

Оптичні та електрохімічні властивості шаруватих кристалів GaSe інтеркальованих нікелем

С.Г. Барбуца, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, Т.М. Фешак

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна*

(Одержано 26.07.2013, у відредагованій формі – 23.09.2013, опубліковано online 17.10.2013)

Представлені результати досліджень оптичних та електрохімічних властивостей вказують на можливість інтеркаляції шаруватих кристалів GaSe іонами нікелю. Встановлено, що електрохімічне впровадження Ni приводить до монотонного збільшення електродного потенціалу шаруватого напівпровідника GaSe при досягненні концентрації інтеркалянту $n_{Ni} = 10^{18}$ - 10^{20} см⁻³. Внаслідок інтеркаляції нікелем в кристалі GaSe при $T = 293$ К відбувається зростання енергетичного положення екситонного максимуму E_{exc} на 6 меВ (від 2,008 до 2,014 еВ) та суттєве збільшення напівширини екситонної смуги поглинання H на 5,2 меВ. При температурі $T = 77$ К виявлені немонотонні залежності енергетичного положення екситонного максимуму E_{exc} від концентрації, у сполуках (Ni)GaSe. Представлені залежності $E_{exc}(n_{Ni})$ для цих сполук впровадження пояснюються як результат конкуренції між впливами внутрішньшарових і міжшарових деформацій, які володіють різними знаками деформаційного потенціалу.

Ключові слова: Шаруваті кристали, Інтеркаляція, Нікелеві інтеркалати, Електродний потенціал, Екситонні спектри.

PACS numbers: 78.66.Fd, 78.66.Qn

1. ВСТУП

При розвитку технологій в різних областях приладобудування виникла необхідність одержання напівпровідникових шаруватих кристалів із попередньо вказаними властивостями. Одним із найбільш прийнятних способів керування властивостями шаруватих монокристалів GaSe є метод інтеркаляції. Суть методу інтеркаляції полягає у цілеспрямованому впровадженню в міжшаровий простір монокристалів чужорідних атомів, іонів та молекул. Цим методом можна одержати сполуки GaSe із відтворюваними параметрами і, застосовуючи процеси інтеркаляція – деінтеркаляція, цілеспрямовано керувати їх властивостями. У роботах [1, 2] виявлена властивість шаруватих напівпровідників типу A_3V_6 до інтеркалювання органічними комплексами, лужними, лужноземельними металами та аніонами галогенів.

Мета даної роботи – розробка методу і технологічних режимів процесу інтеркалювання монокристалів GaSe іонами нікелю і дослідження оптичних (в області екситонного поглинання), електрохімічних властивостей одержаних інтеркалятів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувані кристали, які підлягали інтеркаляції, вирощувались за допомогою методу Бріджмена. Для проведення процесу інтеркаляції використовувались зразки, відколоті від монокристалічних зливків GaSe. Інтеркаляція нікелю проводилась в електрохімічній комірці з використанням методу "тягучого" електричного поля [3, 4] в гальваностатичних умовах, які задавалися потенціостатом П-5827М.

Прикладений струм проходив вздовж шарів досліджуваних зразків. Як електроліт використовувався «нормальний» 0,1 М водний розчин нікелевої солі $Ni(NO_3)_2$. При катодній поляризації зразків монесе-

леніду галію струм, що проходить через електрохімічну комірку, приводить до впровадження іонів нікелю в об'єм цих кристалів. Концентрація впровадженої домішки визначалась із кількості електрики, що пройшла через комірку, отже густина струму і тривалість процесу є змінними параметрами цього процесу. Вплив кількості впроваджених іонів нікелю на властивості моноселеніду галію вивчався на одних і тих же зразках. В подальшому здійснювалося їх наступне доінтеркалювання. Використання низької густини струму (до 10 мкА/см²) дозволило отримувати однорідні інтеркалати. Електродний потенціал вимірювався потенціостатом П-5827М в трьохелектродній комірці при кімнатній температурі відносно хлор-срібного електроду порівняння. Для експериментів використовувались зразки розміром $5 \times 5 \times 0,5$ мм³. Також проведені дослідження фазової рівноваги системи інтеркалянт-електроліт шляхом вимірювання хронопотенціограм $\varphi(T)$, тобто одержання часової залежності електродного потенціалу після зняття поляризуючого поля.

Спектри пропускання кристалів досліджувались за допомогою спектрометричної установки, яка була зібрана на базі модернізованого спектрометра ИКС 31 (розповсюдження світла відбувалось перпендикулярно базовій площині кристалу). Роздільна здатність приладу на ділянці 2,095-2,14 еВ складала 0,5-1 меВ (дифракційна ґратка 1200 шт/мм). Застосування криостатної системи "УТРЕКС-РТР" дало можливість вивчати спектри пропускання при температурі рідкого азоту 77 К.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В процесі інтеркалювання шаруватих напівпровідників GaSe проведені вимірювання концентраційних залежностей електродного потенціалу сполук

впровадження $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ ($10^{18} \text{ см}^{-3} \leq n_{\text{Ni}} \leq 10^{22} \text{ см}^{-3}$, рис. 1). Процес інтеркаляції нікелем супроводжувався зсувом значень рівноважного електродного потенціалу вихідних шаруватих матеріалів в область з від'ємним значенням. Беручи до уваги дані хімічного аналізу, можна припустити, що такий зсув зв'язаний із утворенням нікелевих сполук впровадження. Використовуючи хлор-срібний електрод порівняння, при дослідженні процесу впровадження було визначено концентраційну залежність електродного потенціалу ϕ інтеркальованих сполук $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ в діапазоні концентрації інтеркалянта 10^{18} - 10^{22} см^{-3} (рис. 1).

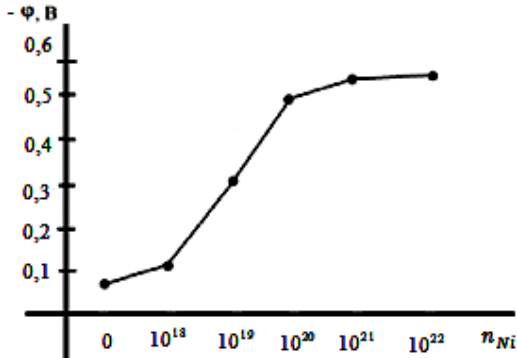


Рис. 1 – Залежність електродного потенціалу ϕ від концентрації нікеля в $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$

Встановлено, що початкове значення електродного потенціалу для "чистого" GaSe – 0,09 В. Монотонне збільшення абсолютного значення електродного потенціалу свідчить про те, що в інтервалі концентрації впровадженого нікелю 10^{18} - 10^{20} см^{-3} існує ряд неперервних фаз. При концентрації понад 10^{20} см^{-3} електродний потенціал стабілізується при значеннях $\phi = -0,5 \text{ В}$. В результаті хронопотенціометричних досліджень сполуки $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ встановлена поява відносно стабільних фаз, що відповідають концентрації нікелю 10^{21} - 10^{22} см^{-3} .

Результати експериментальних досліджень спектрів пропускання, в області екситонного поглинання "чистого" GaSe та його нікелевих інтеркалатів Ni_xGaSe ($0 \leq x \leq 1$), при $T = 77 \text{ К}$, представлені на рис 2.

Встановлені залежності спектрального положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ та напівширини екситонної смуги поглинання H в отриманому інтеркалаті $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ (рис. 3; $10^{18} \text{ см}^{-3} \leq n_{\text{Ni}} \leq 10^{22} \text{ см}^{-3}$) при кімнатній температурі $T = 293 \text{ К}$. На підставі досліджень спектрів пропускання визначений температурні коефіцієнти екситонного максимуму $dE_{\text{екс}}/dT$ та зміни напівширини екситонної смуги dH/dT інтеркальованих і чистих напівпровідників в області температур 77 та 293 К. (табл. 1).

Одержано (рис. 3; криві 1, 2) при $T = 293 \text{ К}$ концентраційні залежності та напівширини екситонної смуги $H(n_{\text{Ni}})$ та енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(n_{\text{Ni}})$ для інтеркалату $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ ($10^{18} \text{ см}^{-3} \leq n_{\text{Ni}} \leq 10^{22} \text{ см}^{-3}$).

Таблиця 1 – Температурні коефіцієнти зміщення напівширини екситонної смуги поглинання та енергетичного положення екситонного максимуму

Сполука	$dE_{\text{екс}}/dT$, eВ/град	dH/dT , eВ/град
GaSe	$-4,58 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-5}$

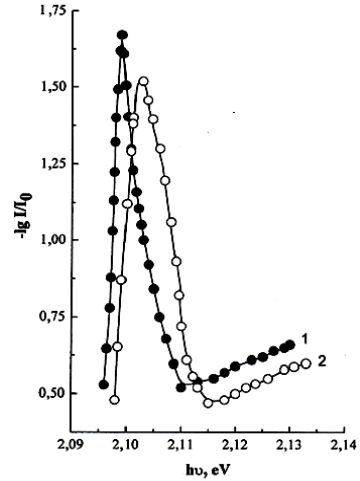


Рис. 2 – Спектри оптичної густини GaSe (крива 1) та $\text{Ni}_{0.6}\text{GaSe}$ (крива 2) при 77 К

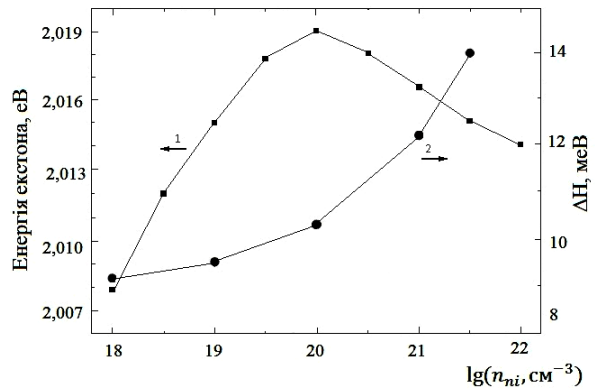


Рис. 3 – Концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму та напівширини екситонної смуги в $\langle \text{Ni} \rangle \text{GaSe}$ при 293 К

Встановлено, що внаслідок впровадження іонів нікелю екситонний пік зміщується у високоенергетичну область, а при концентрації $n_{\text{Ni}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ такий зсув змінюється низькоенергетичним. Напівширина екситонної смуги $n = 1$ починає монотонно збільшуватись від 9 меВ до 14 меВ, для інтеркальованого кристалу ($n_{\text{Ni}} \approx 5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Залежності напівширини екситонної смуги $H(x)$ та енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(x)$ від експонованого інтеркалянту, для сполук впровадження на основі селеніду галію Ni_xGaSe , визначені із вимірів при 77 К, приведені на рис. 4.

Встановлено, що екситонний максимум внаслідок інтеркаляції зміщується у високоенергетичну область від значення $E_{\text{екс}} = 2,0976 \text{ eВ}$ при $x = 0$ до 2,102 eВ для $x = 0,3-0,5$. Далі значення екситонного максимуму зростає і при вмісті інтеркалянту $0,5 \leq x \leq 1$ виходить на постійне значення $E_{\text{екс}} = 2,1033 \text{ eВ}$. Півширина екситонної смуги для Ni_xGaSe поступово збільшується від 4 ($x = 0$) до 7,5 меВ. ($\text{Ni}_{1,0}\text{GaSe}$) при чому в діапазоні $0,4 \leq x \leq 1$ величина H не змінюється.

Приведемо пояснення концентраційних залежностей напівширини екситонної смуги поглинання $H(n_{\text{Ni}})$ та енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}(n_{\text{Ni}})$ при $T = 293 \text{ К}$ і $T = 77 \text{ К}$.

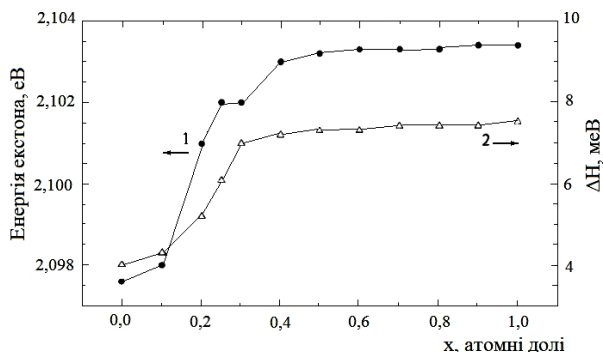


Рис. 4 – Концентраційні залежності напівширини екситонної смуги та енергетичного положення екситонного максимуму та в Ni_xGaSe при 77 К

Можливою причиною короткохвильового зсуву екситонного рівня (на 14 меВ) в сполуці $\langle Ni \rangle GaSe$ при $T = 293$ К може бути суттєве зростання ширини забороненої зони E_g селеніду галію в порівнянні із зміною енергії зв'язку екситона при впровадженні нікелю.

Пояснення немонотонної залежності $E_{exc}(n_{Ni})$ при інтеркаляції GaSe можна дати з позиції деформаційного впливу інтеркалянта на шаруватий кристал [5, 6, 7]. Зазначені зміни ширини забороненої зони відбуваються внаслідок конкурентного вкладу деформації між- та всередині шарів. При збільшенні n_{Ni} високоенергетичний зсув змінюється низькоенергетичним.

При $n_{Ni} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ високоенергетичний зсув може бути також із-за зона-зонних переходів за участю хвоста густини станів, причиною появи якого є випадкове поле домішки.

Отримані залежності $E_{exc}(x)$ для нікелевих інтеркалатів GaSe при $T = 77$ К також можна пояснити з позиції деформаційного впливу інтеркалянта на шаруватий кристал. Зміна ширини забороненої зони відбувається, як наслідок конкурентного вкладу між- та внутрішньшарових деформацій [8, 9, 10], слід також врахувати зміну енергії зв'язку екситонів за рахунок ефективної маси електронів із-за інтеркаляції [9], а також утворення фаз впровадження для нікелевих інтеркалатів цих шаруватих кристалів в діапазо-

нах $0,25 < x < 0,3$ та $0,4 < x < 1,0$, що впливає з електрохімічних досліджень.

Існує сучасне пояснення немонотонної залежності $E_{exc}(x)$ для інтеркалатів GaSe [10]. Встановлено, що зсув екситонного максимуму E_{exc} при 77 К при зростанні x виникає внаслідок збільшення діелектричної сталої зразка (ϵ) в результаті появи інтеркалянта (зокрема, нікелю) в ван-дер-ваальсівській щілині. Зростання $\epsilon(x)$ спочатку призводить до деградації енергії зв'язку екситона, а при більших значеннях концентрації, коли параметр анізотропії $\epsilon(x)$ істотно збільшується, відбувається двовірна локалізація руху екситона в площині шарів кристалу. Внаслідок цього спостерігається зменшення, а потім стабілізація розм'явлювання екситона та квантової ями.

Півширина екситонної смуги $n = 1$ монотонно збільшується від 9 меВ для «чистого» GaSe і до 14 меВ – для інтеркальованого кристалу до $n_{Ni} \approx 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при температурі $T = 293$ К. Внаслідок неупорядкованого розміщення інтеркалянта потенціальної рельєф в Ni_xGaSe набуває більш розупорядкованого характеру, ніж у вихідних кристалах. Вказана причина і приводить до збільшення H на 3,2 меВ в Ni_xGaSe ($T = 77$ К).

4. ВИСНОВКИ

В процесі даної роботи були отримані нікелеві інтеркалати на основі шаруватих монокристалів GaSe та проведено подальше дослідження їхніх оптичних та електрохімічних властивостей. В результаті електрохімічного впровадження іонів нікелю в матрицю GaSe відбувається монотонне зростання електродного потенціалу досліджуваного інтеркалату, а також відбувається збільшення півширини екситонної смуги поглинання H на 5,2 меВ при $T = 293$ К. Встановлено, що екситонний максимум внаслідок інтеркаляції при температурі $T = 77$ К зміщується у високоенергетичну область від значення $E_{exc} = 2,0976$ еВ при $x = 0$ до 2,102 для $x = 0,3-0,5$. Концентраційна залежність енергетичного положення екситонного максимуму E_{exc} при $T = 77$ К є немонотонного типу.

Оптические и электрохимические свойства слоистых кристаллов GaSe интеркалированных никелем

С.Г. Барбуца, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, Т.М. Фешак

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Черновицкое отделение, ул. И. Вильде, 5, 58001 Черновицы, Украина

Представленные результаты исследований оптических и электрохимических свойств указывают на возможность интеркаляции слоистых кристаллов GaSe ионами никеля. Установлено, что электрохимическое внедрение Ni приводит к монотонному увеличению электродного потенциала слоистого полупроводника GaSe при достижении концентрации интеркалянта $n_{Ni} = 10^{18} \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Вследствии интеркаляции никелем в кристалле GaSe при $T = 293$ К происходит увеличение энергетического положения экситонного максимума E_{exc} на 6 мэВ (от 2,008 до 2,014 эВ) и существенное увеличение полуширины экситонной полосы поглощения H на 5,2 мэВ. При температуре $T = 77$ К обнаружены немонотонные зависимости энергетического положения экситонного максимума E_{exc} от концентрации в системах $\langle Ni \rangle GaSe$. Представленные зависимости $E_{exc}(n_{Ni})$ для этих систем внедрения объясняются как результат конкуренции между влияниями между- и внутрислоевых деформаций, которые имеют разные знаки деформационного потенциала.

Ключевые слова: Слоистые кристаллы, Интеркаляция, Никелевые интеркаляты, Электродный потенциал, Экситонные спектры.

Optical and Electrochemical Properties of Layered Crystals GaSe Intercalated by the Nickel

S.G. Barbutsa, V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, T.M. Feshak

*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine,
Chernivtsi Departament, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

The presented results of the investigations of the optical and electrochemical properties indicate the possibility of intercalation of layered GaSe crystals with nickel ions. Established that the electrochemical introduction of Ni leads to a monotonic growth in electrode potential of layered semiconductors GaSe when a concentration of intercalants $n_{Ni} = 10^{18}$ - 10^{20} cm⁻³. In consequence of intercalation of nickel in GaSe crystal at $T = 293$ K, occurred increases in the energy position of the exciton peak E_{exc} 6 meV (from 2.008 to 2.014 eV) and the half-width of the exciton absorption bands of H by 5.2 meV. At a temperature $T = 77$ K was detected non- monotonous concentration dependence of the excitonic maximum energy location for E_{exc} (Ni)GaSe compounds. The dependence $E_{exc}(n_{Ni})$ for these compounds are explained as a result of the introduction of competition between contributions of inter - and intralayer deformations which have the opposite signs of deformation potential.

Keywords: Layered crystals, Intercalation, Intercalates of nickel, Electrode potential, Exciton spectra.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, *J. Opt. Adv. Mater., INOE* 5 No 4, 869 (2003).
2. В.Б. Боледзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, *Ukr. J. Phys.* 56 No 4, 376 (2011).
3. I.I. Grigorchak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk, *J. Phys.: Condens. Mat.* 9, L191 (1997).
4. В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, *Неорганические материалы* 45 No 11, 1303 (2009).
5. М.С. Бродян, И.В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* (Наукова думка: Киев: 1986).
6. З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, Г.И. Витковская, *Изв. Вузов. Сер. Физика* №10, 51 (1992).
7. Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 325 (Springer Netherlands: 2001).
8. Г.Л. Белецкий, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, *УФН* 155, 89 (1988) (G.L. Belen'kii, E.Yu. Salaev, R.A. Suleimanov, *Sov. Phys. Usp.* 31, 434 (1988)).
9. Н.А. Абдуллаев, *ФТТ* 48 No 4, 623 (2006) (N.A. Abdullaev, *Phys. Solid State* 48 No4, 663 (2006)).
10. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кейпер и др., *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука: Москва: 1981).
11. Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 172, 519 (NATO Science Series: Springer Netherlands: 2004).