

05.2; 12

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ

И.И. Григорчак, В.В. Нетяга,  
И.Д. Козьмик, К.Д. Товстюк,  
З.Д. Ковалюк, Б.П. Бахматюк,  
С.Я. Голубь

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

Исходя из соображений удобства и простоты проведение экспериментов, в качестве вводимого нелинейного диэлектрика („гостя“) был выбран нитрит натрия ( $NaNO_2$ ). Для определения возможной группы интеркалируемых матриц („хозяев“) использовались монокристаллы  $TiS_2$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $PbJ_2$ ,  $SnS_2$ ,  $InSe$  и  $GaSe$ . Интеркалирование проводилось по методу прямого экспонирования в расплаве  $NaNO_2$  при температуре  $290 \pm 5$  °C в сухой аргоновой атмосфере. В результате исследований установлено, что из указанных материалов интеркалируется только  $InSe$  и  $GaSe$ . Этот факт дает основание более широко взглянуть на феномен интеркаляции. Действительно, наряду с наиболее устоявшимся механизмом интеркалирования, основанном на связи способности молекул к интеркалированию и ее ионизационным потенциалом [1], следует признать для определенного круга материалов и другую природу, по всей видимости в нашем случае – гомеополлярную. Исследование кинетики внедрения  $NaNO_2$  в  $InSe$  и  $GaSe$  (рис. 1) показывает, что скорость интеркаляции для  $GaSe$  намного больше, чем для  $InSe$  и составляет  $\sim 9$  мг · мин<sup>-1</sup>. На кинетической кривой моноселенида индия отчетливо наблюдаются три участка с различными скоростями внедрения. Точки изменения скорости внедрения  $NaNO_2$  в  $InSe$  соответствуют образованию соединений внедрения третьей степени –  $InSe \langle NaNO_2 \rangle_{1/3}$ , второй –  $InSe \langle NaNO_2 \rangle_{1/2}$  и первой –  $InSe \langle NaNO_2 \rangle$ . Процесс интеркаляции сопровождается также изменением толщины образцов, как показано на рис. 1. Как видно из рис. 2, интеркалирование  $InSe$  и  $GaSe$  нитритом натрия приводит к значительному увеличению удельного сопротивления  $\rho$  вдоль оси С в первом случае и уменьшению его – во втором. Удельная электропроводность, абсолютные значения которой измерялись шестиконтактным методом, предложенным в работе [2], вдоль слоев ( $\sigma_{11}$ ) увеличивается как для  $InSe$  на 1–1.5 порядка, так и для  $GaSe$  (в 3–8 раз). При этом анизотропия электропроводности

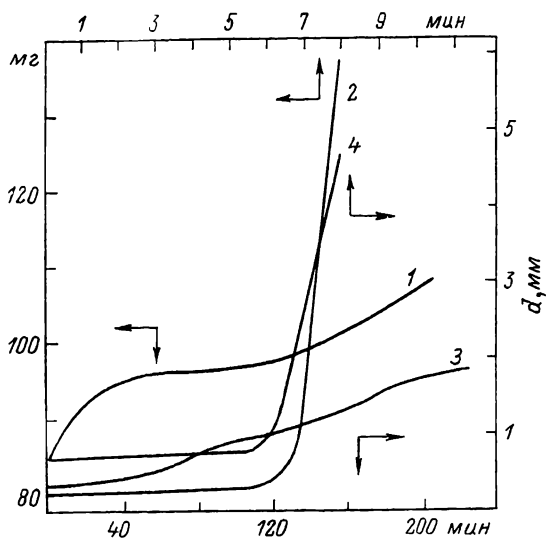


Рис. 1. Зависимость массы 1 -  $InSe$ , 2 -  $GaSe$  и толщины образцов (вдоль кристаллографической оси  $C$ ), 3 -  $InSe$ , 4 -  $GaSe$  от времени интеркаляции.

( $\sigma_{||} / \sigma_{\perp}$ ) в первом случае как правило уменьшается, а во втором для образцов с удельным сопротивлением  $10^4 - 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  может возрастать почти на четыре порядка при комнатной температуре, придавая тем самым носителям заряда практически двумерный характер движения. При определенных режимах интеркаляции для  $InSe$  обнаружено уникальное явление - инверсия оси анизотропии электропроводности, обусловленная различной скоростью и величиной изменения удельного сопротивления вдоль и поперек слоев, механизм которой пока неясный. Остается только предположить, что наблюдаемое радикальное изменение явления переноса после интеркаляции следует связать с изменением зонной структуры и влиянием доменной структуры нитрита натрия.

2. Протонная интеркаляция. Благодаря малым размерам протона и характерной способности как к легкому образованию связей, так и к относительно свободной подвижности в кристаллической матрице, соединения внедрения водорода среди огромного количества интеркалированных материалов обладают рядом особенных свойств [3]. Установлено, что для интеркалированного водородом моноселенида индия  $H_x InSe$  при  $x > 0.3$  наблюдаемые изменения кинетических параметров характеризуются не только в количественном, но и в качественном плане: зависимость  $\sigma = \sigma(T)$  и  $\mu = \mu(T)$  приобретают осцилляционный характер в рассматриваемом интервале температур, а  $n = n(T)$  - квазиступенчатый характер с последующим появлением экстремума. Особенности на темпе-

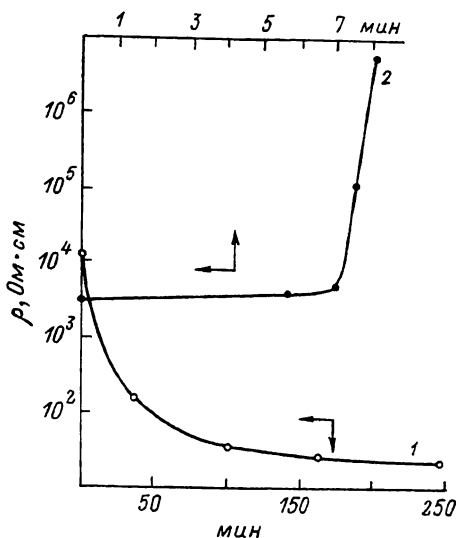
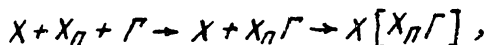


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления образцов 1 -  $InSe$  и 2 -  $GaSe$  от времени интеркаляции.

ратурных зависимостях кинетических параметров при  $x > 0.3$  могут быть связаны с эффектами упорядочения подсистемы интеркалянта и фазовыми переходами. Так как кинетические свойства данных материалов в интервале температур обусловлены примесной подсистемой, то вероятное появление модулирующего сверхрешеточного потенциала может привести к возможному образованию примесных минизон. Проведенные рентгеновские исследования  $H_x InSe$  свидетельствуют, что дифракционная картина от плоской поверхности интеркалированных кристаллов (как и при съемке торцевых поверхностей) содержала дополнительные линии низкой интенсивности. Сопоставлением обнаруженных дополнительных спектров с эталонными рентгенограммами фонда  $JCPDS$  не позволило отнести дополнительные линии ни к одной из содержащихся в фонде фаз. Дополнительные линии не соответствовали также и спектру свободного  $Se$ . Поэтому расшифровка дополнительных рефлексов проводилась с помощью автоматизированных вычислительных систем индицирования. Получен ряд решений, удовлетворяющих дополнительному спектру. Представляет интерес решение в рамках гексагональной (тригональной) сингонии ( $a=8.0567 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ;  $c=24.937 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ), которое можно рассматривать как упорядоченную структурную форму на базе исходной решетки  $InSe$  с  $a=2a_0$  и  $c=c_0$ . Последняя гипотеза физически обоснована, поскольку предполагает весьма вероятный процесс упорядочения атомов H по междоузлиям, расположенным параллельно базисным плоскостям структуры  $InSe$ . Ощутимая интенсивность сверхструктурных линий может быть в этом случае обеспечена не за счет рассеяния на атомах H, а вследствие закономерных смещений

окружающих их атомов  $In$  и  $Se$  относительно узловых положений в матричной структуре. Таким образом, протонные интеркалаты на основе  $A^{\text{ШВУ}}1$  представляют собой интересные модельные объекты для фундаментальных исследований и перспективные соединения для решения прикладных проблем, т.к. получение сверхрешеток путем интеркалирования выглядит весьма привлекательным методом как с технологической, так и с материаловедческой точки зрения.

3. С у б и н т е р к а л а ц и о н н ы е с о е д и н е - н и я. В области интеркалированных соединений сложного состава - ИССС (известных в настоящее время как биинтеркалаты и интеркалатные сольватоккомплексы [4]) впервые была изучена возможность получения принципиально нового вида ИССС - субинтеркалатов, т.е. соединений, характеризующихся матричной структурой (с промежуточным звеном „хозяин-гость“). Процесс их образования можно представить следующей схемой:



где  $\Gamma$  - частица - „гость“,  $X$ ,  $X_n$  - соответственно основной и промежуточный „хозяева“. Реализация указанного механизма осуществлена путем интеркаляции моноселенида индия ионами лития и гидрохиноном, где последний и служил в качестве промежуточного „хозяина“. Установлено, что гидрохинон радикально может влиять на тенденцию физических свойств при интеркаляции  $InSe$  литием, приводя к почти полной „нейтрализации“ тысячекратного влияния последних на электропроводность перпендикулярно слоям. Это обстоятельство может послужить интересной возможностью селективного управления твердотельных реакций для получения интеркалатов с заранее заданными свойствами.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Булаевский Л.Н. // Успехи физ. наук. 1975. Т.116. В. 3. С. 449-483.
- [2] Ковалюк З.Д., Лукьянюк В.К., Минтянский И.В., Товарницкий М.В. // Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. № 2. С. 70-72.
- [3] Shollhorn R. In: Inclusion compounds / Ed. J.L. Atwood L.F.D. Davies. New York. Acad. Press. 1984. V. 1, P. 249-334.
- [4] Herold A., Furdin G., Guerrard D. et al. // Synthetic metals. 1985. V. 12. N 1-2. P. 11-17.

Поступило в Редакцию  
18 апреля 1989 г.  
В окончательной редакции  
10 октября 1989 г.