

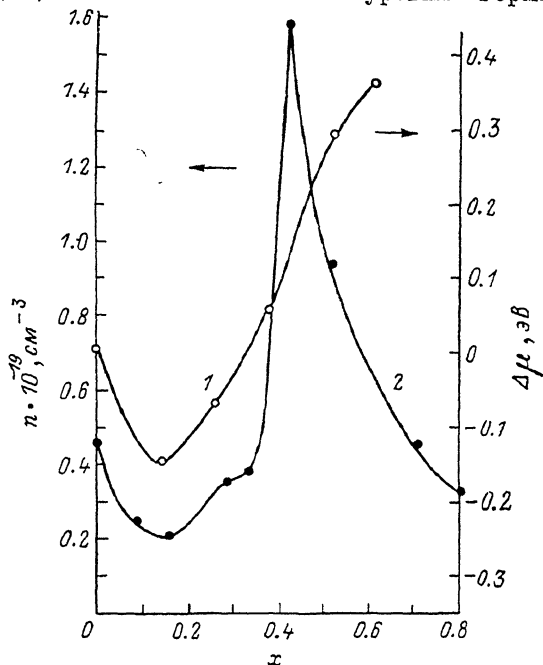
## ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЕМ НА ПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ И КОНЦЕНТРАЦИЮ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТЕЛЛУРИДЕ ВИСМУТА

Григорчак И. И., Лукиянец Б. А., Ковалюк З. Д.,  
Козьмик И. Д., Бахматюк Б. П., Бойчук В. В.

Физическая природа интеркалирования, заключающаяся в занятии вакантных мест в двумерных ван-дер-ваальсовых областях слоистого кристалла [1], позволяет в условиях неизменности локального образования связи между слоями кристалла и включенными атомами при увеличении концентрации последних представить изменение химического потенциала внедренного атома как сумму вкладов: а) энтропии заполнения октаэдрических или тетраэдрических позиций, б) взаимного отталкивания интеркалированных атомов, в) энергии, связанной с раздвижением слоев, г) изменения положения уровня Ферми.

В то время как первым трем аспектам посвящен ряд работ, например [2, 3], четвертый вклад практически не изучался, хотя такие исследования очень актуальны, особенно для полупроводниковых матриц. Поэтому цель настоящей работы — восполнить в какой-то степени указанный пробел, взяв в качестве модельного кристалла-хозяина слоистый полупроводник  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Пригодные для интеркалирования монокристаллы теллурида висмута  $n$ -типа проводимости выращены методом Бриджмена. Полученные образцы обладали



Зависимость изменения положения уровня Ферми (1) и концентрации свободных носителей заряда (2) от степени интеркаляции.

ярко выраженной слоистой структурой, представляющей собой «сэндвич» из пятислойных пакетов  $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ . Интеркаляция литием осуществлялась электрохимическим способом в сухой аргонной атмосфере из апротонных растворов перхлората лития. Изучение концентрационных зависимостей проводилось на одной и той же группе образцов посредством поэтапного их доинтеркалирования, при котором степень интеркаляции регулировалась продолжительностью процесса.

Изменение положения уровня Ферми ( $\Delta\mu$ ) при интеркалировании было определено по наклонам графиков Мотта—Шоттки из измеренных вольтфарадных характеристик по электрохимической методике [4]. Данные представлены на рисунке (кривая 1), из которого видна тенденция изменения уровня Ферми в зависимости от  $x$  — количества введенных атомов на одну формульную единицу исходного теллурида висмута. На этом же рисунке (кривая 2) представлена концентрация свободных носителей заряда как функция, рассчитанная на основе измерений коэффициента Холла.

Полученные независимыми методами  $\mu$ ,  $n$  указывают на нетривиальность поведения (а именно их немонотонность как функции от  $x$ ) в зависимости от

степени интеркарирования кристаллической матрицы. При степенях интеркариации  $x < 0.4$  существует четкая корреляция характера изменения  $n(x)$  и  $\mu(x)$  — понижение как  $n(x)$ , так и  $\mu(x)$  при  $0 < x < 0.17$  с последующим их возрастанием. Отмеченное падение  $\mu(x)$  не согласуется с выводом [1] по крайней мере о непонижении уровня Ферми при интеркарировании дихалькогенидов переходных металлов. Такой вывод был получен с учетом модели жестких зон и предположения об отдаче интеркариантом электронов в зону кристалла. Согласование результата, полученного нами, с выводами [1] следует искать в более скрупулезном использовании модели или даже выходе за ее рамки. Падение же  $n(x)$  при малых концентрациях интеркарианта наиболее обоснованно связать с тем, что привносимых вводимыми частями состояний под уровнем Ферми больше, чем их валентных электронов.

Известно, что концентрация свободных носителей заряда определяется выражением

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) a^3 k, \quad (1)$$

где  $f(k) = \left[ \exp\left(\frac{\epsilon(k) - \mu}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}$  — функция распределения Ферми—Дирака [ $\epsilon(k)$  — закон дисперсии носителей заряда кристаллической матрицы].

В рамках модельного закона дисперсии [5] (предполагается, что  $J_z$  — интеграл межслойного перемешивания равен константе) машинный расчет  $n(x)$  по формуле (1) с использованием экспериментальных значений  $\mu(x)$  не дает количественного совпадения с экспериментально полученной зависимостью  $n(x)$ . Совпадение их достигается в предположении уменьшения  $J_z$  с ростом степени интеркарирования. Такое изменение оправдано именно в области малых  $x$ , так как здесь рост ван-дер-ваальсовой щели значителен (см., например, [6]), что и определяет падение  $J_z(x)$ .

По мере дальнейшего увеличения  $x$  все более существенным становится механизм возрастания концентрации, а следовательно, и  $\mu$ , конкурирующей с механизмом падения  $n(x)$ ,  $\mu(x)$  в области малых  $x$ , а именно кулоновское взаимодействие между электронами на узлах интеркарианта. В качестве доказательства подобного перезаполнения интеркарированных атомов в слоистом кристалле воспользуемся моделью с гамильтонианом [7]

$$H = \sum_k \epsilon(k) c_k^\dagger c_k + E_0 (a_0^\dagger a_0 + a_1^\dagger a_1) + \sum_{\alpha=0, 1k} \{V_\alpha(k) c_k^\dagger a_\alpha + \text{к. с.}\} + U n_0 n_1, \quad (2)$$

т. е. бесспиновым гамильтонианом, описывающим электронную подсистему кристаллической матрицы [1-е слагаемое;  $\epsilon(k)$  — закон дисперсии,  $c_k^\dagger$  — оператор рождения электрона в состоянии с квазиимпульсом  $k$ ], примесной подсистемы, состоящей из двух примесей с радиусами-векторами  $R_0$  и  $R_1$  (2-е слагаемое;  $E_0$  — электронные уровни изолированного интеркарированного атома), электронного перемешивания с интенсивностью  $V_\alpha(k)$  системы интеркарианта-интеркариант (3-е слагаемое) и кулоновского взаимодействия между электронами с различных узлов интеркарианта (4-е слагаемое).

При нахождении среднего числа заполнения  $\langle n_0 \rangle$  и  $\langle n_1 \rangle$  в случае  $\langle n_0 \rangle = \langle n_1 \rangle = \langle n \rangle$  методом двухвременных запаздывающих функций Грина мы воспользовались приближениями: а) Хартри—Фока; б) предположением, что собственно-энергетическая часть  $W_{\alpha\alpha'} = \sum_k \frac{V_\alpha^*(k) V_{\alpha'}(k)}{\omega - \epsilon(k)} = \text{const.}$  Эти предположе-

ния, как и пренебрежение из-за малости при небольших концентрациях интеркарианта членами  $\sim (a_0^\dagger a_1 + \text{к. с.})$  в (1), не влияют на приведенные далее качественные выводы.

В случае бесконечно пространственно удаленных интеркарированных атомов величина кулоновского взаимодействия между электронами на таких узлах  $U \sim 0$ . При бесконечно малом их сближении  $U$  можно рассматривать как малый параметр задачи. При этом с точностью до линейных по  $U$  членов получим

$$\langle n \rangle = \langle n \rangle |_{U=0} \left\{ 1 - \frac{U}{2\Theta} \left[ e^{\frac{E_0+M+W-\mu}{\Theta}} f^2(E_0+M+W) + e^{\frac{E_0-M+W-\mu}{\Theta}} f^2(E_0-M+W) \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $M^2 = W_{01}W_{10}$ ,  $W = W_{00} = W_{11}$ ,  $\Theta = kT$ , т. е. заполнение интеркалированных узлов падает с ростом отмеченного кулоновского взаимодействия. Иными словами, увеличение концентрации вводимого интеркалянта, сопровождающееся уменьшением расстояния между соседними узлами интеркалянта и, как следствие, увеличением  $U$ , приводит к возрастанию переноса заряда с интеркалянта в зону, т. е. к увеличению свободных носителей.

При более высоких значениях  $x$ , чем  $x=0.4$ , для определения соотношения между  $n(x)$  и  $\mu(x)$  по крайней мере в нулевом приближении можно и далее пользоваться формулой (1), но при этом следует принять во внимание существенные изменения параметров зонного спектра  $\varepsilon(k)$ , связанные, как показано в [8], с возможным фазовым переходом 1-го рода при  $x=0.4$ . Такой переход, по-видимому, заключается в перераспределении атомов лития между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями в теллуриде висмута.

#### Список литературы

- [1] Nagelberg A. S., Worrel W. L. // J. Sol. St. Chem. 1981. V. 38. N 3. P. 321—354.
- [2] McKinnon W. R., Haering R. R. // Mod. Asp. Electrochem. 1983. N 15. P. 235—304.
- [3] Friend R. H., Yoffe A. D. // Adv. Phys. 1987. V. 36. N 1. P. 1—96.
- [4] Levy-Clement C., Nagard N., Gorochov O., Chevy A. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 4. P. 790—796.
- [5] Fivaz R. C., Schmid Ph. E. // Optical and Electrical Properties of Layered Semiconductors. Dordrech. Holland, 1976. P. 347.
- [6] Dahn D. C., Carolan J. F., Haering R. R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 8. P. 5214—5220.
- [7] Лукьянец Б. А., Товстюк К. Д. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 945.
- [8] Козьмик И. Д., Криган Э. Г., Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Нетяга В. В., Гаврилюк С. В. // Тр. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 147.

Институт проблем материаловедения АН УССР  
Черновцы

Получено 29.05.1989  
Принято к печати 29.06.1989

ФТП, том 23, вып. 11, 1989

### ТУННЕЛЬНЫЕ МДП КОНТАКТЫ НА ОСНОВЕ РbTe, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ

Дрозд В. Е., Романычев А. И., Рыков С. А., Рыкова М. А.,  
Ципер Е. В.

Туннельная спектроскопия — мощный современный метод исследования энергетического спектра полупроводников. С его помощью в последние годы для целого ряда полупроводниковых материалов получены важные результаты [ $1^{-3}$ ], касающиеся спектра объемных и поверхностных состояний, примесных уровней и их свойств, фононного спектра и т. д. Однако его широкому использованию во многом препятствуют большие технологические трудности, связанные с созданием туннельных МДП структур. Наиболее распространенный способ формирования диэлектрика — окисление осажденной испарением в вакууме металлической пленки толщиной  $\leq 100 \text{ \AA}$  — не обеспечивает требуемой сплошности и однородности слоя диэлектрика, что, не говоря о сильном разбросе параметров, делает чрезвычайно низким ( $\sim 1\%$ ) выход годных структур. Второй метод, состоящий в окислении собственно поверхности полупроводника, не может считаться удовлетворительным, поскольку неизбежно изменяет электронные свойства полупроводника у его поверхности.