

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ВОДНЕМ МОНОСЕЛЕНІДУ ГАЛІЯ

В температурній області 77÷293 К досліджені спектри пропускання в області екситонного поглинання для монокристалів GaSe інтеркальованих воднем. Виявлені немонотонні концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}$  і напівширини екситонної смуги  $\Delta H$ . Представлені пояснення  $E_{\text{екс}}(x)$  і  $\Delta H(x)$  при інтеркаляції воднем GaSe згідно з впливом деформації (зокрема, інтеркаляції) в перебудову енергетичного спектру шаруватого кристалу. Встановлено, що водневий інтеркалат на основі GaSe є зручним об'єктом для фундаментальних досліджень і перспективним для розв'язання проблеми зберігання водню.

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  $E_{\text{ex}}$  and excitonic half-width  $\Delta H$ . Obtained  $E_{\text{ex}}(x)$  and  $\Delta H(x)$  dependences for  $H_x\text{GaSe}$  intercalates ( $0 < x \leq 1$ ) are explained as a result of the deformation effect due to intercalation influence on the variation of the energy spectrum of layered GaSe crystals. It is established that  $H_x\text{GaSe}$  intercalate is suitable object for fundamental investigations and perspective for the solution of hydrogen storage problem.

У відомих роботах [1-3] установлена здатність шаруватих напівпровідників типу  $A^3B^6$  до інтеркаляції катіонами лужних, лужноземельних металів, аніонами галогенів, а також органічними комплексами. Вплив методу інтеркаляції воднем на властивості моноселеніду галію представляє науковий інтерес, а також має практичне значення: акумулятори водню, водневі фільтри, каталізатори, електроди для паливних елементів та батарей [4].

У роботі представлені результати досліджень спектрів пропускання GaSe ( $\epsilon$ -модифікація), інтеркальованих воднем в області екситонного поглинання. Зразки, які використовувались для інтеркаляції, вирошувались методом Бріджмена із суміші стехіометричного складу. Процес інтеркаляції проводився електрохімічним методом з 0,1-нормального розчину соляної кислоти. Вплив концентрації впроваджених 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 [5,6] в гальваностатичному режимі з допомогою потенціостата П-5827М. Пропускаючи через спеціальну комірку електричний струм необхідної величини, реалізований процес впро-

вадження водню в шаруватий кристал (при катодній поляризації останнього). Концентрація впровадженої домішки визначалась кількістю електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами в процесі реакції інтеркаляції були густина електричного струму та тривалість процесу. При вимірюванні спектрів пропускання використовувалися зразки товщиною 10-20 мкм. Використання оптимальних технологічних параметрів процесу інтеркаляції (густина струму не більше 10 мкА/см<sup>2</sup>) дало можливість одержати однорідні за складом (як у площині шарів, так і перпендикулярно до них) інтеркальовані зразки.

Дослідження спектрів пропускання кристалів GaSe та  $H_x\text{GaSe}$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $x$  - кількість впроваджених частинок на одну формульну одиницю матриці) проводилися на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ИКС-31 (при напрямку розповсюдження світла перпендикулярно базовій площині кристала). Роздільний спектральний інтервал приладу у досліджуваній спектральній області 2,095÷2,140 еВ складав 1-2 меВ (дифракційна ґратка 1200 шт/мм). Використання терморегульованої кріостатної системи зразка типу «УТРЕКС-РТР» дало можливість провести дослідження спектрів

пропускання в діапазоні температур  $77 \div 293$  К. Контроль температури зразка проводився германієвим термометром опору ТПК-1.1, при цьому точність стабілізації температури зразка складала  $0,5^\circ\text{C}$ .

Проведені дослідження залежності спектрального положення екситонного максимуму ( $n=1$ ) і його напівширини у водневому інтеркалаті  $\text{H}_x\text{GaSe}$  від концентрації впровадженої домішки ( $0 < x \leq 1$ ) в діапазоні температур  $77 \div 293$  К. Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}$  і напівширини екситонної смуги  $\Delta H$  водневого інтеркалата  $\text{H}_x\text{GaSe}$  характеризуються при кімнатній температурі немонотонною поведінкою (рис.1) – в області вмісту домішки  $x \approx 0,4$  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 область та уширення екситонної смуги поглинання. Варто відзначити, що криві залежностей енергетичного положення і напівширини екситонного максимуму від вмісту інтеркалянта немонотонні: в інтервалі  $0,1 < x < 0,35$   $E_{\text{екс}}$  та  $\Delta H$  набувають постійного значення.

Виходячи з температурних досліджень спектрів пропускання, визначені температурні коефіцієнти зміщення першого екситонного максимуму  $dE_{\text{екс}}/dT$  і зміни напівширини екситонної смуги  $dH/dT$  "чистих" та інтеркальованих напівпровідників в області температур  $77 \div 293$  К. Для  $\text{GaSe}$ :  $dE_{\text{екс}}/dT = -4,7 \cdot 10^{-4}$  еВ/град,  $dH/dT = 4 \cdot 10^{-5}$  еВ/град, що добре узгоджується з літературними даними [7,8]. При досягненні  $x \approx 0,4$  в  $\text{H}_x\text{GaSe}$  коефіцієнти  $dE_{\text{екс}}/dT$  та  $dH/dT$  набувають значення:  $-5,0 \cdot 10^{-4}$  та  $4,5 \cdot 10^{-6}$  відповідно.

Зміщення енергетичного положення екситонного піка при  $T=293$  К можна зв'язати із зміною ширини забороненої зони та енергії зв'язку екситона при інтеркаляції. Виходячи зі специфіки кристалічної структури  $\text{GaSe}$ , варто відзначити, що вклади відповідних деформацій (між шарами, в межах шару) в перебудову енергетичного спектра  $\text{GaSe}$  можуть по-різному змінюватися при інтеркаляції воднем. При збільшенні деформаційних напруг у шаруватих кристалах, зв'язаних з 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 [9]. Зміщення максимуму екситонного піку в область більших енергій на 7 меВ (рис.1) в інтервалі вмісту водню  $0 < x \leq 0,4$  зумовлено зміною пружних постійних між шарами, що приводить, згідно з [9,10], до збільшення ширини забороненої зони  $E_g$  інтеркалата  $\text{H}_{x \leq 0,4}\text{GaSe}$  і енергії зв'язку екситона  $E_{\text{екс}}$ , що можна пояснити, як і в роботі [11], зміною ефективної маси в результаті процесу інтеркаляції. Перший фактор, виходячи з експериментальних даних (рис.1), має перевагу над другим. До оберненого ходу залежності  $E_{\text{екс}}(x)$  при критичному вмісті водню  $x > 0,4$  приводить певний ряд факторів, а саме:

- зміна міжшарових пружних постійних, що згідно з [10,11], призводить до зменшення  $E_g$  інтеркальованого кристала;
- зміна енергії зв'язку екситона при інтеркаляції, в основному, за рахунок ефективної маси [12];
- зона-зонні переходи за участю хвоста густини станів;
- флуктуації країв забороненої зони під дією "випадкового" поля впровадженої домішки.

Поведінку кривої  $E_{\text{екс}}(x)$  при  $T=77$  К можна пояснити, якщо врахувати, крім наведених вище факторів, ще й результати досліджень сполуки  $\text{H}_x\text{GaSe}$  методом протонного магнітного резонансу. Встановлено [6], що при температурі  $T \approx 140$  К відбувається перехід рухливої фази впровадженого водню у зв'язану ( $0,45 < x < 1$ ). Слід відмітити, що в межах рухливої фази відбувається спарювання атомів водню й орієнтація молекул  $\text{H}_2$  вздовж осі  $\bar{c}$  монокристала. Під зв'язаним станом розуміють стан водню, що ввійшов до структури шару матриці, при рухливому стані – інтеркалянт локалізований в щілині кристалу. Отже, характерна відмінність в поведінці  $E_{\text{екс}}(x)$  при температурах 77 К і 293 К пов'язана, мабуть, з тим, що при  $T \leq 140$  К у діапазоні вмісту водню  $0,45 < x < 1$  відбувається переважаюча зміна пружних постійних між шарами, що зв'язано із упорядкуванням молекул  $\text{H}_2$  у ван-дер-ваальсівській щілині.

Концентраційне уширення ліній екситонного поглинання (рис.1,2) можна пояснити зменшенням часу життя екситона в полі "випадкового" потенціального рельєфу, який не характеризується просторовою періодичністю [12]. У даному випадку потрібно врахувати:

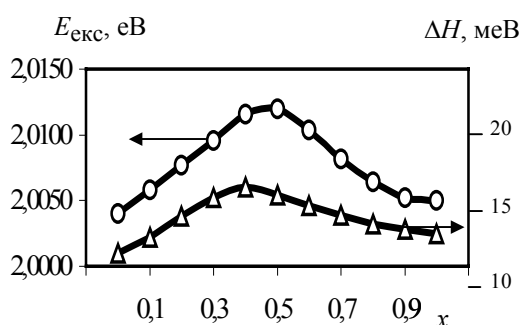


Рис.1. Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{екс}$  та напівширини екситонної смуги  $\Delta H$  водневого інтеркалата  $H_xGaSe$  при  $T=293$  К.

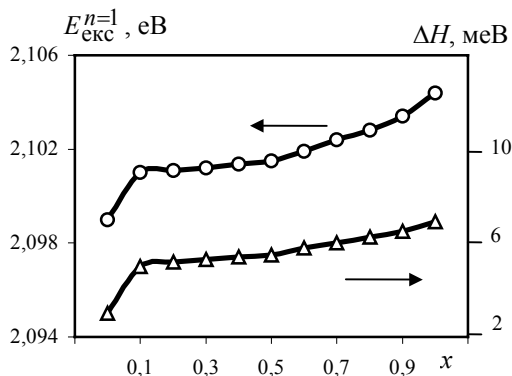


Рис.2. Концентраційні залежності енергетичного положення основного екситонного максимуму  $E_{екс}^{n=1}$  та напівширини екситонної смуги  $\Delta H$  водневого інтеркалата  $H_xGaSe$  при  $T=77$  К.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковалюк З.Д., Пырля М.Н., Середюк А.И., Товстюк К.Д. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1985. - **21**, №10. - С.1652-1655.
2. Kulbachinskii V.A., Kovalyuk Z.D., Pyrlya M.N. // Phys. Stat. Sol. (b). - 1992. - **116**. - P.157-162.
3. Grigorochak I.I., Netyaga V.V., Kovalyuk Z.D. // J. Phys.: Condens. Matter. - 1997. - **9**. - P.L191-L195.
4. Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах: В 2 т. - М.: Мир, 1981.
5. Козьмик И.Д., Ковалюк З.Д., Григорчак И.И., Бахматюк Б.П. // Неорганические материалы. -1987. - **23**, №5. - С.754-757.
6. Ковалюк З.Д., Прокипчук Т.П., Середюк А.И., Товстюк К.Д., Голуб С.Я., Витковская В.И. // ФТТ. - 1988. - **30**, вып.8. - С.2510-2511.
7. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. - Киев.: Наукова думка, 1986.
8. Соболев В.В. Зоны и экситонны халькогенидов галлия, индия и таллия. - Кишинёв.: Штиинца, 1982.
9. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. // УФН. - 1988. - **155**, №1. - С.89-127.
10. Ковалюк З.Д., Пырля М.Н., Середюк А.И., Витковская В.И. // Известия вузов. Физика. - 1992, №10. - С.51-56.
11. Ищенко С.С., Ивановичук М.Т., Корбутяк Д.В. // ФТП. - 1981. - **15**, №10. - С.2045-2047.
12. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Под ред. В.Л.Бонч-Бруевича. - М.: Наука, 1981.

а) наявність дефектів ґратки, які можуть бути присутні з самого початку в ґратці матриці або виникати як вторинні в процесі реакції інтеркаляції;

б) утворення протонних пар  $H_2$  при  $T \leq 140$  К ( $x \geq 0,45$ ) у ван-дер-ваальсівській щілині кристала.

Отже, водневі інтеркалати на основі шаруватого напівпровідника GaSe відкривають новий клас сполук впровадження водню. Ці сполуки являються цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень і перспективними для розв'язання прикладних проблем зберігання й використання енергії водню.