

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ЛІТІЮ З *n*-InSe: СПЕКТРИ ІМПЕДАНСУ ТА РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ

С. В. Гаврилюк, З. Д. Ковалюк\*, І. В. Мінтянський\*, П. І. Савицький\*

*Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
Чернівці, Україна,*

*\* Інститут проблем матеріалознавства НАН України,  
Чернівці, Україна,*

Надійшла до редакції 26. 06. 2014

Методами імпедансної спектроскопії та рентгенівської дифракції досліджено систему Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/InSe. Для різних стадій розряду представлені результати вимірювання кривих Найквіста та дифракційних спектрів. Проведено моделювання імпедансних спектрів на основі різних еквівалентних схем та оцінена їх прийнятність. Визначені параметри окремих елементів схем, знайдені коефіцієнти, які характеризують електродні реакції та інтерфейси. Отримані результати добре узгоджуються з інтеркаляційно-диспропорційним механізмом взаємодії літію з InSe.

**Ключові слова:** селенід індію, імпеданс, рентгенівська дифракція, розряд, інтеркаляція, коефіцієнт дифузії.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИТИЯ С *n*-InSe: СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

С. В. Гаврилюк, З. Д. Ковалюк, И. В. Минтянский, П. И. Савицкий

Методами импедансной спектроскопии и рентгеновской дифракции исследовано систему Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/InSe. Для разных стадий разряда представлены результаты измерения кривых Найквиста и дифракционных спектров. Проведено моделирование импедансных спектров на основе различных эквивалентных схем и оценена их приемлемость. Определены параметры отдельных элементов схем, найдены коэффициенты, характеризующие электродные реакции и интерфейсы. Полученные результаты хорошо согласуются с интеркаляционно-диспропорциональным механизмом взаимодействия лития с InSe.

**Ключевые слова:** селенид индия, импеданс, рентгеновская дифракция, разряд, интеркаляция, коэффициент диффузии.

## INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF LITHIUM WITH *n*-InSe: SPECTRA OF INPEDANCE AND X-RAY DIFFRACTION

S. V. Gavrylyuk, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskii, P. I. Savitskii

The system Li/1M LiBF<sub>4</sub> in γ-butyrolactone/InSe is investigated by using the impedance spectroscopy and X-ray diffraction methods. For different stages of discharge the measurements of the Nyquist plots and diffraction spectra are represented. A modeling of the impedance spectra was carried out on the basis of different equivalent circuits and their acceptance is estimated. We have determined the parameters of the circuits' elements and found the coefficients describing the electrode reactions and interfaces. The obtained results are in good agreement to the intercalation-disproportion mechanism of lithium - InSe interaction.

**Keywords:** indium selenide, impedance, X-ray diffraction, discharge, intercalation, diffusion coefficient.

### ВСТУП

Моноселенід індію є широкозонним напівпровідником з концентрацією вільних електронів  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup> та їх рухливістю  $\sim 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с при 300 К. З такими електричними параметрами та значною анізотропією

хімічного зв'язку (сильний іонно-ковалентний — всередині шару з моноатомних площин Se-In-In-Se та слабкий ван-дер-ваальсовий — між шарами) він є добрим об'єктом для дозованого впровадження домішок — інтеркалювання, що є перспективним

напрямок формування нових композиційних матеріалів. Принципова можливість інтеркалювання шаруватих монокристалів InSe та GaSe була доведена в роботі [1]. На даний час досліджено широкий спектр інтеркалянтів, що включає, зокрема, іони ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{Cl}^-$ ), атоми (Te, Pb, S, Cd та Zn) та молекули (антрацен, дибензил, піперідін, анілін, нафталін, нітрити натрію та калію).

Найбільш детально вивчено літєві інтеркаляти InSe [1—13], отримані різними технологічними методами: електрохімічним впровадженням під впливом тягнучого електричного поля, прямою реакцією з *n*-бутиллітєм та витримкою в парі металу. Для  $\text{Li}_x\text{InSe}$  вивчено електричні властивості та їх анізотропія [1, 2], зміну параметрів ґратки та рівноважні електродні потенціали [3—5], спектри пропускання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла [6, 7]. Реакція літєю з InSe вивчали також фотоелектрохімічною технікою [8], методами електронної мікроскопії [9] та термостимульованого розряду [10].

Однак детальні імпедансно-спектроскопічні дослідження електронних та іонних процесів в сполуках впровадження  $\text{Li}_x\text{InSe}$  не проводилися. Суть таких експериментів полягає в тому, що стан системи збурюється слабким синусоїдальним сигналом та вимірюється викликаний ним сигнал відгуку на виході. Охоплюючи широку область частот, такі виміри дозволяють отримати інформацію про кінетику реакції впровадження літєю, що визначається процесами перенесення заряду та дифузії в шаруватій кристалічній ґратці. В даній роботі на різних стадіях розряду електрохімічної комірки Li/LiBF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -бутиролактоні/InSe аналізуються імпедансні спектри катодів, що доповнені вимірами рентгенівської дифракції.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Монокристали нелегованого *n*-InSe вирошували методом Бріджмена із нестехіометричного розплаву  $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$ . Отримані зливки мали чітко виражену шарувату структуру і легко розщеплювалися на окремі плоскопаралельні пластинки.

Католи формували по порошковій технології на основі дрібнодисперсного ( $d \leq 40$  мкм) порошку моноселеніду індію. Електродна суміш включала також в'язучу речовину, електропровідну добавку та поротворювач. З неї холодним пресуванням виготовляли ламіновані нікелевою сіткою дискові таблетки-електроди. Їх об'ємна пористість після термообробки складала  $\sim 20$  %. Як електроліт використовувався 1 М розчин тетрафторборату літєю  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні (БЛ), а як сепаратор — нетканий поліпропілен.

Маса літєвого диска-анода була в значному надлишку, тому розрядні ємнісні характеристики обмежувалися параметрами шаруватої речовини. Розряд системи Li/LiBF<sub>4</sub> +  $\gamma$ -БЛ/InSe проводився при низькій густині струму (20 мкА/см<sup>2</sup>). Перед вимірами система врівноважувалася в режимі розімкненого кола на протязі 50 годин. Значення  $x$  для  $\text{Li}_x\text{InSe}$  розраховувалося по величині перенесеного заряду.

Для дослідження структурних змін кристалічної ґратки InSe при розряді проводилося вимірювання дифракції рентгенівських променів ( $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання) для електрохімічної комірки з берилієвим вікном. Остання дозволяла отримувати дифрактограми на різній стадії розряду без зняття зразка із дифрактометра. Реєстрація дифрактограм проводилася на певних стадіях розряду при рівноважних значеннях електродного потенціалу.

Спектри електрохімічного імпедансу вимірювали при кімнатній температурі у діапазоні частот  $10^{-2}$ — $10^5$  Гц на імпеданс-спектрометрі «Solartron 1255», суміщеному з електрохімічним інтерфейсом «Solartron 1286». Значення амплітуди прикладеної змінної синусоїдальної напруги складало 5 мВ. Імпедансні дані моделювалися методом найменших квадратів на основі комплексної нелінійної програми ZsimpWin.

## РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ

На рис. 1 представлена  $U$ - $x$  залежність для системи Li/LiBF<sub>4</sub> +  $\gamma$ -БЛ/ $\text{Li}_x\text{InSe}$  при кімнатній температурі з активною навантажкою і після 50-годинної витримки без неї.

Вихідна електрорушійна сила (ЕРС) різко зменшується на початковій стадії розряду і, зокрема, при  $x = 0,09$  становить 1,89 В. При подальшому розряді при  $x > 0,8$  криві розряду виходять на квазігоризонтальну ділянку, а різке пониження ЕРС має місце при  $x > 2$ .

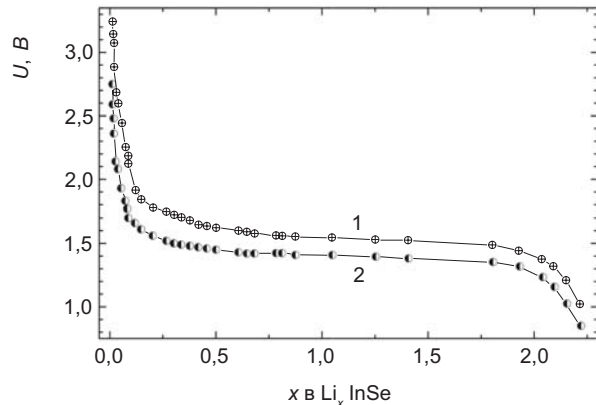


Рис. 1. Рівноважний електродний потенціал (1) та розрядна крива для системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-БЛ}/\text{Li}_x\text{InSe}$  при  $j = 20 \text{ мкА/см}^2$  (2)

На рис. 2 представлено рентгенівські дифрактограми, отримані під час розряду комірки.

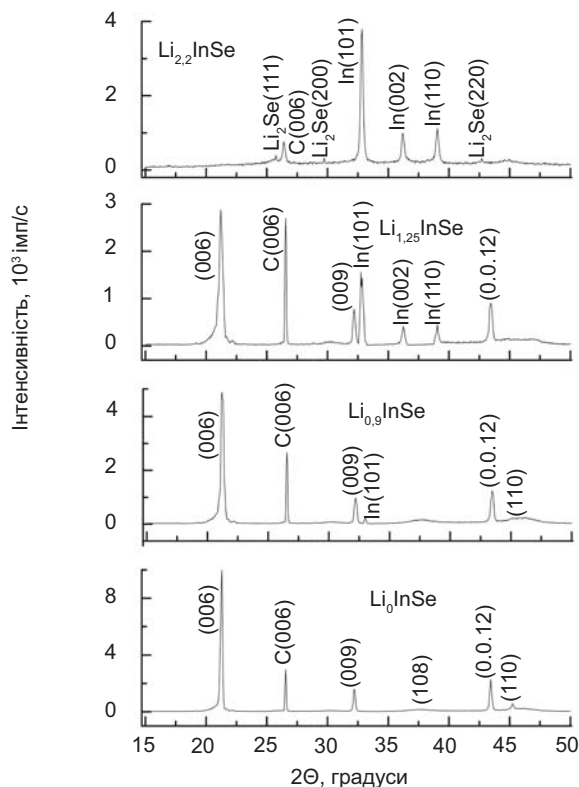


Рис. 2. X-променеві дифрактограми, отримані для системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-БЛ}/\text{Li}_x\text{InSe}$  на різних стадіях розряду. Відбивання від  $\text{InSe}$  позначені індексами Міллера, а від утворених фаз — символом фази та індексами Міллера

Дифракційний профіль вихідного катода містить інтенсивні гострі піки від  $\gamma\text{-3R}$  політипу  $\text{InSe}$  з параметрами кристалічної ґратки  $a = 4,003 \pm 0,010$  та  $c = 24,9553 \pm 0,0006 \text{ \AA}$  (в гексагональних осях). Зауважимо, що технологія формування позитивного електрода визначає переважну орієнтацію шаруватих кристалітів: площини їх сколу в основному займають положення, перпендикулярні до напрямку дії тиску. Із-за цього збільшується інтенсивність піків  $(00l)$  у порівнянні з піками  $(hk0)$ , зокрема, відбивання  $(006)$  майже в 50 разів інтенсивніше, ніж пік  $(101)$ , хоча дані таблиць JSPDS свідчать про їх протилежне співвідношення.

Напочатковій стадії розряду при зростанні  $x$  інтенсивність дифракційних відбивань від кристалічної ґратки  $\text{InSe}$  зменшується. Далі з'являється новий пік слабкої інтенсивності при куті  $2\Theta = 32,93^\circ$ . Його інтенсивність зростає і при досягненні  $x = 0,9$  з'являються й інші відбивання. Інтенсивність нових піків збільшується протягом подальшого розряду аж до значень  $x$ , близьких до кінця розрядного плато.

Експериментальні криві Найквіста, виміряні при різних  $x$ , представлені на рис. 3.

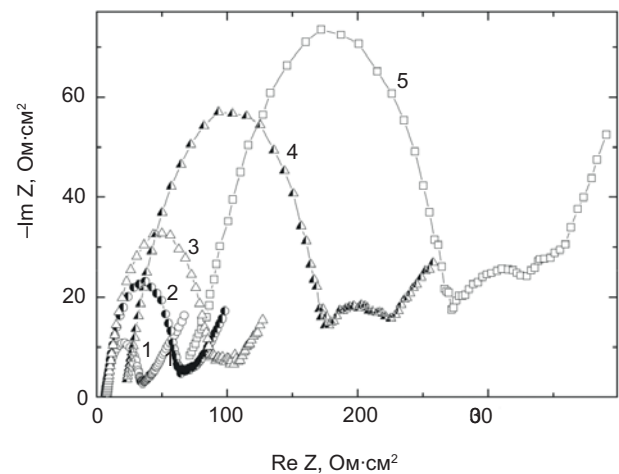


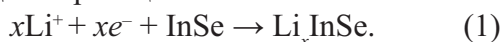
Рис. 3. Діаграми Найквіста для системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-БЛ}/\text{Li}_x\text{InSe}$  при  $x = 0,2$  (1),  $0,6$  (2),  $1,0$  (3),  $1,4$  (4) та  $2,0$  (5)

Всі імпедансні графіки в комплексній площині у високо- та середньочастотній областях містять одне або два деформовані напівкола, які визначають інтерфейсні опори. При цьому друге напівколо починає проявлятися в діаграмах Найквіста тільки при  $x > 1$ . З ростом глибини розряду зростає

повний імпеданс системи, який включає омичний опір, інтерфейсні опори та імпеданс Варбурга. Імпедансний відгук при низьких частотах містить лінійну ділянку з нахилом, близьким до одиниці.

## АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ

*Крива розряду та дифрактограми.* Розрядна крива для системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-БЛ}/\text{Li}_x\text{InSe}$  (рис. 1) дозволяє припустити, що в області  $x < 0,8$  утворюються фази впровадження  $\text{Li}_x\text{InSe}$ , тобто має місце інтеркаляційне входження іонів літію у міжшарові ван-дер-ваальсові простори моноселеніду індію та справедлива реакція



При цьому реакція інтеркаляції є оборотною та характеризується збереженням шаруватої кристалічної структури  $\text{InSe}$ . Незмінність напруги при подальшому розряді означає співіснування фаз та відповідає рівнянню



тобто тепер відбувається декомпозиція  $\text{InSe}$  з утворенням металічного індію та селеніду літію.

Двостадійність взаємодії  $\text{Li}$  з  $\text{InSe}$  підтверджується й отриманими дифрактограмами. На початковій стадії розряду параметр кристалічної ґратки  $a$  залишається незмінним, а параметр  $c$  зростає на декілька відсотків, що можна розглядати як наслідок інтеркаляції. Зі збільшенням глибини розряду спостерігалось розширення дифракційних піків та утворення нових фаз, які відповідають рівнянню (2). Проведений фазовий аналіз катодного матеріалу після розряду дозволив ідентифікувати нові піки як відбивання від кристалічних ґраток індію (просторова група  $14/m\bar{m}m$ , параметри елементарної комірки  $a = 3,258 \pm 0,001$  та  $c = 4,951 \pm 0,001$  Å) та  $\text{Li}_2\text{Se}$  (просторова група  $Fm\bar{3}m$ , параметр елементарної комірки  $a = 6,001 \pm 0,004$  Å (кубічна сингонія)).

Різке падіння напруги при  $x > 2$  означає, що реакція (2) завершилася і, як вказують дані рис. 2, зростання інтенсивності від піків  $\text{In}$  та  $\text{Li}_2\text{Se}$  припинилося. При цьому рентгенівські дифрактограми вже не містять відбивання від структури  $\text{InSe}$ . Отримані результати добре

узгоджуються з [5], де досліджувалися дифрактограми й при більш глибокому розряді (аж до  $x = 3,5$ ) і було виявлено ще одне плато при 0,5 В, яке відповідає взаємодії  $\text{Li}$  із  $\text{In}$ , який утворився в результаті реакції (2).

*Імпеданс.* Для підгонки імпедансних спектрів використано три еквівалентні схеми, які відрізняються кількістю структурних  $RQ$ -кіл Войта (рис. 4).

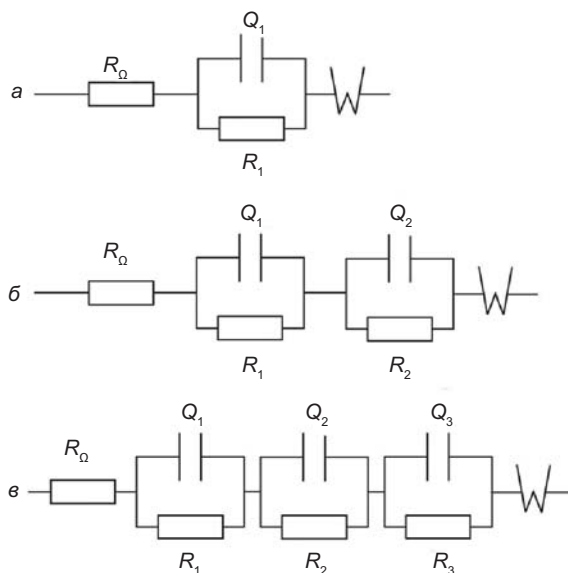


Рис. 4. Еквівалентні схеми, які використані для моделювання імпедансних спектрів системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-БЛ}/\text{Li}_x\text{InSe}$

На них через  $R_0$  позначено омичний опір досліджуваної системи, який включає опори електроліту, позитивного та негативного електродів, контактів тощо. Замість ємності в еквівалентні кола включено елемент постійної фази  $Q$ , що дозволило описати деформовану природу напівкіл. Загальний вираз для адмітансного відгуку  $Q$  має вигляд [14, 15]:

$$Y_Q = Y_0 \omega^n [\cos(n\pi/2) + j\sin(n\pi/2)], \quad (3)$$

де  $Y_0$  та  $n$  — параметри підгонки,  $\omega = 2\pi f$  — кутова частота змінного зміщення, а  $j = (-1)^{1/2}$ . В залежності від величини  $n$ , параметр  $Q$  відтворює різний відгук: коли  $n = 1$ , рівняння 3 ідентичне такому для ємності, при  $n = 0$  воно відображає опір з величиною  $R = Y_0^{-1}$ , а для  $n = 0,5$  — імпеданс Варбурга.

Для відтворення низькочастотної частини спектрів в схемі введено імпедансний елемент  $W$  для дифузійного транспорту іонів літію:

$$W = \frac{1}{Y_0(\sqrt{j\omega})} \quad (4)$$

При цьому саме послідовне приєднання  $W$  до схеми забезпечило найкращу точність теоретичного моделювання. У комплексній площині вираз для імпедансу Варбурга має вигляд:

$$Z_W = \sigma(1-j)\omega^{-1/2}, \quad (5)$$

де  $\sigma$  — коефіцієнт Варбурга. Загальне рівняння для визначення коефіцієнтів дифузії при умовах наших експериментів зводиться до простої форми [16]:

$$\sigma = RT/(n^2F^2A^2l^2D^{1/2}C), \quad (6)$$

де  $R$  — універсальна газова стала,  $T$  — абсолютна температура,  $n$  — число перенесених електронів,  $F$  — стала Фарадея,  $A$  — площа електрода та  $C$  — концентрація іонів літію. Величина  $C$  (моль/см<sup>3</sup>) розраховувалася з молярного об'єму селеніду індію та кількості літію.

На рис. 5 та 6 приведені експериментальні та теоретичні спектри системи Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/InSe, отримані на початковій та кінцевій стадіях розряду. При цьому більш прості моделі (пунктирні лінії) відтворюють експеримент не повністю, а більш складні (суцільні лінії) — відповідають експериментальним даним дуже добре, відтворюючи навіть в деталях не тільки приведені діаграми Найквіста, але й Бодє- та адмітанс-графіки. Підгоночні величини параметрів для елементів еквівалентних кіл при різних  $x$  представлені в таблиці 1.

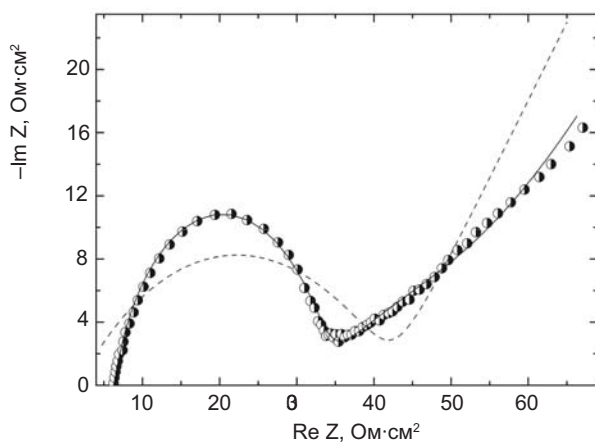


Рис. 5. Графіки Найквіста для системи Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/Li<sub>0.2</sub>InSe. Символи — експериментальний спектр, лінії — спектри, розраховані на основі моделей з рис. 4: *a* — пунктирна, *б* — суцільна лінії

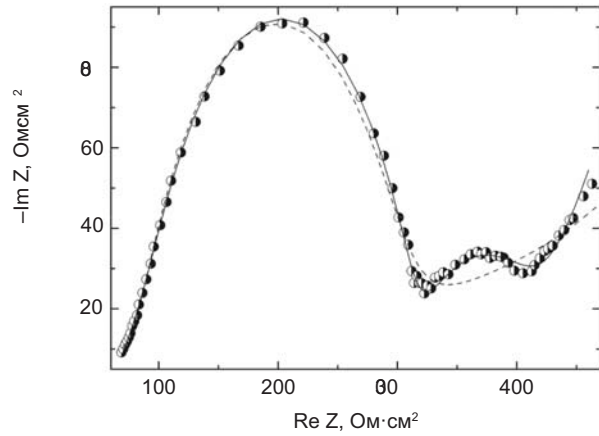


Рис. 6. Графіки Найквіста для системи Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/Li<sub>1.8</sub>InSe. Символи — експериментальний спектр, лінії — спектри, розраховані на основі моделей з рис. 4: *б* — пунктирна, *в* — суцільна лінії

Як слідує з отриманих результатів, модель з одним деформованим напівколом незадовільно відтворює експериментальні дані навіть при  $x = 0,2$ . Тому для адекватного представлення імпедансних спектрів при малих  $x$  необхідно враховувати друге напівколо (рис. 4). Але при  $x > 1$  навіть така модель є неточною і середньочастотне півколо на кривих Найквіста не відтворюється. Це означає, що при такій концентрації літію виникає новий інтерфейс і необхідно додати третю паралельну  $RQ$ -комбінацію.

Аналіз величини омичного опору показав, що  $R_\Omega$  майже не змінюється на початковій стадії впровадження літію та різко зростає при  $x > 1$  (рис. 7).

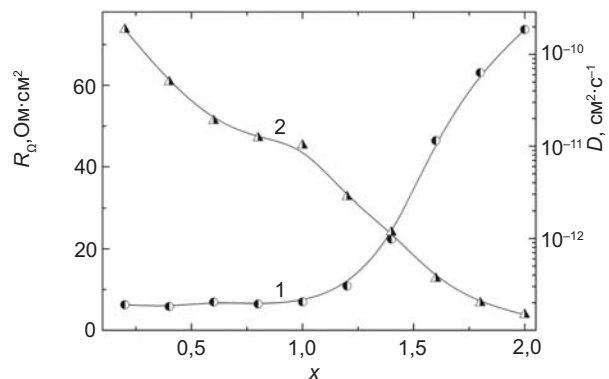


Рис. 7. Залежність від  $x$  омичного опору (1) та коефіцієнта дифузії (2) для системи Li/LiBF<sub>4</sub> + γ-БЛ/Li<sub>x</sub>InSe

Для пояснення такої зміни врахуємо, що заповнення всіх міжшарових октаедричних та тетраедричних вузлів шаруватої

Параметри елементів для схем, представлених на рис. 4.

$x$	$R_{\Omega}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_3$		$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>	$W$ , с <sup>1/2</sup> . Ом <sup>-1</sup> . см <sup>-2</sup>
		$Y_0^1$ , с <sup>n</sup> . Ом <sup>-1</sup> . см <sup>-2</sup>	$n_1$		$Y_0^2$ , с <sup>n</sup> . Ом <sup>-1</sup> . см <sup>-2</sup>	$n_2$		$Y_0^3$ , с <sup>n</sup> . Ом <sup>-1</sup> . см <sup>-2</sup>	$n_3$		
0,2	6,26	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,85	26,2	0,0371	0,38	23,8	–	–	–	0,200
0,4	5,83	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,86	34,9	0,0384	0,31	36,5	–	–	–	0,207
0,6	6,93	$1,27 \cdot 10^{-5}$	0,87	52,1	0,0229	0,36	29,6	–	–	–	0,191
0,8	6,45	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,89	54,3	0,0180	0,30	37,0	–	–	–	0,205
1,0	6,98	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0,89	72,2	0,0126	0,32	44,7	–	–	–	0,233
1,2	10,9	$7,85 \cdot 10^{-6}$	0,86	95,6	0,00630	0,53	37,7	–	–	–	0,147
1,4	22,4	$4,47 \cdot 10^{-6}$	0,94	101	0,00451	0,48	73,7	$2,24 \cdot 10^{-5}$	0,73	39,3	0,111
1,6	46,4	$3,76 \cdot 10^{-6}$	0,91	154	0,00350	0,55	94,4	$4,13 \cdot 10^{-5}$	0,61	41,6	0,0707
1,8	63,1	$3,62 \cdot 10^{-6}$	0,91	190	0,00302	0,59	108	$4,68 \cdot 10^{-5}$	0,57	55,7	0,0586
2,0	73,7	$4,58 \cdot 10^{-6}$	0,88	162	0,00396	0,59	76,1	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,54	39,7	0,0606

матриці відповідає фазі  $Li_{1,5}InSe$ . Тоді залежність  $R_{\Omega}(x)$  теж можна пояснити на основі інтеркаляційно-диспропорційного механізму. На початковій стадії розряду літєві іони впроваджуються між окремі шари InSe, не змінюючи їх структуру. При високих  $x$ , коли вакантні міжвузлів'я практично заповнені, внаслідок хімічної реакції відбувається декомпозиція шаруватого матеріалу, цілісність структури позитивного електрода порушується. Саме послаблення контакту між порошкоподібними частинками і спричиняє різке зростання активного опору.

Залежність коефіцієнтів дифузії літєвих іонів  $D$  в твердотільній матриці електрода, визначена із рівняння 6, також показана на рис. 7. Характерно, що величина  $D$  також різко знижується, коли починає домінувати реакція розкладу моноселеніду індію і його кристалічна структура незворотно змінюється. Але, на відміну від  $R_{\Omega}$ , значення  $D$  істотно зменшуються і на початковій стадії. Це пояснюється пониженням початково високих коефіцієнтів дифузії іонів  $Li^+$  в ван-дер-ваальсових проміжках InSe в ході інтеркаляції.

Комп'ютерне моделювання показало, що при всіх  $x$  для першого  $R_1Q_1$ -кола показник степеня  $n_1$  майже не змінюється і має близькі до одиниці значення ( $n_1 = 0,85$ — $0,94$ ). Як

відмічено в [14, 15], для  $0,8$ — $0,9 < n < 1$  елемент постійної фази моделює імпедансну поведінку розподіленого (спотвореного) ємнісного елемента. Тобто, в нашому випадку структурний елемент  $Q_1$  є майже типовою ємністю. Відмітимо також, що з ростом  $x$  величина множника  $Y_0^1$  в адмітансному відгуку  $Q_1$  незначно знижується, а значення  $R_1$  істотно підвищуються.

Елемент постійної фази відображає структурні властивості електродів [14, 15]. Тому значні об'ємні зміни в електроді внаслідок декомпозиції InSe при інтеркаляції мали б значно змінити величини  $n_1$  та  $Y_0^1$ . Зокрема, коли селенід індію реагує з літєм та розкладається на  $Li_2Se$  та In, поверхнева площа, а отже і ємність (у нашому випадку майже  $Y_0^1$ ) мали б зростати, що не спостерігалось. Тому можна допустити, що перше  $R_1Q_1$ -коло не відноситься до селеніду індію, а пов'язане з імпедансом поверхневої плівки, сформованої на літєвому електроді. Що ж стосується природи другого  $R_2Q_2$ -інтерфейсу, то його можна віднести до імпедансу катодної поверхневої плівки.

Враховуючи двоетапний механізм взаємодії InSe з літєм, природу третьої  $R_3Q_3$ -комбінації можна пов'язати з інтерфейсом між диспропорційованим та інтеркальованим об'ємами катодних часток.

Дійсно, необхідність урахування цього кола виникає тільки при  $x > 1$ , коли реакція розкладу шаруватого кристала починає домінувати та виникає новий інтерфейс між зовнішньою та серцевинною областями InSe. При подальшій взаємодії зона реакції рухається від поверхні в глибину часток і інтерфейсна границя стає менш виразною. Це мало б змінювати характер імпедансного відгуку  $Q_3$  з емнісного на резистивний, що і слідує з табл. 1.

## ВИСНОВКИ

Результати досліджень рентгенівських дифрактограм та імпедансних спектрів системи  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma\text{-BL}/\text{Li}_x\text{InSe}$  на різних стадіях розряду добре пояснюються двоетапним інтеркаляційно-диспропорційним механізмом взаємодії моноселеніду індію з літієм. Моделювання імпедансних даних показало, що крім активного опору та елемента Варбурга оптимальна схема системи включає три паралельні комбінації  $R$  та  $Q$ . Перша з них приписується пасиваційній плівці на літієвому електроді, друга — на катоді, а третя пов'язана з інтерфейсом між зовнішнім шаром та серцевинною частиною катодних часток і стає важливою тільки на пізніших стадіях розряду.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Григорчак І. І., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Неорг. материалы. — 1981. — Т. 17, № 3. — С. 412—415.
2. Julien C., Samaras I. Electrical characterization of lithium intercalated InSe // Mater. Sci. and Engineering B. — 1992. — Vol. 14, No. 3 — P. 408—412.
3. Григорчак І. І., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П. Некоторые физико-химические особенности интеркалирования монокристаллов InSe и GaSe // Физическая электроника. — 1981. — № 22. — С. 101—105.
4. Бахматюк Б. П., Григорчак І. І., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П., Каминский В. М. Изучение интеркаляции слоистых полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  методом хронопотенциометрии // Электрохимия. — 1984. — Т. 20, № 10. — С. 1367—1369.
5. Levy-Clement C., Rioux J., Dahn J. R.,

- McKinnon W. R. In-situ X-ray characterization of the reaction of lithium with InSe // Mater. Res. Bull. — 1984. — Vol. 19, No. 12. — P. 1629—1634.
6. Ковалюк З. Д., Середюк А. И., Товстюк К. Д. Интерференционные свойства интеркалированных слоистых полупроводников // Укр. физ. журнал. — 1982. — Т. 27, № 10. — С. 1516—1518.
7. Julien C., Jouanne M., Burret P. A., Balkanski M. Effects of lithium intercalation on the optical properties of InSe // Mater. Sci. and Engineering B. — 1989. — Vol. 3, No. 1—2. — P. 39—44.
8. Varsano F., Tonti D., Decker F., Cattarin S. Photoelectrochemistry of the insertion compounds  $\text{Na}_x\text{InSe}$  and  $\text{Li}_x\text{InSe}$  // Solid State Ionics. — 1996. — Vol. 92, No. 1. — P. 55—63.
9. Julien C. M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds // Mater. Sci. and Engineering B. — 2003. — Vol. 100, No. 2. — P. 263—270.
10. Григорчак І. І., Ковалюк З. Д., Минтянский И. В. Фотополяризационные процессы в интеркалатах  $\text{Li}_x\text{GaSe}$  и  $\text{Li}_x\text{InSe}$  // Физика твердого тела. — 1989. — Т. 31, № 2. — С. 222—224.
11. Gomes da Costa P., Balkanski M., Wallis R. F. Effect of intercalated lithium on the electronic band structure of indium selenide // Phys. Rev. B. — 1991-II. — Vol. 43, No. 9. — P. 7066—7069.
12. Balkanski M. Layered intercalation compounds // Physica Scripta. — 1991. — Vol. 39, No. 1. — P. 9—20.
13. Balkanski M., Julien C., Jouanne M. Electron and phonon aspects in a lithium intercalated InSe cathode // J. Power Sources. — 1987. — Vol. 20, No. 3—4. — P. 213—219.
14. Barsoukov E., Macdonalds J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 596 p.
15. Стойнов Э. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
16. Piao T., Park S. M., Doh C. H., Moon S. I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc. — 1999. — Vol. 146, No. 8. — P. 2794—2798.

## LITERATURA

1. Grigorichak I. I., Kovalyuk Z. D., Yurcenyuk S. P.

- Poluchenie i svojstva interkalirovannyh sloistyh soedinenij tipa  $A^{III}B^{VI}$  // Neorg. materialy. — 1981. — Vol. 17, No. 3. — P. 412—415.
2. Julien C., Samaras I. Electrical characterization of lithium intercalated InSe // Mater. Sci. and Engineering B. — 1992. — Vol. 14, No. 3 — P. 408—412.
  3. Grigorchak I. I., Kovalyuk Z. D., Yurcenyuk S. P. Nekotorye fiziko-himicheskie osobennosti interkalirovaniya monokristallov InSe i GaSe // Fizicheskaya elektronika. — 1981. — No. 22. — P. 101—105.
  4. Bahmatyuk B. P., Grigorchak I. I., Kovalyuk Z. D., Yurcenyuk S. P., Kaminskij V. M. Izuchenie interkalyacii sloistyh poluprovodnikov tipa  $A^{III}B^{VI}$  metodom hronopotenciometrii // Elektrohimiya. — 1984. — Vol. 20, No. 10. — P. 1367—1369.
  5. Levy-Clement C., Rioux J., Dahn J. R., McKinnon W. R. In-situ X-ray characterization of the reaction of lithium with InSe // Mater. Res. Bull. — 1984. — Vol. 19, No. 12. — P. 1629—1634.
  6. Kovalyuk Z. D., Seredyuk A. I., Tovstyuk K. D. Interferencionnye svojstva interkalirovannyh sloistyh poluprovodnikov // Ukr. fiz. zhurnal. — 1982. — Vol. 27, No. 10. — P. 1516—1518.
  7. Julien C., Jouanne M., Burret P. A., Balkanski M. Effects of lithium intercalation on the optical properties of InSe // Mater. Sci. and Engineering B. — 1989. — Vol. 3, No. 1—2. — P. 39—44.
  8. Varsano F., Tonti D., Decker F., Cattarin S. Photoelectrochemistry of the insertion compounds  $Na_x$ InSe and  $Li_x$ InSe // Solid State Ionics. — 1996. — Vol. 92, No. 1. — P. 55—63.
  9. Julien C. M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds // Mater. Sci. and Engineering B. — 2003. — Vol. 100, No. 2.— P. 263—270.
  10. Grigorchak I. I., Kovalyuk Z. D., Mintyanskiy I. V. Fotopolyarizacionnye processy v interkalatah  $Li_x$ GaSe i  $Li_x$ InSe // Fizika tverdogo tela. — 1989. — Vol. 31, No. 2. — P. 222—224.
  11. Gomes da Costa P., Balkanski M., Wallis R. F. Effect of intercalated lithium on the electronic band structure of indium selenide // Phys. Rev. B. — 1991-II. — Vol. 43, No. 9. — P. 7066—7069.
  12. Balkanski M. Layered intercalation compounds // Physica Scripta. — 1991. — Vol. 39, No. 1. — P. 9—20.
  13. Balkanski M., Julien C., Jouanne M. Electron and phonon aspects in a lithium intercalated InSe cathode // J. Power Sources. — 1987. — Vol. 20, No. 3—4. — P. 213—219.
  14. Barsoukov E., Macdonalds J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 596 p.
  15. Stojnov E. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 336 p.
  16. Piao T., Park S. M., Doh C. H., Moon S. I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc. — 1999. — Vol. 146, No. 8. — P. 2794—2798.