

ЗМІНА ПОЛОЖЕННЯ РІВНЯ ФЕРМІ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІНТЕРКАЛЮВАННЯ ЛІТІЄМ МОНОСЕЛЕНІДУ ІНДІЮ ТА ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

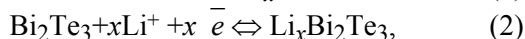
Використовуючи метод імпедансної спектроскопії в області частот 10^{-2} - 10^5 Гц визначено елементи еквівалентної схеми межі розділу $\text{Li}_x\text{InSe}(\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3)/1\text{M LiClO}_4$ в пропіленкарбонаті (ПК). Вираховано коефіцієнти дифузії іонів літію по областях ван-дер-ваальсових зв'язків шаруватих матриць у залежності від ступеня інтеркаляції x , для Li_xInSe в області $0 < x \leq 1$, а для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ при $0 < x \leq 0,5$. Коефіцієнти дифузії іонів літію мають максимальне значення $2,5 \cdot 10^{-9}$ для Li_xInSe , а для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при $x=0,1$ відповідно.

З температурних вимірювань (20°C - 55°C) визначено енергії активації дифузії і реакції інтеркаляції та зміну ентропії в процесі інтеркаляції. Експериментально встановлено залежність положення рівня Фермі від ступеня інтеркаляції та визначено енергію відштовхування атомів літію у ван-дер-ваальсових проміжках, яка складає $\sim 1,9 \cdot 10^4$ Дж/моль для моноселеніду індію.

An equivalent circuit model for the interfaces between Li_xInSe ($\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$) and 1M LiClO_4 solution in propylenecarbonate has been studied as a function of lithium concentration by the method of electrochemical impedance spectroscopy in the frequency range 10^{-2} - 10^5 Hz. The diffusion coefficient as a function of intercalation level x , for Li_xInSe in the range $0 < x \leq 1$ and for $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ in the range $0 < x \leq 0,5$ were calculated. Diffusion coefficients of Li^+ ions in both InSe and Bi_2Te_3 were found to be maximum value $2,5 \cdot 10^{-9}$ and $3 \cdot 10^{-7}$ at $x=0,1$, respectively.

The activation energies for lithium diffusion and intercalation reaction, evaluate entropy changes were investigated in the temperature range 20 to 55°C . The position of the Fermi level as function of intercalation degree was determined from the slope of the Mott-Shottky graphs. It is established that lateral intercalation energy within interlayer gaps is $10,9 \cdot 10^4$ J/mol for Li_xInSe .

У роботах [1,2] показана здатність моноселеніду індію та телуриду вісмуту до реакцій інтеркаляції іонами літію, які можна описати рівняннями:



та вивчено деякі термодинамічні закономірності їх протікання. У даній роботі вивчається кінетика цих реакцій та вплив на електронні властивості (положення рівня Фермі) вихідних матеріалів "господарів". Електрохімічні дослідження проводились у триелектродних комірках із літійметалічними електродами порівняння і допоміжним в 1М-му розчині LiClO_4 на пропіленкарбонаті. Робочі електроди виготовлялись з монокристалів InSe та Bi_2Te_3 у формі паралелепіпедів з розмірами $3 \times 3 \times 0,5$ мм з електрично ізольованими площинами, перпендикулярними до кристало-

графічної осі c . Досягнення певного ступеня "гостьового" навантаження x у гальваностатичних умовах підтверджувалось хімічним аналізом за допомогою полум'яної фотометрії. Тут x визначали як кількість впроваджених молів літію на один моль шаруватої матриці.

Отримані інтеркалати $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ і Li_xInSe витримувались після інтеркаляції протягом 24 годин до рівноважних умов, потім вимірювались частотні залежності імпедансу в електрохімічній комірниці по двоелектродній схемі при допомозі амплітудно-частотного аналізатора *Schlumberger SI 1255* в області частот 10^{-2} - 10^5 Гц. На рис.1 показані типові імпедансні характеристики електродів Li_xInSe (1) і $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (2) в 1М LiClO_4 на пропіленкарбонаті при $x=0,1$, які дали змогу визначити [3] елементи еквівалентної схеми відповідних меж розділу (рис.2).

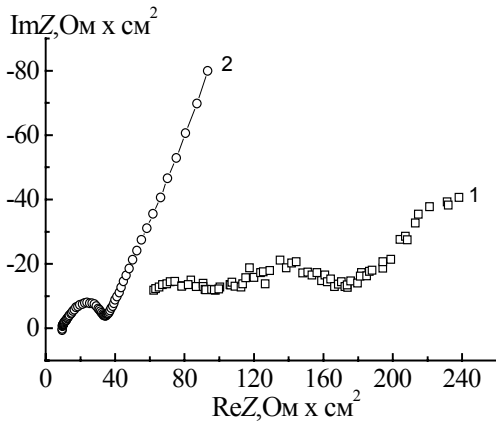


Рис.1. Типова імпедансна характеристика в області 10^{-2} - 10^5 Li_xInSe (1), $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (2) в 1M LiClO_4 на ПК.

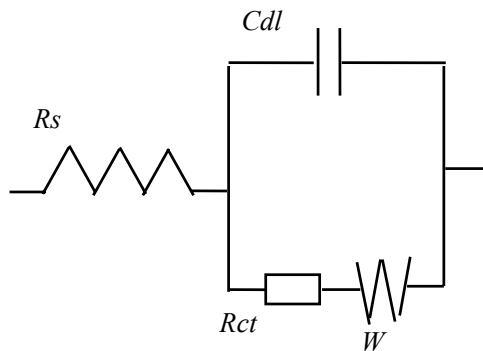


Рис.2. Еквівалентна схема контакту Li_xInSe ($\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$) в 1M LiClO_4 на ПК.

Тут R_s – опір електроліту, R_{ct} – опір стадії переносу заряду, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару, W – імпеданс Варбурга.

Опрацюючи отримані дані в частотному діапазоні 10^{-2} - 1Гц у координатах $\text{Re}Z-\omega^{-1/2}$, де $\omega=2\pi f$ – кутова частота (рис.3,4), знайдено коефіцієнти Варбурга σ та дифузії D при різних значеннях x . На рис.3 зображено залежності $\sigma-x$ для Li_xInSe (1) і $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (2), з яких чітко видно мінімальні значення σ при $x=0,1$, що дорівнюють 16,7 і 16 $\text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{см}^{-1/2}$. Із залежностей $\lg D$ від x , наведених на рис.4, випливає, що максимальні значення коефіцієнтів дифузії іонів літію по областях ван-дер-ваальсових зв'язків моноселеніду індію та телуриду вісмуту відповідають концентрації "гостьової" компоненти $x=0,1$ і дорівнюють $2,5\cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$ та $3\cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$ відповідно. Значення D для Li_xInSe залишається у межах 10^{-9} - 10^{-11} $\text{см}^2/\text{с}$ в області $0 < x \leq 1$, а для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ він має значення 10^{-7} - 10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$ при $0 < x \leq 0,5$, що є типовим для шаруватих халькогенідів [3,4].

Із температурних вимірювань частотної дис-

персії імпедансу та рівноважних електродних потенціалів ϕ у діапазоні 20°C - 55°C , визначено енергії активації дифузії E_a і реакції інтеркаляції E_{ap} , а також зміну ентропії процесу при різних значеннях x .

Різке зменшення енергії активації дифузії для Li_xInSe від 80,5 до 50,5 кДж/моль спостерігається при переході x від 0,03 до 0,1 (рис.5), після чого суттєво не змінюється при подальшому зростанні "гостьового" навантаження. Велике значення E_a при $x=0,03$, найбільш вірогідно пояснюється необхідними енергетичними затратами на розсування шарів на початку інтеркаляції. Залежність E_a від x (рис.5) для Li_xInSe в загальних рисах повторює зміну параметра c від "гостьового" навантаження, характерну для інтеркаляції InSe , одержану з рентгенівських даних [2]. На користь цих міркувань свідчить додатне значення зміни ентропії для Li_xInSe $\Delta S=12$ $\text{Дж/К}\cdot\text{моль}$ при $x=0,1$ і $t=24,5^\circ\text{C}$, що говорить про суттєвий вклад коливних ступенів вільності іонів літію у міжшарах

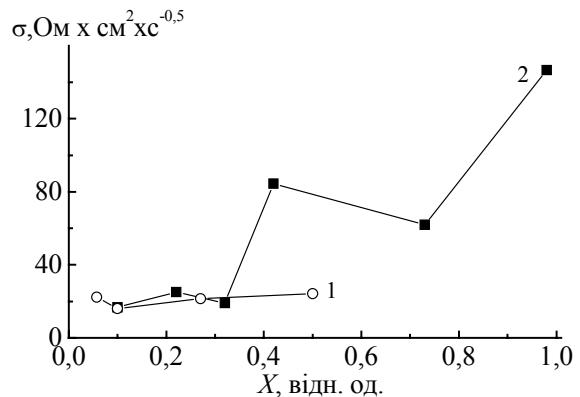


Рис.3. Зміна коефіцієнта Варбурга від ступеня інтеркаляції для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (1), Li_xInSe (2) в 1M LiClO_4 на ПК.

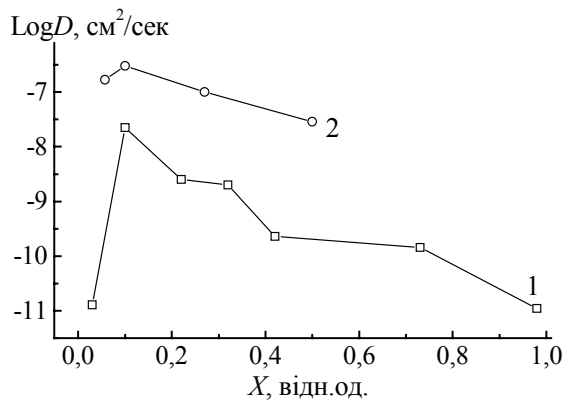


Рис.4. Залежність значень коефіцієнтів дифузії літію в Li_xInSe (1) і $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (2) від "гостьового" навантаження.

матриці, а від'ємне значення $\Delta S = -65,3$ Дж/К·моль при $x=0,98$ і 25°C , вказує на впорядкування іонів літію.

Енергії активації дифузії для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ суттєво не змінюються від $x=0,1$ до $x=0,27$, приймаючи значення 39,5 та 36,3 кДж/моль відповідно.

На рис.6 представлені залежності $R_{ct} = f(x)$ (1) і $C_{dl} = f(x)$ (2) для Li_xInSe . Як видно, точки $x=0,1$ відповідає мінімальне значення $R_{ct} = 71,8$ Ом·см². Наведені вище експериментальні дані засвідчують, що найбільш сприятливі кінетичні умови для інтеркаляції іонами літію InSe при $x=0,1$. Енергія активації реакції інтеркалювання літієм InSe зменшується від 40,3 при $x=0,1$ до 26,3 кДж/моль при $x=0,73$, а для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ від 72,6 при $x=0,1$ до 60,6 кДж/моль при $x=0,27$ відповідно.

Максимуми і мінімуми на кривій залежності $C_{dl} - x$ (2) для Li_xInSe , напевно, пов'язані з процесами адсорбції-десорбції домішок в електроліті під час інтеркаляції. Визначені параметри елементів еквівалентної схеми $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ в 1М LiClO_4 в ПК зведені в таблицю 1.

Таблиця 1. Елементи еквівалентної схеми контакту $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ в 1М LiClO_4 на пропіленкарбонаті.

X	R_{ct} , Ом·см ²	$C_{dl} \times 10^6$, Ф/см ²
0,057	40,3	120
0,1	28,4	190
0,27	86	230
0,5	96,7	290

З таблиці видно, що мінімальне значення $R_{ct} = 28,4$ Ом·см² відповідає "гостьовій" концентрації $x=0,1$. При цій самій концентрації досягається і максимальне значення $D = 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с (рис.3). Це дає змогу зробити висновок, що найбільш сприятливі кінетичні умови інтеркаляції літієм телуриду вісмуту виникають при ступені інтеркаляції $x=0,1$, що збігається зі збільшенням параметра c , одержаного з рентгеноструктурних досліджень [2].

В умовах, коли локальне утворення зв'язку між інтеркальованими атомами і шарами матриці не залежить від ступеня інтеркаляції x , тобто енергія зв'язку є постійною величиною C_0 , композиційну зміну хімічного потенціалу впровадженого атома можна записати у вигляді суми вкладів ентропії заповнення октаедричних або тетраедричних позицій у ван-дер-ваальсовому проміжку, взаємного відштовхування впроваджених атомів, зміни положення рівня Фермі і енергетичного вкладу, необхідного для розсу-

вання шарів, відповідно до рівняння:

$$\mu = kT \ln |x/1-x| + Aux + [\mu_F(x) - \mu_F(0)] + Bdc/dx + C_0. \quad (3)$$

Тут k – константа Больцмана, A – кількість найближчих сусідніх місць, u – енергія відштовхування впроваджених атомів, μ_F – положення рівня Фермі, c – відстань між шарами, B – коефіцієнт, який визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса [5].

Рівняння (3), записане, виходячи з простих модельних уявлень, дуже корисне для інтерпретації окремих ділянок $\phi - x$ діаграм і більш повного розуміння процесу утворення напівпровідникових інтеркалатів [1,2].

У нашому випадку, враховуючи дані по зміні відстані між шарами [1,2], неважко впевнитись, що для $x > 0,1$, за винятком околу граничної точки $x=1$, де логарифмічний член прямує до $\pm\infty$. У формування структури $\phi - x$ діаграми визначальний вклад будуть вносити другий і третій члени рівняння (3). Зміна третього члену, тобто електрохімічного потенціалу електронів під час інтеркалювання напівпровідникових матеріалів викликає особливе зацікавлення не тільки у зв'язку з

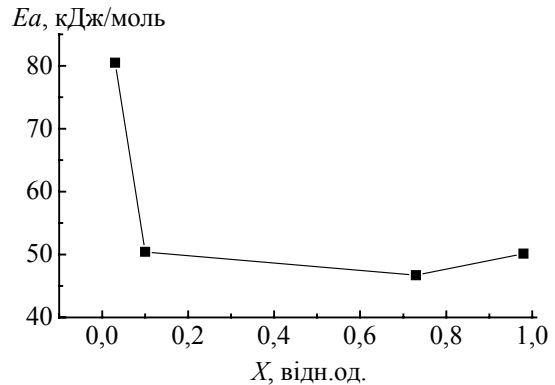


Рис.5. Вплив "гостьового" навантаження на значення енергії активації дифузії в Li_xInSe .

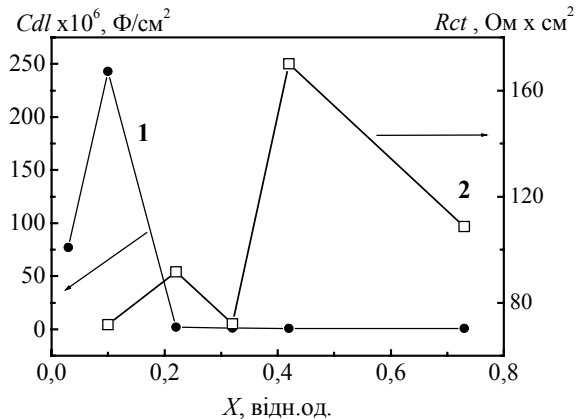


Рис.6. Залежності $R_{ct} - x$ (2) і $C_{dl} - x$ (1) для Li_xInSe в 1М LiClO_4 на ПК.

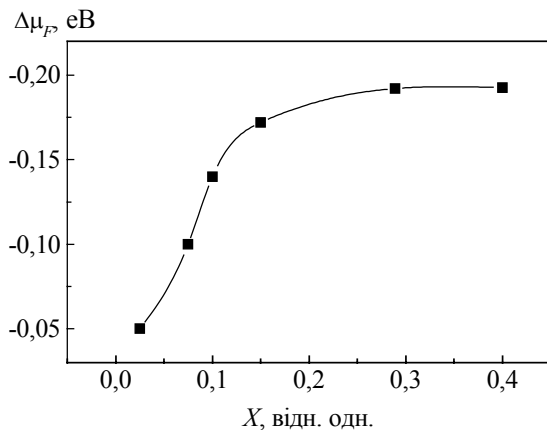


Рис.7. Зміна положення рівня Фермі від "гостьового" навантаження літія в Li_xInSe .

практичною відсутністю експериментальних даних, але з їх необхідністю для вивчення електронних процесів у таких сполуках. Тому були проведені вимірювання вольт-фарадних характеристик за електрохімічною методикою [6] і за перетином графіків Мотта-Шоткі визначено положення рівня Фермі як функції ступеня інтеркаляції. Залежність $\mu_F=f(x)$ для Li_xInSe показана на рис.7, а для $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ наведена в [7]. Видно, що для Li_xInSe з підвищенням x $\mu_F(x)$ зсувається до середини забороненої зони і при $x>0,2$ значення $\mu_F(x)$ суттєво не змінюється. Тоді, виходячи з вищесказаного, енергію відштовхування впровадженого літію для Li_xInSe можна оцінити із співвідношення:

$$Au = \delta\mu/dx - \delta\mu_F/dx. \quad (4)$$

Враховуючи, що для InSe $A=6$, в середньому матимемо $u=10,9 \cdot 10^4$ Дж/моль при $x \geq 0,2$. Відповідне значення для Bi_2Te_3 дорівнює 55 кДж/моль при $x < 0,4$ [2]. Систематичне вивчення зміни кінетичних параметрів інтеркаляції InSe і Bi_2Te_3 літієм, показали найбільш сприятливі кінетичні умови для проведення інтеркаляції при $x=0,1$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бахматюк Б.П., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрченко С.П., Каминский В.М. Изучение интеркаляции слоистых полупроводников типа A^3B^6 методом хронопотенциометрии // Электрохимия. - 1984. - **20**, № 10. - С.1367-1369.
2. Козьмик И.Д., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Бахматюк Б.П., Гаврилюк С.В., Товарицкий М.В. Физико-химические свойства Bi_2Te_3 , интеркалированного литием // Журнал физической химии. - 1990. - **20**. - №3 - С.840-844.
3. Naraayanan S.R., Shen D.H., Surampadi S., Affid A.I. and Halpert G. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide Rechargeable cells // J.Electrochem.Soc. - 1993 - **140**, No7. - P.1813-1842.
4. Keiichi Kanehori, Fumiyahi Kirino, Tetenichi Kudo and Kazuki Miyouchi. Chemical diffusion coefficient of lithium in titanium disulfide single crystals // J.Electrochem.Soc. - 1991. - **138**, No8. - P.2216 -2219.
5. Nagelberg A.S., Worrell W.L. Alkali-metal-intercalated metal disulfides: A Thermodynamic model // J.of Solid State Chemistry. - 1981 - **38**. - P.321-334.
6. Levi-Clement C., Nagarard N., Gorochov O., Chevy A. Capacitance-voltage properties of TiO_2 films // J.of Electro chem. Sos. - 1984 - **131**, No4. - P.790 -797.
7. Григорчак И.И., Лукьянец Б.А., Ковалюк З.Д., Бахматюк Б.П., Бойчук В.В. Влияние интеркалирования литием на положение уровня Ферми и концентрацию свободных носителей заряда в теллуриде висмута // ФТТ - 1989 - **23**, №11. - С.2083-2085.