

УДК 539.27

© 1990

ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ ДЕФЕКТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. М. Байтингер, В. А. Иванов, В. А. Кульбачинский, С. В. Шулепов

Представлены экспериментальные результаты исследования температурной зависимости коэффициента Холла в интервале температур 4—150 К. Предложена модель для интерпретации экспериментальных результатов, учитывающая особенности образования дефектов неравновесных слоевых материалов.

Описание электрофизических свойств дефектных углеродных веществ (УВ) в последние десятилетия базируется на простой двухзонной модели, предложенной в [1]. При построении модели и последующих ее приложениях [2] предполагалось, что основной структурной единицей УВ является плоский слой атомов углерода, упакованных по типу графитового. Отличительной особенностью структуры УВ является лишь присутствие точечных дефектов упаковки (предположительно вакансий), приводящих к локализации части свободных π -электронов в области дефекта. Концентрация дефектов (N_p) является основной характеристикой, определяющей совокупность свойств УВ.

В однослойном (или двумерном) приближении заполненная π -зона лишь соприкасается с зоной проводимости, определяя полуметаллические свойства слоя. Наличие глубоких уровней вакансий обуславливает понижение уровня Ферми в глубь валентной зоны на величину [3]

$$E_F = (2N_p/B)^{1/2}, \quad B = 16(3\pi^2\gamma_0^2 a^2 c)^{-1}, \quad (1), (2)$$

где γ_0 — обменный интеграл взаимодействия слоевых π -электронов; a, c — кристаллические параметры решетки графита.

Выражение (1) является следствием линейного закона дисперсии электронов вблизи краев зон, приводящего к линейной зависимости плотности состояний от энергии (рис. 1)

$$N(E) = BE. \quad (3)$$

Такой упрощенный подход не позволяет даже качественно описать некоторые экспериментальные результаты, к которым, в частности, относится эффект Холла.

В данной статье предпринята попытка объяснения температурной зависимости коэффициента Холла R полуметаллических УВ на основе применения модели, включающей электронные состояния, локализованные вблизи межслоевых включений.

Для изучения коэффициента Холла использован сверхпроводящий соленоид, позволяющий проводить измерения в магнитном поле до 6 Тл в интервале температур 4—150 К. Методика эксперимента описана в [4].

Серия дефектных УВ получена разложением углеводородов на разогретой до 2400 К подложке при пониженном давлении. При этой температуре подложки конденсат обладает значительной анизотропией физических свойств в силу явно выраженного слоевого строения [5]. Однако кристаллическое упорядочение полученных в процессе пиролиза УВ су-

щественно отличается от графитового некомпланарностью слоев, их искривлением, присутствием в межслоевых промежутках атомов углерода, внедренных в процессе синтеза, наличием вакансий [6, 7]. Последующий отжиг дефектов и гомогенизация кристаллической структуры осуществлены с помощью дополнительной термообработки в инертной среде в интервале температур 2600—3300 К. С ростом температуры отжига кристаллические параметры изменяются. Свойства трех типичных образцов пироуглерода (ПУ), различающихся степенью дефектности структуры, отображены в таблице. В первых четырех строках представлены результаты стандартных рентгеноструктурных исследований: межслоевого расстояния d и размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей L_a и L_c . Па-

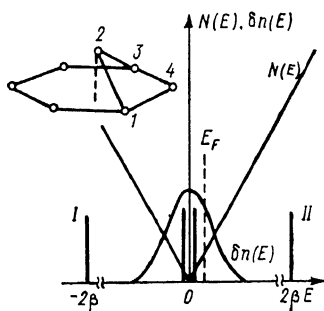


Рис. 1. Модельное представление об энергетическом распределении электронных состояний в области касания энерговогон гексагонального слоя с дефектами.

Штрих соответствует предположительной локализации уровня Ферми. На вставке — геометрия прикрепления межслоевого атома. I — валентная зона, II — зона проводимости.

раметр δd , связанный со средним значением флуктуации межслоевых промежутков, оценен из сравнения углового положения дифракционных линий (002) и (004) [8]. В таблице приведены также значения удельного сопротивления в направлении плоскости осаждения. Результат представлен в виде отношения электросопротивлений, определенных при комнатной и гелиевой температурах. Как температурная зависимость, характеризующаяся отрицательным температурным коэффициентом, так и изменение с температурой отжига являются типичными для данного класса УВ.

В нижних строчках таблицы представлены данные, полученные из анализа результатов температурных зависимостей R , приведенных на

Свойства образцов ПУ с разной степенью дефектности

	ПУ (1)	ПУ (2)	ПУ (3)
d , нм	0.344	0.342	0.338
δd , %	0.17	0.15	0.09
L_a , нм	21	30	31
L_c , нм	14	10	15
$\rho_{300}/\rho_{4.2}$	0.622	0.556	0.548
R_0^{-1} , Кл/см ³	0.17	0.52	0.66
$\alpha \cdot 10^5$, Кл/см ³ ·К ²	1.76	5.22	5.45
B/B'	2.2	2.0	2.0
γ_0 , эВ	2.0	2.1	2.2

рис. 2. На этом рисунке экспериментальный материал представлен в виде зависимости величины R^{-1} от квадрата температуры при двух фиксированных магнитных полях 0.5 (а) и 1 Тл (б). Именно в таких координатах, как показал теоретический анализ, ожидается спрямление опытных зависимостей. Экстраполированное к абсолютному нулю значение R_0^{-1} и тангенс угла наклона прямой α (он показан на рис. 2) для исследованных образцов приведены в таблице. Увеличение степени совершенства образцов при отжиге соответствует возрастанию обеих величин. Более существенным является изменение R_0^{-1} и α на начальной стадии термообработки. Возрастание магнитного поля от 0.5 до 1 Тл почти не изменяет результаты опыта.

При вычислении коэффициента Холла будем исходить из того, что именно промежуточные атомы углерода, ионизируясь в поле слоя, оказывают основное влияние на концентрацию и динамические свойства свободных носителей заряда. Теоретическая оценка энергетики прикрепления к слою показала [9], что предпочтительным является существование одиночного атома. Эксперимент подтверждает эту гипотезу [10].

Принципиально вопрос об электронных состояниях межслоевых атомов в сильно анизотропном кристалле решен в [11]. Однако в случае полуметалла «примесные» уровни обязательно попадают в энергетическую область разрешенных состояний. При этом величина и знак эффективной массы собственных и «примесных» носителей, а также плотность состояний, определяются параметрами межэлектронного взаимодействия [12]. Общим следствием, не зависящим от знака заряда межслоевого атома, является уменьшение полной ширины энергетической зоны [13, 14]. В этом

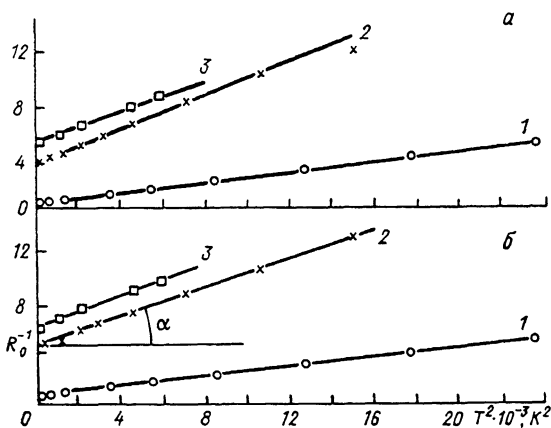


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла дефектных углеродных материалов, представленная зависимостью R^{-1} от квадрата температуры.

Индукция магнитного поля указана в правом верхнем углу. Свойства образцов представлены в таблице. 1—3 — образцы ПУ.

смысле межслоевое внедрение эквивалентно интеркалированию графита инородными веществами. Величина γ_0 в (1), пропорциональная ширине π -зоны, при межслоевом внедрении должна уменьшаться, приводя, согласно (3), к увеличению плотности состояний вблизи дефекта.

Для модельного описания поместим прикрепленный атом над центром гексагона (см. вставку рис. 1). Тетрагон 1—2—3—4 представляет циклическую сопряженную π -электронную систему. Собственные значения энергии π -электронов цикла [15]

$$E_j = 2\beta \cos(2\pi j/n_0), \quad (4)$$

где β — интеграл взаимодействия соседних π -электронов цикла (он по порядку величины совпадает с γ_0), j — номер уровня в цикле, n_0 — число π -электронов в цикле.

Система уровней, полученная из (4) при $n_0=4$, показана на рис. 1 сплошными вертикальными линиями. Поскольку «молекулярный комплекс» встроен в графитовую матрицу, нулевой дважды вырожденный уровень совмещен с точкой касания энергетических зон слоя.

Отсутствие периодичности расположения промежуточных атомов над слоем не позволяет приписать им некоторый закон дисперсии. Однако энергетическое распределение плотности состояний вблизи энергии, соответствующей краю слоевых зон, можно в общем случае аппроксимировать гауссовой зависимостью, которая с учетом нормировки имеет вид

$$\delta n = \frac{C}{\Gamma} \exp\left(-\frac{4 \ln 2 E^2}{\Gamma^2}\right), \quad (5)$$

где C — концентрация промежуточных атомов, Γ — полуширина гауссиана.

Зависимость $\delta n(E)$ схематически показана на рис. 1. Существенно отличается профиль плотности состояний дефектного субстрата от $N(E)$ лишь в области энергии $\pm\Gamma$ относительно края зон. Отличие состоит в увеличении плотности состояний и, как следствие, некоторого размытия зависимости (3) вблизи точки касания зон. Заметим, что в [16] предположение о существовании этого эффекта (правда с иным физическим обоснованием) оказалось плодотворным при объяснении температурной зависимости магнитной восприимчивости ПУ.

Применив стандартные условия электронейтральности с учетом (3) и (5), получим для температурной зависимости химического потенциала в области низких температур приближенное выражение

$$E_F = \frac{2C}{\Gamma B} - \frac{\pi^2}{6} \frac{\Gamma B}{C} (kT)^2. \quad (6)$$

При интегрировании (5) пренебрегли отличием функции распределения от единицы и удержали в интеграле ошибок [17] лишь член, содержащий первую степень E_F . Такое упрощение, которое позволило получить аналитическую зависимость E_F от температуры, допустимо только при небольших абсолютных значениях химического потенциала.

Для R^{-1} в сильном магнитном поле

$$R^{-1} = e(p - n) = e \left(\frac{C}{2} - \frac{4C^2}{\Gamma^2 B} \right) + \frac{\pi^2}{2} eB (kT)^2 - \omega (kT)^4, \quad (7)$$

где e — заряд электрона, ω — коэффициент.

При низкой температуре роль последнего члена невелика. Эксперимент, представленный на рис. 2, действительно подтверждает наличие линейной зависимости между R^{-1} и квадратом температуры.

Заметим, что применение модели (1) дало бы в этом случае зависимость $R^{-1} \sim T^4$, что не согласуется с опытом.

В примесных и дефектных полупроводниках и полуметаллах при низкой температуре обычно пренебрегают собственной проводимостью по сравнению с проводимостью по примесям или дефектам. Исключив из уравнения электронейтральности член, ответственный за собственную проводимость слоя, получим вместо (7)

$$R^{-1} = ep = e \left(\frac{C}{2} - \frac{C^2}{\Gamma^2 B} \right) + \frac{\pi^2}{6} eB (kT)^2. \quad (8)$$

Линейная зависимость R^{-1} от квадрата температуры сохраняется, однако α уменьшается в 3 раза.

Выражения (7) и (8) являются проявлением общей закономерности параболической зависимости концентрации от температуры в случае перекрытия полосы локализованных состояний с зоной проводимости. Численно это получено, например, в [12].

Из данных, приведенных в таблице, заключаем, что значения α для образцов ПУ 2 и ПУ 3 практически одинаковы, но почти в 3 раза больше, чем у ПУ 1. Поскольку дефектность последнего выше (см. таблицу), то этот результат вполне соответствует выводам, вытекающим из сравнения (7) и (8).

Экспериментальные значения α позволяют определить параметр B , от которого зависит электронная дисперсия в слое. Для идеального гексагонального слоя при $\gamma_0 = 3$ эВ эта величина составляет $4.65 \cdot 10^{21}$ эВ $^{-2}$ ·см $^{-3}$. Назвав это значение «теоретическим» (B'), определим из опыта B/B' (см. таблицу). Единственным параметром, который может существенно увеличить B , согласно (2), является интеграл γ_0 . В области прикращения промежуточного атома его значение менее 3 эВ. Приведенные в нижней строке таблицы значения γ_0 получены путем подстановки опытного значения B в (2). Результат согласуется с фактом уменьшения ширины

π -зоны, предсказываемым численным расчетом [13], а также обнаруженным на опыте [16].

Анализ формул (7) и (8) показывает, что значение R^{-1} при $T=0$ не может дать прямого ответа о концентрации понижированных дефектов, поскольку определяется разностью двух членов, зависящих от C . Вследствие этого изменение знака коэффициента Холла в полуметаллических ПУ не всегда означает качественное изменение в его электронном строении.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Haering R. R., Wallace P. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1957. V. 3. N 2. P. 253—260.
- [2] Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. М.: Металлургия, 1975. 335 с.
- [3] Котосонов А. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 3. С. 995—997.
- [4] Иванов В. А., Байтингер Е. М., Кульбачинский В. А. Физические свойства углеродных материалов. Челябинск, 1988. С. 17—27.
- [5] Smith W. H., Leeds D. H. *Advancis in Development and Applications Modern Materials*. 1970. V. 7. P. 139—218.
- [6] Lachter J., Bragg R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903—8905.
- [7] Robertson J., O'Reilly E. P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 6. P. 2946—2957.
- [8] Хоменко А. А. Автореф. канд. дис. Харьков, 1974.
- [9] Abrahamson J., MacLagan R. // Carbon. 1984. V. 22. P. 291—299.
- [10] Oberlin M., Mering J. // Carbon. 1964. V. 1. N 4. P. 471—480.
- [11] Маслюк В. Т., Берча Д. М. Физическая электроника. Львов, 1977. № 15. С. 8—11.
- [12] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 2. С. 713—724.
- [13] Divincenzo D. P., Mele E. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 4. P. 1685—1694.
- [14] Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск, УрГУ, 1988. 152 с.
- [15] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 461 с.
- [16] Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Володина И. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1370—1373.
- [17] Двайт Г. В. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1973. 226 с.

Челябинский государственный
педагогический институт
Челябинск

Поступило в Редакцию
13 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
27 июля 1989 г.