ВПЛИВ ВОДНЮ НА ОПТИЧНI ВЛАСТИВОСТI GaSe

З. Д. Ковалюк, М. М. Пирля, В. Б. Боледзюк
Чернiвецьке вiддiлення iнституту проблем матерiялознавства НАН України,
вул. Iрини Вiльде, 5, Чернiвцi, 58001, Україна

(Отримано 25 травня 2001 р.; в остаточному виглядi — 21 жовтня 2001 р.)

У температурнiй дiлянцi 77–293 К дослiджено спектри пропускання в дiлянцi екситонного поглинання для монокристалiв GaSe, iнтеркальованих воднем. Виявлено немонотоннi концентрацiйнi залежностi енерґетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(x)$ i напiвширини екситонної смуги $\Delta H(x)$. Пояснено $E_{\text{екс}}(x)$ i $\Delta H(x)$ при iнтеркаляцiї воднем GaSe на основi уявлень про вплив деформацiї (зокрема iнтеркаляцiї) на перебудову енерґетичного спектра шаруватого кристала.

Ключовi слова: шаруватий кристал, iнтеркаляцiя, водень, екситонний максимум, екситонна смуга, водневий iнтеркалат.

PACS number(s): 71.35.Cc, 78.40.Fy

У працях [1,2] встановлена здатнiсть шаруватих напiвпровiдникiв типу A^3B^6 до iнтеркаляцiї катiонами лужних, лужноземельних металiв, анiонами галогенiв, а також органiчними комплексами. Вплив iнтеркаляцiї воднем на властивостi моноселенiду ґалiю має як науковий iнтерес, так i практичне значення: акумулятори водню, водневi фiльтри, каталiзатори, електроди для паливних елементiв та батарей [3].

У цiй статтi подано результати дослiджень спектрiв пропускання GaSe (ϵ-модифiкацiя), iнтеркальованого воднем у дiлянцi екситонного поглинання. Зразки, якi використовували для iнтеркаляцiї, вирощували методом Брiджмена. Iнтеркаляцiю проведено електрохемiчним методом з 0.1-нормального розчину соляної кислоти. Вплив концентрацiї введених атомiв водню на властивостi моноселенiду ґалiю вивчали на однiй i тiй же групi зразкiв шляхом доiнтеркаляцiї. Iнтеркаляцiя монокристалiчних зразкiв GaSe проводилась методом “тягнучого” електричного поля [4,5] в ґальваностатичному режимi за допомогою потенцiостата П–5827М. Пропусканням через спецiяльну комiрку електричного струму необхiдної величини було введено водень у шаруватий кристал (при катоднiй поляризацiї останнього). Концентрацiю введеної домiшки визначали за кiлькiстю електрики, що пройшла через комiрку, тобто контрольованими параметрами в процесi реакцiї iнтеркаляцiї були густина електричного струму та тривалiсть процесу. При вимiрюваннi спектрiв пропускання використовували зразки товщиною 10–20 мкм. Використання оптимальних технологiчних параметрiв процесу iнтеркаляцiї (густина струму не бiльше 10 мкА/см^2) дало змогу одержати однорiднi за складом iнтеркальованi зразки.

Дослiджували спектри пропускання кристалiв GaSe та H_xGaSe ($0 < x \leq 1$, x — кiлькiсть введених атомiв на одну формульну одиницю матрицi) на спектрометричнiй установцi, зiбранiй на базi модифiкованого спектрометра ИКС–31 (при напрямку поширення свiтла перпендикулярному базовiй площинi кристала). Роздiльний спектральний iнтервал приладу в цiй спектральнiй дiлянцi $2.095 \div 2.14$ еВ складав 1–2 меВ (дифракцiйна ґратка 1200 шт/мм). Використання термореґульованої крiостатної системи зразка типу “УТРЕКС-РТР” дало змогу вивчити спектри пропускання в дiяпазонi температур 77–293 К. Контроль температури зразка проведено германiєвим термометром опору ТПК–1.1, при цьому точнiсть стабiлiзацiї температури зразка складала 0.5 °С.

Дослiджено залежнiсть спектрального положення екситонного максимуму ($n = 1$) i його напiвширини у водневому iнтеркалатi H_xGaSe вiд концентрацiї введеної домiшки ($0 < x \leq 1$) в дiяпазонi температур 77–293 К. Напiвширину екситонної смуги визначено шляхом аналiзу тiльки довгохвильової її половини, яка при вiдсутностi зон-зонних переходiв має симетричний вигляд. Концентрацiйнi залежностi енерґетичного положення екситонного максимуму ($E_{\text{екс}}$) i напiвширини екситонної смуги (ΔH) водневого iнтеркалата H_xGaSe характеризуються при кiмнатнiй температурi немонотонною поведiнкою (рис. 1): в дiлянцi вмiсту домiшки $x \approx 0 \div 0.4$ вiдбувається збiльшення цих характеристик, при подальшому зростаннi x спостерiгається обернений хiд кривих $E_{\text{екс}}(x)$ i $\Delta H(x)$. Як видно з рис. 2, iнтеркаляцiя селенiду ґалiю воднем приводить при $T = 77$ К до зсуву енерґетичного положення екситонного максимуму у високоенерґетичну дiлянку та розширення екситонної смуги поглинання. Слiд вiдзначити, що енерґетичне положення i напiвширина екситонного максимуму залежать вiд умiсту iнтеркалянта: в iнтервалi $0,1 < x < 0,35$ $E_{\text{екс}}$ та ΔH кривi залежностей $E_{\text{екс}}(x)$ та $\Delta H(x)$ набувають постiйного значення.

На пiдставi температурних дослiджень спектрiв пропускання визначено температурнi коефiцiєнти змiщення першого екситонного максимуму $dE_{\text{екс}}/dT$ i змiни напiвширини екситонної смуги dH/dT “чистих” та iнтеркальованих напiвпровiдникiв у дiлянцi температур 77–293 К (таблиця 1). Для чистого GaSe цi данi добре узгоджуються з лiтературними [6,7].

Сполука	$dE_{\text{екс}}/dT$, еВ/град	dH/dT, еВ/град
GaSe	-4.7×10^{-4}	4.0×10^{-5}
$H_{0.4}$GaSe	-5.0×10^{-4}	4.5×10^{-6}

Таблиця 1. Температурні коефіцієнти зміщення $dE_{\text{екс}}/dT$ та dH/dT.

Зміщення енерґетичного положення екситонного піка при $T = 293$ К можна пов'язати зі зміною ширини забороненої зони та енерґії зв'язку при інтеркаляції. Зважаючи на специфіку кристалічної структури GaSe, слід відзначити, що внески відповідних деформацій (між шарами, в межах шару) в перебудову енерґетичного спектра GaSe можуть по-різному змінюватися при інтеркаляції воднем. При збільшенні деформаційних напруг у шаруватих кристалах, зв'язаних із впливом різних факторів (зокрема зі збільшенням концентрації інтеркалянта), значення пружних постійних, які характеризують зв'язок між атомами водню, в межах шарів зростають повільніше, ніж відповідні постійні між шарами [8]. Зміщення максимуму екситонного піка в ділянку більших енерґій на 7 меВ (рис. 1) в інтервалі вмісту водню $0 < x \leq 0.4$ зумовлено зміною пружних постійних між шарами, що приводить, згідно з [8,9], до збільшення ширини забороненої зони E_g інтеркалата $H_{x \leq 0.4}$GaSe та енерґії зв'язку екситона $E_{\text{екс}}$. Це можна пояснити, як і в роботі [10], зміною ефективної маси в результаті процесу інтеркаляції. Перший фактор, зважаючи на експериментальні дані (рис. 1), має перевагу над другим. Крім цього, слід відзначити домінуючий внесок E_g у зсув екситонних смуг. У загальному випадку зміна E_g відбувається як наслідок конкурентного внеску міжшарових деформацій та деформацій у межах шару, які мають різні знаки деформаційного потенціялу. До оберненого ходу залежності $E_{\text{екс}}(x)$ при критичному вмісті водню $x > 0.4$ приводять певні фактори, а саме:

а) зміна міжшарових пружних постійних, що, згідно з [9,10], приводить до зменшення E_g інтеркальованого кристала;

б) зміна енерґії зв'язку екситона при інтеркаляції, в основному, за рахунок ефективної маси [11];

в) зона-зонні переходи за участю "хвоста" густини станів;

г) флюктуації країв забороненої зони під дією "випадкового" поля введеної домішки.

Поведінку кривої $E_{\text{екс}}(x)$ при $T = 77$ К можна пояснити, якщо врахувати, крім наведених вище факторів, ще результати досліджень сполуки H_xGaSe методом протонного магнетного резонансу. Установлено [5], що при температурі $T \approx 140$ К відбувається перехід рухливої фази введеного водню у зв'язану ($0.45 < x < 1$). Слід відзначити, що в межах рухливої фази відбувається спарювання атомів водню й орієнтація молекул H_2 вздовж осі **c** монокристала. Під зв'язаним станом розуміють стан водню, що ввійшов у структуру шару матриці, при рухливому стані — інтеркалянт локалізований у щілині кристала. Таким чином, характерна відмінність у поведінці $E_{\text{екс}}(x)$ при температурах 77 та 293 К залежить, мабуть, від того, що при $T \leq 140$ К в діяпазоні вмісту водню $0.45 < x < 1$ зміна міжшарових пружних постійних переважає внутрішньошарові, що пов'язано з упорядкуванням молекул H_2 у вандерваальсівській щілині.

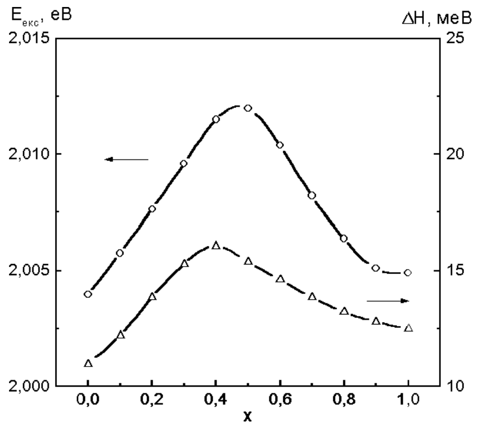

Рис. 1. Концентраційні залежності енерґетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ та напівширини екситонної смуги ΔH водневого інтеркалата H_xGaSe при $T = 293$ К.

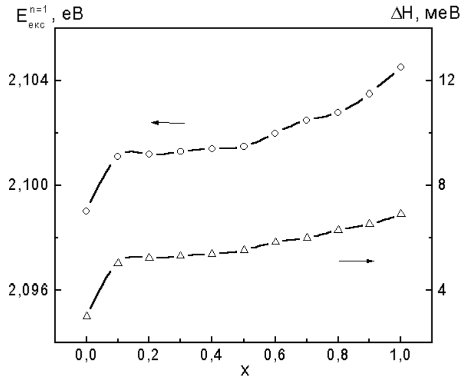

Рис. 2. Концентраційні залежності енерґетичного положення основного екситонного максимуму $E_{\text{екс}}^{n=1}$ та напівширини екситонної смуги ΔH водневого інтеркалата H_xGaSe при $T = 77$ К.

При введенні атомів у кристал, унаслідок хаотичного розміщення інтеркалянта, потенціяльний рельєф в інтеркалаті H_xGaSe набуває більш аперіодичного характеру, ніж у "чистому" GaSe (це впливає на розсіювання екситонів [11]), також зменшується екситонний радіус, що дещо зменшує процеси усереднення флюктуаційного рельєфу. Вказані причини і приводять до збільшення ΔH в інтервалі вмісту водню $0 < x \leq 0.4$ ($T = 293$ K) і $0 < x \leq 0.1$ ($T = 77$ K) (рис. 1, 2). Щоб зрозуміти різницю в поведінці кривих залежностей $\Delta H(x)$ при температурах 293 та 77 K, слід ураховувати:

а) наявність "жорстко закріпленого" та квазівільного станів інтеркалянта [12] у кристалічній матриці;

б) утворення протонних пар H_2 при $T \leq 140$ K $x \leq 0.45$ у вандерваальсівській щілині кристала.

Таким чином, водневі інтеркалати на основі шаруватого напівпровідника GaSe є новим класом сполук уведення водню. Ці сполуки — цікаві об'єкти для фундаментальних досліджень і перспективні для розв'язання прикладних проблем зберігання та використання енерґії водню.

[1] V. A. Kulbachinskii, Z. D. Kovalyuk, M. N. Pyrlya, Phys. Status Solidi B **169**, 157 (1992).

[2] I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk, J. Phys.: Cond. Matt. **9**, 195 (1997).

[3] Г. Алефельд, И. Фелькль, *Водород в металлах* (Мир, Москва, 1981).

[4] И. Д. Козьмик, З. Д. Ковалюк, И. И. Григорчак, Б. П. Бахматюк, Неорг. матер. **23**, 5, 754 (1987).

[5] З. Д. Ковалюк, Т. П. Прокипчук, А. И. Середюк, К. Д. Товстюк, Физ. тверд. тела **29**, 10, 2191 (1987).

[6] М. С. Бродин, И. В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* (Наукова думка, Киев, 1986).

[7] В. В. Соболев *Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия и таллия* (Штиинца, Кишинёв, 1982).

[8] Г. Л. Беленький, Э. Ю. Салаев, Р. А. Сулейманов, Усп. физ. наук **155**, 1 (1988).

[9] З. Д. Ковалюк, М. Н. Пырля, А. И. Середюк, В. И. Витковская, Изв. вузов, физика **10**, 51 (1992).

[10] С. С. Ищенко, М. Т. Иванийчук, Д. В. Корбутяк, Физ. техн. полупр. **15**, 10, 2045 (1981).

[11] В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер *и др.*, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука, Москва, 1981).

[12] К. Д. Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение* (Наукова думка, Киев, 1984).

THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE OPTICAL PROPERTIES OF GaSe

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

Chernivtsi Department of the Institute of Materials Science Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine,
5 Iryna Vilde Str., Chernivtsi, UA–58001, Ukraine

In the temperature range from 77 to 293 K the transmission spectra in the excitonic absorption range are investigated for GaSe crystals intercalated with hydrogen. We have observed non-monotonous concentration dependences of the energy location of the excitonic maximum E_{ex} and exitonic half-width ΔH. The obtained $E_{\text{ex}}(x)$ and $\Delta H(x)$ dependences for H_xGaSe intercalates ($0 < x \leq 1$) are explained as a result of the deformation effect due to the intercalation influence on the variation of the energy spectrum of layered GaSe crystals.