

PACS: 71.35.-Y, 78.20.-E, 78.66.-W

ISSN 1729-4428

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

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна 58001. тел: 8 (+03722) 2-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

Одержано спектри пропускання монокристалічних зразків GaSe (ϵ - модифікація) та InSe (γ -модифікація), які були піддані температурному відпалу в широкому температурному інтервалі. Виявлено немонотонні температурні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ та напівширини екситонної смуги H . На основі уявлень про вплив деформаційного та внутрікристалічного потенціалу на перебудову енергетичного спектру шаруватого кристалу, пояснено зміщення $\Delta E_{\text{екс}}$ та ΔH при відпалі GaSe та InSe.

Ключові слова: шаруватий кристал, відпал, водень, вакуум, екситонний максимум, поглинання.

Стаття постуила до редакції 02.07.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Завдяки специфічній кристалічній структурі (відмінність природи хімічного зв'язку вздовж різних кристалічних напрямків) шаруваті кристали GaSe та InSe привернули до себе увагу як в експериментальній, так і в теоретичній областях. Інтерес до вивчення шаруватих кристалів пов'язаний насамперед з можливістю реалізації в даних сполуках фізичних явищ в їх низькорозмірному прояві, а також їх практичного використання [1]. Метод термічного відпалу шаруватих кристалів GaSe та InSe у вакуумі та в атмосфері водню дозволяє цілеспрямовано задавати параметри вихідних монокристалічних зразків. Певний науковий інтерес представляє порівняння оптичних характеристик GaSe та InSe відпалених в атмосфері водню та електрохімічно інтеркальованих воднем моноселенідів галію та індію. Встановлено, що шаруваті напівпровідники A3B6, зокрема β -GaSe та γ -InSe, можуть бути інтеркальовані воднем [2]. Вплив інтеркаляції воднем на властивості моноселенідів галію та індію, крім наукового інтересу має і суто практичне значення: встановлена можливість використання даних сполук в якості акумуляторів водню з високою сорбційною ємністю.

I. Експериментальна частина

Зразки, що використовувались для температурного відпалу, вирощували методом Бріджмена. Для проведення відпалу монокристалічні

зразки GaSe та InSe розміщувались в кварцових ампулах. Ампули вакуумувались до залишкового тиску 10^{-3} мм рт. ст. Розміщені в ампулах кристали GaSe та InSe були піддані відкачці через азотну пастку з метою виключення утворення парів сполук вуглецю. Вакуумовані ампули заповнювались воднем при температурі рідкого азоту, після чого запаювались. Зразки в ампулах з воднем відпалювались протягом 5 годин при температурах 200, 400, 600, 800 °C та протягом 72 годин при температурах 500 (InSe), 600, 800 °C (GaSe) кожний. Також проведений температурний відпал зразків GaSe та InSe у вакуумі при аналогічних (температура, час) технологічних режимах.

Досліджено спектральне положення екситонного максимуму ($n=1$) і його напівширина для вихідних та термооброблених зразків GaSe та InSe при температурі рідкого азоту $T=77$ К. Для вимірювання спектрів пропускання використовували зразки товщиною 10-20 мкм. Спектри пропускання зразків GaSe та InSe (вихідних та відпалених у вакуумі та атмосфері водню) досліджувались на спектрометричній установці, зібраній на базі монохроматора МДР-23 (при напрямку поширення світла перпендикулярно базовій площині кристалу). Роздільний спектральний інтервал приладу на ділянці 2,08-2,15 eV для GaSe та 1,32-1,45 eV для InSe (видима та ближня інфрачервоні області спектру) складав 0,5-0,8 меВ. Використання терморегульованої кріостатної системи типу „УТРЕКС-РТР” дало змогу вивчити спектри пропускання при температурі рідкого азоту 77 К.

II. Результати та їх обговорення

Згідно результатів проведених вимірювань спектрів пропускання ($T=77$ К) для кристалів GaSe, підданих відпалу у вакуумі та атмосфері водню при температурах 200, 400, 600, 800 °С та тривалості відпалу $t=5$ годин, побудовано графіки та таблиці. На рис.1 представлені спектри оптичної густини при $T=77$ К для вихідного GaSe і GaSe, відпаленого у вакуумі при $T=400$ °С. Значення енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$, напівширини екситонної смуги H та їх зміщень $\Delta E_{\text{екс}}$, ΔH в залежності від температури відпалу для вихідних зразків GaSe та зразків GaSe після відпалу ($E_{\text{екс}}$ та H визначені при $T=77$ К) представлені в таблицях 1, 2. Аналізуючи отримані результати (табл. 1, 2) очевидне зростання:

а) $\Delta E_{\text{екс}}$ від 1,2 меВ (200 °С) до 2,1 меВ (800 °С, відпал у вакуумі) та від 1,6 меВ (200 °С) до 2,3 меВ (800 °С, відпал в атмосфері водню);

б) ΔH від 0,6 меВ (200 °С) до 1,4 меВ (800 °С, відпал у вакуумі) та від 0,8 меВ (200 °С) до 1,5 меВ (800 °С, відпал в атмосфері водню);

Згідно спектрів оптичної густини при $T=77$ К для вихідного GaSe та GaSe, відпаленого відповідно у вакуумі та атмосфері водню при температурах 600 і 800 °С ($t=72$ год), визначено значення $E_{\text{екс}}$, H та їх зміщень $\Delta E_{\text{екс}}$, ΔH , які представлені в таблицях 3, 4. Згідно приведених результатів (табл. 3,4) очевидне зростання $\Delta E_{\text{екс}}$, ΔH в більшій степені при однакових

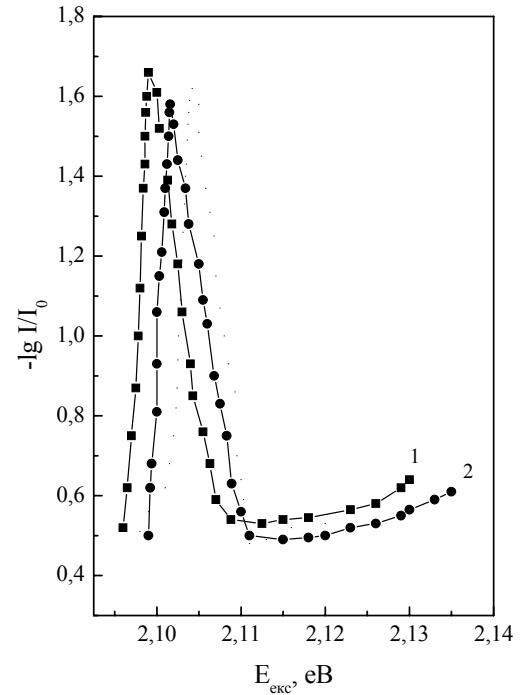


Рис. 1 Спектри оптичної густини моноселеніду галію при $T=77$ К: 1 – GaSe ($E_{\text{екс}}=2,099$ еВ; $H=3,6$ меВ); 2 – GaSe після відпалу у вакуумі при $T=400$ °С, ($E_{\text{екс}}=2,1007$ еВ; $H=4,5$ меВ).

Таблиця 1

Значення енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$, напівширини екситонної смуги H та їх зміщень $\Delta E_{\text{екс}}$, ΔH в залежності від температури відпалу для GaSe та GaSe після відпалу у вакуумі на протязі 5 годин. Значення $E_{\text{екс}}$ та H проміряні при $T=77$ К.

Вид матеріалу	$E_{\text{екс}}$, еВ	$\Delta E_{\text{екс}}$, меВ	H , меВ	ΔH , меВ
GaSe	2,099	0	3,6	0
GaSe (T=200°C)	2,1002	1,2	4,2	0,6
GaSe (T=400°C)	2,1007	1,7	4,5	0,9
GaSe (T=600°C)	2,1012	2,2	5,1	1,5
GaSe (T=800°C)	2,1011	2,1	5,0	1,4

Таблиця 2

Значення енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$, напівширини екситонної смуги H та їх зміщень $\Delta E_{\text{екс}}$, ΔH в залежності від температури відпалу для GaSe та GaSe після відпалу у атмосфері водню на протязі 5 годин. Значення $E_{\text{екс}}$ та H проміряні при $T=77$ К.

Вид матеріалу	$E_{\text{екс}}$, еВ	$\Delta E_{\text{екс}}$, меВ	H , меВ	ΔH , меВ
GaSe	2,099	0	3,6	0
GaSe(T=200°C)	2,1006	1,6	4,4	0,8
GaSe(T=400°C)	2,101	2,0	4,8	1,2
GaSe(T=600°C)	2,1014	2,4	5,2	1,6
GaSe(T=800°C)	2,1013	2,3	5,1	1,5

температурах при відпалі на протязі 72 годин в порівнянні із відпалом протягом 5 годин.

Таблиця 3

Значення енергетичного положення екситонного максимуму $E_{екс}$, напівширини екситонної смуги H та їх змінень $\Delta E_{екс}$, ΔH в залежності від температури відпалу для GaSe та GaSe після відпалу у вакуумі на протязі 72-х годин. Значення $E_{екс}$ та H проміряні при $T=77$ К.

Вид матеріалу	$E_{екс}$, eВ	$\Delta E_{екс}$, меВ	H , меВ	ΔH , меВ
GaSe	2,099	0	3,6	0
GaSe ($T=600^\circ\text{C}$)	2,1046	5,6	6,5	2,9
GaSe ($T=800^\circ\text{C}$)	2,1068	7,8	6,9	3,3

Таблиця 4

Значення енергетичного положення екситонного максимуму $E_{екс}$, напівширини екситонної смуги H та їх змінень $\Delta E_{екс}$, ΔH в залежності від температури відпалу для GaSe та GaSe після відпалу у атмосфері водню на протязі 72-х годин. Значення $E_{екс}$ та H проміряні при $T=77$ К.

Вид матеріалу	$E_{екс}$, eВ	$\Delta E_{екс}$, меВ	H , меВ	ΔH , меВ
GaSe	2,099	0	3,6	0
GaSe ($T=600^\circ\text{C}$)	2,1051	6,1	6,8	3,2
GaSe ($T=800^\circ\text{C}$)	2,1063	7,3	7,0	3,4

Слід відмітити, що спектри оптичного поглинання зразків GaSe ($T=77$ К), відпалених при $T=400, 600, 800$ °С відповідно у вакуумі та атмосфері водню на протязі 5 годин, промірялись через 80, 95 та 110 діб після відпалу (зразки знаходились на повітрі при кімнатній температурі). Значення $\Delta E_{екс}$, ΔH у порівнянні із початковими значеннями, які вимірювались в день закінчення відпалу, зменшились на 15-20 %.

На рис.2 представлені спектри оптичної густини при $T=77$ К для: 1 – InSe ($E_{екс}=1,3275$ eВ, $H=3,8$ меВ); 2 – InSe після відпалу у вакуумі при температурі 500 °С, $t = 72$ години ($E_{екс}=1,3321$ eВ, $H=6,1$ меВ); 3 – InSe після відпалу в атмосфері водню при температурі 500 °С, $t = 72$ години ($E_{екс}=1,3326$ eВ, $H=6,5$ меВ). Спостерігається зростання значень $E_{екс}$, H та їх змінень $\Delta E_{екс}$, ΔH після відпалу:

а) $\Delta E_{екс}= 4,6$ меВ, $\Delta H= 2,3$ меВ (після відпалу у вакуумі);

б) $\Delta E_{екс}= 5,1$ меВ, $\Delta H= 2,7$ меВ (після відпалу у атмосфері водню);

Для пояснення високоенергетичного зміщення спектрального положення екситонного максимуму $E_{екс}$ при термічному відпалі в атмосфері водню в GaSe (табл. 2, 4) і в InSe (рис. 2) слід враховувати, як показано в роботі [2], можливість впровадження молекулярного водню у ван-дер-ваальсівські щілини вихідних кристалів GaSe та InSe. Впровадження водню може відбуватися в тетраедричні, октаедричні або сусідні порожнечі між шарового простору [3]. Для GaSe та InSe характерна наявність слабого ван-дер-ваальсівського зв'язку між шаруватими пакетами і сильного іонно-ковалентного між ними, що визначає можливість впровадження водню між шаруватими пакетами, подібно сорбції H_2 графітовими нановолокнами.

Зміщення енергетичного положення екситонного піку при $T=77$ К можна пов'язати із зміною ширини забороненої зони та енергії зв'язку екситона при термічному відпалі в атмосфері водню, обумовленим деформацією кристалічної ґратки. Зважаючи на

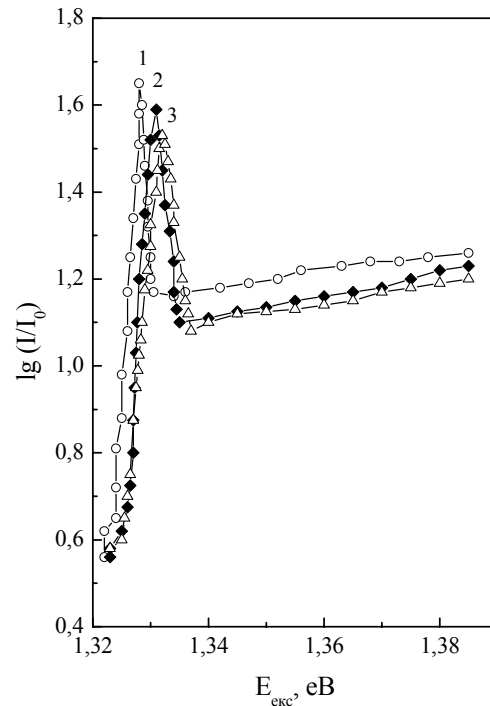


Рис. 2 Спектри оптичної густини моноселеніду індію при $T=77$ К. 1 – InSe ($E_{екс}=1,3275$ eВ, $H=3,8$ меВ); 2 – InSe після відпалу при $T=500$ °С, $t=72$ год., ($E_{екс}=1,3321$ eВ, $H=6,1$ меВ); 3 – InSe після відпалу в атмосфері водню при $T=500$ °С, $t=72$ год., ($E_{екс}=1,3326$ eВ, $H=6,5$ меВ).

специфіку кристалічної структури GaSe та InSe, треба врахувати, що вклади відповідних деформацій (між шаруватими пакетами та всередині них) в перебудову енергетичного спектру GaSe та InSe можуть по різному змінюватись при впровадженні водню в шаруватий кристал. При збільшенні деформаційних напруг в шаруватих кристалах, пов'язаних з процесом впровадження водню в GaSe

(InSe), значення пружних постійних, які характеризують зв'язок між атомами водню, в межах шару збільшується повільніше, ніж між шарами [4]. Зміщення екситонного максимуму в область більших енергій (табл. 2, 4; рис. 2) обумовлено зміною пружних постійних між шарами, що призводить, згідно [4,5], до збільшення ширини забороненої зони E_g відпалених відпалених в атмосфері водню кристалів GaSe (InSe), та енергії зв'язку екстона $E_{зв}$. Перший фактор, виходячи із експериментальних даних, має перевагу над другим.

Для пояснення зростання $\Delta E_{екс}$ для GaSe (відпал в атмосфері водню протягом 5 годин) при збільшенні температури відпалу від 200 °C до 800 °C (табл. 2) і аналогічне зростання $\Delta E_{екс}$ від 600 ° до 800 °C (час відпалу 72 години) слід врахувати, що із ростом температури в шаруватих кристалах зменшується міжшарова взаємодія між шарами і збільшується анізотропія їх пружних властивостей [6]. Поява водню у ван-дер-ваальсівській щільності призводить до між шарового тиску, в результаті чого зростає між шаровий параметр ґратки c , експериментально спостерігалось та аналітично розраховувалось. Встановлено, що високоенергетичне зміщення екситонного максимуму $E_{екс}$ при 77 К при впровадженні водню в GaSe (InSe) виникає внаслідок зростання діелектричної сталої кристалу ϵ_0 . Зростання ϵ_0 спочатку призводить до зменшення енергії зв'язку екстона, а надалі, коли параметр анізотропії ϵ^* зростає, виникає двомірна локалізація руху екстона в площині кристалічних шарів, що призводить зменшення та наступної стабілізації розмірів екстона [7].

На рис. 1, 2 та в табл. 1, 3 представлені результати зміни параметрів $E_{екс}$, $\Delta E_{екс}$ при відпалі GaSe у вакуумі на протязі 5 та 72 годин і зміни температури відпалу від 200 °C до 800 °C, а також для InSe відпаленого у вакуумі при температурі 500 °C протягом 72 годин. Для пояснення зміни $E_{екс}$, $\Delta E_{екс}$ для GaSe та InSe при відпалі у вакуумі в порівнянні з невідпаленими зразками слід врахувати наступне:

а) згідно досліджень фотолюмінісцентних властивостей р-GaSe [8] внаслідок відпалу у вакуумі можлива зміна прямої ширини забороненої зони;

б) згідно вимірювань екситонних спектрів, спектрів фотолюмінісценції та відбивання шаруватих кристалів [9] можливий перехід, внаслідок відпалу у вакуумі, однієї політипної фази в іншу, що супроводжується зміною величини внутрікристалічного потенціалу, а отже, ширини забороненої зони E_g .

Для пояснення зміни збільшень значень на півширини екситонної смуги Н та зміщення ΔH для напівпровідникових кристалів GaSe та InSe, відпалених у вакуумі та атмосфері водню відповідно, представлених в таблицях 1 – 4 необхідно зважати на наступні фактори:

а) при входженні атомів водню у шаруватий кристал GaSe (InSe), потенціальний рельєф в кристалі набуває більш аперіодичного характеру, ніж у невідпаленому кристалі GaSe (InSe). Це результат впливу розсіювання екситонів [10], а також зменшення екситонного радіусу, що дещо зменшує процеси усереднення флуктуаційного рельєфу;

б) згідно рентгенівських досліджень [8] в процесі температурного відпалу у вакуумі р-GaSe збільшується густина вакансій Se;

в) можлива зміна постійної екситон-фононного зв'язку при термічній обробці шаруватих кристалів GaSe та InSe;

г) можливе зменшення в порівнянні із не відпаленими зразками, кількості власних структурних дефектів [11];

Висновки

Встановлена залежність енергетичного положення екситонного максимуму $E_{екс}$ та півширини екситонної смуги Н від температури відпалу та агрегатного середовища для шаруватих кристалів GaSe та InSe. З проведених оптичних вимірювань встановлені величини зміщень $\Delta E_{екс}$ та ΔH , пояснено причини зміни $E_{екс}$ та Н. Дані дослідження низькотемпературних спектрів пропускання кристалів GaSe та InSe, відпалених при різних температурах та різній тривалості термічної обробки, показують, що відпал у вакуумі та в атмосфері водню є ефективним методом керування оптичними параметрами вихідних кристалів і дає можливість одержувати монокристалічні зразки з наперед заданими властивостями.

Болезюк В.Б. – м.н.с.

Заслонкін А.В. – м.н.с.

Ковалюк З.Д. – доктор фіз.-мат. наук, професор

Пирля М.М. – кандидат фіз.-мат. наук, н.с.

Юрценюк С.П. – кандидат фіз.-мат. наук, головний конструктор

[1] К.Д. Товстюк *Полупроводниковое материаловедение* - Наукова думка, Киев, 264 с. (1984).

[2] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк., М.Н. Пырля, С.В. Гаврылюк, В.В. Нетяга Свойства гидrogenизированных кристаллов GaSe // *Неорганические материалы.*, **41**, (8), с.1-3 (2005).

[3] Л. М. Куликов, А.А. Семенов-Кобзарь, Н. Б. Кёниг, Л.Г. Аксельруд, В.Н. Давыдов, В.М. Каминский, М.Н. Пырля, В.В. Нетяга Интеркаляция водородом монокристаллов галлия селенида // *Доповіді НАН України. Матеріалознавство*, №1, с.102-106 (2006).

- [4] Г. Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов Деформационные явления в слоистых полупроводниках // *УФН*, **1** (155), с. 89-127 (1988).
- [5] З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, В.И. Витковская Исследование влияния процесса интеркаляции на экситонные спектры и структуру слоистых материалов // *Известия вузов. Физика*, **10**, с.51-56 (1992).
- [6] Н.А. Абдуллаев Особенности упругих свойств слоистых кристаллов // *ФТТ*, **48** (4), с. 623-629 (2006).
- [7] Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, T.N. Veziroglu et al. (eds), pp. 325-340 (2004).
- [8] S. Shigetomi, T. Jkari and N. Nishimura Annealing Behavior of layered Semiconductor p-GaSe single crystal // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **185** (2), pp. 341-348 (2001).
- [9] М.С. Бродин, И.В. Блонский *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* Наукова думка, Киев. 253 с (1986).
- [10] В.Л. Бонч-Брувич, И.Л. Звягин, Р. Кайлер и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* Наука, М. 350 с (1987).
- [11] П.И. Савицкий, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский Термостимулированные изменения состояния дефектов в моноселениде индия // *Неорганические материалы*. **33** (9) с.1062-1066 (1997).

Boledzyuk V.B., Zaslونkin A.V., Kovalyuk Z.D., Pyrlya M.M. and Yurtsenyuk S.P.

Influence of Anneal Optic Properties of Layered Crystals of GaSe and InSe

Institute of Materials Science Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryna Vilde St., Chernivtsi, 58001 Ukraine. tel: 8 (+03722) 2-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Transmission spectra for single crystal samples of GaSe (ϵ -polytype) and InSe (γ -polytype) subjected to thermal treatment over a wide temperature range are obtained. We have found non-monotonous temperature dependences of the energy location of the exciton maximum E_{ex} and the excitonic band halfwidth H . The shifts ΔE_{ex} and ΔH due to annealing GaSe and InSe are explained starting from the ideas about influence of deformation and intra-crystalline potentials on changes in the band structure of the layered crystals.

Keywords: layered crystals, anneal, hydrogen, vacuum, excitonic maximum, absorption.