ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 2 (2002) с. 193–196

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 2 (2002) p. 193–196

СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ InSe I GaSe, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИМ ФТОРОМ

І. І. Григорчак[1], В. В. Нетяга[2], С. В. Гаврилюк[2], С. І. Драпак[2]
[1] *Львівське відділення ІПМ НАН України,*
вул. Патона, 1, Львів, 79040, Україна
[2] *Чернівецьке відділення ІПМ НАН України,*
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна
(Отримано 3 січня 2001 р.; в остаточному вигляді — 7 травня 2002 р.)

Експонуванням монокристалів та порошків InSe, GaSe в потоці молекулярного фтору проведена інтеркаляція. Виявлено, що для GaSe порошкова технологія інтеркалювання фтором є поки що єдино можливою, тоді як InSe і в монокристалічному, і в порошковому стані добре взаємодіє зі фтором, утворюючи сполуки $InSeF_x$. Подано результати рентґенівського аналізу в CuK_α випромінюванні досліджуваних зразків, характер зміни питомого опору перпендикулярно до шарів від степеня інтеркаляції для монокристалів InSe. З метою визначення особливостей поведінки газу вільних носіїв струму досліджено температурну та частотну залежність питомого опору для моноселеніду індію в діяпазоні частот 100 мГц $\div$ 1 МГц. У праці також подано результати аналізу впливу інтеркаляції фтором на поляризаційні властивості селенідів галію та індію.

Ключові слова: шаруваті кристали, інтеркаляція, питомий опір.

PACS number(s): 72.20.–i, 72.80.Jc, 61.10.Hf, 61.10.Nz

Для повного розуміння систем “господар–гість”, зокрема — інтеркалатів, необхідне знання кореляції їхніх особливостей зі способами отримання. Питанням електрохемічної інтеркаляції фтором моноселенідів індію та ґалію присвячено праці [1,2], а метою нашого дослідження є встановлення основних закономірностей їх інтеркаляції молекулярним фтором термічно-експозиційним способом.

Кристали InSe та GaSe були вирощені методом Бріджмена зі стехіометричного складу компонентів. Селенід індію мав n-тип провідности, а селенід ґалію — p-тип при значеннях ширини забороненої зони відповідно 1.2 еВ і 2.02 еВ. Інтеркаляцію проводили шляхом поміщення порошкових і монокристалічних зразків у потік молекулярного фтору при температурах 25 °С–400 °С . Тривалість експозиції складала від 30 до 60 хвилин.

Після фторування здійснювали поелементний аналіз зразків на растровому електронному мікроскопі B5–340, укомплектованому енерґетичним аналізатором рентґенівських спектрів Link–860. Аналіз елементів з $Z<11$ проводили за допомогою масспектрального аналізатора IEU–100 фірми “Бальцерс”. Усі спектри збігались із даними мікроаналізу. Підсумовуючи результати аналізу, можна зробити такий висновок. Монокристали GaSe практично не взаємодіють з молекулярним фтором при всіх досліджуваних режимах, тоді як у порошковій фракції, навіть при не дуже жорсткому режимі фторування (200 °С, 30 хвилин), знайдено значний уміст фтору, що відповідав формулі сполуки інтеркалювання $GaSeF_{0.9\pm2\%}$. Моноселенід індію як у монокристалічному, так і порошковому стані дуже добре взаємодіє з молекулярним фтором, утворюючи, наприклад, після 60-хвилинної експозиції при температурі 400 °С відповідно сполуки $InSeF_{4\pm0.6\%}$ і $InSeF_{5.1\pm3..5\%}$. Цікаво відзначити, що при значному зростанні площі поверхні взаємодії, внаслідок подрібнення монокристалів у порошок (середній діяметр частинок складав ~ 75 мкм), ступінь “гостьового” навантаження зростає неадекватно — всього на 20–30 % при тих же режимах інтеркалювання. Це свідчить про значну дифузію молекулярного фтору в монокристали селеніду індію, на відміну від GaSe.

Рентґенівські дослідження, проведені на двокристалічному дифрактометрі в CuK_α випромінюванні для монокристалів $InSeF_x$ за методом Бонда, а для порошків $GaSeF_x$ — методом Дебая–Шаррера, показали, що симетрія й параметр a вихідних зразків практично не змінився при інтеркалюванні. Виявлено лише незначне збільшення кристалографічного параметра C і його кореляцію з режимами фторування (рис. 1, де через x позначено кількість уведених атомів фтору, що припадає на одну молекулу селеніду індію). Неважко помітити, що збільшення параметра C моноселеніду індію може досягати величини $\sim$ 0.23 Å. Для полікристалічних зразків $GaSeF_x$ з точністю до другого знака немає підстав стверджувати про збільшення параметра C. Після інтеркалювання селеніду індію виявлено появу додаткової дифракційної лінії на куті $2\theta = 34.75°$ як для $x\sim1$, так і для $x\sim3$. Оскільки при збільшенні кількости введеного фтору майже в три рази інтенсивність зазначеної лінії зростає тільки на $\sim10\%$, то її поява швидше вказує на можливість впорядкування інтеркалянта, ніж на утворення нової структурно-індивідуальної фази безпосередньо в процесі інтеркаляції. Беручи до уваги, що чіткість рентґенівських рефлексів для $0<x<3$ практично не змінилася, маємо змогу говорити про збереження монокристалічности зразків після інтеркалювання. Спостережуваний ріст зміни параметра ΔC в околі точки $x = 3$ (максимальній заповненості "гостьових" позицій у кожній вандерваальсовій щілині InSe) (рис. 1) найімовірніше пов'язати з фазовим переходом типу лад–безлад, який повинен би проявитися у вигляді певних особливостей і в електрофізичних параметрах.

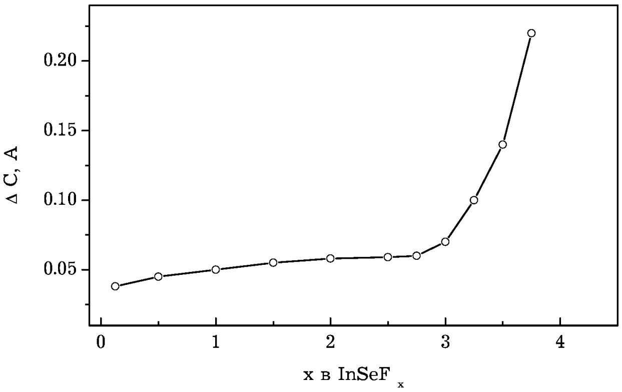

Рис. 1. Зміна параметра C залежно від ступеня "гостьового" навантаження при інтеркалюванні InSe молекулярним фтором.

І справді, така особливість була виявлена в залежностях зміни питомого опору перпендикулярно до шарів від концентрації введеного фтору (рис. 2). Як видно з рисунка, до $x = 3$ відбувається компенсація напівпровідникової матриці-"господаря" n-типу акцепторними домішковими компонентами з одночасним незначним розширенням кристалічної ґратки. Однак при досягненні цього значення вільних місць для введення вже немає [3,4], і тому надалі введені молекули фтору розупорядковують структуру інтеркалату, одночасно суттєво підвищуючи кількість каналів провідности. На користь сказаного можуть свідчити дані імпедансної спектроскопії, отримані в діяпазоні частот $10^{-3} - 2 \times 10^{7}$ Гц за допомогою амплітудно-частотного аналізатора "Shlumberger SI 1255" (рис. 3). Неважко бачити, що перескокова провідність за теорією Джеболла–Поллака [5] характерна для інтеркальованих фаз аж до $x = 3$. При цьому зі збільшенням x в $InSeF_x$ від 0.125 до 3 густина станів на рівні Фермі падає майже на порядок, радіус перескоку зростає на $\sim$25 Å, а енерґетична смуга локалізації пасткових центрів розширюється від 0.005 до 0.026 еВ. При $x = 4$ у високочастотній ділянці $\sigma(\omega)$ зникає ділянка пропорційности $\omega^{\sim 0.8}$ з прийняттям значень питомого електроопору ближчих до характерних при суттєвій делокалізації хвильових функцій носіїв струму. Температурна залежність електропровідности інтеркалатів $InSeF_x$ (рис. 4) виразно ілюструє, що в температурному інтервалі $-40 \div +60\,^{\circ}$C найрадикальніше змінюється вид $\rho(T)$ тільки при $x > 3$, переходячи від напівпровідникового характеру до металічного.

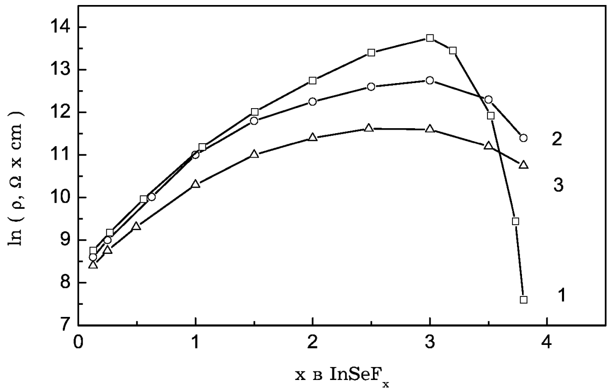

Рис. 2. Залежність зміни питомого електроопору перпендикулярно до шарів InSe від концентрації введеного фтору при температурах: $-40\,^{\circ}$C (1), $+20\,^{\circ}$C (2) і $+60\,^{\circ}$C (3).

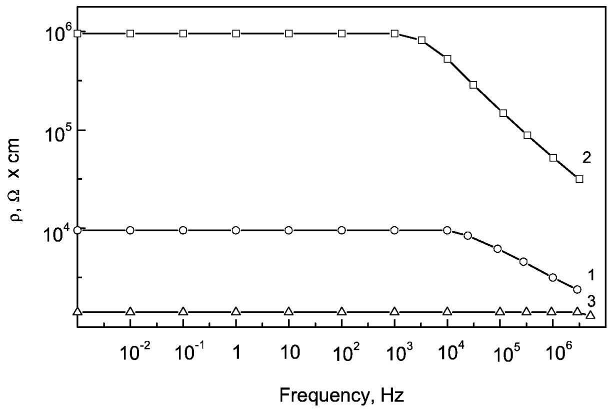

Рис. 3. Частотна залежність питомого опору перпендикулярно до шарів $InSeF_{0.125}$ (1), $InSeF_3$ (2) і $InSeF_4$ (3) при температурі $-40\,^{\circ}$C.

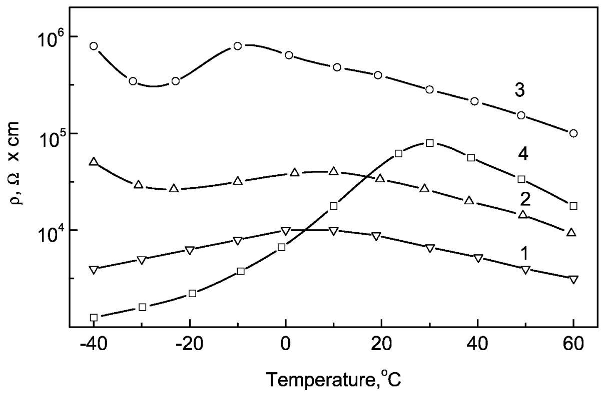

Рис. 4. Температурна залежність питомого електроопору $InSeF_{0.125}$ (1), $InSeF_1$ (2), $InSeF_3$ (3) і $InSeF_4$ (4) на частоті 3.03 Гц.

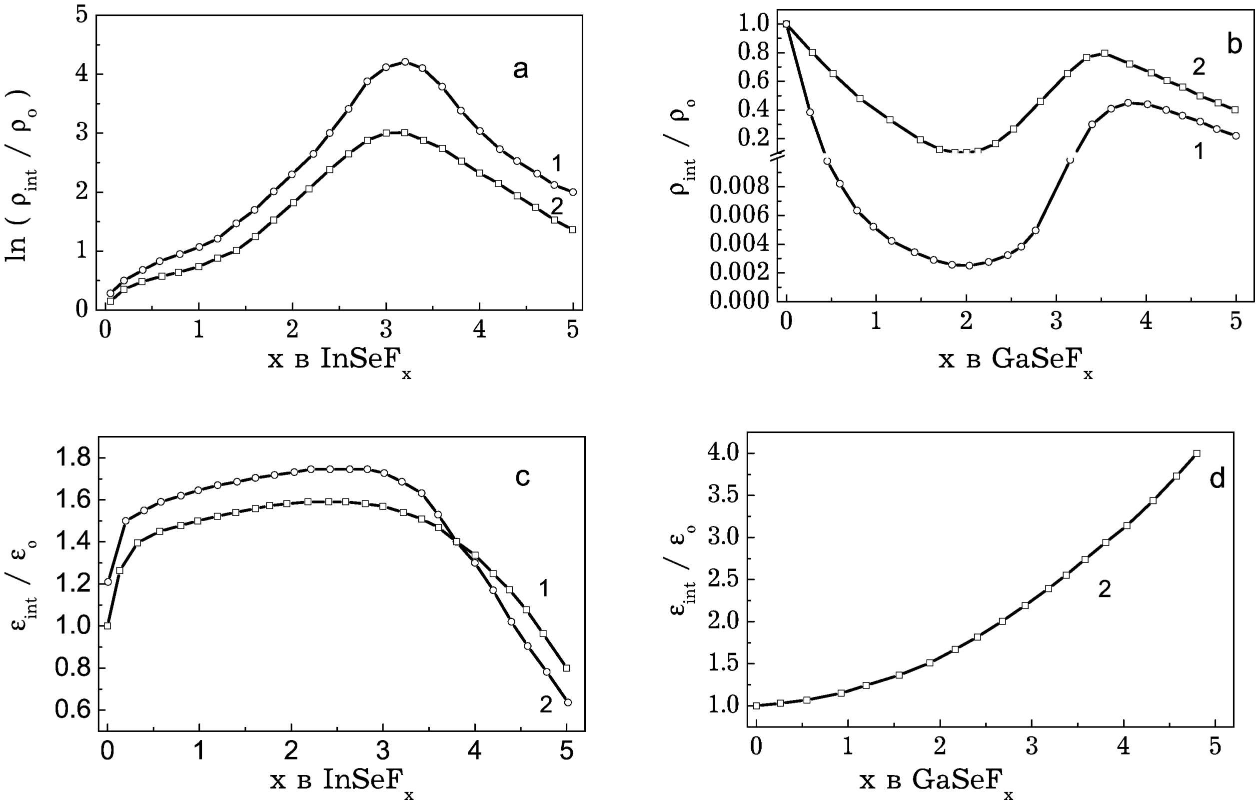

Рис. 5. Залежність питомого опору полікристалічних зразків InSe (a) і GaSe (b) та дійсної частини їхньої діелектричної проникливости, відповідно (c) і (d), на частоті 1 кГц (1) і 25 МГц (2) від ступеня інтеркаляції.

Дослідження полікристалічних зразків не виявили відмінностей у характері електропровідности InSe як функції концентрації домішкового фтору порівняно з монокристалами (рис. 5a). Для моноселеніду ґалію, як і слід було очікувати, "ґенерування" дірок уведеним фтором зменшує його питомий опір. Одночасно відзначено появу ділянок різкої немонотонности $\rho(x)$ при $x > 3$ (рис. 5b), яку в інтеркаляційній фізиці, як правило [6], пов'язують зі зміною зонної структури.

Характер впливу інтеркалювання фтором на поляризаційні властивості вихідних матриць вивчали вимірюванням діелектричної проникливости дещо модифікованим методом Лінча [7,8]. Отримані експериментальні дані для полікристалічних зразків опрацьовували за співвідношеннями Ліхтенеккера–Ротера та Ландау–Ліфшиця [9] (рис. 5c, d). Видно, що дійсна частина $\varepsilon(x)$ як для селеніду ґалію в усьому дослідженому концентраційному x-просторі, так і для селеніду індію в інтервалі $0 < x < 3$ є монотонно зростаючою функцією, що зумовлено, в основному, збільшенням внеску йонної поляризації і, можливо, привнесеною квазідипольною. Долубіжна ділянка в області $x > 3$ для InSeF$_x$ вказує на помітну перебудову силових полів після зазначеного фазового переходу.

[1] И. И. Григорчак, И. Д. Козьмик, В. О. Рыбайло, в *Тезисы докладов школы семинара "Физика и химия интеркалированных и других квазидвумерных систем"* (Харьков. политех. институт, Харьков, 1985), с.15.

[2] Б. П. Бахматюк, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, В. О. Рыбайло, Гелиотехника **3**, 8 (1987).

[3] Б. П. Бахматюк, С. В. Гаврилюк, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, в *Республиканский межведомственный научно-технический сборник, 35* (Вища школа, Львів, 1987), с. 73.

[4] И. И. Григорчак, *Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников* (Наукова думка, Киев, 1989).

[5] M. Pollak, T. H. Geballe, Phys. Rev. **6**, 1743 (1961).

[6] L. Bernard, W. Glannsinger, P. Colombet, Solid State Ionics, **17**, 81 (1985).

[7] Rao M. Rama, J. K. D. Verma, Current Science (India) **53**, 11, 573 (1984).

[8] V. K. Farkya, N. L. Porwal, J. Pure Appl. Phys. **22**, 703 (1984).

[9] Б. М. Тареев, *Физика диэлектрических материалов* (Энергия, Москва, 1973).

THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE InSe AND GaSe INTERCALATED WITH MOLECULAR FLUORINE

I. I. Grigorchak[1], V. V. Netyaga[2], S. V. Gavrilyuk[2], S. I. Drapak[2]
[1]*Lviv Branch of the Institute of Materials Science Problems, National Academy of Science of Ukraine, 1 Patona Str., Lviv, UA–79040, Ukraine*
[2]*Chernivtsi Branch of the Institute of Materials Science Problems, National Academy of Science of Ukraine, 5 Iryna Vilde Str., Chernivtsi, UA–58001, Ukraine*

By exposition of InSe and GaSe as single crystals or powder in a flow of molecular fluorine an intercalation was carried out. It was established that only for gallium selenide powder the intercalation with fluorine is possible. At the same time, the indium selenide both as single crystal and as powder interacts well with fluorine forming $InSeF_x$ compounds. The results of the X-ray study and the electric resistivity $\rho_\perp$ across the layers modificated by intercalation are presented for InSe single crystals. To determine the peculariarities of free carriers of current gas, a study of frequency and temperature dependencies of complex electrical conductivity in a wide frequency range from 100 mHz to 1 MHz has been conducted. The effect of the intercalation fluorine on polarization properties of gallium and indium selenides has been studied.