

УДК 546.815.23
PACS

ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗМІНА СТРУКТУРИ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ВОДНЕМ GaSe

Н. Квашнівська

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: Natalka522@gmail.com*

Напівпровідникові кристали GaSe з шаруватою структурою належать до сполук, здатних до розміщення впроваджуваних молекул не тільки в міжшаровому просторі, а в деяких випадках і всередині шарів, відповідно вміст гостьового елементу в кристалі змінює його властивості. У середовищі дистильованої води, при дослідженні зміни потенціалу поляризації кристалу виявлено, що впровадження водню в міжшаровий простір посилює віддачу електронів в напівпровідниковому кристалі. Аналогічні результати спостерігаються також у середовищі H_2SeO_3 та H_2SO_4 . Це можна пояснити тим, що у вихідному кристалі між атомами шару кристалу слабший зв'язок, і при проходженні струму крізь нього відбувається сповільнення процесу, потенціал поляризації у чистому кристалі переходить у бік від'ємних значень.

Ключові слова: моно селенід галію, електрохімічні властивості, потенціал поляризації

1 Вступ

Інтеркалювання це хімічний процес, у результаті якого відбувається впровадження молекул гостей в кристалографічну матрицю твердого тіла. Інтерес до цього процесу пов'язаний з можливістю синтезу нових сполук, що володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які інколи важко або взагалі неможливо отримати за допомогою традиційних методів синтезу. Напівпровідникові кристали A^3B^6 з шаруватою структурою належать до сполук, здатних до розміщення впроваджуваних молекул не тільки в міжшаровому просторі, а в деяких випадках і всередині шарів. Монокристали GaSe належать до шаруватих сполук з різко анізотропними властивостями [2]. Разом із тим фактичні дані про фізичні властивості цих матеріалів вказують на перспективу їх практичного застосування в елементах сучасної електроніки. Однак властивості, які визначають можливість такого практичного застосування, важко передбачити, оскільки вони залежать від багатьох технологічних чинників. У роботі [3] описані електрохімічні характеристики моноселеніду галію залежно від типу електродів та за умов дії сонячних променів. Показано, що у воді анодні і

катодні процеси без доступу сонячних променів, проходять з нижчою швидкістю, ніж на сонячному світлі і потенціал корозії на світлі зсувається у від'ємний бік, схожі закономірності спостерігали й у 1N H₂SO₄. Враховуючи те, що вміст гостьового елементу в кристалі змінює його властивості, питання, якою інтенсивною буде ця зміна, є актуальним. Метою роботи є дослідження впливу інтеркаляції воднем шаруватого кристалу GaSe на його електрохімічні характеристики залежно від типу електролітів та за умов дії сонячних променів.

2 Методика експерименту

Об'єктом досліджень є шаруватий монокристал моноселеніду галію інтеркальований воднем з газової фази за температури 873 К за умов електрохімічної поляризації в електролітах з різним показником кислотності (рН). Вивчення потенціостатичних та потенціодинамічних характеристик здійснено за допомогою сканівного потенціостату. Для отримання поляризаційних діаграм застосовано досліджуваний електрод („робочий”), електрод порівняння та допоміжний електрод (платиновий). Поляризаційні дослідження проведено в електрохімічній комірці в різних середовищах в кислотах H₂SeO₃, H₂SO₄ і в дистильованій воді за умови освітлення (у видимому діапазоні) і в темноті. Вимірювали загальний електродний потенціал напівпровідникового електрода. Електрохімічні дослідження проводили на потенціостаті, обладнаному термостатом, допоміжним платиновим електродом порівняння, що дає змогу підтримувати температуру робочого середовища в межах кімнатної. Потенціали перераховували на стандартний водневий електрод.

3 Результати та обговорення

На поверхні провідника електростатичний потенціал є сталим, незалежно від форми провідника. Сталість потенціалу досягається перерозподілом зарядів. Зміна потенціалу є важливою характеристикою напівпровідника, а також для дослідження зміни електростатичного потенціалу поляризації між цими зарядами. Шаруваті кристали схильні поглинати інші речовини (інтеркалюватись), зв'язок між атомами інтеркальованої речовини з атомами кристалу є набагато сильнішим, ніж між власними (на границях шарів) атомами кристалу. Тому потенціал поляризації інтеркальованого кристалу буде відрізнятися від такого ж для чистого кристалу. Під час проходження струму виникає поляризація електрода – зсув потенціалу від рівноважного значення. І на зміну потенціалу відкритого кола впливають різні фактори, такі як середовище, що оточує кристал, сонячне випромінювання видимого діапазону, а також його відсутність і, звичайно, вид напівпровідниково матеріалу, що досліджується. Цей вплив явно прослідковується на отриманих поляризаційних залежностях. Для порівняння наведено поляризаційні криві для ненаводного (рис.1) та наводненого (рис.2) кристалу. У першому випадку потенціал поляризації має значення -0,139 В, а в інтеркальованому кристалі потенціал поляризації становить вже -0,296 В (ці значення отримані за умови освітлення сонячними променями). Впровадження водню в міжшаровий простір посилює віддачу електронів в напівпровідниковому кристалі. Подібна закономірність спостерігається і в темноті.

У кристалі без водню потенціал поляризації становить $-0,180$ В, а в наводненому $-0,265$ В. Ці результати отримані коли експерименти проводили в середовищі дистильованої води.

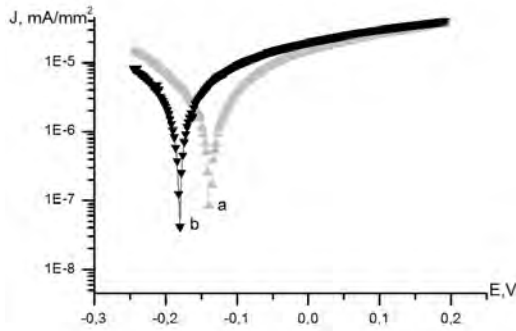


Рис. 1: Потенціал поляризації: а – наводнений GaSe, b – ненаводнений GaSe у середовищі дистильованої води на світлі

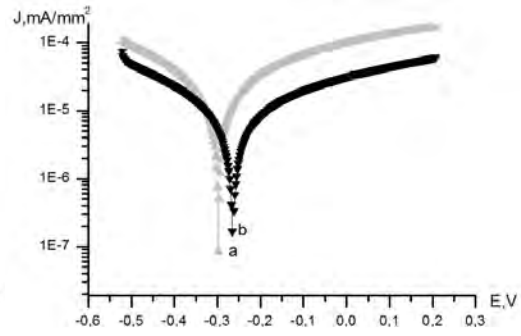


Рис. 2: Потенціал поляризації: а – наводнений GaSe, b – ненаводнений GaSe у середовищі дистильованої води в темноті

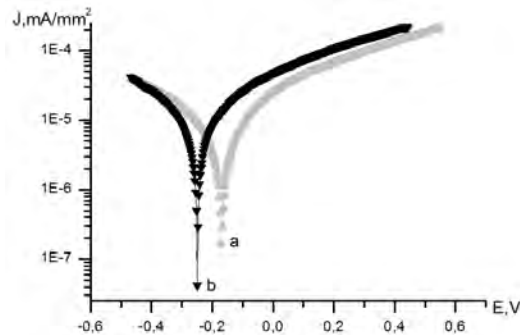


Рис. 3: Потенціал поляризації: а – наводнений GaSe, b – ненаводнений GaSe у середовищі H_2SeO_3 на світлі

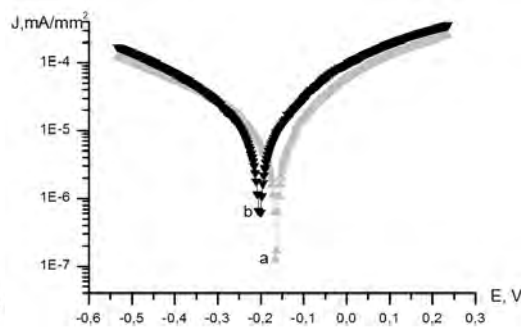


Рис. 4: Потенціал поляризації: а – наводнений GaSe, b – ненаводнений GaSe у середовищі H_2SeO_3 в темноті

Аналогічні результати спостерігається також у середовищі H_2SeO_3 (рис.3 і рис.4) та H_2SO_4 (рис.5 і рис.6) за освітлення інтеркальований кристал має кращу віддачу, і потенціал поляризації має менш від'ємні значення. Це можна пояснити тим, що у вихідному ("чистому") кристалі між пограничними атомами шару кристалу слабший зв'язок, і при проходженні струму крізь нього відбувається сповільнення процесу, потенціал поляризації в ненаводненому кристалі зсувається у бік від'ємних значень.

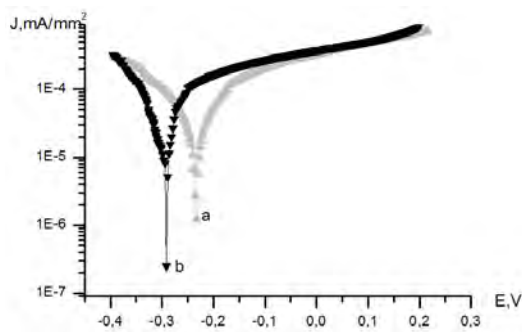


Рис. 5: Потенціал поляризації: а – наведений GaSe, b – ненаведений GaSe у середовищі H_2SO_4 на світлі

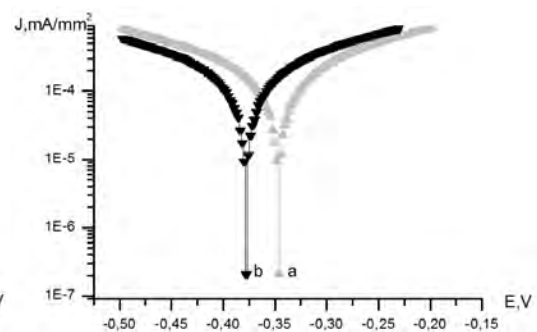


Рис. 6: . Потенціал поляризації: а – наведений GaSe, b – ненаведений GaSe у середовищі H_2SO_4 в темноті

У результаті досліджень найоптимальніший результат потенціалу поляризації спостерігається у середовищі дистильованої води для наведеного кристалу при сонячному освітленні. Під час процесу виділення речовини на електродах за умови проходження електричного струму через дистильовану воду (що не містить вільних носіїв заряду і тому струм дуже низький) на аноді негативно заряджені йони віддають свої зайві електрони, а на катоді позитивні йони одержують електрони. Виникнення потенціалу поляризації відбувається лише на поверхні напівпровідника, при цьому не враховується вплив електроліту. У випадку коли електроліт - розчин кислоти, на значення потенціалу поляризації впливає провідність, яка властива електроліту за умови проходження крізь нього струму. Шаруваті напівпровідникові кристали, до яких належить моно селенід галію (GaSe), володіє анізотропними властивостями, які обумовлені наявністю двох видів зв'язків між атомами в кристалі. Всередині шарів зв'язок має іонно-ковалентний характер, сусідні шари зв'язані слабкими зв'язками типу Ван-дер-Ваальса. Низька густина обірваних Ван-дер-Ваальсівських зв'язків на їхній поверхні сприяє утворенню наноструктур на їх поверхні, враховуючи те, що поверхня напівпровідника легко окислюється. Поверхня шаруватих кристалів являє собою природний скол, на поверхні якого розірваних хімічних зв'язків обмаль, або їхня роль незначна і специфіка зв'язків визначає інертні властивості. У випадку інтеркальованого кристалу зв'язок між атомами кристалу і інтеркалянтом є сильніший, в результаті окиснення на поверхні можливе утворення наноструктур, суцільних оксидних плівок або острівців оксидів (рис.7 і рис.8). Просвічування електронами тонких об'єктів (фольг) при застосування сучасних електронних мікроскопів дозволяє отримувати розділення до 0,08 нм, а за використання техніки електронного корегування аберації - отримувати розділення і 0,05 нм. Для усунення взаємодії електронів з молекулами повітря у камері мікроскопа має бути високий вакуум 10^{-7} Па, при попаданні на об'єкт частина електронів розсіюється і за допомогою діафрагми пропускаються не розсіяні електрони та на екрані отримуються пряме зображення реальної структури, яке можна використовувати для розрахун-

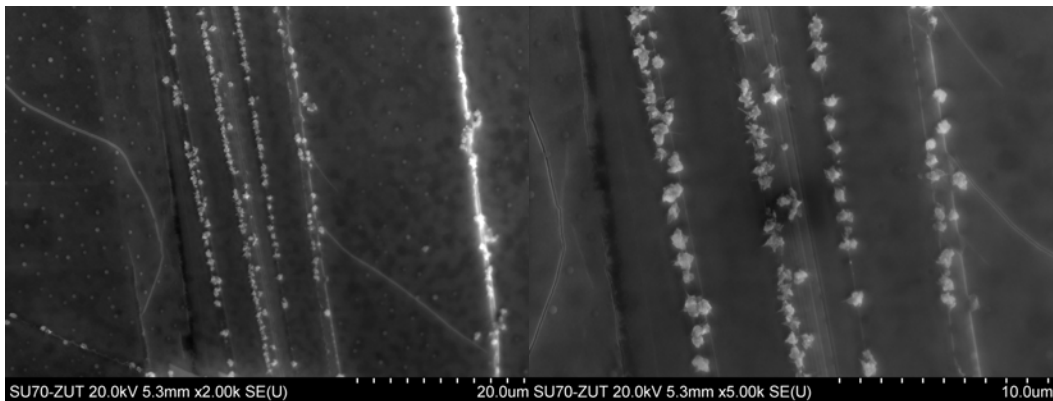


Рис. 7: Трансмісійне зображення поверхні інтеркальованого воднем кристалу GaSe

Рис. 8: Трансмісійне зображення поверхні інтеркальованого воднем кристалу GaSe

ків.

4 Висновки

Експериментально доведено, що освітлення напівпровідникового електроду, виготовленого з напівпровідника GaSe в нейтральному середовищі, посилює анодні і катодні реакції на поверхні. Освітлення випромінюванням сонячного діапазону посилює віддачу електронів від електрода. У кислому середовищі на поверхні GaSe утворюється окисна плівка, яка загальмовує катодні та анодні процеси, і при освітленні процеси пасивації знижуються.

Водень акумулюється в міжвузлах і у вакансійних комплексах. Водень проникає у вакансії і дивакансії і насичує внутрішні обірвані зв'язки атомів напівпровідника, додатково знижуючи енергію і підвищуючи тим самим ймовірність утворення вакансійних комплексів. Таким чином, водень сприяє формуванню в напівпровіднику нанорозмірних порожнин, які він сам і заповнює. В результаті у наводненого кристалу на поверхні, в результаті окиснення можливе утворення наноструктур.

Список використаної літератури

1. В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, С.П. Юрченко // Вплив відпалу на оптичні властивості шаруватих кристалів GaSe та InSe // PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE T.9, №2(2008) с.338-347;
2. К.Д. Товстюк // Полупроводниковое материаловедение // Наукова думка, Київ, 1984;

3. *Квашнівська Н* // Електрохімічні властивості селеніду галію //VI Всеукраїнська науково - практична конференція “Перший крок у науку” Т.5. Луганськ. 2011. – с.37;
4. *N.Revaprasadu, M.Azad Malik, J. Carstens and P. O’Brien.* // Novel single-molecule precursor routes for the direct synthesis of InS and InSe quantum dots//Journal of Materials Chemistry. - 1999.- S.2885-2889;
5. *Y.Honda, S.Hayakawa, H.Shigehiko, A. Hajime*//Growth and characterization of Fe nanostructures on GaN //Applied Surface Science.- 2009.- P. 1069-1072;
6. *Kuyyadi P.Biju., Mahaveer K.Jain* //The effect of rf power on the growth of InN films by modified activated reactive evaporation //Applied Surface Science.- 2008.- P. 7259-7265;
7. *В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, С.П. Юрценюк* // Вплив відпалу на оптичні властивості шаруватих кристалів GaSe та InSe //Фізика і Хімія твердого тіла Т.9, №2 (2008) с. 338-347;
8. *З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, О.М. Дубик, В.М. Камінський* // Електричні властивості моно селеніду індію, легованогоселенідомванадію //ФІП, 2012, т.10, № 4, с.448-452;
9. *З.Д. Ковалюк, В.В. Шевчик, В.Б. Боледзюк, В.В. Нетяга* // Дослідження електричних властивостей InSe інтеркальованого кобальтом//Журнал нано- та електронної фізики, Т.6 № 4, 04038 (5сс) (2014),с. 368-372;
10. *В. Б. Боледзюк, З. Д. Ковалюк, З. Р. Кудринський, Б. В. Кушнір, О. С. Литвин, А. Д. Шевченко* // Вплив інтеркалювання нікелем на властивості на властивості шаруватих кристалів InSe //ФІП, 2014, т. 12, № 2, vol. 12, No. 2,с. 184-189;
11. *М. Стахира, Н.К. Товсюк, В.Л. Фоменко,В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк* // Структура и магнитные свойства монокристалов InSe, интеркалированных никелем, Физика и техника полупроводников //2011, том 45, вып.10, с. 44-47;
12. *О. Balitskii1, Jacek Elias, S. Gryshchenko, N. Kvashnivska, N. Polishchuk* // Hydrogen Influence on Electrochemical Properties of Gallium Monoselenide //Solid State Phenomena Vol. 225 (2015) pp 53-58;
13. *Н.М. Квашнівська, Електрохімічні властивості моноселеніду індію для сонячних елементів* // Електрохімічні властивості моноселеніду індію для сонячних елементів //Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні,2015, с. 164-168;
14. *О.О. Балицький, Яцек Еліаш, С. Грищенко, Н. Квашнівська, Н. Поліщук* // Виростання шаруватих кристалів у водневій енергетиці //Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні,2015, с. 152-154; ;
15. *В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський, О.С. Литвин, А.Д. Шевченко* // Структура и магнитные свойства слоистых кристаллов InSe, интеркалированных кобальтом //Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 10, с.44-47;
16. *Яцек Еліаш, Н.М. Квашнівська, О.О. Балицький, С.А. Грищенко, Н.М. Поліщук* // Тверді шаруваті інтеркальовані воднем мастила на основі селенідів голію та індію, проблеми хімотології //Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів, 2014, с.226-229;
17. *З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик* // Барична та тензо-

чутливість шаруватих напівпровідників InSe та GaSe //Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №4, с. 368-372.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2016
прийнята до друку 17.06.2016

CHARACTERISTICS AND STRUCTURE CHANGES OF GaSe INTERCALATED BY HYDROGEN

N. Kvashnivska

*Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanova St., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Natalka522@gmail.com*

GaSe semiconductor crystal with a layered structure belongs to the compounds that can place the embed molecules not in interlaminar space only but in the interior in some cases that respectively leads to the changes of the crystal characteristics by the guest element. The study of the potential gradient of crystal polarization in distilled water medium detected that introduction of hydrogen into the interlaminar space amplified the recoil of electrons in the semiconductor crystal. At the H_2SeO_3 and H_2SO_4 mediums we can observe the same results. We can explain it by the fact that there is a weaker link between atoms at the initial crystal and deceleration of the process take place in the case if current flow going through the crystal and potential polarization at the pure crystal goes to the negative values.

Key words: mono gallium selenide, electrochemical properties, priming potential

СВОЙСТВА И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ВОДОРОДОМ GaSe

Н. Квашневська

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: Natalka522@gmail.com*

Полупроводниковые кристаллы GaSe меж слоистой структуры относятся к соединениям, способных к размещению внедряемых молекул не только в слоистом пространстве, а в некоторых случаях и внутри слоев, соответственно содержание гостевого элемента в кристалле меняет его свойства. В среде дистиллированной воды, при исследовании изменения потенциала поляризации кристалла выявлено, что внедрение водорода в межслойной пространство усиливает отдачу электронов в полупроводниковом кристалле. Аналогичные результаты наблюдается также в среде H_2SeO_3 и H_2SO_4 . Это можно объяснить тем, что в исходном кристалле между атомами слоя кристалла слабее связь, и при прохождении тока через него происходит замедление процесса, потенциал поляризации в чистом кристалле сдвигается в сторону отрицательных значений

Ключевые слова: моно селенид галлия, электрохимические свойства, потенциал поляризации