

В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля
**Електричні властивості шаруватих кристалів In_2Se_3
інтеркальованих літієм**

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна 58001, тел: 8 (+0372) 52-00-50, e-mail: chimsp@ukrpost.cv.ua*

У діапазоні $80 \div 400$ К досліджено електричні властивості, анізотропію шаруватих кристалів In_2Se_3 та їх літієвих інтеркалатів $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1,5$). Встановлено, що із 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. Встановлено зменшення анізотропії для інтеркалату $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ в порівнянні із In_2Se_3 в області температур $250 \div 400$ К пояснюється переважаючим зменшенням електропровідності перпендикулярно шарам над незначним зменшенням електропровідності вздовж шарів.

Ключові слова: шаруватий кристал, інтеркаляція, літій, електропровідність, фонон.

Стаття поступила до редакції 07.05.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Серед шаруватих сполук одним із цікавих як в науковому так і в прикладному плані являється напівпровідник In_2Se_3 . Цей кристал та його літієвий інтеркалат може бути використаний 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 інтеркалатів в діапазоні концентрацій інтеркалянта $0,1 \leq x \leq 1,5$.

І. Методика експерименту

Монокристали In_2Se_3 вирощували методом Бріджмена із стехіометричного розплаву при температурному градієнті на фронті кристалізації 15 град/см та швидкості росту 1 мм/год. Отримані матеріали володіють яскраво вираженою шаруватістю структури по всій довжині зливка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони мають структуру α -фази з параметрами ґратки $a = 4,031$ Å, $c = 19,2$ Å. Інтеркаляцію шаруватих кристалів In_2Se_3 проведено електрохімічним методом з 1M - розчину LiClO_4 в пропіленкарбонаті. Вплив

концентрації впроваджених іонів літію на властивості In_2Se_3 вивчали на одній і тій же групі зразків шляхом доінтеркаляції. Процес інтеркаляції монокристалічних зразків In_2Se_3 було реалізовано за допомогою методу «тягнутого» 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 ($0,1 \leq x \leq 1,5$; x – кількість впроваджених іонів літію на одну формульну одиницю матриці) визначали за кількістю електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами в процесі реакції інтеркаляції були густина електричного струму та тривалість процесу. Використання оптимальних технологічних параметрів процесу інтеркаляції (густина струму не більше 10 мкА / см²) дало змогу одержати однорідні за складом інтеркальовані зразки.

Температурні залежності коефіцієнта Холла R_H ($\vec{B} \parallel \vec{c}$), електропровідності вздовж $\sigma_{\perp c}$ та перпендикулярно $\sigma_{\parallel c}$ шарам, холлівської рухливості $\mu_{\perp c}$ вивчались в діапазоні температур $80 - 400$ К. Експерименти виконувалися при постійному струмі та магнітному полі на зразках у формі паралелепіпеда з розмірами $10 \times 2,3 \times 0,6$ мм³. Індієві контакти наносилися в класичній конфігурації. Виміри $\sigma_{\parallel c}$ проводились чотирьохзондовим методом з контактами, розташованими на протилежних сколених поверхнях: два з яких використовувались як струмові, а два інші – як зондові.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис.1 - 3 показані температурні залежності електропровідності $\sigma_{\perp c}$ і електронної рухливості $\mu_{\perp c}$ вздовж шарів, а також концентрації вільних електронів n для вихідного кристалу In_2Se_3 (крива 1) та його літієвих інтеркалатів (криві 2-4) з різною концентрацією впровадженого літію. Експериментальні дані вимірів представлені також в таблиці 1.

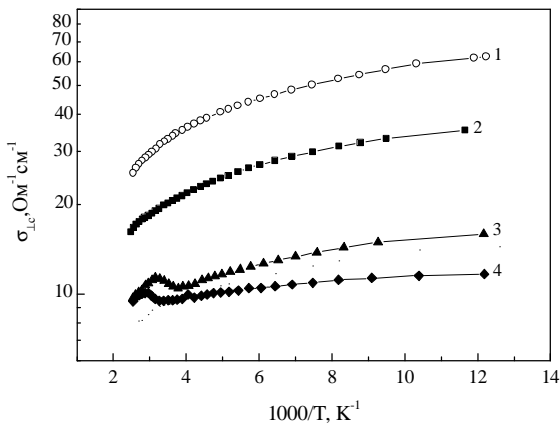


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp c}$ для шаруватого кристалу In_2Se_3 (1) та сполук впровадження $\text{Li}_{0,1}\text{In}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$ (3), $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ (4).

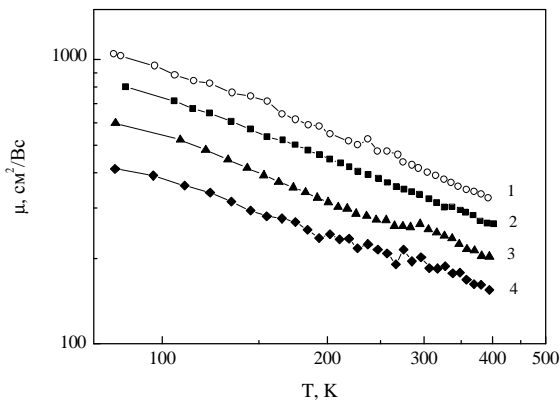


Рис. 2. Температурна залежність рухливості вільних носіїв $\mu_{\perp c}$ для шаруватого кристалу In_2Se_3 (1) та сполук впровадження $\text{Li}_{0,1}\text{In}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$ (3), $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ (4).

Як видно з рис. 1 для кристалів In_2Se_3 та $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ зі зростанням температури відбувається монотонне зменшення $\sigma_{\perp c}$. Слід звернути увагу на немонотонний характер температурної поведінки $\sigma_{\perp c}$ для інтеркальованих зразків $\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$ та $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ в діапазоні температур $250 \div 400$ К. Таким чином, з

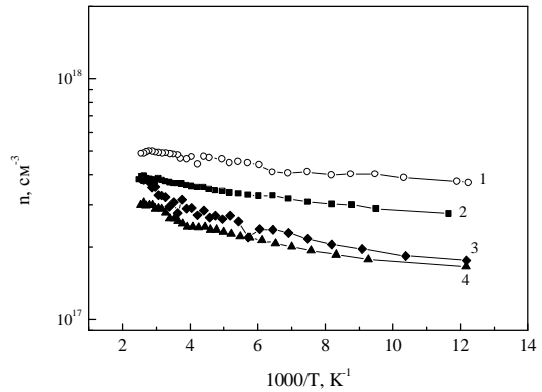


Рис. 3. Температурна залежність концентрації вільних носіїв n для шаруватого кристалу In_2Se_3 (1) та сполук впровадження $\text{Li}_{0,1}\text{In}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$ (3), $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ (4).

проведених вимірів слідує, що електропровідність вздовж шарів зменшується при $T = 80$ К від $63,2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ («чистий» In_2Se_3) до $14,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ($\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$), а при $T = 400$ К від $25,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ («чистий» In_2Se_3) до $9,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ($\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$).

Як слідує із температурної залежності холлівської рухливості електронів вздовж шарів $\mu_{\perp c}$ (рис. 2) криві 1 ÷ 4 монотонно спадають в температурному інтервалі $80 \div 400$ К без зміни кута нахилу до температурної вісі. Аналізуючи приведені вище дані (див. табл. 1) параметр m зменшується при $T = 80$ К від $1050 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$ («чистий» In_2Se_3) до $413 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$ ($\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$), а при $T = 400$ К холлівська рухливість вздовж шарів зменшується від $325 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$ («чистий» In_2Se_3) до значення $155 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$ ($\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$).

Згідно температурної залежності концентрації n вільних носіїв (рис. 3) можна стверджувати про незначні зміни даного параметру (див. табл. 1). Тому температурний хід $\sigma_{\perp c}$ повинен визначатись в основному температурною поведінкою $\mu_{\perp c}$. На основі отриманих температурних залежностей було встановлено значення анізотропії електропровідності

$$N = \frac{S_{\perp c}^r}{S_{\parallel c}^r} \text{ для вихідних кристалів } \text{In}_2\text{Se}_3 \text{ та їх}$$

інтеркалатів $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$, які становили при $T = 80$ К $N_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 620$, $N_{\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3} = 525$, а при $T = 400$ К – $N_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 5,7$ та $N_{\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3} = 35$ відповідно, – тобто в області температур $80 \div 250$ К значення анізотропії провідності для In_2Se_3 та $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ майже співпадають, а надалі при підвищенні температури до 400 К істотно різняться.

Аналізуючи залежність $\sigma_{\perp c}(10^3/T)$ для In_2Se_3 та його літієвих інтеркалатів (рис. 1) можна відмітити, що із зростанням температури $\sigma_{\perp c}$ зменшується, що свідчить про частково «металічний» тип провідності

Таблиця 1

Експериментальні значення електропровідності, рухливості та концентрації вільних носіїв заряду для шаруватого кристалу In_2Se_3 та сполук впровадження $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ отримані при 80 та 400 К

Сполука	$\sigma_{\perp c}, \text{Om}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$		$\sigma_{\perp c}, \text{cm}^2/\text{V} \times \text{c}$		n, cm^{-1}	
	80 К	400 К	80 К	400 К	80 К	400 К
In_2Se_3	63,2	25,3	1050	325	$3,7 \times 10^{17}$	$4,9 \times 10^{17}$
$\text{Li}_{0,1}\text{In}_2\text{Se}_3$	36,1	17,2	802	264	$2,75 \times 10^{17}$	$3,82 \times 10^{17}$
$\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$	16,2	9,8	597	202	$1,66 \times 10^{17}$	$3,10 \times 10^{17}$
$\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$	14,6	9,5	413	155	$1,76 \times 10^{17}$	$3,82 \times 10^{17}$

даних сполук. Немонотонний характер (часткове збільшення) $\sigma_{\perp c}$ для сполук впровадження $\text{Li}_{1,0}\text{In}_2\text{Se}_3$ та $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ в області температур 250 ÷ 400 К можливо, як показано в роботах [5,6] 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) ймовірніше за все пов'язане з тим, що впровадження іонів літію може приводити до утворення дефектів деформації, які в свою чергу спричиняють утворення акцепторних рівнів в забороненій зоні кристалу In_2Se_3 .

Температурні залежності холлівської рухливості вздовж шарів $\mu_{\perp c}$ для In_2Se_3 та його літєвих інтеркалатів (рис. 2) більш інтенсивно залежать від температури, ніж залежність $n(10^3/T)$ (рис. 3), тобто домінуючий внесок в 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 в вимірювальному діапазоні температур визначається здебільшого взаємодією носіїв із тепловими коливаннями ґратки (гомополярними оптичними фононами) згідно емпіричної залежності $m = AT^p, p = -1$ ($\hbar\omega = 14,3$ меВ), поляризованими вздовж нормалі до шарів [3,7]. Високі значення рухливості (табл. 1), а також відсутність переважаючого розсіювання електронів на іонізованих домішках при низьких температурах свідчить про структурну досконалість досліджуваних кристалів [8]. Слід відмітити, що залежність $m = AT^p, p = -1$ не виключає існування в кристалі областей просторового заряду [9]. Згідно проведених досліджень для сполук $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ [3,6] встановлено, що інтеркальовані іони літію розміщуються в октаедричних вузлах Ван-дер-Ваальсівської щільності, формуючи включення Li_2Se (області просторового заряду). Відомо, що в In_2Se_3 зв'язок між атомами всередині шару має іонно-ковалентний характер, а

між шарами діє слабкий зв'язок типу Ван-дер-Вальса. Крім того, на кожний атом Se приходить одна октаедрична та дві тетраедричні пустоти [10], тобто існує ймовірність впровадження Li^+ саме в ці вузли. Якщо припустити можливість утворення включень Li_2Se в наших кристалах, тоді даний фактор може призводити 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).

Як вже зазначалось вище, згідно розрахованої температурної залежності електропровідності

$$N = \frac{S_{\perp c}^{\text{r}}}{S_{\parallel c}^{\text{r}}} (10^3/T) \quad \text{для} \quad \text{In}_2\text{Se}_3 \quad \text{та} \quad \text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$$

відбуваються суттєві зміни: в області температур 80 ÷ 250 К дані залежності співпадають, а інтервалі 250 ÷ 400 К значення N для $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ перевищує відповідне значення для In_2Se_3 (табл. 1). Даний факт можна пояснити, якщо врахувати, що для сполук впровадження $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ відбувається більш суттєве зменшення електропровідності перпендикулярно шарам $\sigma_{\perp c}$ (на один порядок) відносно зменшення $\sigma_{\parallel c}$ (в 3,5 рази) в порівнянні із вихідними кристалами In_2Se_3 . В цьому випадку можливо між шарами кристалічної ґратки виникають потенціальні бар'єри, які викликані впровадженням інтеркалянта, а рух електронів вздовж вісі \hat{c} набуває стрибкоподібного характеру.

Висновки

Досліджені електричні властивості, анізотропія шаруватих кристалів In_2Se_3 та їх літєвих інтеркалатів $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ в діапазоні вмісту інтеркалянта ($0,1 \leq x \leq 1,5$). Встановлено, що із зростанням температури електропровідність і рухливість вздовж шарів зменшуються, а концентрація вільних електронів практично не змінюється. Зменшення параметра анізотропії для інтеркалату $\text{Li}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_3$ в порівнянні із In_2Se_3 в області температур 250 ÷ 400 К пов'язано із переважаючим зменшенням електропровідності перпендикулярно шарам над

незначним зменшенням електропровідності вздовж шарів.

Таким чином, методом інтеркаляції в залежності від природи кількості впровадженої домішки, можна керувати певними електричними параметрами шаруватих напівпровідників In_2Se_3 . Слід відмітити, що досліджені сполуки являються перспективними модельними об'єктами для фундаментальних досліджень та перспективними для можливого використання в якості елементів енергетичних та

тензочувливих приладів.

Робота виконана за сприяння Державного фонду фундаментальних досліджень.

Боледзюк В.Б. – молодший науковий співробітник;
Заслонкін А.В. – молодший науковий співробітник;
Ковалюк З.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Пирля М.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] G. Micocci, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano. Electrical Characterization of In_2Se_3 Single Crystals // *Phys. Stat. Sol. A*, **125**(2). pp. 437-442 (1991).
- [2] C. De Blasi, A.V. Drigo, G. Micocci, A. Tepore. Preparation and Characterization of In_2Se_3 Crystals // *J. Cryst. Growth*, **94**(2). pp. 455-458 (1989).
- [3] C. Julien, M. Balkanski. Optical and Electrical Transport Studies in $\text{Li}_{0.1}\text{In}_2\text{Se}_3$ // *Mater. Science and Engineering*, **B36**(1). pp. 1-8 (1996).
- [4] З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Фазы внедрения при интеркалировании слоистых соединений типа A^3B^6 // *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* **21**(10). сс. 1652-1655 (1985).
- [5] В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Электронный спектр и динамика примесных состояний в бариевых интеркалатах InSe // *Доклады АН УССР. Сер. А*, (9). сс. 77-80 (1987).
- [6] C. Julien, M. Balkanski. Lithium reactivity with III–VI layered compounds // *Mater. Science and Engineering*. **B100**. pp. 263-270 (2003).
- [7] R. Fivaz, E. Mooser. Electron–Phonon Interaction in Semiconducting Layered Structures // *Phys. Rev. A*, **136**(3). pp. 833-836 (1964).
- [8] А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский Электрические свойства слоистых кристаллов In_2Se_3 , легированных кадмием, йодом или медью. // *Неорганич. Материалы*, **43** (12). сс. 1415-1418 (2007).
- [9] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. 686 с. (1990).
- [10] Г.Б. Бокій. *Кристаллохимия*. Из-во МГУ, М. 357 с. (1960).

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

Electrical Properties Layered Crystals In_2Se_3 Intercalated With Lithium

Institute of Materials Science Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryna Vilde St., Chernivtsi, 58001 Ukraine, tel: 8 (+0372) 52-00-50, E-mail: chimsp@ukrpost.cv.ua

Electrical properties and their anisotropy are investigated for layered crystals In_2Se_3 and their lithium intercalates $\text{Li}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ ($0.1 \leq x \leq 1.5$) in the temperature range 80 to 400 K. It is established that the conductivity and Hall mobility along the layers decrease with increasing temperature and the free electron density remains practically unchanged. The obtained temperature dependence of the mobility of electrons is explained by their interaction with homopolar optical phonons. The found decrease of the conductivity anisotropy for an $\text{Li}_{1.5}\text{In}_2\text{Se}_3$ intercalate in comparison to the initial In_2Se_3 crystal in the temperature range 250 - 400 K is caused by a dominant decrease of the conductivity across the layers with respect to slight decrease of the conductivity along to them.

Key words: layered crystals, intercalation, lithium, conductivity, phonon.