

З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, Р.Л. Поцілуйко, М.М. Пирля, В.В. Нетяга
**Зміна оптичних властивостей моноселенідів індію і галію при
термічному впровадженні NaNO_2**

*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, e-mail: chimsp@ukrpost.ua*

Досліджено спектри пропускання в області екситонного поглинання для монокристалів InSe і GaSe, експонованих в розплаві солі NaNO_2 . Встановлені немонотонні концентраційні залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{\text{екс}}$. Встановлено, що немонотонний зсув, який спостерігається при $T = 77 \text{ K}$ для максимуму $E_{\text{екс}}$ при збільшенні часу витримки, обумовлений виникненням міжшарових деформаційних напруг та зміни величини ϵ_0 діелектричної постійної кристалу внаслідок впровадження інтеркалянта в міжшаровий простір.

Ключові слова: InSe, GaSe, інтеркаляція, шаруваті кристали, NaNO_2 .

Стаття постуила до редакції 08.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Шаруваті кристали, зокрема графіт, дихальогеніди перехідних металів, сполуки A^3B^6 , володіють ковалентним зв'язком між атомами всередині шарів та зв'язком між шарами, який утворюється ван-дер-ваальсівськими силами [1]. Така особливість будови даних сполук дозволяє впроваджувати в міжшаровий простір вихідних кристалів додаткові атоми, іони, а інколи і навіть молекули інших речовин. Процес одержання сполук впровадження називається інтеркалюванням, кінцеві сполуки – інтеркалатними сполуками або інтеркалатами, а впроваджувана речовина (домішка) – інтеркалянтом. Існує декілька методів впровадження домішок в шаруваті сполуки, зокрема хімічно-селективний, метод термодифузії, електрохімічний, лазерний [2-5], тощо. За допомогою інтеркалювання можна синтезувати нові сполуки, які володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які інколи важко або неможливо отримати за допомогою традиційних методів синтезу.

I. Експериментальна частина

Інтеркалювання шаруватих кристалів InSe та GaSe нітридом натрію проводили термічно-експозиційним методом, шляхом прямого експонування зразків в розплаві солі NaNO_2 . Розміри зразків становили $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Температура розплаву

NaNO_2 становила $290 \text{ }^\circ\text{C}$ та підтримувалась автоматичним регулятором температури з точністю $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес інтеркалювання проводили в герметичному боксі в сухій інертній атмосфері. Кількість впровадженої домішки визначалась згідно часу витримки вихідних зразків InSe і GaSe в розплаві та швидкості інтеркалювання згідно формули:

$$x = v_i t_i$$

де: x – кількість впровадженого NaNO_2 (мг); v_i – швидкість інтеркалювання (мг/хв); t_i – час експонування (хв);

Час витримки зразків в розплаві становив для InSe 15, 20, 26 та 41 хвилини, а для GaSe – 27, 30, 33, 40 та 50 секунд. В результаті проведених досліджень встановлено, що така часова залежність кількості впровадженого інтеркалянта має немонотонний характер з чітко вираженими ділянками різної швидкості впровадження. Так, зокрема, для кристалів InSe спостерігаються три ділянки, які відповідають сполукам відповідно першої – $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$, другої – $\langle \text{NaNO}_2 \rangle_{1/2} \text{InSe}$ та третьої – $\langle \text{NaNO}_2 \rangle_{1/3} \text{InSe}$ стадії впровадження. Для обох типів зразків, InSe і GaSe, процес інтеркалювання супроводжується значним збільшенням товщини.

Рентгенографічні дослідження одержаних інтеркалатів $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$ і $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ проводили в Fe-K α – випромінюванні на установці ПРИС-0. Одержано рентгенограми обертання та серії рентгенограм хитання при орієнтуванні площини

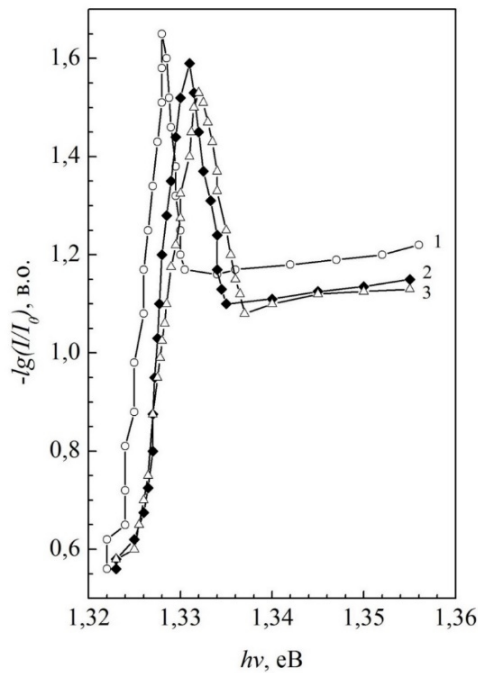


Fig. 1. Spectra of optical density of samples InSe (1) and intercalate $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$ (2 - the exposure time of 20 min.; 3 - the exposure time 26 min.).

пластин до первинного пучка в інтервалі кутів $0 \div 90^\circ$. Спектри пропускання моноселенідів індію і галію та їх NaNO_2 -інтеркалатів досліджувались на спектрометричній установці, зібраній на базі монохроматора МДР-23 (розповсюдження світла – перпендикулярно базовій площині зразків). Роздільна здатність приладу на ділянках спектру для InSe $1,32 \div 1,43$ eV та для GaSe $2,095 \div 2,14$ eV складала $0,5 \div 1,0$ меВ (дифракційні ґратки 600 та 1200 шт/мм відповідно). За допомогою криостатної системи УТРЕКС-РТР досліджено спектри пропускання в області екситонного поглинання шаруватих кристалів InSe і GaSe та їх інтеркалатів при $T = 77$ К.

II. Результати та обговорення

На рентгенограмах обертання сполук впровадження $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ спостерігаються чіткі відбивання фази GaSe (період ґратки відповідає значенням вихідного GaSe $a = 3,755$ Å; $c = 15,92$ Å). Слабкі відбивання фази NaNO_2 (орторомбічна сингонія, параметр ґратки $a = 3,57$ Å; $b = 5,537$ Å; $c = 5,39$ Å) спостерігалась на рентгенограмах хитання від торця пластини. Крім того, виявлені додаткові відбивання зіркоподібної форми нової х-фази. Співставлення додаткового спектру з еталонами рентгенограм фонду JCPDS (випуски 1-22) не дозволило внести додаткові лінії до жодної з наявних систем фаз Ga-Se-Me(N)-N-O. розшифрування додаткових рефлексів проводилось за допомогою автоматизованих обчислювальних систем індукування. Додаткові рефлекси були проіндуковані в рамках кубічної комірки з параметром ґратки $a = 5,403 \div 0,007$ Å. Ймовірно додаткові відбивання належать до самостійної фази, яка утворюється в монокристалічному стані в проміжках GaSe.

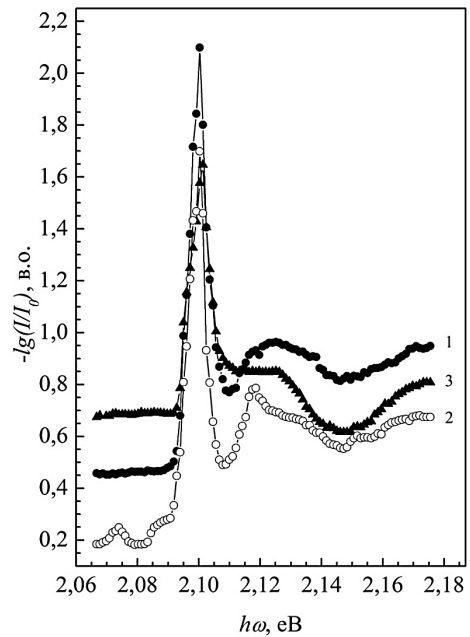


Fig. 2. Spectra of optical density of the samples of GaSe (1) and intercalate $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ (2 - the exposure time 27 c.; 3 - the exposure time 33 c.).

Результати вимірювань спектрів пропускання в області екситонного поглинання шаруватих кристалів InSe і GaSe та їх NaNO_2 -інтеркалатів приведено на рис 1 та 2 відповідно. В процесі аналізу отриманих даних встановлені зміщення залежності спектрального положення екситонного максимуму $\Delta E_{\text{екс}}$ у високоенергетичну область в інтеркалатах $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$ (рис. 3, а) та $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ (рис. 3, б) від концентрації впровадженої домішки при $T = 77$ К. Як бачимо із представлених залежностей $\Delta E_{\text{екс}}(t)$ для досліджуваних інтеркалатів відбувається зростання величини зміщення екситонного максимуму, а саме:

а) для інтеркалатів $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$ від 1,7 меВ ($t = 15$ хв.) до 4,1 меВ ($t = 41$ хв.);

б) для інтеркалатів $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ від 3,6 меВ ($t = 27$ с) до 6,4 меВ ($t = 50$ с);

Спостережуване зміщення енергетичного положення $E_{\text{екс}}$ при $T = 77$ К зумовлене зміною енергії зв'язку та ширини забороненої зони при інтеркалюванні. Беручи до уваги специфіку кристалічної структури InSe та GaSe [1], внески міжшарових деформацій та деформацій всередині шарів в перебудову енергетичного спектру шаруватих кристалів при інтеркалюванні різні. При збільшенні деформаційних напруг в шаруватих кристалах пов'язаних із збільшенням концентрації інтеркалянта, значення пружних постійних зв'язку між атомами в межах шару зростають повільніше за відповідні постійні між шарами [6]. Зміщення екситонного максимуму в область більших енергій (рис. 2, 3) обумовлено переважаючою зміною міжшарових пружних постійних. Це в свою чергу, згідно [7], призводить до збільшення ширини забороненої зони E_g інтеркалатів $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{InSe}$ і $\langle \text{NaNO}_2 \rangle \text{GaSe}$ та енергії зв'язку екситона $E_{\text{зв}}$. Даний факт можна пояснити зміною ефективної маси в

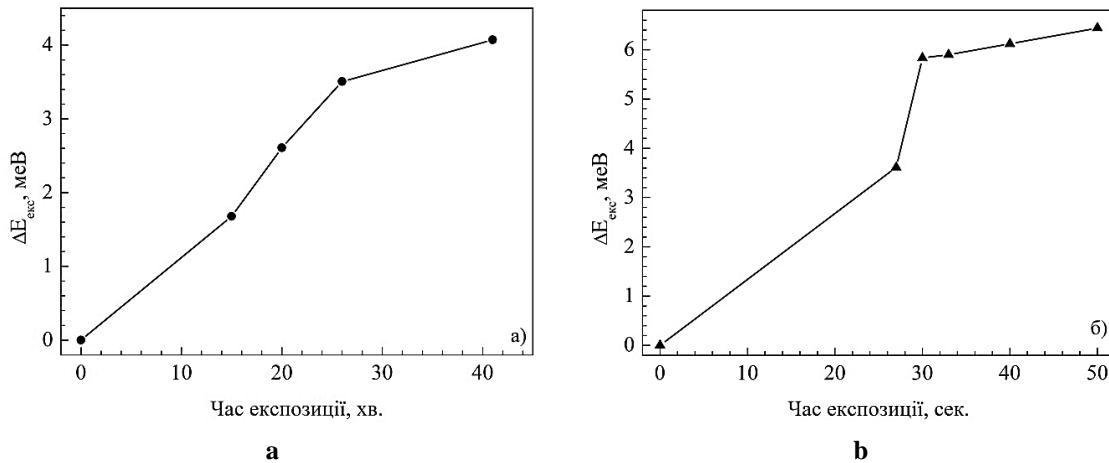


Fig. 3. The dependence of the energy displacement E_{exc} of the exposure time (the concentration of intercalant) for samples $\langle \text{NaNO}_2 \rangle$ InSe (a) and $\langle \text{NaNO}_2 \rangle$ GaSe (b).

результаті процесу впровадження [8].

В роботах [9, 10] встановлено, що високоенергетичний зсув ΔE_{exc} при зростанні концентрації інтеркальованої домішки (водень, літій) можна пояснити зміною ширини забороненої зони E_g при виникненні міжшарового тиску, причиною якого являється інтеркалянт у ван-дер-ваальсівській щілині. Але відмічених вище роботах також зроблено висновок, що зміщення E_{exc} в інтеркальованих кристалах InSe та GaSe не може бути пояснено тільки причиною баричного зсуву E_g . Відомо, що зростання гідростатичного тиску в кристалах A^3B^6 призводить до збільшення діелектричної проникності ϵ_0 [11].

Тому необхідно пов'язати зсув екситонного максимуму E_{exc} при 77 K із збільшенням кількості інтеркалянта (NaNO) при зростанні діелектричної проникності кристала ϵ_0 внаслідок появи NaNO у ван-дер-ваальсівській щілині. Зростання ϵ_0 спочатку призводить до зменшення енергії зв'язку екситона, а при більших концентраціях, коли параметр анізотропії ϵ зростає, виникає двомірна локалізація руху екситона в площині кристалічних шарів.

поглинання інтеркальованих зразків $\langle \text{NaNO}_2 \rangle$ InSe та $\langle \text{NaNO}_2 \rangle$ GaSe в діапазоні температур 77 – 293 K. Залежності положення основного екситонного максимуму від часу експозиції мають немонотонний характер. Допускається, що зміщення E_{exc} при збільшенні концентрації інтеркалянта виникає внаслідок зміни міжшарових пружних постійних, що обумовлює збільшення ширини забороненої зони E_g інтеркалатів. Крім того, слід врахувати збільшення значення діелектричної постійної ϵ_0 кристала при інтеркалюванні. Ця зміна ϵ_0 спочатку призводить до зменшення енергії зв'язку екситона, а при більших концентраціях домішки виникає двомірна локалізація руху екситона в площині кристалічних шарів.

Ковалюк З.Д. – професор, доктор фізико-математичних наук;
Боледзюк В.Б. – кандидат фізико-математичних наук;
Поцілуйко Р.Л. – аспірант;
Пирля М.М. – кандидат фізико-математичних наук;
Нетяга В.В. – кандидат фізико-математичних наук.

Висновки

Проведено дослідження спектрів екситонного

- [1] K.D. Tovstyuk, Poluprovodnykovoe materyalovedenye (Naukova dumka, Kyiv, 1984).
- [2] R. Shollhorn, Intercalation chemistry. Physica B 99(1-3), 89 (1980).
- [3] T.V. Acrivos, On the intercalation reaction (Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1979).
- [4] J. Rouxel, Alkali metal intercalation compounds of transition metal chalcogenides: TX_2 , TX_3 , and TX_4 chalcogenides Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1979).
- [5] I.M. Budzuljak, I.I. Grigorchak, B.K. Ostafijchuk, L.S. Jablon', ZhTF 72(6), 41 (2002).
- [6] N.A. Abdullaev, FTT 48(4), 623 (2006).
- [7] G.P. Belen'kij, Je.B. Salaev, R.A. Sulejmanov, UFN155(1), 89 (1988).
- [8] S.S. Ishhenko, M.T. Ivaniychuk, D.V. Korbutjak, FTP 15(10), 2045 (1981).
- [9] Yu. I. Zhirko, I.P. Zharkov, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pylrja, V.B. Boledzyuk, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 7(4), 404 (2004).
- [10] V.K. Lukyanyuk, S.P. Voronyuk, Z.D. Kovalyuk, Phys. Stat. Sol. (B) 155, 39 (1988).
- [11] D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz, A. Chevy, Phys. Stat. Sol. (b), 211(1), 201 (1999).
- [12] Z.R. Kudrynskyi, A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.D. Kovalyuk, M.V. Tovarnitskii and O.S. Lytvyn, Nanotechnology 26, 465601 (2015).

- [13] A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga O.S. Lytvyn, *Solid State Ionics* 273, 59 (2015).

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

The Effect of the Thermal Introduction of NaNO_2 on the Optical Properties of Indium and Gallium Monoselenides

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde Str. 5, Chernivtsi-58001, Ukraine, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

The effect of the thermal introduction of NaNO_2 on the optical properties of indium and gallium monoselenides was investigated. The transmission spectra of InSe and GaSe and their NaNO_2 -intercalates were identified by means of the installation spectrometric collected on the basis of monochromator MDR-23. It was found that the time dependence of the concentration of NaNO_2 -intercalates has the non-monotonic character with areas of different intercalation speeds.

Keywords: InSe and GaSe single crystals, intercalation, NaNO_2 .