

О.О. Балицький

Вплив тиску на фазові перетворення в монохалькогенідах індію та галію

Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79605,
МСП, Львів, Україна, e-mail: balitskii@electronics.wups.lviv.ua

Проаналізовано вплив зовнішнього тиску водню та інертного газу на фізичні властивості та кристалічну структуру монохалькогенідів галію та індію. Вплив водню за тиску до 0,1 ГПа проявляються у незначній зміні параметрів ґратки при входженні у Ван-дер-ваальсову щілину і частково в шари матриці, а тиск інертного середовища від 4 до 40 ГПа здатний викликати перебудову кристалічної ґратки.

Ключові слова: параметри ґратки шаруватих кристалів, воднева інтеркаляція, фазові переходи під тиском.

Стаття поступила до редакції 21.06.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

В роботах з дослідження кристалічної структури моноселеніду індію (InSe) було встановлено, що ця сполука може кристалізуватися в ромбоєдричній α -фазі [1] (аналогічній до γ -модифікації CaSe) або в гексагональній β -фазі [2]. В роботі [3] експериментальні міжплощинні відстані, які мало відрізняються від наведених в [1, 2] проіндексовані в просторовій групі $D_6^6-C6_322$ та встановлені неспівставні з результатами інших авторів параметри елементарної ґратки. За даними авторів [1, 4 - 8] зі стехіометричної шихти утворюються, як правило, кристали ромбоєдричній α -модифікації (яку деякі автори позначають як γ). Цей результат дає вирощування монокристалів методом Чохральського [9] або Бріджмена [10] із нестехіометричної шихти, яка вміщає надлишок індію [2]. Гексагональна $\beta(2H)$ структура виявлена в тонких плівках, напилених із шихти стехіометричного складу [2]. На думку авторів [11] ця ж модифікація може існувати і в монокристаллах, проте такий висновок зроблено на підставі спектрів комбінованого розсіювання при нерезонансному збудженні та ІЧ спектрів пропускання. На підставі оптичних спектрів встановлено існування в кристаллах $\epsilon(2H)$ модифікації InSe [12, 13]. Вирощування селенідів індію методом газотранспортних реакцій привело до рентгенографічного підтвердження існування гексагонального $\epsilon(2H)$ -політипу, виявленню нових ромбоєдричних 9R, 12R, 15R, 18R, 21R, а також гексагонального 4H політипу [14]. При цьому

кристали гексагональної симетрії спостерігаються рідко. Аналіз розбіжностей літературних даних щодо параметрів кристалічної ґратки InSe та індексів площин відбиття політипів моноселенідів галію та індію в гексагональному та ромбоєдричному описі наведено в табл. 1 та 2. Як слідує з цих даних, період ґратки c у β модифікації більший, ніж у ϵ та γ модифікацій. Нами узагальнено відомості про кристалічну будову, міжатомні віддалі, сучасні позначення модифікацій моноселенідів галію та індію (табл. 3, 4).

Гексагональний моноселенід галію ($D_{6h}^4-R6_3(mmc)$) з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,3858$ нм, $c = 1,55$ нм, орторомбічний моноселенід індію ($Pnmm$) з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,394$ нм, $b = 0,444$ нм, $c = 1,065$ нм та тетрагональний монотелурид індію ($I4/mcm$) з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,844$ нм, $c = 0,714$ нм явища політипізму не проявляють, а монотелурид галію індексується в моноклінній ($C2m$) (з параметрами кристалічної ґратки $a = 1,74$ нм, $b = 0,408$ нм, $c = 1,046$ нм, $= 104,44^\circ$) та гексагональній ($R6m2$) (з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,406$ нм, $c = 1,696$ нм) модифікаціях.

I. Методика експерименту

Проведено дослідження фазового складу та параметрів ґратки сплавів моноселенідів галію та індію у залежності від надлишкового тиску газоподібного водню в діапазоні до 0,1 ГПа. Сплави

Таблиця 1

Порівняння значень періодів ґратки політипів γ (α), ϵ , β , χ InSe, що найчастіше зустрічаються в літературних джерелах

№ п/п	Параметр кристалічної ґратки a , нм	Параметр кристалічної ґратки c , нм	Виявлений політип, склад шихти	Літ. джерело
1	0,405	1,693 (2,5395)	β	[2]
2	0,402	2,505 (1,67)	γ , ϵ	[1]
3	0,40046	2,496 (1,664)	γ (α), ϵ (C_{3v}^5)	[5]
4	0,4	2,49 (1,66)	γ , ϵ (стехіометр.)	[8]
5	0,4002 0,4	2,4946 (1,663) 2,505 (1,67)	γ , $\epsilon > \gamma$ In _{1,12} Se _{0,88} χ , ϵ (ХТР*)	[9]
6	0,4		γ - In _{0,52} Se _{0,48}	[20]
7	0,399 (H) 0,863 (R)	2,494(1,663) (H) $\alpha = 26,7^\circ$ (R)	γ (стехіометр.)	[6]
8	0,4023 0,4026	2,481 (1,654) 2,525 (1,675)	ϵ	[10]
9	1,92	0,4	$D_6^6 - C6_3,22$	[3]
10	0,4	2,532 (1,688)	γ ($R3m - D_{3d}^5$)	[4]
11	0,4	2,507 (1,671)		[15]
12	0,4	2,488 (1,6589)		[16]
13	0,4		β	[11]
14	0,4		InSe (+ In ₅ Se ₆ , In ₂ Se)	[17]

* - кристали отримано методом хімічних транспортних реакцій (ХТР)

In(Ga)_xSe_{1-x} ($0,52 \leq x \leq 0,47$) синтезували за методикою, описаною в [15]. Для синтезу використовували елементи високого степеню чистоти: індій – 99,999 %, галій – 99,999 %, селен – 99,999 %. Вихідні елементи, зважені з точністю до $1 \cdot 10^{-7}$ кг завантажували в кварцеві ампули, котрі потім відкачували до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-2}$ Па і відпаювали. Отримані щільні полікристалічні сплави піддавали гомогенізуючому відпалу в відкачених і відпаяних пірексових ампулах на протязі 100 годин. Насичення воднем проведено в спеціальній камері за тиску до 100 МПа.

Концентрацію поглинутого кристалами водню та кінетику його виділення при нагріванні досліджували на приладі Leco TCH 600. Вплив тиску та поглинутого водню на параметри ґратки кристалів досліджували за допомогою дифрактометра ДРОН-3 у монохроматичному випромінюванні Cu K α зі скануванням через 0,05°.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рентгенограмах досліджених сплавів у залежності від їх складу реєструється від 20 до 40 відбивань в діапазоні 2 θ : 4...90 °. Найбільш інтенсивні лінії належать ромбодричній модифікації InSe ($0,50 \leq x \leq 0,52$) та суміші останньої з гексагональ-

Таблиця 2.

Індекси спостережуваних площин відбиття на дифрактограмах політипів моноселенідів галію та індію в гексагональному (H) та ромбодричному (R) описі.

HKL	hkl
003	111
006	222
012;101	110;100
104;105	211
009	333
108	332
0012	444
1010	101,433
113	210
116	321,210
202	200,321
0015,024	555,220
119	432
0018	666

Кристалічна структура політипів моноселеніду індію [14, 19]

№	Модифікація	Число форм. од.	Позн. за	Просторова група		Періоди решітки				Міжатомні відстані			
						в гексагональному описі		в ромбоєдричному описі		In-In	In-Se	Se-Se всередині шару	Se-Se між шарами
						а, нм	с, нм	а, нм	α, °	Всередині шару, нм		нм	
1.	α (γ)	6	3R	C_{3v}^5	R3m	0,400	2,494	0,863	26,7°	0,316	0,251	0,508	0,397
2.	β	4	2H	D_{6h}^4	P6 ₃ /mmc	0,4048	1,693						
3.	ε	4	2H	D_{3h}^1	P6m2	0,400	1,670						
4.	δ	8	4H	C_{6v}^4	P6 ₃ mc	0,400	3,34						
5.	ξ	12	6H			0,400	5,079						
6.	η	18	9R			0,400	7,482						
7.	i	24	12R			0,400	9,976						
8.	χ	30	15R			0,400	12,470						
9.	λ	36	18R			0,400	14,964						
10.	μ	42	21R			0,400	17,458						
11.	ν	48	24R			0,400	19,952						

Таблиця 4

Кристалічна структура політипів моноселеніду галію [15, 20]

№	Модифікація	Число форм. од.	Позн. за	Просторова група		Періоди решітки				Міжатомні відстані			
						в гексагональному описі		в ромбоєдричному описі		Ga-Ga	Ga-Se	Se-Se всередині шару	Se-Se між шарами
						а, нм	с, нм	а, нм	α, °	Всередині шару, нм		нм	
1.	γ	6	3R	C_{3v}^5	R3m	0,3755	2,392	0,826	26,3°	0,2386	0,2467	0,4722	0,3847
2.	β	4	2H	D_{6h}^4	P6 ₃ /mmc	0,376	1,594			0,2231 (0,2391)	0,26 (0,2515)	0,5101 (0,4941)	0,3596 (0,4199)
3.	ε	4	2H	D_{3h}^1	P6m2	0,3755	1,5946			0,2583	0,2485	0,4766	0,384
4.	δ	8	4H	C_{6v}^4	P6 ₃ mc	0,3755	3,199			0,2457	0,2463	0,4784	0,388
5.	ξ	12	6H			0,3755	4,799						
6.	η	18	9R			0,3753	7,173	2,4007	89,75°				
7.	i	24	12R			0,3753	9,564						
8.	χ	30	15R			0,3753	11,955						
9.	λ	36	18R			0,375	14,352						

ною фазою ($0,47 \leq x \leq 0,50$). Сплав $In_{0,48}Se_{0,52}$ – багатофазний. Крім вказаної вище суміші ромбоєдричної та гексагональної фаз $InSe$, на дифрактограмах присутні відбиття від площин (102), (012), (203), (006), (211) та ін., а також сліди відображень від площин гексагональної фази In_2e_3 , In_6Se_7 та ін.

На рентгенограмі стехіометричного сплаву $In_{0,5}Se_{0,5}$ присутні лінії, що індексуються в ромбоєдричній ґратці і відповідають міжплощинним відстаням та відбиттям від площин: 0,82 нм (003); 0,421 нм (006); 0,339 нм (101); 0,282 нм (009); 0,268 нм (106, 104); 0,235 нм (105); 0,205 нм (0012); 0,199 нм (1010); 0,1796 нм (200); 0,1372 нм (0018); 0,1176 нм (300).

На дифрактограмі сплаву $In_{0,52}Se_{0,48}$ – більше 20 інтенсивних рефлексів ромбоєдричної фази: 0,8117 нм (003); 0,407 нм (006); 0,33832 нм (102); 0,3164 нм; 0,30557 нм (104-γ); 0,29568 нм (105); 0,275 нм (104,

106); 0,235 нм (018); 0,219 нм; 0,2064 нм (0012); 0,2023 нм; 0,199 нм (1010γ); 0,194 нм (113); 0,189 нм (1011γ); 0,1795 нм (116γ); 0,170 нм (202γ); 0,1437 нм; 0,13824 нм (0018); 0,11848 нм (0021); 0,115404 нм (300); 0,13368 нм (303, 1118).

В сплаві $In_{0,48}Se_{0,52}$ переважають лінії гексагональної фази 0,82 нм (002); 0,654 нм; 0,532 нм; 0,407 нм (004); 0,364 нм; 0,338 нм (101); 0,330 нм (102); 0,306 нм; 0,3055 нм (104γ); 0,296 нм (103ε); 0,278 нм (104, 106); та ін. Відпал стехіометричних зразків на повітрі призводить до появи ліній $\beta-In_2Se_3$.

Вплив нестехіометрії сплавів Ga_xSe_{1-x} ($0,52 \leq x \leq 0,47$) на стабільність модифікацій моноселеніду галію досліджено нами раніше [15]. Вищі модифікації GaSe та InSe спостерігаються в основному в кристалах, отриманих методом ХТР і демонструють різну послідовність розміщення та кількість шарів. Так, наприклад, послідовність шарів атомів у ξ (6H) модифікації моно селеніду індію

наступна: $(A\beta\beta A)(B\gamma\gamma B)(C\alpha\alpha C)(A\gamma A)(C\beta\beta C)(B\alpha\alpha B)$.

Під впливом тиску водню та гелію в межах 0...100 МПа за кімнатних температур фазових перетворень в моноселенідах галію та індію не виявлено. В той же час підтверджено, що водень впливає на параметри ґратки досліджених політипів, накопичуючись в міжшаровому просторі за рахунок інтеркаляції, а досягаючи певних концентрацій – і шляхом втілення в шаровий простір. Деінтеркаляція та повне виділення водню відбувається з широким максимумом (рис. 1), інтенсивність якого залежить від температури плавлення сполуки та кількості виділеного водню.

Зміна концентрації водню призводить до нелінійного росту параметру c GaSe від 1,589 nm до 1,594 nm, а абсолютна величина зміни цього параметру така ж, як і при підвищенні температури від кімнатної до 373 K [15, 19]. При інтеркалюванні воднем відбувається і ріст параметру a кристалічної ґратки (від 0,375 nm до 0,377 nm), що свідчить про часткове входження водню (за механізмом “втління”) в шаровий простір кристалу.

Якщо безпосередньо після насичення з газової фази кристалл поглинає до 400 $wppm$ (основна кількість якого розміщується у Ван-дер-ваальсовій щільності і таким чином формуючи воденьвмісний

“нанопояс” товщиною у кілька nm), то після зберігання протягом 6 місяців за кімнатної температури кількість залишкового водню залишається на рівні 0,012 мас.% (і він, в основному, залишає позиції домішки “втління” безпосередньо в шарі, тобто з кристалу виділяється дифузійно рухливий водень).

Електролітичними методами концентрацію водню безпосередньо після насичення можна довести до 600 $wppm$, проте він зосереджується у Ван-дер-ваальсових щільностях біля поверхні зразків, в той час як з газової фази відбувається розподіл водню більш рівномірно по всьому об’єму кристалів.

Для InSe унаслідок інтеркалювання воднем параметр кристалічної ґратки c зростає від 2,497 nm до 2,506 nm. Абсолютна величина зміни параметру c при аналогічна, як і при підвищенні температури від кімнатної до 353 K [19]. При інтеркалюванні воднем відбувається і ріст параметру a кристалічної ґратки (від 0,3998 nm до 0,407 nm), що свідчить про часткове входження водню (за механізмом “втління”) в шаровий простір кристалу. Збільшення параметрів ґратки моноселенідів галію та індію зі зростанням концентрації водню супроводжується послабленням сил міжатомного зв’язку та появою в кристалічній ґратці мікронапружень, які понижають механічні

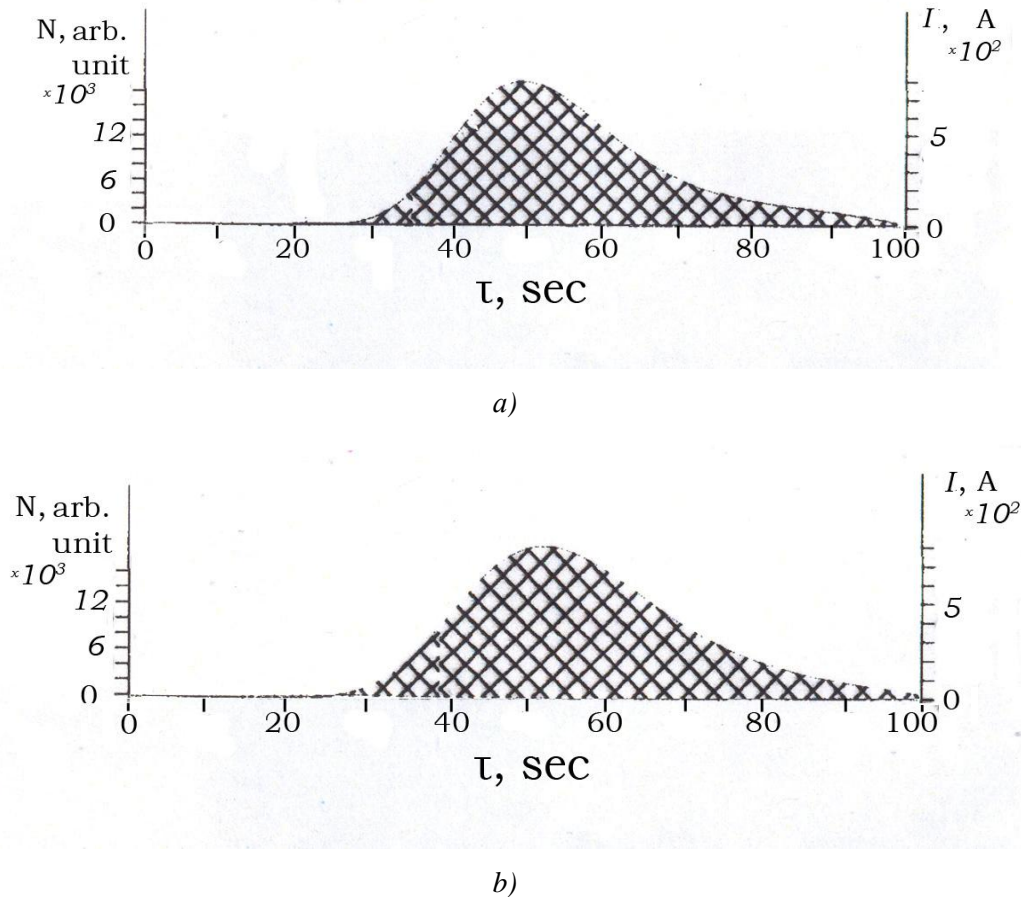


Рис. 1. Кінетика (в часі) виділення водню зі зразків InSe (a) та GaSe (b) (зі зміною величини струму на тиглі при нагріванні та розплавленні).

характеристики кристалів.

Як свідчать літературні дані, більш високі тиски та температури інертного середовища приводять до фазових перетворень в монохалькогенідах галію та індію. Так, відпалом шаруватого кристалу InSe $3R(\gamma)$ політипу при температурі 250°C і за тиску $P = 4$ ГПа отримана нова фаза (НФ) InSe зі структурою типу InS , яка стабільна при атмосферному тиску. Рентгенографічно показано, що НФ має просторову групу C_{2h}^1 з елементарною ґраткою $a = 0,411$ нм, $b = 0,461$ нм, $c = 1,102$ нм, $\beta = 87,2^\circ$. Внаслідок зближення шарів Ван-дер-ваальсова взаємодія між шарами змінюється на ковалентну. Механізм переходу в НФ зумовлений помякшення фононної моди Γ_3^3 всередині шару. Енергетичний бар'єр між положенням атомів у вихідній фазі та НФ перевищує 300 К [21].

Безпосередніми рентгенівськими дослідженнями [23] в камері високого тиску вивчено фазові перетворення в InS за тисків до ~ 13 ГПа в температурному діапазоні $293\text{--}573$ К. Фазовий перехід з InS I в InS II був виявлений при ізотермічному стиску при $p_t = 7,5 \pm 0,5$ ГПа при $T = 293$ К; та за $p_t = 6,0 \pm 0,5$ ГПа and $T = 573$ К. InS II кристалізується в ґратці типу Hg_2Cl_2 ($D_{4h}^{17}(I4/mmm)$): $a = 0,3823 \pm 0,0008$ нм; $c = 1,0868 \pm 0,0030$ нм; $c/a = 2,843$; $Z = 4$; $V_p/V_0 = 0,85$; $p = 10$ ГПа, $T = 293$ К. За даними рентгенографічного аналізу орторомбічна структура InS I з підвищенням тиску трансформується в тетрагональну фазу InS II [23].

Досліджено вплив тиску (P) до 40 ГПа на електроопір (R) шаруватих кристалів GaSe [24, 25]. Тиск створювався в спеціальній комірці між наковальнями з алмазними наконечниками. При температурі $T = 300$ К і тисках до 5 ГПа опір перевищував 10^7 ом. В області тисків $5 \dots 20$ ГПа R монотонно зменшувалося до 10^3 ом. При $P = 20$ ГПа спостерігалася різка зміна нахилу dR/dP , пов'язана з поліморфним перетворенням, яке завершується при $P = 25$ ГПа (R досягало значень 1 ома). Охолодження до гелієвих температур комірки, стиснутої до 28 ГПа і до більш високих тисків показало, що криві $R(T)$ мають металічний характер. При $T_c = 5,2^\circ\text{C}$ ($P = 28$ ГПа) спостерігали надпровідний (НП) перехід. Ширина переходу $\sim 2^\circ\text{C}$. При збільшенні тиску T_c незначно зменшувалася з $dT_c/dP = -1,8 \cdot 10^{-5}$ МПа $^{-1}$ [25]. Спираючись на ці експериментальні результати можна стверджувати, що перехід до металічної провідності для GaS спостерігається в діапазоні тисків $20 \dots 35$ ГПа, в той же час такий перехід у GaTe відбувається при значно нижчих тисках [25].

За допомогою високотемпературної дифрактометрії, а також металографічних досліджень, вивчені фазові взаємодії в системі Ga-Te [26]. Зразки були виготовлені сплавленням елементарних речовин у запаяних та відкачаних ампулах за температур $1100 - 1200^\circ$. Утворюються дві сполуки: GaTe і Ga_2Te_3 . Підтверджено, що GaTe існує в формі декількох модифікацій: при низьких температурах до 690° стійка $\epsilon\text{-GaTe}$ (гексагональна),

вище цієї температури – $\gamma\text{-GaTe}$ (ромбодрична). Ga_2Te_3 має дві модифікації: кубічна, тип обманки $a = 0,5454$ нм; стійка від температури 730° до температури плавлення Ga_2Te_3 та моноклінна із суперструктурою «тетрагональні обманки», стійка при температурах $550 - 730^\circ$. Між цими модифікаціями існує перехід типу «порядок – безпорядок» при 730° . Третя нестійка термодинамічно форма Ga_2Te_3 – із структурою «неупорядкованої обманки» утворюється при охолодженні при 730° . Вона утворює тверді розчини зі сторони, збагаченої Te , аж до складу $\text{GaTe}_{1,95}$, який розкладається перитектично при 880° . При температурі 770° в області складів $0,75 - 0,85$ (мол. доля Te) спостерігається розшарування двох рідких фаз, що підтверджується металографічним аналізом [26].

При температурах $4,2 - 300$ К досліджено вплив одновісного тиску [27] на екситонні спектри шаруватого кристалу GaSe . Виміряні спектри поглинання та люмінесценції для GaSe при одновісному тиску $p \approx 1$ МПа та його відсутності. Отримані температурні залежності величини зміщення енергетичного положення екситонної зони ($\Delta E_{\text{екс}}$) для GaSe при прикладенні одновісного тиску ~ 100 МПа паралельно осі C . Встановлено, що при температурі 80 К величина $\Delta E_{\text{екс}}$ змінює знак. Вивчені зони для GaSe $\Delta E_{\text{екс}}(T)$ при наявності постійного, паралельного осі C , тиск 10^3 бар та при його відсутності. Показано, що криві $\Delta E_{\text{екс}}(T)$ перетинаються в області $T \sim 80$ К. Це підтверджує факт наявності інверсії знаку $\Delta E_{\text{екс}}$. Встановлено, що при $T < 80$ К при прикладенні тиску, направлено вздовж осі C , енергетичного положення основного стану екситона зміщується в сторону великих енергій, а при $T > 80$ К – в сторону менших. На думку авторів, така поведінка екситонних спектрів пов'язана з різним характером зміни внутрі- та міжшарової взаємодій в шаруватому кристалі в залежності від температури [27]. З підвищенням тиску до $0,667$ ГПа екситонний пік зміщується в сторону нижчих енергій згідно з $dE_{\text{екс}}/dp = (-4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ еВ/МПа [28].

Результати експериментів [29] підтверджують існування наведеного тиском фазового переходу в GaS із структури β -типу (D_{6h}) в структуру ϵ -типу (D_{3h}), який супроводжується появою розривів у лауєграмах та зміною частот раманівських активних фононів при тиску $1,9$ ГПа за кімнатної температури. При збільшенні тиску частоти фононів зростають, за винятком частот фононів моди $2A_1$. В модах E_{2g} і E_{1g} за тиску $1,9$ ГПа спостерігали переривчасті зсуви. При зменшенні тиску виявляється, що ці переривчасті зсуви являються зворотніми з притаманним їм невеликим гістерезисом. Такий характер залежностей частот фононів від тиску також підтверджує існування структурного фазового переходу [29].

При 300°C та тисках до $23,5$ ГПа досліджений спектр комбінаційного розсіювання GaS , який показав, що однофононні лінії поширені

інтерференції з двофоновими модами. На основі вимірювань оптичного пропускання виявлено перехід до нової модифікації вище 18,0 ГПа [29].

Умови одновісного стиску GaS зrealізовані в комірці з алмазними наконечниками на зразках товщиною 30 мкм, сколотих перпендикулярно до осі *c* [30]. Край поглинання за умов високого тиску змістився з 2,55 до 2,3 еВ. Частоти фононів мод E_{2g} , E_{1g} , A_{1g} , E_{1g} , $2LA$ зростають, за винятком моди $2TA$. Величина dv/dP змінювалася в межах $(-1 \div +2,2) \cdot 10^{-5}$ МПа⁻¹ [30].

Слід зазначити, що під вплив гідростатичного тиску в GaS довгохвильовий край фотопровідності зсувається в сторону більш довгих хвиль, що означає зменшення оптичної ширини забороненої зони. Підвищення тиску на $1 \cdot 10^{-5}$ Па зменшує оптичну ширину забороненої зони GaS на $(13,5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ еВ.

Результати дослідження електричних властивостей GaS в умовах розрідження навколишнього середовища показують, що по мірі вакуумування камери величина струму, що протікає через зразок, зростає, що відповідає зменшенню внутрішнього поля зразка. Останнє, очевидно, пов'язане з тим, що при пониженні атмосферного тиску зменшується пробивна міцність повітря. При нормальному атмосферному тиску пробивна міцність повітря складає 33 кВ/см, і в просторі в області зосередження заряду електрета виникають локальні пробіи повітря. Електрони і іони, що утворилися при пробіі, екранують заряд електрета, тим самим зменшуючи його. А це в свою чергу приводить до спостережуваного росту струму в зразку по мірі підвищення ступеню вакууму.

Вплив зовнішнього тиску проявляється і на положенні краю фундаментального поглинання кристалів $In_{1-x}Ga_xSe$ ($0 < x < 0.2$) та GaTe. В сплавах $In_{1-x}Ga_xSe$ вплив тиску знижується з підвищення вмісту Ga. Для InSe ($x = 0$) положення краю при тиску 4,3 ГПа є мінімальним і становить (0.32 ± 0.02) еВ. Положення зони провідності лінійно знижується з тиском, що узгоджується дослідженнями кінетичних та оптичних характеристик. Поведінка краю поглинання GaSe аналогічна. Що стосується GaTe, то поведінка краю оптичного поглинання з тиском подібна до решти сполук III-VI [31].

Дослідження фотолюмінесценції під тиском кристалів моно селеніду індію р-типу легованих азотом (N-InSe) при 10 К та n-типу легованих кремнієм (Si-InSe) при кімнатній температурі

показали, що в спектрі низькотемпературної люмінесценції N-InSe домінує акцепторний пік. Підвищення впливає на енергію іонізації N-акцептора, тиск також змінює ефективну масу дірок згідно з моделлю Герлаха-Польмана (*k*-*p* моделі). На відміну від вищенаведеного, в спектрах фотолюмінесценції легованих Si-InSe домінують міжзонні піки, а тиск призводить до аналогічного їх зміщення. Вимірювання проведено аж до тисків 7 ГПа, проте різке зменшення інтенсивності піків спостерігали вже від 4 ГПа, що характерно і для інших шаруватих напівпровідників [32].

Використання водню як екологічно чистого джерела енергії залежить від вирішення проблеми ефективних способів контролю, зберігання і транспортування газоподібного водню. Ні один із застосовуваних в даний час методів зберігання водню (під високим тиском, в рідкому стані, в адсорбованому стані при понижених температурах) не відповідає все зростаючим вимогам промисловості. Як перспективні матриці, що акумулюють водень, слід розглядають наноструктури та шаруваті кристали [33 - 35]. Ефективність таких структур залежить від оборотних процесів "інтеркаляції - деінтеркаляції", тобто сорбційно-десорбційних властивостей Ван-дер-ваальсової щілини і аналіз впливу тиску на властивості шаруватих кристалів необхідний для виявлення природи фізичних процесів, що при цьому відбуваються.

Висновки

Під впливом зовнішнього тиску водню та інертного газу за кімнатних температур змінюються фізичні властивості кристалів моноселенідів галію та індію. Вплив водню за тиску до 0,1 ГПа проявляються у незначній зміні параметрів ґратки при входженні у Ван-дер-ваальсову щілину і частково в шари матриці.

Тиск інертного середовища від 4 до 40 ГПа здатний викликати перебудову кристалічної ґратки монохалькогенідів галію та індію.

Балицький О.О. – докторант кафедри фізики напівпровідників Львівського національного університету ім. Івана Франка

- [1] Schubert K., Dorre E., and Günsel E. Kristalchemische Ergebnisse an Phasen aus Elementen // *Naturwissenschaften*, **41**, p. 448. (1954).
- [2] С.А. Семилетов Электроннографическое определение структуры InSe // *Кристаллография*, **3** (3), сс. 287-292 (1958).
- [3] K. Sugaike. Crystal structure of In-Se alloys // *Mineral J.* (Japan). **3**, p.63 (1957).
- [4] Structure Cristalline du monoseleniure d'indium InSe / A. Likforman, D. Carre, J. Etienne, and B. Bachet // *Acta Crystal.*, **31**, pp. 1252-1254 (1975).
- [5] K.C. Nagpal and S.Z. Ali. X-ray data on thermal expansion of InSe // *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, **14**, pp. 348-351 (1976).

- [6] T. Ikari, S. Shigetomi and K. Hashimoto. Crystal structure and Raman spectra of InSe // *Phys. Status Solidi (b)*, **111**, pp. 477-481. (1982)/
- [7] S. Inove T. Yoshida and T. Morita. Crystal structure of InSe grown from melt and its structure transition // *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, pp. 242-248 (1982).
- [8] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, В.П. Михальченко. Некоторые динамические характеристики монокристаллов γ -InSe // *Укр. фіз. журн.*, **29** (2), сс. 240-244 (1984).
- [9] A. Chevy, A. Gouskov, and I.M. Besson. Growth of crystalline slabs of layered InSe by Czochralski method // *J. Cryst. Growth.*, **43**(6), pp. 756-759 (1978).
- [10] Phase diagram of In-Se System and crystal growth of indium monoselenide / K. Imai, K. Suzuki, T. Haga et al. // *Ibid.*, **54**, pp. 501-506 (1981).
- [11] C. Carlone, S. Jandl, and H.R. Shanks. Optical phonons and crystalline symmetry of InSe // *Phys. status solidi (b)*, **103**, pp. 123-130 (1981).
- [12] S. Jondl, C. Carlone. Raman spectrum of crystalline InSe // *Solid State Communications*, **25**, Issue 1. pp. 5-8. (1978).
- [13] Y. Depeursinge, A. Baldereschi. Polytypism and layer interaction on the III-VI layer semiconductors // *Physica*, **105B**, pp. 324-328 (1981).
- [14] A. Chevy. Growth of indium selenides by vapour phase chemical transport; polytypism of indium monoselenide // *J. Cryst. Growth*, **51**, pp. 157-163 (1981).
- [15] О.О. Балицький. Фазові перетворення при термічному окисленні сплавів $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0,47 \leq x \leq 0,53$) // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, **32**, сс. 22-27 (1999).
- [16] О. Балицький. Бінарні селеніди // *Праці наукового товариства імені Шевченка*, XIV, сс. 145-154 (2005).
- [17] B. Celutska, S. Popvic. The synthesis of In_5Se_6 and In_2Se from InSe by zone-melting process // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **35**, Issue 2, pp. 287-289 (1974).
- [18] О.О. Балицький. Elastic Characteristics of Laminated Gallium and Indium Chalcogenides // *Materials Science*, **40**(5), 706-709 (2004).
- [19] О.О. Балицький. Phase Formation in the Course of Oxidation of $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ Alloys ($0,47 \leq x \leq 0,53$) // *Materials Science*, **38**(5), 653-658 (2002).
- [20] J. C. J. M. Terhell. Polytypism in the III-VI layer compounds // *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **7**, pp. 55-110 (1983).
- [21] H. Iwasaki, Y. Watanabe, N. Kuroda and Y. Nishina. Pressure-induced layer-nonlayer transformation in InSe // *Physica 105B*, pp. 314-318 (1981)
- [22] J.M. Besson. High-pressure effects in layer semiconductors // *Nuovo Cimento*, **38B**, pp. 478-485 (1977).
- [23] S.S. Kabalkina, V.G. Losev, N.M. Gasanly. Polymorphism of InS at high pressures // *Solid State Communications*, **44**, Issue 9, pp. 1383-1385 (1982).
- [24] J. Dieleman, F.H.M. Sanders, Van Dommelen J.H.J. Phase diagram of the Ga-Se system // *Philips J. Res.*, **37**, pp. 204-229 (1982).
- [25] K.J. Dunn, F.P. Bundy. Pressure-induced metallic and superconducting state of GaSe // *Appl. Phys. Lett.*, **36**(8), pp. 709-710 (1980).
- [26] R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut. Le systeme Ga-Se et les seleniures de gallium // *J. Solid State Chem.*, **33**(1), pp. 49-61 (1980).
- [27] Влияние одноосной деформации на экситонные спектры GaSe. Бельский Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А., Мирзоева Э.И. // *Физ. Тврд. Тела*, **22**(10), сс. 3153-3154 (1980).
- [28] J.M. Beasson and K.P. Jain. Optical Absorption Edge in GaSe under Hydrostatic Pressure // *Physical Review Letters*, **32**(17), pp. 936-939 (1974).
- [29] H. Shinriki, K. Takemura, K. Asaumi, S. Minomura. X-ray diffraction and raman scattering of GaS under Pressure // *Proceedings of 8th EHPRG Conference*, 17-22 August 1981, Uppsala, Finland, pp. 540-543. (1981).
- [30] A. Polian, J.M. Besson, J.C. Chervin, A. Chevy. Optical studies of GaS under high pressure // *High Pressure Sci. and Technol.* (Proc. 7th Int. AIRAPT Conf.), Le Creusot, 1979. Vol. 1. Oxford, p. 517-519. (1980).
- [31] D. Errandonea, F.J. Manjón, J. Pellicer, A. Segura, V. Muñoz Direct to Indirect Crossover in III-VI Layered Compounds and Alloys under Pressure // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **211**(1), pp. 33-38 (1999).
- [32] F.J. Manjón, Y. van de Vijver, A. Segura, V. Muñoz, Z.X. Liu, C. Ulrich Band-to-Band and Band-to-Acceptor Photoluminescence Studies in InSe under Pressure // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **211**(1), pp. 105-110. (1999).
- [33] Optical Investigation of Hydrogen Intercalation-Deintercalation Processes in Layered Semiconductor γ -InSe Crystals // Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, T. Nejat Veziroglu et al., eds, NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry. **172**, pp. 519-530 (2004).
- [34] И.Д. Козьмик, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк. Получение и свойства интеркалированных водородом моноселенидов индия и галлия // *Неорганические материалы*, **23**(5), сс. 754-757 (1987).

- [35] А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, З.Д. Ковалюк. Формирование наноразмерных массивов квантовых точек с заданной топографией и регулируемой плотностью на поверхности монокристаллов InSe и GaSe. - // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4(2)**, сс. 407-412 (2006).

О.А. Balitskii

Pressure Influence on Phase Transformation in Indium and Gallium Monokhalkogenides

*Ivan Franko Lviv National University, Dragomanov str. ,50, 79605, MSP,
Lviv, Ukraine, tel.(+38) 0322 729 467, e-mail: balitskii@electronics.wups.lviv.ua*

It was analysed the inner pressure of hydrogen and inert gas influence on physical properties and crystal structure of indium and gallium monokhalkogenides. Under the hydrogen pressure up to 0,1 GPa in indium and gallium monoselenides it was observed the non significant changes of lattice parameters during the hydrogen introducing to Wan-der-Waalse gap and partially – to the matrix layers. The pressure of inert environment from 4 up to 40 GPa can initiated the transformation of crystal structures of indium and gallium monokhalkogenides.