СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ InSe I GaSe, СЕЛЕКТИВНО ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ЛІТІЄМ

І. І. Григорчак, С. В. Гаврилюк, В. В. Нетяга, З. Д. Ковалюк
Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна

(Отримано 10 листопада 1999 р.)

У роботі досліджено процес інтеркалювання моноселенідів індію й ґалію елементно — селективним методом із розчину n–бутиллітію. Виміряні "in–situ" значення питомої електропровідности перпендикулярно до шарів дають змогу зробити висновок про те, що поряд із донорними властивостями "гостьових" компонент для характеристики процесів переносу необхідно враховувати зміну енерґетичної топології домішкових рівнів, а також процеси розсіювання. Частотні ($10^{-2} \div 10^{6}$ Гц) залежності імпедансу вказують на перескоковий механізм електропровідности вздовж кристалографічної оси C. Обчислені довжина перескоку, густина станів на рівні Фермі та розкид пасткових центрів становлять відповідно 220 Å; $1.6 \cdot 10^{17}$ еВ$^{-1} \cdot$ см$^{-2}$; 0.28 еВ. Кристалографічний параметр c для GaSe збільшується на 0.054, а для InSe на 0.081 Å.

Ключові слова: інтеркаляція, рентґенівські дифрактометричні дослідження.

PACS number(s): 72.80.Jc, 61.10.Ht, 61.10.Nz

Сьогодні практично ні в кого не залишилося сумнівів щодо обґрунтованости концептуального підходу, згідно з яким інтеркаляцію визнають як один з перспективних методів "кристалоінженерії" для матеріялів з "гостьовими" степенями вільности. Представниками останніх є широкий клас твердих фаз із найрізноманітнішою електронною структурою, серед яких найбільшої уваги заслуговують напівпровідники, що зумовлено найвищою чутливістю їхніх характеристик до різного типу "гостьових" компонентів. Для побудови наукових основ інтеркаляційної нанотехнології необхідне повне розуміння властивостей систем "господар — гість", зокрема інтеркалатів, які становлять собою сполуки процесу, для чого потрібно віднайти кореляцію їхніх особливостей зі способами отримання. Питанням електрохемічної літієвої інтеркаляції одних з найцікавіших як у фундаментальному, так і прикладному аспектах напівпровідникових матеріялів з шаруватою кристалічною структурою InSe, GaSe присвячено праці [1–5], а метою цього дослідження є вияснення основних особливостей їх літій–селективного інтеркалювання.

Кристали моноселенідів індію й ґалію були вирощені методом Бриджмена із стехіометричного складу компонентів. GaSe володіє p–типом провідности з шириною забороненої зони 2.02 еВ, а InSe — n–типом з шириною забороненої зони 1.2 еВ. Розмір досліджуваних зразків: $3 \times 5 \times 0.6$ мм^3. Процес інтеркалювання проведено шляхом експонування зразків у 24% розчині n–бутиллітію (n — C_4H_9Li) в гексані.

Усі операції проведено в сухій інертній атмосфері при температурі 20°C.

На рис. 1 зображено характер зміни питомого електроопору постійному струмові перпендикулярно до шарів (уздовж кристалографічної оси C), вимірюваного в ході процесу інтеркалювання. Як видно, упровадження атомів літію на початкових етапах інтеркаляції зовсім по–різному впливає на питомий електроопір InSe і GaSe, проявляючи, найбільш імовірно, донорний характер "гостьових компонентів", що повинно супроводжуватися як у першому, так і в другому випадках зміною положення рівня Фермі. Однак для селеніду індію механізм не є таким тривіяльним — після п'яти діб експонування електропровідність починає зменшуватися. Як правило, в інтеркаляційній фізиці немонотонну залежність питомого електроопору від ступеня "гостьового" навантаження пов'язують зі зміною зонної структури вихідної матриці [6]. У нашому випадку, ураховуючи значніше зростання опору, ніж його попередній спад ($3 \cdot 10^3$ проти $3 \cdot 10^2$ разів), домінуючими ефектами слід уважати все ж таки не передачу електронів від атомів літію, а перебудову енерґетичної топології домішкових центрів і зміни в процесах розсіювання.

Після експонування зразки промивали в гексані й висушували в описаних вище операційних умовах. Їхні рівноважні електродні потенціяли щодо Li зменшувалися заледве в десять разів, що вказує на отримання майже крайньо інтеркальованих сполук з літієм. Рентґенівські дослідження показали, що для GaSe кристалографічний параметр a та симетрія не змінюються, а параметр c (поперек шарів) збільшується на 0.054 Å. У моноселеніді індію ситуація аналогічна: симетрія й параметр a не змінюються, а параметр c зростає на 0.081 Å.

Усе це в поєднанні з даними полум'яної фотометрії дає змогу записати рівняння інтеркаляції в такому вигляді:

$$\mathrm{InSe} + x(n - \mathrm{C_4H_9Li}) = \mathrm{Li}_x\mathrm{InSe} + \frac{x}{2}\mathrm{C_8H_{18}}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{GaSe} + x(n - \mathrm{C_4H_9Li}) = \mathrm{Li}_x\mathrm{GaSe} + \frac{x}{2}\mathrm{C_8H_{18}}, \qquad (2)$$

де x — ступінь "гостьового" навантаження, пропорційний до часу експонування.

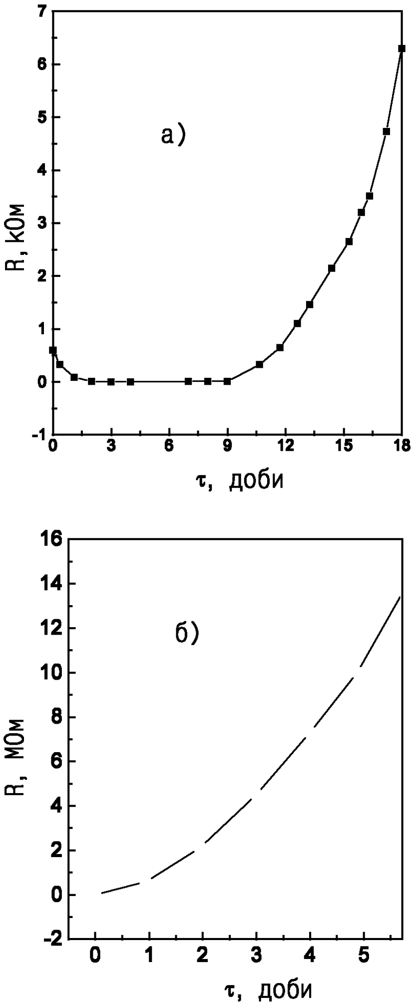

Рис. 1. Зміна опору InSe (а) і GaSe (б) перпендикулярно до шарів під час інтеркалювання.

З метою вияснення кінетичних особливостей та отримання інформації щодо характеру домішкової підсистеми інтеркальованого селеніду ґалію (для InSe це зробити коректно виявилося проблематичним через досить помітну дисторсію ґратки) проводили дослідження температурної й частотної залежностей комплексної електропровідности з використанням імпедансного спектрометра фірми Shlumberger SI 1286. Діяпазон частот становив $10^{-2} \div 10^{6}$ Гц, а амплітуду змінного сигналу вибирали мінімальною з лінійної дільниці вольт–амперної характеристики. На рис. 2 зображені частотні залежності питомого опору перпендикулярно до шарів "чистих" й інтеркальованих зразків при двох температурах. Головною їхньою закономірністю є звуження частотно незалежної ділянки $\rho_{\perp}(\omega)$ після інтеркалювання взагалі і при пониженні температури зокрема, що при врахуванні тенденції відносного росту відповідних абсолютних значень слід пов'язати з компенсацією акцепторних рівнів та процесами ґенерації носіїв струму змінним електричним полем. Збільшуючись після інтеркалювання майже в 10^4 разів, питомий опір набуває значення $\sim 3 \cdot 10^7$ Ом $\cdot$ см, при якому застосування формалізму Больцмана–Блоха стає проблематичним для всього спектра спостережуваних кінетичних явищ. У певних випадках хвильове число в напрямку оси C уже не можна вважати повністю визначеним. Тому механізми переносу заряду найбільш імовірно є перескоковими, які в інтеркалатах, як відомо [7, 8], можуть бути безфононними, зумовлюватися фононами чи/і домішками.

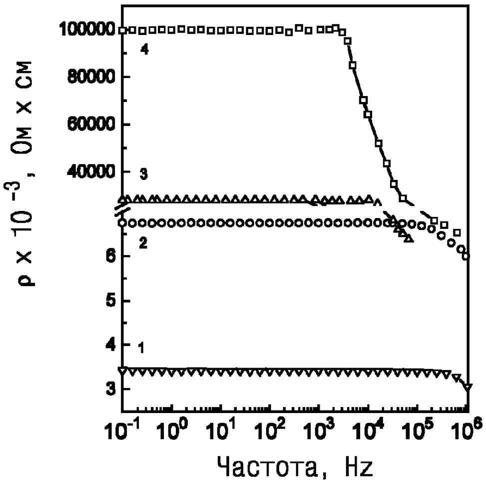

Рис. 2. Частотна залежність питомого опору перпендикулярно до шарів GaSe до (1,2) і після (3,4) інтеркалювання при температурі $-40°$C (2,4) і $+60°$C (1,3).

Згідно з теорією Джеболла–Поллака [9], перескоки електронів по локалізованих станах з енерґіями біля рівня Фермі, що супроводжуються випусканням і поглинанням фононів, у частотній залежності електропровідности $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ визначаються, як правило, значенням показника степеня $n \sim 0.8$. Аналізуючи отримані залежності (рис. 2, криві 1, 2), бачимо, що зазначеному законові відповідає вузький інтервал частот: $10^5 \div 10^6$ Гц. У низькочастотній області $\sigma(\omega)$ для діяпазону $1.58 \cdot 10^4 \leq \omega < 10^5$ показник степеня n складає 1.119 при температурі $-40°$C і 0.39 при $+60°$C. Ураховуючи дані рентґенівського аналізу LiGaSe і беручи до уваги результати праць [10–13], можна зробити припущення про несуттєвий вплив можливої зміни енерґії фононів після інтеркалювання на оцінку густини станів поблизу рівня Фермі. Тоді, беручи значення фононної частоти $\nu_\Phi \approx 10^{12}$ Гц [7] і постійної спаду хвильової функції $\alpha = \frac{1}{30 \cdot 10^{-10}}$м$^{-1}$ [14], отримаємо при $T = 233$ К:

$$N_F = \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{1/(96\pi^2 e^2 kT\alpha^{-5}\omega)[\ln(\nu_\Phi/\omega)]^4}}$$
$$= 10^{42}\text{Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-3} = 1.6 \cdot 10^{17}\text{еВ}^{-1}\text{см}^{-3}.$$

Знаючи N_F, можна згідно з [13] обчислити розкид "пасток" поблизу рівня Фермі:

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\pi R^3 N_F},$$

де R — відстань стрибка, що пов'язана з середньою частотою f, при якій виконується закон $\sigma(\omega) \sim \omega^{0.8}$, співвідношенням

$$R = -\frac{1}{2\alpha} \ln(f/\nu_\Phi) \approx 15.15(\ln[5 \cdot 10^{-7}]) \approx 220 \text{ Å}.$$

Тоді $J \approx 0.28$ еВ. Як бачимо, пасткові центри зосереджені у вузькій енерґетичній смузі, а реальна густина глибоких пасток складає значення:

$$N_t = N_F \cdot J = 1.6 \cdot 10^{17} \cdot 0.28 = 4.5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}.$$

Температурна залежність електроопору свідчить (рис. 3), що після інтеркалювання посилюється напівпровідниковий характер електропровідности, яку вимірювали на частоті 3.167 Гц. Цікаво відзначити, що при збільшенні частоти в інтервалі $10^4 \div 10^5$ Гц температурна залежність $\rho_\perp$ чистих зразків практично не змінюється, тоді як для інтеркальованих відповідні криві стають тим пологішими і лежать тим нижче по осі ρ, чим більше значення ω з наведеної області. Останній факт говорить про активацію домішкових рівнів, що виникли чи перерозподілені внаслідок інтеркаляції змінним електричним полем і повинні були б бути активовані термічно.

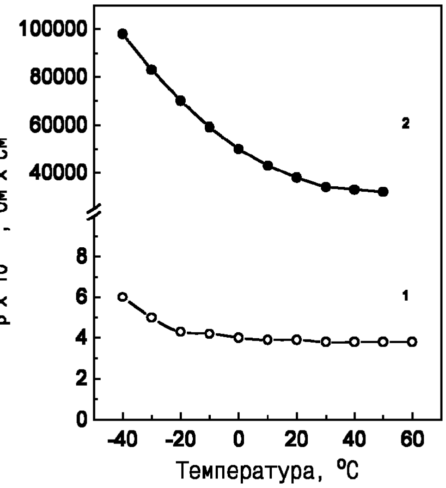

Рис. 3. Температурна залежність питомого електроопору перпендикулярно до шарів GaSe до (1) і після (2) селективного інтеркалювання літієм.

[1] И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, Неорг. матер. **17**, 412 (1981).
[2] С. С. Ищенко, М. М. Иванийчук, О. В. Корбутяк, С. С. Окулов, З. Д. Ковалюк, И. И. Григорчак, Физ. техн. полупр. **15**, 2045 (1981).
[3] И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, И. В. Минтянський, Физ. тверд. тела **31**, 222 (1989).
[4] Б. П. Бахматюк, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, В. М. Каминский, Электрохимия **20**, 1367 (1984).
[5] Б. П. Бахматюк, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, О. В. Рыбайло, Гелиотехника **3**, 8 (1987).
[6] P. C. Klipstein, R. H. Friendt, J. Phys. C. **20**, 4169 (1987).
[7] S. Shimamura, Synth. Metalls. **12**, 365 (1985).
[8] В. Л. Бонч–Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука, Москва, 1984).
[9] M. Pollak, T. H. Gteballe, Phys. Rev. **6**, 1743 (1961).
[10] R. H. Friend, A. D. Yoffe, Adv. Phys. **36**, 1 (1987).
[11] H. Sobotta, H. Neumann, V. Riede, G. Kuhn, Cryst. Res. Technol. **21**, 1367 (1986).
[12] Л. Н. Булаевский, Усп. физ. наук **116**, 449 (1975).
[13] С. Н. Мустафаева, М. М. Асседов, Неорг. матер. **24**, 917 (1988).
[14] V. Augelli *et al.*, Nuovo Cimento B **38**, 327 (1977).

THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF InSe AND GaSe SELECTIVELY INTERCALATED WITH LITHIUM

I. I. Grygortchak, S. V. Gavrylyuk, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk
Chernivtsi Branch of the IPM NAS of Ukraine
5 I. Vilde Str., Chernivtsi, UA–58001, Ukraine

The intercalation process of indium and gallium monoselenides with Li^+ ions from a 24% solution of n–butyllithium in hexane is investigated. From the "in–situ" measurements of conductivity across the layers it is concluded that along with the donor properties of the "guest" component the variation of the energetic topology of impurity levels as well as scattering processes should be taken into account. The impedance frequency dependences in the range from 10^{-2} to 10^6 Hz point to a hopping conductivity along the C axis. The calculated values of the hopping distance, the density of states at the Fermi level, and the spread of trap centres are 220 Å; $1.6 \cdot 10^{17}$ eV^{-1}, and 0.28eV, respectively. The observed increases of the lattice parameter c are 0.054 and 0.081 Å for GaSe and InSe crystals, respectively.