

537.311.33

**ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ В ЖИДКИХ
ПОЛУПРОВОДНИКАХ****В. А. Алексеев, А. А. Андреев, М. В. Садовский**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	47
2. Теоретические модели перехода полупроводник — металл в неупорядоченных системах	49
3. Переход полупроводник — металл в расплавах полупроводников при высоких температурах	64
4. Переход полупроводник — металл и критерий минимальной металлической проводимости в ряду расплавов при $T \gtrsim T_{пл}$	71
5. Переход металл — полупроводник в окрестностях критической точки металлов и полупроводников	73
а) Результаты экспериментальных работ для цезия и ртути (73). 1) Область жидких металлов (77); 2) Переходная некоторым область (78); 3) Область, по некоторым свойствам напоминающая жидкие полупроводники (79); 4) Область плотных ионизированных газов (81). б) Результаты экспериментальных работ для селена и мышьяка. Система Se — Te (82). 1) Селен, мышьяк (82); 2) Система Se — Te (83).	
6. Заключение	85
Цитированная литература	85

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования электронных транспортных процессов в структурно-неупорядоченных системах — в аморфных и жидких полупроводниках, а также в металлах, вылились в настоящее время в самостоятельную и быстро развивающуюся область физики конденсированного состояния вещества.

По богатству физических явлений, в них происходящих, неупорядоченные системы ничем, пожалуй, не уступают кристаллическим твердым телам, а их практическое значение возрастает с каждым годом. Среди неупорядоченных структур встречаются как достаточно хорошие металлы, так и типичные полупроводники и изоляторы. Эти свойства, как обычно, определяются в основном структурой энергетического спектра электронов. При изменении внешних параметров, или при переходе от системы к системе, эта структура может перестраиваться, что приводит к изменению различных электронных свойств и, в частности, к переходу полупроводник — металл или металл — полупроводник. Специфика этого явления в неупорядоченных системах связана прежде всего с определяющей ролью разупорядочения, которое приводит к новым механизмам этого перехода, не существующим в кристаллических твердых телах. С этой точки зрения, изучение перехода полупроводник — металл в жидкостях особенно поучительно, поскольку в этом случае мы имеем возможность изменять структуру системы в весьма широких пределах и соответственно изучать роль этих структурных изменений в формировании электронного

спектра. Накопление данных в этой области тем более интересно, что состояние наших теоретических представлений о неупорядоченных системах еще далеко от той степени полноты и завершенности, которая характерна для кристаллических твердых тел. С другой стороны, в этих исследованиях мы имеем дело с изучением состояний вещества в весьма широких интервалах внешних параметров (таких, как давление и температура), перекрывающих практически весь доступный на сегодняшний день интервал их изменения в лабораторных условиях; это значительно расширяет наши представления о физике конденсированного состояния вещества. Основоположником исследований некристаллических материалов, а именно, электронных явлений — механизма проводимости и структуры энергетического спектра — является Абрам Федорович Иоффе. Его ведущая роль в становлении этого научного направления является общепризнанной, и остается только удивляться богатому предвидению ученого, который в 40—50-х годах сумел не только сформулировать основные научные проблемы новой области физики, но и предложить (хотя и в качественной форме), правильные, по существу, решения наиболее принципиальных вопросов¹.

К этим, базирующимся на глубокой научной интуиции, предсказаниям относятся тезис об определяющей роли ближнего структурного порядка в формировании энергетического спектра электронов в некристаллических материалах и соображения о локализации электронных состояний по мере роста фактора структурного разупорядочения.

В дальнейшее развитие идей А. Ф. Иоффе и создание электронной теории неупорядоченных систем в последующем внесли значительный вклад Ф. У. Андерсон, Н. Ф. Мотт, И. М. Лифшиц, Д. Займан и др.

В настоящее время исследования в этом направлении ведутся весьма широким фронтом, включающим не только изучение перехода полупроводник — металл (ПП-М) в таких некристаллических материалах, как аморфные и жидкие полупроводники, но и исследования в примесных подсистемах в кристаллических матрицах. Работы этого типа составляют в значительной степени самостоятельную область и по этой причине не вошли в настоящий обзор. Тематическая направленность обзора в основном определена исследованиями электронной проводимости в жидких полупроводниках в широком интервале температур, включающем закритическое состояние. Экспериментальные исследования, выполненные преимущественно в последнее десятилетие благодаря развитию техники измерений электрических свойств при высоких давлениях и температурах порядка (4000 атм и 2000 °C²), показывают, что жидкие полупроводники в области высоких температур испытывают, в общем случае, две трансформации электронного спектра, протекающие последовательно по мере увеличения температуры, а именно более низкотемпературный переход полупроводник — металл, обусловленный опережающим ростом взаимодействия электронных оболочек атомов (делокализирующий фактор — по отношению к обратному действующему фактору структурного разупорядочения), и второй, более высокотемпературный переход металл — диэлектрик (или металл — плотная плазма), протекающий в области критических температур и давлений и связанный с уменьшением плотности вещества и обратным соотношением факторов межатомного взаимодействия и структурного разупорядочения. Оба перехода, по-видимому, имеют общие критерии.

Помимо самостоятельного интереса для физики, обсуждаемые в данном обзоре вопросы имеют также большое значение для геофизики, так как позволяют понять многие явления, имеющие принципиальное значение в процессах, протекающих во внутренних областях земли. Многие

расплавы горных пород являются типичными полупроводниками, они имеют полупроводниковую зависимость электропроводности от температуры и высокие значения термо-э. д. с., знак которой может меняться с температурой. В области высоких температур и давлений внутри Земли должны наблюдаться переходы типа полупроводник — металл. Результаты анализа этих явлений, в частности, могут быть решающими в пользу гипотезы металлизации вещества — расплава в ядре Земли, а высокое значение термо-э. д. с. может быть мощным источником нагрева определенных областей в коре и мантии Земли *).

В настоящем обзоре мы стремились показать современную ситуацию в области теории (гл. 2) и провести сопоставление результатов теории и эксперимента (гл. 3—5). Следует также отметить, что понимание механизма перехода от полупроводниковой проводимости к металлической требует наличия общих представлений о структуре энергетического спектра электронов и специфике электронных транспортных явлений в неупорядоченных системах. В связи с этим в гл. 2 дается краткое освещение этих вопросов, предвещающее основной теоретический и экспериментальный материал.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

Построение теории перехода металл — полупроводник в неупорядоченных системах должно, в принципе, следовать по тому же пути, что и в кристаллических твердых телах. Прежде всего, следовало бы выяснить структуру электронного энергетического спектра рассматриваемых систем и возможности ее эволюции с изменением внешних параметров. На основании полученных таким образом представлений можно попытаться перейти к следующему этапу — описанию электронной кинетики и классификации систем на металлы, полупроводники и диэлектрики. При этом знание возможных перестроек электронного спектра позволило бы непосредственно сопоставить их с переходами между этими состояниями, наблюдающимися на эксперименте. При всей принципиальной ясности такой программы, ее реализация наталкивается на значительные трудности.

Несмотря на значительные усилия теоретиков и на существующий в настоящее время обширный экспериментальный материал, последовательная теория электронов в неупорядоченных структурах практически отсутствует. Вместе с тем имеется ряд моделей и соображений качественного характера, позволяющих интерпретировать наблюдаемые явления. Подробное изложение этих идей можно найти в известных книгах Мотта^{3, 4} и в обзорах⁵⁻⁹. Ниже мы кратко рассмотрим основные теоретические результаты, имеющие отношение к теме настоящего обзора.

Основная трудность теории состоит в отсутствии трансляционной симметрии, которая в случае идеальных твердых тел приводит к существенным упрощениям при рассмотрении электронных свойств, связанным с теоремой Блоха и результатами зонной теории. Как известно, классификация твердых тел на металлы, полупроводники и диэлектрики обычно связывается с зонной структурой энергетического спектра. Существенное упрощение теории связано также и с тем, что, как правило, удается свести реальную многочастичную задачу к эффективной картине слабо взаимодействующих квазичастиц (т. е. к задаче одно- или двухчастичной). В неупорядоченной системе обычно не удается ни первое, ни второе.

*) Некоторые из этих вопросов обсуждаются в работе²²¹.

В отсутствие трансляционной симметрии, строго говоря, нельзя ввести ни зонной схемы электронного спектра, ни понятия эффективных квазичастиц. Ввиду случайного характера рассматриваемых систем следует пользоваться характеристиками, определяемыми в смысле статистических средних по ансамблям, описывающим структуру системы того или иного вида. При этом оказывается, что хотя обычно и нельзя задать закон дисперсии электрона в виде хорошо определенной зависимости энергии от квазиимпульса $E(p)$, можно тем не менее характеризовать электронный спектр усредненной по ансамблю случайных конфигураций плотностью электронных состояний $N(E)$ ⁸. Большое значение для развития соответствующих представлений имели работы по теории неидеальных кристаллов, главным образом легированных полупроводников и сплавов, где возникла концепция «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне¹⁰⁻¹³ и представление о локализации электронов в «хвостах». Мотт^{3,4} предложил несколько возможных вариантов преобразования зонного спектра твердых тел при нарушении упорядоченности (например, при плавлении). На рис. 1 приведены различные формы плотности электронных состояний, расположенные по мере увеличения роли ближнего порядка или степени связи электронов с потенциальным полем атомной структуры. Случай а) соответствует полному исчезновению запрещенной зоны, $N(E)$ аналогична по форме случаю свободных электронов и описывает, например, жидкие металлы. В случае б) имеется провал плотности состояний в интервале энергий, соответствующем запрещенной зоне кристалла. Эту область энергий принято называть «псевдощелью». В качестве характеристики глубины псевдощели обычно берется отношение $g = N(E_F)/N_0(E_F)$, т. е. отношение истинной плотности состояний

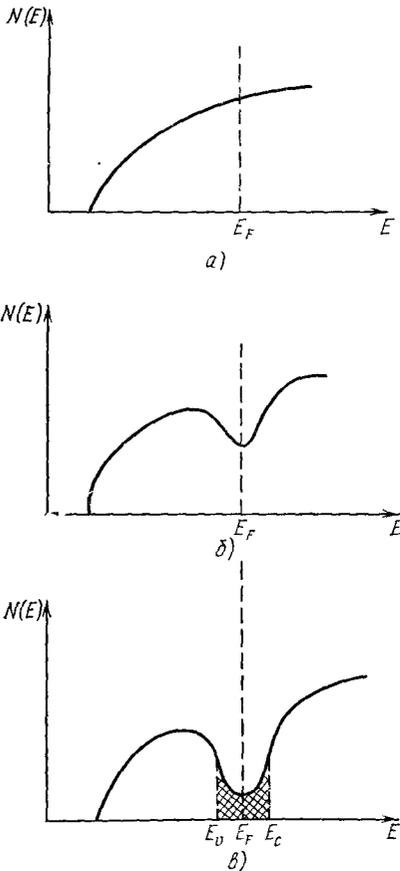


Рис. 1. Плотность электронных состояний в жидкостях.

а) Жидкие металлы; б) «квазиметаллическая жидкость»; в) жидкие полупроводники (заштрихована область локализованных состояний).

на уровне Ферми к рассчитанной в приближении свободных электронов.

Поскольку область псевдощели может рассматриваться как область энергий, где перекрываются «хвосты» плотности состояний «валентной зоны» и «зоны проводимости», представления о локализации электронов на краях зон, упоминавшиеся выше, переносятся и на «двухзонный» случай рис. 1, в для достаточно развитой псевдощели.

В общем случае $N(E) \neq 0$, хотя нельзя исключить ситуацию, когда существует истинная запрещенная зона, т. е. область энергий, где $N(E) = 0$. Однако несмотря на то, что $N(E_F) \neq 0$, в случае типа, изображенного на рис. 1, в, когда уровень Ферми попадает в область локализованных состояний в псевдощели, мы фактически имеем модель жидкого или аморфного полупроводника. Так как подвижность электронов на

уровне Ферми в виде хорошо определенной зависимости энергии от квазиимпульса $E(p)$, можно тем не менее характеризовать электронный спектр усредненной по ансамблю случайных конфигураций плотностью электронных состояний $N(E)$ ⁸. Большое значение для развития соответствующих представлений имели работы по теории неидеальных кристаллов, главным образом легированных полупроводников и сплавов, где возникла концепция «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне¹⁰⁻¹³ и представление о локализации электронов в «хвостах». Мотт^{3,4} предложил несколько возможных вариантов преобразования зонного спектра твердых тел при нарушении упорядоченности (например, при плавлении). На рис. 1 приведены различные формы плотности электронных состояний, расположенные по мере увеличения роли ближнего порядка или степени связи электронов с потенциальным полем атомной структуры. Случай а) соответствует полному исчезновению запрещенной зоны, $N(E)$ аналогична по форме случаю свободных электронов и описывает, например, жидкие металлы. В случае б) имеется провал плотности состояний в интервале энергий, соответствующем запрещенной зоне кристалла. Эту область энергий принято называть «псевдощелью». В качестве характеристики глубины псевдощели обычно берется отношение $g = N(E_F)/N_0(E_F)$, т. е. отношение истинной плотности состояний

локализованных состояниях, ограниченных порогами подвижности E_V и E_C , много меньше подвижности электронов с энергией, большей E_C и меньшей E_V , то в области достаточно высоких температур T главный вклад в электропроводность дают носители в делокализованных состояниях. Интервал энергий $E_C - E_V$ играет роль «щели (зазора) по подвижности»³⁻⁵ и определяет «полупроводниковое» поведение системы при отсутствии истинной запрещенной зоны. Проводимость при этом имеет типично полупроводниковый вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right), \quad (1)$$

где E_F — энергия Ферми электронов, т. е. определяется термическим возбуждением носителей через псевдощель. Наличие псевдощели, даже в отсутствие в ней локализованных состояний, приводит к ряду особенностей в транспортных явлениях по сравнению со случаем свободных электронов.

«Двухзонная» схема плотности состояния типа рис. 1, *в* естественна, если исходить из картины «испорченного» кристалла, когда зонная структура заложена изначально и только после этого накладывается «случайное» поле. Между тем существует принципиальная задача получения аналога зонной структуры (типа рис. 1, *в*) в истинно неупорядоченной системе типа жидкости или аморфного тела, без предположений с какой-либо изначальной периодичности. Попытки построения такой схемы энергетического спектра должны и в теории неупорядоченных систем исходить из двух предельных случаев, рассматриваемых в теории твердого тела¹⁴: приближения «сильной связи» или модели «почти свободных электронов».

В первом случае имеем картину электронов, волновые функции которых локализованы вблизи отдельных атомов. По мере сближения свободных атомов их уровни, как известно, расплываются в энергетические полосы, что объясняется перекрытием волновых функций и не связано, вообще говоря, с каким-либо дальним порядком в системе. Поэтому кажется естественным, что в такой ситуации возникает своего рода «зонная» структура, определяющаяся только ближним порядком и перекрытием волновых функций ближайших соседей. При этом вполне может сохраниться, казалось бы, даже истинная запрещенная зона. Недавно появились теоретические схемы, реализующие эти идеи в математической форме¹⁵⁻¹⁹. В работах Уэйра и Торпа¹⁵ рассматривается модельный гамильтониан неупорядоченной системы, состоящей из атомов типа германия (с ковалентными связями), причем электроны рассматриваются как локализованные на атомах и связях. Удастся строго показать, что, несмотря на структурный беспорядок, в системе возможна зонная структура с истинной запрещенной зоной. Валентная зона и зона проводимости образуются электронными состояниями связывающего и антисвязывающего типа. Вероятно, эта модель имеет отношение к свойствам систем типа аморфного германия и кремния.

В работах группы Займана¹⁶⁻¹⁹ путем машинных расчетов показывается, что картина плотности состояний в аморфных структурах Ge и Si определяется рассеянием электронов на сравнительно небольших «кластерах» (≈ 10 атомов), в которых задается определенная геометрия расположения атомов, причем плотность состояний оказывается не очень чувствительной к предположениям о распределении самих «кластеров». Получается плотность состояний с типичной псевдощелью, которая, по-видимому, вполне соответствует имеющимся экспериментальным данным.

Все эти работы подтверждают идею, высказанную впервые А. Ф. Иоффе²⁰ о том, что «зонная» структура аморфных и жидких систем определяется главным образом ближним порядком.

Особую трудность представляет задача получения плотности электронных состояний с псевдощелью при описании полупроводника на языке «почти свободных» электронов, рассеивающихся на слабом псевдопотенциале ионов *), коррелированным образом распределенных в жидкости. Первые попытки в этом направлении были предприняты в известных работах Эдвардса²¹. Последующие расчеты с использованием реальных структурных факторов жидкости и модельных псевдопотенциалов ионов привели к картине плотности состояний, очень близкой к таковой для свободных электронов^{22, 23}. Займаном²⁴ было указано, что при определенных (довольно жестких) предположениях относительно высших корреляционных функций ионов (в частности, четырехионной) можно получить плотность состояний полупроводникового типа. Однако в настоящее время не существует теоретических или экспериментальных методов, позволяющих найти высшие ионные корреляторы в жидкости.

В работах^{25, 26} было показано, что, используя характерный вид бинарного структурного фактора жидкости и предполагая наличие сильной нелокальности ионного псевдопотенциала, соответствующей доминирующей роли рассеяния назад, можно построить модель электронного спектра жидкости с ярко выраженной псевдощелью в области энергии, соответствующей запрещенной зоне кристалла. Эта модель оказывается эквивалентной ансамблю идеальных полупроводников, энергетическая щель в спектре которых принимает случайные значения.

Резюмируя, можно утверждать, что в настоящее время существует качественное понимание эволюции структуры энергетического спектра (плотности электронных состояний) при переходе от кристаллических твердых тел к жидкостям и аморфным структурам, хотя эти представления, конечно, не могут претендовать на ту же степень надежности, как в случае кристаллов и, тем более, не могут обеспечить расчет спектра реальных систем.

Теоретическое понимание электронной кинетики в неупорядоченных системах и, в частности, возможных механизмов перехода полупроводник — металл, являющегося темой данного обзора, находятся в еще более зачаточном состоянии. Переходя к обсуждению существующих здесь представлений, обсудим прежде всего концепцию локализации электронов в случайном поле, являющуюся, по-видимому, одним из главных механизмов перехода от металлической к полупроводниковой проводимости в неупорядоченных системах.

Первые и до настоящего времени наиболее фундаментальные результаты относительно локализации были получены в известной работе Андерсона²⁷. Мы приведем краткое рассмотрение модели Андерсона, не претендующее на строгость. Читателю, интересующемуся подробностями, следует обратиться к оригинальным работам²⁷⁻³⁶ и обзорам^{6, 9}.

Рассмотрим решетку узлов в трехмерном пространстве, распределенных регулярно или случайным образом. Электрон, находящийся на узле j , имеет энергию E_j , которая считается стохастической переменной, распределенной в полосе энергий шириной W с некоторой плотностью распределения $P\{E_j\}$. За счет перекрытия волновых функций на соседних узлах имеется взаимодействие V_{ij} , описывающее переходы электрона с узла на узел. В нерегулярной решетке V_{ij} , вообще говоря, также будет стохастической переменной, однако обычно рассматривают случай идеальной решетки с энергетическим беспорядком уровней на разных узлах.

*) Заметим, что в случае кристаллических полупроводников такое описание достигнуто в настоящее время высокой степени совершенства¹⁴.

Поместим электрон в начальный момент времени $t = 0$ на некоторый фиксированный узел i и рассмотрим поведение его волновой функции со временем. Основной результат Андерсона состоит в том, что в случае V_{ij} , спадающего с расстоянием между узлами $|R_{ij}|$, быстрее, чем $|R_{ij}|^{-3}$, при среднем его значении, меньшем некоторого критического $V_c \sim W$, электрон остается локализованным в окрестности узла i , в том смысле, что даже при $t \rightarrow \infty$ амплитуда волновой функции на узле i конечна и быстро спадает с расстоянием. Физический смысл этого результата связан с тем обстоятельством, что электрон может туннелировать только на узел с энергией, совпадающей с выбранным начальными условиями уровнем E_i . Однако при сформулированных выше условиях, вероятность найти в окрестности выбранного узла другой узел с такой же энергией, возрастает с расстоянием от этого узла гораздо более медленно, чем уменьшается с этим расстоянием взаимодействие V_{ij} . Поэтому вероятность электронных перескоков равна нулю и электронный перенос в системе отсутствует, пока мы рассматриваем случай нулевой температуры.

Рассмотрим весьма упрощенную схему доказательства Андерсона. Гамильтониан модели Андерсона имеет вид

$$H = \sum_j E_j a_j^\dagger a_j + \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j, \tag{2}$$

где a_j^\dagger, a_i — электронные операторы рождения и уничтожения на узлах j, i ; V_{ij} считается равным константе V , отличной от нуля только для переходов между ближайшими соседями.

Предполагается, что в начальный момент времени электрон находится на узле i с волновой функцией $|i\rangle$. Для последующих времен $t > 0$ волновая функция имеет вид

$$\psi(t) = \sum_i c_i(t) |i\rangle. \tag{3}$$

Величина $p_{ii} = \lim_{t \rightarrow \infty} |c_i(t)|^2$ дает вероятность нахождения частицы в состоянии $|i\rangle$ в момент $t = \infty$. Вероятность p_{ii} , естественно, зависит от множества $\{E_j\}$. Если $p_{ii} \neq 0$, то существуют электронные состояния, локализованные вблизи узла i . Характер электронных состояний определяется одноэлектронной функцией Грина

$$G_{ij}(E) = \langle i | \frac{1}{E - H} | j \rangle, \tag{4}$$

представляющей собой амплитуду вероятности перехода электрона с энергией E с узла j на узел i . В частности, p_{ii} выражается через $G_{ii}(E)$ ³⁰. Для этой функции Грина строится перенормированный ряд теории возмущений по V . Андерсон показал, что задача о локализации сводится к исследованию сходимости такого ряда, причем ввиду случайного характера величин E_j , сходимость понимается в смысле сходимости по вероятности²⁷⁻³⁰. Упрощая рассмотрение³¹, можно сказать, что все сводится к тому, имеет ли диагональный элемент (4) изолированный полюс:

$$G_{ii}(E) = \frac{A_i}{E - \mathcal{E}_i(E)}, \tag{5}$$

который можно интерпретировать как собственное значение энергии электрона, локализованного на i -м узле. При этом \mathcal{E}_i должно быть действительным, иначе такое состояние затухает со временем, т. е. электрон делокализуется при $t \rightarrow \infty$. Собственное значение \mathcal{E}_i определяется рядом

теории возмущений Бриллюэна — Вигнера:

$$\mathcal{E}_i = E_i + \sum_j V \frac{1}{E - E_j} V + \sum_{jj'} V \frac{1}{E - E_j} V \frac{1}{E - E_{j'}} V + \dots \quad (6)$$

Если ряд (6) (а точнее, некоторый перенормированный ряд, в котором в суммах исключаются повторяющиеся узлы) сходится вблизи действительной оси E (кроме точки \mathcal{E}_i), то на действительной оси получаем последовательность действительных членов, сходящуюся к действительному \mathcal{E}_i . Условие локализации сводится к требованию сходимости ряда типа (6) *).

Поскольку E_j являются случайными переменными, сходимость ряда (6) должна, как отмечено выше, рассматриваться в статистическом смысле и требует сложного анализа^{27, 30}. Однако упрощенную оценку условия сходимости можно провести следующим образом³¹. Рассмотрим различные вклады порядка V^{L+1} , где $L \gg 1$. Поскольку каждый узел решетки имеет Z ближайших соседей, имеется всего Z^L таких вкладов, каждый из которых есть произведение L факторов вида

$$T_i(E) = \frac{V}{E - E_i}. \quad (7)$$

Предполагая E_i в этих сомножителях независимыми, мы можем оценить величину такого произведения, взяв среднее его логарифма по распределению E_i :

$$\langle \ln |T_i T_{i'} \dots T_{i''}| \rangle = L \langle \ln |T| \rangle. \quad (8)$$

Тогда ряд (6) ведет себя «в среднем» как геометрическая прогрессия и сходится при выполнении условия

$$Z \exp \langle \ln |T(E)| \rangle < 1. \quad (9)$$

Это условие (уравнение на E) и определяет область энергии, где электроны локализованы. Андерсон использовал²⁷ следующее распределение E_i :

$$P\{E_i\} = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{при } |E_i| < \frac{1}{2}W, \\ 0 & \text{при } |E_i| > \frac{1}{2}W. \end{cases} \quad (10)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle \ln |T(E)| \rangle &= \frac{1}{W} \int_{-W/2}^{W/2} dE_i \ln \left| \frac{V}{E - E_i} \right| = \\ &= 1 - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{2E}{W} \right) \ln \left| \frac{W}{2V} + \frac{E}{V} \right| + \left(1 - \frac{2E}{W} \right) \ln \left| \frac{W}{2V} - \frac{E}{V} \right| \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Величина разброса энергии на узлах W , требующаяся для локализации, очевидно, зависит от энергии E интересующего нас состояния. Рассмотрим состояние в центре зоны, где $E = 0$ (эти состояния труднее всего локализовать). Тогда условие (9) упрощается и сводится к неравенству³¹

$$\frac{W}{V} > 2eZ. \quad (12)$$

Для простой кубической решетки (8), вводя ширину зоны $B = 2ZV$, получаем $W/B > e$.

*) Фактически мы опускаем ряд тонких вопросов, подробное обсуждение которых можно найти в работах^{6, 27-30, 32}.

Итак, если статистический разброс энергии на узлах решетки достаточно велик в смысле условия (12), все электронные состояния в зоне локализованы. Система представляет собой диэлектрик особого типа, в котором электронный транспорт может осуществляться только термически-активированными прыжками по локальным состояниям. Переход металл — диэлектрик, вызываемый локализацией в случайном поле, принято называть переходом Андерсона. Критерий полной локализации (9), (12) уточнялся многими авторами ^{6, 30, 32-34}. При этом, в зависимости от приближений, используемых при анализе сходимости ряда типа (6), получались несколько различные значения для критического разброса уровней W_c . Для оценок по порядку величины можно взять соотношение (12) или «наилучшую» численную оценку Андерсона ²⁷. Для нас принципиальным является сам факт существования такого критического отношения.

При фиксированном W условие локализации может быть проанализировано как функция E — энергии электрона в зоне ^{30, 31, 35}. Качественная ситуация иллюстрируется на рис. 2 (заштрихованы области локализации).

Наиболее важным является появление критических энергий E_c и $E_{c'}$, разделяющих области локализованных и делокализованных состояний. Для этих энергий в литературе принято название «порог подвижности». Естественно, что локализация начинается с краев зоны, а при росте амплитуды случайного поля W пороги подвижности стремятся к центру зоны, так что локализованные состояния захватывают все более широкие области энергии.

Описание поведения электронных состояний и кинетики вблизи порогов подвижности представляет собой принципиальную задачу теории неупорядоченных систем. Андерсон ²⁹ показал, что в области энергий, соответствующих локализованному состоянию, волновые функции электронов экспоненциально спадают с расстоянием на длине радиуса локализации, причем при стремлении энергии состояния E к порогу локализации этот радиус расходится:

$$R_{loc} \sim a \left| \frac{E - E_c}{E_c} \right|^{-\nu *}, \tag{13}$$

где a — длина порядка межатомного расстояния. Это напоминает расходимость радиуса корреляции флуктуаций в точка фазового перехода второго рода, и наводит на мысль, что поведение электронных состояний в критической области вблизи порога подвижности может определяться характерными для задачи фазовых переходов («скейлинговыми») зависимостями с «критическими индексами», определяемыми только размерностью пространства ³⁷. Определенные результаты в этом направлении были получены в работе ³⁶, где показано, что индекс ν в (13) определяется как индекс корреляционной длины специфической задачи о фазовом переходе второго рода с нуль-компонентным параметром порядка ^{38, 39}. При этом индекс ν был вычислен методом ϵ -разложения Вильсона ³⁷. Оказалось, что в трехмерном пространстве $\nu \approx 0,6$, в полном соответствии с результатом Андерсона ²⁹, основанном на использовании численного анализа статистики путей без пересечений на решетке, определяющей

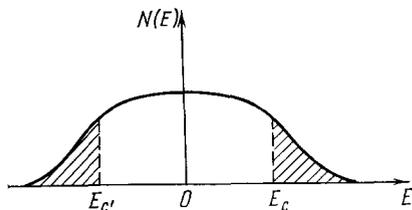


Рис. 2. Плотность электронных состояний в модели Андерсона с заданным отношением W/V . E_c и $E_{c'}$ — пороги подвижности.

*) Для перехода в центре зоны $R_{loc} \sim a|(W - W_c)/W_c|^{-\nu}$ при $W \gtrsim W_c$.

структуру ряда теории возмущений для функции Грина (4) (см. замечание после формулы (6)). В ³⁶ показано, что пространственное поведение этой функции Грина совпадает с пространственным поведением корреляционной функции упомянутого фазового перехода. Из поведения этой функции на пороге локализации видна невозможность ³⁶ степенной локализации волновых функций в модели Андерсона, предполагавшейся в работе Таулеса ⁴⁰. Подчеркнем, что результаты работы ³⁶ относятся к наиболее вероятной функции Грина электрона, найденной в рамках подхода Андерсона. В то же время большинство измеряемых физических величин определяется усредненными функциями Грина. Попытки провести рассматриваемую аналогию в задаче об усредненных корреляторах (плотность состояний, проводимость) встретились с серьезными трудностями ⁴¹⁻⁴⁵. Оказалось, что проблема сводится к рассмотрению неустойчивой теоретико-полевой задачи и применение теории возмущений приводит к нефизическим особенностям, отражающим, вероятно, плавный переход от слабой к сильной связи ⁴¹. Размер переходной области на шкале энергий совпадает с размерами критической области в теории фазовых переходов ^{41, 44}, но «скэйлинговое» поведение корреляторов, по-видимому, отсутствует. Аналогичные результаты получены в работах ^{42, 43}. В работе ⁴⁵ приводится аналогия явления локализации и перехода в состояние спинового стекла, однако, и в этом случае «скэйлинговое» поведение получить не удалось. В целом проблема оказывается значительно более сложной, нежели проблема описания критических явлений при фазовых переходах II рода *).

Проведенное выше рассмотрение локализации непосредственно применимо к системам с энергетическим беспорядком, единственным примером которых являются, может быть, неупорядоченные сплавы. Реальные неупорядоченные системы, как правило, обладают структурным беспорядком (жидкости, аморфные тела). Обычно принято считать, что структурный беспорядок так или иначе приводит к энергетическому беспорядку ввиду неизбежно возникающих из-за нерегулярного расположения атомов флуктуаций потенциального поля, действующего на электрон. Отмеченная аналогия с фазовыми переходами позволяет надеяться на универсальность явления локализации. Попытки соответствующего обобщения теории Андерсона предпринимались, например, в работе ⁴⁶. Подробно исследовалась с этой точки зрения задача об электроне в системе случайно расположенных рассеивающих центров ⁴⁷⁻⁵¹, где удалось получить довольно строгие результаты, в частности, поведение радиуса локализации типа (13). Возможно, что дальнейшее развитие методики этих работ, не основанной непосредственно на применении теории возмущений (квазиклассический подход), позволит решить упомянутую выше проблему поведения усредненных корреляторов.

Представляет принципиальный интерес оценка минимальной металлической проводимости — характерной электропроводности для модели Андерсона, когда система находится на пороге локализации всех состояний в зоне **). Соответствующие оценки проводились Моттом ^{3, 4, 52}. Будем исходить из формулы Кубо — Гринвуда для статической проводимости при температуре, равной нулю ^{3, 4}:

$$\sigma = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D_{EF}|^2 N^2(E_F), \quad (14)$$

*) В последнее время появился ряд новых работ, в которых развивается «скэйлинговая» теория локализации ²¹⁶⁻²²⁰, однако задача еще далека от окончательного решения, а результаты, полученные разными авторами, достаточно противоречивы.

***) При температуре, равной нулю.

где e — заряд электрона, m — его масса, Ω — объем системы, D_{E_F} — матричный элемент оператора импульса, усредненный по состояниям на поверхности Ферми. Уровень Ферми E_F находится в центре зоны. Считается, что фазы волновых функций электронов на соседних центрах локализации (атомах) не коррелируют. Тогда³

$$\overline{D_{E_F}} \approx \sqrt{N} \delta, \quad (15)$$

где $N = \Omega/a^3$ — число узлов (атомов) в объеме Ω , а для δ можно использовать различные оценки^{3, 52}. В частности, Мотт принимал³

$$\delta \sim \frac{m}{m^*} \left(\frac{a^3}{\Omega} \right) \frac{\pi}{a}, \quad (16)$$

где m^* — эффективная масса электрона в периодической решетке. Тогда

$$\sigma \approx \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^{*2}} [N(E_F)]^2, \quad (17)$$

и вводя интеграл перекрытия $V \sim \hbar^2/2m^*a^2$, а также³ полагая грубо $N(E_F) \approx 1/a^3 W$ (обозначения, как в нашем обсуждении модели Андерсона), получаем

$$\sigma \approx \frac{8\pi^3 e^2}{\hbar a} \left(\frac{V}{W} \right)^2. \quad (18)$$

Из «наилучшей» оценки Андерсона²⁷ следует, что локализация электронов в зоне происходит при $(W/V_c) \approx 60$, для решетки с $Z = 6$. Поэтому для системы с уровнем Ферми, лежащим посредине зоны, минимальная «металлическая» проводимость

$$\sigma_{\min} \approx 0,06 \frac{e^2}{\hbar a}. \quad (19)$$

Для $a = 4 \text{ \AA}$ (19) дает $\sigma_{\min} \approx 350 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Мотт неоднократно уточнял оценки (16)—(19)^{4, 52}. Учитывая разброс в значениях (W/V_c) и достаточную неопределенность оценки (16), по-видимому, не следует придавать конкретным цифрам слишком серьезного значения. Надо надеяться, что (19) дает правильный порядок величины $\sigma_{\min} \gtrsim 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Заметим,

что оценки по элементарной формуле³ Друде^{3, 4}, для случая, когда длина свободного пробега $l \sim a$, приводит к значениям $\sigma \gtrsim 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Строгое обоснование концепции минимальной металлической проводимости представляет одну из основных задач теории. В недавней работе⁵³ Таулесу и Личчарделло удалось показать существование универсального минимума металлической проводимости для двумерных систем. Их рассмотрение фактически основано на отмеченной выше аналогии явления локализации с фазовыми переходами и проведения для двумерной модели Андерсона аналога построения Каданова, использовавшегося при описании критической области задачи фазовых переходов³⁷. Для решетки Андерсона предлагается перейти от элементарной ячейки со стороной a к новой ячейке со стороной L , содержащей N узлов исходной решетки (рис. 3). Периодическое продолжение такой большой ячейки

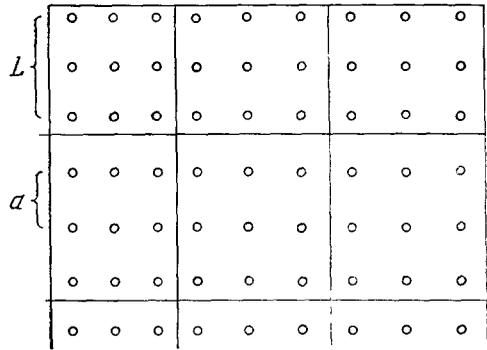


Рис. 3. Построение Таулеса — Личчарделло.

Каждая ячейка со стороной L рассматривается как узел новой решетки.

в пространстве приводит к тому, что в этой новой решетке каждый из N уровней «расплывается» в зону с некоторой шириной $2\Delta E$. Исходную решетку Андерсона, очевидно, можно описать как построенную из новых ячеек со стороной L , в каждой из которых имеется набор N случайных уровней. Тогда эффективная связь электронов на двух уровнях в соседних ячейках (аналог интеграла перекрытия V для системы, состоящей из новых ячеек), очевидно, порядка $V_N \approx (1/Z) \Delta E$ (Z — число ближайших соседей), ибо именно такая связь обеспечивает зону шириной $2\Delta E$ при периодическом продолжении новой ячейки в пространстве. Расстояние между энергетическими уровнями в соседних ячейках будет порядка $W_N \approx L^{-d} N^{-1}(E)$, где $N(E)$ — плотность состояний в единице объема (d — размерность пространства) исходной решетки. Если фиксировать одну из N зон в новой решетке, то W_N можно считать аналогом статистического разброса уровней W в исходной решетке. Таким образом строится переход от исходной задачи Андерсона, характеризующейся отношением W/V , к новой (масштабно-преобразованной) задаче такого же типа с «эффективным» гамильтонианом, характеризуемым новым отношением W_N/V_N , что является точным аналогом масштабных («скейлинговых») преобразований теории фазовых переходов³⁷. Процесс масштабных преобразований можно продолжить по цепочке:

$$\begin{aligned} V_N &\rightarrow V_{N^2} \rightarrow V_{N^3} \rightarrow \dots, \\ W_N &\rightarrow W_{N^2} \rightarrow W_{N^3} \rightarrow \dots, \end{aligned}$$

рассматривая ячейки, содержащие N^2 , N^3 и т. д. узлов исходной решетки, т. е. увеличивая стороны каждой новой ячейки в L раз. Если состояния с энергией E локализованы, то при каждом переходе к новому масштабу V_N убывает как $\exp(-L)$, а W_N убывает как $L^{-d} \sim N^{-1}$, так что V_N/W_N убывает $\sim N \exp(-N^{1/d})$. Поскольку при некотором V/W существует порог подвижности для любого E в исходной зоне^{30, 31}, то существует максимальное отношение $(V_N/W_N)_c$, для которого еще осуществляется такое экспоненциальное убывание. Можно показать^{33, 54}, что для делокализованных состояний

$$V_N \approx \hbar D(E) L^{-2}, \quad (20)$$

где $D(E)$ — коэффициент диффузии электрона с энергией E . Это соотношение можно интерпретировать следующим образом. Делокализованный электрон в системе ячеек длиной L , в течение времени τ_N может диффундировать из ячейки в ячейку. Коэффициент такой диффузии $D \sim L^2/\tau_N$. Очевидно, что неопределенность энергии электрона $V_N \sim \hbar/\tau_N$, что и ведет к (20). Тогда $V_N/W_N \approx \hbar D(E) L^{d-2}$, и, используя соотношение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии с проводимостью

$$\sigma(E) = 2e^2 D(E) N(E), \quad (21)$$

получаем

$$\sigma_{\min} = \frac{2e^2}{\hbar} L^{2-d} \left(\frac{V_N}{W_N} \right)_c. \quad (22)$$

Эта формула доказывает универсальность минимальной металлической проводимости для $d = 2$, если $\left(\frac{V_N}{W_N} \right)_c$ является в этом случае константой при масштабных преобразованиях. Численная реализация рассматриваемой модели^{53, 54} показала для $d = 2$, что $(V_N/W_N)_c = 0,12 \pm 0,003$, так что $\sigma_{\min} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, независимо от типа исходной решетки, что подтверждает универсальность явления локализации, подобную универсальности критических явлений. Для $d = 3$ аналогичный результат отсутствует. Минимальная металлическая проводимость зависит теперь от

масштаба размерности длины. Формула Мотта (19) следует из (22), если $(V_N/W_N) \sim N^{1/3}$, однако, подробные численные расчеты, способные подтвердить такое поведение, пока не проводились.

Тем не менее представляется естественным, что в области делокализованных состояний $V_N \sim L^{-2} \sim N^{-2d}$; $W_N \sim N^{-1}$ ³³. Рассмотренная схема «скэйлинговых» рассуждений, разумеется, не является строгой и требует специального обоснования*). В работе Вегнера⁵⁵ предпринята попытка построения аналитической ренорм-групповой схемы, реализующей построение Личчарделло — Таулеса. При этом, в рамках двух альтернативных гипотез о поведении преобразований ренорм-группы, удалось получить «скэйлинговое» поведение физических величин вблизи порога подвижности. Следует, однако, подчеркнуть, что в этой работе не проводилось явное обоснование упомянутых гипотез (вычисление индексов и т. п.), что, как отмечалось выше, может столкнуться с трудностями, связанными с неприменимостью теории возмущений. Поэтому вопрос о скэйлинге на пороге подвижности остается открытым.

В недавней работе⁵⁶ Мотт привел качественные соображения в пользу того, что существование минимальной металлической проводимости зависит от величины критического индекса радиуса локализации ν (см. (13)), что связано с невозможностью обеспечить хаотичность фаз волновых функций на соседних узлах (см. (15)) для достаточно малых ν . Согласно этим оценкам минимальная металлическая проводимость существует, если $\nu \geq 2/d$, где d — размерность пространства. Индекс $\nu \cong 0,6$, найденный для $d = 3$ ($d = 4 - \epsilon$) в работах^{29, 36}, не удовлетворяет этому условию, тогда как $\nu = 2/3$, найденный в⁵¹, ему удовлетворяет. Для $d = 2$ в работе⁵⁷ путем численного анализа модели, рассматривавшейся в^{53, 54}, найдено значение $\nu \geq 1$, удовлетворяющее условию существования минимальной проводимости. Эти результаты подчеркивают необходимость корректного теоретического анализа «критического» поведения вблизи порога подвижности. При этом для $d = 3$, как видно, может оказаться существенной разница между числами 0,6 и 2/3, которая, очевидно, находится за пределами точности существующей теории (и эксперимента!).

Предполагая универсальность явления локализации, можно попытаться применить результаты полученные при рассмотрении модели Андерсона, для построения качественной картины электронных явлений в неупорядоченных системах и, в частности, в жидкостях^{3, 4}. Считается, что подобно тому как в модели Андерсона по краям зоны возникают области локализованных состояний (см. рис. 2), появляются пороги подвижности E_ν и E_c (см. рис. 1, ϵ) при наличии достаточной глубокой псевдощели в плотности состояний жидкости, что соответствует переходу от квазиметаллической жидкости к полупроводниковой. Подчеркнем, что в настоящее время отсутствует последовательная теория явлений переноса в квазиметаллических жидкостях. Характерные величины проводимости в них таковы, что длина свободного пробега электронов, по-видимому, меньше межатомного расстояния. При этом электрон совершает подобие диффузионного (броуновского) движения^{58, 59}. Мотт предложил для этого случая следующее эвристическое обобщение обычной формулы для проводимости жидкого металла^{3, 4}:

$$\sigma = \frac{e^2 S_F l}{12\pi^3 \hbar} g^2, \quad (23)$$

где $g = N(E_F)/N_0(E_F)$, $S_F = 4\pi p_F^2/\hbar^2$ — площадь сферы Ферми в обрат-

*) Последние результаты, относящиеся к такой схеме «скэйлингового» описания порога подвижности, можно найти в работах^{219, 220}, из которых видно, что вопрос о существовании минимальной металлической проводимости неясен даже для $d = 2$.

ном пространстве, l имеет смысл характерной длины типа длины свободного пробега или, скорее, длины фазовой когерентности⁵⁹. Аргументация Мотта в пользу формулы (23) крайне груба и основывается на обобщении формулы Займана теории жидких металлов введением зависимости $\sim N^2 (E_F)$, характерной для формулы Кубо — Гринвуда (14). Считается, что эта зависимость проявится в ситуации, когда из-за сильного рассеяния $p_F l / \hbar \sim 1$. В то же время известно²¹, что в случае слабого рассеяния (жидкий металл, $p_F l / \hbar \gg 1$) соответствующая зависимость полностью сокращается. Результат $\sigma \sim g^2$ удалось получить Фридману⁶⁰ в модели «хаотичных фаз», когда длина фазовой когерентности меньше межатомного расстояния. При этом для константы Холла было получено

$$R \approx \frac{C}{g} R_0, \quad (24)$$

где R_0 — константа Холла в приближении свободных электронов, $C \approx \approx 0,7$. Если в (23) $l \sim a$ (a — межатомное расстояние), то для одного электрона на атом получаем

$$\sigma \approx \frac{e^2}{3a\hbar} g^2. \quad (25)$$

Для $a = 3 \text{ \AA}$ и $g = 1$ имеем $\sigma \approx 1500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для двухвалентного металла домножение на $2^{2/3}$ дает $2500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Выше мы видели (19), что переход от схемы рис. 1, б к в происходит на пороге локализации при $\sigma_{\min} \approx 0,06 e^2 / \hbar a$ *). Поэтому разумной оценкой глубины псевдощели, при которой начинается локализация и происходит переход жидкого металла в жидкий полупроводник, является $g^2 \approx 0,2$, т. е. $g_c \approx 0,45$. Подчеркнем, что эта оценка колеблется в зависимости от оценки минимальной металлической проводимости в пределах^{3,4}:

$$g_c \approx 0,2 - 0,5. \quad (26)$$

Отметим, что рассмотренные представления о диффузионном режиме проводимости справедливы для микроскопически однородных систем, когда фазы волновых функций электронов нескоррелированы на расстояниях меньше межатомного. Однако в реальных системах могут возникать микроскопические неоднородности⁶¹⁻⁶⁶, вызываемые, например, флуктуациями плотности вблизи критической точки, образованием областей со специфическим ближним порядком⁶⁷ и т. п. Тогда, принимая во внимание отображения об определяющей роли ближнего порядка в формировании электронного спектра, можно представить себе, что в системе будут образовываться области с полупроводниковым и металлическим спектром, причем размер, скажем, полупроводниковых областей будет определяться соответствующим радиусом корреляции ближнего порядка $R_c > a$.

Если длина когерентности фаз волновых функций $l \ll R_c$, электронная структура таких областей может быть рассмотрена квазиклассически и определяется локальной атомной структурой. Аналогично и электронный отклик на внешнее возмущение является теперь локальным. В первом приближении можно считать, что полупроводниковые области являются «запрещенными» для электронов проводимости, и ввести величину $C(E)$ — долю объема системы, состоящую из областей, «разрешенных» для электронов с энергией E . При этом можно определить $\hat{C}(E)$ соотношением⁶⁵

$$N(E) = N_0(E) C(E), \quad (27)$$

*) Более корректно было бы считать^{3,4}, что в оценку σ_{\min} здесь входит не межатомное расстояние a , а a_{E_F} — расстояние между состояниями с данной энергией $\sim E_F$, которое может быть больше a .

где $N(E)$ — усредненная плотность состояний единицы объема системы, $N_0(E)$ — плотность состояний единицы объема в металлической области, совпадающая в большинстве случаев с плотностью состояний модели свободных электронов. Рассмотрим теперь электрон на уровне Ферми E_F . Очевидно, что $C(E_F) = g$ — фактору Мотта. Уровень Ферми попадает, как правило, в область энергий полупроводниковой щели (псевдощели) и электрон с $E \sim E_F$ испытывает брэгговское отражение на границе металлической и полупроводниковой областей, его волновая функция быстро затухает внутри последней. Если пренебречь эффектами туннелирования через «запрещенные» области, то для описания кинетики в рассматриваемом неоднородном случае можно применить идеи теории протекания (перколяции) ^{65, 68-71}. При этом, если $C(E) < C^*$ — критического значения, определяемого теорией протекания, то в системе не существует непрерывного пути для электрона с энергией E , проходящего по металлическим областям, электроны с энергией E «заперты» в разделенных в пространстве металлических «островках». При $C(E) = C^*$ появляется первый непрерывный путь через весь образец. Соответственно при $g < C^*$ система находится в полупроводниковом состоянии, проводимость существует лишь в меру туннелирования через «запрещенные» области (проводимость нулевая в рамках классической теории протекания), при $g = C^*$ в системе возникает бесконечный металлический кластер, при $g > C^*$ этот кластер растет, занимая все большую долю объема системы (весь объем при $g \rightarrow 1$). Таким образом, при $g > C^*$ происходит непрерывный (перколяционный) переход полупроводник — металл. Критическое значение C^* для рассматриваемой картины протекания в непрерывной среде колеблется, по разным оценкам, в пределах $0,15 < C < 0,3$ ^{72, 73}. Наиболее надежным считается значение $C \approx 0,17$, для гауссовского случайного потенциала ⁷³. Поэтому возникающий из теории протекания критерий на глубину псевдощели, соответствующую переходу полупроводник — металл, не очень сильно отличается от критерия Мотта (26), но и не перекрывается с ним. Коэн и Джортер ⁶⁵ предложили описание кинетических свойств рассматриваемой неоднородной системы на основе так называемой теории эффективной среды, обобщающей рассмотрение Киркпатрика ⁷⁰ для решеток из случайных сопротивлений. При этом удалось количественно описать переход полупроводник — металл для большого числа неупорядоченных систем, в которых есть основания надеяться на существование микроскопических неоднородностей. Поведение электропроводности в теории эффективной среды представлено на рис. 4 ⁶⁵. Следует отметить, что поведение кинетических характеристик неоднородной системы может не укладываться в простую схему теории эффективной среды, особенно вблизи самого перколяционного перехода, где требуется особое рассмотрение ^{70, 71, 74}. В ряде работ ^{4, 75} Мотт критиковал представления Коэна и Джортера о неоднородном транспортном режиме. Однако его критика фактически строится на рассмотрении модели Андерсона, в которой действительно нет

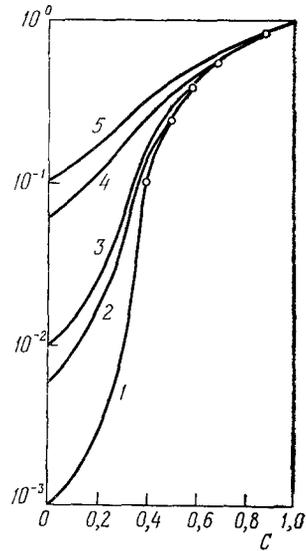


Рис. 4. Электропроводность микроскопически неоднородной системы в теории эффективной среды ⁶⁵.

C — доля объема, занятая «разрешенными» областями. $X = \sigma_1/\sigma_0$, где σ_0 — проводимость «разрешенных» областей, σ_1 — проводимость «запрещенных» областей.
 1 — $X = 10^{-3}$, 2 — $X = 6 \cdot 10^{-3}$,
 3 — $X = 10^{-2}$, 4 — $X = 6 \cdot 10^{-2}$,
 5 — $X = 10^{-1}$.

места для возникновения резких неоднородностей «металлического» и «диэлектрического» типов, что связано с заложенными в модель отсутствием корреляции энергий на соседних узлах *). В реальных же системах могут существовать корреляции, приводящие к картине описанного типа. Следует заметить, что картина «запрещенных» и «разрешенных» областей может оказаться довольно грубой. Например, в работе ²⁶ рассматривалась модель спектра жидких полупроводников, в которой из теории «автоматически» возникало описание системы как ансамбля «металлических» и «полупроводниковых» областей с определенным распределением щелей в спектре. Описание кинетики на языке теории протекания и теории эффективной среды может оказаться только первым приближением к истинной картине в таком сложном ансамбле.

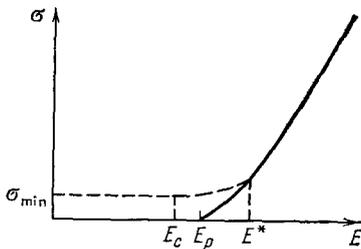


Рис. 5. Соотношение перколяционной и квантовой проводимостей. E_p — порог протекания, E_c — порог подвижности (локализации), E^* — энергия перехода от перколяции к туннелированию.

условием $C(E_p) = C^*$. Квантовомеханическое туннелирование возможно в области $E_c < E < E_p$, где E_c — порог подвижности в рассматриваемом случайном поле. Соответственно качественное поведение проводимости как функции энергии электрона будет таким, как на рис. 5⁴. При этом возникает энергия $E^* = E_p + \Delta E^*$, при которой происходит переход от перколяционной (квазиклассической) проводимости к квантовой. Если ΔE^* достаточно мало, то теория протекания может дать достаточно хорошее описание. Первые попытки оценить ΔE^* предприняты в работах Тулуза и Фриделя ^{79, 80} **).

В заключение опишем переход от жидкого полупроводника к металлу так, как он может происходить в реальной системе по мере повышения температуры от точки плавления $T_{пл}$, характеризую режимы проводимости, которые встречаются по мере такого перехода.

1. Область температур $T \gtrsim T_{пл}$. Типичный жидкий полупроводник имеет энергетический спектр типа рис. 1, в. Фактор Мотта $g < 0,15-0,2$. Проводимость определяется формулой типа ^{3,4}

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right) \quad (28)$$

для случая, когда уровень Ферми проходит посредине псевдощели, причем $\sigma_0 \sim \sigma_{мин} \sim 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Термо-э. д. с. предположительно может

*) Кроме того, Мотт критикует главным образом представления о существовании диэлектрических областей классической теории протекания. Теория эффективной среды рассматривает области с различными, но конечными проводимостями.

***) Отметим существенно различную зависимость перколяционного перехода и локализации от размерности пространства. Критическая размерность, при которой можно использовать описание перехода (критических индексов) в приближении самосогласованного поля, $d_c = 4$ для локализации ³⁶, тогда как для теории протекания $d_c = 6$ ⁸¹.

ной картине в таком сложном ансамбле. Перколяционный переход полупроводник — металл является проявлением специфического фазового перехода второго рода, связанного с самим явлением протекания ^{71, 76}. Недавно удалось получить полное описание критической области протекания в рамках «скейлинговой» картины этого фазового перехода ^{77, 78}. Возникает вопрос о соотношении перколяционного перехода и перехода Андерсона. Перколяционный механизм не учитывает эффекты квантовомеханического туннелирования ^{65, 68}. Классическое движение электрона в случайном поле возможно в области энергий $E > E_p$, где E_p определяется

иметь также типично полупроводниковое поведение ⁴

$$|\alpha| = \frac{k}{e} \left(\frac{E_c - E_v}{2kT} + A \right), \quad (29)$$

где $A = \text{const}$. Поведение эффекта Холла при этом, как правило, существенно отличается от полупроводникового ⁸².

2. $T > T_{\text{пл}}$. По мере роста температуры, скорее всего, будет происходить разрушение ближнего порядка, формирующего энергетический спектр жидкого полупроводника. Псевдощель плавно заполняется ^{4, 65, 26}, происходит переход к спектру типа рис. 1 (В), фактор Мотта $0,2 < g < 1$. При этом по мере роста g происходит делокализация электронов в псевдощели, $E_c - E_v \rightarrow 0$, при $g \rightarrow g_c$ (26), ^{3, 4} происходит переход жидкого полупроводника в квазиметаллическое состояние. До точки перехода электронный транспорт определяется, по-видимому, формулами полупроводникового типа, со щелью $E_c - E_v$, зависящей от температуры. Сама точка перехода может определяться как переходом по Мотту — Андерсону, так и перколяционным механизмом, в системах с ярко выраженными флуктуациями структуры (пространственными неоднородностями) ^{4, 65}. При $g > g_c$, в квазиметаллическом состоянии имеем либо однородный (диффузионный) режим проводимости (23), (24) ^{4, 60}:

$$\sigma \sim g^2 \sim R^{-2}, \quad R \sim g^{-1}, \quad (30)$$

а для термо-э. д. с. формулу «металлического» типа ^{4, 82, 83}

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \Big|_{E=E_F}, \quad (31)$$

либо перколяционный режим в неоднородной системе, описываемой формулами теории эффективной среды ^{65, 70}, а для области вблизи порога протекания — результатами работы ⁷⁴. Для квазиметаллической области типично $2 - 3 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} < \sigma < 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Выбор между двумя альтернативными схемами описания квазиметаллической области расплава может быть решен только экспериментально.

3. По мере дальнейшего роста температуры проводимость и другие кинетические характеристики могут выйти на металлический режим проводимости с $\sigma \gtrsim 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Проводимость при этом должна описываться теорией Займана, эффект Холла — моделью свободных электронов ^{7, 83}. Энергетический спектр — типа рис. 1, а.

4. По мере дальнейшего роста температуры (и(или) понижения плотности системы) начинает возрастать роль хаотического рассеяния электронов, но уже в рамках «однозонного» спектра, типа рис. 2. В итоге при достаточном возрастании беспорядка в системе произойдет переход Андерсона ^{4, 6, 27-30}. Проводимость будет снижаться до величины порядка σ_{min} , после чего перейдет (после локализации всех состояний в зоне) на прыжковый режим: $\sigma \ll \sigma_{\text{min}}$, $\ln \sigma \sim -T^{-x}$, $x = 1/4 \div 1$ ^{4, 84, 85}.

Конечно описанная схема перехода полупроводник — металл — полупроводник в жидкостях является достаточно грубой, в соответствии с качественным характером современной теории. В частности, в реальной системе могут отсутствовать отдельные из описанных выше режимов проводимости, например, чисто металлический, когда из-за возрастающей роли случайного рассеяния система достигает максимальных значений проводимости, характерных для диффузионного режима, начиная с которых в итоге и происходит переход Андерсона.

Наиболее существенным недостатком нашего рассмотрения являлось полное пренебрежение возможными эффектами межэлектронного взаимодействия. Его определяющая роль во многих случаях переходов металл —

диэлектрик в кристаллических твердых телах хорошо известна⁴. Причины, по которым мы не проводим рассмотрения соответствующих эффектов, связаны с почти полным отсутствием исследований роли межэлектронного взаимодействия в неупорядоченных системах. В частности, совершенно не исследован вопрос о влиянии этого взаимодействия на андерсоновскую локализацию, так же как и вопрос о влиянии неупорядоченности на обусловленные этим взаимодействием механизмы перехода металл — диэлектрик в кристаллических твердых телах. Эти вопросы, по-видимому, будут в центре внимания теоретиков в ближайшие годы *).

Дальнейшие разделы обзора посвящены описанию результатов экспериментальных исследований перехода полупроводник — металл в жидких полупроводниках и металлах вблизи критической точки и сравнения их с существующими теоретическими представлениями. Мы попытаемся показать, в какой мере эти результаты согласуются (или не согласуются) с изложенной выше качественной картиной перехода, обусловленного ролью неупорядоченности. Разумеется, поскольку всякий реальный объект достаточно далек от соответствующих теоретических идеализаций, по мере обсуждения экспериментальных результатов мы будем вынуждены обратиться к ряду представлений и теоретических работ, которые не нашли отражения выше. При этом следует иметь в виду, что качественный уровень наших представлений приводит к тому, что попытки интерпретации эксперимента также носят сугубо качественный характер, что зачастую сильно затрудняет выбор между различными теоретическими моделями.

3. ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ В РАСПЛАВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Экспериментальные исследования электропроводности и некоторых других свойств жидких полупроводников в целом подтверждают картину

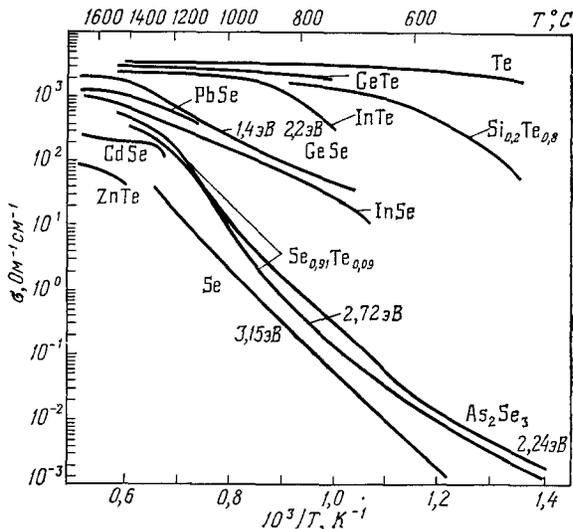


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности расплавов полупроводников по⁵⁹.

перехода к металлической проводимости с повышением температуры, изложенную в предыдущей главе. Еще в первой посвященной жидким полу-

*) За неимением места мы не обсуждаем первые работы в этом направлении, появившиеся в самое последнее время²²²⁻²²⁶.

проводникам работе А. Ф. Иоффе и А. Р. Регеля¹ было показано, что полупроводники, сохраняющие при плавлении структуру ближнего порядка, сохраняют и полупроводниковые свойства в жидкой фазе; при этом электропроводность таких расплавов экспоненциально увеличивается с повышением температуры. Из общих соображений было очевидно, что процесс роста электропроводности не может продолжаться без каких-либо ограничений. Действительно, в последующих работах⁸⁶⁻⁹⁰ исследования были расширены в область более высоких температур и было показано, что электропроводность расплавов полупроводников стремится к насыщению на уровне, характерном для металлов. Однако систематические и надежные исследования при высоких температурах стали возможными лишь по мере развития техники эксперимента и создания метода измерений под высоким давлением нейтрального газа для подавления кипения расплавов². С применением этой методики выполнены исследования широкого класса расплавов полупроводниковых халькогенидов, а

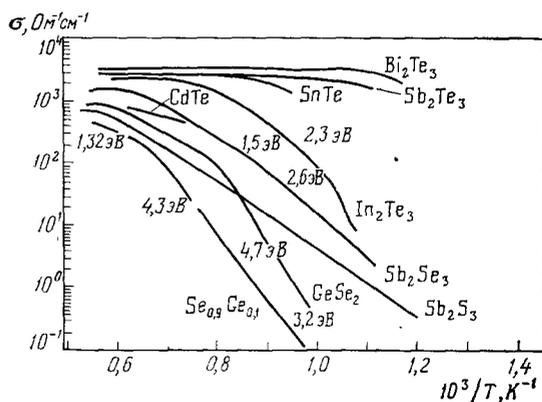


Рис. 7. То же, что на рис. 6 (по⁹⁰).

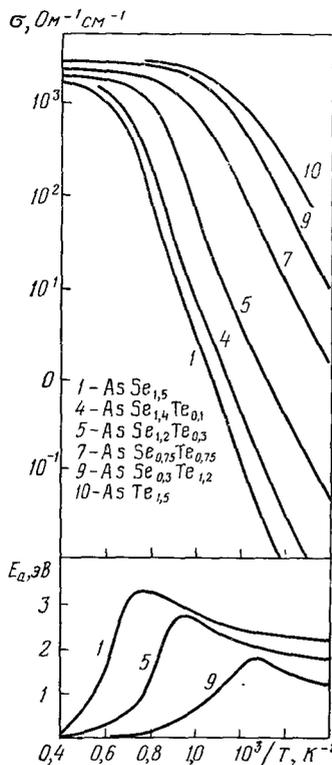


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности и энергии активации электропроводности расплавов стеклообразующих полупроводников⁹⁷.

также элементарных теллура и селена⁸⁹⁻⁹⁷ в интервале температур от $T_{пл}$ до 2000 °С*). Сплавы системы Se — Te с помощью аналогичной методики изучались также в^{98**}.

Полученные данные частично суммированы на рис. 6—10. Рассмотрение этих данных (см. также⁹⁹⁻¹⁰¹) показывает, что при $T > T_{пл}$ идет процесс увеличения электропроводности, завершающийся насыщением зависимости $\sigma(T)$ и выходом на «плато». Удельная электропроводность на участке «плато» достигает $(1-3) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Типичное для металлов значение удельной электропроводности, а также отсутствие заметной ее температурной зависимости свидетельствует о металлизации расплавов.

*) В области температур, близких к $T_{пл}$ при высоких давлениях, исследовался жидкий теллур в работе²²⁷.

**) В недавно полученной работе²²⁸ система Se — Te и другие системы исследовались при еще больших значениях давления.

Таким образом, наблюдается переход полупроводник — металл. Нетрудно видеть, что экспериментальная картина в первом приближении соответствует той теоретически ожидаемой, которая была изложена в предшествующей главе. Действительно, для тех полупроводников, которые не меняют кардинально структуру ближнего порядка при плавлении — селен, сплавы с селеном, селениды и др. и остаются полупроводниками в жидкой фазе, можно выделить в соответствии с выводами гл. 2 три участка

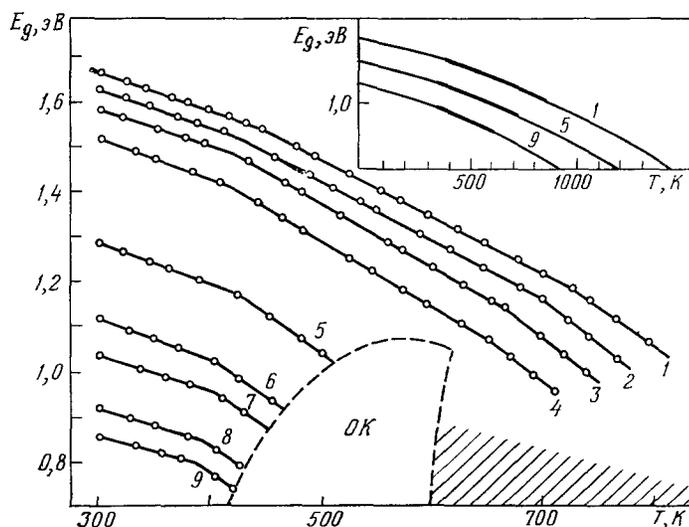


Рис. 9. Температурная зависимость энергетической щели для жидких полупроводников системы As—Se—Te в широком интервале температур.

Тонкие линии на вставке вверху построены с использованием зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$. Толстые линии, а также кривые с точками — результат прямых оптических измерений смещения края собственного поглощения с температурой⁹⁷. 1 — AsSe_{1,5}, 2 — AsSe_{1,49}Te_{0,01}, 3 — AsSe_{1,45}Te_{0,05}, 4 — AsSe_{1,4}Te_{0,1}, 5 — AsSe_{1,2}Te_{0,3}, 6 — AsSe_{0,9}Te_{0,6}, 7 — AsSe_{0,75}Te_{0,75}, 8 — AsSe_{0,45}Te_{1,05}, 9 — AsSe_{0,3}Te_{1,2}. Заштрихована область непрозрачности. ОК — область кристаллизации.

в зависимости $\log \sigma (1/T)$: первый — соответствует сугубо полупроводниковому поведению — электропроводность следует экспоненциальному закону, второй, переходный, энергия активации электропроводности становится переменной и в конечном итоге резко уменьшается, и третий участок, уже отмеченный выше, является типичным для мегаллической проводимости. Проанализируем данные эксперимента детальнее. Рассмотрим в первую очередь третий участок кривых $\sigma(T)$, или металлическое состояние в области «плато».

Наиболее характерной особенностью электропроводности расплавов полупроводников на участке насыщения является тот факт, что абсолютная величина $\sigma_{\text{насыщ}}$ для всех исследованных теллуридов и, частично, селенидов оказывается в пределах 2500—3300 Ом⁻¹см⁻¹ (табл. I)⁸⁹. Такие величины электропроводности соответствуют теоретической оценке в рамках модели почти свободных электронов, сделанной в предположении, что только два валентных электрона на атом принимают участие в проводимости: $\sigma = e^2/3\hbar a \approx 2700$ Ом⁻¹см⁻¹ при среднем значении межатомного расстояния $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см *). Такое совпадение, по-видимому, не может

*) Формула дана в предположении диффузионного механизма движения электронов, т. е. в предположении, что длина «свободного» пробега не превышает межатомного расстояния.

Таблица I

Вещество	Интервал температур, К	$\sigma_{\text{насыщ}} \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$	Вещество	Интервал температур, К	$\sigma_{\text{насыщ}} \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$
Te	1000—1700	3300	Sb ₂ Te ₃	1360—1700	2800
PbTe	1500—1850	2700	GeSe	1780—2000	2000
SnTe	1430—1740	2800	InSe	1850—2000	1000
CeTe	1430—1780	3000	Sb ₂ Se ₃	1800—2000	1450
In ₂ Te ³	1540—1750	2500	Sb ₂ S ₃	1880—2000	800
InTe	1450—1750	2500	PbSe	1830—2000	1300
Bi ₂ Te ₃	950—1780	3300			

быть случайным и наводит на мысль, что только верхние валентные подзоны «разрушены» флуктуациями потенциала. В этом случае электроны этих подзон формируют сферу Ферми, радиус такой сферы r_F оказывается ограниченным значениями π/a . Константа Холла, вычисленная при $r_F = \pi/a$, оказывается примерно в три раза больше той оценки, которая сле-

дует из рассмотрения структуры валентных оболочек атомов, составляющих характерную группу теллуридов и предположения, что все валентные электроны принимают участие в проводимости. Эти соображения по отношению к константе Холла находят прямое экспериментальное подтверждение (см. данные табл. II для группы теллуридов). Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что «химическое связывание» продолжает оставаться достаточно стабильным в расплавах даже при весьма высоких температурах. Несмотря на металлический характер проводимости расплавы теллуридов, по видимому, не могут быть рассмотрены как система атомов с полностью ионизированными валентными оболочками, и модель свободных электронов, в том виде, в каком она была приложена к жидким металлам, не может быть применена для расплавов полупроводников даже в области насыщения температурной зависимости электропроводности. В области более низких температур, при которых наблюдается положительный температурный коэффициент электропроводности, рост электропроводности ассоциируется с формированием сферы Ферми, т. е. с ростом плотности состояний на уровне Ферми до значений, соответствующих предельному волновому вектору, примерно равному π/a , т. е. $N(E_F) \leq 1 \cdot 10^{22}$ электрон $\cdot \text{В}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости и оценки парамагнитного вклада, обусловленного свободными носителями, пока-

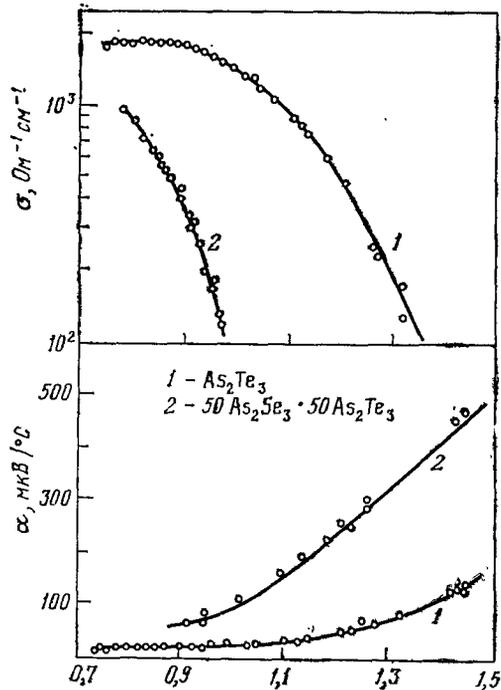


Рис. 10. Электропроводность и термо-э.д.с. в жидких As₂Te₃ (1) и As₂Te₃·As₂Se₃ (2) ¹⁰⁷ (по оси абсцисс — 10⁵/T, К⁻¹).

Таблица II

Электрические свойства расплавов полупроводников

Расплавы полупроводников	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹ 1,2)	ТКЭ (знак)	R , см ³ /кул	R/R_0	α , $\frac{MRB}{град}$	L/L_0 3)	Литература
Металлические расплавы полупроводников							
Ge	15 200	—	$-3,6 \cdot 10^{-5}$	1,06	-1,0	0,86	1, 87, 124
Si	12 860	—				0,8	87
InSb	9 350	—	$-6,9 \cdot 10^{-5}$	1,4		0,94	1, 87, 124
InAs	7 000	—					
Металлоподобные расплавы 4)							
CdSb	5 200	+	$-8,3 \cdot 10^{-5}$	1,5	0		111
ZnSb	4 200	+	$-5,3 \cdot 10^{-5}$	1,2	+2,6	0,95	111
AuTe ₂	3 460	+	$-8,3 \cdot 10^{-5}$	2,1			112
Bi ₂ Te ₃	2 600	+	$-8,7 \cdot 10^{-5}$	2,2	+1,0	0,84	1, 87
GeTe	2 600	+	$-15 \cdot 10^{-5}$	3,6	+20	0,82	87, 113
CuTe	1 900	+	$-16 \cdot 10^{-5}$	4,0			112
Sb ₂ Te ₃	1 850	+	$-17 \cdot 10^{-5}$	3,9	+10	1,03	87, 111, 125
SnTe	1 870	+	$-12 \cdot 10^{-5}$	2,3	+42	0,86	87, 113, 126
PbTe	1 540	+	$-14 \cdot 10^{-5}$		-3,7	1,1	87, 113
Te	1 700	+	$-12 \cdot 10^{-5}$	3,0	+26	0,97	112, 124, 127
Te _{0,9} Se _{0,1}	1 250	+	$-17 \cdot 10^{-5}$		+50		86, 128
AgTe	600	+	$-3,2 \cdot 10^{-4}$				117
Tl ₂ Te ₃	500	+	$-7,4 \cdot 10^{-4}$	15		1,0	129
InTe	500	+	$-5,0 \cdot 10^{-4}$				128
In ₂ Te ₃	250	+	$-(5-7) \cdot 10^{-4}$		+10	1,2	128, 131, 132, 135
TlTe	290	+	$-13,8 \cdot 10^{-4}$	25		1,6	130
GaTe	250	+	$-3,2 \cdot 10^{-3}$				117
Ag ₂ S	120	+	$-2,8 \cdot 10^{-3}$		+190		117
Жидкие полупроводники 4)							
Tl ₂ Te	67	+	$-1,6 \cdot 10^{-3}$ 5)		-150	2,8	112, 123,
GeSe	51	+	$-3,6 \cdot 10^{-2}$ 5)		+50		133, 137
As ₂ Te ₃	25	+	$-5 \cdot 10^{-2}$		+200		88, 128
CuSbSe ₂	16	+	$-7,3 \cdot 10^{-3}$		+180	7,7	138
Tl ₂ Se	10	+	$-2,5 \cdot 10^{-2}$ 5)		+240	17	120, 121, 136
Tl ₂ Se + 0,8 ат% In	40	+	$-2,5 \cdot 10^{-3}$				122
Te _{0,7} Se _{0,3}	27	+	$-2,6 \cdot 10^{-3}$			290	86, 99, 128
Te _{0,5} Se _{0,5}	1,0	+	$-3,0 \cdot 10^{-2}$		+690		86, 99, 128
InSe	3,0	+	$-1,0 \cdot 10^{-4}$		-220	45	138
Sb ₂ Se ₃	2,4	+	$-1,5 \cdot 10^{-3}$ 5)		+3	3,6	120, 139
Sb ₂ Se ₃ + 2,5 ат% Sb	3,1	+	$-2,1 \cdot 10^{-2}$		-20		120, 139
Sb ₂ Se ₃ + 5 ат% Te	3,0	+	$-2,2 \cdot 10^{-2}$		+36		120, 139
Sb ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-1}$	+	$-3,5 \cdot 10^{-1}$ 5)		-100		114
60As ₂ Te ₃ · 40As ₂ Se ₃	$7 \cdot 10^{-1}$	+	-1,0				128, 140
V ₂ O ₅	$7 \cdot 10^{-2}$	+	$-3,0 \cdot 10^{-1}$				134
AsTlSe ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	+	-10^{-2}				140

Примечания. 1) Обозначения смотрите в тексте. 2) Все данные приведены для температур 20—50 °С выше точки плавления. 3) Данные по числу Лорентца приведены согласно ¹¹⁵. 4) Избранные границы подразделения расплавов на группы следует рассматривать как условные. 5) Обнаружен эффект заметного изменения свойств при отклонении от стехиометрического состава или добавлении примеси третьего элемента.

зывают (рис. 11), что рост электропроводности и парамагнитной компоненты восприимчивости коррелированы и подчиняются соотношению $\sqrt{\sigma} \sim \chi_{\text{парамагн}}$. Так как $\chi_{\text{парамагн}} \sim N(E_F)$, то, следовательно, $\sigma \sim N^2(E_F)$. Этот последний результат полностью соответствует соотношению $\sigma \sim g^2$, которое обсуждалось во втором разделе настоящей работы.

В отношении селенидов, для которых величина электропроводности на участке насыщения меньше, чем для теллуридов (см. табл. I), по-видимому, можно высказать лишь предположение, что в данном случае валентная оболочка халькогена еще более стабильна и только лишь незначительная часть электронов внешней валентной оболочки металла принимает участие в проводимости. В рамках этих качественных рассуждений могут быть получены значения удельной электропроводности на участке насыщения порядка 1500 и 1000 Ом⁻¹ см⁻¹, что и наблюдается для многих селенидов экспериментально.

Рассмотрим поведение кривых $\sigma(T)$ от $T_{пл}$ до температуры перехода полупроводник — металл для наиболее высокоомных расплавов, таких как селен, сплавы селена с теллуrom, селенид мышьяка и другие подобные расплавы. Характерной особенностью в графике $\ln \sigma = f(1/T)$ в этом интервале является плавное увеличение энергии активации электропроводности по мере приближения к температуре перехода полупроводник — металл (см. рис. 8). Принимая во внимание, что значения энергии активации при данной температуре соответствуют результату экстраполяции зависимости $E_g(T)$, где E_g — ширина псевдощели, к абсолютному нулю, можно построить температурный ход $E_g(T)$ ¹⁰⁰. Привлекая опорные данные по оптической ширине щели при низких температурах, были построены температурные зависимости псевдощели для селена^{89, 99}, селенида мышьяка⁹² и Ge_{0,1}Se_{0,9}⁹⁴. Результаты такого построения для расплавов системы As — Se — Te приведены на рис. 9 тонкой линией. Толстой линией, а также кривыми с точками на основном рис. 9 даны результаты прямых оптических измерений смещения края собственного поглощения с температурой^{97, 102}. Аналогичные оптические измерения в жидком селене, а также в стеклообразном и жидком As₂Se₃, были выполнены в^{99, 88, 103-106}. Из кривых на рис. 9 нетрудно видеть, что псевдощель деградирует при высоких температурах и этот процесс идет с нарастающим темпом. Существенно также то, что щель исчезает именно при тех температурах, при которых электропроводность достигает значений, близких к σ_{min} . Определенную поддержку изложенной картины исчезновения псевдощели дают и данные по термо-э. д. с.¹⁰². На рис. 10¹⁰⁷ такие данные совместно с данными по электропроводности приведены для халькогенидных расплавов As₂Te₃ и As₂Te₃·As₂Se₃. Нетрудно видеть, что термо-э. д. с. имеет характерные для полупроводников значения при $T \gg T_{пл}$ и уменьшается с повышением температуры. Существенно то, что термо-э. д. с. падает до величины порядка $k/e \approx 80$ мкВ именно при тех температурах, при которых $\sigma = \sigma_{min}$. Согласно³ для описания термо-э. д. с. в аморфных или жидких полупроводниках применима формула

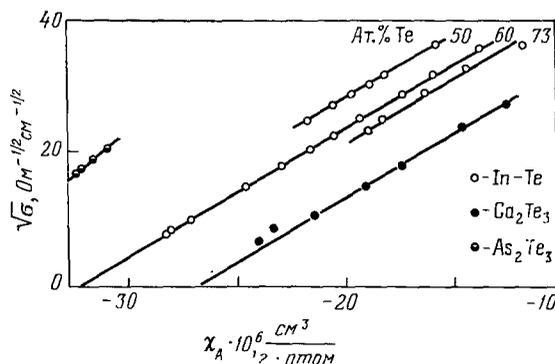


Рис. 11. Корреляция в поведении электропроводности и парамагнитной восприимчивости для сплавов In — Te и Ga₂ — Te₃, As₂Te₃¹⁰⁸.

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{kT} + A \right),$$

где E_v — край валентной зоны (в рассматриваемом случае дырки являются определяющим проводимостью сортом носителей), A — константа. В³ предполагается, что в аморфных материалах $A = 1$ для носителей, движущихся в зоне разрешенных энергий. Таким образом, $\alpha \approx k/e$ в том случае, если энергетическая щель равна нулю. Отметим, что корреляция данных по термо-э. д. с. и электропроводности далеко не во всех случаях надежно установлена и столь очевидна, как для рассматриваемых материалов.

Нельзя не обратить внимание на то, что предлагаемая трактовка явлений в области перехода полупроводник — металл далеко не однозначна, как было отмечено в гл. 2. Весьма вероятно, что для определенной группы материалов, структурные особенности которых допускают с равной

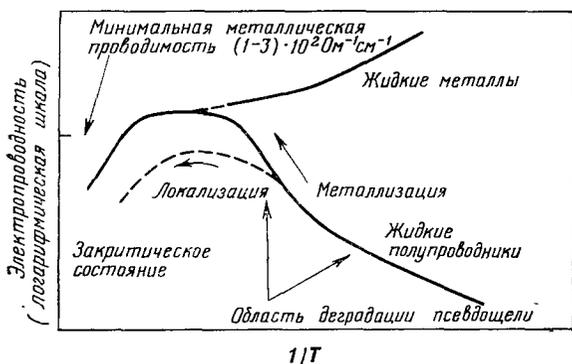


Рис. 12. Обобщенная зависимость электропроводности расплавов полупроводников, характеризующая основные тенденции в изменении свойств расплавов в широком интервале температур.

Штриховой линией обозначен вероятный переход Андерсона.

го соотношение металлической и полупроводниковой фаз, оказалось выше теоретически допустимого предела. Таким образом, трактовка перехода на основе гетерогенной модели расплава и теории эффективной среды также не приводит к строгому количественному выводу. Вопрос о «конкуренции» двух возможных схем перехода ПП-М на основе гомогенной и гетерогенной моделей жидкого полупроводника подробно обсуждался в гл. 2. Обе модели, как было показано, предсказывают достаточно близкие характерные параметры перехода. По этой причине анализ данных по электропроводности, выполняемый обычно с использованием ряда предположений, не позволяет сделать каких-либо четких разграничений. Убедительные доводы в пользу гетерогенной модели и перколяционного характера перехода могут быть получены только в результате тщательных структурных исследований расплавов в переходной области, однако в настоящее время такие прямые исследования, подтверждающие сосуществование двух структурных фаз с большей и меньшей электропроводностью, отсутствуют.

Представляется наиболее разумным полагать, что оба механизма — «гомогенный» по Мотту и перколяционный могут сосуществовать или реализовываться с определенным преимуществом в различных материалах, в зависимости от характерных структурных кристаллохимических особенностей материала. Вопрос о перколяционном механизме для описания проводимости в области перехода металл — неметалл будет еще затронут в гл. 5.

вероятностью формирования кластеров с различной локальной структурой, переход к металлической проводимости следует описывать формулами теории эффективной среды. Попытка количественной интерпретации перехода полупроводник — металл на такой основе была предпринята в¹⁰³ для расплавов системы In — Te. Авторам удалось получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, однако, вычисленные на основе этих данных критические значения параметра, характеризующе-

Подводя итог к экспериментальному материалу настоящей главы, целесообразно привести диаграмму обобщающего характера (рис. 12), теоретическое описание которой фактически было проведено в заключение гл. 2. Представленный на этой диаграмме переход металл — диэлектрик, наблюдаемый в закритической области, подробно будет рассмотрен в гл. 5.

4. ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ И КРИТЕРИЙ МИНИМАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В РЯДУ РАСПЛАВОВ ПРИ $T \gtrsim T_{пл}$

В предшествующей главе были рассмотрены закономерности перехода к металлической проводимости в жидком полупроводнике по мере роста температуры. С другой стороны, возможен и представляет не меньший интерес анализ трансформации свойств расплавов полупроводников, выполненный не в температурной шкале, а в шкале веществ, взятых при температуре, несколько превышающей температуру плавления и расположенных по мере увеличения удельной электропроводности. Расплавы электронных полупроводников представляют собой уникальный объект для исследования в том смысле, что среди них наблюдаются и металлические, и сугубо полупроводниковые составы, и материалы с промежуточными свойствами. В связи с этим открывается возможность проанализировать условия и критерии перехода от полупроводниковой к металлической проводимости. Важным обстоятельством при таком анализе является тот факт, что степень стабильности структуры ближнего порядка при $T \gtrsim T_{пл}$ относительно велика; при этом соответственно уровень флуктуаций атомного потенциала еще незначителен, и, как можно грубо полагать, примерно одинаков для большой группы расплавов. Отсюда следует, что переменным параметром, определяющим процесс локализации электронных состояний на уровне Ферми в ряду жидкий металл — жидкий полупроводник является потенциал взаимодействия в соотношении (12), определяющем андерсоновскую локализацию электронных состояний на уровне Ферми.

Известный экспериментальный материал для электронных расплавов суммирован в табл. II, которая содержит полный перечень тех объектов, для которых выполнены измерения эффекта Холла в жидкой фазе. Данные по эффекту Холла совместно с данными по электропроводности, термоэ. д. с. и теплопроводности позволяют выявить основные закономерности для жидких полупроводников. В настоящем разделе мы остановимся на тех следствиях, которые вытекают из этой таблицы.

Расплавы в таблице расположены по мере убывания абсолютной величины их электропроводности. Более того, расплавы классифицированы в три группы: 1 — металлические, 2 — металлоподобные и 3 — полупроводниковые расплавы *).

Как следует из определения, первую группу составляют расплавы тех полупроводников, которые при плавлении теряют свои полупроводниковые свойства и в жидком состоянии проявляют типичное для жидких металлов поведение: электропроводность составляет $(5-10) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, температурный коэффициент электропроводности ТКЭ — отрицателен, коэффициент Холла R — отрицателен и с хорошей точностью совпадает со значением R_0 , предсказываемым теорией свободных электронов. В ^{1,87} показано, что металлизация при плавлении полупроводников первой группы связана с изменением структуры ближнего порядка.

Вторую группу металлоподобных расплавов составляют те материалы, свойства которых весьма противоречивы: по данным измерений коэф-

*) Подобная по содержанию, но с использованием несколько отличной терминологии классификация расплавов полупроводников предлагалась ранее в ^{3, 82, 87, 109, 110}.

фициента Холла, коэффициента термо-э. д. с., из анализа электронной части теплопроводности, из отсутствия сколько-либо заметного эффекта легирования третьим компонентом, следует сделать вывод, что это также металлические расплавы, т. е. в энергетическом спектре этих материалов щель на уровне Ферми отсутствует. Однако, с другой стороны, расплавы второй группы имеют положительный, как и у полупроводников, ТКЭ. Природа такого сложного сочетания свойств обсуждалась в ¹⁰⁹⁻¹¹⁵. В настоящее время принято считать, что положительный ТКЭ связан не с характерным для полупроводников механизмом тепловой генерации носителей тока через запрещенный зазор, а с наличием минимума функции плотности электронных состояний на уровне Ферми (см. рис. 1 (В)) и с деградацией этого минимума с повышением температуры. Другими словами, повидимому, работает соотношение Мотта $\sigma \sim g^2$. Попытки показать это экспериментально путем измерений сдвига Найта были предприняты в ¹¹⁶. Косвенные данные в пользу такой интерпретации следуют из анализа холловских данных ¹¹⁷. Итак, расплавы второй группы являются также металлами, хотя и обладают некоторыми специфическими свойствами, связанными с наличием минимума плотности электронных состояний на уровне Ферми. Эта специфика и отражена в принятой терминологии — металлоподобные расплавы.

Расплавы третьей группы ($\sigma \lesssim (1 - 2) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) характеризуются комплексом свойств, которые в значительной степени напоминают свойства полупроводников. Температурная зависимость электропроводности приобретает четко выраженный экспоненциальный характер, коэффициент термо-э. д. с. может достигать сотен и более микровольт/град, коэффициент Холла существенно превышает значения, предсказываемые теорией свободных электронов, электронная теплопроводность оказывается аномально большой для вырожденного электронного газа, и в ряде случаев для интерпретации эксперимента требуется привлечение биполярного механизма переноса тепла ^{115, 118}. Кроме того, для некоторых расплавов (Sb_2Se_3 , GeSe , Tl_2Se) становятся заметными эффекты легирования. Путем введения добавок третьего элемента удается управлять знаком термо-э. д. с. величиной удельной электропроводности и константы Холла ^{114, 119-123}. Все вышеприведенные свойства могут быть объяснены только в том случае, если допустить, что в энергетическом спектре рассматриваемых расплавов полупроводников имеется энергетическая щель (щель по подвижности). Следует, однако, отметить, что полупроводниковые свойства жидких полупроводников не могут быть количественно описаны в рамках стандартной теории. Имеется специфика свойств, наиболее ярким проявлением которой является так называемая $p - n$ -аномалия. Это явление состоит в том, что знаки коэффициентов термо-э. д. с. и Холла не совпадают: эффект Холла имеет преимущественно отрицательный знак при положительной термо-э. д. с. ¹²⁰⁻¹²². Необычные свойства жидких полупроводников могут быть качественно поняты, если допустить, что энергетическая щель в спектре этих материалов представляет собой скорее область локализованных состояний, а не щель в том смысле, который принят для кристаллических материалов. Область локализованных состояний представляет собой «щель по подвижности» и, таким образом, выполняет функцию активационной щели в механизме проводимости (см. рис. 1, в).

Итак, из анализа экспериментальных данных для расплавов полупроводников, расположенных по мере убывания их удельной электропроводности, следует важный вывод: изменение величины абсолютной электропроводности расплава коррелирует с изменением свойств расплава. С уменьшением проводимости полупроводниковые свойства становятся все более четко выраженными. Из приведенных данных следует, что гра-

ничное значение проводимости, разделяющее расплавы с металлическими, с одной стороны, и полупроводниковыми свойствами, с другой, лежит ориентировочно в пределах $(1-3) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Уместно вспомнить, что в гл. 3 при анализе перехода ПП — М в зависимости от температуры значение электропроводности порядка $(1-3) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ также соответствовало точке перехода от полупроводниковой проводимости к металлической.

Тот факт, что характерное значение удельной электропроводности $(1-3) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ наблюдается в различных и независимых экспериментальных совокупностях данных как разделяющее зоны полупроводникового и металлического состояний, представляется наиболее важным итогом обсуждения экспериментального материала в гл. 3 и 4. Так как значение $\sigma = (1-3) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ соответствует σ_{min} — минимальной металлической проводимости, предсказываемой для неупорядоченных систем критерием Андерсона — Мотта, можно полагать, что теоретическая модель перехода ПП — М, описанная в гл. 2, отражает реальную «природу вещей», и, в первом приближении, является верной. В следующей, последней, главе предполагается обсудить третий набор экспериментальных данных в пользу представлений о минимальной металлической проводимости, относящейся к исследованиям поведения жидких металлов и полупроводников в области закритических температур и давлений.

5. ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — ПОЛУПРОВОДНИК В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

а) Результаты экспериментальных работ для цезия и ртути

В настоящем разделе мы рассмотрим поведение металлических и полупроводниковых расплавов в области еще более высоких температур, где имеет место существенное изменение плотности расплава, приводящее к ослаблению перекрытия электронных оболочек. При этом в случае металлизированного полупроводника, как и для жидких металлов, может наблюдаться локализация электронных состояний, и нам представляется возможным сравнить их с обычными жидкими полупроводниками, рассмотренными в гл. 4 (см. рис. 12). Как известно, получить непрерывное изменение плотности в жидкостях можно при температурах и давлениях, превышающих критические. Большинство металлов и некоторые полупроводники имеют слишком высокие критические температуры (см. обзоры ^{141, 142}) и расчеты параметров критических точек и уравнений состояний для шестнадцати металлов ¹⁴³) дают значения, малодоступные для стационарных экспериментов, где требуется высокая стабильность температуры и давления. Опыт последних работ в этой области показал, что явление перехода из металлического состояния в неметаллическое как для металлов, так и для полупроводников сопровождается эффектами, лежащими в очень узком температурном интервале ($10-15^\circ \text{C}$ ¹⁴⁴⁻¹⁴⁷), поэтому внимание большинства исследователей в настоящее время направлено на повышение точности экспериментальных работ для веществ с критическими температурами, лежащими ниже 2100°C . Работы в этом направлении в основном начались в середине шестидесятых годов в нашей стране под руководством Кикоина (по ртути), Велихова (по цезию), и в группе Франка в ФРГ.

Из элементов разных групп периодической системы Менделеева наиболее доступными для экспериментальных исследований оказались цезий, рубидий, калий, натрий, ртуть, мышьяк, селен, и, возможно, теллур. В этих элементах наблюдался переход из металлического состояния в

неметаллическое состояние для ртути¹⁴⁸⁻¹⁵¹, цезия^{152, 153}, мышьяка¹⁵⁴ и переход полупроводник-металл — полупроводник в селене^{96, 155-158 *}). Для всех этих элементов наблюдался переход из металлического состояния в неметаллическое при непрерывном уменьшении плотности в окрестности критической точки при высоких температурах и давлениях.

Рассмотрим поведение жидких металлов при непрерывном уменьшении плотности в области критических температур. Наиболее подробно изучался переход металл — неметалл в ртути и цезии, для которых измерены PVT-зависимости для ртути^{149-151, 159-161}, цезия¹⁶²⁻¹⁶⁵, акустические свойства ртути¹⁶⁶; теплоемкость цезия¹⁶⁷ и теплопроводность ртути^{168 **}); вязкость ртути и цезия¹⁶³⁻¹⁷¹; электропроводность ртути^{146, 148-151, 160, 172, 173, 174} и цезия^{144, 145, 152, 153, 175}; эффект Холла в ртути¹⁷⁶ и цезии¹⁷⁷; термоэлектрические свойства цезия^{144, 145, 175, 178 ***} и ртути^{145-147, 179-181}; оптические свойства ртути¹⁸²⁻¹⁸⁴; сдвиг Найта в ртути¹⁸⁵. Эти работы достаточно полно отражают экспериментальную ситуацию и могут служить сегодняшней иллюстрацией к известной работе Зельдовича и Ландау¹⁸⁶, где впервые рассматривались различные возможные варианты соотношения перехода металл — неметалл и фазового перехода жидкость — газ.

Ясно, что для того чтобы разобраться в вопросе о переходе металл-диэлектрик и его положении относительно критической точки на фазовой диаграмме жидкость — пар, необходимо знать уравнение состояния металлов и полупроводников в области перехода металл — диэлектрик и достаточно точные параметры их критических точек. К сожалению, нужно отметить, что термодинамические свойства металлов и полупроводников в области критических точек изучены недостаточно. Хорошее согласие по определению критических параметров имеется только для цезия. Мы будем пользоваться уравнением состояния и критическими параметрами, определенными в работе¹⁶³. Критические параметры цезия: $T_{кр} = 1760 \pm 20$ °С, $P_{кр} = 116 \pm 5$ бар, $\rho_{кр} = 0,40 \pm 0,02$ г/см³.

Для ртути разброс в определении критических параметров лежит далеко за пределами приводимых экспериментальных ошибок. В качестве примера приведем данные двух разных работ: $P_{кр} = 1510 \pm 20$ бар, $T_{кр} = 1490 \pm 15$ °С, $\rho_{кр} = 4,2 \pm 0,4$ г/см³¹⁵¹ и $P_{кр} = 1730 \pm 30$ бар, $T_{кр} = 1510 \pm 15$ °С, $\rho_{кр} = 5,9 \pm 0,2$ г/см³^{159 ****}) Мы будем пользоваться уравнением состояния, определенным в¹⁵⁹, так как эта работа выполнена, по-видимому, наиболее тщательно.

Приведем результаты экспериментальных работ по определению основных электрических характеристик цезия (рис. 13, 14), ртути (рис. 15) в области высоких давлений и температур при непрерывном уменьшении плотности. Для ртути также приведены значения сдвига Найта (рис. 15, *д*) и скорости звука в области перехода металл — неметалл (рис. 15, *е*), а для цезия имеются данные по теплоемкости (рис. 13, *е*).

*) В тезисах и работе^{96, 158} впервые получен переход полупроводник — металл в жидком селене.

**) В работах^{167, 168} тепловые свойства ртути и цезия определены до перехода металл — неметалл.

***) Первая работа¹⁷⁸ по измерению и теоретическому анализу поведения термо-э. д. с. в области перехода металл — неметалл была выполнена с целью выявления возможностей получения больших значений термо-э. д. с. для целей преобразования тепловой энергии.

****) В недавно появившейся работе¹⁴⁷ определены величины критического давления и температуры ($P_{кр} = 1675 \pm 25$ бар и $T_{кр} = 1495 \pm 5$ °С). Критические температуры совпадают во всех работах достаточно хорошо, а критическое давление близко к значению, определенному в работе¹⁵⁹ и резко отличается от значений работ^{150, 151}.

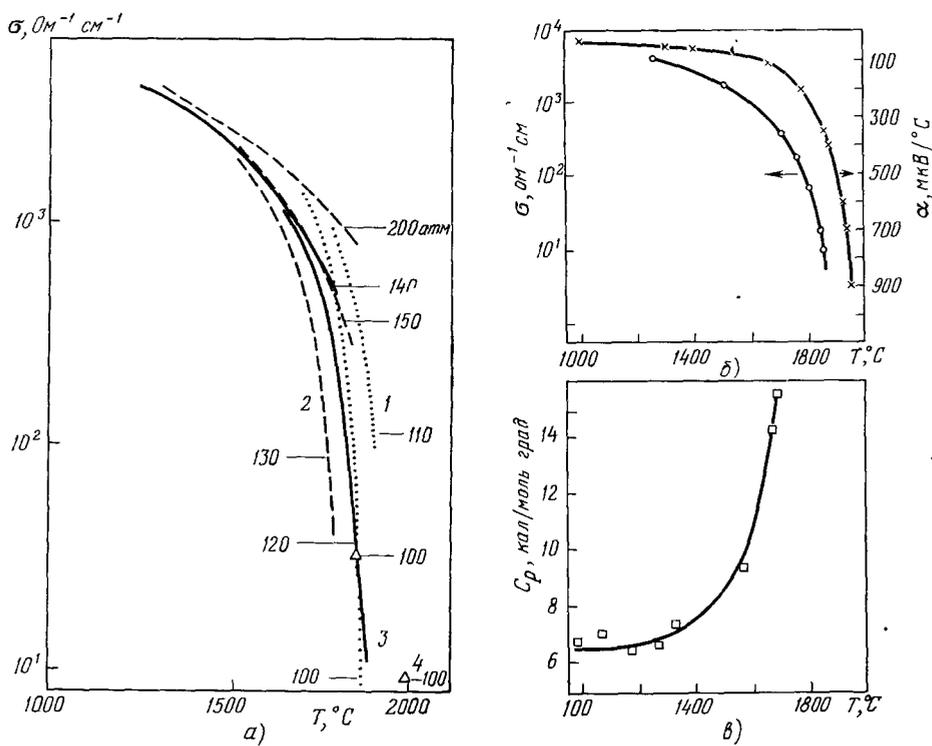


Рис. 13. Электронные и тепловые свойства цезия в области перехода металл — неметалл при разных температурах.

а) Значения электропроводности цезия в зависимости от температуры при разных давлениях в области перехода металл — неметалл, полученные разными авторами: 1 — ¹⁵² (исправлена описка на графике работы ¹⁵², порядок величины электропроводности приведен согласно тексту этой статьи), 2 — ¹⁷³, 3 — ^{144, 145}, 4 — ²⁰⁴; б) электропроводность и термо-Э. Д. С. ($P = 120$ атм) ¹⁴⁶; в) теплоемкость ($P = 120$ атм) ¹⁶⁷.

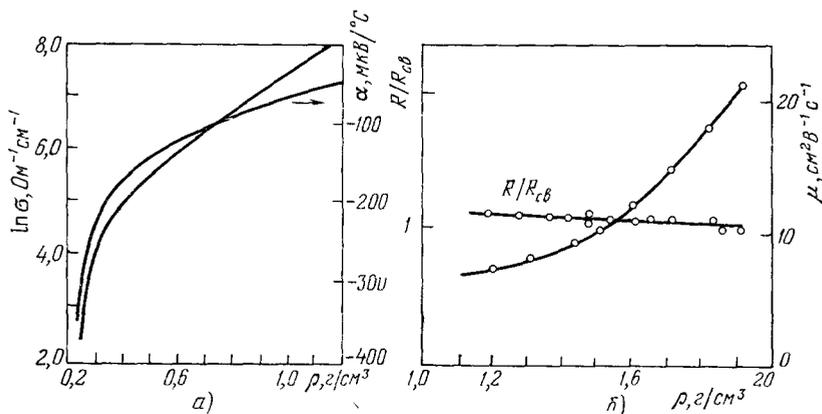


Рис. 14. Электронные свойства цезия при непрерывном изменении плотности. Холловская подвижность цезия и отношение коэффициента Холла к свободно-электронному (плотность взята из работы ¹⁶³) (б) и электропроводность и термо-Э. Д. С. ^{144, 145, 152} (а).

На кривых электропроводности и термо-э. д. с., как для одновалентного цезия, так и для двухвалентной ртути можно выделить следующие

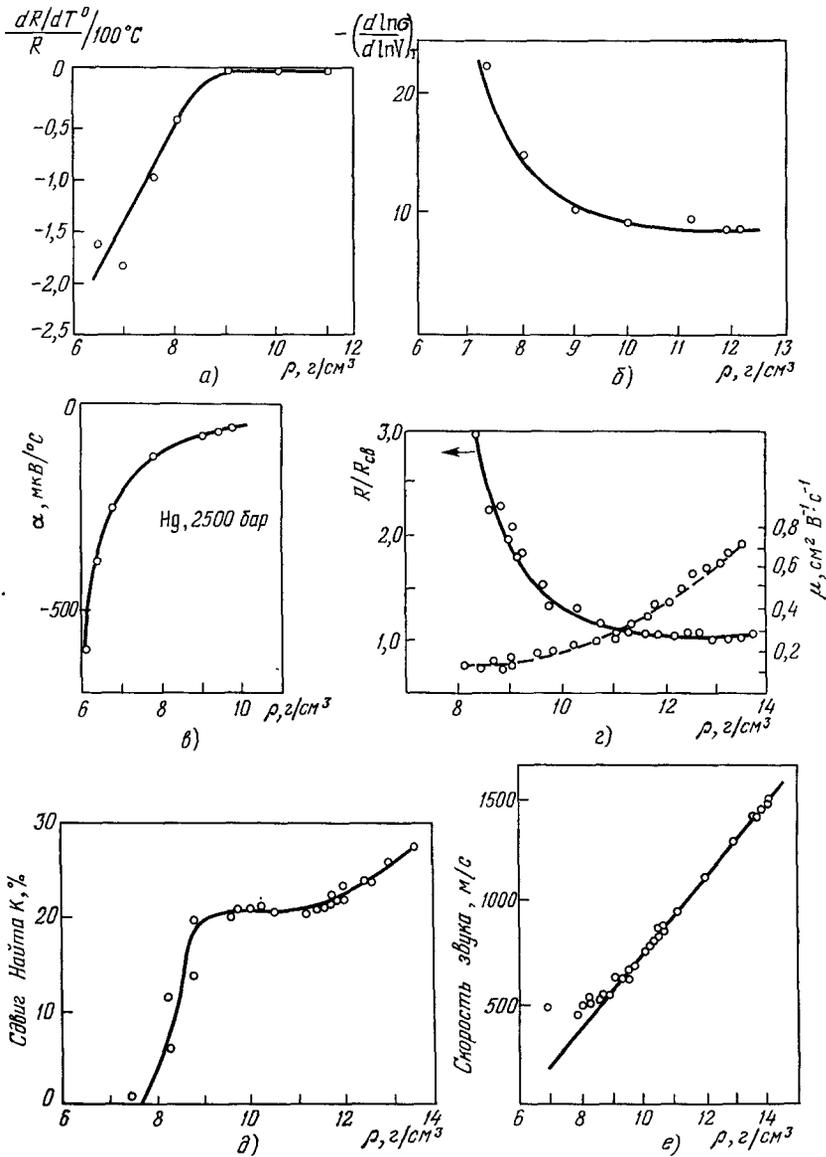


Рис. 15. Электрические, акустические свойства и сдвиг Найта в ртути при непрерывном уменьшении плотности.

а) Температурный ¹⁵⁰ и б) объемный ¹⁷³ коэффициенты сопротивления и электропроводности, в) термо-э. д. с. ¹⁴⁸, г) холловская подвижность и отношение коэффициента Холла к свободно-электронному ¹⁷⁶, д) сдвиг Найта ¹⁸⁸, е) скорость звука ¹⁸⁸.

области, характерные для перехода металл — диэлектрик, теоретические аспекты которого рассмотрены в гл. 2: 1) область жидких металлов, 2) переходная область, 3) область, по некоторым свойствам напоминающая жидкие полупроводники, 4) область плотных ионизированных газов *).

*) Последняя область в гл. 2 не рассматривалась.

1) Область жидких металлов. В этой области осуществляется металлический режим проводимости (гл. 2, п. 3, с. 63). Как для цезия, так и для ртути значение электропроводности соответствует $\sigma \geq 2500-3000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, термо-э. д. с. $\alpha < -50 \mu\text{В}/\text{С}$. Длина свободного пробега $L > a$. Коэффициент Холла соответствует значению для свободных электронов $R = (nec)^{-1}$ (рис. 13—15, а—г). Из рисунков видно, что для цезия и ртути (рис. 14, б и 15, г) во всей этой области наблюдается линейная зависимость эффекта Холла от плотности, характерная для области жидких металлов. У цезия она доходит до плотности $\approx 1 \text{ г}/\text{см}^3$ ^{177*}, а для ртути линейная зависимость заканчивается при плотности $\approx 11 \text{ г}/\text{см}^3$ ¹⁷⁶.

Резкое изменение подвижности, наблюдаемое в этой области как для ртути, так и для цезия, есть следствие изменения длины свободного пробега электронов. Например, для цезия, по оценкам работы ¹⁷⁷, с использованием уравнения состояния из ¹⁶³, длина свободного пробега должна быть $L = 80 \text{ \AA}$ при плотности $\rho = 1,92 \text{ г}/\text{см}^3$, а при плотности $\rho = 1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ $L = 10 \text{ \AA}$. Напомним, что среднее межатомное расстояние $a = 7 \text{ \AA}$.

В металлической области, как уже показывалось в гл. 2, с достаточным основанием может применяться теория Займана ⁸³. В области пониженной плотности были рассчитаны электросопротивления ртути и цезия, для которых структурный фактор жидкости брался согласно модели жестких сфер ^{187, 188}. Представляет интерес определение предельных значений понижения плотности металла, при которых еще достаточно хорошо работает формула Займана для электросопротивления. Согласно расчетам при уменьшении плотности ртути это предельное значение составляет $\approx 11 \text{ г}/\text{см}^3$ ^{187**}).

Для меньших плотностей хорошего согласия теорий с экспериментом удается достичь, если учесть структурные особенности жидкости пониженной плотности, приводящие к уменьшению экранировки и возможности изменения форм-фактора псевдопотенциала. В работе ¹⁸⁸ был проверен ряд моделей псевдопотенциала для расчета жидкой ртути при плотностях $11,15 \geq \rho \geq 9,71 \text{ г}/\text{см}^3$ при давлении 2000 атм. с использованием предположения об уменьшении экранировки. На рис. 16 приведены расчеты по формуле Займана с псевдопотенциалом Харрисона ¹⁸⁹ и с учетом изменения экранирования. Из рисунка видно, что согласие такого расчета с экспериментом заметно улучшается.

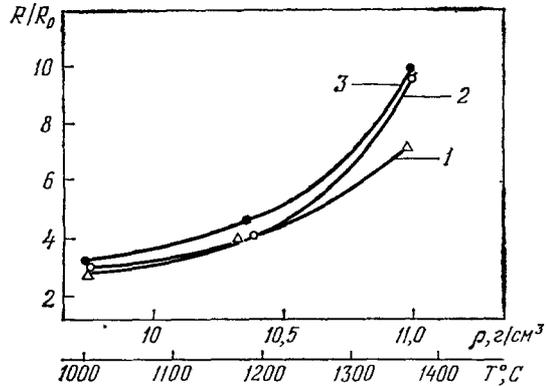


Рис. 16. Сопротивление ртути при разных плотностях и температурах, рассчитанное и полученное в эксперименте при давлении 2000 атм. 1 — Расчет по формуле Займана с псевдопотенциалом Харрисона ¹⁸⁹; 2 — расчет с меняющимися условиями экранирования ¹⁸⁸; 3 — эксперимент ¹⁸⁰.

*) В принципе такая зависимость должна сохраниться для цезия до критической области, но экспериментальных данных в области плотности от $1 \text{ г}/\text{см}^3$ до критической ($0,42 \text{ г}/\text{см}^3$) нет.

**) Для цезия предельное значение плотности определено не было. Наименьшая плотность, для которой проведен расчет, была равной $\approx 1,14 \text{ г}/\text{см}^3$ ¹⁸⁸.

2) **Переходная область.** Эта область характеризуется разрушением металлической проводимости и соответствует режиму, описанному в п. б) гл. 2. Электропроводность при этом может меняться в интервале $\sim 2500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \geq \sigma \geq 200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, термо-э. д. с. $\alpha < - < - 80 \text{ мкВ/град}$, длина свободного пробега L порядка межатомного расстояния $L \propto a$, фактор Мотта $g < 1$. В этой области наблюдается резкое увеличение коэффициента Холла ртути при уменьшении плотности до $\sim 9 \text{ г/см}^3$. При этом значении плотности ранее было найдено резкое уменьшение температурного коэффициента электросопротивления ртути^{150, 173}.

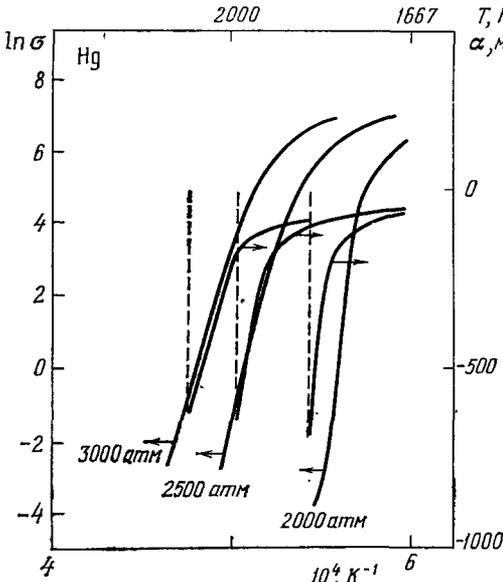


Рис. 17. Электрические и термоэлектрические свойства ртути при разных температурах в области перехода металл — неметалл¹⁴⁵. (Электропроводность по¹⁴⁹.)

кой точки, где проводимость могут определять замкнутые области, имеющие более высокую электропроводность; на эту возможность впервые было указано в работах⁶¹⁻⁶⁴. Таким образом, в соответствии с гл. 2, речь идет о соотношении перехода типа Мотта — Андерсона и перколяционного перехода.

Указание на то, что переход типа перколяционного существует, могут дать соотношения между термо-э. д. с. и электропроводностью. Со- поставление данных этих величин для ртути в координатах давление — температура¹⁴⁵ и плотность — давление, показывает принципиально важную особенность перехода металл — неметалл, а именно, значение термо-э. д. с. выходит на уровень, соответствующий минимуму металлической проводимости раньше, чем достигается минимум по электропроводности.

В качестве одного из примеров мы приведем зависимости термо-э. д. с. и проводимости ртути при постоянном давлении при разных температурах (рис. 17). Можно предположить, что термо-э. д. с. системы шунтируется более проводящими сквозными каналами, количество которых с уменьшением плотности уменьшается¹⁴⁵.

Представляют интерес и акустические свойства ртути в области перехода металл — неметалл (см. рис. 15, е), где наблюдается слабое отклоне-

Увеличение коэффициента Холла обычно связывается с падением средней длины свободного пробега до расстояния порядка межатомного и соответствует началу локализации Мотта — Андерсона. По одному из предположений, это может произойти при образовании псевдощели между S - и P -зонами¹⁹¹.

В отличие от двухвалентной ртути, в цезии уровень соответствующей минимальному значению металлической проводимости приходится на область критической плотности, с которой, возможно, и начинается разделение двух зон Хаббарда.

Особенность этой области заключается в том, что процесс начала локализации осложнен неоднородностями, особенно в районе критичес-

ние линейной зависимости скорости ультразвука от плотности. Как эти отклонения связаны с переходом металл — неметалл, в настоящее время неясно.

Для цезия имеются измерения теплоемкости при разных давлениях вблизи перехода металл — неметалл¹⁶⁷. Обнаружено резкое увеличение теплоемкости при приближении к критической точке (см. рис. 13, в). Но, в отличие от непроводящих веществ, например, аргона, для цезия интервал резкого увеличения C_p и C_v оказывается шире по шкале $T/T_{кр}$. Возможно, это связано с тем, что сжимаемость цезия больше сжимаемости непроводящих веществ, в частности, аргона.

3) Область, по некоторым свойствам напоминающая жидкие полупроводники. Уменьшение плотности от околоскритической области для цезия, и в области плотностей меньше 9 г/см^3 , для ртути (см. рис. 13 и 15) демонстрирует существование области со свойствами, подобными свойствам полупроводников.

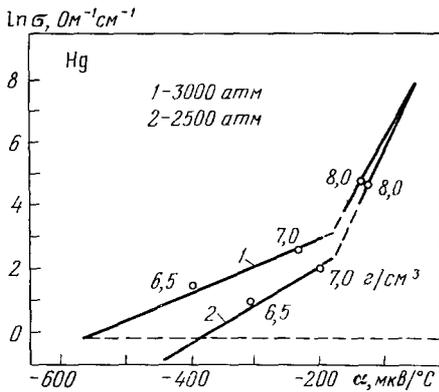


Рис. 18. Зависимость электропроводности от абсолютной термо-э. д. с. ртути для разных давлений по данным¹⁴⁵.

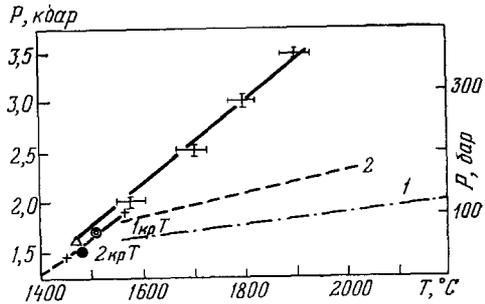


Рис. 19. Положение точек с нулевым значением термо-э. д. с. ртути на $P - T$ -диаграмме. }

○ — результаты работ^{145, 179}, Δ —¹⁷⁴, + —¹⁸¹.
1кр. T — положение критической точки ртути по¹⁵⁰, 2кр. T — по¹⁸¹. 1 — расчетное положение минимумов термо-э. д. с. в ртутной и 2 — в цезиевой плазме¹⁷⁹.

В этой области справедлива связь электропроводности σ с термо-э. д. с. типа

$$\ln \sigma \sim \alpha, \tag{32}$$

которая получается из формул (28) и (29). Эта зависимость хорошо видна на рис. 18. Есть существенная разница в положении указанной зависимости на фазовой диаграмме: если для цезия эта зависимость приходится на область критической плотности и распределяется до газовых плотностей, то для ртути эта область соответствует плотностям, соответствующим жидкой фазе. Для цезия мы имеем случай перехода из металлического состояния в состояние плотной плазмы, свойства которой будут кратко описаны в п. 4), поэтому здесь мы остановимся только на свойствах ртути. Соотношение (32) справедливо до области критической плотности. В этой области на всех измеренных изоbach значения термо-э. д. с. резко обрывается до нулевых значений^{145-147, 179, 181}. На рис. 17 этот момент показан пунктиром. Максимальные абсолютные значения термо-э. д. с., с которых начинается резкое уменьшение термо-э. д. с., падают с повышением давления¹⁴⁵. Положение «нулевых» значений термо-э. д. с. показано на $P - T$ -диаграмме (рис. 19). Дальнейший ход

кривых термо-э. д. с. в состоянии плазмы экспериментально еще не выяснен.

Одну из возможных интерпретаций этого явления можно дать на основе учета одновременного вклада в кинетические свойства ртути, с одной стороны, флуктуаций плотности, приводящих к возрастанию глубины потенциальных ям, и с другой, — повышения уровня Ферми электронного газа за счет увеличения температуры¹⁷⁹. На такую возможность указывают и расчеты, сделанные в работе¹⁸². Экспериментальные данные по

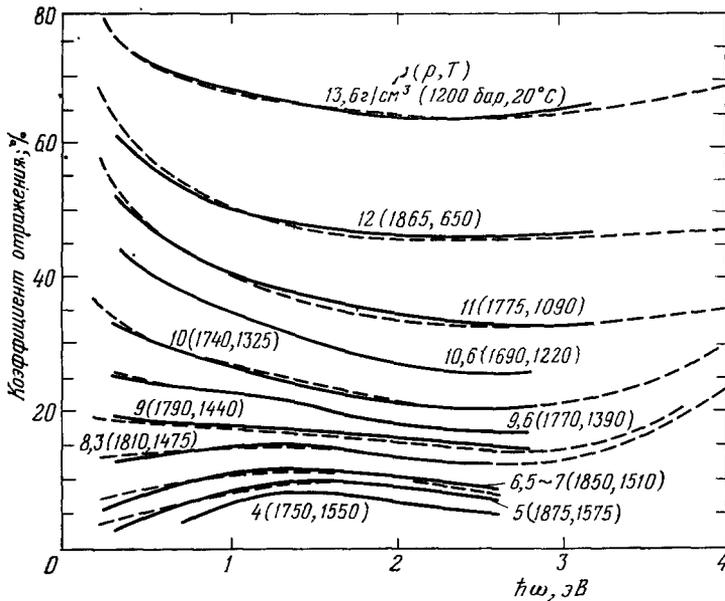


Рис. 20. Частотная зависимость коэффициента оптического отражения при уменьшении плотности ртути¹⁸⁴.

электропроводности и термо-э. д. с. говорят за то, что действительно при расширении в ртути возникает псевдощель¹⁹¹. На это указывают и данные по эффекту Холла¹⁷⁶, а недавно проведенные измерения оптического коэффициента отражения в области частот $0,3eV \leq \hbar\omega \leq 3eV$ и при уменьшении плотности ртути показывают (рис. 20), что малые коэффициенты отражения (0,2) соответствуют плотностям ниже 8 г/см^3 ¹⁸⁴, т. е. лежат в этой же области.

Прямые расчеты электронного спектра ртути в различных гипотетических структурах при изменении постоянных решеток, выполненные в работе¹⁹³, также показывают, что для разных структур энергетический зазор должен появиться при плотности $8,5 \text{ г/см}^3$. Это значение хорошо согласуется с данными эксперимента; однако дальнейшие расчеты¹⁹⁴⁻¹⁹⁷ показали, что плотности, при которых происходит открытие энергетической щели, отличаются в разных структурах, и область перехода может лежать от $9,3 \text{ г/см}^3$ до 4 г/см^3 .

Неопределенность относительно вывода о возможном образовании псевдощели при расширении ртути усилилась после недавних результатов по измерению сдвига Найта (см. рис. 15, δ)¹⁸⁵. Эти результаты указывают на возможность существования псевдощели в ртути при $\rho > 9 \text{ г/см}^3$. Причины расхождения экспериментальных данных непонятны.

4) Область плотных ионизированных газов. В области плотностей, меньших критических, в металлах наблюдается переход в состоянии плотной плазмы. Для этой области были проведены расчеты термо-э. д. с. и электропроводности в модели ионизированного газа с учетом понижения потенциала ионизации при повышении плотности за счет взаимодействия между заряженными и нейтральными частицами^{198, 199, 209}; см. также обзоры^{200, 201}. Такое взаимодействие приводит к экспоненциальной зависимости электропроводности от плотности, как это следовало из первой работы Веденова¹⁹⁸ и последующих работ *)^{199, 209-211 **}). Кроме этого, учет такого взаимодействия может приводить к появлению новых эффектов в плазме. Действительно, в работе¹⁹⁹ получено выражение для термо-э. д. с. плотной плазмы

$$\alpha \sim \frac{\Delta E}{kT}, \quad (32')$$

где $\Delta E \sim \frac{I_0}{2} \left(1 - a \frac{\rho}{\rho_{кр}} \right)$, $a \sim 1$; I_0 — потенциал ионизации атома, $\rho_{кр}$ — критическая плотность металла. ΔE отражает изменение I_0 при уменьшении плотности за счет взаимодействия между заряженными частицами и нейтральными. При этом можно ожидать роста термо-э. д. с. (по абсолютному значению), так как плотность плазмы падает. Из (32) видно, что при значениях ΔE , равных потенциалу ионизации атома металла, на кривых термо-э. д. с. должен наблюдаться минимум. Линии таких минимумов для цезия и ртути при разных давлениях были предсказаны в работах^{178, 179} и обнаружены экспериментально для цезия в работе¹⁴⁴ (рис. 21).

Связь термо-э. д. с. и электропроводности для области ионизированного газа была получена в работе²⁰³:

$$\alpha \sim \frac{d \ln \sigma T}{dT}. \quad (33)$$

Эта зависимость аналогична зависимости (32), характерной для жидких полупроводников. Одним из интересных результатов в этой области явилось обнаружение минимума электропроводности (рис. 22)^{144 ***}). Этот эффект обсуждался во многих работах в рамках разных моделей: с уче-

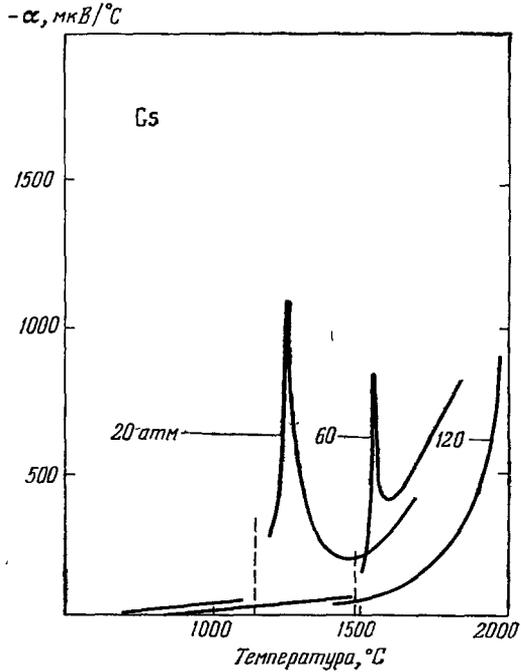


Рис. 21. Зависимость термо-э. д. с. цезия от температуры при давлениях, меньших критических (20 атм, 60 атм) и больших (120 атм)¹⁴⁴.

*) На основании результатов работы²⁰² можно высказать предположение, что к понижению потенциала ионизации приводит притяжение ионов через нейтральный газ.

***) Частично такое взаимодействие было рассмотрено в²²⁹.

****) В работе²⁰⁸ был также найден минимум электропроводности при значительно более высоких температурах, чем в¹⁴⁴, однако интерпретация этого минимума встречает большие трудности.

том образования ионных комплексов²⁰⁶, во флуктуационной модели²⁰⁷ и др. *). Результаты некоторых из них показаны на рис. 22. Области существования неидеальной плазмы цезия были определены в²¹².

Вариант теории Займана для описания электрических свойств плотных паров цезия рассматривался в работе²⁰³, где был предложен псевдопотенциал, описывающий взаимодействие электрона с нейтральными атомами. Полупроводниковая модель, подобная теории примесного полупроводника с частичной ионизацией донорных центров, применена Фабером для паров цезия⁸³, но без учета снижения потенциала ионизации,

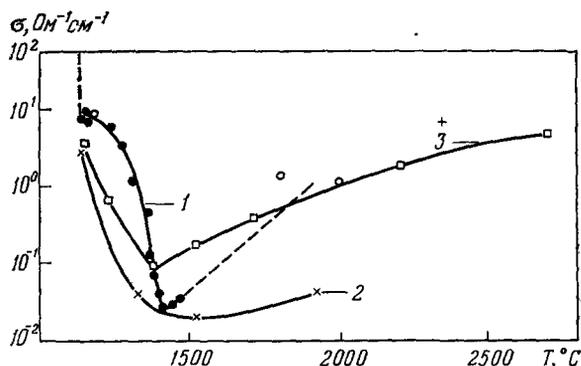


Рис. 22. Зависимость электропроводности плотной плазмы цезия от температуры при давлении 20 атм¹⁴⁴ (I).
○ — экспериментальные точки работы²⁰⁴, + — точка работы²⁰⁸; расчетные кривые, полученные в разных моделях: 2 —²⁰⁶; 3 —²⁰⁷.

обусловленного взаимодействием заряд — нейтральный ион. В этой области существенный вклад в проводимость могут вносить кластеры. Это направление активно развивается²⁰⁰ на основе разных вариантов кластерной модели **).

б) Результаты экспериментальных работ для селена и мышьяка. Система Se — Te

1) Селен, мышьяк. Надо отметить, что по сравнению с металлами жидкие полупроводники в области их критических температур и давлений изучены крайне недостаточно. Имеются результаты по измерению электропроводности, полученные в двух лабораториях¹⁵⁵⁻¹⁵⁸. На рис. 23 показаны зависимости электропроводности селена от температуры при разных давлениях. Из рисунка видно, что при давлениях, меньших 500 атм, температурные зависимости электропроводности испытывают резкий обрыв при достижении определенной для данного давления температуры на линии насыщения ***). Изобары 500 атм и 1000 атм лежат значительно выше критической точки селена, поэтому полученные результаты относятся к области непрерывного уменьшения плотности селена ****).

*) В одной из моделей указывается на возможность в этих условиях образования заряженных капель из-за сильного притяжения атомов к иону²⁰⁸.

***) Это направление мы не рассматриваем, так как этой теме посвящен недавний обзор²³⁰.

****) Критические температура и давление селена равны $T_{кр} = 1766$ К и $P_{кр} = 268$ атм²¹⁵. В работе¹⁵⁷ приводятся другие значения критических параметров, отличающихся от параметров работы²¹⁵: $T_{кр} = 380$ атм, $T_{кр} = 1590$ °С.

*****) Экспериментальные данные, полученные в работе¹⁵⁵, достаточно хорошо совпадают с результатами работы²³¹, в работе¹⁵⁷ завышен уровень электропроводности на уровне насыщения.

Измерения электропроводности демонстрируют еще одну интересную закономерность, а именно: насыщение экспоненциальной зависимости электропроводности при температурах 1700—2000 К при значениях электропроводности порядка $200 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, т. е. при значениях, соответствующих величине минимальной металлической проводимости.

Как видно из рис. 23, экспериментальные кривые обнаруживают уменьшение энергии активации с повышением температуры^{89, 96}. Уменьшение энергии активации электропроводности интерпретировалось как следствие прогрессирующего с температурой уменьшения псевдощели. По оценкам температура исчезновения псевдощели оказалась равной 1500 К. По данным эксперимента в⁹⁶ металлизация наблюдается при $T \sim 1700 \text{ К}$. Учитывая приблизительный характер экстраполяции, совпадение результатов по температуре металлизации селена следует считать удовлетворительным.

Далее после области насыщения следует область, где электропроводность резко падает с уровня, соответствующего минимальной электропроводности. Если предположить, что в этой области температур и давлений селен является однородной системой, то мы можем интерпретировать наблюдаемый переход в диэлектрическое состояние как переход Андерсона, связанный с локализацией электронов (гл. 2); электропроводность при этом скачком (размытым в условиях эксперимента эффектом конечной температуры) переходит от металлического к прыжковому механизму проводимости. Представляет интерес определение уровня электропроводности при возможном выходе на прыжковый режим, так как это дает возможность проверить правильность теоретических оценок^{155, 156}.

Интересно сравнить значение электропроводности селена в области локализации электронов со значением для металла, наиболее близкого к группе, куда входит селен, и имеющим примерно подобные критические параметры. Таким объектом может быть мышьяк, электропроводность которого была измерена при давлении, превышающем критическое значение 330 атм¹⁵⁴.

На рис. 23 наряду с селеном показана зависимость электропроводности от температуры для мышьяка¹⁵⁶. Резкое падение электропроводности селена после плато мы уже объяснили с позиций локализации Андерсона. В мышьяке, как видно из графика, наиболее резкое падение электропроводности начинается с уровня $200 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. До этого уровня эффект локализации может шунтироваться областями, проводимость которых равна или больше минимальной металлической.

2) Система Se — Te. Для сравнения перехода из металлического состояния в неметаллическое для металлов и в металлическое для полупроводников и обычных расплавов полупроводников, мы приведем результаты экспериментального изучения электропроводности системы селен — теллур при разных температурах и концентрациях теллура⁹¹.

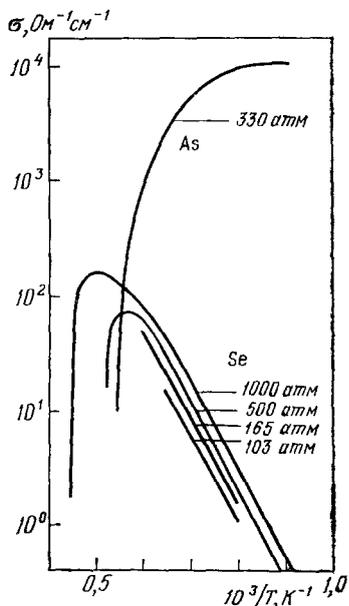


Рис. 23. Относительное изменение электропроводности селена и мышьяка в области выше критических точек¹⁵⁶.

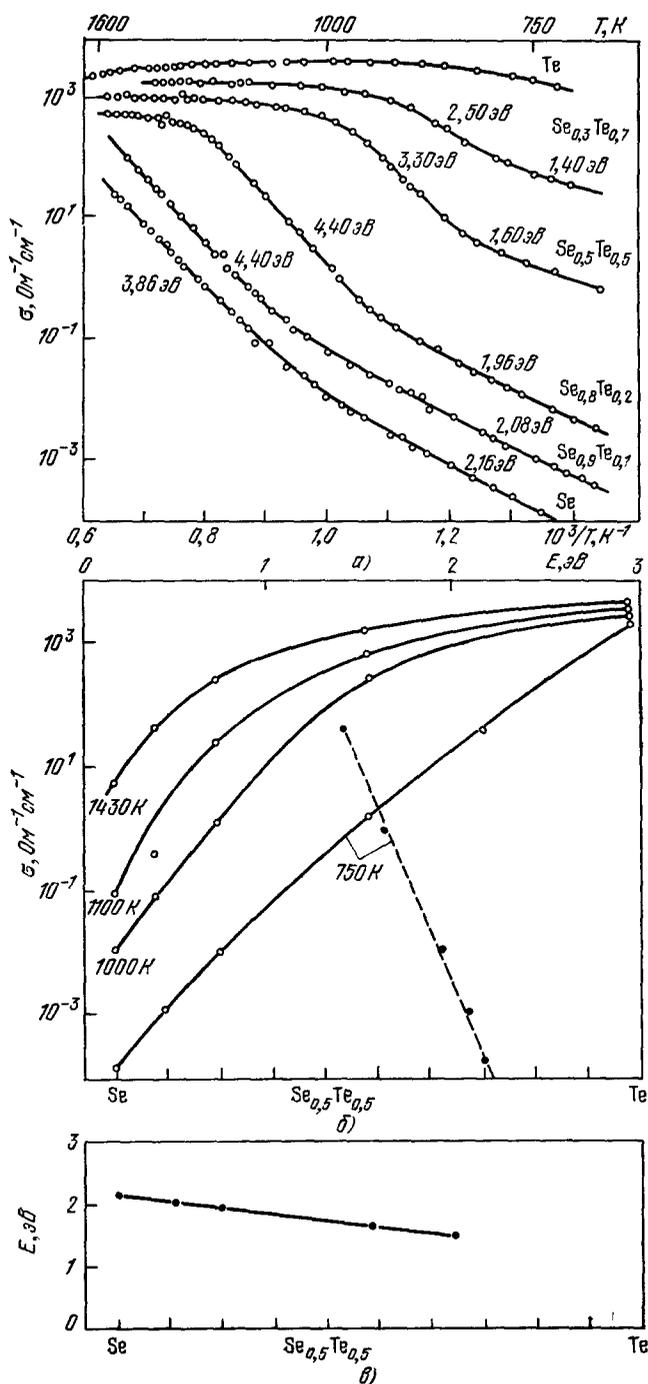


Рис. 24. Изменение электропроводности в системе Se—Te при разных концентрациях селена в зависимости от температуры ⁹¹ ($P = 180$ атм).

Зависимость электропроводности системы селен — теллур от температуры при постоянном составе (а), от состава при постоянной температуре (б) (штриховой кривой показано соотношение энергетической щели и электропроводности) и зависимость энергетической щели от состава системы селен — теллур (в) при $T = 750 \text{ K}$.

Исследования проводились при давлении 180 атм. Результаты приведены на рис. 24. В качестве металлической компоненты выступает теллур (имеющий металлическую электропроводность⁸⁹), количество которого в разных системах непрерывно уменьшается. При этом система переходит в типично полупроводниковое состояние. На этих кривых мы видим некоторые характерные черты, рассмотренные выше для ртути и цезия, а также для селена в области температур, превышающих критические. Это может быть указанием на одинаковую природу соответствующих явлений в этих системах.

Подводя итог, можно заключить, что в случае перехода металл — неметалл в закритических условиях процессы электронной локализации начинаются в окрестности значений удельной электропроводности, соответствующих минимальной металлической проводимости, и в этом смысле результаты рассмотренных исследований согласуются с результатами, приведенными ранее (гл. 3, 4) для жидких полупроводников.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы попытались суммировать весь тот набор теоретических и экспериментальных исследований в жидких полупроводниках и металлах пониженной плотности, который имеет непосредственное отношение к явлениям локализации (или делокализации) электронных состояний. На основе экспериментального материала трех последних глав мы демонстрируем общность явления перехода полупроводник — металл в независимых экспериментах и приходим к выводу, что в значительной мере существующие эксперименты подтверждают качественную картину перехода полупроводник — металл, обусловленного влиянием неупорядоченности. В частности, видно, что такая теоретическая концепция, как минимальная металлическая проводимость, несомненно, проявляется на эксперименте хотя бы как характерный масштаб, и имеет универсальный характер как проводимость, отделяющая металл от полупроводника. Мы подчеркиваем только принципиальный аспект, и отмечаем, что точные количественные соотношения для минимальной металлической проводимости не могут быть пока получены ни из теории, ни из эксперимента.

Общее достаточно неудовлетворительное состояние теории и эксперимента проявляется в неспособности однозначного выбора между существующими теоретическими моделями. Как правило, мы не можем с полной уверенностью говорить о том, проявляется ли в данном конкретном случае роль микроскопических неоднородностей (неоднородный, перколяционный режим проводимости), какова при этом роль межэлектронных корреляций, действительно ли минимальная металлическая проводимость является чем-то большим, чем просто характерный масштаб проводимости и т. д. Решение этих проблем потребует, по-видимому, еще больших усилий как теоретиков, так и экспериментаторов.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова,
Москва
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР,
Ленинград
Институт физики металлов УНЦ АН СССР,
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе А. Ф.— В кн. Сборник докладов Общего собрания АН СССР, 10—13 июня 1947 г.— М.; Л., 1948.— С. 13.
Ioffe A. F., Regel A. R.— *Prog. Semicond.*, 1960, v. 4, p. 237; перевод: Иоффе А. Ф. Избранные труды.— Л.: Наука, 1975.— Т. 2, с. 411.
2. Алексеев В. А.— ТВТ, 1970, т. 8, с. 641.

3. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.*— Oxford, University Press, 1st. ed.— 1971, 2nd. ed.— 1978; перевод: Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах.*— М.: Мир, 1974.
4. Mott N. F. *Metal-Insulator Transitions.*— Lnd., Taylor and Francis, 1974; перевод: Мотт Н. *Переходы металл — изолятор.*— М.: Наука, 1979.
5. Economou E. N., Cohen M. H., Freed K. F., Kirkpatrick E. S.— In: *Amorphous and Liquid Semiconductors* / Ed. J. Tauc.— N.Y.: Plenum Press, 1974.
6. Thouless D. J.— *Phys. Rept. Ser. C*, 1974, v. 13, p. 93.
7. Алексеев В. А., Андреев А. А., Прохоренко В. Я.— *УФН*, 1972, т. 106, с. 393.
8. Bonch-Bruевич V. L., Mironov A. G., Zviagin V. P.— *Riv. Nuovo Cimento*, 1973, v. 3, p. 321.
9. Эфрос А. Л.— *УФН*, 1978, т. 126, с. 41.
10. Лифшиц И. М.— *УФН*, 1964, т. 83, с. 617.
11. Бонч-Бруевич В. Л.— В кн. *Физика твердого тела.*— М.: ВИНТИ, 1965.— С. 129.— (Итоги науки.)
12. Келдыш Л. В. *Диссертация.*— М.: ФИАН СССР, 1965.
13. Келдыш Л. В., Прошко Г. П.— *ФТТ*, 1963 т. 5, с. 3378.
14. Ziman J. *Principles of Theory of Solids.*— Cambridge: University Press, 1972.
15. Weaire D., Thore M.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 2508, 3514.
16. Ziman J.— *J. Phys. Ser. C*, 1971 v. 4, p. 3129.
17. Klima J., McGill T., Ziman J.— *Disc. Farad. Soc.*, 1971, No. 50, p. 20.
18. McGill T., Klima J.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 5, p. 1517.
19. Keller E.— *J. Phys. Ser. C*, 1971, v. 4, p. 3143.
20. Иоффе А. Ф.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1951, т. 15, с. 477.
21. Edwards S. F.— *Phil. Mag.*, 1961, v. 6, p. 617; *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1962, v. 267, p. 518.
22. Shaw R., Smith N.— *Phys. Rev.*, 1969, v. 178, p. 985.
23. Ballentine L.— *Can. J. Phys.*, 1966, v. 44, p. 2533.
24. Ziman J.— *J. Phys. Ser. C*, 1969, v. 2, p. 1704.
25. Садовский М. В.— *ЖЭТФ*, 1974, т. 66, с. 1720.
26. Садовский М. В.— *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, 1974, № 8, с. 18.
27. Anderson P. W.— *Phys. Rev.*, 1958, v. 109, p. 1492.
28. Anderson P. W.— *Comm. Sol. State Phys.*, 1970, v. 2, p. 193.
29. Anderson P. W.— *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1972, v. 69, p. 1097.
30. Economou E. N., Cohen M. H.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 5, p. 2931; *Sol. State Comm.*, 1973, v. 12, p. 1013.
31. Ziman J.— *J. Phys. Ser. C*, 1969, v. 2, p. 1230.
32. Thouless D. J.— *Ibid.*, 1970, v. 3, p. 1559.
33. Edwards J. T., Thouless D. J.— *Ibid.*, 1972, v. 5, p. 80.
34. Abou-Chacra R., Anderson P. W., Thouless D. J.— *Ibid.*, 1973, v. 6, p. 1734.
35. Kikuchi M.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, v. 29, p. 296.
36. Садовский М. В.— *ЖЭТФ*, 1976, т. 70, с. 1936.
37. Wilson K. G., Kogut J.— *Phys. Rept. Ser. C*, 1970, v. 12, p. 75.
38. De Gennes P. C.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1972, v. 38, p. 339.
39. Des Cloizeaux J.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1974, v. 10, p. 1665.
40. Thouless D. J.— *J. Phys. Ser. C*, 1974, v. 7, p. 699.
41. Садовский М. В.— *ФТТ*, 1977, т. 19, с. 1334.
42. Nitzan A., Freed K. F., Cohen M. H.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 15, p. 4476.
43. Edwards S. F., Green M. B., Strinivasan G.— *Phil. Mag.*, 1977, v. 35, p. 1421.
44. Toulouse G.— *C.R. Ac. Sci., Ser. B*, 1975, v. 280, p. 33.
45. Aharony A., Ymry Y.— *J. Phys. Ser. C*, 1977, v. 10, p. L487.
46. Corolli C., Lukes T., Ringwood G.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1975, v. 72, p. 491.
47. Zittartz J., Langer J.— *Phys. Rev.*, 1966, v. 148, p. 741.
48. Лифшиц И. М.— *ЖЭТФ*, 1967, т. 53, с. 8.
49. Edwards S. F.— *J. Non-Cryst. Sol.* 1970, v. 4, p. 417.
50. Edwards S. F., Abram R.— *J. Phys. Ser. C*, 1972, v. 5, p. 1185, 1196.
51. Freed K. F.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1972, v. 5, p. 4802.
52. Mott N. F.— *Phil. Mag.*, 1972, v. 26, p. 1015.
53. Licciardello D. C., Thouless D. J.— *Phys. Lett.*, 1975, v. 35, p. 1475.
54. Licciardello D. C., Thouless D. J.— *J. Phys. Ser. C*, 1975, v. 8, p. 4157.
55. Wegner F.— *Zs. Phys. Kl. B*, 1976, Bd. 25, S. 327.

56. Mott N. F.— *Comm. Phys.*, 1976, v. 1, p. 203.
57. Licciardello D. C., Thouless D. J.— *J. Phys. Ser. C*, 1976, v. 9, p. 4417.
58. Mott N. F.— *Adv. Phys.*, 1967, v. 16, p. 49; перевод: Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах.— М.: Мир, 1969.
59. Cohen M. N.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1970, v. 4, p. 391.
60. Friedman L.— *Ibid.*, 1971, v. 6, p. 329.
61. Алексеев В. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1971, т. 14, с. 295; *J. Non-Cryst. Sol.*, 1972, v. 8—10, p. 723.
62. Alekseev V. A., Starostin A. N.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1972, v. 40, p. 41.
63. Kirkpatrick S.— In: *Proc. of 2nd Intern. Conference on Properties of Liquid Metals. Tokyo / Ed. S. Takeuchi — Lnd.: Taylor and Francis, 1973.— P. 351.*
64. Even U., Jorther J.— *Phil. Mag.*, 1972, v. 25, p. 715.
65. Cohen M. H., Jortner J.— *J. de Phys. Coll. Ser. C, Suppl.*, 1974, v. 5, p. C4-345; *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 30, p. 699.
66. Odagaki T., Ogita N., Matsuda H.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1975, v. 39, p. 618.
67. Cabane B., Friedel J.— *J. de Phys.*, 1971, t. 32, p. 73.
68. Ziman J.— *J. Phys. Ser. C*, 1968, p. 1532.
69. Shante V. K. S., Kirkpatrick S.— *Adv. Phys.*, 1971, v. 20, p. 325.
70. Kirkpatrick S.— *Rev. Mod. Phys.*, 1973, v. 45, p. 574.
71. Эфрос А. Л., Шкловский Б. И.— *УФН*, 1975, т. 117, с. 401.
72. Zallen H., Scher H.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 4471.
73. Скал А. С., Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— *ФТТ*, 1973, т. 15, с. 1423; *Письма ЖЭТФ*, 1973, т. 17, с. 522.
74. Левишштейн М. Е., Шур М. С., Эфрос А. Л.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 2203.
75. Mott N. F., *Phys. Rev. Lett*, 1973, v. 31, p. 466.
76. Kasteleyn P. W., Fortuin C. M.— *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.*, 1969, v. 26, p. 41.
77. Essam J. W., Gwilym R. M.— *J. Phys. Ser. C*, 1971, v. 4, p. L288.
78. Левишштейн М. Е., Шкловский Б. И., Шур М. С., Эфрос А. Л.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 386.
79. Toulouse G.— *C.R. Ac. Sci. Ser. B*, 1975, t. 280, p. 33, 629.
80. Friedel J.— *J. de Phys. Lett.*, 1976, v. 37, p. L9.
81. Toulouse G.— *Nuovo Cimento. Ser. B*, 1974, v. 23, p. 234.
82. Allgaier R. S.— *Phys. Rev.* 1969, v. 185, p. 227; *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 2, p. 2257; *J. Vac. Sci. and Techn.*, 1971, v. 8, p. 113.
83. Faber T. E. *An Introduction to the Theory of Liquid Metals.— Cambridge: Cambridge University Press, 1972.*
84. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 60, с. 867.
85. Ambegaokar V., Halperin B. J., Langer J. S.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1971, v. 4, p. 2612.
86. Reggon J. C.— *Adv. Phys.*, 1967, v. 16, p. 657.
87. Глазов В. М., Чижевская С. Г., Глаголева Н. Н. *Жидкие полупроводники.— М.: Наука, 1967.*
88. Edmond J. T.— *Brit. J. Appl. Phys.*, 1966, v. 17, p. 979.
89. Андреев А. А., Тургунов Т., Алексеев В. А.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 3660.
90. Андреев А. А., Мелех Б. Т., Тургунов Т.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 244.
91. Андреев А. А., Алексеев В. А., Манукян А. П., Шумилова Л. Н.— *ФТТ*, 1973, т. 15, с. 382.
92. Андреев А. А., Лебедев Е. А., Шмуратов Е. А., Шпунт В. X.— *Ibid.*, с. 2500.
93. Andreev A. A.— In: *Amorphous and Liquid Semiconductors / Ed. J. Stuke, W. Brenig.— Lnd.: Taylor and Francis, 1974.— P. 343.*
94. Андреев А. А.— В кн. *Структура и свойства некристаллических полупроводников / Под ред. Б. Т. Коломийца.— Л.: Наука, 1976.— С. 340.*
95. Алексеев В. А., Андреев А. А., Мелех Б. Т., Тургунов Т., Шмуратов Е. А., Рыжков Ю. Ф., Овчаренко В. Г.— *ФТП*, 1975, т. 9, с. 139.
96. Alekseev V. A., Ovcharenko V. G., Ryzhkov Yu. F., Andreev A. A.— *Цит. в⁹⁴ сб.— С. 395.*
97. Andreev A. A., Bolmakov M. D., Borisova Z. U.— In: *Proc. of 7th Intern. Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors / Ed. W. Spear.— Edinburgh, 1977.— P. 874.*

98. Mahdjuri F.— J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 2248.
99. Perron J. C.— J. Non-Cryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 316.
100. Hurst C. H., Davis E. A.— Ibid., p. 316.
101. Dong N. V., Lefort P. J.— Цит. в ⁹⁵ сб.— Р. 877.
102. Андреев А. А., Большаков М. Д., Борисова З. У.— В кн. Фазовые переходы металлы — диэлектрик: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции — Львов, 1977.— С. 146.
103. Андреев А. А., Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Манукян А. Л., Павлов С. К.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 53.
104. Андреев А. А., Манукян А. Л.— Ibid., с. 744.
105. Закис Ю. Р., Москальонов А. В.— Цит. в ⁹⁴ сб.— С. 327.
106. Андреев А. А., Манукуян А. Л.— Ibid.— С. 380.
107. Андреев А. А., Шмуратов Е. А., Прохоренко В. Я., Соколовский В. И., Большаков М. Л.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 927.
108. Fischer M., Güntherodt H. J.— Цит. в ⁹⁷ сб.— Р. 859.
109. Mott N. F., Allgaier R. S.— Phys. Stat. Sol., 1967, v. 21, p. 343.
110. Белашенко Д. К. Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках.— М.: Атомиздат, 1970.
111. Enderby J. E., Walsh L.— Phil. Mag., 1967, v. 14, p. 991.
112. Enderby J. E., Simmons C. J.— Ibid., 1969, v. 20, p. 125, 163.
113. Андреев А. А., Регель А. Р.— ФТП, 1967, т. 1, с. 1832.
114. Андреев А. А., Мамадалиев М., Регель А. Р.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2382.
115. Regel A. R., Smirnov J. A., Shadrachev E. V.— Phys. Stat. Sol., 1971, v. 5, p. 13.
116. Warren W. W.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 3, p. 3708; 1972, v. 6, p. 2522.
117. Андреев А. А., Тургунов Т.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2531.
118. Могилевский Б. М., Соколов В. Н., Фролов В. Н., Чудновский А. Ф.— Цит. в ⁹⁴ сб.— С. 401.
119. Казанджан Б. И.— ФТП, 1968, т. 2, с. 400.
120. Андреев А. А., Мамадалиев М.— J. Non-Cryst. Solids, 1972, v. 8—10, p. 287.
121. Казанджан Б. И., Селин Ю. И.— ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 67.
122. Казанджан Б. И., Селин Ю. И.— Цит. в ⁹⁴ сб.— С. 351.
123. Donally J. M., Cutler M.— J. Non-Cryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 280.
124. Busch G., Tische Y.— Phys. kondens. Mater., 1963, Bd. 1, S. 78; 1967; Bd. 6, S. 325.
125. Мустяца О. Н., Загородский Г. И., Великанов А. А.— Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 1341.
126. Глаголева Н. Н., Крестовников А. И., Глазов В. М.— Ibid, 1968, т. 4, с. 1890.
127. Blakeway R.— Phil. Mag., 1965, v. 20, pp. 167, 915.
128. Андреев А. А., Тургунов Т.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1645.
129. Enderby J. E., Collings E. W.— J. Non-Cryst. Sol., 1970, v. 4, p. 161.
130. Donally J. M., Cutler M.— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, p. 1017.
131. Tschirner H. U., Wolt R., Wobst M.— Phil. Mag., 1975, v. 31, p. 237.
132. Kropf W. H., Tschirner H. U., Wobst M.— Ibid., 1974, v. 30, p. 685.
133. Cutler M.— Ibid., 1971, v. 24, p. 188, 381.
134. Манаков А. И., Есин О. А., Лепинских Б. М.— ДАН СССР, 1962, т. 142, с. 1124.
135. Ninomza Yu., Nakamura Y., Shimoji M.— Phil. Mag., 1972, v. 4, p. 953.
136. Казанджан Б. И., Разумейченко Л. А., Цураков А. А.— ФТП, 1974, т. 8, с. 343.
137. Казанджан Б. И., Цуриков А. А.— ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 323.
138. Regel A. R., Andreev A. A., Kotov B. A., Mamadaliev M., Okupева N. M., Smirnov J. A., Shadrachev E. V.— J. Non-Cryst. Sol., 1970, v. 4, p. 151.
139. Казанджан Б. И.— ФТП 1968., т. 4, с. 400.
140. Mole J. C.— Brit. J. Appl. Phys., 1967, v. 18, p. 1543.
141. Ohse R. W., von Tirplskirch H.— High Temp.— High Press., 1977, v. 9, p. 367.
142. Форттов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А.— ТВТ, 1975, т. 13, с. 1072.
143. Young D. A. Preprint Lawrence Livermore Laboratory UCRL-51575.— 1974.
144. Alekseev V. A., Vedenov A. A., Ovcharenko V. G., Krasitskaya L. S., Ryzhkov Yu. F., Starostin A. N.— High Temp.— High Press., 1975, v. 7, p. 677.

145. Алексеев В. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф.— УФН, 1976, т. 120, с. 699.
146. Tsuji K., Yao M., Endo H.— J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1594.
147. Neale F. E., Cusack N. E.— J. Phys. Ser. F, 1979, v. 9, p. 85.
148. Birch F.— Phys. Rev., 1932, v. 41, p. 641.
149. Кикоин И. К., Сенченков А. П., Гельман Е. Б., Корсунский М. М., Наурзаков С. П.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 129.
150. Кикоин И. К., Сенченков А. П.— ФММ, 1967, т. 24, с. 843.
151. Hensel F., Franck F. U.— Phys. Rev., 1966, v. 147, p. 109.
152. Алексеев В. А.— ТВТ, 1968, т. 6, с. 961.
153. Renkert H., Hensel F., Franck E. U.— Phys. Lett. Ser. A, 1969, v. 30, p. 494.
154. Alekseev V. A., Ovcharenko V. G., Ryzhkov Yu. F., Niselson L. A., Zakharov-Cherenkov V. K.— High Temp.— High Press., 1975, v. 7, p. 675.
155. Алексеев В. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф., Садовский М. В.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 214.
156. Alekseev V. A., Ovcharenko V. G., Ryzhkov Yu. F., Sadovskii M. V.— Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 65, p. 173.
157. Hoshino H., Schmutzler R. W., Warren W. W., Hensel F.— Phil. Mag., 1976, v. 33, p. 255.
158. Alekseev V. A., Andreev A. A., Ovcharenko V. G., Ryzhkov Yu. F.— В кн. Тезисы докладов VI Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам.— Л.: Наука, 1975.— С. 191.
159. Кикоин И. К., Сенченков А. П., Наурзаков С. П., Гельман Э. Б. Препринт ИАЭ 2310.— Москва, 1973.
160. Neale F. E., Cusack N. E., Johnson R. D.— J. Phys. Ser. F., 1979, v. 9, p. 113.
161. Schönherz G., Schmutzler R. W., Hensel F.— Phil. Mag. Ser. B, 1979, v. 40, p. 411.
162. Dillon J. G., Nelson P. A., Swanson B. S.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4229.
163. Алексеев В. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф., Сенченков А. П.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 207; Препринт ИАЭ-2037, Москва, 1970.
164. Коршунов Ю. С., Ветчинин С. П., Сенченков А. П., Асиновский Э. И.— ТВТ, 1975, т. 13, с. 517.
165. Oster G. F., Bonilla C. F.— In: Proc. of the 5th Symposium on Thermo-physical Properties.— N.Y.: United Engineering Center, 1970.— P. 468.
166. Suzuki K., Inutake M., Fujiwaka S.— В кн. Фазовые переходы металл — диэлектрик: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции.— Львов, 1977.— С. 123.
167. Благодиров Л. А., Филиппов Л. П., Алексеев В. А.— Ibid.— С. 120.
168. Leucuras A., Menexiadis G.— In: Short Abstracts of 7th AJRAPT Intern. Conference.— Le Crenot, France: European High Pressure Research Group, 1979.— P. 84.
169. Tsai H. C., Olander D. R.— High Temp. Sci., 1974, v. 6, p. 142.
170. Von Tippelskirch H., Frank E. U., Hensel F., Kestin J.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1975, Bd. 79, S. 889.
171. Von Tippelskirch — Ibid, 1976, Bd. 80, S. 726.
172. Postill D. R., Ross R. G., Cusack N. E.— Adv. Phys., 1967, v. 16, p. 193.
173. Schmutzler R. W., Hensel F.— J. Non-Cryst. Sol., 1972, v. 8—10, p. 718.
174. Tsuji K., Yao M., Endo H., Fujiwaka S., Inutake M.— In: Liquid Metals. 1976 / Ed. R. Evans, D. A. Greenwood.— Bristol; London: Institute of Physics, 1977.— P. 398.
175. Pfeifer P., Freyland W. F., Hensel F.— Phys. Lett., 1973, v. 43A, p. 111.
176. Even U., Jortner J.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 31.
177. Even U., Freyland W.— J. Phys. Ser. F., 1975, v. 5, p. 1104.
178. Алексеев В. А., Веденов А. А., Красицкая Л. С., Старостин А. Н.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 501.
179. Алексеев В. А., Веденов А. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф., Старостин А. Н.— Ibid., 1972, т. 16, с. 73.
180. Schmutzler R. W., Hensel F.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, S. 531.
181. Duckers L. J., Ross R. G.— Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 38, p. 291.
182. Hensel F.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, Bd. 75, S. 847.

183. Uchtman H., Hensel F.— *Phys. Lett. Ser. A*, 1975, v. 53, p. 239.
184. Ikezi H., Schwarzenegger K., Simons A. L., Passner A. L., McCall S. L.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1978, v. 18, p. 2494.
185. El-Hanany V., Warren W. W.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 1276.
186. Зельдович Я. Б., Ландау Л. Д.— *ЖЭТФ*, 1944, т. 14, p. 32.
187. Алексеев В. А., Прохоренко В. Я., Рыжков Ю. Ф.— В кн. *Фазовые переходы металл — диэлектрик: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции.*— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972.— С. 56.
188. Алексеев В. А., Ефременко Л. А., Прохоренко В. Я., Якибчук П. Н.— *ДАН СССР*, 1977, т. 233, с. 1079.
189. Harrison W. A. *Pseudopotentials in the Theory of Metals.*— N.Y.: W. A. Benjamin, 1966; перевод Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.
190. Алексеев В. А., Овчаренко В. Г., Рыжков Ю. Ф.— *Цит. в*¹⁰² *сб.*— С. 115.
191. Mott N. F.— *Phil. Mag.*, 1966, v. 13, p. 989.
192. Deviller M. A.— *J. Phys. Ser. F*, 1974, v. 4, p. 236.
193. Deviller M. A., Ross R. G.— *Ibid.*, 1975, v. 5, p. 73.
194. Overhot H., Uchtman H., Hensel F.— *Ibid.*, 1976, v. 6, p. 523.
195. Fritzon P., Berggren K. F.— *Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 386.
196. Yonezawa F., Martino F.— *Ibid.*, 1976, v. 18, p. 1471; *J. Phys. Ser. F*, 1976, v. 6, p. 739.
197. Yonezawa F., Ishida Y., Martino F., Asano S.— *Цит. в*¹⁷⁴ *сб.*— P. 385.
198. Vedenov A. A.— In: *Proc. of Intern. Conference on Quiscent Plasmas.*— Frascati, Italy, 1967 — P. 107.
199. Алексеев В. А., Веденов А. А.— *УФН*, 1970, т. 202, с. 665.
200. Якубов И. Т.— В кн. *Химия плазмы.*— М.: Атомиздат, 1974.— Вып. 1, с. 120.
201. Кудрин Л. П., *Статистическая физика плазмы.*— М.: Атомиздат, 1974.
202. Власов А. А., Яковлев М. А.— *Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия»*, 1975, т. 3, с. 332.
203. Bolshov L. A., Starostin A. N.— In: *10th Intern. Conference on Phenomena in Ionized Gases: Contributed Papers.*— Bucharest, 1969.— P. 268.
204. Renkert H., Hensel F., Frank E. U.— *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1971, Bd. 75, S. 507.
205. Исаков И. М., Ломакин Б. Н.— *ТВТ*, 1979, т. 17, с. 262.
206. Ликальтер А. А.— *ТВТ*, 1978, т. 16, с. 1219.
207. Лагарьков А. П., Сарычев А. К.— *ТВТ*, 1979, т. 17, с. 9.
208. Yermolin N. V., Kovalev B. M., Kulik P. P.— In: *12th Intern. Conference Phenomena in Ionized Gases.*— Eindhoven: 1975— P. 267.
209. Старостин А. Н.— *Автореферат кандидатской диссертации.*— М.: МГУ, 1971.
210. Смирнов Б. М.— *ДАН СССР*, 1970, т. 195, с. 75.
211. Храпак А. Г., Якубов И. Т.— *ЖЭТФ*, 1970, т. 59, с. 945.
212. Рахимов А. Т., Улинич Ф. Р.— *ЖЭТФ*, 1969, т. 57, с. 1425.
213. Porielawski J.— *J. Chem. Phys.* 1972, v. 57, p. 929.
214. Porielawski J., Gryko J.— *Ibid.*, 1977, v. 66, p. 2257.
215. Rau N. S.— *Chem. Thermodyn.*, 1974, v. 6, p. 525.
216. Cardy J. L.— *J. Phys. Ser. C*, 1978, v. 11, p. L321.
217. Садовский М. В.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 743.
218. Schuster H. G.— *Zs. Phys. Kl. B*, 1978, Bd. 31, S. 99.
219. Abraham E., Anderson P. W., Licciardello D. C., Ramakrishnan T. V.— *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 42, p. 673.
220. Lee P. A.— *Bell. Labs. Preprint.*— 1979.
221. Алексеев В. А.— *Цит. в*¹⁰² *сб.*— С. 28.
222. Freedman R., Hertz J. A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 15, p. 2384.
223. Fleishman L., Licciardello D. C., Anderson P. W.— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 40, p. 1340.
224. Efros A. L., Shklovskii B. I.— *J. Phys. Ser. C*, 1975, v. 8, p. 149.
225. Efros A. L., *Ibid.*, 1976, v. 9, p. 2021.
226. Аронов А. Г., Альтшулер Б. Л.— *ЖЭТФ*, 1979, т. 77, с. 2028.
227. Стишов С. М.— *ЖЭТФ*, 1967, т. 52, с. 1196.
228. Endo H. *Preprint Kyoto University*, 1979.
229. Тиман Б. Л.— *ЖЭТФ*, 1953, т. 27, с. 708.
230. Храпак А. Г., Якубов И. Т.— *УФН*, 1979, т. 129, с. 45.
231. Fischer R., Schmutzler R. W.— In: *The Physics of Selenium and Tellurium* / Ed. E. Gerlach, P. Grosse.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— P. 225.