

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ПРОЦЕС ВПРОВАДЖЕННЯ ВОДНЮ В ШАРУВАТІ КРИСТАЛИ GaSe

В. Б. Болезюк, З. Д. Ковалюк, М. М. Пирля, Р. Л. Поцілуйко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення*

Надійшла до редакції 11.11.2015

В даній роботі представлено дослідження впливу лазерного опромінення зразків GaSe перед інтеркалюванням атомами водню. Досліджені спектри пропускання в області екситонного поглинання для опромінених та неопромінених водневих інтеркалатів GaSe. Встановлена залежність положення екситонного максимуму сполук впровадження від напрямку попереднього опромінення.

Ключові слова: водень, шаруватий кристал, інтеркаляція, опромінення.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ВНЕДРЕНИЯ ВОДОРОДА В СЛОИСТЫЕ КРИСТАЛЛЫ GaSe

В. Б. Болезюк, З. Д. Ковалюк, М. М. Пырля, Р. Л. Поцилуйко

В данной работе представлено исследование влияния лазерного облучения образцов GaSe перед интеркаляцией атомами водорода. Исследованы спектры пропускания в области экситонного поглощения для облученных и необлученных водородных интеркалатов GaSe. Установлена зависимость положения экситонного максимума соединений внедрения от направления предварительного облучения.

Ключевые слова: водород, слоистый кристалл, интеркаляция, облучения.

THE INFLUENCE OF LASER IRRADIATION ON THE PROCESS OF INTRODUCTION OF HYDROGEN IN LAYERED CRYSTALS GaSe

V. B. Boledzyuk, Z. D. Kovalyuk, M. M. Pyrlya, R. L. Potsiluiko

This article is a study of the effect of laser irradiation GaSe samples to intercalation by hydrogen atoms. The transmission spectra for of unirradiated and irradiated GaSe samples intercalated with hydrogen in the region of exciton absorption have been investigated. The dependence of position the excitonic maximum of compounds the towards the implementation of previous exposure has been established.

Keywords: hydrogen, layered crystal intercalation, irradiation.

ВСТУП

Актуальним напрямком на даний час є пошук та одержання нових матеріалів для функціональної електроніки і водневої енергетики з конкурентоздатними характеристиками (в порівнянні з балонним та криогенним методом зберігання). Одними з таких матеріалів являються шаруваті кристали бінарних сполук A^3B^6 з їх здатністю до інтеркаляції сторонніми атомами, іонами чи молекулами, кількість яких може бути порівняною або й перевищувати число молекул основної речовини [1–3]. Водень, як інтеркалюючий агент особливо цікавий для вивчення механізмів інтеркалювання, структури та фізичних властивостей отриманих сполук впровадження в досить широких межах. В цьому випадку

можна виділити два важливих аспекти. По-перше, водень виступаючи в якості домішки, дозволяє плавно (а в більшості випадків і обернено) змінювати властивості кристалічної матриці. По-друге, атоми водню, утворюючи власну підсистему, сильно взаємодіють між собою, причому ця взаємодія носить дальньодіючий характер. Крім того, атоми водню володіють достатньо високою дифузійною рухливістю; воднева підгратка може проявляти квантові властивості навіть при кімнатній температурі.

Процеси оберненого впровадження водню в шаруваті кристали A^3B^6 дозволяють отримувати нові функціональні матеріали різноманітного призначення. Водневі інтеркаляційні системи можуть бути використані

для створення нового класу водень містких матеріалів з підвищеним вмістом водню, сенсорів, паливних елементів, тощо [4, 5]. Перевагами шаруватих кристалів A^3B^6 перед відомими матеріалами, які використовуються у водневій енергетиці, можуть стати їх хімічна стабільність і значно більша оборотність процесів впровадження водню в кристалічні матриці.

Метою даної роботи було вивчення можливості збільшення кількості впровадженого в шаруваті кристали A^3B^6 водню за допомогою попереднього опромінення вихідних зразків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості вихідних зразків для опромінення та подальшого інтеркалювання використовували монокристали GaSe. Їх вирощували методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу. Отримані матеріали характеризувались шаруватою структурою по всій довжині зливка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що кристали GaSe характеризуються ромбоєдричною структурою ε -політипу (просторова група D_{3h}^1), параметри кристалічної ґратки становили $a = 3,755 \text{ \AA}$, $c = 15,9451 \text{ \AA}$. Зразки для інтеркалювання отримували з монокристалічних злиwkів простим сколюванням вздовж площини шарів, їх розміри становили $5 \times 5 \times 2,5 \text{ мм}^3$. Електрохімічне впровадження водню в зразки GaSe проводили методом «тягнучого» електричного поля [3, 6] в гальваностатичному режимі за допомогою потенціостату П-5827М. Для впровадження водню використовували трьохелектродну електрохімічну комірку (система: робочий електрод (шаруватий кристал) — електроліт — інертний проти електрод), а в якості електроліту — 0,1-нормальний водний розчин HCl. Пропускаючи через комірку електричний струм необхідної величини, здійснювали процес інтеркалювання атомів водню в шаруватий кристал (при катодній поляризації останнього). Концентрація впровадженого водню визначалась по кількості електрики, яка пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами в процесі реакції впровадження являлись густина струму j та тривалість процесу t . Використання оптимальних технологічних параметрів процесу

інтеркалювання (густина струму не більше 10 мкА/см^2) дозволило отримати однорідні по складу інтеркальовані зразки.

З метою підвищення кількості впровадженого водню в шаруваті кристали, були досліджені сполуки впровадження водню на основі попередньо опромінених монокристалів GaSe. В якості джерела світла використовувався лазер ГОС-301 (довжина хвилі $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$). Опромінювання монокристалічних зразків GaSe проводилося одноразовим імпульсом потужністю 25 Дж/см^2 для двох випадків орієнтації зразка: перпендикулярно площині шарів зразка (\perp) і паралельно шарам (\parallel).

Дослідження спектрів пропускання опромінених та неопромінених кристалів GaSe та їх інтеркалатів $H_x\text{GaSe}$ (x — кількість атомів впровадженого водню на одну формульну одиницю матриці) проводились в області краю фундаментального поглинання на спектрометричній установці, зібраній на базі модифікованого спектрометра ИКС-31 (напрямок розповсюдження світла перпендикулярно базовій площині кристалу). Розрізна здатність приладу в досліджуваній спектральній області становила $0,6\text{--}1,2 \text{ меВ}$. За допомогою терморегульованої кріостатної системи «УТРЕКС-РТР» проведені дослідження спектрів пропускання в інтервалі температур $77\text{--}293 \text{ К}$. При вимірюванні спектрів пропускання використовували зразки товщиною $10\text{--}20 \text{ мкм}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для реєстрації впливу лазерного опромінення на процес впровадження водню в шаруваті кристали проведені вимірювання спектрів пропускання в області екситонного поглинання при $T = 77 \text{ К}$ для опромінених та неопромінених зразків GaSe та $H_x\text{GaSe}$ ($x = 0,2; 0,35; 0,5$) та досліджено залежність спектрального положення екситонного максимуму $E_{\text{exc}}(n = 1)$ даних зразків. Результати цих досліджень представлені в таблиці та на рис. 1.

Беручи до уваги попередні дослідження водневих інтеркалатів GaSe [6] з отриманих експериментальних даних можна зробити висновки, що попереднє лазерне опромінення кристалів GaSe перпендикулярно до шарів перед процесом інтеркаляції приводить до

Залежність спектрального положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$ сполук впровадження H_xGaSe від напрямку попереднього опромінення зразка

| Зразок | $E_{\text{екс}}, \text{eV}$ | | |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | неопромінений | опромінений площині шарів | опромінений \perp площині шарів |
| GaSe | 2,099 | 2,099 | 2,100 |
| $\text{H}_{0,2}\text{GaSe}$ | 2,1016 | 2,101 | 2,1027 |
| $\text{H}_{0,35}\text{GaSe}$ | 2,102 | 2,1014 | 2,1038 |
| $\text{H}_{0,5}\text{GaSe}$ | 2,1027 | 2,1017 | 2,1046 |

зростання кількості впровадженого водню у 2–2,5 рази та збільшення величини зсуву енергетичного положення екситонного максимуму для інтеркальованих зразків H_xGaSe . Слід також зауважити, що даний ефект не проявляється для попередньо опромінених паралельно площині шарів сполук впровадження H_xGaSe ($x \leq 0,5$). Враховуючи незначну зміну положення $E_{\text{екс}}$ для опромінених зразків GaSe порівняно з неопроміненими, збільшення значення $E_{\text{екс}}$ для попередньо опромінених інтеркальованих зразків H_xGaSe в порівнянні з неопроміненими є непрямым доказом зростання впливу впровадженого водню при незмінних режимах інтеркаляції, тобто згідно «еталонної» залежності $E_{\text{екс}}(x)$ для $\text{H}_{0,2}\text{GaSe}_{\perp}$ відповідає інтеркалату $\text{H}_{0,5}\text{GaSe}$, а для $\text{H}_{0,35}\text{GaSe}_{\perp}$ – $\text{H}_{0,7}\text{GaSe}$.

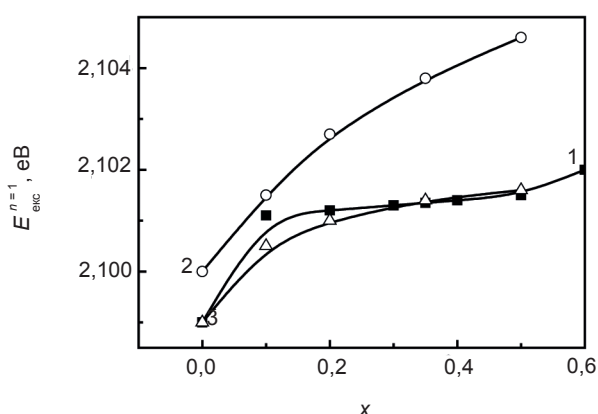


Рис. 1. Концентраційні залежності енергетичного положення основного екситонного максимуму $E_{\text{екс}}^1$ ($n = 1$) неопромінених (1) та попередньо опромінених перпендикулярно (2) та паралельно (3) площині шарів водневих сполук впровадження H_xGaSe при $T = 77 \text{ K}$

Переважаючий зсув $E_{\text{екс}}^1$ ($n = 1$) у високоенергетичну область для $\text{H}_x\text{GaSe}_{\perp}$ в порівнянні

з неопроміненими зразками H_xGaSe , а також підсилення смуг екситонного поглинання внаслідок лазерного опромінення, яке спостерігалось при вимірюванні, можна пояснити наступним чином. При лазерному опроміненні внаслідок теплового нагріву, можливо, відбувається процес дефектоутворення [7]. Слід також враховувати, що з ростом концентрацій дефектів та домішок, зростає і концентрація вільних носіїв, які екрануючи кулонівську взаємодію електрона та дірки в екситоні, зменшують енергію їх зв'язку. Крім цього, зростає розсіювання екситонів на дефектах. Ці два ефекти при відповідній концентрації впровадженої домішки приводять до переважаючого зсуву екситонної лінії в $\text{H}_x\text{GaSe}_{\perp}$.

ВИСНОВОК

Показано, що попереднє (перед впровадженням) опромінення шаруватих кристалів перпендикулярно площині шарів призводить до зростання кількості впровадженого водню у 2–2,5 рази та збільшує величину енергетичного зсуву $E_{\text{екс}}$ порівняно з неопроміненими зразками, що є непрямым свідченням зростання впливу впровадженого водню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение — К.: Наукова думка, 1984. — 264 с.
2. Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Юрченко С. П. Получение и свойства интеркальрованных слоистых соединений типа A^3B^6 // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. — 1981. — Т. 17, № 3. — С. 412–415.
3. Ковалюк З. Д., Пырля М. Н., Середюк А. И., Товстюк К. Д. Фазы внедрения при

- интеркалировании слоистых соединений типа A^3B^6 //Неорган. материалы. 1985.—Т.23, № 10. — С. 1652–1655.
4. Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах: В 2 т. — М.: Мир, 1981.
 5. Yu. I. Zhirko, Kovalyuk Z. D., Pyrlja M. M., Boledzyuk V. B. Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage//Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. [eds. T. N. Vezirogly et al.]. — Netherlands: Springer, 2007. — P. 325–340.
 6. Ковалюк З. Д., Пирля М. М., Боледзюк В. Б. Вплив водню на оптичні властивості GaSe // ЖФД. — 2002. — Т. 6, № 2. — С. 185–187.
 7. Шаблій І. Ю. Дефектообразование в кристаллах сульфида кадмия под действием лазерного излучения. // Дис. канд. физ. -мат. наук: 01.04.10. — К., 1984. — 162 с.
 2. Grigorchak I. I., Kovalyuk Z. D., Yurcenyuk S. P. Poluchenie i svojstva interkalirovannyh sloistykh soedinenij tipa A^3B^6 // Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. mater. — 1981. — Vol. 17, No. 3. — P. 412–415.
 3. Kovalyuk Z. D., Pyrlja M. N., Seredyuk A. I., Tovstyuk K. D. Fazy vnedreniya pri interkalirovanii sloistykh soedinenij tipa A^3V^6 // Neorgan. materialy. 1985. — Vol. 23, No. 10. — P. 1652–1655.
 4. Alefel'd G., Fel'kl' I. Vodorod v metallah: V 2 t. — М.: Mir, 1981.
 5. Yu. I. Zhirko, Kovalyuk Z. D., Pyrlja M. M., Boledzyuk V. B. Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage//Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. [eds. T. N. Vezirogly et al.]. — Netherlands: Springer, 2007. — P. 325–340.
 6. Kovalyuk Z. D., Pirlyja M. M., Boledzyuk V. B. Vpliv vodnyu na optichni vlastivosti GaSe // ZhFD. — 2002. — Vol. 6, No. 2. — P. 185–187.
 7. Shabl'ij I. Yu. Defektoobrazovanie v kristallah sul'fida kadmiya pod dejstviem lazernogo izlucheniya. // Dis. kand. fiz. -mat. nauk: 01.04.10. — К., 1984. — 162 p.

LITERATURA

1. Tovstyuk K. D. Poluprovodnikovoe materialovedenie — К.: Naukova dumka, 1984. — 264 p.