

УДК 539.2:669.24

І.І. Григорчак
**Особливості термодинаміки електронної підсистеми
інтеркальованих напівпровідників
груп $A^{III}B^{VI}$ та $A_2^VB_3^{VI}$**

*Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Патона, 1, Львів, 79040, Україна*

Досліджено зміну питомого опору напівпровідників Bi_2Se_3 , $InSe$ і $GaSe$ при різних способах їх інтеркалювання s-, d- та p-елементами. На основі термодинамічних вимірів встановлено, що спостережувана локалізація носіїв струму має різну природу в залежності від виду матеріалу-“господаря” та “гостьового” компонента. В допущенні, що інтеркалянт діє як діелектричний прошарок, який двомеризує динаміку носіїв заряду, але не змінює самих шарів, обчислено внутрішню енергію електронного газу як функцію обмінного інтеграла.

Ключові слова: інтеркаляція, електронний газ, внутрішня енергія, ентропія, гостьовий компонент, матеріал-господар, поляронна локалізація.

Вплив інтеркалювання на електронну підсистему матеріалів-“господарів” традиційно описується в рамках моделі детермінованих зон, згідно з якою увесь вплив його зводиться до збільшення заповнення зони провідності вихідної сполуки. Ця модель може задовільно описувати тільки досить обмежене число систем “господар-гість”, наприклад, Li_xTiS_2 . Заміна в названій системі s¹-елемента Li на Ag виводить її за межі означеної моделі [1]. Як показують багаточисельні експерименти [1-4], у багатьох випадках спостерігається компенсація матриць, при якій природа локалізації носіїв може мати різний характер. В дихалькогенідах перехідних металів вона найчастіше зумовлюється появою енергетичної щілини із-за модуляції поверхні Фермі іонами інтеркалянту, або захопленням рівня Фермі смугою локалізованих станів, яка, в свою чергу, появляється за рахунок екранування електронами провідності кулонівського потенціалу інтеркалянту і виникнення віртуальних зв'язаних

станів чи внаслідок утворення ковалентних квазімолекул. На даний час природа локалізації у формі поляронів малого радіуса признається властивою для ряду дихалькогенідів перехідних металів, інтеркальованих Ag, Ti, Co, Fe [5, 6]. З метою виявлення ситуації в широкозонних напівпровідниках досліджувалась інтеркаляція шаруватих халькогенідів індію ($InSe$), галію ($GaSe$) та вісмуту (Bi_2Se_3) “гостьовими” компонентами з різною електронною конфігурацією валентних орбіталей: s-, d- та p-елементами.

Відомо, що в матеріалах з не дуже вузькою забороненою зоною добре “працює” термодинамічний ефект самокомпенсації [7]. Тоді для вивчення кінетичних явищ з ефектами компенсації застосування формалізму Максвелла-Больцмана є малоперспективним, так як містить багато невизначених параметрів. Більше того, в загальному плані сполуки інтеркалювання характеризуються тими особливостями, що в багатьох з них градієнти внутрікристалічного

поля перестають бути постійними по області локалізації хвильових функцій електронів, а їхня довжина вільного пробігу стає зрівняною, а то і меншою довжини хвилі де-Бройля. Це призводить до того, що представлення, які лежать в основі виведення кінетичного рівняння, взагалі гублять свій зміст. В такому разі для аналізу змін електронної структури доцільно використовувати термодинамічний підхід, позбавлений вищенаведених застережень. Термодинамічні функції можуть бути представлені у вигляді суми електронного та іонного вкладів:

$$\begin{aligned} \mu_G &= \mu_e + \mu_i; \\ S_G &= S_e + S_i; \\ S_e &= -\partial\mu_e/\partial T, \end{aligned} \quad (1)$$

де μ_G і S_G відповідно хімічний потенціал впровадженого "гостьового" компонента та його ентропія розчинення. У випадку, коли концентраційною залежністю вібронального вкладу в ентропію можна знехтувати, а її конфігураційна складова розраховується, виходячи з структурних міркувань, різниця між експериментальними та іонними термодинамічними функціями відповідає електронному вкладу в термодинаміку системи [8].

Про безпосередній зв'язок між структурою, термодинамікою та особливостями електронної підсистеми досліджуваних напівпровідників, інтеркальованих магнієм термічно-експозиційним способом, переконливо засвідчують дані експериментів, наведених на рис. 1 та рис. 2. Селенід вісмуту незначно змінює опір перпендикулярно до шарів, як і у випадку інтеркалювання його s^1 -елементами елементо-селективним способом [9]. Зберігає свою відносну "стійкість" до змін і GaSe: зміна опору вздовж С-осі не перевищує чотирикратного значення (хоч $\rho_{\perp}(x)$ і набуває немоного характеру). І тільки InSe найпомітніше модифікується інтеркалюванням: всі досліджувані параметри набувають різко немоного характеру як функції "гостьового навантаження" із зміною знаку їхніх похідних в точці, що співпадає з концентраційним значенням зменшення параметра С

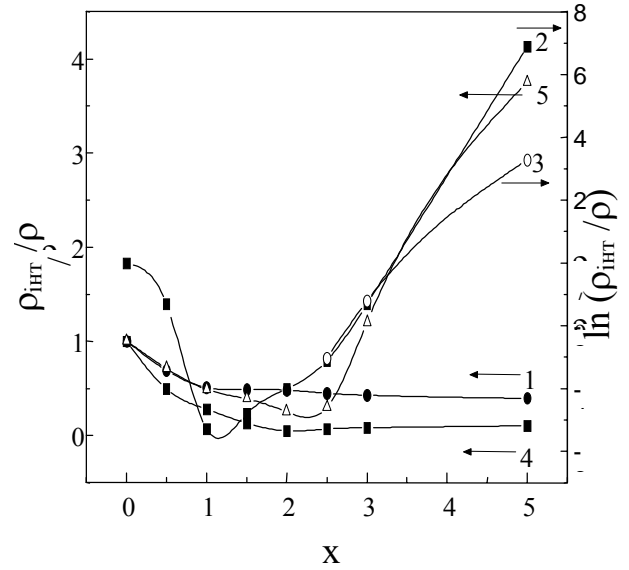


Рис 1. Зміна питомого опору перпендикулярно до шарів: 1 – $Mg_xBi_2Se_3$, 2 – Mg_xInSe , 3 – Mg_xInSe , 4 – Mg_xGaSe при $t = -40^\circ C$; 5 – Mg_xGaSe при $t = +60^\circ C$.

та мінімуму ентропії $\Delta S(x)$ (рис. 2). Металічний характер температурної залежності $\rho(T)$ Mg_xInSe не змінюється при невисоких "гостьових" навантаженнях і стає напівпровідниковим в області $(-40^\circ C \div 0^\circ C)$ при $x = 5$. Магній також не змінює напівпровідникового ходу електропровідності в Mg_xGaSe при $x = 2$, дещо виположуючи криву $\rho(T)$, проте при $x = 5$ переводить його в металічний стан в тій же області температур, що і для селеніду індія.

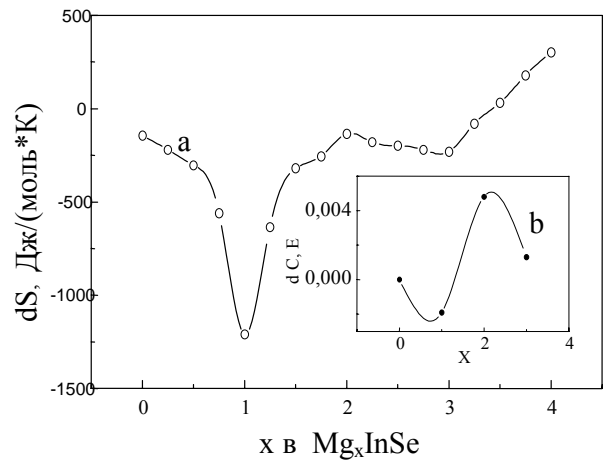


Рис. 2. Зміна ентропії розчинення магнію в інтеркалатах Mg_xInSe та відстані між шарами в них (вставка).

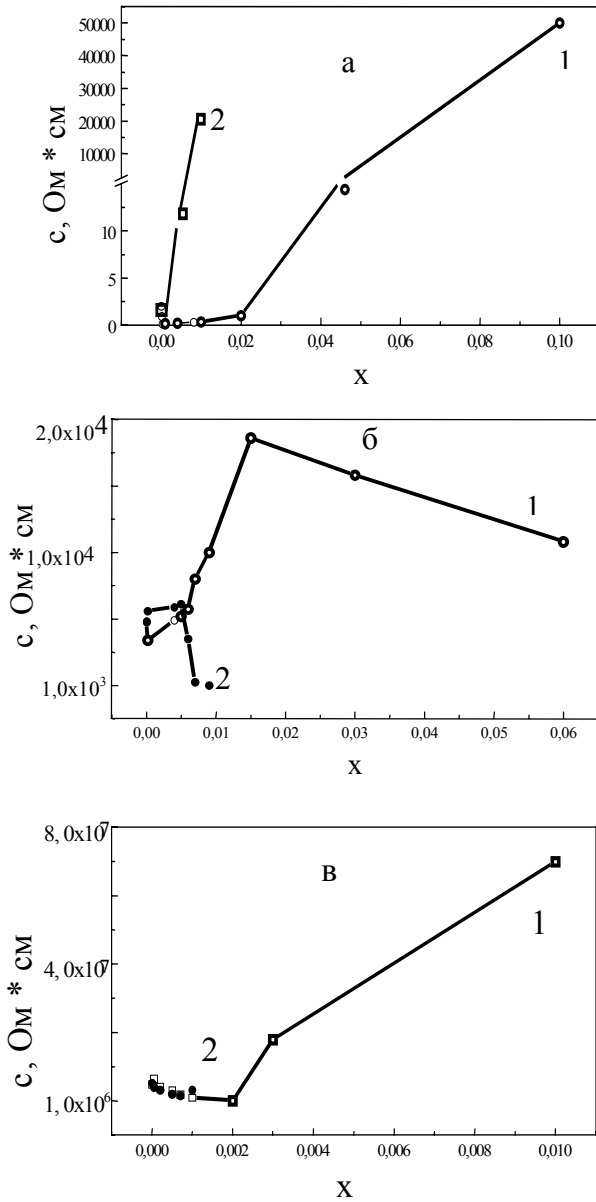


Рис. 3. Зміна опору перпендикулярно до шарів Bi₂Se₃ (а), InSe (б) та GaSe (в) при їхній інтеркаляції іонами кобальту (1) та нікелю (2).

Порівняння даних, приведених на рис. 3, дає підстави вважати, що тенденція зміни кінетичних властивостей для кожного з матеріалів-“господарів” при електрохімічному впровадженні Co⁺⁺ та Ni⁺⁺ є приблизно однаковою. Однак, як виявилось, концентраційні залежності термодинамічних параметрів при цьому суттєво відрізняються. Для селеніду вісмуту різкий концентраційний ріст ентропії внаслідок впровадження як нікелю, так і кобальту свідчить на користь моделі, згідно з якою компенсація вихідної матриці

зумовлена появою смуги локалізованих станів (СЛС) за рахунок утворення так званих ковалентних квазімолекул. В сполуках інтеркалювання InSe та GaSe природа локалізації має різний характер. В той час, як у Co_xInSe ($x < 1,5 \cdot 10^{-2}$) найбільш вірогідна поява віртуальних зв'язаних станів, які зумовлені ефектами екранування носіями струму впроваджених заряджених частинок і, можливо, утворенням вищеозначених квазімолекул, то для Ni_xInSe ($x < 5 \cdot 10^{-3}$) та Co_xGaSe ($x > 0,002$) концентраційна зміна ентропії (спад з підвищенням x) швидше вказує на процеси впорядкування “гостьової” підсистеми з можливим утворенням енергетичної щілини в спектрі носіїв заряду. І тільки на початкових стадіях впровадження Ni і Co ($x < 0,00001$) визначальним є їх донорний характер для всіх типів первинних матриць.

“Гостьовий” йод (як р-елемент), проявляючи свій акцепторний характер, найсуттєвіше змінює електроопір у Bi₂Se₃. На основі термодинамічних досліджень спостережуваний різкий ріст його можна пояснити “переключенням” гібридизованих “квазімолекулярних” орбіталей зв'язуючої вітки із зони провідності в СЛС. Подальше підвищення концентрації “гостьової” компоненти може призвести до часткового розпаду таких локалізованих станів внаслідок модифікації силових полів кристалічної ґратки, що і спостерігається в експериментах.

Як слідує з (1), в багатьох випадках нам необхідне знання термодинамічних функцій електронно-діркового газу особливо при високій густині станів поблизу рівня Фермі, коли буде ставати помітним його вклад в термодинамічні параметри. Тому знаходження аналітичного виразу для його внутрішньої енергії (U_e) є актуальним для інтерпретації експериментальних результатів. В найпростішій моделі шаруватого кристала ортогональної симетрії, використовуючи методику сильного зв'язку, можна отримати наступний вираз для енергетичного спектра [10]:

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}_{\perp C}} 2J_0^{\alpha}(\mathbf{n}_{\perp C}) [1 - \cos(\mathbf{k}_{\perp C} \cdot \mathbf{n}_{\perp C})] +$$

$$+ 2J_{zz}^{\alpha}(1 - \cos k_z d_z). \quad (2)$$

Тут $J_0^{\alpha}(\mathbf{n} \perp \mathbf{c})$ і J_{zz}^{α} – обмінні інтеграли, відповідно, вздовж і перпендикулярно до шарів; $\mathbf{n} = k_x d_x \mathbf{i} + k_y d_y \mathbf{j}$ – характеризує тип атомної орбіталі, яка бере участь у зв'язку. Надалі, будемо покладати: $d_x = d_y = d$. При $4J_{zz}^{\alpha} \ll 4J_0^{\alpha}$ в наближенні найближчих сусідів отримаємо [11]:

$$E_l(\mathbf{k}) = (-1)^{l-1} \left\{ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2}{2m_l} (k_x^2 + k_y^2) - 2J_z \times \right. \\ \left. \times (\cos k_z d_z - 1) \right\}, \quad (3)$$

де E_g – ширина забороненої зони, m_l – ефективна маса носіїв струму в l -ій зоні ($l = 1$ – зона провідності, $l = 2$ – валентна зона).

Границя $J_z \rightarrow 0$ має важливе значення при вивченні впливу інтеркалювання на властивості шаруватих кристалів. В допущенні [12], що інтеркалянт діє як діелектричний прошарок, який двомеризує динаміку носіїв заряду, але не змінює самих шарів, таке зменшення обмінного інтеграла в першому наближенні буде характеризувати зміну зонного спектра і статистики електронно-діркового газу інтеркалюванням. Вищезначений підхід “параметричного” впливу інтеркалянту через константи

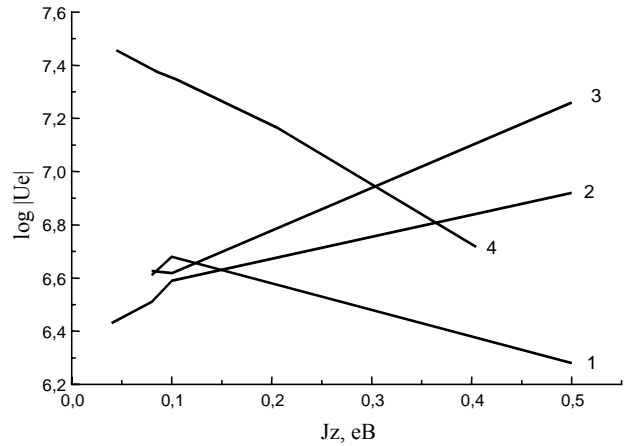


Рис. 4. Внутрішня енергія як функція величини обмінного інтегралу J_z при $\mu = [1,6$ (1); $1,76$ (2); $1,92$ (3); 4 (4)] $\cdot 10^{-19}$ Дж.

зонного спектра виявляється досить корисним для аналізу систем інтеркалювання поза моделлю детермінованих зон, зокрема в ситуаціях, коли “гостьовий” компонент не обмінюється електронами з матеріалом – “господарем” в рівноважному стані чи при дисперсійній природі взаємодій – як рушійної сили процесу впровадження.

Розрахунок U_e в шаруватих напівпровідниках з законом дисперсії (3) приводить до наступного результату:

$$U_{e1} = D \cdot \int_0^{\arccos(\frac{2J_z - \mu + E_g/2}{2J_z})} \left\{ \frac{T}{a} [ET + (B + \mu) \ln(1 + \exp \frac{B}{k_0 T}) - \frac{B(B/2 + \mu)}{k_0 T} - k_0 T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^2} \exp \frac{mB}{k_0 T}] \right\} \cdot dx, \quad (4)$$

$$U_{e2} = D \cdot \int_0^{2J_z} \left\{ \frac{T}{a} [ET + (B + \mu) \ln(1 + \exp \frac{B}{k_0 T}) - \frac{B(B/2 + \mu)}{k_0 T} - k_0 T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^2} \exp \frac{mB}{k_0 T}] \right\} dx + \\ + D \cdot \int_{\arccos(\frac{2J_z - \mu + E_g/2}{2J_z})}^{\pi} \left\{ \frac{T}{a} [(B + \mu) \ln(1 + \exp \frac{B}{k_0 T}) - \frac{B(B/2 + \mu)}{k_0 T} - \frac{B^2}{2k_0 T} - k_0 T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp \frac{-mB}{k_0 T}] \right\} \cdot dx \quad (5)$$

$$U_{e3} = D \cdot \int_0^{\pi} \left\{ \frac{T}{a} [(B + \mu) \ln(1 + \exp \frac{B}{k_0 T}) - \frac{B(B/2 + \mu)}{k_0 T} - \frac{B^2}{2k_0 T} - k_0 T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp \frac{-mB}{k_0 T}] \right\} \cdot dx. \quad (6)$$

Тут U_{e1} , U_{e2} і U_{e3} – внутрішня енергія електронного газу відповідно для областей зміни рівня Фермі: $\mu > \frac{E_g}{2} + 4J_z$; $\frac{E_g}{2} \leq \mu \leq \frac{E_g}{2} + 4J_z$ та $\mu < \frac{E_g}{2}$ (внутрішня енергія дірок знаходиться аналогічним чи-

ном). У формулах (4-6) прийнято позначення: $B = -2J_z \cos x + 2J_z + E_g/2 - \mu$; $B_1 = -2J_z \cos x + 2J_z + E_g/2 + \mu$; $D = \frac{k_0}{2\pi^2 d_z}$; $E = \frac{\pi^2 k_0}{3}$.

Результати комп'ютерного розрахунку наведені на рис. 4.

І.І. Григорчак – к.ф.-м.н., провідний науковий співробітник.

- [1] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. Электронные свойства и параметры спектра носителей заряда дисульфида титана, интеркалированного серебром // *Физ. тверд. тела*, **34**(11), сс. 3593-3596 (1992).
- [2] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, И.В. Минтянский, П.И. Савицкий. Влияние интеркалирования на электрические свойства InSe // *Ред. ж. Известия вузов. Физика, Черновцы*, 9 с. Деп. в ВИНТИ 3.08.81 г., № 3841 – 81 (1981).
- [3] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. Некоторые физико - химические особенности интеркалирования слоистых полупроводников // *Физическая электроника*, **22**, сс. 181-185 (1981).
- [4] А.Н. Титов. Переход металл-полупроводник в дителлуриде титана, интеркалированном серебром // *Физ. тверд. тела*, **38**(10), сс. 3126-3128 (1996).
- [5] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. Фазовые диаграммы интеркалатных материалов с поляронным типом локализации носителей // *Физ. тверд. тела*, **42**(3), сс. 425-427 (2000).
- [6] А.Н. Титов, С.Г. Титова. Упорядочение интеркалированной примеси вблизи температуры коллапса поляронной зоны в Ag_xTiTe_2 // *Физ. тверд. тела*, **43**(4), сс. 605-610 (2001).
- [7] В.А. Зуев, А.В. Саченко, К.Б. Толпыго. *Неравновесные приповерхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах*. Советское радио, М. 256 с (1977).
- [8] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. Особенности термодинамики электронной подсистемы интеркалированных дихалькогенидов титана // *Физ. тверд. тела*, **40**(7), сс. 1187 -1190 (1998).
- [9] Свойства селенида висмута, интеркалированного литием из раствора n- C_4H_9Li // *Физ. тверд. тела*, **43**(8), сс. 1385-1387 (2001).
- [10] D. Grecu, V. Protopopescu. One particle properties of an electron gas model in layered structures // *Rev. Roum. Phys.*, **18**, p. 981-990 (1973).
- [11] Д.М. Берча, В.Т. Маслюк, М.П. Заячковский. Энергетический спектр электронов слоистых и цепочечных кристаллов в магнитном поле // *Укр. физ. журн.*, **21**(11), сс. 1863-1868 (1976).
- [12] Л.Н. Булаевский. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // *Успехи физических наук*, **116**(3), сс. 449-483 (1975).

I.I. Grygorchak

The Thermodynamic Peculiarities of Electronic Subsystem of Intercalated Semiconductors of $A^{III}B^{VI}$ and $A_2^VB_3^{VI}$ Groups

*Institute of Material Problems NAS Ukraine, Lviv Department,
1, Paton St., Lviv, 79000, Ukraine*

The modification of resistivity of Bi_2Se_3 , InSe i GaSe semi – conductors is investigated at them intercalation s-, d- and p-elements by different modes. On the bases of thermodynamic measurements is established that the observable localization of carrier of current has a different nature depending on a type of the material – host and “guest” component. The internal energy of electronic gas as exchange integral function is calculated in an assumption that intercalant operates as dielectric interlayer which dimerizes to charge carriers dynamic but doesn't exchange layers.