

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

И. Д. Козьмик, В. В. Нетяга, Б. П. Бахматюк,
И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины, Черновицкое отделение, 274001, Черновцы, Украина
(Получено 20.09.1991. Принято к печати 7.05.1992)

1. Протонная интеркаляция

Здесь впервые обнаружено привнесение интеркаляцией протонами полупроводниковой матрице GaSe свойств активного диэлектрика. Установлено, что после интеркалирования моноселенида галлия протонами по методике [1] наблюдается поляризационное состояние в направлении кристаллографической оси *C*, зависящее от концентрации вводимых ионов водорода. Для подтверждения предположения о возникновении электронного состояния проводились измерения токов термостимулированного разряда (ТСР) полученных интеркалатов с металлизированными электродами при постоянной скорости нагрева (4.4 град/мин). Результаты экспериментов показали, что протонная интеркаляция приводит к появлению токов ТСР, температурная зависимость которых представлена на рис. 1. Видно, что с повышением температуры ток меняет свое направление, а концентрационная зависимость величины токов ТСР имеет максимум в районе $x = 0.04$ (здесь x — количество введенных протонов, припадающих на одну формульную единицу GaSe). Предполагая, что механизм внедрения сопровождается захватом электронов ловушками, а внедренный катион может образовать квазидиполь, можно связать разряд полученных при интеркаляции электронов с релаксацией реального заряда (см. нижняя часть кривых рис. 1) и поляризационного заряда соответствующей верхней части этих кривых. Структура спектров ТСР свидетельствует не только о сложном распределении электрически активных центров, активированных интеркаляцией по глубине запрещенной зоны, но и немонотонной зависимостью их энергетического максимума от степени интеркаляции. Релаксация поляризационного заряда практически не зависит от концентрации введенных протонов в изученной области и происходит в температурном интервале $+20 \div +115$ °С. Немонотонную же зависимость положения пиков ТСР для релаксации реального заряда интересно попытаться связать с процессами взаимодействия и упорядочения в примесной подсистеме интеркалянта.

2. Литиевая интеркаляция

Несмотря на то что среди интеркалированных материалов литиевые интеркалаты наиболее изучены, один из фундаментальных вопросов в этой области все же остается открытым. Имеется в виду задача определения закономерностей в комплексах «гость—хозяин» в части взаимосвязи электронной структуры вещества—«хозяина» с термодинамическими характеристиками интеркалатов. С целью восполнения в какой-то мере этого пробела в качестве материалов—«хозяев» при литиевой интеркаляции по методу [2] выбирался ряд соединений формулы Bi_2X_3 ($x = 0$; S; Se; Te). В результате исследований установлено, что химический потенциал внедренного лития в $Li_yBi_2X_3$ ($y > 0.05$) увеличивается по мере уменьшения разности электроотрицательностей атомов, составляющих ве-

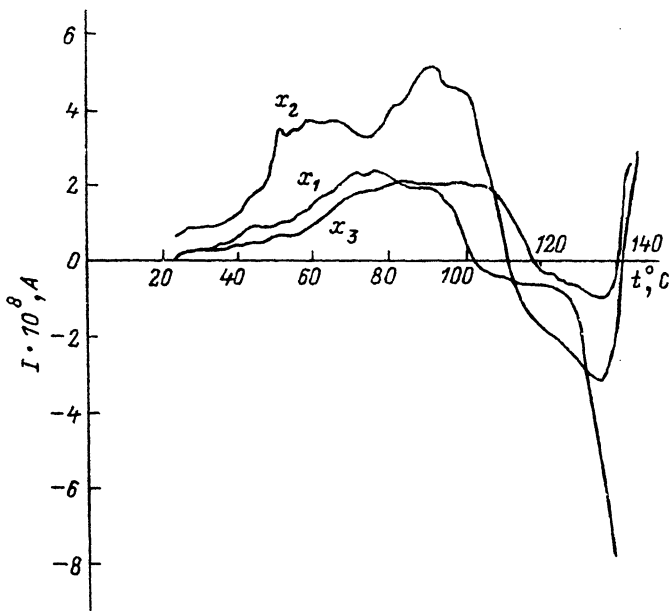


Рис. 1. Спектральная зависимость токов ТСП в протонном интеркалате селенида галлия при возрастающей степени интеркаляции x : $x_1 < x_2 < x_3$.

щество хозяина. Полученные экспериментальные результаты хорошо описываются соотношениями вида

$$\mu_{\Delta} = A + B\Delta^{-1/8},$$

где Δ — разность электроотрицательностей атомов висмута и халькогена; A и B — коэффициенты, характеризующие тип применяемого раствора электролита. Отметим при этом следующее. Так как химический потенциал в областях, исключая начальные стадии внедрения, определяется в основном взаимодействием между внедренными гостями и изменением положения уровня Ферми электронов, учитывая то, что последняя составляющая всегда меньше первой [3], приходим к выводу, что взаимодействие между интеркалированными атомами увеличивается в рассматриваемых материалах с уменьшением Δ .

3. Молекулярная интеркаляция

Несмотря на большое количество опубликованных работ по интеркалированию, в них не содержалось сведений о получении и исследовании внедрения нелинейных диэлектриков в слоистые решетки монокристаллов полупроводников. Такие исследования вызывают огромный интерес с фундаментальной точки зрения и могли бы привести к уникальным возможностям практического применения.

Исходя из соображений удобства и простоты проведения экспериментов, в качестве вводимого нелинейного диэлектрика (гостя) был выбран нитрит калия (KNO_2). Для определения возможной группы интеркалируемых матриц (хозяев) использовались монокристаллы Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , PbI_2 , $InSe$, $GaSe$. Интеркалирование проводилось по методу прямого экспонирования в расплаве KNO_2 при температуре 440 ± 5 °C в сухой аргонной атмосфере. В результате исследований установлено, что из указанных материалов интеркалируются только $InSe$ и $GaSe$. Этот факт дает основание более широко взглянуть на феномен интеркаляции, не ограничиваясь одним лишь механизмом интеркалирования, основанном на связи способности мо-

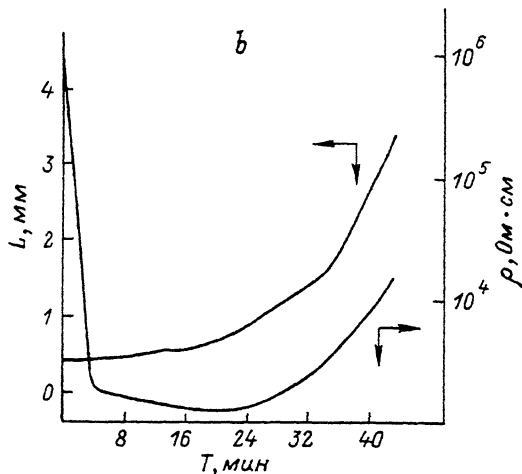
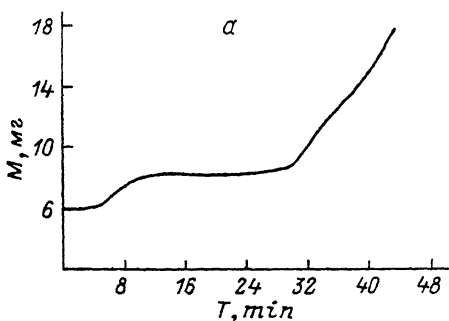


Рис. 2. Зависимость массы образцов InSe от времени интеркаляции (а). Зависимость удельного сопротивления и толщины образцов InSe (вдоль кристаллографической оси *C*) от времени интеркаляции (б).

лекул к внедрению и ее ионизационным потенциалом. Изучение кинетики внедрения KNO_2 в InSe и GaSe показывает, что скорость интеркаляции в GaSe намного больше, чем в InSe, и протекает практически мгновенно с выделением большого количества тепла. Из рис. 2, а отчетливо наблюдаются четыре участка с различными скоростями внедрения. Точки изменения скорости внедрения KNO_2 в InSe соответствуют, вероятно, образованию соединений $\text{InSe} \langle \text{KNO}_2 \rangle_{1/20}$, $\text{InSe} \langle \text{KNO}_2 \rangle_{1/2}$ и $\text{InSe} \langle \text{KNO}_2 \rangle$ соответственно. Процесс интеркаляции сопровождается также изменением толщины образца и удельного сопротивления вдоль кристаллографической оси *C*, как показано на рис. 2, б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. Д. Козьмик, З. Д. Ковалюк, И. И. Григорчак, Б. П. Бахматюк. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 23, 734 (1987).
- [2] И. Д. Козьмик, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, Б. П. Бахматюк, С. В. Гаврилюк, М. В. Товарицкий. ЖФХ, 64, 840 (1990).
- [3] A. S. Nagelbery, W. L. Worrel. J. Sol. St. Chem., 3, 321 (1981).

Редактор В. В. Чалдышев

ФТП, том 26, вып. 11, 1992

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭФФЕКТ ХОЛЛА СЕЛЕНИДА ИНДИЯ

А. А. Исмаилов, Ш. Г. Гасымов, Т. С. Мамедов, К. Р. Аллахвердиев

Институт физики Академии наук Республики Азербайджан, 370143, Баку, Азербайджан
(Получено 25.03.1992. Принято к печати 7.05.1992)

Моноселенид индия принадлежит к полупроводниковым слоистым соединениям группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. Характерным для слоистых полупроводников является