

## ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДНЕВОЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ – ДЕІНТЕРКАЛЯЦІЇ В ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛАХ $\gamma$ -InSe ТА $\varepsilon$ -GaSe

Досліджено спектри екситонного поглинання шаруватих кристалів InSe та GaSe електрохімічно інтеркальованих воднем. Встановлено, що немонотонний зсув, який спостерігається при  $T=77$  К для максимуму  $n=1$  екситонної смуги поглинання, при зростанні  $x$  виникає внаслідок зростання діелектричної сталої кристала, завдяки появі водню у ван-дер-ваальсівській щільності. При дослідженні процесу термостимульованої деінтеркаляції із сполук впровадження  $H_x$ InSe та  $H_x$ GaSe з використанням термічної обробки встановлено поступове зростання ступеня деінтеркаляції водню від 63% ( $x\approx 0,02$ ) до 78% ( $x\approx 2,0$ ) для  $H_x$ InSe і до 83% для  $H_{4,0}$ GaSe.

Spectra of excitonic absorption of layered InSe and GaSe crystals electrochemically intercalated with hydrogen are investigated. It is established that at  $T=77$  K a non-monotonous shift of the  $n=1$  maximum of the excitonic absorption band takes place with increasing  $x$ . It is caused by an increase of the crystal permittivity  $\varepsilon_0$  due to the appearance of hydrogen in the van-der Waals spaces. The process of thermally stimulated hydrogen deintercalation from insertion compounds  $H_x$ InSe and  $H_x$ GaSe was investigated by using thermal treatment. It is established the gradual increase of hydrogen deintercalation degree from 63% ( $x=0,02$ ) to 78 % ( $x=2,0$ ) for  $H_x$ InSe and to 83 % for  $H_{4,0}$ InSe.

Як було попередньо встановлено [1,2], шаруваті напівпровідники  $A^3B^6$ , а зокрема InSe та GaSe, можливо інтеркалювати воднем. Вплив інтеркаляції воднем на властивості моноселенідів індію та галію окрім наукового інтересу має і практичне значення: встановлена можливість використання даних сполук як акумулятора водню з високою сорбційною ємністю [3, 4].

Мета даної роботи: 1) дослідження спектрів пропускання в області екситонного поглинання шаруватих напівпровідників InSe та GaSe, інтеркальованих воднем при температурі 77 К та при вмісті водню  $0 < x \leq 2,0$  ( $H_x$ InSe),  $0 < x \leq 4,0$  ( $H_x$ GaSe); 2) вивчення процесів інтеркаляції–деінтеркаляції водню оптичним методом (екситонна спектроскопія) в сполуках  $H_x$ InSe ( $0,02 < x \leq 2,0$ ) та  $H_x$ GaSe ( $3,0 < x \leq 4,0$ ) при термічній обробці.

Отримані результати досліджень спектрів пропускання InSe ( $\gamma$ -модифікація) та GaSe ( $\varepsilon$ -модифікація), інтеркальованих воднем в області екситонного поглинання. Зразки, які використовувались для інтеркаляції, були вирощені методом Бріджмена. Інтеркаляція проводилась електрохімічним методом з 0,1-нормального водного розчину соляної кислоти. Методика інтеркаляції воднем шаруватих монокристалічних зразків де-

тально описана в праці [4].

Проведені дослідження спектрів пропускання кристалів InSe,  $H_x$ InSe ( $0 < x \leq 2,0$ ) та GaSe,  $H_x$ GaSe ( $0 < x \leq 4,0$ ) (де  $x$  – кількість впроваджених атомів на одну формульну одиницю матриці) на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ИКС–31, при напрямку розповсюдження світла перпендикулярно базовій площині кристала. Роздільний спектральний інтервал приладу на даних спектральних ділянках (1,32–1,43 еВ для InSe та 2,095–2,14 еВ для GaSe) складав 0,6–1,2 меВ (дифракційні ґратки 600 шт/мм і 1200 шт/мм відповідно). Використання криостатної системи УТРЕКС-РТР дало можливість вивчити спектри пропускання при температурі 77 К.

У попередніх дослідженнях [3,4] встановлена можливість використання шаруватого кристала InSe як акумулятора водню, показана оберненість процесу водневої інтеркаляції. В даній роботі досліджувався процес термостимульованої деінтеркаляції із сполук впровадження  $H_x$ InSe і  $H_x$ GaSe з використанням термічної обробки (метод відпау). Відпал інтеркальованих зразків проводився у скляних ампулах при температурі 110°C та постійній відкачці вакуумним насосом протягом

6 годин. Реконструкція ступеня деінтеркаляції після термообробки проводилась шляхом порівняння "еталонної" концентраційної залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}(x)$  при  $T=77$  К для термічно необроблених зразків зі спектрами термооброблених зразків, тобто підданих деінтеркаляції зразків  $\text{H}_x\text{InSe}$  ( $0 < x \leq 2,0$ ) та  $\text{H}_x\text{GaSe}$  ( $3,0 \leq x \leq 4,0$ ).

Нами виявлені немонотонні концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}(x)$  для водневих інтеркалатів  $\text{H}_x\text{InSe}$  ( $0 < x \leq 2,0$ ) на рис. 1 та  $\text{H}_x\text{GaSe}$  ( $0 < x \leq 4,0$ ) на рис. 2.

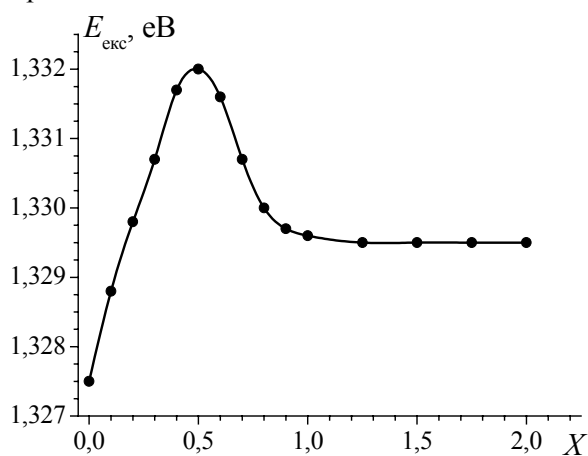


Рис. 1. Концентраційна залежність енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}$  водневого інтеркалату  $\text{H}_x\text{InSe}$  при  $T=77$  К

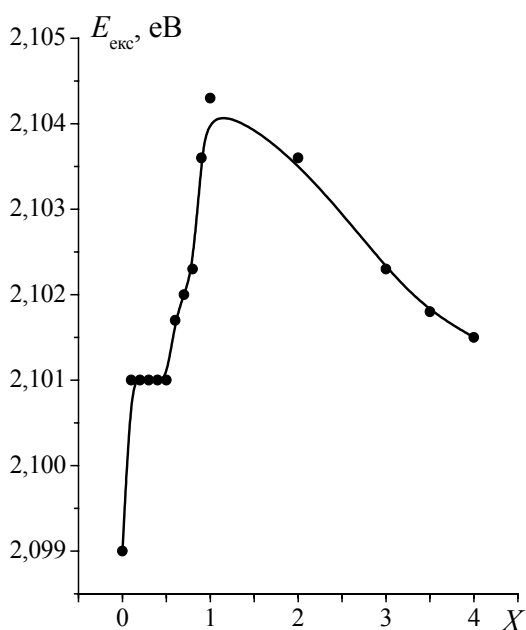


Рис. 2. Концентраційна залежність енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}$  водневого інтеркалату  $\text{H}_x\text{GaSe}$  при  $T=77$  К

Як впливає з рис. 1, для  $\text{H}_x\text{InSe}$  залежність  $E_{\text{екс}}(x)$  умовно можна поділити на три ділянки: 1) зростання  $E_{\text{екс}}$  від значення 1,3275 еВ для  $\text{InSe}$  до 1,3320 еВ для  $\text{H}_{0,5}\text{InSe}$ ; 2) поступове зменшення  $E_{\text{екс}}$  до значення 1,3295 еВ в інтервалі  $0,5 < x \leq 1$ ; 3) вихід  $E_{\text{екс}}$  на постійне значення 1,3295 еВ при  $1,0 < x \leq 2,0$ . При  $T=77$  К на рис. 2 інтеркаляція селеніду галію воднем приводить до зсуву енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}$  у високоенергетичну область на 5,3 меВ ( $E_{\text{екс}}=2,099$  еВ для "чистого"  $\text{GaSe}$  і  $E_{\text{екс}}=2,1043$  еВ для  $\text{H}_{1,0}\text{GaSe}$ ), а далі в діапазоні  $1,0 < x \leq 4,0$   $E_{\text{екс}}$  зменшується до 2,1015 еВ для  $\text{H}_{4,0}\text{GaSe}$ .

Зазначимо, що немонотонна поведінка концентраційної залежності енергетичного положення екситонного максимуму  $E_{\text{екс}}(x)$  вже спостерігалась для літєвих [5] та бар'євих [6] інтеркалатів  $\text{InSe}$  і  $\text{GaSe}$ . У працях [5,6] пояснення  $E_{\text{екс}}(x)$  для інтеркальованих сполук  $\text{InSe}$  і  $\text{GaSe}$  базувалися на основі уявлень про вплив деформації (зокрема інтеркаляції) на перебудову енергетичного спектра шаруватого кристала.

Існує сучасне обґрунтування немонотонних залежностей  $E_{\text{екс}}(x)$  для кристалів  $\text{H}_x\text{InSe}$  та  $\text{H}_x\text{GaSe}$  [7]. Проведені нами дослідження водневої інтеркаляції в шаруватих кристалах  $\text{InSe}$  і  $\text{GaSe}$  показали, що водень входить в атомному стані у ван-дер-ваальсівську щілину і формує молекули  $\text{H}_2$ , які зі зростанням концентрації водню до  $x=2,0$  виявляють тенденцію до переходу у впорядкований стан у щілині. Поява водню у ван-дер-Ваальсівській щілині приводить до міжшарового тиску, в результаті чого відбувається зростання міжшарової сталої ґратки  $c_0$  при зростанні  $x$ , що спостерігалось експериментально й розраховувалось аналітично. Встановлено, що немонотонний зсув, який спостерігається при  $T=77$  К для максимуму  $E_{\text{екс}}$  екситонної смуги поглинання зі зростанням  $x$ , виникає внаслідок зростання діелектричної сталої кристала  $\epsilon_0$  через появу водню у ван-дер-ваальсівській щілині. Спочатку ріст  $\epsilon_0(x)$  приводить до зменшення енергії зв'язку екситону, але при більших концентраціях, коли параметр анізотропії  $\epsilon^*(x)$  зростає, виникає двомірна локалізація руху екситону в площині кристалічних шарів, що призводить до зменшення, а потім до стабілізації розмірів екситону та квантової ями.

На рис. 3 наведена концентраційна залежність оберненості впровадження водню  $N(x)$  для  $\text{H}_x\text{InSe}$

(тривалість відпау 6 годин). Як випливає із результатів досліджень, відбувається поступове зростання ступеня деінтеркаляції водню від 63% ( $x \approx 0,02$ ) до 78% ( $x \approx 2,0$ ). Після термічного відпау водневих інтеркалатів  $H_{3,0}GaSe$ ,  $H_{3,5}GaSe$  і  $H_{4,0}GaSe$  встановлено, що відбувається поступове зростання ступеня деінтеркаляції від 73% для  $H_{3,0}GaSe$ , 76% для  $H_{3,5}GaSe$  і до 83% для  $H_{4,0}GaSe$ .

Для пояснення концентраційної залежності оберненості впровадження водню  $N(x)$  для  $H_xInSe$  (рис. 3) та наданих вище значень  $N$  для  $H_xGaSe$  слід врахувати наявність "квазівільного" (рухливого) та "зв'язаного" станів інтеркалянта в кристалічній матриці [8]. Під "зв'язаним" станом розуміють стан водню, який увійшов у структуру шару матриці при рухливому стані – інтеркалянт локалізований у щілині кристала. Зазначимо, що в межах рухливої фази відбувається спарювання атомів водню й орієнтація молекул  $H_2$  вздовж осі  $\bar{c}$  монокристала. Встановлено [3], що для водневих інтеркалатів шаруватих напівпровідників "зв'язаний" стан має місце лише при концентрації водню  $x > 2,0$ . Для того, щоб зрозуміти різке зростання  $N$  (особливо після  $x > 1,25$ ) для  $H_xInSe$  і при  $3,0 \leq x \leq 4,0$  для  $H_xGaSe$ , необхідно мати на увазі результати досліджень спектрів протонного магнітного резонансу для водневих інтеркалатів шаруватих напівпровідників [9], згідно з якими встановлено існування у ван-дер-ваальсівських щілинах у межах квазівільного стану інтеркалянта "квазирідкої" і "в'язкої" плівок водню. Саме даний факт призводить, мабуть, до більш інтенсивної деінтеркаляції водню з  $H_xInSe$  (при  $1,5 < x \leq 2,0$ ) та  $H_xGaSe$  ( $3,0 \leq x \leq 4,0$ ).

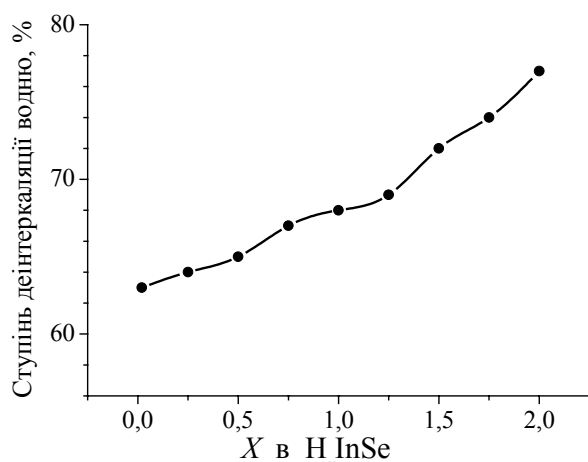


Рис. 3. Концентраційна залежність оберненості впровадження водню для сполуки  $H_xInSe$  (тривалість термообробки 6 годин)

## Висновки

Методом екситонної спектроскопії досліджено процеси інтеркаляція–деінтеркаляція сполук впровадження  $H_xInSe$  та  $H_xGaSe$ , встановлено поступове зростання ступеня деінтеркаляції водню від 63 % ( $x \approx 0,02$ ) до 78% ( $x \approx 2,0$ ) для  $H_xInSe$  і до 83% для  $H_{4,0}GaSe$ .

Дано обґрунтування немонотонних залежностей  $E_{екс}(x)$  для кристалів  $H_xInSe$  і  $H_xGaSe$ .

Пояснено концентраційні залежності оберненості впровадження водню в шаруватих сполуках з точки зору стану інтеркалянта в кристалічній матриці.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковалюк З.Д., Прокипчук Т.П., Середюк А.И., Товстюк К.Д. Исследование состояния примеси в водородных интеркалатах селенида галлия методом ЯМР // ФТТ. – 1987. – **29**, вып.7. – С.2191-2193.
2. Kovaljuk Z.D., Pyrlja M.M., Boledzyuk V.B. Influence of Hydrogen on optical properties of InSe and GaSe single crystals // Hydrogen in condensed matter, June 25-28, 2003. – Helsinki, Finland, 2003. – P.38.
3. Ковалюк З.Д., Прокипчук Т.П., Середюк А.И., Товстюк К.Д., Голуб С.Я., Витковская В.И. ЯМР в водородной подсистеме соединения внедрения  $H_xGaSe$  // ФТТ. – 1988. – **30**, вып.8. – С.2510-2511.
4. Ковалюк З.Д., Пирля М.М., Боледзюк В.Б. Вплив водню на оптичні властивості  $GaSe$  // ЖФД (Львів). – 2002. – **6**, №2. – С.185-187.
5. Lukanuyuk V.K., Voronyuk S.P., Kovalyuk Z.D. Alkali-metal-intercalated Indium and Gallium selenide // Phys. Stat. Sol. – 1988 (b). – **30**, No.1. P.155.
6. Ковалюк З.Д., Пирля М.Н., Середюк А.И., Витковская Г.И. Исследование влияния процесса интеркалирования на экситонные спектры и структуру слоистых монокристаллов // Изв. высш. учеб. зав.: Физика. – 1992. – №10. – С.51-56.
7. Zhirco Yu. I., Kovalyuk Z.D., Pyrlja M.N., Boledzyuk V.B. Optical investigation of intercalation- deintercalation process in layered semiconductor  $\gamma$ -InSe crystals // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Series II. Mathematics, Physics, Chemistry. – 2004. – **172**. – P.519-530.
8. Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. – Киев, Наук. думка, 1984.
9. Прокипчук Т.П., Середюк А.И. Исследование процессов интеркалирования-деинтеркалирования в водородных интеркалатах селенида галлия методом ЯМР // Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников. – Киев, Наук. думка, 1989. – С.71-75.