

## Свойства селенида висмута, интеркалированного литием из раствора $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

© И.И. Григорчак, В.В. Нетяга, С.В. Гаврилюк, Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, 58001 Черновцы, Украина

E-mail: root@imspas.chernovtsy.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 января 2001 г.)

Путем экспонирования образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в растворе  $n$ -бутиллития ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) в гексане проведена литий-селективная интеркаляция. Обнаружено, что внедрение атомов лития увеличивает межслоевое расстояние, а удельное сопротивление перпендикулярно слоям ( $\rho_{\perp}$ ) возрастает более чем в 2 раза. При этом  $\rho_{\perp}(x)$  приобретает вид осциллирующей функции степени "гостевой" нагрузки, а частотно-независимый участок на кривой  $\rho_{\perp}$  ( $100 \text{ mHz} \leq \omega \leq 1 \text{ MHz}$ ) значительно сужается после завершения процесса.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 591).

В настоящее время практически уже ни у кого не возникает сомнений относительно обоснованности концептуальных принципов, согласно которым интеркаляция признается одним из перспективных методов нанотехнологии для материалов с резко анизотропным характером химической связи. К последним относится, как известно, широкий класс твердых фаз с разнообразной электронной структурой, среди которых наибольшего внимания заслуживают полупроводниковые соединения благодаря высокой чувствительности их характеристик к разного вида "гостевым" компонентам. Для полного понимания природы систем "гость-хозяин", в частности интеркалатов, которые по своей сути являются соединениями процесса, необходимо знать их особенности при разных способах получения. Вопросам электрохимической литиевой интеркаляции одного из наиболее интересных в фундаментальном и прикладном аспектах полупроводниковых материалов со слоистой кристаллической структурой  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  посвящены работы [1–3]; целью данного исследования является выяснение основных особенностей его литий-селективной интеркаляции.

Кристаллы селенида висмута были получены методом Бриджмена из стехиометрического состава компонент;  $n$ -тип проводимости этих кристаллов обусловлен главным образом неконтролируемыми примесями и структурными дефектами.

Процесс интеркалирования проводился путем экспонирования образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в 24 wt.% растворе  $n$ -бутиллития ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) в гексане. Все операции осуществлялись в сухой инертной атмосфере при температуре  $20^\circ\text{C}$ . На рис. 1 представлен характер изменения удельного сопротивления постоянному току перпендикулярно слоям (вдоль кристаллографической оси  $C$ ), измеренного в ходе процесса интеркалирования. Как видно, внедрение атомов лития приводит к возрастанию удельного сопротивления перпендикулярно слоям более чем в 2 раза, причем  $\rho_{\perp}$  становится некоторой осциллирующей функцией степени "гостевой" нагрузки. Такое поведение измеренной величины можно связать со следующим.

Исходя из свойств процессов переноса в исходной матрице [4], можно судить о делокализации волновых функций в направлении оси  $C$ . Тогда случайное поле внедренного интеркалянта может доминировать в процессах рассеяния, а изменение его флуктуаций во время интеркалирования — определять характер изменения электропроводности при монотонной или слабой функциональной зависимости концентрации свободных носителей от степени интеркаляции. Если предположить, что указанное поле является гауссовым и плавным, то в этом случае вероятность рассеяния определяется характеристиками случайного поля, модифицирующего плотность состояний. Согласно [5], электропроводность  $\sigma$  становится пропорциональной квадрату плотности состояний на уровне Ферми

$$\sigma \sim \rho^2(F), \quad (1)$$

и, как показано в [6], ее величина обратно пропорциональна среднему квадрату флуктуаций случайного поля. Тогда обнаруженные строго периодические минимумы электросопротивления можно связать с процессами упорядочения в каждом четвертом (первый минимум), затем в каждом втором и, наконец, во всех ван-дер-ваальсовых промежутках (т.е. с завершением формирования соответственно 4, 2 и 1 ступеней согласно механизму "эше-

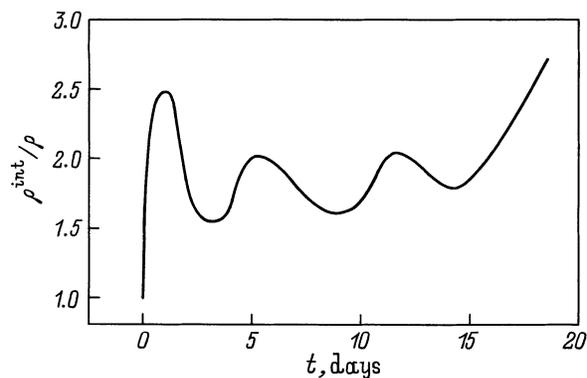
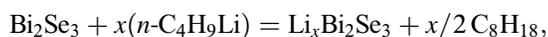


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  перпендикулярно слоям во время интеркалирования.

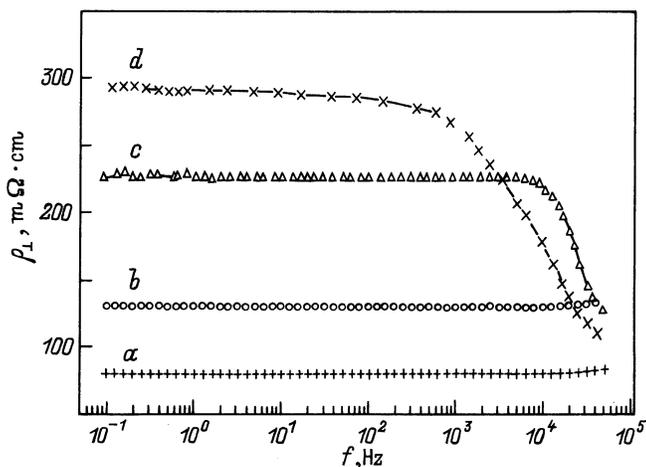
лонирования”), так как в вышеперечисленных случаях флуктуации случайного поля минимальны, а в промежуточных фазах они возрастают. При этом монотонное значение этих локальных минимумов указывает на компенсирующее действие ”гостевых” частиц, которые под уровнем Ферми создают больше состояний, чем приведенное количество электронов, изменяя, таким образом, энергетическую топологию примесных центров.

После интеркалирования равновесный относительно лития электродный потенциал промытых в большом количестве гексана и высушенных при тех же условиях образцов значительно ( $\sim 10$  раз) уменьшился по сравнению с соответствующими исходными значениями, а увеличение кристаллографического параметра  $C$  составило  $0.032 \text{ \AA}$  при практически неизменной симметрии. Все это совместно с данными пламенной фотометрии дало возможность записать уравнение реакции интеркалирования в виде

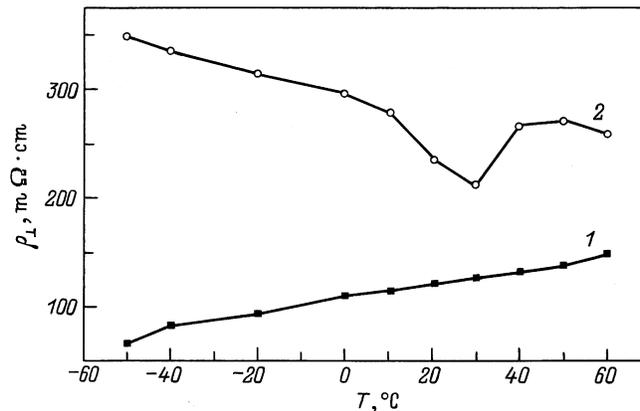


где  $x$  — степень ”гостевой” нагрузки, пропорциональная продолжительности экспонирования.

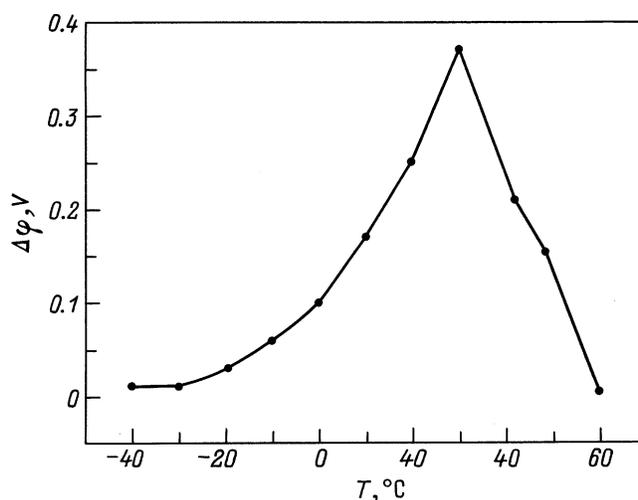
С целью выяснения кинетических особенностей носителей тока в полученных интеркалатах проводились исследования частотной и температурной зависимостей комплексной электропроводности с использованием амплитудно-частотного анализатора ”Shlumberger SI 1286”. Диапазон частот составлял от  $100 \text{ мГц}$  до  $1 \text{ МГц}$ , значение амплитуды измерения выбиралось минимальным на линейном участке вольт-амперной характеристики. На рис. 2 представлена частотная зависимость удельного электросопротивления перпендикулярно слоям образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  до и после интеркалирования при двух значениях температуры. Важнейшей особенностью данных зависимостей является сужение частотно-независимых интервалов на кривых  $\rho_{\perp}$  после интеркалирования и появления на них ниспадающих участков в



**Рис. 2.** Частотная зависимость удельного сопротивления перпендикулярно слоям  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  до ( $a, b$ ) и после ( $c, d$ ) интеркалирования при температуре  $-40$  ( $a, d$ ) и  $+60$ °C ( $b, c$ ).



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного сопротивления перпендикулярно слоям до ( $1$ ) и после ( $2$ ) интеркалирования  $\text{Li}$  из  $n$ -бутиллития.



**Рис. 4.** Температурная зависимость разности потенциалов между поверхностями образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных  $\text{Li}$  из  $n$ -бутиллития.

области частот  $10^3 - 4 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ . Эти измерения наиболее вероятно связаны с активацией локализованных ниже уровня Ферми при данной температуре примесных центров, возникших или перераспределившихся в результате интеркалирования. При этом чем ниже температура, тем сильнее частотно-независимая область должна сужаться при одновременном увеличении значения  $\rho$ , что и наблюдается (рис. 2). Температурная зависимость электросопротивления (рис. 3) свидетельствует о том, что металлический характер электрической проводимости селенида висмута после интеркалирования меняется на ярко выраженный полупроводниковый. Последнее обстоятельство также указывает на понижение уровня Ферми.

Интересной особенностью полученных результатов является появление сингулярности в термическом коэффициенте электросопротивления в районе  $30$ °C, кото-

рая, как правило, связана с "размягчением" фононного спектра [7,8]. В свою очередь это обстоятельство свидетельствует о возможности появления пирозлектрических свойств [8,9]. Действительно, при контроле эквипотенциальности поверхности образцов, перпендикулярных кристаллографической оси  $C$ , было установлено, что на завершающих стадиях возникает разница электрических потенциалов  $\Delta\varphi$ , которая не исчезает даже после закорачивания соответствующих контактов в течение одного месяца. Результаты измерения зависимости  $\Delta\varphi(T)$  (рис. 4) свидетельствуют о совпадении положения ее максимума с минимумом в  $\rho_{\perp}(T)$ .

Упомянутое выше возникновение поляризованного состояния связано с таким распределением "гостевых" компонентов по областям ван-дер-ваальсовых связей, которое приводит к появлению определенного градиента концентрации электронных ловушечных центров в направлении кристаллографической оси  $C$ . При этом предполагается, что внедрение сопровождается захватом электронов этими центрами и образованием либо слоев реального заряда, либо приклепленных к слоям квазидиполей [10,11]. Терморазряд этого состояния и приводит к появлению  $\Delta\varphi$ . Тогда индуцирование интеркаляцией указанных выше пирозлектрических состояний (нелинейная поляризация) в centrosymmetric  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с феноменологических позиций обуславливается смещением от центра и локализацией образованных квазидиполей преимущественно в тетраэдрических позициях ван-дер-ваальсового промежутка. С микроскопической точки зрения их можно было бы связать с примесным псевдоэффектом Яна-Теллера [9,12].

## Список литературы

- [1] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.Д. Козьмик, В.В. Нетяга, М.В. Товарницкий. 7-я Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов." Тез. докл. Ужгород (1988). Ч. 3. С. 144.
- [2] И.Д. Козьмик, Э.Г. Криган, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, С.В. Гаврилюк. 6-я Всесоюз. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Тез. докл. Наука, М. (1988). С. 147.
- [3] S.V. Gavrilyuk, I.I. Grigortchak, Z.D. Kovalyuk, V.P. Bakhmatyuk. Int. school-conf. of Physical Problem in Material Science of Semiconductors. Chernivtsi, Ukraine (1995). P. 109.
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [5] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Каппер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Наука, М. (1981).
- [6] И.И. Григорчак, Б.А. Лукиянец, З.Д. Ковалюк. УФЖ **26**, 1165 (1981).
- [7] Н.Б. Брандт, В.В. Авдеев, С.Г. Исков, В.А. Муганов, К.Н. Семинко, В.И. Костиков, А.Г. Котосенов, С.В. Кувшинников. ЖТЭФ **91**, 1121 (1986).
- [8] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976).
- [9] Г. Сесслер. Электреты. Мир, М. (1983).

- [10] И.В. Минтянский, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. ФТТ **28**, 1263 (1986).
- [11] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. ФТТ **31**, 222 (1989).
- [12] В.А. Lykiyanets, K.D. Tovstyuk, V.V. Boichuk, K.K. Danilevich-Tovstyuk. Phys. Stat. Sol. (b) **124**, 2, 693 (1984).