ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_2Se_3

В.Б. БОЛЕДЗЮК, А.В. ЗАСЛОНКІН, З.Д. КОВАЛЮК, М.М. ПИРЛЯ

УДК 537.216, 537.226 ©2011 Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення (5, Вул. І. Вільде, Чернівці 58001; e-mail: chimsp@ukrpost.ua)

У діапазоні 80–400 К досліджено електричні властивості, анізотропію шаруватих кристалів In_2Se_3 , їх літієвих та водневих інтеркалятів. Встановлено, що зі зростанням температури електропровідність та рухливість вздовж шарів зменшуються, а концентрація вільних електронів практично не змінюється. Отримана температурна залежність рухливості електронів пояснена їх взаємодією з гомополярними оптичними фононами. Зміна електропровідності гідрованих кристалів In_2Se_3 залежно від часу відпалу пояснюється утворенням нових рівнів у забороненій зоні та впливом впровадженого водню на величину деформаційного потенціалу кристала. Встановлене зменшення анізотропії для інтеркаляту $Li_{1,5}In_2Se_3$ порівняно із In_2Se_3 в діапазоні температур 250–400 К пояснюється переважаючим зменшенням електропровідності перпендикулярно шарам над незначним зменшенням електропровідності вздовж шарів.

1. Вступ

Серед шаруватих сполук одним із цікавих як в науковому, так і в прикладному плані є напівпровідник In_2Se_3 . Цей кристал та сполуки впровадження на його основі можуть бути використані при виготовленні первинних та вторинних джерел струму з високими питомими характеристиками, чутливих елементів тензодатчиків. Опубліковані результати досліджень фізичних властивостей даних кристалів [1–3] значно відрізняються, що пояснюється як сильною дефектністю структури матеріалу, так і наявністю різних (α , β , γ) кристалічних фаз. Мета даної роботи – вивчення електричних властивостей шаруватих кристалів In_2Se_3 та їх літієвих і водневих інтеркалятів.

2. Методика експерименту

Монокристали In₂Se₃ вирощували методом Бріджмена (Bridgman) зі стехіометричного розплаву при температурному градієнті на фронті кристалізації 15 град/см та швидкості росту 1 мм/год. Отримані матеріали мають яскраво виражену шаруватість структури по всій довжині злитка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони мають структуру α -фази з параметрами ґратки a = 4.031 Å, c = 19.2 Å. Інтеркаляцію шаруватих кристалів In₂Se₃ проведено електрохімічним методом з 1М-розчину LiClO₄ у пропіленкарбонаті. Вплив концентрації впроваджених іонів літію на властивості In₂Se₃ вивчали на одній і тій же групі зразків шляхом доінтеркаляції. Процес інтеркаляції монокристалічних зразків In₂Se₃ було реалізовано за допомогою методу "тягнучого" електричного поля [4] в гальваностатичному режимі. Пропускаючи через електрохімічну комірку електричний струм необхідної величини, було впроваджено іони літію в шаруватий кристал. Концентрацію введеної домішки $x (0,1 \le x \le 1,5; \text{ де } x - \text{кількість впровадже-}$ них іонів літію на одну формульну одиницю матриці) визначали за кількістю електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами у процесі реакції інтеркаляції були густина електричного струму та тривалість процесу. Використання оптимальних технологічних параметрів процесу інтеркаляції (густина струму не більше 10 мкA/см²) дало змогу одержати однорідні за складом інтеркальовані зразки.

Впровадження водню в In₂Se₃ (гідрування) проводили термічно-експозиційним методом, який використовується для інтеркаляції шаруватих напівпровідників металами [5,6]. Для цього вихідні зразки In₂Se₃ розміщували в кварцових ампулах, які вакуумували до залишкового тиску 10^{-3} мм рт. ст. через азотну пастку з метою виключення утворення парів сполук вуглецю. Вакуумовані ампули заповнювали воднем при температурі рідкого азоту, а потім запаювали. Впровадження молекулярного водню проводилось шляхом витримки зразків у водневому середовищі при температурі 600 °C під тиском ~ 0.3 МПа, причому першу групу зразків витримували 24 години, а другу групу – 48 годин. Згідно з законом Сівертса (Siverts) у випадку дифузії двохатомного газу, що розпадається на окремі атоми при входженні у тверде тіло, кількість впровадженого водню пропорційна \sqrt{P} (де Р – парціальний тиск газу в системі) [7]. Наявність в In₂Se₃ слабкого ван-дер-ваальсівського зв'язку між

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4



Рис. 1. Температурна залежність електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp c}$ для шаруватого кристала In₂Se₃ (1) та сполук впровадження Li_{0,1}In₂Se₃ (2), Li_{1,0}In₂Se₃ (3), Li_{1,5}In₂Se₃ (4)

шаровими пакетами та сильного іонно-ковалентного зв'язку всередині шару зумовлює можливість впровадження водню в міжшаровий простір. Співвідношення міжшарової відстані в $\ln_2 Se_3$ (3,55 Å) та газокінетичного діаметра молекули водню (2,89 Å) свідчать на користь такого припущення. При збільшенні часу витримки зразків в атмосфері водню очікується збільшення кількості впровадженого водню та його впорядкування у кристалічній системі зразка. Охолодження ампул із зразками відбувалось в режимі вимкненої пічки протягом доби. Отримано гідровані зразки $\langle H \rangle In_2 Se_3$.

Температурні залежності коефіцієнта Холла $R_{\rm H}$, $(B \parallel \mathbf{c})$, електропровідності вздовж $\sigma_{\perp c}$ та перпендикулярно $\sigma_{\parallel c}$ шарам, холлівської рухливості $\mu_{\perp c}$ вивчали в діапазоні температур 80-400 К. Експерименти виконували при постійному струмі та магнітному полі на зразках у формі паралелепіпеда з розмірами $10 \times 2, 3 \times 0, 6$ мм³. Індієві контакти наносили у класичній конфігурації. Виміри $\sigma_{\parallel c}$ проводили чотиризондовим методом з контактами, розташованими на протилежних сколених поверхнях: два з яких використовувались як струмові, а два інші – як зондові. Дослідження електричних властивостей гідрованих зразків In₂Se₃ проводили на наступний день після закінчення відпалу, оскільки відомі дані [8] про зменшення на 15-20 відсотків впливу впровадженого водню на властивості шаруватих кристалів під час їх зберігання на повітрі протягом 80-100 діб при кімнатній температуpi.

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4



Рис. 2. Температурна залежність рухливості вільних носіїв $\mu_{\perp c}$ для шаруватого кристала In₂Se₃ (1) та сполук впровадження Li_{0,1}In₂Se₃ (2), Li_{1,0}In₂Se₃ (3), Li_{1,5}In₂Se₃ (4)



Рис. 3. Температурна залежність концентрації вільних носіїв n для шаруватого кристала $In_2Se_3(1)$ та сполук впровадження $Li_{0,1}In_2Se_3(2)$, $Li_{1,0}In_2Se_3(3)$, $Li_{1,5}In_2Se_3(4)$

3. Результати та їх обговорення

Дослідження електричних властивостей шаруватого кристала In_2Se_3 та його інтеркалятів проводили в температурному інтервалі 80–400 К. На рис. 1–3 показано температурні залежності електропровідності $\sigma_{\perp c}$ і електронної рухливості $\mu_{\perp c}$ вздовж шарів, а також концентрації вільних електронів *n* для вихідного кристала In_2Se_3 (крива 1) та його літієвих інтеркалятів (криві 2–4) з різною концентрацією впровадженого літію. Експериментальні дані вимірів наведено також в таблиці. Також наведено температурну залежність анізотропії електропровідності вихідних



Рис. 4. Температурна залежність анізотропії електропровідності шаруватого кристала In_2Se_3 (1) та сполуки впровадження $Li_{15}In_2Se_3$ (2)

зразків In₂Se₃ та сполуки впровадження Li_{1,5}In₂Se₃ (рис. 4) Для гідрованих кристалів In₂Se₃ експериментальні залежності $\sigma_{\perp c}(T)$ та n(T) показано на рис. 5, 6.

Як видно з наведених даних, для кристалів $Li_x In_2 Se_3$ (рис. 1) та $H_x In_2 Se_3$ (рис. 5) зі зростанням температури відбувається монотонне зменшення $\sigma_{\perp c}$. Слід звернути увагу на немонотонний характер температурної поведінки $\sigma_{\perp c}$ для інтеркальованих зразків Li_{1.0}In₂Se₃ та Li_{1.5}In₂Se₃ в діапазоні температур 250-400 К. Таким чином, з проведених вимірів випливає, що електропровідність вздовж шарів зменшується при T = 80 K від 63,2 Ом⁻¹·см⁻¹ ("чистий" In_2Se_3) до 14,6 $OM^{-1} \cdot CM^{-1}$ (Li_{1,5}In₂Se₃), а при T = 400 K від 25,3 $OM^{-1} \cdot CM^{-1}$ ("чистий" In₂Se₃) до 9,5 Ом⁻¹·см⁻¹ (Li_{1.5}In₂Se₃). Дещо протилежна картина спостерігається у водневих інтеркалятах (H)In₂Se₃ – електропровідність гідрованих протягом 24 год зразків зростає приблизно в 7 разів порівняно з вихідним In₂Se₃, а надалі зі збільшенням часу витримки вдвічі (і, відповідно, очікуване збільшення кількості впровадженого водню) зменшується в 3 рази.

Як випливає із температурної залежності холлівської рухливості електронів вздовж шарів $\mu_{\perp c}$ (рис. 2), криві 1–4 монотонно спадають в температурному інтервалі 80–400 К без зміни кута нахилу до температурної осі. Аналізуючи отримані дані (див. таблицю), бачимо, що параметр $\mu_{\perp c}$ зменшується при T = 80 К від 1050 см²/(В·с) ("чистий" In₂Se₃) до 413 см²/(В·с) (Li_{1,5}In₂Se₃), а при T = 400 К холлівська рухливість вздовж шарів зменшується від 325



Рис. 5. Температурна залежність електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp c}$ для шаруватого кристала In₂Se₃ (1) та відпалених в атмосфері водню протягом 24 (2) та 48 (3) годин кристалів In₂Se₃

 $cm^2/(B{\cdot}c)$ ("чистий" $In_2Se_3)$ до значення 155 $cm^2/(B{\cdot}c)$ (Li_{1,5}In_2Se_3).

Згідно з температурною залежністю концентрації *n* вільних носіїв для Li_xIn₂Se₃ (рис. 3) та $\langle H \rangle$ In₂Se₃ (рис. 6) можна стверджувати про незначні зміни даного параметра (див. таблицю). Тому температурний хід $\sigma_{\perp c}$ повинен визначатись загалом температурною поведінкою $\mu_{\perp c}$.

Аналізуючи залежність $\sigma_{\perp c}(10^3/T)$ для $\mathrm{In}_2\mathrm{Se}_3$ та його літієвих інтеркалятів (рис. 1), можна відзначити, що зі зростанням температури $\sigma_{\perp c}$ зменшується, що свідчить про частково "металічний" тип провідності даних сполук. Немонотонний характер (часткове збільшення) $\sigma_{\perp c}$ для сполук впровадження Li_{1.0}In₂Se₃ та Li_{1.5}In₂Se₃ в діапазоні температур 250-400 К можливо, як показано в роботах [9,10], пов'язаний з активацією мілкого донорного рівня, що також підтверджується частковим зростанням концентрації вільних носіїв на експериментальній залежності $n(10^3/T)$ (рис. 3, криві 3, 4). Зменшення $\sigma_{\perp c}$ та *n* при фіксованій температурі зі збільшенням концентрації літію (рис. 1, 3) ймовірніше за все пов'язано з тим, що впровадження іонів літію може приводити до утворення дефектів деформації, які, в свою чергу, спричиняють утворення акцепторних рівнів у забороненій зоні кристала In_2Se_3 .

На основі отриманих температурних залежностей було встановлено значення анізотропії електропровідності $N = (\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c})$ для вихідних кристалів In₂Se₃ та їх інтеркалятів Li_{1,5}In₂Se₃, які становили при T = 80 K $N_{\text{In}_2Se_3} = 620$, $N_{\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3} = 525$, а при T = 400 K

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4

Експериментальні значення	електропровідності,	рухливості та	концентрації	вільних	носіїв	заряду	для і	парува-
того кристала In ₂ Se ₃ та спол	іук впровадження L	$i_x In_2 Se_3$, отрим	лані при 80 та	400 K				

Сполука	$\sigma_{\perp c}, \mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$		$\mu_{\perp c},\mathrm{cm}^2/(\mathrm{B}{\cdot}\mathrm{c})$		$n, \text{ cm}^{-1}$		
	80 K	400 K	80 K	400 K	80 K	400 K	
In_2Se_3	63,2	25,3	1050	325	$3, 7 \cdot 10^{-17}$	$4,9 \cdot 10^{-17}$	
$\mathrm{Li}_{0,1}\mathrm{In}_2Se_3$	36,1	17,2	802	264	$2,75 \cdot 10^{-17}$	$3,82 \cdot 10^{-17}$	
$Li_{1,0}In_2Se_3$	16,2	9,8	597	202	$1,66 \cdot 10^{-17}$	$3,10\cdot 10^{-17}$	
$Li_{1,5}In_2Se_3$	$14,\! 6$	9,5	413	155	$1,76\cdot 10^{-17}$	$3,82 \cdot 10^{-17}$	

– $N_{{\rm In_2Se_3}}=5,7$ та $N_{{\rm Li}_x{\rm In_2Se_3}}=35$ відповідно, тобто в діапазоні температур 80-250 К значення анізотропії провідності для In₂Se₃ та Li_{1.5}In₂Se₃ майже збігаються, а надалі при підвищенні температури (в інтервалі 250–400 К) значення N для Li_{1.5}In₂Se₃ перевищує відповідне значення для In_2Se_3 в шість разів (рис. 4). Даний факт можна пояснити, якщо врахувати, що для сполук впровадження Li_{1,5}In₂Se₃ відбувається більш суттєве зменшення електропровідності перпендикулярно шарам $\sigma_{\parallel c}$ (на один порядок) відносно зменшення $\sigma_{\perp c}$ (в 3,5 раза) у порівнянні із вихідними кристалами In₂Se₃. У цьому випадку, можливо, між шарами кристалічної ґратки виникають потенціальні бар'єри, які викликані впровадженням інтеркалянта, а рух електронів вздовж осі с набуває стрибкоподібного характеру.

Щодо електропровідності гідрованих кристалів In_2Se_3 , то спостережуване зростання та подальше зменшення значень електропровідності залежно від часу витримки зразків в атмосфері водню, можна пояснити так. Початкове зростання електропровідності зумовлене збільшенням концентрації вільних носіїв заряду (рис. 6) і може бути пов'язане з тим, що частина впровадженого у кристал водню знаходиться в стані H⁺. Крім того, варто звернути увагу на можливість утворення нових рівнів у забороненій зоні In₂Se₃. Можна припустити, що при малих кількостях впровадженого водню відбувається утворення нових рівнів у забороненій зоні шаруватого кристала, що приводить до збільшення електропровідності. Відомо, що при високих температурах у шаруватих кристалах зменшується міжшарова взаємодія між шарами і збільшується анізотропія їх пружних властивостей [11]. Збільшення тривалості відпалу шаруватих кристалів в атмосфері водню приводить до росту концентрації впровадженого водню у ван-дерваальсівській щілини, що є причиною зростання міжшарового тиску та деформації кристалічної структури внаслідок впровадження [8], що істотно зменшує рухливість носіїв заряду, а також значення $\sigma_{\perp c}$.

Температурні залежності холлівської рухливості вздовж шарів $\mu_{\perp c}$ для In_2Se_3 та його літієвих інтер-



Рис. 6. Температурна залежність концентрації вільних носіїв n для шаруватого кристала In₂Se₃ (1) та відпалених в атмосфері водню протягом 24 (2) та 48 (3) годин кристалів In₂Se₃

калятів (рис. 2) більш інтенсивно залежать від температури, ніж залежність $n(10^3/T)$ (рис. 3), тобто домінуючий внесок у зміну провідності вздовж шарів вносить рухливість електронів як зі зміною температури, так зі зміною концентрації вільних носіїв при фіксованій температурі. Залежність рухливості вздовж шарів $\mu_{\perp c}$ від температури у вимірювальному діапазоні температур визначається здебільше взаємодією носіїв із тепловими коливаннями ґратки (гомополярними оптичними фононами) згідно з емпіричною залежністю $\mu_{\perp c} = AT^p$, де p = -1 ($\hbar \omega = 14.3$ меВ), поляризованими вздовж нормалі до шарів [3, 12]. Високі значення рухливості (див. таблицю), а також відсутність переважаючого розсіювання електронів на іонізованих домішках при низьких температурах свідчать про структурну досконалість досліджуваних кристалів [13]. Слід відзначити, що залежність $\mu_{\perp c} = AT^p$, (p = -1) не виключає існування у кристалі областей просторового заряду [14]. Згідно з проведеними дослідженнями для сполук $\text{Li}_{x} \text{In}_{2} \text{Se}_{3}$ [3, 10] встановлено, що інтеркальовані іони літію розміщуються в октаедричних вузлах ван-дер-ваальсівської щілини, формуючи включення Li₂Se (області просторового заряду). Відомо, що в In₂Se₃ зв'язок між атомами всередині шару має іонно-ковалентний характер, а між шарами діє слабкий зв'язок типу ван-дер-ваальса. Крім того, кожному атому Se відповідає одна октаедрична та дві тетраедричні пустоти [15], тобто існує ймовірність впровадження Li⁺ саме в ці вузли. Якщо припустити можливість утворення включень Li₂Se в наших кристалах, тоді даний фактор може приводити до сильної зміни рухливості (рис. 2) на фіксованій температурі при незначній зміні концентрації (рис. 3), наслідком чого буде помітне зменшення $\sigma_{\perp c}$ (рис. 1).

4. Висновки

Досліджено електричні властивості, анізотропія шаруватих кристалів In_2Se_3 , їх літієвих інтеркалятів $Li_xIn_2Se_3$ ($0,1 \le x \le 1,5$) та відпалених в атмосфері водню кристалів In_2Se_3 . Встановлено, що зі зростанням температури електропровідність і рухливість вздовж шарів зменшуються, а концентрація вільних електронів практично не змінюється. Зменшення параметра анізотропії для інтеркаляту $Li_{1,5}In_2Se_3$ у порівнянні із In_2Se_3 в діапазоні температур 250–400 К пов'язано із переважаючим зменшенням електропровідності перпендикулярно шарам над незначним зменшенням електропровідності вздовж шарів.

Збільшення електропровідності для гідрованих протягом 24 год кристалів In_2Se_3 пояснюється збільшенням концентрації вільних носіїв заряду (частина впровадженого у кристал водню знаходиться в стані H^+) та утворенням нових рівнів у забороненій зоні шаруватого кристала при малих кількостях впровадженого водню. Збільшення тривалості відпалу приводить до зростання міжшарового тиску та деформації кристалічної структури внаслідок впровадження, що істотно зменшує рухливість носіїв заряду, а також значення $\sigma_{\perp c}$.

Таким чином, методом інтеркаляції залежно від природи, кількості впровадженої домішки та способу впровадження, можна керувати певними електричними параметрами шаруватих напівпровідників In₂Se₃. Слід відзначити, що досліджені сполуки є ефективними модельними об'єктами для фундаментальних досліджень та перспективними для можливого використання у ролі елементів енергетичних та тензочутливих приладів.

 G. Micocci, A. Tepore, R. Rella, and P. Siciliano, Phys. Stat. Sol. (a) **126**, 437 (1991).

- C. De Blasi, A.V. Drigo, G. Micocci, and A. Tepore, J. Cryst. Growth 94, 455 (1989).
- C. Julien and M. Balkanski, Mater. Sci. Eng. B 38, 1 (1996).
- З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, Изв. АН СССР. Неорган. матер. 21, 1652 (1985).
- С.С. Ищенко, М.Л. Иванийчук, Д.В. Корбутяк и др., ФТП 15, 2045 (1981).
- Д.В. Корбутяк, Л.А. Демчина, В.Г. Литовченко, З.Д. Ковалюк, ФТП 17, 814 (1983).
- Г.С. Зенин, Н.В. Пенкина, В.Е. Коган, Физическая химия: Ч. 3. Фазовые равновесия и учение о растворах: Учебное пособие. (СПб.: СЗТУ, 2005).
- В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, С.П. Юрценюк, Фізика і хімія тв. тіла 9, 338, (2008).
- В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, Доклады АН УССР. Сер. А 9, 77 (1987).
- C. Julien and M. Balkanski, Mater. Sci. Eng. B 100, 263 (2003).
- 11. Н.А. Абдуллаев, ФТТ 48, 623 (2006).
- 12. R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. A 136, 833 (1964).
- А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, Неорган. матер. 43, 1415 (2007).
- 14. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, *Физика полу*проводников (Наука, Москва, 1990).
- 15. Г.Б. Бокий, *Кристаллохимия* (Из-во МГУ, Москва, 1960).

Одержано 12.01.11

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ In₂Se₃

В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля

Резюме

В диапазоне 80–400 К исследованы электрические свойства, анизотропия слоистых кристаллов In₂Se₃, их литиевых и водородных интеркалатов. Показано, что с увеличением температуры электропроводность и подвижность вдоль слоев уменьшается, а концентрация свободных электронов практически не меняется. Полученная температурная зависимость подвижности электронов объясняется их взаимодействием с гомополярными оптическими фононами. Изменение электропроводности гидрированных кристаллов In₂Se₃ в зависимости от времени отжига объясняется образованием новых уровней в запрещенной зоне и влиянием внедренного водорода на величину деформационного потенциала кристалла. Установленное уменьшение анизотропии для интеркалата Li_{1,5}In₂Se₃ по сравнению с In₂Se₃ в области температур 250–400 К объясняется преобладающим уменьшением электропроводности перпендикулярно

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4

слоям над незначительным уменьшением электропроводности вдоль слоев.

ELECTRICAL PROPERTIES OF $\rm In_2Se_3$ INTERCALATED LAYERED CRYSTALS

V.B. Boledzyuk, A.V. Zaslonkin, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya

Institute of Problems of Materials Science, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, Chernivtsi Division (5, I. Vil'de Str., Chernivtsi 58001, Ukraine; e-mail: chimsp@ukrpost.ua)

Summary

The anisotropy and the electrical properties of In_2Se_3 layered crystals and their lithium and hydrogen intercalates are studied in

the temperature range $80 \div 400$ K. It is established that, with increase in the temperature, the electrical conduction and the mobility along layers decrease, whereas the free electron concentration remains practically invariable. The obtained temperature dependence of the electron mobility is explained by the interaction of electrons with homopolar optical phonons. A change of the electrical conduction of hydrogenated In₂Se₃ crystals depending on the annealing time is due to the formation of new levels in the forbidden band and the effect of intercalated hydrogen on the deformation potential of a crystal. The established decrease of the anisotropy for the Li_{1.5}In₂Se₃ intercalate as compared with that of In₂Se₃ in the temperature interval 250÷400 K is caused by the prevailing reduction of the conduction in parallel to them.