью изучения механизма рассеяния в расплавах на ее основе.

4. Сплавы Au, Ag, Cu с поливалентными металлами. Для этих расплавов наблюдается максимум на изотермах удельного сопротивления, а также отрицательный $\partial\rho/\partial T$ в области этого максимума. В области существования максимума наблюдается совпадение значений k_p и $2k_F$. Предполагается в этих расплавах наличие граничных зонных эффектов при сближении границ поверхности Ферми и первой зоны Бриллюэна. Механизм этих эффектов подлежит дальнейшему изучению.

Актуальным в настоящее время является также исследование расплавов на основе переходных металлов с целью выяснения роли d -электронов в проводимости соответствующих жидкостей.

II. ЖИДКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Картина механизма электронной проводимости в жидких проводниках будет неполной, если ограничиться рассмотрением только металлических жидкостей. Не менее важным для понимания явления в целом представляется изучение второй крайней группы материалов, обладающих сугубо полупроводниковыми или даже в ряде случаев диэлектрическими свойствами. К этой группе относятся расплавы полупроводников с существенной долей ионной составляющей в силах химической связи или же молекулярно-ковалентных кристаллов со слабым межмолекулярным сцеплением. Эти жидкие полупроводники обладают специфической гаммой свойств, обусловленной особенностями энергетического спектра и электронного транспорта в неупорядоченных атомных структурах. Заметим, что в реальной ситуации проявляются и все промежуточные случаи, т. е. имеют место объекты, которые составляют некоторую среднюю группу между жидкими металлами и жидкими полупроводниками. При рассмотрении трансформации механизма проводимости в этом ряду металл — диэлектрик возникает ряд принципиальных вопросов: какова роль колективного эффекта электрон-электронного взаимодействия в смене диэлектрических свойств на металлические, каким образом структурный беспорядок видоизменяет спектр электронных состояний или при каких условиях образуется щель в электронном спектре при разупорядочении в системе, каков характер электронных состояний — сохраняется ли зонный механизм движения или электронные состояния становятся локализованными и движение носителей тока происходит прыжками?

Цель настоящей главы, однако, не в том, чтобы ответить на эти вопросы. По-видимому, на данном этапе исследований в этой области попытка сделать это была бы преждевременной. Представляется целесообразным лишь суммировать экспериментальный материал и изложить те качественные модели, на основе которых обсуждение механизма электронных процессов ведется сейчас.

1. Экспериментальные исследования расплавов полупроводников. Работа Иоффе и Регеля⁹⁵ была основополагающей в изучении электронной проводимости расплавов полупроводников. Из представленных в этой работе данных, главным образом по электропроводности, следовало, что при плавлении некоторые полупроводники теряют свои полупроводниковые свойства, тогда как другие сохраняют типичную для полупроводников величину и температурную зависимость электропроводности. Иоффе и Регелем было высказано предположение, что сохранение или потеря полупроводниковых свойств обусловлены сохранением или деструкцией ближнего порядка в атомной структуре. В последующих многочисленных исследованиях эта идея Иоффе и Регеля интенсивно дискутировалась, был получен ряд экспериментальных доказательств ее справедливости и предложены

возможные уточнения. Рассмотрим изменение свойств расплавов по мере перехода от металлоподобного поведения к полупроводниковому.

К полупроводникам, которые теряют свои полупроводниковые свойства при плавлении, относятся Ge, Si, InSb и другие $A^{III}B^V$. Электропроводность жидкого Ge, например, и других A^{IV} , $A^{III}B^V$ достигает величин, характерных для жидких металлов ($\sigma > 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), и имеет отрицательный температурный коэффициент. Коэффициент Холла R с высокой точностью соответствует предсказываемому моделью свободных электронов значению R_0 . Термо-э. д. с. и теплопроводность в жидкой фазе также принимают значения, свойственные металлам^{18, 95, 98, 112}.

Какова причина перехода в металлическое состояние полупроводников типа Ge? Является ли это результатом потери дальнего порядка при плавлении или имеет место качественное изменение системы межатомных связей, которое и приводит к радикальной перестройке энергетического спектра? Рентгенографические исследования радиальной функции распределения, выполненные для жидкого Ge, показывают изменение координационного числа при плавлении от 4 до 8⁹⁶. Это означает, что жесткая система ковалентных связей кристаллического Ge нарушается при плавлении, ближний порядок меняется и зазор при этом захлопывается. Этот результат делает жидкий Ge мало подходящим объектом для изучения вопроса о влиянии разупорядочения на электронный спектр. Как отмечает Губанов³⁸, жидкий германий следует сопоставлять не с полупроводниковым кристаллическим Ge, а с неким гипотетическим кристаллом, имеющим координационное число 8, который по ряду соображений (см. ³⁸, стр. 381) должен быть металлом.

Выводы для германия, по-видимому, справедливы и для других A^{IV} и $A^{III}B^V$.

Обратимся к следующей характерной группе расплавов полупроводников, которую в ряду жидкие металлы — жидкие полупроводники можно поставить вслед за группой Ge. Это — расплавы теллуридов, металлов, главным образом IV и V групп, например Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , $SnTe$, $GeTe$, $PbTe$. В эту группу также входит элементарный полупроводник Te. Все перечисленные полупроводники (в твердой фазе) являются кристаллами со смешанным типом химической связи: это либо молекулярно-ковалентные соединения со сложной слоистой структурой, например Bi_2Te_3 , или цепочечной структурой, например Te, либо ионно-ковалентные, такие, как $PbTe$ и др. Принимая во внимание кристаллохимические особенности полупроводников рассматриваемой группы, a priori можно предполагать, что плавление этих материалов не приведет к полной диссоциации системы межатомных связей, так как деформация структуры при плавлении будет воспринята более слабыми — молекулярными или ионными связями. Таким образом, есть основания надеяться по крайней мере на частичное сохранение ближнего порядка в этих сложных структурах. Действительно, структурные исследования⁹⁷ Te, выполненные в жидким состоянии, показывают сохранение цепочечной структуры. Однако какие-либо данные для других расплавов на данном этапе отсутствуют.

Измерения электрических свойств показывают, что, в отличие от жидких A^{IV} и $A^{III}B^V$, электропроводность расплавов рассматриваемой группы имеет положительный температурный коэффициент и ее абсолютная величина порядка $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. на 1—2 порядка меньше электропроводности жидких металлов^{95, 98}. Положительный температурный коэффициент электропроводности является специфическим свойством полупроводников, и на первом этапе исследования наблюдение его в жид-

кой фазе послужило основанием классифицировать расплавы типа Bi_2Te_3 (удобно определить группу по ее наиболее типичному представителю) как жидкые полупроводники⁹⁵. Исследования эффекта Холла, однако, ведут к альтернативному выводу. Холловские данные для рассматриваемой группы жидкостей сведены в табл. III. Как можно видеть из таблицы, константа Холла изученных расплавов группы отрицательна

Таблица III

Вещество	$R, 10^{-5} \text{ см}^3/\text{к}^*$	$R_0, 10^{-5} \text{ см}^3/\text{к}^{**}$	R/R_0	Литература
Ge	—3,6	—3,4	1,06	99
InSb	—6,9	—4,8	1,4	18, 103
Te	—11,4	—3,8	3,0	102, 99
Bi_2Te_3	—8,7	—3,9	2,2	102
Sb_2Te_3	—14	—3,6	3,9	102, 99
SnTe	—12	—4,4		102, 101
PbTe	—10	—4,7	2,4	101
GeTe	—14	—3,8		101
CdSb	—8,3	—5,5	1,5	100
ZnSb	—5,3	—4,5	1,2	100
CuTe	—16	—4	4	102
AgTe	—100	~—5	~ 20	102
Tl_2Te	—160	—	—	102, 131
In_2Te_3	—200	—	—	103
CuSbSe_2	—7,0·10 ^{—2} ***	—	—	125
GeSe	—3,6·10 ^{—2}	—	—	190
Sb_2Se_3	—1,5·10 ^{—3}	—	—	125, 191
$\text{Sb}_{36}\text{Se}_{54}\text{Te}_{10}$	—1,3·10 ^{—1}	—	—	125, 191
$\text{Sb}_{36}\text{Se}_{54}\text{Sb}_{10}$	—1,1·10 ^{—2}	—	—	125, 191
$\text{Sb}_{36}\text{Se}_{54}\text{In}_{10}$	—4,8·10 ^{—2}	—	—	125, 191
InSe	—10 ^{—4}	—	—	130

*) Значения R приведены для температур в непосредственной близости к точке плавления (в интервале 20—100 °C).

**) R_0 — значения МСЭ, вычисленные в предположении полной ионизации электронов валентной оболочки.

***) Начиная с этого вещества ниже значения R приведены в $\text{см}^3/\text{к}$.

и по абсолютному значению близка к значению, предсказываемому МСЭ. Некоторое отличие по отношению к результатам, например для Ge, состоит лишь в большем отклонении экспериментальной константы от теоретической, достигающем 3—4 раз. В первом приближении, однако, соответствие с теорией свободных электронов можно считать удовлетворительным, и это, кажется, указывает, что модель металла должна быть принята для данной группы расплавов^{100, 102}. Если эти расплавы металлы, то как объяснить положительный температурный коэффициент электропроводности? Эндерби с сотрудниками^{100, 102} высказал предположение, что интерпретация возможна на основе теории Займана^{42, 43, 44}, если допустить особую вариацию структурного фактора, определяющего интенсивность рассеяния электронов. Реальность такого варианта интерпретации была продемонстрирована Эндерби с сотрудниками^{104, 105} на примере параллельного изучения структурных характеристик и электрических свойств металлических сплавов системы Cu — Sn, некоторые составы которой также обнаруживают положительный температурный коэффициент электропроводности.

Является ли металлическая модель Эндерби единственным возможным описанием экспериментальных соотношений? В работе¹⁰¹ в качестве альтернативы обсуждалась модель собственного скомпенсированного полупроводника. Действительно, может быть, малая константа Холла — результат компенсации вкладов в холловское напряжение носителей разных знаков? Главным доводом против модели собственного полупроводника были, однако, трудности в объяснении одинаково хорошей компенсации для большой группы материалов и при том до значений, близких к МСЭ. Несмотря на некоторую «натянутость» модели собственного скомпенсированного полупроводника, потребовались дополнительные эксперименты для однозначного решения вопроса. По-видимому, наиболее убедительными следует считать опыты по измерению теплопроводности.

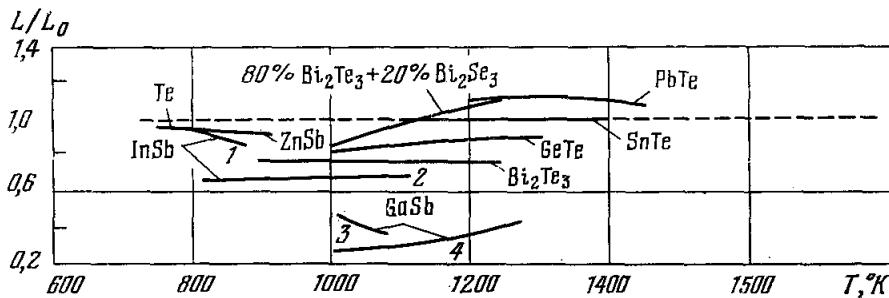


Рис. 3. Отношение экспериментального числа Лоренца L к теоретическому для вырожденного электронного газа L_0 для ряда расплавов полупроводников (по¹¹²).
1, 2, 3, 4 — данные различных авторов.

Для жидкостей с высоким значением электропроводности ($\sigma \geq 10^3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) экспериментально наблюдаемое значение теплопроводности может быть с хорошим приближением отнесено к теплопроводности электронного газа^{106, 108, 112}. Если принять модель собственного скомпенсированного полупроводника, то в опытах по измерению теплопроводности следовало бы ожидать значительного завышения экспериментального значения теплопроводности по отношению к $L_0 \sigma T$, где L_0 — число Лоренца для вырожденного электронного газа, вследствие дополнительного вклада от переноса энергии ионизации электронно-дырочными парами или биполярного переноса. В целом ряде экспериментальных работ по Te^{106, 107}, Bi₂Te₃¹⁰⁸, A^{IV}B^{VI}^{109, 110, 111} было, однако, показано, что биполярный перенос тепла отсутствует в жидкой фазе. На рис. 3 суммированы данные для числа Лоренца L расплавов рассматриваемых полупроводников, и можно видеть весьма удовлетворительное соответствие экспериментального и теоретического значений для вырожденного электронного газа.

Таким образом, измерения теплопроводности не подтверждают модель собственного полупроводника, и, следовательно, в качестве основы для обсуждения остается принять теорию почти свободных электронов. Однако в какой мере жидкие металлы типа Bi₂Te₃ являются «хорошими» металлами? Насколько прав Эндерби в объяснении положительного температурного коэффициента электропроводности только на основе температурной вариации рассеяния электронов? Бушем и Гюнтеродтом¹⁸ на основе совместного исследования коэффициента Холла, электропроводности и структурных параметров бинарных металлических систем, в том числе и таких, как Bi — Te, а также Te, была подмечена одна интересная закономерность: положительный температурный коэффициент электро-

проводности проявляется именно тогда, когда диаметр поверхности Ферми в k -пространстве, вычисленный из данных по эффекту Холла, $2k_F = (3\pi^2/eR)^{1/3}$, равен волновому вектору k_p , соответствующему первому максимуму структурного фактора $a(k)$ ⁴). Для качественного анализа волновой вектор k_p можно отождествить с вектором обратной решетки кристалла. Следовательно, k_p определяет размеры первой зоны Бриллюэна, если пользоваться терминологией твердого тела. Из зонной теории известно, что роль разрывов или щелей в энергетическом спектре электронов особенно существенна тогда, когда размеры сферы Ферми становятся сравнимыми с размером первой зоны Бриллюэна. Другими словами, в этом случае «зонные эффекты» управляют движением электронов. Можно предполагать, что расплавы типа Bi_2Te_3 , для которого, в частности, $2k_F = k_p$, показывают некоторые аномальные для «хороших» металлов свойства именно благодаря проявлению таких «зонных эффектов». Мотт⁶ для описания особенностей зонного типа в спектре металлоподобных жидкостей ввел представление о квазизазоре или минимуме в функции плотности электронных состояний от энергии.

Проявления «зонных эффектов» в жидкостях рассматриваемой группы, по-видимому, можно также ожидать, если учесть высказанные ранее соображения относительно особенностей кристаллохимической структуры рассматриваемой группы веществ. Характерный для этих веществ смешанный тип связи обуславливает возможность сохранения в жидкой фазе структурных элементов ближнего порядка, свойственного кристаллическому полупроводнику**). Принимая во внимание концепцию Иоффе и Регеля о сохранении зонной схемы при сохранении ближнего порядка, наличие некоторых аномальных для металла свойств при частичном упорядочении полупроводникового типа не кажется столь уж неожиданным. Температурный коэффициент электропроводности в рамках такого рассмотрения элементарно объясняется как результат диссоциации с повышением температуры остатков твердотельной структуры и высвобождения электронов, удерживаемых в силах межатомной ковалентной связи в молекулярных комплексах⁹⁵. В рамках модели Мотта эта картина будет соответствовать «замытию» квазизазора с температурой.

Если принять изложенную точку зрения, то остается неясным вопрос: как могут существовать молекулярного типа комплексы, «плавающие» в газе свободных электронов? Не должны ли коллективные эффекты электронного экранирования привести к полной диссоциации ковалентных связей (как в жидком германии) и высвобождению всех валентных электронов? Другими словами, какие силы препятствуют осуществлению перехода Мотта? Возможно, ответ следует искать в динамических свойствах жидкости: неупорядоченности и флуктуационной неустойчивости структуры, обуславливающей «виртуальный» характер молекулярных комплексов.

Итак, рассмотренные выше расплавы германия и его аналогов являются существенно металлическими, расплавы типа Bi_2Te_3 уже проявляют аномальные для металла, но подобные полупроводниковым свойства.

⁴) $a(k)$ — фурье-трансформация функции радиального распределения (см. подробнее гл. I).

⁵⁵) Уместно напомнить, что в рассматриваемых жидкостях константа Холла $R \approx (3 - 4) R_0$, и это завышение может быть обусловлено частичным связыванием электронов в комплексах молекулярного типа. Истинная картина представляется примерно такой: в жидком металле «плавают» молекулярные комплексы или кластеры. Эффект Холла в такой сложной структуре будет определяться исключительно металлической фазой, и константа Холла является истинной мерой концентрации свободных электронов.

Какие же материалы будут полупроводниками в жидким состоянии? Где граница, определяющая переход от металлического состояния к сугубо полупроводниковому? Если следовать кристаллохимическим соображениям и опираться на концепцию Иоффе и Регеля об определяющей роли ближнего порядка в формировании структуры энергетического спектра, то жидкие полупроводники следует искать среди расплавов материалов с существенным вкладом ионной составляющей в силы межатомной связи или веществ с молекулярной решеткой со слабым межмолекулярным взаимодействием. Примером первых могут быть некоторые теллуриды, селениды, сульфиды и окислы металлов, например такие, как GeSe , In_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Tl_2S , Sb_2S_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 ; типичным представителем вторых является Se . Электропроводность расплавов полупроводников этой группы не превышает $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. на 2–3 порядка меньше электропроводности жидких металлов. Если допустить для этих расплавов, что все валентные электроны участвуют в проводимости, то это приведет к недопустимо малым величинам подвижности, по самым завышенным оценкам порядка $10^{-3} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. С другой стороны, еще Регелем¹¹³ было показано, что многие вещества этой группы, например Tl_2S , Bi_2O_3 , Sb_2S_3 и Cu_2Te , плавятся без какого-либо заметного изменения как абсолютной величины электропроводности, так и ее температурной зависимости. Существенно заметить, что электропроводность этих расплавов всегда растет с ростом температуры и эта зависимость в большинстве случаев является экспоненциальной, т. е. такой же, как и в случае собственных полупроводников. Очевидно, что такое поведение электропроводности не могло бы иметь место, если бы при плавлении совершилась кардинальная перестройка энергетического спектра с потерей полупроводниковой зонной схемы. Следовательно, остается полагать, что перечисленные материалы являются полупроводниками в жидком состоянии.

В чем же специфика этих жидких полупроводников? Ответ на этот вопрос могут дать лишь параллельные исследования совокупности кинетических коэффициентов на каком-либо объекте. В последние годы наиболее всесторонне были исследованы Tl_2Te и Sb_2Se_3 . Электропроводность первого из них вблизи температуры плавления $\approx 70 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ¹¹⁴, тогда как второго $\approx 2 \text{ ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ ¹¹⁵. Для этих жидких полупроводников изучены электропроводность, коэффициент Холла, термо-э. д. с. и теплопроводность. Существенно также то, что, кроме изучения стехиометрических составов, много внимания было уделено исследованиям тех изменений в электрических свойствах, которые могут быть вызваны отклонением состава вещества от стехиометрического, и роли легирующей добавки третьего элемента.

Кроме исследования Tl_2Te и Sb_2Se_3 , было выполнено множество работ по другим полупроводниковым жидкостям. Эти работы, как правило, специализированы на измерении одного или двух кинетических коэффициентов, и полученных данных не всегда достаточно для каких-либо общих заключений. Наиболее интересные из них посвящены: InSe ^{116, 117}, In_2Te_3 , Ga_2Te_3 ^{118, 103}, халькогенидным стеклам As_2Se_3 — As_2Te_3 — Tl_2Te в жидкой фазе¹¹⁹, сплавам Te — Se ¹²⁰. Результаты многих исследований суммированы в работах^{98, 6, 121, 122, 33}.

Вернемся к результатам для Tl_2Te и Sb_2Se_3 . По-видимому, наиболее примечательным фактом, обнаруженным в этих расплавах, следует считать инверсию типа проводимости (по знаку термо-э. д. с.) при отклонении состава вещества от стехиометрического. Необходимо, однако, заметить, что это явление не носит общего характера для полупроводниковых жидкостей. Например, известно, что аналогичное поведение термо-э. д. с. показывают Tl_2Se , Tl_2S ¹⁹², Sb_2S_3 ¹²⁴, но оно не наблюдается, например, в In_2Te_3 ¹⁰³ или InSe ¹⁹³ и многих других. Итак, изотермы электропровод-

ности и термо-э. д. с. для системы Tl — Te вблизи стехиометрического состава Tl_2Te и Sb_2Se_3 , допированного сурьмой и теллуром, представлены на рис. 4 и 5. В случае Sb_2Se_3 Se заменяется Te . Данные приведены по работам ^{125,115} соответственно. Если обратиться только к самой форме зависимости электропроводности и термо-э. д. с. и отвлечься от относительно больших абсолютных значений вводимых избыточных компонентов,

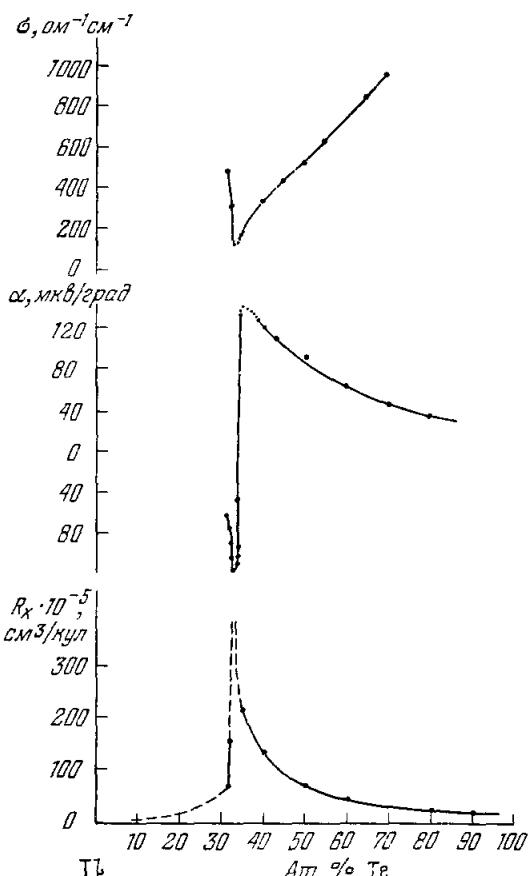


Рис. 4. Изотермы ($T = 750^\circ C$) электропроводности, термо-э. д. с. ¹²⁷ и коэффициента Холла ¹⁰² в системе Tl — Te вблизи Tl_2Te (отложена величина $-R_H \cdot 10^{-5}$).

то приведенные кривые удивительно подобны тем, которые наблюдаются для кристаллических полупроводников, склонных к самолегированию (т. е. допирование которых может быть осуществлено нарушением стехиометрического состава). Важно при этом, что тип проводимости, например дырочный, возникает при избытке металлоидного компонента, тогда как

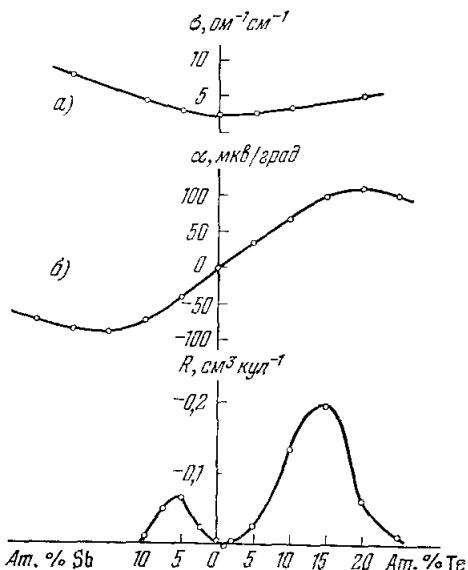


Рис. 5. Изотермы ($T = 890^\circ C$) электропроводности, термо-э. д. с. ¹¹⁵ и коэффициента Холла ¹²⁵ для расплава Sb_2Se_3 , допированного сурьмой и теллуром.

электронный соответствует избыточному количеству металла. Именно таким и должно быть действие избыточных компонентов, если имеет место легирование при отклонении от стехиометрии. Аналогичный результат получен и в случае допирования третьим элементом, например индием в случае Sb_2Se_3 ¹²⁵. Роль примесей в Tl_2Te изучалась также в работе ¹⁹⁴, и было показано, что введение Ag , Cd , In обеспечивает проводимость n -типа, тогда как Sb, Si p -типа. Если рассматривать смену знака термо-э. д. с. при действии различных добавок как результат процесса легирования, имеющего ту же природу, что и в случае кристалла, то описанные выше эксперименты представляются убедительным доказательством существования жидкых полупроводников. Тот факт, что для осуществления легирования в жидкой фазе приходится вводить значительные количества

допиращего вещества, также можно легко понять, так как вклад малых количеств примеси может вуалироваться флуктуациями плотности электронных состояний вблизи зонного края в неупорядоченной системе. В работе ¹⁰² высказывалась и другая точка зрения по поводу смены знака термо-Э. д. с. при изменении состава Tl_2Te . Авторы этой работы предполагали, что определяющую роль в этом явлении может сыграть резкое изменение при изменении состава энергетической зависимости времени релаксации носителей тока.

В расплавах Tl_2Te и Sb_2Se_3 была измерена и теплопроводность. Если при анализе свойств расплавов с высокой проводимостью измерения теплопроводности привлекались для аргументации в пользу металлического характера расплава, то для рассматриваемых полупроводников данные по теплопроводности играют обратную роль. В случае Tl_2Te Меллон и Катлер ¹⁹⁵ показали, что экспериментальное значение теплопроводности с учетом «решеточной» составляющей превышает $L_0\sigma T$, и связали этот дополнительный вклад с биполярным теплопереносом. В измерениях теплопроводности Sb_2Se_3 ¹²⁸ и других жидких полупроводников, например $InSe$ ¹¹⁷, $InTe$, $GaTe$ ¹²⁹ и др. (см. обзор ¹¹²), также наблюдались значительные отклонения от закона Видемана — Франца, частично интерпретируемые дополнительным вкладом биполярного переноса тепла ^{117, 112}.

Измерения эффекта Холла внесли некоторый диссонанс в изложенную выше стройную подборку экспериментальных фактов для жидкого полупроводника. Экспериментальная константа Холла для Tl_2Te ^{100, 131, 102} действительно оказалась порядка $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{к}$, т. е. почти на два порядка величины выше типичных значений для металлов. Однако совершенно неожиданным явился тот факт, что знак эффекта для всех составов системы Tl — Te , даже для тех, термо-Э. д. с. которых положительна, оставался неизменно отрицательным (рис. 4).

Зависимости эффекта Холла, термо-Э. д. с. и электропроводности для расплава Tl_2Te не могут быть объяснены совместно на основе стандартной модели для кристаллического полупроводника. Sb_2Se_3 , в отличие от Tl_2Te , обладает меньшей абсолютной величиной электропроводности, и его полупроводниковые свойства выражены более отчетливо. Может быть, измерения эффекта Холла на этом расплаве выявят смену знака Холла в соответствии со сменой знака термо-Э. д. с. Такие измерения были выполнены ^{125, 191}. Действительно, для составов, близких к стехиометрическому, было обнаружено уменьшение константы Холла (рис. 5). Это уменьшение качественно можно связать с проявлением компенсации вкладов носителей разных знаков. Однако для составов с содержанием избыточной компоненты свыше 1% всегда наблюдался отрицательный знак Холла, независимо от знака термо-Э. д. с., и эта аномалия в поведении эффекта Холла подобна той, что обнаружена в Tl_2Te . Уместно заметить при этом, что наблюдение отрицательного знака Холла наряду с положительным значением коэффициента термо-Э. д. с. является известной особенностью неупорядоченных систем. Так, например, в работе Мейла на халькогенидных стеклах был получен аналогичный результат ¹¹⁹. Отрицательный знак Холла при положительной термо-Э. д. с. наблюдался также в аморфном германии Кларком ¹³². Это аномальное поведение эффекта Холла указывает на специфику механизма проводимости в жидких полупроводниках. Первоначальной этой специфики является разупорядочение в атомной структуре. В чем состоит эта специфика, какие теоретические предположения в связи с этим возможны?

2. Теоретическая модель жидкого полупроводника. Цель этого раздела изложить те теоретические концепции, которые предложены для интерпретации специфики транспорта в жидких

полупроводниках. Очевидно должны анализироваться два вопроса: первый — какие изменения в энергетическом спектре вызовет структурное разупорядочение? и связанный с первым второй — как эти изменения отразятся на кинетике движения носителей тока?

По-видимому, первые работы по влиянию разупорядочения на спектр электронных состояний были выполнены Фрелихом¹³³, позднее Губановым¹³⁸. В последующем эта проблема ставилась целым рядом исследователей¹³⁴⁻¹³⁶. Конечная цель теоретических расчетов состояла в определении функции плотности электронных состояний. Совокупностью исследований было показано, что в силу флуктуаций межатомного расстояния и соответственно потенциального поля «решетки» функция плотности электронных состояний в системах, обладающих только ближним порядком, отлична от нуля ниже дна зоны проводимости и верхнего края валентной зоны и имеет вид «хвоста»*).

Для решения задачи о кинетике носителей тока, движущихся в области зонного хвоста, необходимо выяснить характер электронных состояний в хвосте — зонного они типа или локализованы? Для ответа на этот вопрос обычно привлекаются результаты Андерсона, полученные для некоторой искусственной модели¹³⁷. Андерсон решал задачу о локализации одного-единственного электрона, помещенного в зону, возмущенную хаотическим потенциалом, и показал, что при определенной степени флуктуации потенциала, а именно, когда амплитуда флуктуации превышает исходную ширину зоны, все состояния в зоне становятся локализованными.

Мотт⁶ справедливо отмечает, что идеализированная картина, однако, не реализуется по крайней мере по отношению к аморфным или жидким полупроводникам, так как степень беспорядка в этих системах недостаточна для локализации Андерсона. Мотт предполагает, что в зонном спектре полупроводников, обладающих только ближним порядком, должна существовать некая граничная энергия (E_c для электронов и E_v для дырок), выше которой электронные состояния являются состояниями зонного типа, т. е. движение электронов по этим состояниям носит зонный характер, ниже же этой граничной энергии состояния локализованы. Эта интуитивная идея Мотта на настоящем этапе усиленно разрабатывается группой теоретиков во главе с Коэном¹³⁸. В ряде последних публикаций этой группы^{139, 140} сообщается о полукачественном подтверждении идей Мотта. Схема трансформации функции плотности электронных состояний $\rho(E)$ при возрастании степени беспорядка в системе приведена на рис. 6.

Основываясь на идеях Мотта, нетрудно представить возможные варианты преобразования зонного спектра при нарушении упорядочения в системе. На рис. 7 приведены различного вида функции плотности состояний $\rho(E)$, расположенные по мере увеличения степени связи электронов с потенциальным полем атомной структуры^{6, 141}.

Случай а) соответствует полному исчезновению зазора. $\rho(E)$ приближается к зависимости $\rho(E)$, соответствующей газу свободных электронов. Этот случай, согласно Мотту, описывает расплавы типа Ge и другие металлы.

В случае б) имеет место пониженная плотность состояний в том интервале энергий, который соответствует запрещенной зоне кристаллического материала. Эту область с пониженной плотностью состояний принято называть «квазизазором». В качестве количественной характеристики глубины квазизазора берется отношение $g = \rho(E_F)/\rho(E_{F_{\text{св. з.}}})$. Согласно

*) «Хвост» у края зоны — общепринятая в литературе терминология.

Мотту, наличие квазизазора является причиной тех отклонений от типично металлических свойств, которые наблюдаются в жидкостях типа Bi_2Te_3 или Te и других со средним значением проводимости порядка $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полагая, что σ растет с увеличением g и что g в свою очередь стремится к единице с повышением температуры вследствие деструкции ближнего порядка, Мотт объясняет положительный температурный коэффициент электропроводности в жидкостях промежуточной между металлами и полупроводниками группы. Если $g \leq 1/3$, то, согласно приближенным оценкам Мотта^{141, 142}, состояния в области квазизазора локализуются (рис. 7, случаи σ и τ). Локализация состояний создает особые условия для электронного транспорта. Перенос в области локализованных состояний скорее всего происходит путем термоактивированных перескоков с одного локального состояния на другое. Верхний предел для электронной подвижности в этом случае порядка $10^{-1} - 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ¹³⁸, тогда как нижний предел при зонном механизме движения порядка $1 - 10 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$.

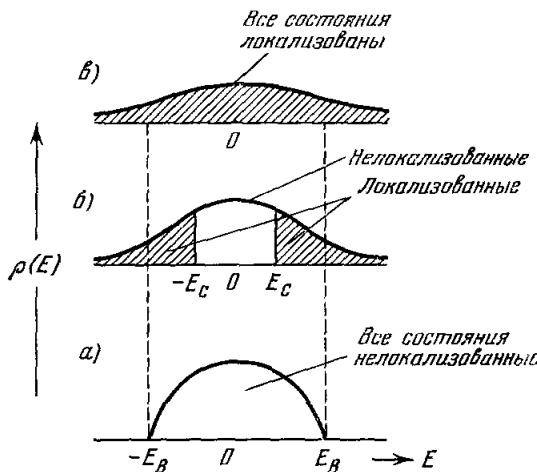


Рис. 6. Схема трансформаций функции плотности электронных состояний $\rho(E)$ при возрастаании степени беспорядка в структуре¹⁴⁰. Штрихованные области соответствуют локализованным состояниям: а) в системе идеальный порядок, б, в) степень беспорядка нарастает.

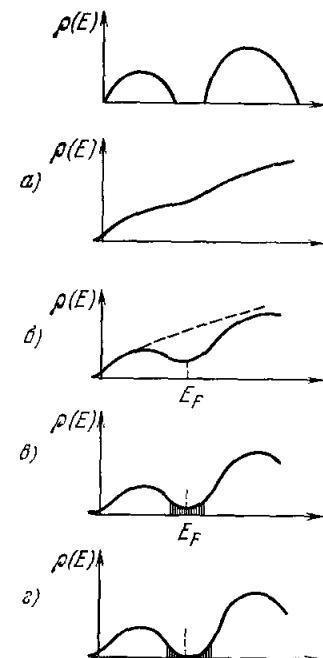


Рис. 7. Функция плотности электронных состояний в жидкких металлах (а, б) и полупроводниках (в, г)⁶. Штрихованные участки соответствуют локализованным состояниям. Верхний рисунок относится к кристаллу и приведен для сравнения.

Следовательно, подвижность на границе локализованные—зонные состояния должна испытывать резкое изменение примерно в два порядка величины. Этот перепад в величине подвижности получил название «край подвижности». По идеи Коэна^{138, 143} в неупорядоченных проводниках, описываемых спектром типа σ или τ , основную роль в кинетических явлениях играет не запрещенный зазор, который, вообще говоря, отсутствует, а некоторый интервал энергий, ограниченный краем подвижности для электронов, с одной стороны, и краем подвижности для дырок, с другой. Для этого зазора Коэн предложил термин «mobility gap», или «зазор для подвижности». Согласно полукачественным оценкам¹⁴¹ электропроводность системы при $g \approx 1/3$ не превышает $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Именно такой является предельная максимальная величина электропро-

водности расплавов, которые были ранее классифицированы как жидкие полупроводники. Следовательно, этим жидким полупроводникам следует сопоставить схемы *в*) и *г*). При этом, следуя ранее подмеченной закономерности усиления полупроводниковых свойств с уменьшением электропроводности, можно полагать, что схема *г*) соответствует более высокомным объектам. Примером полупроводников, описываемых схемой *в*), по Мотту является расплав Tl_2Te , тогда как приближающаяся к стандартной для кристаллического полупроводника схема *г*) в большей мере соответствует Sb_2Se_3 , электросопротивление которого почти на два порядка больше, чем у Tl_2Te .

Электропроводность жидких полупроводников определяется суммой двух компонентов — зонной (носители создаются активацией через зазор для подвижности) и прыжковой (термоактивированные перескоки по локальным состояниям в пределах квазизазора). Энергия активации прыжкового механизма в первом приближении, кажется, не должна существенно отличаться от энергии активации для зонного движения, так как, если локальные центры близки по энергии, то они разделены в пространстве, если же они находятся в непосредственной близости друг к другу, что является условием для перескока, то они разделены по энергии на величину, в среднем сравнимую с полушириной квазизазора. Это означает, что электропроводность, несмотря на участие двух независимых механизмов, описывается одной энергией активации *). Для жидких полупроводников в интервале температур 100—300 °C выше точки плавления это соответствует экспериментальным данным. Соотношение зонной и прыжковой проводимостей зависит от параметров вещества и, естественно, является функцией температуры. Попытки количественного анализа этого вопроса на примере Sb_2Se_3 были предприняты в работе ¹¹⁷.

В предположении существенного вклада прыжкового механизма в проводимость можно понять аномальные холловские данные для жидких полупроводников. Остин и Мотт в работе ¹⁴⁵ отмечают, что нет сколько-нибудь корректной теории эффекта Холла в случае прыжковой проводимости в неупорядоченных полупроводниках. Имеются лишь некоторые предположения и схематические расчеты на упрощенных моделях ^{145—147}, демонстрирующие, что знак Холла при прыжковом механизме может оставаться отрицательным независимо от типа носителей. Если это действительно так, то поведение эффекта Холла в Tl_2Te получает объяснение и в свою очередь служит подтверждением модели Мотта. Отрицательный знак эффекта Холла для Sb_2Se_3 , наблюдаемый при сильном легировании теллуром, также, кажется, можно понять. Так как при введении избыточного компонента к структурному беспорядку добавляется композиционный, плотность локальных состояний в «квазизазоре» возрастает. При этом одновременно возрастает и вклад прыжкового механизма в электропроводность, что, возможно, и приводит к отрицательному знаку эффекта Холла.

Совершенно ясно, что изложенную картину электронных процессов в жидкости можно рассматривать лишь как сугубо качественную. Однако обсуждение простых моделей для неупорядоченных полупроводников, выделение главных закономерностей и отработка терминологии представляются важной задачей на данном этапе, так как это необходимое условие построения количественной теории.

*) Можно добавить к этому, что исследования высокочастотной проводимости ¹⁴⁴, выполненные на аморфных полупроводниках, кажется, подтверждают эти соображения.

III. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ, ПРЕВЫШАЮЩИХ КРИТИЧЕСКИЕ

В первых двух главах были рассмотрены электрические свойства жидкоких металлов и полупроводников в сравнительно узком диапазоне температур. Природа же дает нам уникальную возможность проследить эти свойства в области высоких температур и давлений при непрерывном уменьшении плотности металла.

Условие непрерывного перехода из жидкого состояния в газообразное требует, чтобы измерения проводились выше критической точки фазового перехода жидкость — пар. Из-за большой энергии связи в металле этой точке соответствуют высокие критические температуры и давления. Для исследования эта область представляет значительные экспериментальные трудности, которые частично удалось преодолеть в последние 5—6 лет и получить надежные результаты только для металлов, имеющих относительно низкие критические температуры и давления. Экспериментальная техника, которая использовалась для измерения электропроводности и плотности металлов в этой области температур и давлений, подробно изложена в обзоре¹⁴⁸. Критические параметры для Hg, Cs и Rb, полученные непосредственно из эксперимента, приведены в табл. IV. Для других металлов критические точки лежат при более высоких температурах и давлениях, которые трудно достижимы для измерений. Например, для серебра предсказывается $T_k = 7500^{\circ}\text{K}$ и $P_k = 5060$ бар¹⁵⁹. Критические точки для других металлов находятся также в области труднодостижимых температур и давлений¹⁶⁰.

Таблица IV

Элемент	$T_k, ^{\circ}\text{K}$	$P_k, \text{бар}$	$d_k, \text{г/см}^3$	Литера- тура
Hg	1733 ± 20	1608 ± 50	—	149
Hg	1753 ± 10	1520 ± 10	$5,7 \pm 0,2$	150
Hg	1763 ± 15	1510 ± 25	$4,2 \pm 0,4$	151, 152
Cs	2057 ± 40	—	$0,428 \pm 0,012$	153, 154
Cs	2033 ± 20	115 ± 5	$0,40 \pm 0,02$	157
Cs	2053 ± 20	120 ± 10	$0,44 \pm 0,05$	158
Cs	2049	119	0,445	155
Cs	1993 ± 30	110 ± 10	—	156
Rb	2093 ± 35	—	$0,428 \pm 0,012$	153, 154

Первые измерения электропроводности в области критических температур и давлений были сделаны для ртути Бирчем в 1932 г.¹⁴⁹. Бирч показал, что вблизи критической точки имеет место резкое изменение электропроводности (примерно в 10^3 раз). После этой работы в течение длительного времени вообще не проводились эксперименты в этой области, и только работы Кикоина с сотрудниками в 1965 г.^{150, 161}, Фрэнка, Хензела в 1966 г.^{151, 152} — по ртути, Алексеева в 1967 г.^{163—165}, Ренкerta, Хензела и Фрэнка в 1969 г.¹⁵⁶ — по цезию определили первый успех в изучении электропроводности металлов в закритическом состоянии. В этих работах было показано, что в этой области понижение плотности ртути на 20% приводит падение электропроводности в 10^4 раз, а для цезия — в 10^3 раз^{156, 164, 165}, тогда как в жидкой ртути уменьшение плотности на 20% приводит к уменьшению электропроводности в 4 раза¹⁶⁶. Значения измеренной электропроводности, приведенные в работах^{150, 161} и^{152, 156}, сильно расходятся, но характер поведения электропроводности один и тот же. На рис. 8 показана зависимость электросопротивления

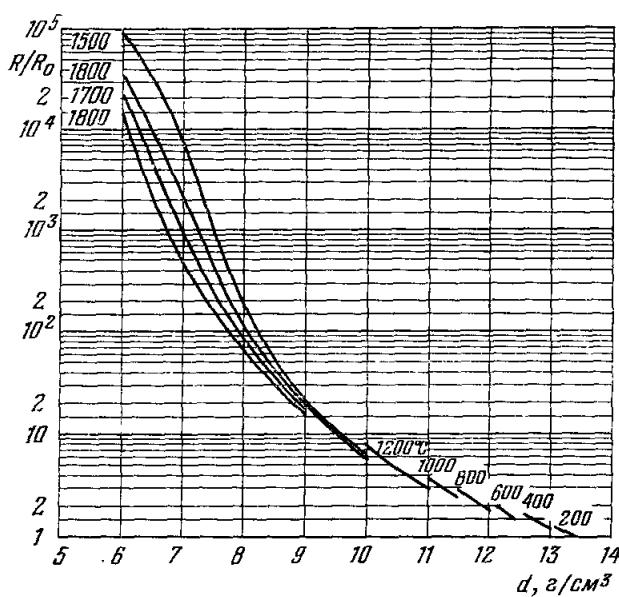


Рис. 8. Изотермы относительного электросопротивления ртути как функция плотности 150 .

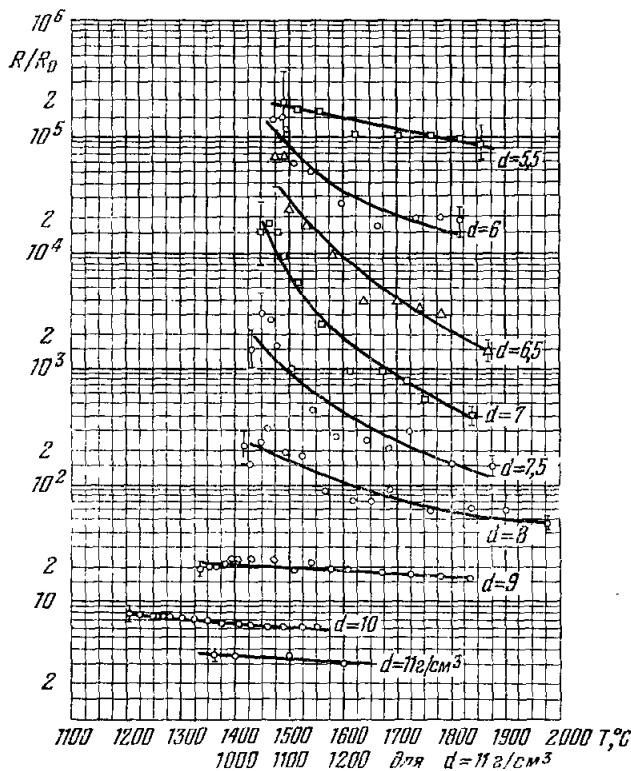


Рис. 9. Зависимость относительного электросопротивления ртути при постоянной плотности (изохоры) от температуры 150 .

от плотности для ртути. Эти данные были получены компенсационным методом и представляются наиболее точными. Измерения электропроводности ртути были проведены до $5,5 \text{ г}/\text{см}^3$ ¹⁵⁰ и до $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ¹⁶². При этом значении плотности $3,5 \text{ г}/\text{см}^3$ и ниже были получены экстраполяцией

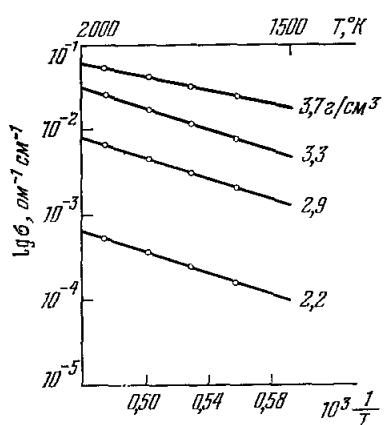


Рис. 10. Зависимость электропроводности ртути при постоянной плотности (изохоры) от температуры¹⁶².

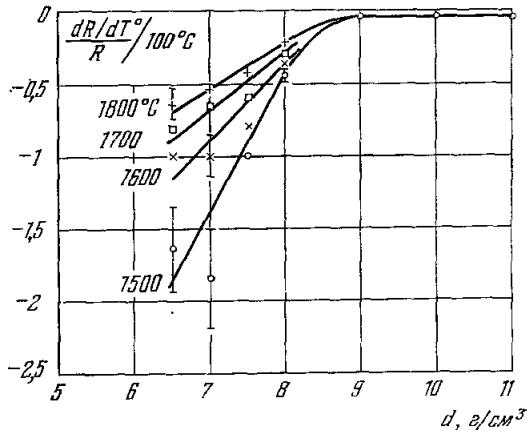


Рис. 11. Температурный коэффициент электросопротивления ртути в зависимости от плотности и температуры¹⁵⁰.

из эмпирического уравнения состояния ртути. На рис. 9 и 10 приведены результаты измерения электросопротивление и электропроводности ртути при постоянных плотностях (изохоры) для разных температур. Из кривых видно, что для ртути до плотностей $9 \text{ г}/\text{см}^3$ электропроводность слабо зависит от температуры, при плотности меньше $9 \text{ г}/\text{см}^3$ наблюдается резкое понижение электропроводности. По этим изохорам был вычислен температурный коэффициент электросопротивления ртути как функция плотности и температуры (рис. 11).

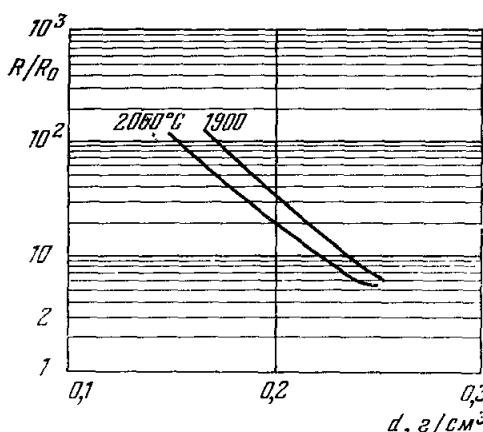


Рис. 12. Относительное электросопротивление цезия как функция плотности¹⁶⁵. R_0 — электросопротивление жидкого цезия перед переходной областью.

Рассмотрим p — V — T -диаграммы, наиболее детально изученные в настоящее время для ртути (рис. 13) и для цезия (рис. 14).

Достоверная интерпретация по электропроводности невозможна без представления о структурных изменениях в области критических параметров. Будем исходить из имеющейся информации об уравнении состояния. Закритическое состояние можно условно разделить на три области, которые могут существенным образом отличаться своей структурой^{165, 167}.

Для цезия отсутствуют точные данные об электропроводности в докритической области. Для плотностей меньше критических имеет место экспоненциальная зависимость электрического сопротивления от плотности (рис. 12). Аналогичный результат можно вывести из экспериментальных данных, полученных в работе¹⁵⁶.

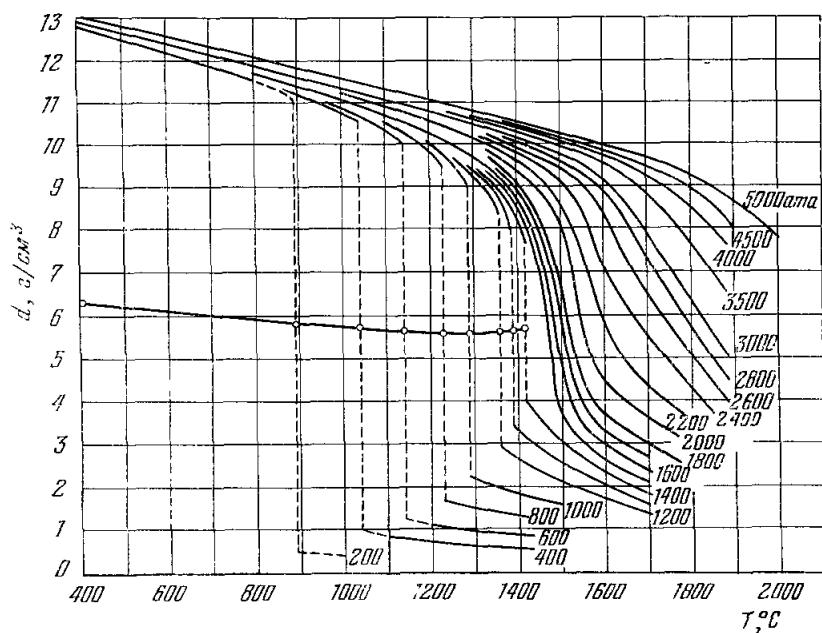


Рис. 13. $p - V - T$ -диаграмма ртути ¹⁵⁰.

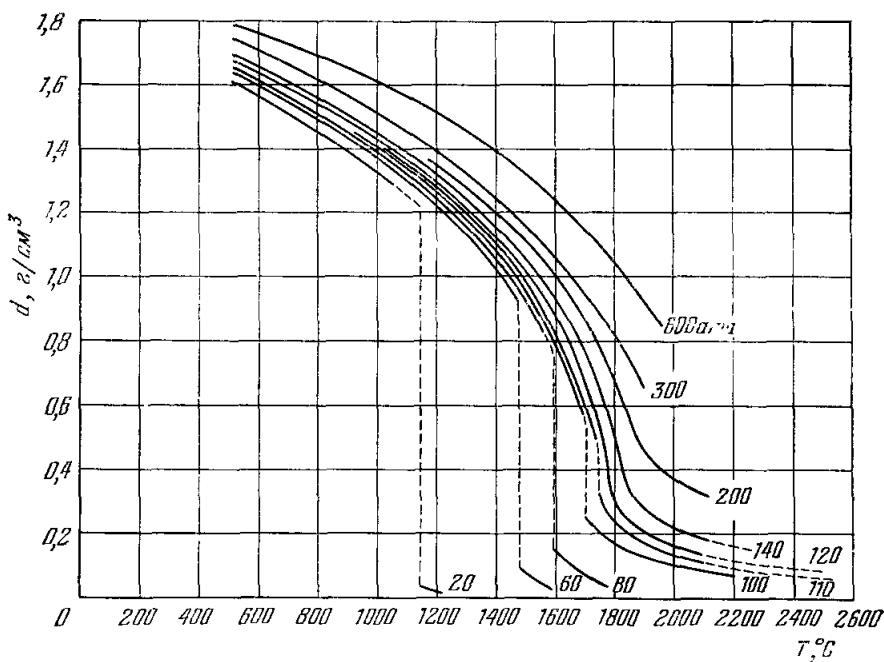


Рис. 14. $p - V - T$ -диаграмма цезия ¹⁵⁷.

В первой доминирующей является структура, характерная для жидким металлов при нормальных параметрах. Электропроводность в этой области подчиняется закономерностям, свойственным жидким металлам. В следующей структурной области локальные флуктуации плотности настолько возрастают, что ионы, попавшие в зону разрежения, создают локальные центры, и электроны проводимости захватываются этими центрами. В результате имеет место существенное понижение концентрации электронов проводимости. В верхнем пределе этой области исчезает

металлическая проводимость. Третья область — область с электропроводностью, характерной для плотных ионизированных газов.

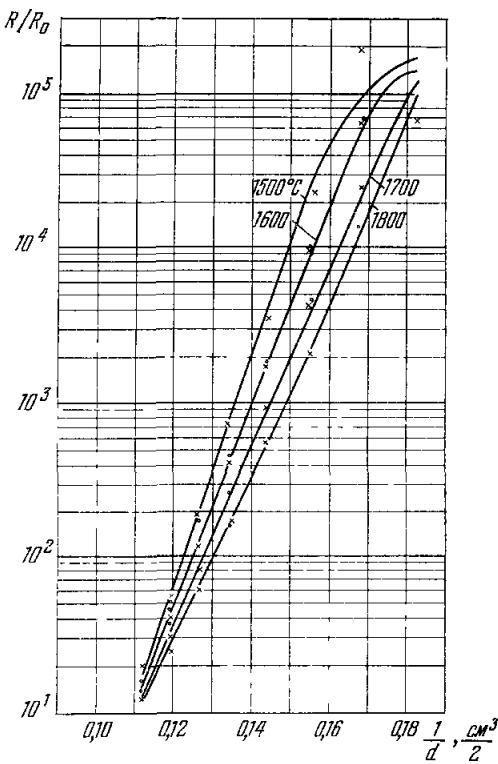
Для понимания структурных изменений при понижении плотности металла в качестве первого приближения можно попытаться применить заведомо упрощенную механическую модель^{165, 167}. Суть этой модели состоит в замене реальных атомов или ионов металлическими шариками, а атомного теплового движения — их механической вибрации в трех проекциях. Понижение плотности моделировалось уменьшением количества шаров в заданном объеме. Одновременно производилось измерение электросопротивления R системы шаров в изоляционной трубе с электродами в торцах. Полученная таким образом зависимость R (d) за счет образования проводящих цепочек представляется следующей формулой:

$$R = R_0 \exp \left(\frac{A}{d} - \frac{B}{T^{5/2}} + \frac{C}{dT^{5/2}} \right). \quad (17)$$

Рис. 15. Зависимость относительного электросопротивления ртути от обратной плотности¹⁶⁷.

На рис. 15 приведена зависимость относительного электросопротивления от обратной плотности для ртути при разных температурах. На этом же рисунке даны расчетные кривые, построенные по формуле (17). При этом постоянные коэффициенты A , B , C являются подгоночными параметрами. График соответствует области диаграммы $p - V - T$, которая была определена как промежуточная между металлической и газовой.

Естественно, при малых плотностях модель металлических шаров становится неприемлемой. Анализ электропроводности в этом случае качественно можно объяснить методами, развитыми для плотной плазмы. Веденовым было предположено, что зависимость $\lg \sigma (1/T)$ может быть обусловлена взаимодействием «свободных» электронов с нейтральными атомами¹⁶⁸. Средняя энергия «свободных» электронов может быть понижена из-за их большого поляризационного взаимодействия с нейтральными атомами на величину $u_1 = n\hbar^2 V \ln q/m$, где q — полное сечение упругого рассеяния медленных электронов на атоме газа. Понижение энергии иона в газе обусловлено поляризацией соседних нейтральных атомов на вели-



чину $u_2 = 4\pi\epsilon^2 a/r_0^2$ ^{170, 171}. Понижение потенциала ионизации I на величину $u_1 + u_2$ может привести к экспоненциальной зависимости электронной концентрации от плотности газа¹⁶⁹

$$n_e \propto \exp(-I + u_1 + u_2)/2T.$$

В области плотностей $0 < d < d_k$ формулу для электропроводности можно записать в виде

$$\sigma \propto \exp(-I/2T) + (n/n^*),$$

$$1/n^* \approx (2mT/\sqrt{\pi q \hbar^2})^{-1} + (Tr_0/2\pi e^2 a)^{-1};$$

первый член описывает взаимодействия электрона с атомом, а второй иона с атомом ($q \sim 10^{-13} \text{ см}^2$, $a = 400$ ат. ед., $r_0 = 2,3 \text{ \AA}$). Полученное значение электропроводности в предположении слабой зависимости подвижности от плотности удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями электропроводности для цезия^{156, 165}. В работе¹⁷² к объяснению явлений в закритическом состоянии также применен «плазменный» подход с использованием понижения потенциала ионизации атома от плотности газа. Эта интерпретация была применена и к переходной области. При условии, что рассмотренная выше формализация проводимости в этой области правильна, вклад в проводимость плазменных электронов должен сказываться в основном в конце переходной области. Плазменный подход рассмотрен в работах^{173, 175}. В работе¹⁷⁵ указано на влияние флюктуаций плотности на степень ионизации плазмы. Попытка описать переход металл — диэлектрик для металлов была сделана в работе¹²³, однако предложенная модель в области докритических плотностей противоречит экспериментальным данным по электросопротивлению и уравнению состояния металла, так как в ней не учитывается влияние сильного кулоновского взаимодействия частиц плазмы на кривую сосуществование жидкость — газ в металлах. В результате этого утверждение работы¹²³ о том, что жидккая фаза при плотностях больше критической является непроводящей в некотором интервале плотностей, ошибочно. Переход к металлической проводимости происходит в окрестности критической точки, так что при плотностях меньше критической в плазме существует заметная степень ионизации.

Поведение плазмы в области температур выше критической в условиях сильного кулоновского взаимодействия интересно, как предсказывается в ряде работ^{184—189}, возможностью нарушения термодинамической устойчивости. Ответ на вопрос, соответствует ли это наблюдаемым явлениям, пока неясен. Критический обзор этого вопроса приведен в работе¹⁷⁴.

Хензел и Фрэнк¹⁶² связывают энергию активации, полученную из температурной зависимости электропроводности, с образованием зазора в энергетическом спектре электронов. Впервые эта полупроводниковая схема рассматривалась Моттом в работе⁷⁴. Согласно Мотту, в ртути при высоких температурах все явления можно описать на основе модели невзаимодействующих электронов. При этом энергетический зазор в спектре электронов следует заменить квазизазором, глубину которого можно определить, исходя из предположения, что локализация возникает, если длина волны электрона и средний пробег становятся сравнимыми. При локализации состояний в квазизазоре вещество начинает вести себя как полупроводник, перенос электронов в котором осуществляется перескоками из одного локализованного состояния в другое с некоторой энергией активации. Сеченков придерживается такой же интерпретации¹⁹⁶.

В свете исследования механизма проводимости в газовой области особый интерес представляет работа по оптическому поглощению ртути

в закритическом состоянии, выполненная Хензелом¹⁷⁶. Им наблюдался сдвиг красной границы оптического поглощения в газообразной ртути, когда плотность ртути увеличивалась вплоть до критической; при этом интервал между основным состоянием b_0 и первым возбужденным состоянием b_1 для изолированных не взаимодействующих атомов ртути, равный 4,9 эВ (2537 Å), падает до 1,3 эВ при плотности 3,5 г/см³. Край поглощения исчезает при плотности ртути 5,0—5,5 г/см³, что соответствует району критической точки (рис. 16). Это значение согласуется с увеличением электропроводности в этом районе от 10^{-4} ом⁻¹·см⁻¹ до 10^2 ом⁻¹·см⁻¹ при возрастании плотности до 6 г/см³. Заметим, что энергия активации, определенная из $\lg \sigma (1/T)$ в газовой фазе при плотностях, близких к критическим, не соответствует результатам оптических исследований.

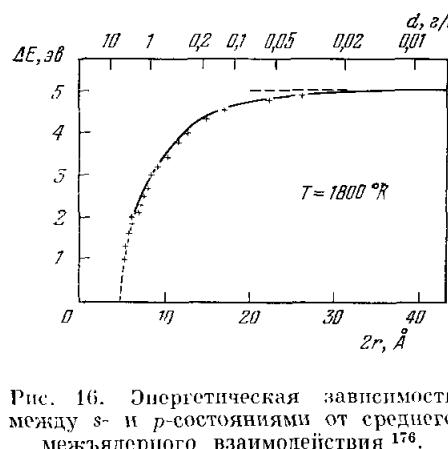


Рис. 16. Энергетическая зависимость между s - и p -состояниями от среднего межъядерного взаимодействия¹⁷⁶.

при непрерывном уменьшении плотности позволяет ответить на вопрос, поставленный еще в 1943 г. Зельдовичем и Ландау¹⁷⁷ о соотношении

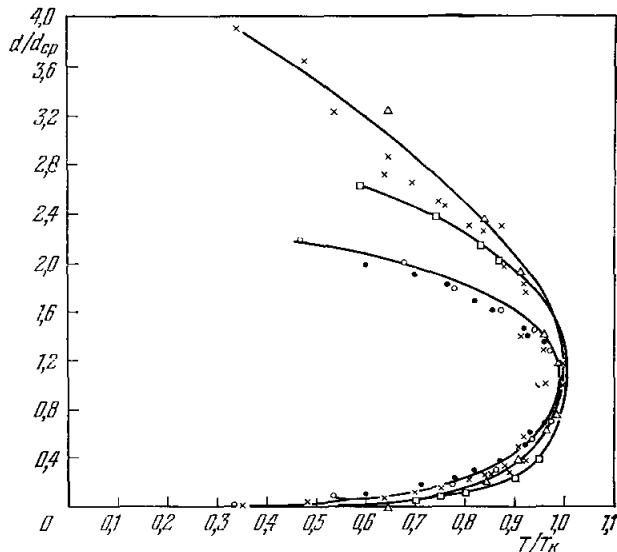


Рис. 17. V — T -диаграмма для ртути, цезия, инертных газов, углекислоты.

Ртуть: \circ —¹⁶⁰, \bullet —¹⁵⁴; цезий: \times —¹⁶⁴, \triangle —¹⁵⁷; инертные газы, углекислота — \square

между фазовым переходом жидкость — газ и переходом металл — диэлектрик. В докритической области фазовый переход жидкость — пар совпадает с переходом металл — диэлектрик^{148, 152, 162, 178, 179, 180, 169}. В надkritической области переход металл — диэлектрик не сопровождается фазовым переходом I рода. Этот переход размыается при температурах больше T_K и средняя линия равных электропроводностей смещается

с повышением температуры в область значений, меньших значений, лежащих на критической изобаре¹⁸¹.

Вторым принципиальным вопросом, не решенным на настоящем этапе, является вопрос, в какой мере переход металл — диэлектрик в закритической области можно отождествить с переходом типа Мотта? С одной стороны, опыт с моделированием реальной ситуации металлическими шарами, кажется, показывает, что плавное изменение электропроводности можно объяснить без привлечения коллективного эффекта межэлектронной корреляции. С другой стороны, полностью отбросить интерпретацию в работах^{162, 182} на основе перехода Мотта также не представляется возможным, так как резкий переход Мотта может затушевываться флуктуациями плотности в системе, весьма значительными в переходной области. Автору настоящей главы первая точка зрения представляется более предпочтительной.

К сожалению, еще нет достаточно законченных работ по измерению электросопротивления для бинарных систем. Проведенные в 1968 г. отдельные измерения электросопротивления систем ртуть — цезий¹⁶² и натрий — хлор¹⁸¹ показали уменьшение электросопротивления в смеси плотных газов. Однако эти данные носят предварительный характер. В работе¹⁸¹ использовалось термическое разложение соли NaCl в области высоких давлений и температур. Такого типа реакции могут быть важны в новой области плазмохимии, которую можно было бы назвать плазмохимией плотной (неидеальной) плазмы. В последнее время появились экспериментальные и теоретические работы по термо-э. д. с. цезия^{174, 183}.

В заключение остановимся на некоторых вопросах термодинамического уравнения состояния ртути и цезия. Анализ p — V — T -диаграмм ртути и цезия показывает, что как для ртути, так и для цезия нарушается закон соответственных состояний^{160, 165, 169}.

В газовой фазе все вещества имеют примерно одинаковую сжимаемость. В жидкой фазе цезий обладает наибольшей сжимаемостью, а ртуть наименьшей, другие проводящие вещества занимают промежуточное положение¹⁶⁵. Это очень хорошо видно на V — T -диаграммах для цезия^{150, 151}, ртути^{154, 157}, инертных газов, углекислоты, приведенных на рис. 17.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Ленинград
Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Mott, Proc. Roy. Soc. A146, 465 (1934).
2. N. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. 32, 281 (1936).
3. G. Suttra, Compt. Rend. 244, 174 (1957).
4. А. Н. Соловьев, ТВТ 7, 177 (1969).
5. А. Р. Регель, сборник «Строение и свойства жидких металлов», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 3.
6. N. Mott, Adv. Phys. 16, 49 (1967) (см. перевод: Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных системах, М., «Мир», 1969).
7. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, М.—Л., ОНТИ, 1935.
8. И. В. Радченко, УФН 41, 949 (1957).
9. J. Kikoin, J. Fakidov, Zs. Phys. 71, 343 (1931).
10. Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, т. 3, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
11. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 477 (1951).
12. А. И. Блум, Н. И. Мокровский, А. Р. Регель, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 139 (1952).
- 3 УФН, т. 106, вып. 3

13. А. Р. Регель, ЖТФ 28, 521 (1958).
14. Ф. Гайбуллаев, А. Р. Регель, ЖТФ 27, 2240 (1957).
15. N. E. Cusack, Rept. Progr. Phys. 26, 361 (1963).
16. P. W. Kendall, Phys. Chem. Liquids 1, 33 (1968).
17. A. Roll, H. Motz, Zs. Metallkunde 48, 272 (1957).
18. G. Busch, H.-J. Güntherodt, Phys. kondens. Materie 6, 325 (1967).
19. T. Ricker, G. Schumann, Phys. kondens. Materie 5, 31 (1966).
20. C. N. J. Wagner, H. Ocken, M. Z. Joshi, Zs. Naturforsch. 20a, 325 (1965).
21. A. S. Magwaha, N. E. Cusack, Phys. Lett. 22, 556 (1966).
22. Я. И. Дутчак, В. Я. Прохоренко, Укр. физ. ж. 12, 2060 (1967).
23. Н. Оклен, С. Н. J. Wagner, Phys. Rev. 149, 122 (1966).
24. В. М. Глазов, А. А. Айзиков, В. А. Евсеев, ФТП 3, 1124 (1969).
25. Я. И. Дутчак, В. Я. Прохоренко, Укр. физ. ж. 13, 1494 (1968).
26. Я. И. Дутчак, О. П. Степанов, В. П. Осищенко, ФТТ 8, 3617 (1966).
27. N. E. Cusack, P. W. Kendall, A. S. Magwaha, Phil. Mag. 7, 1745 (1962).
28. В. К. Григорович, сборник «Физико-химические основы металлургических процессов», М., «Наука», 1969, стр. 157.
29. J. N. Hodgson, Phil. Mag. 7, 224 (1962).
30. L. G. Schulz, Adv. Phys. 6, 102 (1957).
31. Л. П. Филиппов, Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах, М., Изд-во МГУ, 1967.
32. Л. П. Филиппов, Исследование теплопроводности жидкостей, М., Изд-во МГУ, 1970.
33. Д. К. Белашенко, Явления переноса в жидкостях металлах и полупроводниках, М., Атомиздат, 1970.
34. N. E. Cusack, Contemp. Phys. 8, 583 (1967).
35. Ф. Гайбуллаев, А. Р. Регель, Х. Хусанов, ФТТ 11, 1400 (1969).
36. Е. З. Спектор, ДАН СССР 190, 1322 (1970).
37. G. Busch, H.-J. Güntherodt, H. U. Künni, L. Schlapbach, Phys. Lett. A31, 191 (1970).
38. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
39. А. Е. Глауберман, В. П. Цветков, ДАН СССР 106, 623 (1956).
40. А. И. Губанов, ФТП 3, 654 (1969).
41. А. И. Губанов, Э. А. Сморгонская, ФММ 31, 51 (1971).
42. J. M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
43. C. C. Bradley, T. E. Faber, E. J. Wilson, J. M. Ziman, Phil. Mag. 7, 865 (1962).
44. T. E. Faber, J. M. Ziman, Phil. Mag. 11, 153 (1965).
45. J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
46. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
47. W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York—Amsterdam, 1966 (см. перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., «Мир», 1968).
48. P. S. Linn, J. C. Phillips, Adv. Phys. 14, 257 (1965).
49. M. H. Cohen, J. Phys. et Radium 23, 643 (1962).
50. V. Heine, J. Abarenkov, Phil. Mag. 9, 451 (1964).
51. A. O. E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. 12, 1249 (1965).
52. N. W. Ashcroft, J. Phys. C1, 232 (1968).
53. Г. Л. Краско, З. А. Гурский, Письма ЖЭТФ 9, 596 (1969).
54. Дж. Займан, Электроны и фононы, М., ИЛ, 1962.
55. Я. И. Дутчак, И. Р. Хархалис, Е. Л. Ковалевская, Изв. вузов (Физика), № 5 (1972).
56. N. S. Gingrich, L. Heaton, J. Chem. Phys. 34, 873 (1961).
57. K. Furukawa, Rept. Progr. Phys. 25, 395 (1962).
58. N. C. Hader, C. N. J. Wagner, J. Chem. Phys. 45, 482 (1966).
59. D. M. North, J. E. Enderby, P. A. Egelstaff, J. Phys. C1, 784 (1968).
60. А. В. Романова, Б. А. Мельник, Укр. физ. ж. 15, 101, 583 (1970).
61. А. В. Романова, Б. А. Мельник, ДАН СССР 189, 294 (1969).
62. L. J. Sundström, Phil. Mag. 11, 657 (1965).
63. A. O. E. Animalu, Adv. Phys. 16, 605 (1967).
64. J. S. Rowlinson, Contemp. Phys. 5, 359 (1964).
65. M. D. Johnson, P. Hutchinson, N. H. March, Proc. Roy. Soc. A282, 283 (1964).
66. M. Schimoji, Adv. Phys. 16, 705 (1967).
67. N. W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev. 145, 83 (1966).
68. J. K. Percus, G. J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1 (1958).
69. S. K. Srivastava, P. K. Sharma, Lett. Nuovo Cimento 2, 743 (1969).
70. C. C. Bradley, Phil. Mag. 8, 1535 (1963).

71. N. F. Mott, *Phil. Mag.* **13**, 989 (1966).
 72. G. B. Brandt, J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **148**, 644 (1966).
 73. N. V. Smith, *The Optical Properties of Liquid Metals*, Ph.D. Thesis (Cambridge, 1966).
 74. R. Evans, D. A. Greenwood, P. Lloyd, J. M. Ziman, *Phys. Lett.* **A30**, 313 (1969).
 75. V. G. Rivlin, R. M. Waghorne, G. L. Williams, *Phil. Mag.* **13**, 1169 (1966).
 76. Y. Waseda, K. Suzuki, *Phys. stat. sol.* **40**, 183 (1970).
 77. A. B. Романова, В. А. Мельник, *Укр. физ. ж.* **15**, 162 (1970).
 78. D. T. Keating, *J. Appl. Phys.* **34**, 923 (1963).
 79. E. H. Henninger, R. C. Buschert, *Adv. Phys.* **16**, 177 (1967).
 80. J. E. Freedman, W. D. Robertson, *J. Chem. Phys.* **34**, 769 (1961).
 81. Я. И. Дутчак, В. Я. Прохоренко, *ФТТ* **6**, 3172 (1964).
 82. Ja. I. Dutchak, I. P. Klyus, V. Ja. Prokhorenko, *Phys. stat. sol.* **31**, 25 (1969).
 83. N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **156**, 685 (1967).
 84. N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **159**, 500 (1967).
 85. J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **A133**, 895 (1964).
 86. J. L. Tomlinson, *Phys. Rev.* **187**, 341 (1969).
 87. Я. И. Дутчак, В. Я. Прохоренко, Е. А. Ратушняк, *Изв. вузов (Физика)*, № 7, 118 (1970).
 88. В. Я. Прохоренко, Е. А. Ратушняк, Б. И. Стадник, *ТВТ* **8**, 374 (1970).
 89. N. E. Cusack, R. Kendall, M. Fielder, *Phil. Mag.* **10**, 871 (1964).
 90. N. C. Halder, C. N. Wagner, *Zs. Naturforsch.* **22a**, 1489 (1967).
 91. N. C. Halder, R. J. Metzger, C. N. Wagner, *J. Chem. Phys.* **45**, 1259 (1966).
 92. C. N. Wagner, N. C. Halder, *Adv. Phys.* **16**, 241 (1967).
 93. Д. К. Белашенко, *ФММ* **31**, 520 (1971).
 94. G. Busch, H.-J. Güntherodt, *Liquid Metals. Report at the Solvay Congress*, 1969; см. также¹⁸.
 95. A. F. Ioffe, A. R. Regel, *Progr. Semicond.* **4**, 237 (1960).
 96. H. Hendus, *Zs. Naturforsch.* **2**, 505 (1947).
 97. R. Buschert, J. G. Geib, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **98**, 1157 (1955).
 98. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, *Жидкие полупроводники*, М., «Наука», 1967, стр. 216–218.
 99. G. Busch, Y. Tieche, *Phys. kondens. Materie* **1**, 78 (1962/63).
 100. J. E. Enderby, L. Walsh, *Phil. Mag.* **14**, 991 (1966).
 101. А. А. Андреев, А. Р. Регель, *ФТП* **1**, 1832 (1967).
 102. J. E. Enderby, C. J. Simmons, *Phil. Mag.* **20**, 125 (1969).
 103. R. Blakeway, *Phil. Mag.* **20**, 965 (1969).
 104. J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Egelstaff, *Phil. Mag.* **14**, 961 (1966); *Adv. Phys.* **16**, 171 (1967).
 105. J. E. Enderby, B. A. Howe, *Phil. Mag.* **18**, 923 (1968).
 106. Е. В. Шадричев, И. А. Смирнов, *ФТП* **1**, 501 (1967).
 107. J. C. Pegg, *Phys. Lett.* **A32**, 169 (1970).
 108. Е. В. Шадричев, И. А. Смирнов, В. Л. Кутасов, *ФТТ* **11**, 3135 (1969).
 109. В. И. Федоров, В. И. Мачуев, *ФТТ* **11**, 1379 (1969).
 110. В. И. Федоров, В. И. Мачуев, *ТВТ* **7**, 791 (1969).
 111. В. И. Федоров, В. И. Мачуев, *ТВТ* **7**, 1027 (1969).
 112. A. R. Regel, I. A. Smirnov, E. V. Shadrinich, *Phys. stat. sol.* **a5**, 13 (1971).
 113. А. Р. Регель, Автореферат докторской диссертации (Ленинград, 1956 г.).
 114. M. Cutler, C. E. Mallon, *J. Appl. Phys.* **36**, 201 (1965).
 115. Б. И. Казанджан, *ФТП* **2**, 400 (1968).
 116. Y. Tieche, A. Zareba, *Phys. stat. sol.* **14**, K139 (1966).
 117. Е. В. Шадричев, И. А. Смирнов, *ФТТ* **12**, 110, 2977 (1970).
 118. Б. П. Жузе, А. И. Шелых, *ФТТ* **7**, 1175 (1965).
 119. J. C. Male, *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1543 (1967).
 120. M. Cutler, C. E. Mallon, *J. Chem. Phys.* **37**, 2676 (1962).
 121. R. S. Allgaier, *Phys. Rev.* **185**, 227 (1969).
 122. R. S. Allgaier, *Phys. Rev.* **B2**, 2257 (1970).
 123. Г. Э. Порман, *ЖЭТФ* **60**, 1686 (1971).
 124. О. Н. Мустаца, Автореферат канд. диссертации (КГУ, 1970 г.).
 125. A. R. Regel, A. A. Andreiev, B. J. Kazandzhyan, A. A. Lobanov, M. Mamadaliev, I. A. Smirnov, E. V. Shadrinich, *Proc. 10th*

Intern. Conf. on Phys. of Semiconductors, Cambridge, Massachusetts, 1970, p. 773.

126. A. R. Regel, A. A. Andreev, B. A. Kotov, M. Mamadaliev, N. M. Okuneva, I. A. Smirnov, E. V. Shadrikhev, J. Non-Cryst. Sol. 4, 151 (1970).

127. Б. И. Казацкий, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин, А. А. Цуриков, ДАН СССР 196, 96 (1971).

128. В. И. Федоров, В. И. Мачуев, ФТП 3, 169 (1969).

129. В. И. Федоров, В. И. Мачуев, ФТП 12, 279 (1970).

130. А. Р. Регель, А. А. Андреев, М. Мамадалиев, И. А. Смирнов, Е. В. Шадричев, ФТП 4, 1277 (1970).

131. J. M. Donally, M. Cutler, Phys. Rev. 176, 1003 (1968).

132. R. C. Clark, Phys. Rev. 154, 750 (1967).

133. H. Föhlisch, Proc. Roy. Soc. A188, 521 (1947).

134. L. Baulay, Physique des semi-conducteurs, Dunod, P., 1964, p. 417.

135. И. М. Лифшиц, УФН 83, 617 (1964).

136. В. Л. Бонч-Бруевич, ФТП 5, 1952 (1964).

137. P. W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).

138. M. H. Cohen, J. Non-Cryst. Sol. 4, 391 (1970).

139. E. N. Economou, S. Kirkpatrick, M. H. Cohen, T. P. Eggarter, Phys. Rev. Lett. 25, 520 (1970).

140. E. N. Economou, M. H. Cohen, Material Res. Bull. 5, 577 (1970).

141. N. F. Mott, R. S. Algaier, Phys. stat. sol. 21, 343 (1967).

142. N. F. Mott, Phil. Mag. 19, 835 (1969).

143. M. H. Cohen, H. Fritzsch, S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22, 1065 (1969).

144. O. E. Owen, J. Non-Cryst. Sol. 4, 78 (1970).

145. J. G. Austin, N. F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969).

146. T. Holstein, Phys. Rev. 124, 1329 (1961).

147. R. W. Munn, W. Siebrand, Phys. Rev. B2, 3435 (1970).

148. В. А. Алексеев, ТВТ 8, 641 (1970).

149. F. Birch, Phys. Rev. 41, 641 (1932).

150. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, ФММ 24, 843 (1967).

151. E. U. Frank, F. Hensel, Phys. Rev. 147, 109 (1966).

152. F. Hensel, E. U. Frank, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1154 (1966).

153. J. G. Dillon, P. A. Nelson, B. S. Swanson, Rev. Sci. Instr. 37, 614 (1966).

154. J. G. Dillon, P. A. Nelson, B. S. Swanson, J. Chem. Phys. 44, 4229 (1966).

155. C. F. Bonilla, G. F. Oster, J. L. Silver, The Critical Properties of Cesium. Contribution Submitted to the Division of Research, USAEC, for its «Fundamental Nuclear Energy Research Report» (1968), AT-2660-40, February 9, 1968.

156. H. Renkert, F. Hensel, E. U. Frank, Phys. Lett. A30, 494 (1969).

157. В. А. Алексеев, В. Г. Овчаренко, Ю. Ф. Рыжков, А. П. Сенченков, Письма ЖЭТФ 12, 207 (1970).

158. Ю. С. Коршунов, А. П. Сенченков, Э. И. Асиновский, А. Т. Кунавин, ТВТ 6, 1288 (1970).

159. A. V. Gross, A. D. Kirshenbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 739 (1962).

160. D. A. Young, B. J. Alder, Phys. Rev. A3, 364 (1971).

161. И. К. Кикоин, А. П. Сенченков, Э. Б. Гельман, М. М. Корсунский, С. П. Назараков, ЖЭТФ 49, 129 (1965).

162. F. Hensel, E. U. Frank, Rev. Mod. Phys. 40, 697 (1968).

163. V. A. Alekseev, Proc. 8th Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Vienna, 1967, p. 319.

164. В. А. Алексеев, ТВТ 6, 961 (1968).

165. В. А. Алексеев, Кандидатская диссертация (ИАЭ, 1970 г.).

166. D. R. Postill, R. G. Ross, N. E. Cusack, Adv. Phys. 16, 193 (1967); Phil. Mag. 18, 519 (1968).

167. В. А. Алексеев, Письма ЖЭТФ 14, 295 (1971).

168. A. A. Vedenev, Proc. of the Conference on Physics of Quiescent Plasmas (1967), Associazione Euratom, C.N.E.N., Frascati, Italy, pt. I, p. 107.

169. В. А. Алексеев, А. А. Веденов, УФН 102, 665 (1970).

170. Б. Л. Тиман, ЖЭТФ 25, 733; 27, 708 (1953).

171. А. А. Ликальтер, ЖЭТФ 56, 240 (1969).

172. Б. М. Смирнов, ДАН СССР 195, 75 (1970).

173. И. Т. Якубов, ЖЭТФ 58, 2075 (1970).

174. А. Н. Старостин, Кандидатская диссертация (МГУ, 1971 г.).

175. А. Г. Хропок, И. Т. Якубов, ЖЭТФ 59, 945 (1970).

176. F. Hensel, Phys. Lett. **A31**, 88 (1970).

177. Я. Б. Зельдович, Л. Д. Майдан, Acta Phys.-chim. USSR **18**, 194 (1943); ЖЭТФ **14**, 32 (1944).

178. Р. Г. Архипов, ЖЭТФ **149**, 1604 (1965).

179. J. A. Crompton, Physics of Solids at High Pressures (C. T. Tomizuka and R. M. Emrick, Eds.), Academic Press, N.Y.—L., 1965, p. 425.

180. R. G. Ross, Phys. Lett. **A34**, 183 (1971).

181. V. A. Алексеев,—Electricity from MHD, v. 7, IAEA, Vienna, 1968, p. 1173.

182. W. H. Young, Phys. Lett. **8**, 254 (1964).

183. В. А. Алексеев, А. А. Веденов, Л. С. Красицкая, А. Н. Старостин, Письма ЖЭТФ **12**, 501 (1970).

184. K. H. Schgramm, Zs. Phys. **165**, 336 (1961).

185. V. A. Алексеев, E. P. Velikhov, G. B. Loporenzova,—Electricity from MHD, v. 1, IAEA, Vienna, 1966, p. 617.

186. K. И. Серяков, ТВТ **6**, 749 (1968).

187. Н. И. Ключников, С. А. Тригер, ЖЭТФ **55**, 1284 (1968).

188. Г. Э. Норман, А. Н. Старостин, ТВТ **6**, 410 (1968).

189. А. Т. Рахимов, Ф. Р. Улипич, ЖЭТФ **57**, 1425 (1969).

190. А. Р. Регель, А. А. Андреев, М. Мамадашев, Б. Т. Мелех, ФТТ **13**, 3345 (1971).

191. А. Р. Регель, А. А. Андреев, Б. И. Казанджан, М. Мамадашев, ФТТ **13**, 2702 (1971).

192. Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин, А. А. Цюриков, ФТП **5**, 1625 (1971).

193. Н. П. Шевчук, В. В. Малиновский, А. А. Великанов, Укр. хим. ж. **35**, 1308 (1969).

194. M. Field, M. Cutler, Bull. Amer. Phys. Soc. **11**, 893 (1966).

195. C. E. Mallon, M. Cutler, Phil. Mag. **11**, 667 (1965).

196. А. П. Сенченков, Докторская диссертация (ИАЭ, 1967 г.).