

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ МОНОКРИСТАЛІВ InSe ТА Bi₂Te₃, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ C₃H₈O₃

В. Б. Боледзюк, З. Д. Ковалюк, Т. М. Фешак, М. В. Товарницький
*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення*

Надійшла до редакції 21.04.2015

Приводяться результати досліджень електричних властивостей монокристалів InSe, Bi₂Te₃, інтеркальованих молекулами гліцерину дифузійним методом. Встановлено залежність електропровідності, рухливості та концентрації вільних носіїв заряду від тривалості експонування шаруватих кристалів в гліцерині. Отримано температурні залежності даних електричних параметрів гліцеринових інтеркалатів InSe. Зміна електропровідності інтеркальованих гліцерином монокристалів InSe залежно від часу витримки в гліцерині пояснюється утворення нових рівнів в забороненій зоні та впливом впровадження молекул гліцерину на деформаційний потенціал кристалу.

Ключові слова: інтеркаляція, селенід індію, телурид вісмуту, експонування, дифузійна інтеркаляція.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ InSe И Bi₂Te₃, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ C₃H₈O₃

В. Б. Боледзюк, З. Д. Ковалюк, Т. Н. Фешак, М. В. Товарницький

Приводятся результаты исследований электрических свойств монокристаллов InSe, Bi₂Te₃, интеркалированных молекулами глицерина диффузным методом. Установлена зависимость электропроводности, подвижности и концентрации свободных носителей заряда от длительности экспонирования слоистых кристаллов в глицерине. Получены температурные зависимости данных электрических параметров глицериновых интеркалятов InSe. Изменение электропроводности интеркалированных глицерином монокристаллов InSe в зависимости от времени выдержки в глицерине объясняется образование новых уровней в запрещенной зоне и влиянием внедрения молекул глицерина на деформационный потенциал кристалла.

Ключевые слова: интеркаляція, селенід індія, телурид висмута, експонування, дифузійна інтеркаляція.

THE ELECTRICAL PROPERTIES OF InSe AND Bi₂Te₃ LAYERED SINGLE CRYSTALS, INTERCALATED BY C₃H₈O₃

V. B. Boledzyuk, Z. D. Kovalyuk, T. M. Feshak, M. V. Tovarnytskyi

The results of research of the electrical properties of InSe, Bi₂Te₃ single crystals which were intercalated by the molecules of glycerol by diffusion method were provided. The dependence of the electrical conductivity, mobility and concentration of free charge carriers on the duration of exposure of layered crystals in glycerol were established. The temperature dependence of the electrical parameters of the InSe glycerol intercalates was obtained. The change of electrical conductivity of InSe single crystals intercalated with glycerol as a function of exposure time in glycerol is explained of the formation of new levels in the band gap and the impact of the introduction of the glycerol molecule in the crystal deformation potential.

Keywords: intercalation, indium selenide, telluride, bismuth exposure diffuse intercalation.

ВСТУП

Багато шаруватих кристалічних структур, зокрема графіт, дихалькогеніди перехідних металів, сполуки A³B⁶, A⁵B⁶, володіють сильним зв'язком між атомами всередині шарів та слабким зв'язком між шарами, який

утворюється ван-дер-ваальсівськими силами [1, 2]. Така особливість будови даних сполук дозволяє за допомогою різноманітних методів впроваджувати між шарами вихідної речовини додаткові атоми, іони, а інколи і молекули інших речовин [3, 4]. Процес

утворення подібних сполук впровадження називається інтеркалюванням, а самі сполуки — інтеркалатними сполуками. З його допомогою можна синтезувати нові сполуки, що володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які інколи важко або неможливо отримати за допомогою традиційних методів синтезу. Дослідження інтеркаляційних систем на основі різноманітних шаруватих напівпровідників та домішкових молекул, свідчать, що характерною особливістю процесу інтеркалювання в шаруваті структури є впровадження домішок в між шаровий простір.

Існує багато робіт, присвячених дослідженню властивостей шаруватих напівпровідників, як інтеркальованих молекулами органічних сполук різними методами [3, 5]. Зокрема в роботах [7, 8] показана можливість впровадження в шаруваті кристали молекул толуолу та етилового спирту дифузійним методом. Метою даної роботи була встановлення впливу молекул гліцерину, інтеркальованих хімічно-селективним методом, на властивості шаруватих кристалів InSe та Bi_2Te_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовувались кристали γ -політипу InSe, вирощених методом Бріджмена із нестехіометричного складу $\text{In}_{1,05}\text{Se}_{0,95}$. Моноселенід індію, отриманий таким чином, завжди володіє n-типом провідності. Кристали телуриду вісмуту були вирощені методом Бріджмена із стехіометричного складу компонент, а n-тип провідності Bi_2Te_3 обумовлений головним чином неконтрольованими домішками та структурними дефектами. Для інтеркалювання використовували зразки прямокутної форми з геометричними розмірами $13 \times 10 \times 5,5 \text{ мм}^3$. Впровадження інтеркалянта в шаруваті кристали проводили хімічно-селективним методом, шляхом експонування зразків InSe та Bi_2Te_3 в рідкому середовищі [8]. Основним контрольованим параметром процесу реакції інтеркалювання в цьому випадку являється тривалість експонування. В якості інтеркалянта використовували технічно чистий гліцерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Витримка зразків InSe в гліцерині становила 1080 годин (45 діб), а Bi_2Te_3 — 1680 годин (70 діб). Після витримки в гліцерині зразки багатократно промивалися водою і етиловим

спиртом та висушувалися. Для запобігання впливу вологи на процес впровадження, всі операції здійснювалися в сухій інертній атмосфері при температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температурні залежності коефіцієнта Холла R_{Hr} ($B||c$), електропровідності вздовж $\sigma_{\perp c}$ та перпендикулярно $\sigma_{\parallel c}$ шарам, холлівської рухливості $\mu_{\perp c}$ вивчалися в діапазоні температур $80\text{--}400 \text{ K}$. Експерименти виконувалися при постійному струмі та магнітному полі на зразках у формі паралелепіпеда з розмірами $10 \times 2,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Індієві контакти наносилися в класичній конфігурації згідно методики [9]. Виміри $\sigma_{\parallel c}$ проводились чотирьохзондовим методом з контактами, розташованими на протилежних сколених поверхнях: два з яких використовувалися як струмові, а два інші — як зондові.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження електричних властивостей шаруватих кристалів InSe та Bi_2Te_3 та їх інтеркалатів проводилися при кімнатній температурі ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) та в температурному інтервалі $80\text{--}400 \text{ K}$. Як вже зазначалось вище, витримка зразків в гліцерині становила 45 та 70 діб, а кожної 7 доби для визначення впливу тривалості експонування проводилися виміри електричних властивостей гліцеринових інтеркалатів InSe та Bi_2Te_3 при кімнатній температурі. Результати досліджень представлені на рис. 1 (InSe) та рис. 2 (Bi_2Te_3). Як видно з отриманих результатів, протягом перших двох тижнів для InSe спостерігається монотонне збільшення концентрації і відповідне їй зростання електропровідності, яке можливо обумовлене впорядкуванням інтеркалянта в між шаровому просторі. Беручи до уваги будову молекул $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ та структуру шаруватих кристалів ймовірно впорядкування відбувається у вигляді просторових ланцюжків, подібно впорядкуванню йоду в InSe [10]. Крім того, слід врахувати те, що характерною особливістю гідроксильної групи спиртів являється рухливість атому водню, яка обумовлена електронною будовою гідроксильної групи [11]. В роботах [12, 13] показано, що зростання електропровідності вздовж шарів у воденьмісних шаруватих кристалах обумовлене тим, що частина впровадження водню знаходиться в стані H^+ .

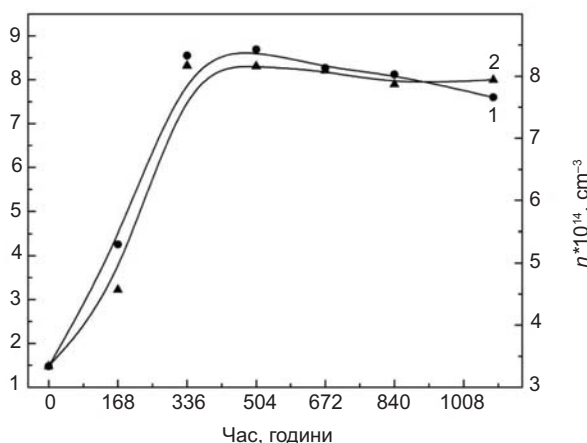


Рис. 1. Залежність електропровідності (1) та концентрації вільних носіїв заряду (2) гліцеринових інтеркалатів InSe від часу експозиції в гліцерині при кімнатній температурі

Що стосується гліцеринових інтеркалатів на основі Bi_2Te_3 , то в цьому випадку для інтеркальованих протягом 70 діб зразків Bi_2Te_3 , відбувається зменшення електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp c}$, а концентрація вільних електронів n при цьому немонотонно зростає. Як було показано в [7], впроваджені молекули органічних речовин, зокрема толуолу та етилового спирту, розміщуються головним чином у між шаровому просторі і пасивують точкові та просторові дефекти в кристалі, де мають місце розірвані зв'язки. Цілком очевидно, що молекули гліцерину поводять себе аналогічним чином. В даних областях інтеркалянт утворює додаткові структурні дефекти, які призводять до виникнення мілких акцепторних рівнів у забороненій зоні InSe, наслідком чого є зменшення провідності в площині шаруватого кристалу.

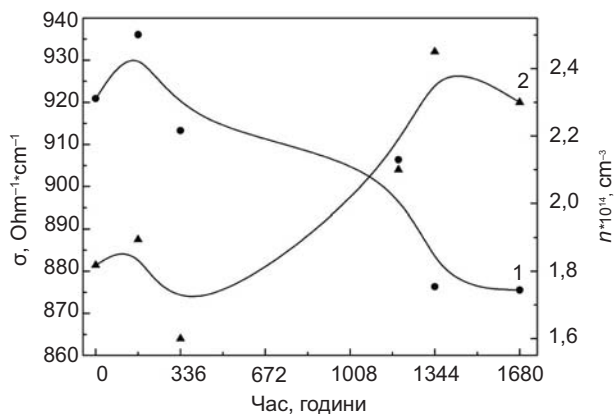
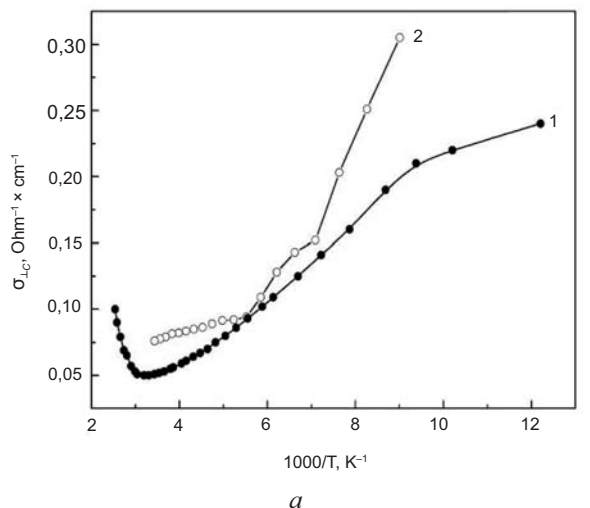


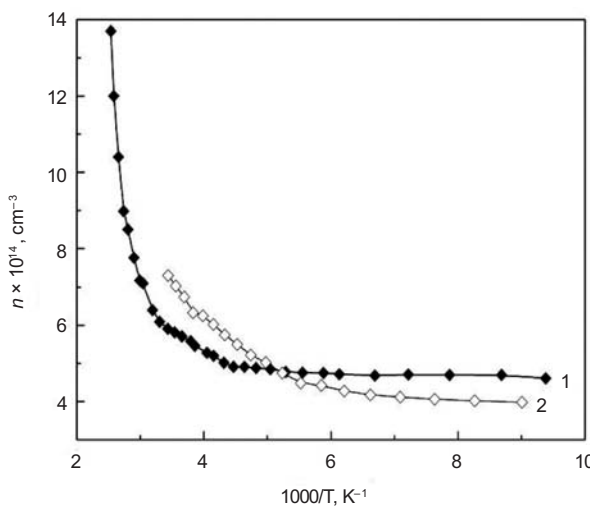
Рис. 2. Залежність електропровідності (1) та концентрації вільних носіїв заряду (2) гліцеринових інтеркалатів Bi_2Te_3 від часу експозиції в гліцерині при кімнатній температурі

Основною причиною спостережуваних відмінностей для зразків InSe та Bi_2Te_3 на нашу думку є різна кристалічна структура даних сполук та, відповідно, різні значення величини між шарового простору. Зменшення даних параметрів для зразків телуриду вісмуту при фіксованій температурі із збільшенням інтеркалянта ймовірно можна пояснити виникненням в процесі впровадження молекул гліцерину між шарового тиску та дефектів деформації.

На рис. 3–4 представлено температурні залежності електропровідності ($\sigma_{\perp c}$), концентрації вільних електронів (n) та електронної рухливості ($\mu_{\perp c}$) вздовж шарів для вихідних та витриманих в гліцерині зразків InSe. З отриманих залежностей $\sigma_{\perp c}(T)$ (рис. 3, а) та $n(T)$ (рис. 3, б) можна зробити



а



б

Рис. 3. Температурні залежності електропровідності в площині шарів (а) та концентрації вільних носіїв заряду (б) для вихідних зразків InSe (1) та витриманих в гліцерині (2) протягом 48 діб

висновок, що із зростанням температури для всіх зразків спостерігається незначна зміна n та відбувається монотонне зменшення $\sigma_{\perp c}$, що свідчить в даному випадку про «металічний» тип провідності зразків. При $T \geq 293$ К тип провідності змінюється з металічного на напівпровідниковий внаслідок зростання концентрації носіїв заряду n .

Отримана експериментальна залежність рухливості електронів $\mu_{\perp c}$ від температури (рис. 4) являється дещо типовою для шаруватих кристалів InSe [14, 15] та інтеркалатів на його основі [16, 17]. В температурному 80–400 К криві $\mu_{\perp c}(T)$ монотонно спадають без зміни кута нахилу до температурної вісі. Температурна залежність рухливості носіїв заряду вздовж шарів в цьому випадку визначається здебільшого взаємодією носіїв із тепловими коливаннями ґратки, які поляризовані вздовж інтеркальованих зразків, можна пояснити за допомогою розсіювання на оптичних гомополяних фонах ($\hbar\omega = 14,3$ меВ).

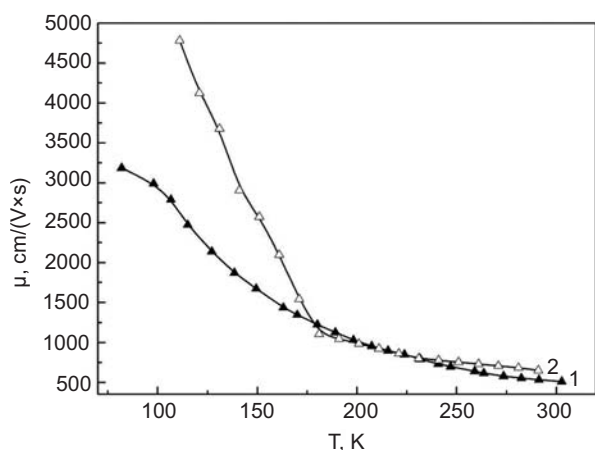


Рис. 4. Температурні залежності рухливості вільних носіїв заряду для вихідних зразків InSe (1) та витриманих в гліцерині (2) протягом 48 діб

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження електричних властивостей шаруватих кристалів InSe та Bi_2Te_3 , дифузійним інтеркалюванням гліцерином. Встановлено, що концентраційні залежності електропровідності та концентрації вільних носіїв заряду для гліцеринових інтеркалатів носять немоторний характер, а молекули інтеркалянта локалізуються в між шаровому просторі кристалічної ґратки.

Збільшення електропровідності для кристалів InSe, витриманих в гліцерині,

пояснюється збільшенням концентрації носіїв заряду та утворенням нових рівнів у забороненій зоні шаруватого кристалу. У випадку гліцеринових інтеркалатів Bi_2Te_3 , причиною зменшення електропровідності при кімнатній температурі є виникнення в процесі впровадження гліцерину між шарового тиску та дефектів деформації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Медведева З. С. Холькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы — М.: Наука, 1968. — 216 с.
2. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение — К.: Наукова думка, 1984, — 264 с.
3. Intercalation Chemistry // eds / by M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, London: Acad/ Press, 1982, 567 p.
4. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. New York. — 1983. — No. 15. — P. 235–261.
5. Shollhorn R. Intercalation chemistry / Physica B. — 1980. — Vol. 99 B, No. 1–3. — P. 89–99.
6. J. Rouxel Structural Chemistry of Layered Materials and Their Intercalates // Physica B. 99, 1980. — P. 3–11.
7. Zhirko Yu. I., Skubenko N. A., Kovalyuk Z. D., Boledzyuk V. B. Optical Properties of Layered GaSe Crystals Intercalated with Hydrogen-Containing Molecules of Toluene, Water and Alcohol // Proceedings of the Intercalation Conference Nanomaterials: Applications and Properties — Vol. 1, No. 1, 2012.
8. Боledзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Пирля М. М., Барбуца С. Г. Оптичні та електричні властивості шаруватих кристалів InSe та GaSe, інтеркальованих етиловим спиртом. Ukr. J. Phys. 2013, Vol. 58, No. 9, P. 857–862.
9. Демчина Л. А., Ковалюк З. Д., Минтянський І. В. Изготовление омических контактов к слоистым монокристаллам типа A^3B^6 // Приборы и техника эксперимента. — 1980. — № 2. — 219 с.
10. Боledзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Пирля М. М. Оптичні, електричні та електрохімічні властивості йодних інтеркалатів моноселеніду індію // УФЖ. — 2009. — Т. 54, № 6. — С. 582–586.
11. Кармеллм Э., Фоулс Г. В. А. Валентность

- и строение молекул / Пер. с англ. под. ред. М. В. Базилевского. — М.: Химия. — 1978. — 360 с.
12. Zhirko Yu. I., Kovalyuk Z. D., Zaslونkin A. V., Boledzyuk V. B. Photo and electric properties of hydrogen intercalated InSe and GaSe layered crystals // «Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development» 14–17 February 2010, Cairo, Egypt.
 13. Боледзюк В. Б., Заслонкін А. В., Ковалюк З. Д., Пирля М. М. Електричні властивості інтеркальованих шаруватих кристалів In_2Se_3 // УФЖ. — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 378–383.
 14. Savitskii P.I., Mintanskii I.V., Kovalyuk Z.D. Annealing effect on conductivity anisotropy in Indium selenide // Phys. Status Solidi A. — 1996. — Vol. 155, No. 2. — P. 451–460.
 15. Zaslونkin A. V., Kovalyuk Z. D., Mintanskii I. V., and Savitskii P. I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2008. — Vol. 11, No. 1. — P. 54–58.
 16. Ковалюк З. Д., Каминский В. М., Боледзюк В. Б., Пырля М. Н., Минтянский И. В., Заслонкин А. В., Нетяга В. В. Влияние гидрогенизации на оптические и электрические свойства кристаллов GaSe и InSe // Альтернативная энергетика и экология. — 2008. — № 8. — С. 67–72.
 17. Ковалюк З. Д., Кушнир О. И., Минтянский И. В. Электрические свойства InSe, интеркалированного магнием // Неорган. матер. — Т. 45, № 8. — С. 913–917.
 - В. — 1980. — Vol. 99 B, No. 1–3. — P. 89–99.
 6. J. Rouxel Structural Chemistry of Layered Materials and Their Intercalates // Physica B. 99, 1980. — P. 3–11.
 7. Zhirko Yu. I., Skubenko N. A., Kovalyuk Z. D., Boledzyuk V. B. Optical Properties of Layered GaSe Crystals Intercalated with Hydrogen-Containing Molecules of Toluene, Water and Alcohol // Proceedings of the Intercalation Conference Nanomaterials: Applications and Properties — Vol. 1, No. 1, 2012.
 8. Боледзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Пирля М. М., Барбуца С. Г. Оптичні та електричні властивості шаруватих кристалів InSe та GaSe, інтеркальованих етиловим спиртом. Ukr. J. Phys. 2013, Vol. 58, No. 9, P. 857–862.
 9. Демчина Л. А., Ковалюк З. Д., Минтянский И. В. Изготовление омических контактов к слоистым монокристаллам типа A^3B^6 // Приборы и техника эксперимента. — 1980. — No. 2. — 219 с.
 10. Боледзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Пирля М. М. Оптичні, електричні та електрохімічні властивості йодних інтеркалатів моноселеніду індію // УФЖ. — 2009. — Т. 54, № 6. — С. 582–586.
 11. Картмелл Э., Фоулс Г. В. А. Валентность и строение молекул / Пер. с англ. под. ред. М. В. Базилевского. — М.: Химия. — 1978. — 360 с.
 12. Zhirko Yu. I., Kovalyuk Z. D., Zaslонkin A. V., Boledzyuk V. B. Photo and electric properties of hydrogen intercalated InSe and GaSe layered crystals // «Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development» 14–17 February 2010, Cairo, Egypt.
 13. Боледзюк В. Б., Заслонкін А. В., Ковалюк З. Д., Пирля М. М. Електричні властивості інтеркальованих шаруватих кристалів In_2Se_3 // УФЖ. — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 378–383.
 14. Savitskii P. I., Mintanskii I. V., Kovalyuk Z. D. Annealing effect on conductivity anisotropy in Indium selenide // Phys. Status Solidi A. — 1996. — Vol. 155, No. 2. — P. 451–460.
 15. Zaslонkin A. V., Kovalyuk Z. D., Mintanskii I. V., and Savitskii P. I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2008. — Vol. 11, No. 1. — P. 54–58.

LITERATURA

1. Медведева З. С. Холькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы — М.: Наука, 1968. — 216 с.
2. Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение — К.: Наукова думка, 1984, — 264 с.
3. Intercalation Chemistry // eds / by M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, London: Acad/ Press, 1982, 567 p.
4. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. New York. — 1983. — No. 15. — P. 235–261.
5. Shollhorn R. Intercalation chemistry / Physica

16. Ковалюк З. Д., Каминский В. М., Боледзюк В. Б., Пырля М. Н., Минтянский И. В., Заслонкин А. В., Нетяга В. В. Влияние гидrogenизирование на оптические и электрические свойства кристаллов GaSe и InSe // Альтернативная энергетика и экология. — 2008. — № 8. — С. 67–72.
17. Ковалюк З. Д., Кушнир О. И., Минтянский И. В. Электрические свойства InSe, интеркалированного магнием // Неорган. матер. — Т. 45, № 8. — С. 913–917.