

ДОСЛІДЖЕННЯ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ МАГНІЄМ ТА ЦИНКОМ СЕЛЕНІДІВ ІНДІЮ, ГАЛІЮ, ВІСМУТУ

Отримані шляхом інтеркалювання з парової фази сполуки впровадження $Mg_xBi_2Se_3$, Mg_xInSe , Mg_xGaSe та Zn_xGaSe . Виміряні температурні залежності ($-40^\circ C \div +60^\circ C$) електропровідності σ на постійному струмі, діелектричної проникності ϵ і тангенса куту втрат $tg\delta$ на частоті 1 МГц. Встановлена залежність між параметрами режиму інтеркалювання та властивостями інтеркалатів.

Insertion compounds $Mg_xBi_2Se_3$, Mg_xInSe , Mg_xGaSe and Zn_xGaSe are obtained by intercalation method from a vapor phase. Temperature dependence ($-40^\circ C \div +60^\circ C$) of electroconductivity σ was measured on a direct current. The dielectric permeability ϵ and a tangent of losses angle $tg\delta$ was measured at frequency 1 MHz. The dependence between parameters of intercalation procedure and properties intercalated is established.

Пошук узагальнених закономірностей процесів інтеркалювання ставить на порядок денний задачу з'ясування можливості кореляції між електронною конфігурацією "гостьових" компонентів і різних способів впровадження з особливостями протікання процесів та властивостями отримуваних інтеркалатів. Процес впровадження s^1 -елементів (Na) із парової фази був досліджений в роботах [1], ми ж зосередимо свою увагу на елементах з s^2 -конфігурацією валентних орбіталей, інтеркаляцію якими шаруватих напівпровідникових сполук Bi_2Se_3 , $InSe$ та $GaSe$ проводили у вакуумованих до 10^{-6} мм.рт.ст. пірексових ампулах при температурах інтеркалянта і матриці, відповідно, 540 та $570^\circ C$. Вплив інтеркалювання визначався порівнянням відповідних параметрів інтеркалатів зі зразками, витриманими у атмосфері без інтеркалянта тих самих умов. Вміст впровадженого "гостьового" компонента визначався методом електрхімічного титрування та хімічним аналізом.

Як встановлено, вибраний температурний ре-

жим – досить "жорсткий" параметр процесу інтеркалювання магнієм: вже після 33-годинної витримки зразки $InSe$ почали перетворюватися в порошок, а поверхня ампули потемніла. Аналогічне явище з плином часу експонування спостерігалось і для Bi_2Se_3 та $GaSe$ (таблиця 1). Зменшення температури експонування $InSe$ майже вдвоє (до $278^\circ C$) при одночасному збільшенні тривалості процесу в 9 разів не супроводжується описаними ефектами.

Збільшення кількості впровадженого магнію в моноселенідах індію та галію супроводжується зсувом рівноважних електродних потенціалів у від'ємну область. Для $InSe$ зміна вільної енергії Гіббса ΔG реакції інтеркалювання суттєва уже після 33 год. експонування при температурі $570^\circ C$. При цьому, рівноважний електродний потенціал відносно магнію в 3,5 рази менший, ніж отриманий після експонування при $278^\circ C$ ($\Delta t=33$ год), та майже в 10 разів вищий, ніж при 161-годинному режимі.

Таблиця 1. Характеристики процесів впровадження Mg при температурі $570^\circ C$.

Тривалість експозиції, год.	$InSe<Mg>$	$Bi_2Se_3<Mg>$	$GaSe<Mg>$
33	Зразки почали розсипатися в порошок	Змін не виявлено	Змін не виявлено
161	–	Незначне "осипання" зразків. Ампула потемніла	Змін не виявлено
242	–	–	Зразки повністю сублімували на поверхню ампули

Таблиця 2. Зміна відстані між шарами в залежності від кількості Mg в сполуці Mg_xInSe .

x	0	1	2	3
Параметр ґратки ΔC (Å)	0	-0,002	0,005	0,0015

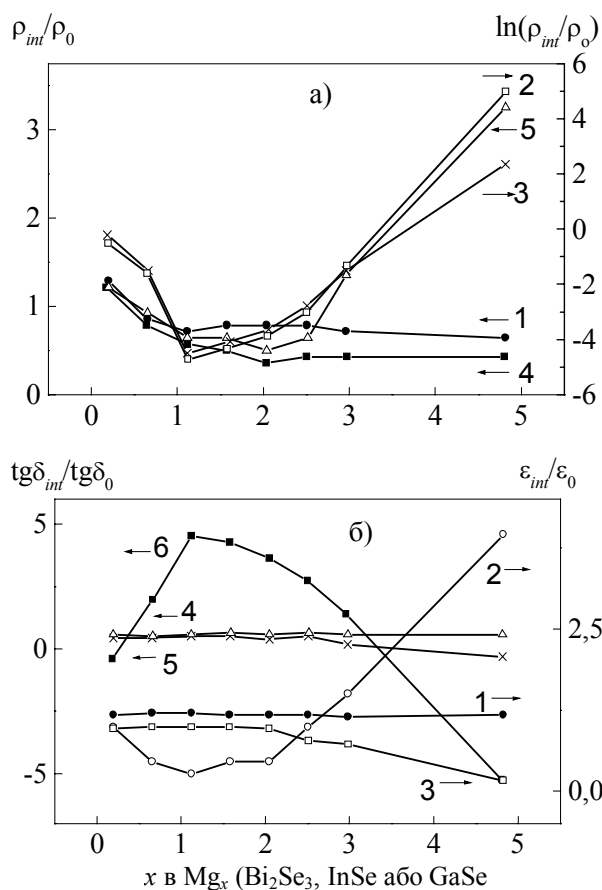


Рис.1. Зміна питомого опору перпендикулярно до шарів при $t=-40^\circ C$ (криві 1а, 2а, 4а) та $t=+60^\circ C$ (3а, 5а): $Mg_xBi_2Se_3$ (1а), Mg_xInSe (2а, 3а), Mg_xGaSe (4а, 5а); діелектричної проникності: $Mg_xBi_2Se_3$ (1б), Mg_xInSe (2б), Mg_xGaSe (3б) і тангенса кута втрат: $Mg_xBi_2Se_3$ (4б), Mg_xInSe (5б), Mg_xGaSe (6б).

Рентгеноструктурний аналіз виявив досить рідкісний випадок в інтеркаляційному матеріалознавстві – зменшення відстані між шарами в Mg_xInSe при $x \approx 1$ (таблиця 2), яке раніше спостерігалось в сполуках інтеркалювання Li_xCoO_2 [2], Ag_xTiTe_2 [3].

Про те, що властивості інтеркальованої системи з магнієм як "гостьові" компоненти в основному визначає природа первинної матриці, досить переконливо свідчать результати, наведені на рис.1. Щоб виключити об'ємно-зарядову складову поляризованості, виміри діелектричної проникності і тангенса кута втрат проводилися при тем-

пературі $-40^\circ C$ на частоті 1 МГц. Видно, що селенід вісмуту незначно змінює як опір впоперек шарів, так і діелектричну проникність. Для $GaSe$ відносна зміна опору перпендикулярно до шарів не перевищує 4, хоча поведінка $\rho_{\perp}(x)$ стає немонотонною, а помітне зменшення ϵ' спостерігається тільки при високих x .

Найістотніше модифікується інтеркалюванням $InSe$ – всі досліджувані параметри, як функції "гостьового" навантаження, набувають різко немонотонного характеру зі зміною знака їх похідних в точці, що збігається з концентраційним зменшенням параметра C .

Характер температурної залежності $\rho(T)$ для 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 $\rho(T)$, але при $x=5$ переводить його в металічний в тій же області температур, що і для селеніду індію.

Величина іонізаційного потенціалу "гостьових" компонентів відіграє важливу роль в технології інтеркалатів. З метою в'яснення такого впливу на напівпровідники групи $A^{III}B^{VI}$ був вибраний цинк, який, як і магній, є елементом II-ї групи, проте з вищим значенням іонізаційного потенціалу. Встановлено, що при температурі $-40^\circ C$ питомий опір вздовж осі C збільшується майже в 40 разів. З підвищенням температури ρ_{int}/ρ_0 зростає до 500, як це показано на рис.2. Видно що, на відміну від Mg, цинк викликає зростання опору при тих же режимах інтеркалювання, тобто в даному разі спостережувані явища мають більш складну природу, ніж у дихальогенідах перехідних металів з органічними молекулами [4].

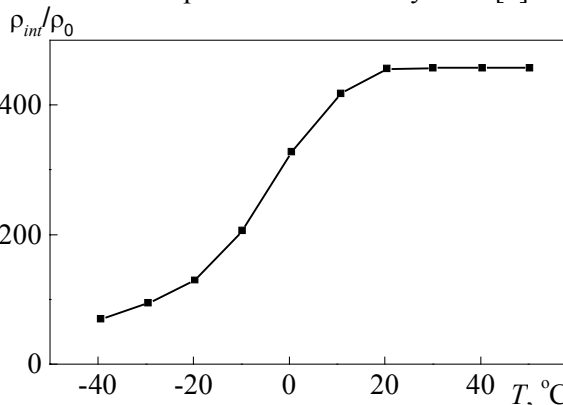


Рис.2. ρ_{int}/ρ_0 як функція температури $GaSe$ інтеркальованого цинком при температурі $538^\circ C$ протягом 33 годин.

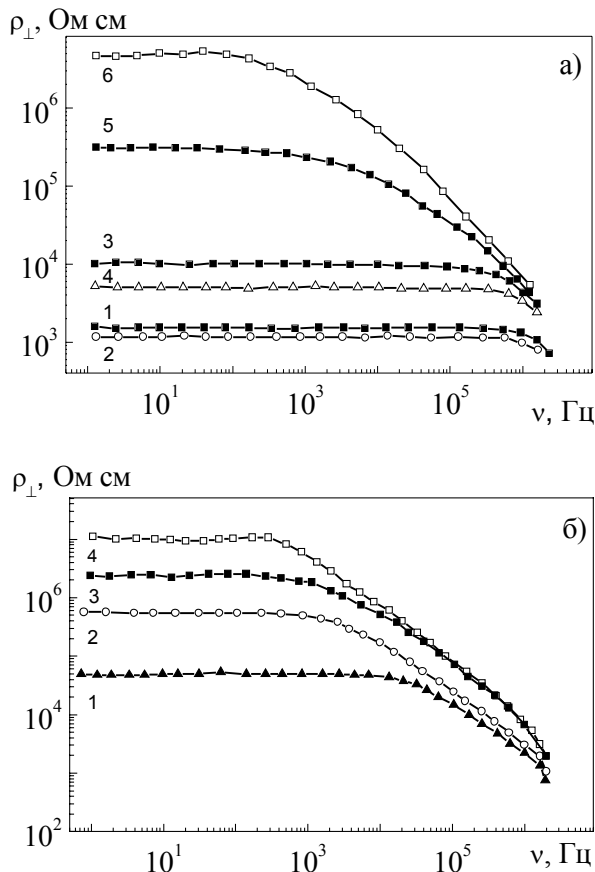


Рис.3 Частотна залежність питомого опору перпендикулярно до шарів після інтеркалювання InSe 33 год (1а, 2а); 161 год (3а, 4а); 278 год (5а, 6а) і GaSe: 33 год (1б, 2б); 161 год (3б, 4б) при температурі -40°C (2б, 4б, 6б) і $+60^{\circ}\text{C}$ (1б, 3б, 5б).

Для з'ясування можливого механізму переносу заряду в отриманих інтеркалатних сполученнях були проведені частотні вимірювання комплексного імпедансу в температурному діапазоні від -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Вимірювання проводилися амплітудно-частотним аналізатором "Shlumberger SI 1255" в області від 10^0 до 10^6 Гц. На рис.3 зображені частотні залежності питомого опору ρ_{\perp} в напрямку, перпендикулярному до площини шарів. Наведені криви мають дві особливості: імпеданс спочатку не залежить від частоти, а починаючи з деякої частоти $\nu = \nu_{\text{Гр}}$, зменшується пропорційно $\nu^{-0,8}$. Згідно з [5], така поведінка характерна для стрибкової провідності носіїв, локалізованих поблизу рівня Фермі.

На користь такого механізму вказує також наявність ділянок електропровідності, які не залежать від температури на частотах $\nu > \nu_{\text{Гр}}$ [6].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковалюк З. Д., Лукьянюк В. К. Физико-химические свойства селенидов индия и галлия, интеркалированных натрием // Неорган. материалы. - 1987. - **25**, №10. - С.1626-1631.
2. Honders A., Kinderen J.M., Heeren A.H. and others The thermodynamic and thermoelectric properties of Li_xTiS_2 and Li_xCoO_2 // - Solid State Ionics. - 1984. - **14**, No.3. - P.205-216.
3. Титов А.Н., Долгошеин А.В., Бдикин И.К, Титова С.Г. Определение величины поляронного сдвига интеркалированных соединений на основе диселенида титана // ФТТ. - 2000. - **42**, №9. - С.1567-1569.
4. Friend R.H., Yoffe A.D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // Adv. Phys. - 1987. - **1**. - P.1-94.
5. Pollak M., Geballe T.H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon // Phys. Rev. - 1961. - **6**. - P.1743-1753.
6. Зеегер К. Физика полупроводников / Под ред. Пожель Ю.К. - М.: Мир, 1977.