

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР Bi_2Te_3

*В. А. Кульбачинский, С. А. Азоу, З. Д. Ковалюк,
М. Н. Пырля, С. Я. Скипидаров*

Синтезированы монокристаллы теллурида висмута *n*- и *p*-типов, интеркалированные литием и барием. Изучено влияние интеркалирования на эффект Холла, эффект Шубникова-де Гааза и проводимость. Показано, что характер рассеяния носителей заряда и энергетическая зонная структура не изменяются после интеркалирования. Интеркалирование атомами металлов обладает донорным действием.

Теллурид висмута относится к классу слоистых полупроводников с группой симметрии D_{3d}^5 . Каждый слой Bi_2Te_3 состоит из пяти атомных плоскостей в последовательности $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$, где $\text{Te}^{(1)}$ и Bi занимают октаэдральные узлы. Внутри слоев существует сильная ковалентная связь, между ними — преимущественно ван-дер-ваальсова. Существование ван-дер-ваальсовой щели между слоями позволяет интеркалировать теллурид висмута, т. е. помещать другие атомы между слоями.

Влияние интеркалирования на электрофизические свойства других слоистых полупроводников, например InSe , уже изучалось [1-3]. Однако в основном исследовались проводимость, вопросы электрохимии при температурах выше азотных. Одним из основных вопросов, возникающих при интеркалировании, является вопрос об изменении энергетического спектра интеркалированного материала: будет он подобным исходному веществу или же изменится кардинальным образом? В широко исследуемых интеркалированных соединениях графита этот вопрос дискутируется [4, 5]. При небольшом содержании интеркалята, т. е. для соединений внедрения в графит высоких ступеней, наличие интеркалята лишь изменяет энергию Ферми. Но даже в случае образования первой ступени, т. е. последовательного чередования слоев интеркалята и внедренного вещества, энергетический спектр интеркалированного вещества может быть подобен исходному (если интеркалят не образует сверхрешетку).

В настоящей работе исследовано влияние интеркалирования атомами лития и бария на проводимость, эффект Холла и эффект Шубникова—де Гааза (ШдГ) у монокристаллов теллурида висмута *n*- и *p*-типов.

1. Экспериментальная часть

Образцы и методика измерений. Монокристаллы теллурида висмута получены методом Бриджмена в виде слитков, и затем с помощью электроэрозии из них вырезаны образцы с характерными размерами $1 \times 1 \times 5$ мм. Интеркалирование образцов литием проводилось в одномолярном растворе гексафторарсенида лития в апротонном растворителе методом тянущего электрического поля, приложенного вдоль слоев, аналогично тому, как это было сделано в случае InSe [3]. Такой метод дает возможность получить кристаллы с содержанием интеркалированных атомов до 10^{21} . Интеркалирование образцов барием проводилось при катодной поляризации. В качестве электролита использовался однонормаль-

ный водный раствор BaCl_2 . Концентрация внедренного вещества определялась по количеству электричества, прошедшего через образец. Степень интеркалирования регулировалась продолжительностью процесса. С помощью рентгеновского зондового микроанализа обнаружено, что внедрение примеси более интенсивно происходит во внешние поверхностные слои. Для более равномерного распределения интеркалята в образце интеркалирование проводилось длительное время при небольшой напряженности электрического поля.

Все измерения проводились по стандартной четырехконтактной методике на постоянном токе. Контакты либо подпаивались эвтектикой висмут—олово, либо делались прижимными платиновыми. Последнее было удобнее для интеркалированных литием образцов, которые на воздухе деградировали. Образцы с барием не изменяли своих свойств при выдержке в воздухе. При измерениях ток направлялся вдоль оси C_2 , магнитное поле направлялось вдоль оси C_3 и могло вращаться в плоскости C_1C_3 , оставаясь перпендикулярным току.

Некоторые параметры исследованных образцов приведены в таблице. Немонотонный характер изменения коэффициента Холла и концентрации носителей при увеличении времени интеркалирования барием (см. таблицу) может быть связан на начальном этапе интеркалирования образцов n -типа с образованием некоторого числа локальных состояний (например,

Параметры образцов при $T=4.2$ К

№ п. п.	Состав	S , Тл	R_x , см ³ /Кл	$R_{x\sigma}$, см ² /В · с	$\rho_{300}/\rho_{4.2}$
1	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\langle 10^{18}\text{Li}\rangle$		+0.48	1450	24.4
2	$p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$		+0.40	1900	19.4
3	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.25}$		-0.14	2200	18.6
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.25}\langle 10^{18}\text{Li}\rangle$		-0.10	2100	12.0
5	Bi_2Te_3	30	+0.50	7200	37.6
6	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{18}\text{Li}\rangle$	26	+1.0	5600	29.0
7	Bi_2Te_3	29	+0.49	7400	32.1
8	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{21}\text{Ba}\rangle$	24	+0.8	5800	26.8
9	Bi_2Te_3	25	-0.48	14000	39.4
10	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{16}\text{Ba}\rangle$	24	-0.55	22000	52
11	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{17}\text{Ba}\rangle$	26	-0.42	16000	36.6
12	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{18}\text{Ba}\rangle$	26	-0.35	10000	32.5
13	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{19}\text{Ba}\rangle$	31	-0.32	11800	31.5
14	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle 10^{21}\text{Ba}\rangle$	30	-0.33	11100	37

Примечание. S — экстремальные сечения поверхности Ферми при $B \parallel C_3$, R_x — коэффициент Холла, $\mu = R_{x\sigma}$ — холловская подвижность, $\rho_{300}/\rho_{4.2}$ — отношение сопротивлений при 300 и 4.2 К.

из-за возникновения дефектов), заполняемых собственными электронами Bi_2Te_3 . В дальнейшем концентрация электронов растет за счет передачи зарядов с интеркалята в матрицу. Отметим, что данные о содержании интеркалята получены по количеству электричества, прошедшего через образец. Количество внедренных атомов может в принципе отличаться от приведенного в таблице. Несомненным является повышение концентрации электронов в образцах n -типа и понижение концентрации дырок в образцах p -типа в результате интеркалирования атомов металла, что получается из измерений как эффекта Холла, так и эффекта Шубникова — де Гааза.

Результаты измерений. Интеркалирование Li в p -тип $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и n -тип $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.25}$ вызывает уменьшение концентрации дырок в первом случае и увеличение концентрации электронов во втором. Подвижность в обоих случаях уменьшается, но незначительно.

На рис. 1, а приведены зависимости сопротивления образца p -типа Bi_2Te_3 , интеркалированного литием и неинтеркалированного, от тем-

пературы в логарифмическом масштабе, а на рис. 1, б — для неинтеркалированных и интеркалированных барием как n -, так и p -типа Bi_2Te_3 . В интервале температур от азотной до комнатной сопротивление степенным образом зависит от температуры с показателем степени приближи-

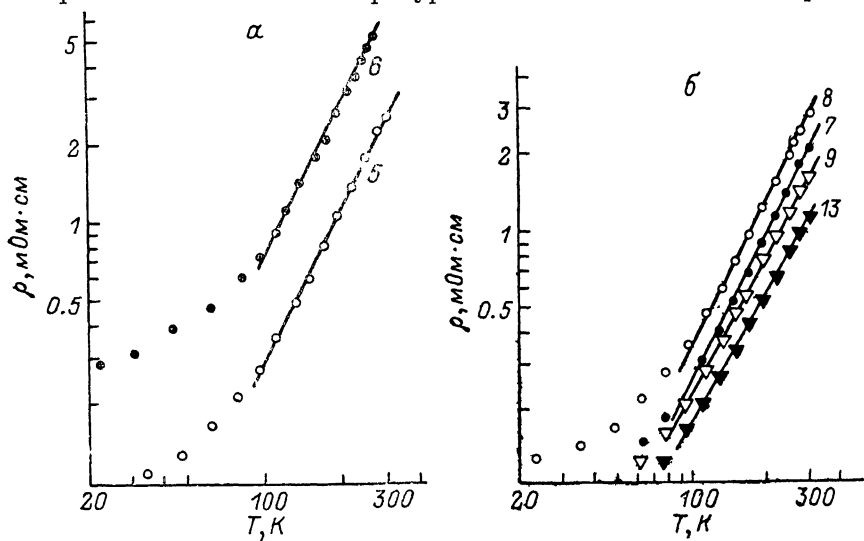


Рис. 1. Изменение зависимостей сопротивлений образцов Bi_2Te_3 от температуры при интеркаливании: а) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (5) и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle 10^{18} \text{Li} \rangle$ (6); б) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (7), $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \times \langle 10^{21} \text{Ba} \rangle$ (8), $n\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (9), $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle 10^{19} \text{Ba} \rangle$ (13).

Шкалы логарифмические, номера соответствуют таблице.

тельно 1.8 для p -типа и 1.7 для n -типа и не изменяется после интеркаливирования.

Коэффициент Холла в интеркалированных образцах n -типа незначительно зависит от магнитного поля (рис. 3).

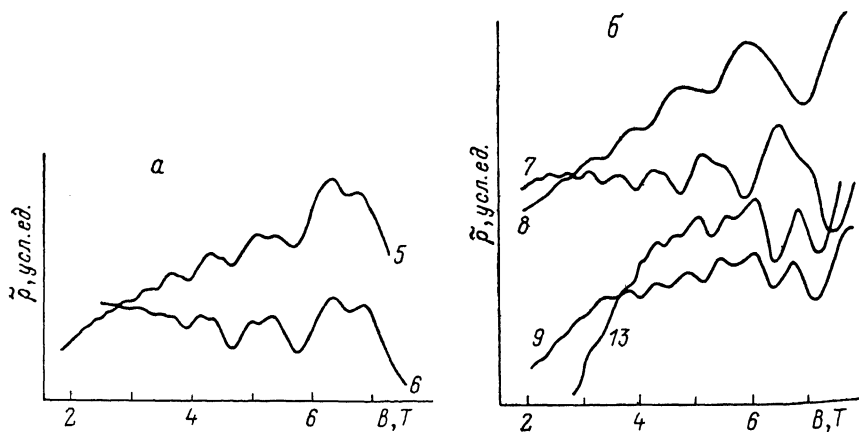


Рис. 2. Осциллирующая часть поперечного магнитосопротивления $\bar{\rho}$ при $B \parallel C_3$ теллурида висмута: а) p -тип (5) и интеркалированный Li (6); б) p - и n -типы (7, 9) и после интеркаливания Ba (8, 13).

Как в исходных, так и в интеркалированных образцах наблюдался эффект Шубникова—де Гааза. На рис. 2, а приведены осцилляции поперечного магнитосопротивления образца $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и его же после интеркаливирования литием. На рис. 2, б приведены осцилляции ШдГ для образцов p - и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и интеркалированных барием. Для образцов p -типа наблюдается уменьшение частоты осцилляций, а для образцов n -типа — ее увеличение.

Энергетический спектр p - Bi_2Te_3 изучался в [6], а n - Bi_2Te_3 — в [7]. Шестиэллипсоидная модель [8, 9] была подтверждена. Согласно этой модели, эллипсоиды постоянной энергии центрированы в зеркальных плоскостях зоны Бриллюэна, по два в каждой из трех эквивалентных зеркальных плоскостей. Три эквивалентные пары эллипсоидов дают три частоты в осцилляциях ШдГ. Различные их амплитуды и наблюдающееся спиновое расщепление затрудняют расшифровку частот осцилляций при отклонении вектора индукции магнитного поля B от рациональных направлений в решетке. Только при $B \parallel C_3$ наблюдается одна частота (рис. 2). Главные оси эллипсоидов отклонены на угол $\theta=33.5^\circ$ (n -тип) и $\theta=31.5^\circ$ (p -тип) от базисной плоскости. Для периода осцилляций ШдГ Δ ($1/B$) получается выражение

$$\Delta(1/B) = \frac{e\hbar}{m_0 E_F} [(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) \cos^2 \alpha + \alpha_{11}\alpha_{33} \cos^2 \beta + \alpha_{11}\alpha_{22} \cos^2 \gamma + 2\alpha_{11}\alpha_{23} \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}, \quad (1)$$

где $\alpha_{ij} = m_0/m_{ij}$ — компоненты тензора обратных эффективных масс; k_2 параллелен биссекторной оси, k_1 — бинарной, k_3 — тригональной;

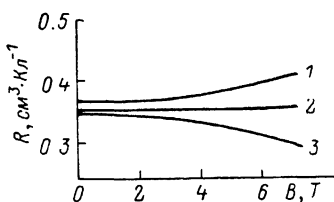


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла от магнитного поля у n - $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \times \langle 10^{21} \text{Ва} \rangle$ при $T=4.2$ (1), 77 (2), 213 К (3).

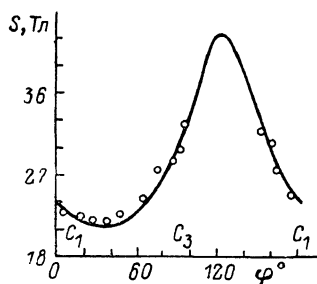


Рис. 4. Угловая зависимость экстремальных сечений поверхности Ферми у n - $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \langle 10^{19} \text{Ва} \rangle$ при вращении вектора B в плоскости $C_1 C_3$.

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (1).

m_0 — масса свободного электрона; $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ — направляющие косинусы вектора B относительно осей k_i .

Параметры α_{ij} зависят от энергии и на дне зоны равны: $\alpha_{11}(0)=46.9$, $\alpha_{22}(0)=5.92$, $\alpha_{33}(0)=9.5$, $\alpha_{23}(0)=4.22$ для n -типа, $\alpha_{11}(0)=32.5$, $\alpha_{22}(0)=4.81$, $\alpha_{33}(0)=9.02$, $\alpha_{23}(0)=4.15$ для p -типа Bi_2Te_3 [6, 7]. Используя эти параметры и их зависимость от энергии, мы рассчитали сечения поверхности Ферми при вращении магнитного поля в плоскости $C_1 C_3$ для энергии Ферми $E_F=29.4$ мэВ, соответствующей образцу № 13. Расчетные сечения для одного эллипсоида приведены на рис. 4 сплошной линией. Экспериментальные значения показаны точками для интеркалированного барием образца № 13. Несмотря на то что промежуточные сечения не удалось наблюдать, из рис. 4 видно, что в интеркалированных образцах поверхность Ферми сохраняется эллипсоидальной с тем же углом наклона. Измерения эффективной массы из температурной зависимости амплитуды осцилляций ШдГ показали, что ее изменение соответствует увеличению или уменьшению энергии Ферми в рамках предложенной в работе [6, 7] модели. Таким образом, на основании проведенных измерений можно сделать вывод, что интеркалирование теллурида висмута атомами Li и Ва не изменяет энергетический спектр, а лишь увеличивает (в случае образцов n -типа) или уменьшает (для образцов p -типа) энергию Ферми и концентрацию носителей тока.

Коэффициент Холла в интеркалированных образцах почти не зависит от температуры, и, следовательно, зависимости сопротивления от температуры (рис. 1) определяются температурными зависимостями подвижности. Отсюда можно сделать вывод, что характер рассеяния носителей тока не изменяется после интеркалирования: от комнатной температуры до азотной преобладает рассеяние на акустических фононах, а при более низких температурах — рассеяние на ионизированных примесях. Подвижность в интеркалированных образцах уменьшается незначительно по сравнению с неинтеркалированными (см. таблицу). Отметим, что после интеркалирования анизотропия проводимости падает от 2.3—2.8 до 1.1—1.3.

Независимость энергетического спектра теллурида висмута от наличия атомов интеркалята в ван-дер-ваальсовых щелях подтверждает расчеты, проведенные в работе [10], в которой показано, что энергетическая зонная структура определяется в основном пятислойными пакетами, из которых состоит структура теллурида висмута. Ситуация кажется аналогичной интеркалированному графиту высоких ступеней [11], в котором действие интеркалята сводится лишь к изменению энергии Ферми. Все эти рассуждения справедливы в случае, если интеркалят не образует сверхрешетки как в плоскости, так и в направлении тригональной оси.

В заключение заметим, что интеркалированные литием образцы легко деинтеркалируются и при этом их физические свойства практически не изменяются, что позволяет использовать теллурид висмута в качестве катода в твердотельных ионных приборах.

Интеркалирование можно также использовать как альтернативу легированию для слоистых материалов типа теллурида висмута для получения нужной концентрации носителей тока.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дмитриев А. И., Ковалюк З. Д., Лазоренко В. И., Лашкарев Г. В., Пырля М. Н., Середюк А. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1246—1248.
- [2] Lukuanyk V. K., Tovarnitskii M. V., Kovalyuk Z. D. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 104. P. K41.
- [3] Григорчук У. У., Ковалюк З. Д., Юрченяк С. П. // Неорг. матер. 1981. Т. 17. № 3. С. 412.
- [4] Авдеев В. В., Аким В. Я., Брандт Н. Б., Давыдов В. Н., Кульбачинский В. А., Ионов С. Г. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 12. С. 188.
- [5] Markievicz R. S. // Sol. State Comm. 1986. V. 57. N 4. P. 237.
- [6] Kohler H. Phys. // Stat. Sol. (b). 1976. V. 74. P. 591.
- [7] Kohler H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 37. P. 95.
- [8] Drable T. R., Wolf R. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 69B. P. 1101.
- [9] Mallinson R. B., Rayne J. A., Ure R. W. // Phys. Rev. 1968. V. 175, P. 1049.
- [10] Pecheur P., Toussaint G. // VIII Int. Conf. on Thermoelectric energy conversion, July 10—13. Nancy, France, 1989, Proceedings. P. 176.
- [11] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Fischer J. E. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 3180.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
24 августа 1990 г.