

# 液态 InSb 电阻率和热电势与温度的关系

王 强<sup>1)†</sup> 陆坤权<sup>2)</sup> 李言祥<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>清华大学机械工程系, 北京 100084)

<sup>2)</sup>中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2000 年 12 月 18 日收到, 2001 年 1 月 8 日收到修改稿)

利用直流四电极法和微差法分别测量了液态 InSb 的电阻率和热电势与温度的关系, 得到了高精度的数据. 发现液态 InSb 的电阻率温度系数在熔点附近随温度升高而增大, 在高于 617°C 的高温区, 该液体的电阻率与温度呈较好的线性关系. 热电势温度系数在 617°C 左右也同样存在较明显的变化. 结合其他物理性质随温度的变化规律及接近熔点温度的结构特点, 可以认为液态 InSb 在熔点以上存在结构变化.

关键词: 电阻率, 热电势, 液态 InSb, 结构转变

PACC: 7215C, 0750, 6125M

## 1 引 言

化合物 InSb 在熔化时发生半导体—金属转变, 且伴随密度的增加, 配位数增大. 但液态 InSb 的配位数<sup>[1]</sup> (约为 6) 仍远小于一般简单液态金属 (约为 11), 同时该熔体还具有其它有别于一般简单液态金属的物理性质. Schneider 和 Blachnik<sup>[2]</sup> 研究表明, 液态 InSb 的比热在接近熔点时非常小; 随温度的升高比热迅速增加, 直至在 580°C 出现极值 (75.3 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), 然后降至 597°C 的 67.5 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; 随温度进一步升高, 熔体的比热不再随温度发生变化. 后来 Lichter 和 Glazov 等人<sup>[3,4]</sup> 也发现同样的规律, 只是极值所在的温度有所差异.

为理解上述现象及更深入地认识熔体 InSb, 测量了电阻率<sup>[5-8]</sup>、热电势<sup>[5,9]</sup>、密度<sup>[5]</sup>、黏度和磁化率<sup>[5]</sup>等物理性质, 但由于实验精度低, 测量温度间隔大, 除 InSb 在熔化时发生半导体—金属转变被进一步肯定外, 没有得到更有价值的信息. 最近, Wang 等人<sup>[1]</sup> 利用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 谱测定液态 InSb 合金的结构, 发现在接近熔点温度该液态合金中具有部分共价键特征 (15%), 但由于实验难度大, 液态 InSb 的结构是如何随温度变化至今尚未见报道.

熔体的电阻率是结构敏感参量, 且具有较高的测量精度. 研究熔体 InSb 的电阻率-温度关系有利用理解该熔体的结构随温度的变化特点. 而热电势与电阻率密切相关, 电阻率的某些变化必定会在热电势上得到反应, 因此本文同时测量熔体 InSb 的热电势与温度的关系.

## 2 实验方法

图 1 为四电极法测量熔体电阻率的示意图, 该方法的基本原理是依据欧姆定律, 相关理论细节可参阅文献 [10]. 这里需强调的是样品池常数的大小直接影响实验精度, 为此本文采用 U 型样品池, 该样品池可在炉体恒温区一定的情况下增大样品池常数, 提高实验精度. 同时可部分消除热电势的影响及避免被测熔体中气泡的存在. 另外, 通过平均正反两个电流方向的电压降可消除热电势的影响.

InSb 样品是由中国科学院昆明物理研究所材料研究室提供的多晶材料, 纯度为 99.9999 at %. 样品熔化前的升温过程在真空下 (10<sup>-4</sup> Pa) 进行; 样品熔化后, 石英真空炉被迅速充入高纯氩 (99.9995% V/V), 这既避免样品池中残余气体的存在, 还抑制样品的挥发. 测量前, 样品在熔点以上 10°C 左右保温 3h, 保证样品彻底熔化. 由于样品池材料为具有

<sup>†</sup>Email: qwang@me.tsinghua.edu.cn

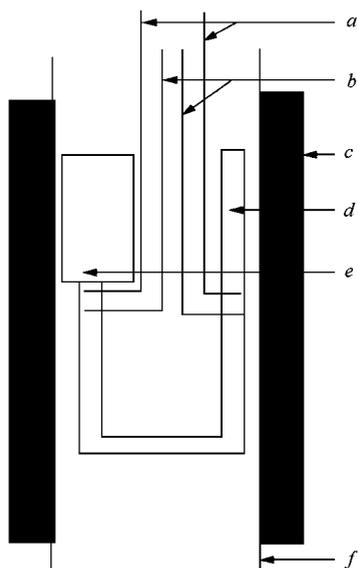


图 1 四电极法测量熔体电阻率示意图  
 a 为电流电极, b 为电压电极, c 为加热体, d 为石英样品池, e 为熔体, f 为石英真空炉

低膨胀系数的石英,避免了温度升高所导致材料膨胀对样品池横截面积的影响.本文电阻率的测量精度为 0.5%,温度的波动为 0.2%.

本文利用微差法测量熔体热电势,主要原理如图 2 所示.利用绝对热电势已知的 Mo 丝为参考电极,通过下式可求得熔体的绝对热电势:

$$S_{AB} = E_{AB}/\Delta T = S_B - S_A, \quad (1)$$

式中  $S_{AB}$  为熔体与参考电极间的相对热电势,  $S_A, S_B$  分别为参考电极与熔体的绝对热电势.这里需强调的是参考电极与熔体两个接点间的温差测量是非常重要的一个环节,传统的两个接点温度分别测量的方法测量精度较低,本文利用热电偶反接来测量参考电极与熔体两接点间的温差,避免了不同数字电压表及转换开关所带来的系统误差.

### 3 实验结果及讨论

液态 InSb 的电阻率与温度的关系如图 3 所示.由图 3 可见,本文实验系统的稳定性明显高于已报道的结果. InSb 在熔点温度(525℃)的电阻率为  $106.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ .在接近熔点的低温区,该熔体的电阻率温度系数 ( $d\rho/dT$ ) 随温度升高而增加.当温度升至 617℃ 时(熔点以上近 92℃),  $d\rho/dT$  突然增大,且在随后的整个高温区,  $d\rho/dT$  与温度无关,其

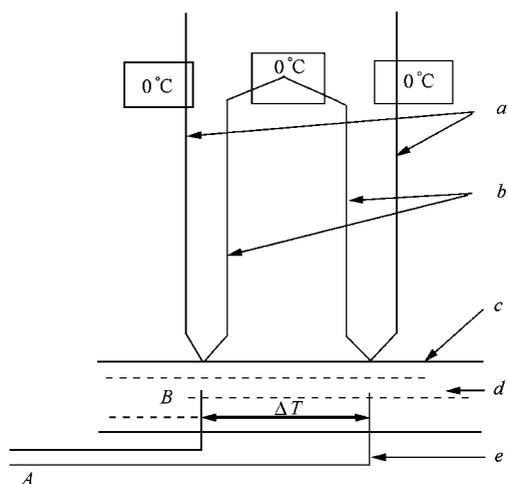


图 2 热电偶反接测量温差示意图 a 为 Ni-Cr 丝, b 为 Ni-Al 丝, c 为样品池, d 为熔体, e 为参考电极, A 为参考电极, B 为熔体

值为  $25.9 \times 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$ .电阻率与温度的关系在熔体升温与降温过程都表现出很好的重复性,且  $d\rho/dT$  的突变温度相同.为清楚起见,图 4 对熔体 InSb 与液态 In 的电阻率与温度的关系进行了比较.比较结果表明:在测量温度范围内,液态 In 的电阻率与温度呈很好的线性关系;而液态 InSb 的电阻率温度系数在 617℃ 左右存在拐点.

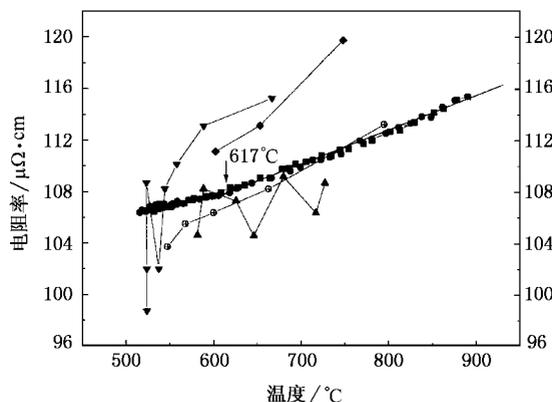


图 3 熔体 InSb 的电阻率与温度的关系 ■ 为升温, ● 为降温, ▲ 为文献 [5], ▼ 为文献 [6], ◆ 为文献 [7], ⊕ 为文献 [8]

图 5 示出液态 InSb 的热电势与温度的关系.在测量温度范围内,热电势值与 Glazov 等人<sup>[5]</sup>的测量结果有较大差别,而与 Enderby 等人<sup>[9]</sup>所得结果很接近.图 5 表明:在接近熔点的低温区,液态 InSb 的热电势随温度升高而减小;当熔体温度升至约 617℃ 时,热电势温度系数的绝对值突然减小;且随熔体温度进一步升高,热电势及其温度系数几乎不

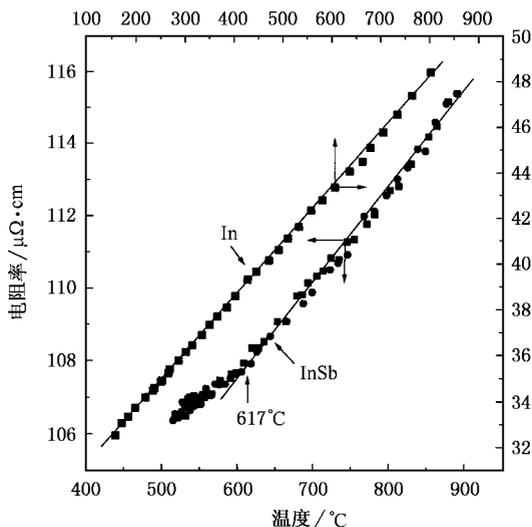


图4 液态 InSb 和 In 的电阻率与温度的关系 ■为升温 ●为降温

再随温度发生变化, 应该注意到的是热电势温度系数的突变温度与  $d\rho/dT$  的突变温度相对应. 为便于讨论, 本文将液态 InSb 分为两个区间, 即由熔点到 617°C 的低温区和高于 617°C 的高温区.

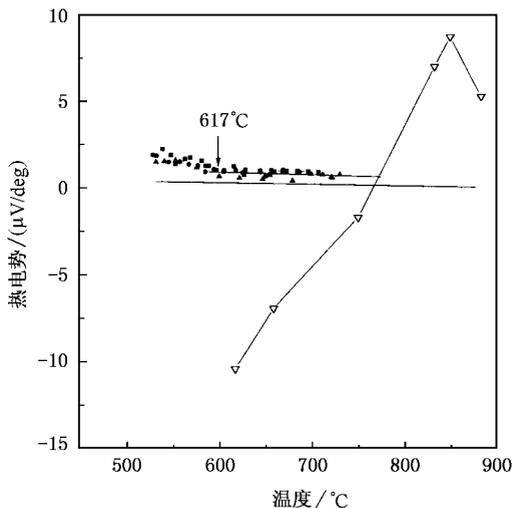


图5 液态 InSb 的热电势与温度的关系 ■为升温 ●为降温 ▲为二次升温, ▽为文献 [5], —为文献 [9]

## 4 讨 论

据 Faber-Ziman<sup>[11]</sup>理论可知, 熔体的电阻率及热电势皆为结构敏感测量值, 上述物理量在不同温区与温度具有不同的对应规律表明, 液态 InSb 的结构在其低温区和高温区处于不同的状态.

Wang 等人<sup>[11]</sup>利用 EXAFS 方法研究液态 InSb 局域原子结构, 结果进一步证实 InSb 熔化时发生了半导体—金属转变, 同时发现在接近熔点温度 InSb 熔体中仍存在具有共价键性质的四配位结构, 所占比例约为 15%. 因此我们认为, InSb 在熔化时大部分共价键遭到破坏, 然而熔化后仍有部分共价键特征的结构存在. 在低温区, 随温度升高, 原子热运动加剧, 导致运动的电子被散射概率增加及电子的平均自由程减小, 最终表现为 InSb 熔体电阻率随温度升高而增加; 另一方面, 随温度升高, 熔体中共价键逐渐破坏, 更多的自由电子被释放出来, 该因素致使熔体的电阻率随温度升高而降低. 综合上述两个因素, InSb 熔体中存在的部分共价键使该熔体的  $d\rho/dT$  低于共价键逐渐破坏后的熔体所具有的  $d\rho/dT$ , 因为均匀熔体中不存在随温度升高使熔体电阻率降低的因素.

当温度升至 617°C, InSb 熔体的  $d\rho/dT$  突然增加, 且在随后升温过程中保持不变.  $d\rho/dT$  突然增加说明熔体中共价键数量明显减少; 在整个高温区保持不变意味着熔体结构在此温区相对稳定. 上述分析可得出一种可能的结论是: InSb 熔体在低温区处于亚稳态, 它不但含有随机分布的 In 和 Sb, 还包含具有共价键特征的四配位结构; 在温度高于 617°C 的高温区, 熔体因其中的共价键完全被破坏而处于稳态.

若 InSb 熔体中存在的部分共价键渐变为金属键, 熔体中处于局域态的电子会释放出来, 使 InSb 熔体中单原子自由电子数及所处轨道类型发生变化. 因为四配位结构中的价电子处于  $sp^3$  杂化轨道, 而金属熔体 InSb 中的自由电子处于 s 和 p 态轨道; 电子轨道的变化会反映在电子在核上浓度的变化. 上述变化会在 InSb 熔体的 Knight 位移与温度的关系上得到反映, 因为 Knight 位移近似地等于泡利自旋磁化率乘以传导电子在核上的浓度对传导电子平均浓度的比值. Warren 等人<sup>[12]</sup>精确测量了液态 InSb 的 Knight 位移与温度的关系, 结果发现  $Sb^{121}$  和  $Sb^{123}$  在 InSb 液体中 Knight 位移随熔体温度升高而增加, 直到温度升至约 640°C; 在温度为 640—927°C 区间时, 熔体的 Knight 位移与温度无关, 随温度进一步升高,  $Sb^{121}$  和  $Sb^{123}$  在 InSb 液体中的 Knight 位移又降低. 上述 Knight 位移与温度的关系与我们所得到的 InSb 熔体电阻率及热电势随温度的变化规律相对应.

InSb 熔体的比热 ( $C_p$ )、电阻率温度系数和

Knight 位移随温度升高都具有特殊的变化规律,且突变温度也相接近,见表 1. 物理性质的变化与熔体结构变化密切相关,这表明 InSb 的液态结构在不同的温区处于不同的状态. 为了肯定上述现象的物理实质, InSb 熔体结构随温度变化的研究十分必要,这

也是我们下一步要继续的工作.

表 1 InSb 液体的不同物理性质突变点所在的温度值

	$C_p^{[2]}$	$d\rho/dT$	$\kappa^{[2]}$
$T/^\circ\text{C}$	597	617	640

- [1] Y. R. Wang, K. Q. Lu, C. X. Li, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997), 3664.  
 [2] A. Schneider, R. Blachnik, *Naturwissenschaften*, **49** (1962), 465.  
 [3] B. D. Lichter, P. Sommelet, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 99.  
 [4] V. M. Glazov, L. M. Pavlova, A. S. Pashinkin, *J. Chim. Phys.*, **94** (1997), 919.  
 [5] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya, N. N. Glagoleva, *Liquid Semiconductors* (Plenum, New York, 1969).

- [6] D. R. Hamilton, R. G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 2697.  
 [7] A. R. Regel, Collection: Structure and Physical Properties of Matter in the Liquid State (Kiev State University, Kiev, 1954).  
 [8] G. Busch, O. Vogt, *Helv. Phys. Acta*, **27** (1954), 241.  
 [9] J. E. Enderby, L. Walsh, *Phil. Mag.*, **14** (1966), 997.  
 [10] B. J. Monaghan, *Inter. J. Thermophysics*, **20** (1999), 677.  
 [11] T. E. Faber, J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **11** (1965), 153.  
 [12] W. W. Warren, W. G. Clark, *Phys. Rev.*, **177** (1969), 600.

## THE RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRICAL RESISTIVITY, THERMOPOWER AND TEMPERATURE FOR LIQUID InSb

WANG QIANG<sup>1)</sup> LU KUN-QUAN<sup>2)</sup> LI YAN-XIANG<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

<sup>2)</sup>(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 18 December 2000; revised manuscript received 8 January 2001)

### ABSTRACT

The electronic resistivity and thermopower of liquid InSb as a function of temperature have been measured using the d. c. four-probe method and also from the electromotive force produced by the temperature gradient. Abnormal behavior is observed and more accurate data are obtained. For liquid InSb, the temperature dependence of resistivity increases with temperature near the melting point, and almost is constant when the temperature is above 716°C. The abnormal behavior has also been found in the temperature dependence of thermopower almost at the same temperature. Based on other physical properties changing with temperature and the structure of liquid InSb near melting point, the result obtained in this work suggests that the liquid structure of InSb may be changed at 716°C.

**Keywords**: electrical resistivity, thermopower, liquid InSb, structure change

**PACC**: 7215C, 0750, 6125M