

PACS: 71.35.-Y, 78.20.-E, 78.66.-W

З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, М.М. Пирля

Оптичні та електричні властивості моноселеніду індію інтеркальованого йодом

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна, 58001
тел: 8 (+03722) 2-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

Досліджувались оптичні, електрокінетичні, електрохімічні властивості шаруватого монокристалу InSe, інтеркальованого іонами йоду. Методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу для йодного інтеркалату InSe виявлено, що впровадження йоду в приповерхневі („базові“) шари матриці відбувається більш інтенсивно, ніж у внутрішній об'єм зразка. Встановлено, що інтеркаляція селеніду індію йодом призводить до зсуву енергетичного положення екситонного максимуму у високоенергетичну область (~9 меВ) і збільшення півширини екситонної смуги поглинання (~3 меВ). Підтверджена модель створення просторових ланцюжків інтеркалянта в шаруватих кристалах.

Ключові слова: шаруватий кристал, інтеркаляція, йод, екситонний максимум, електропровідність, електродний потенціал.

Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.12.2002

Виявлення здатності шаруватих напівпровідників типу A^3B^6 до інтеркаляції іонами лужних та лужно-земельних металів [1,2] і воднем [3] призвело до появи ряду робіт [4,5], присвячених дослідженню властивостей одержаних інтеркалатів. Представляє інтерес вивчення можливості інтеркаляції напівпровідників типу A^3B^6 електровід'ємним елементом – йодом, а також встановлення зміни властивостей вихідних кристалічних матриць внаслідок впровадження даного інтеркалянта. Розв'язування поставленої задачі має не тільки наукове значення, але може призвести до різного роду практичних використань: напівпровідникові матеріали з наперед заданими властивостями, гетерогенні каталізатори, електроди для паливних елементів і вторинних джерел струму.

В даній роботі представлені результати досліджень електрохімічних, електрокінетичних і оптичних властивостей шаруватого монокристалу InSe, інтеркальованого іонами йоду. Слід відмітити актуальним використання методу оптичної екситонної спектроскопії, оскільки даний метод інтенсивно використовується в останні роки для дослідження властивостей „чистих“ та інтеркальованих шаруватих напівпровідників [6].

Для експериментів були використані монокристали моноселеніду індію, вирощені модифікованим методом Бріджмена. Процес інтеркаляції проводився електрохімічним методом в ході анодної реакції впровадження з допомогою потенціостату П-

5827М в гальваностатичному режимі. В якості електроліту використовувався водний розчин 1N – LiI. Пропускаючи через спеціальну комірку електричний струм необхідної величини, реалізований процес впровадження іонів йоду в шаруватий кристал (при анодній поляризації останнього). Концентрація впровадженої домішки визначалась по кількості електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими в процесі реакції інтеркаляції являлись густина електричного струму та тривалість процесу. Вплив концентрації впроваджених іонів йоду на властивості InSe вивчався на одній і тій же групі зразків шляхом доінтеркаляції. В процесі інтеркаляції шаруватого напівпровідника InSe проведено вимірювання концентраційних залежностей електродного потенціалу ф сполук впровадження $I_x\text{InSe}$ ($0 < x \leq 1$, x – кількість іонів йоду на одну формульну одиницю кристалічної матриці). Вимірювання електродного потенціалу проводились в трьохелектродній комірці відносно хлорсрібного електроду порівняння. Для експериментів використовувались зразки розмірами $5 \times 5 \times 0,5$ мм³. Виходячи із специфіки кристалічної структури шаруватих напівпровідників, вимірювання електропровідності проводилося в напрямках вздовж та перпендикулярно гексагональній осі \bar{c} кристалу. Процес вимірювання концентраційної залежності електропровідності шаруватого напівпровідника включає вимірювання параметрів „чистого“ кристалу та по-етапне вимірювання електропровідності інтер-

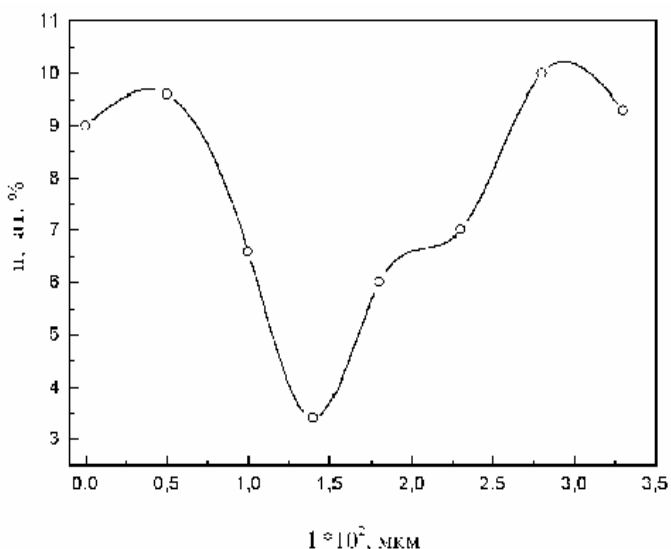


Рис. 1. Розподіл впровадженого йоду (в атомних %) в $\langle 1 \rangle\text{InSe}$ вздовж вісі \bar{c} кристалу.

калата після досягнення необхідної концентрації домішки. В якості вихідних зразків використовувались монокристали InSe , геометричні розміри яких склали $10 \times 2 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Електричні контакти до зразків наносились по методиці [7]. Даним методом були виміряні концентраційні залежності електропровідності в напрямках вздовж та перпендикулярно гексагональній осі \bar{c} для йодного інтеркалату InSe при вмісті інтеркалату $0 < x \leq 1$.

Дослідження спектрів пропускання монокристалів InSe та I_xInSe ($0 < x \leq 1$) проводилось на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ИКС-31 (при напрямку розповсюдження світла перпендикулярно базовій площині кристалу). Роздільний спектральний інтервал приладу в досліджуваній області (область екситонного поглинання) складав $1 \div 2 \text{ меВ}$ (дифракційна ґратка 600 шт/мм). Використання криостатної системи "УТРЕКС-РТР" дало можливість провести дослідження спектрів пропускання в температурному діапазоні 77-200 К. В результаті проведених оптичних досліджень встановлені концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(x)$ та напівширини екситонної смуги $\Delta H(x)$.

Ідентифікація і кількісний аналіз впровадженої домішки (I) в кристалі проводились з допомогою методу електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу. Вимірювання проводилися на рентгенівському мікроаналізаторі "Superprobe-733". При цьому було встановлено, що виміряна концентрація впровадженої домішки з високою ступінню точності (0,5 ат. %) узгоджується з розрахованою по закону Фарадея. Крім виявлення інтеркалянта (I) в матриці, використання методу електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу дозволяє визначити в деяких випадках розподіл інтеркальованої домішки в кристалі. Зокрема, для сполуки I_xInSe встановлено (рис. 1), що як і у випадку інтеркаляції методами [8,9] впровадження в приповерхневі ("базові") шари матриці відбувається більш інтенсивно, ніж у

внутрішній об'єм зразка. Таким чином, як і у випадку металічних інтеркалатів InSe та GaSe [8, 10], з'являються "приповерхневі", збагачені інтеркалянтном шари, товщиною порядку декількох десятків мікрометрів.

Вимірювання концентраційної залежності електродного потенціалу йодного інтеркалату InSe (рис. 2, крива 1) свідчать про існування ряду особливостей на кривій $\phi(x)$. При $x = 0 \div 0,1$ відбувається деяке зменшення ϕ . Далі слідує область стрибкоподібної зміни ϕ , а при $x \approx 0,25$ електродний потенціал різко зростає і досягає насичення при $x > 0,3$. Дослідження хронопотенціограми системи I_xInSe – електроліт показали, що на протязі декількох десятків хвилин інтеркалат стабільний, а потім відбувається інтенсивна деінтеркаляція йоду з матриці [3, 5]. Особливістю інтеркаляції аніонами (наприклад, I) являється електрична несумісність вихідного кристалу і впровадженої домішки, яка, мабуть, і обумовлює стрибкоподібну зміну електродного потенціалу. Суть даної несумісності полягає в наступному: оскільки структура кристалів A^3B^6 представляє стопу мікрошарів ...BAAB...BAAB... (вздовж осі \bar{c} гексагональної ґратки), то атоми халькогену, які розміщені в площині по краях кожного мікрошару, децю відтягують на себе електронну хмарку, створюючи тим самим деякий від'ємний заряд вздовж ван-дер-ваальсівської щільності. Тому, потрапляючи в міжшаровий простір, йод не може утворити повного стійкого зв'язку з матрицею і намагається вийти з кристалу або закріпитися на заряджених дефектах кристалічної структури зразка. Несумісність інтеркалянта та матриці призводить до того, що у відсутності притоку нових іонів спостерігається сильна деінтеркаляція.

Утворення відносно стабільної фази впровадження в системі I_xInSe при $x > 0,3$ не можна пояснити однією тільки локалізацією інтеркалянта на дефектах структури матриці, оскільки концентрація впровадженої домішки значно перевищує число

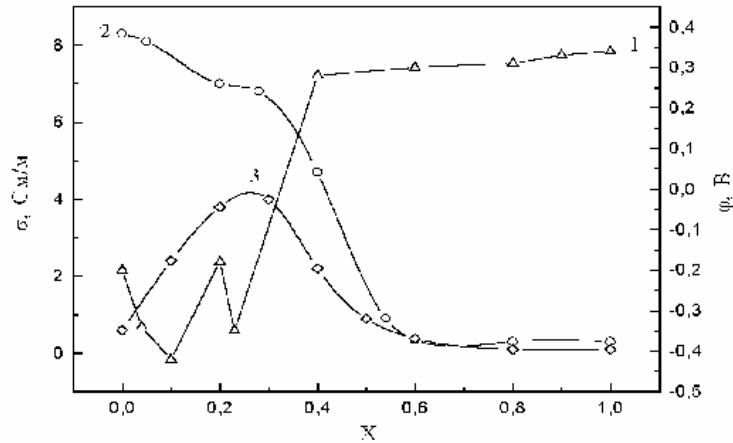


Рис. 2. Концентраційні залежності електродного потенціалу (крива 1), електропровідності вздовж (крива 2) та перпендикулярно (крива 3) площині шарів для сполуки $I_x\text{InSe}$.

дефектів в одиниці об'єму. Тривалість існування даної фази значна (до 4 год.) і того ж порядку, що і у випадку металічної інтеркаляції [12]. При більших концентраціях домішки в сполуках відбувається, мабуть, впорядкування інтеркалянта. Що стосується способу впорядкування, то ймовірніше всього, подібно впорядкуванню Te в $\langle\text{Te}\rangle\text{InSe}$ [13] утворюються просторові ланцюжки інтеркалянта.

Результати досліджень концентраційних залежностей електропровідності вздовж та перпендикулярно площині шарів сполук $I_x\text{InSe}$ (рис. 2, криві 2,3) свідчать про немонотонний характер кривих $\sigma_{\perp c}(x)$ та $\sigma_{\parallel c}(x)$. Для залежності $\sigma_{\parallel c}(x)$ характерний злам, який умовно розділяє розглядувану криву на дві області: при $x = 0 \div 0,3$ відбувається монотонне збільшення електропровідності перпендикулярно до шарів (приблизно на 0,5 порядку), при $x > 0,3$ спостерігається значне (на один порядок) зменшення електропровідності. Для першої області має місце, мабуть, локалізація домішки на дефектах структури матриці, для другої області переважаюче значення буде мати впорядкування йоду у вигляді просторових ланцюжків. Електропровідність вздовж шарів при інтеркаляції зменшується приблизно на один порядок, ймовірно із-за пониження концентрації вільних електронів.

Проведені дослідження залежності спектрального положення екситонного максимуму ($n = 1$) і його напівширини в сполуці впровадження $I_x\text{InSe}$ від концентрації впровадженого йоду ($0 < x \leq 1$) і температури (77-200 К). Встановлено, що із збільшенням вмісту інтеркалянту коефіцієнт

термічного зсуву екситонного максимуму $\frac{dE_{\text{екс}}}{dt}$

змінюється від $3,1 \cdot 10^{-4}$ еВ/град ("чистий" InSe) до $3,8 \cdot 10^{-4}$ еВ/град ($I_{1,0}\text{InSe}$), а термічний коефіцієнт для напівширини екситонної смуги dH/dT від $3 \cdot 10^{-5}$ еВ/град до $6 \cdot 10^{-4}$ еВ/град відповідно для InSe і $I_{1,0}\text{InSe}$.

Як слідує з одержаних спектрів пропускання для чистого InSe (рис. 3, крива 1) та інтеркалатів $I_x\text{InSe}$ (рис. 3, криві 2, 3) екситонний максимум зміщується у високоенергетичну область в процесі інтеркаляції,

при цьому відбувається поступове уширення екситонної смуги поглинання. Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ та напівширини екситонної смуги поглинання ΔH сполуки $I_x\text{InSe}$ ($0 < x \leq 1$) при $T = 77$ К представлені на рис. 4. Слід відмітити, що криві залежностей енергетичного положення і напівширини екситонного максимуму від вмісту інтеркалянта немонотонні: в інтервалі $0,3 < x < 0,8$ на кривих з'являється горизонтальна ділянка. Ця особливість проявляється і при температурах 90-200 К, але найбільш чітко це має місце при 77 К.

Для пояснення одержаних результатів необхідно прийняти до уваги те, що в моделі екситонів Ваньє-Мотта (незалежно від розмірності останніх) високоенергетичний зсув спектрального положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ може бути обумовлений зміною ширини забороненої зони E_g і енергії зв'язку екситона $E_{\text{зв}}$.

Слід відмітити, що значна зміна енергії зв'язку екситона при інтеркаляції селеніду індію йодом можлива лише при суттєвій деформації дисперсійних віток, що формують дозволені зони енергії інтеркальованого напівпровідника, що представляється малоймовірним, виходячи з експериментальних результатів, одержаних в даній роботі. Таким чином, можна припускати, що вплив зміни енергії зв'язку екситона на залежність $E_{\text{екс}}(x)$ незначний і не може пояснити спостережуваного зсуву у високоенергетичну область (~ 9 меВ). В роботі [14] аналогічний зсув в $I_x\text{GaSe}$ був пояснений механізмом переносу заряду: інтеркалянт – йод акцептує електрони у GaSe . Ця модель [14] справедлива, мабуть, і у випадку $I_x\text{InSe}$: йод, локалізуючись на дефектах структури, акцептує електрони, розміщені поблизу екстремумів дозволених зон енергії.

Непоступова зміна залежності $E_{\text{екс}}(x)$ (рис. 4) – поява горизонтальної ділянки при $0,3 < x < 0,8$ добре узгоджується із запропонованою в [11, 13] моделлю створення просторових ланцюжків інтеркалянту, оскільки в даній області концентрацій домішки акцептування електронів припиняється, так як

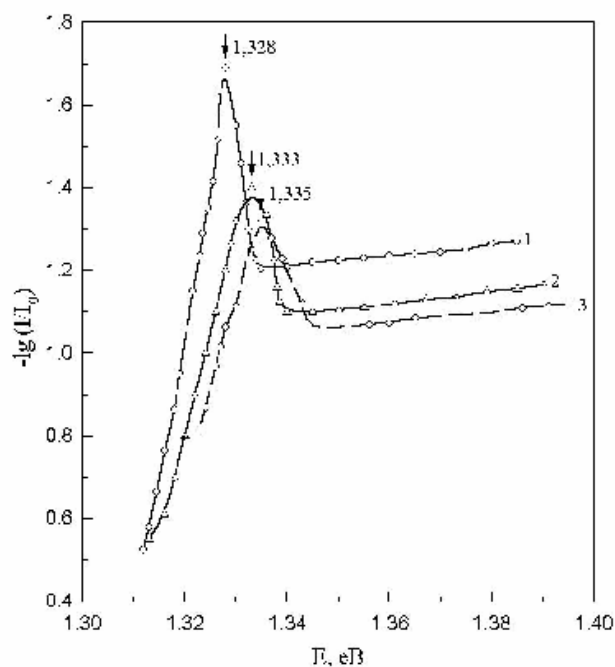


Рис. 3. Спектральні залежності пропускання InSe (крива 1), $I_{0,4}$ InSe (крива 2) та $I_{0,9}$ InSe (крива 3) при 77 К.

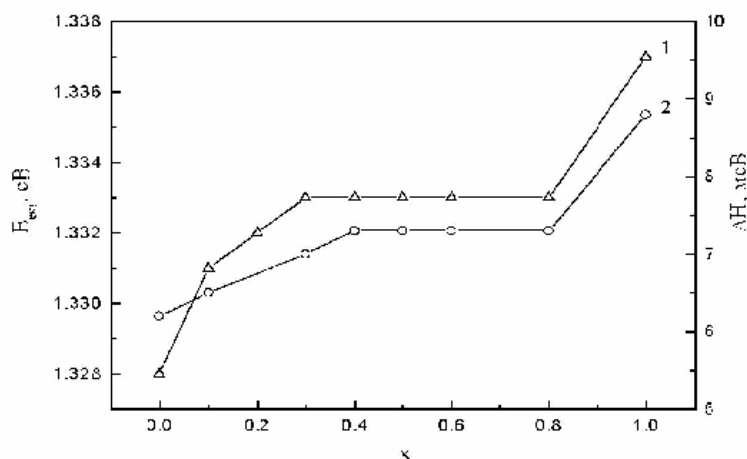


Рис. 4. Концентраційні залежності енергетичного положення $E_{\text{екс}}$ (крива 1) та напівширини ΔH (крива 2) екситонної смуги поглинання $\langle I \rangle$ InSe ($T = 77\text{K}$).

ланцюжкові структури йоду нейтральні по відношенню до матриці. При більш високому вмісті йоду ($x > 0,8$), як це спостерігалось в роботі [15], інтеркалянт “генерує” структурні дефекти матриці, що супроводжується подальшим зсувом ширини забороненої зони.

Концентраційне уширення ліній екситонного поглинання (рис. 4) повністю пояснюється в межах теорії неупорядкованих систем [16], тобто

зменшенням часу життя екситона у полі “випадкового” потенціального рельєфу, який не характеризується просторовою періодичністю.

Ковалюк З.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Боледзюк В.Б. – молодший науковий співробітник;

Пирля М.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] З.Д. Ковалюк, М.Н. Пирля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Фазы внедрения при интеркалировании слоистых соединений типа A^3B^6 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, **21**(10). сс. 1625-1655 (1985).
- [2] В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пирля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Электронный спектр и динамика примесных соединений в бариевых интеркалатах InSe // Доклады АН УССР, **9**, сс. 77-80 (1987).

- [3] И.Д. Козьмик, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк. Получение и свойства интеркалированных водородом моноселенидов индия и галлия // *Изв.АН СССР. Неорган. материалы*, **23**(5), сс. 754-757 (1987).
- [4] V.A. Kulbachinski, M.Z. Kovalyuk, M.N. Pyrlya. Electro-physical properties of p- and n-type InSe intercalated with Li and Ba. // *J. Phys. I France*, **4**, pp. 975-979 (1994).
- [5] З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, В.Б. Боledзюк. Оптичні властивості інтеркальованого воднем моноселеніду галлію // *Науковий вісник ЧДУ*, **63**(5), (1999).
- [6] Yu.I. Zhirko. Investigation of the light absorption mechanisms near exciton resonance in layered crystals. n=1 state exciton absorption in InSe // *Phys. Stat. Sol.*, **213**(b), pp. 93-106 (1999).
- [7] Л.А. Демчина, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Изготовление омических контактов к слоистым монокристаллам типа A^3B^6 // *ПТЭ*, **2**, с. 219 (1980).
- [8] Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский и др. Физико-химические особенности комбинированного интеркалирования моноселенида индия ионами металлов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **20**(11) сс. 1922-1924 (1984).
- [9] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа A^3B^6 // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **17**(3) с. 412-415 (1971).
- [10] З.Д. Ковалюк, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Интерференционные свойства интеркалированных слоистых полупроводников // *Укр. физ. журнал*, **27**(10) с. 1516-1518 (1982).
- [11] З.Д. Ковалюк, В.К. Лукьянюк, М.Н. Пырля и др. Фазовые равновесия и стабильность соединений внедрения на основе слоистых полупроводников типа A^3B^6 // *Укр. физ. журнал*, **31**(10) сс. 1571-1574 (1986).
- [12] А.И. Середюк, М.Н. Пырля, В.К. Лукьянюк. Исследование кинетики процесса комбинированного интеркалирования соединений InSe и GaSe // *Тезисы докладов II-й Всесоюз. Конф. "Термодинамика необратимых процессов и ее применение". – Черновцы*, **2**, с. 248. (1984).
- [13] В.А. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, П.И. Савицкий. Спектральная характеристика фотопроводимости монокристаллов InSe, интеркалированных Te // *Укр. физ. журнал*, **28**(4) сс. 619-620 (1982).
- [14] Sh. Ichimura, Ch. Tatsuyama, O. Ueno. Electrical and optical properties of intercalated GaSe compound // *Physica*, **105B**(1-3) pp. 238-242 (1981).
- [15] З.Д. Ковалюк, В.К. Лукьянюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк. Свойства моноселенида индия, интеркалированного йодом // *Укр. физ. журнал*, **31**(5) сс. 754-755 (1986).
- [16] В.Л. Бонч-Бруевич и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, М. 384 с. (1981).

Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk and M.M. Pyrlya

Properties of Indium Monoselenide Intercalated With Iodine

*Frantsevych Institute of Materials Science Problems, Chernivtsi Branch,
1.Vilde str., 5, Chernivtsi, 58001, Ukraine,
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

We have investigated electrical, optical and electrochemical properties of layered single crystals of InSe intercalated with iodine ions. By the method of micro-probe analysis it is found that the ingertion of iodine in near-surface ranges is more intensive than into the internal bulk of the investigated samples. It is established that intercalation of indium selenide with iodine leads to the shift of the energy location of the excitonic maximum to the high-energy range by about of 9 meV and to the increase of the half-width of the excitonic absorption band by 3 meV. The model of the formation of spatial chains of the intercalated in layered crystals is confirmed.