

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ GaSe

З. Д. Ковалюк, М. М. Пирля, В. Б. Боледзюк

*Чернівецьке відділення інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Ірини Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна*

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

У температурній ділянці 77–293 К досліджено спектри пропускання в ділянці екситонного поглинання для монокристалів GaSe, інтеркальованих воднем. Виявлено немонотонні концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(x)$ і напівширини екситонної смуги $\Delta H(x)$. Пояснено $E_{\text{екс}}(x)$ і $\Delta H(x)$ при інтеркаляції воднем GaSe на основі уявлень про вплив деформації (зокрема інтеркаляції) на перебудову енергетичного спектра шаруватого кристала.

Ключові слова: шаруватий кристал, інтеркаляція, водень, екситонний максимум, екситонна смуга, водневий інтеркалат.

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

У працях [1,2] встановлена здатність шаруватих напівпровідників типу A^3B^6 до інтеркаляції катіонами лужних, лужноземельних металів, аніонами галогенів, а також органічними комплексами. Вплив інтеркаляції воднем на властивості моноселеніду галію має як науковий інтерес, так і практичне значення: акумулятори водню, водневі фільтри, каталізатори, електроди для паливних елементів та батарей [3].

У цій статті подано результати досліджень спектрів пропускання GaSe (ϵ -модифікація), інтеркальованого воднем у ділянці екситонного поглинання. Зразки, які використовували для інтеркаляції, вирощували методом Бріджмена. Інтеркаляцію проведено електрохімічним методом з 0.1-нормального розчину соляної кислоти. Вплив концентрації введених атомів водню на властивості моноселеніду галію вивчали на одній і тій же групі зразків шляхом доінтеркаляції. Інтеркаляція монокристалічних зразків GaSe проводилась методом “тягнутого” електричного поля [4,5] в гальваностатичному режимі за допомогою потенціостата П-5827М. Пропусканням через спеціальну комірку електричного струму необхідної величини було введено водень у шаруватий кристал (при катодній поляризації останнього). Концентрацію введеної домішки визначали за кількістю електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами в процесі реакції інтеркаляції були густина електричного струму та тривалість процесу. При вимірюванні спектрів пропускання використовували зразки товщиною 10–20 мкм. Використання оптимальних технологічних параметрів процесу інтеркаляції (густина струму не більше 10 мкА/см²) дало змогу одержати однорідні за складом інтеркальовані зразки.

Досліджували спектри пропускання кристалів GaSe та $H_x\text{GaSe}$ ($0 < x \leq 1$, x — кількість уведених атомів на одну формульну одиницю матриці) на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ИКС-31 (при напрямку поширення світла перпендикулярному базовій площині кристала). Роздільний спектральний інтервал при-

ладу в цій спектральній ділянці $2.095 \div 2.14$ еВ складав 1–2 меВ (дифракційна ґратка 1200 шт/мм). Використання терморегульованої кріостатної системи зразка типу “УТРЕКС-РТР” дало змогу вивчити спектри пропускання в діязоні температур 77–293 К. Контроль температури зразка проведено германієвим термометром опору ТПК-1.1, при цьому точність стабілізації температури зразка складала 0.5°C .

Досліджено залежність спектрального положення екситонного максимуму ($n = 1$) і його напівширини у водневому інтеркалаті $H_x\text{GaSe}$ від концентрації введеної домішки ($0 < x \leq 1$) в діязоні температур 77–293 К. Напівширину екситонної смуги визначено шляхом аналізу тільки довгохвильової її половини, яка при відсутності зон-зонних переходів має симетричний вигляд. Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму ($E_{\text{екс}}$) і напівширини екситонної смуги (ΔH) водневого інтеркалата $H_x\text{GaSe}$ характеризуються при кімнатній температурі немонотонною поведінкою (рис. 1): в ділянці вмісту домішки $x \approx 0 \div 0.4$ відбувається збільшення цих характеристик, при подальшому зростанні x спостерігається обернений хід кривих $E_{\text{екс}}(x)$ і $\Delta H(x)$. Як видно з рис. 2, інтеркаляція селеніду галію воднем приводить при $T = 77$ К до зсуву енергетичного положення екситонного максимуму у високоенергетичну ділянку та розширення екситонної смуги поглинання. Слід відзначити, що енергетичне положення і напівширина екситонного максимуму залежать від вмісту інтеркалянта: в інтервалі $0, 1 < x < 0, 35$ $E_{\text{екс}}$ та ΔH криві залежностей $E_{\text{екс}}(x)$ та $\Delta H(x)$ набувають постійного значення.

На підставі температурних досліджень спектрів пропускання визначено температурні коефіцієнти зміщення першого екситонного максимуму $dE_{\text{екс}}/dT$ і зміни напівширини екситонної смуги dH/dT “чистих” та інтеркальованих напівпровідників у ділянці температур 77–293 К (таблиця 1). Для чистого GaSe ці дані добре узгоджуються з літературними [6,7].

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

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

Зміщення енергетичного положення екситонного піка при $T = 293$ К можна пов'язати зі зміною ширини забороненої зони та енергії зв'язку при інтеркаляції. Зважаючи на специфіку кристалічної структури GaSe, слід відзначити, що внески відповідних деформацій (між шарами, в межах шару) в перебудову енергетичного 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 більшої енергії 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_xGaSe та енергії 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 потенціалу. 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 енергії 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 орієн-

тація молекул H_2 вздовж осі с 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 діапазоні вмісту водню $0.45 < x < 1$ зміна міжшарових пружних постійних переважає внутрішньшарові, що пов'язано з упорядкуванням молекул H_2 у вандерваальсівській щілині.

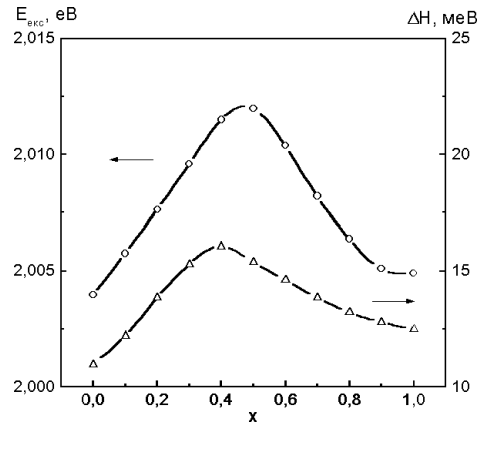


Рис. 1. Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ та напівширини екситонної смуги ΔH водневого інтеркалата H_xGaSe при $T = 293$ К.

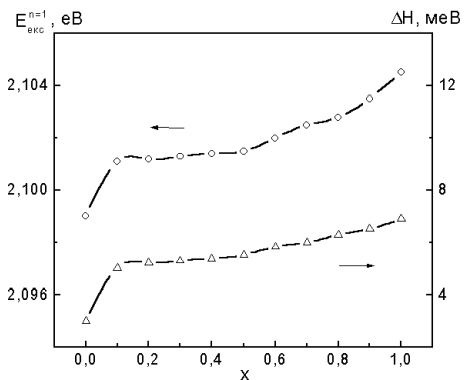


Рис. 2. Концентраційні залежності енергетичного положення основного екситонного максимуму $E_{\text{екс}}^{n=1}$ та напівширини екситонної смуги ΔH водневого інтеркалата H_xGaSe при $T = 77$ К.

При введенні атомів у кристал, унаслідок хаотичного розміщення інтеркалянта, потенціальний 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 усе-

реднення флюктуаційного рельєфу. Вказані причини і приводять до збільшення ΔH в інтервалі вмісту водню $0 < x \leq 0.4$ ($T = 293$ К) і $0 < x \leq 0.1$ ($T = 77$ К) (рис. 1, 2). Щоб зрозуміти різницю в поведінці кривих залежностей $\Delta H(x)$ при температурах 293 та 77 К, слід ураховувати:

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

б) утворення протонних пар H_2 при $T \leq 140$ К $x \leq 0.45$ 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 енергії 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. Белевский, 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 excitonic half-width ΔH . The obtained $E_{ex}(x)$ and $\Delta H(x)$ dependences for H_x GaSe 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.