

В.Б. Боледзюк¹, В.М. Камінський¹, З.Д. Ковалюк¹,
В.М. Склярчук², О.Ф. Склярчук²

ІЧ-поглинання гідрованих шаруватих кристалів GaSe

¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна 58001, e-mail: chimps@ukrpost.cv.ua

²Чернівецький національний університет, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

На установці ИКС-29 в області $2,5 \div 22,5$ мкм при $T = 77$ К проведені вимірювання спектрів пропускання вихідних та гідрованих із газової фази кристалів GaSe. Показано, що спостережувані смуги поглинання вихідного GaSe відповідають гармонікам другого та третього порядків активних ІЧ-фононів. Для гідрованих кристалів H_x GaSe встановлено зміщення енергетичного положення смуг поглинання, появу лінії локальних коливань водневої підсистеми, а також збільшення пропускання в області $\lambda < 12,5$ мкм.

Ключові слова: шаруватий кристал, селенід галію, гідрування, ІЧ-поглинання.

Стаття постуила до редакції 08.11.2012; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

На даний час велике значення має вивчення процесів впровадження водню в низькорозмірні структури з метою створення водень насичених матеріалів з підвищеним вмістом водню, волневих сенсорів, твердих електролітів з високою провідністю [1, 2].

Водень, впроваджений в метали, може суттєво впливати на їх фізичні властивості. З досліджень [1] встановлено появу надпровідності в системі Me–H, зміну магнітних властивостей металів, зокрема характеру магнітного впорядкування, наявність фазових перетворень типу «газ–рідина–тверде тіло», тощо. Вивченню властивостей воденьмісних напівпровідників приділяється менше уваги в зв'язку із значно меншою концентрацією впровадженого водню [3].

В роботах [4, 5] приведено результати дослідження процесів впровадження водню в шаруваті напівпровідникові кристали GaSe. Показано, що концентрація впровадженого водню x в H_x GaSe при високих тисках $4,2 \div 4,7$ МПа складає $0,47 \div 2,22$ ф. од., вивчено електричні та оптичні (в області екситонного поглинання) властивості.

Дослідження оптичних властивостей при великих довжинах хвиль дозволяють отримати інформацію про характер сил зв'язку та домішкові рівні кристала. Авторами роботи [6] встановлено появу локальних резонансних мод в оптичних спектрах (область $12 \div 24$ см⁻¹) лужно-галюїдних кристалів KCl, KBr, які містять домішки літію, срібла, водню та дейтерію,

напівширина та інтенсивність яких суттєво залежать від температури. При гідруванні фулеренів, в ІЧ-спектрах досліджуваних зразків, присутні інтенсивні смуги поглинання в області валентних C–H коливань ($2800 \div 3000$ см⁻¹) [2].

Метою даної роботи є вивчення особливостей ІЧ-спектрів воденьмісних кристалів GaSe.

I. Методика експерименту

Монокристали GaSe вирощували методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу. Зразки мали р-тип провідності концентрацією дірок $p = 10^{13} \div 10^{14}$ см⁻³. При $T = 300$ К їх рухливість становила $\mu = 25 \div 30$ см²/В*с. методом Вайсенберга встановлено, що досліджувані кристали мають структуру ϵ -GaSe (просторова група D_{3h}^1). Для оптичних досліджень використовували зразки, сколені з однієї шайби.

Гідрування кристалів GaSe проводили в кварцових ампулах протягом 48 годин при температурах 400 та 500 °С та тиску водню $\approx 0,3$ МПа. Згідно закону Сівертса, у випадку двохатомного газу, що розпадається на окремі атоми при входженні в тверде тіло, кількість впровадженого водню пропорційна \sqrt{P} (P – парціальний тиск газу в системі).

Вимірювання коефіцієнта пропускання проводились на спектрофотометрі ИКС-29. Похибка вимірювання пропускання в діапазоні $10 \div 100$ см⁻¹

склала 1%. Дослідження проводились при поляризації $E \perp c$. Використання криостатної системи спектрофотометра дало можливість провести дослідження гідрованих кристалів GaSe при температурі рідкого азоту.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 приведено спектри пропускання вихідних та гідрованих кристалів GaSe в області $2,5 \div 22,5$ мкм при поляризації $E \perp c$, отримані при

кімнатній температурі, на яких стрілками відмічено смуги поглинання. Приведені ІЧ-спектри узгоджуються із спектрами GaSe, отриманими в роботах [7, 8]. В таблиці 1 приведено значення хвильового числа ν спостережуваних смуг поглинання досліджуваних кристалів моноселеніду галію, а також значення оптичних мод β -GaSe [9] і ϵ -GaSe [10].

Для ідентифікації смуг поглинання вихідного GaSe використовували результати робіт [7 - 9]. Згідно теорії груп в точці Γ зони Бріллюена існує п'ять поперечних оптичних мод, активних в ІЧ-області та спектрах комбінаційного розсіювання

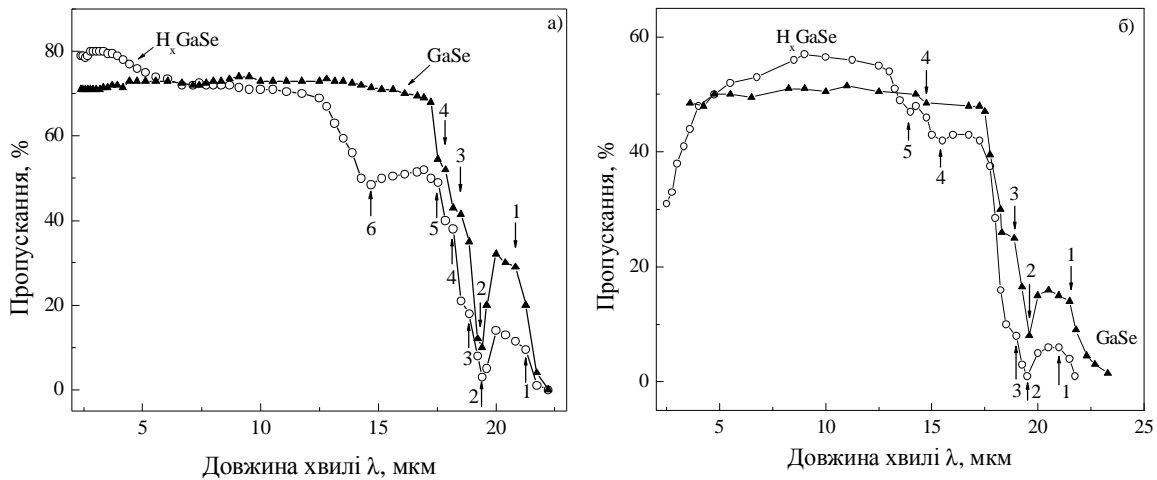


Рис. 1. Спектри пропускання вихідних та гідрованих при 500 (а) та 400 °С (б) кристалів GaSe в ІЧ-області при $T = 293$ К. Стрілками позначено активні оптичні смуги поглинання.

Таблиця 1

Значення частот ν смуг поглинання кристалів GaSe та їх водневих сполук впровадження H_xGaSe і оптичних мод β - і ϵ -GaSe згідно [9, 10] при $T = 293$ К

№ смуги	Експеримент		Літературні дані				
	ϵ -GaSe	ϵ - H_xGaSe	Смуги поглинання ν , cm^{-1} .	β -GaSe, [9]		ϵ -GaSe, [10]	
	Спостережувані смуги поглинання ν , cm^{-1} .	Спостережувані смуги поглинання ν , cm^{-1} .		Моди	Ідентифікація ν , cm^{-1} .	Моди	Ідентифікація ν , cm^{-1} .
1	478	469	211	TO ν_0 (Γ)	211	E'	19.5
2	513	513	269	TO ν_3 (Γ)	269	E''	60
3	538	529	309	TO ν_4 (Γ)	309	A'_1	134.3
4	558	549	423	$2\nu_0$	222	E'	211.9
5	677	645	442	лок. ν_5	442	E' (TO)	214.0
6	—	719	480	$\nu_0 + \nu_3$	480	E (LO)	252.1
	—	—	510	лок. ν_5	510	A'_1	308.0
	—	—	540	$2\nu_3$	538		
	—	—	550	$\nu_1 + \nu_5$	550		
	—	—	618	$2\nu_4$	618		

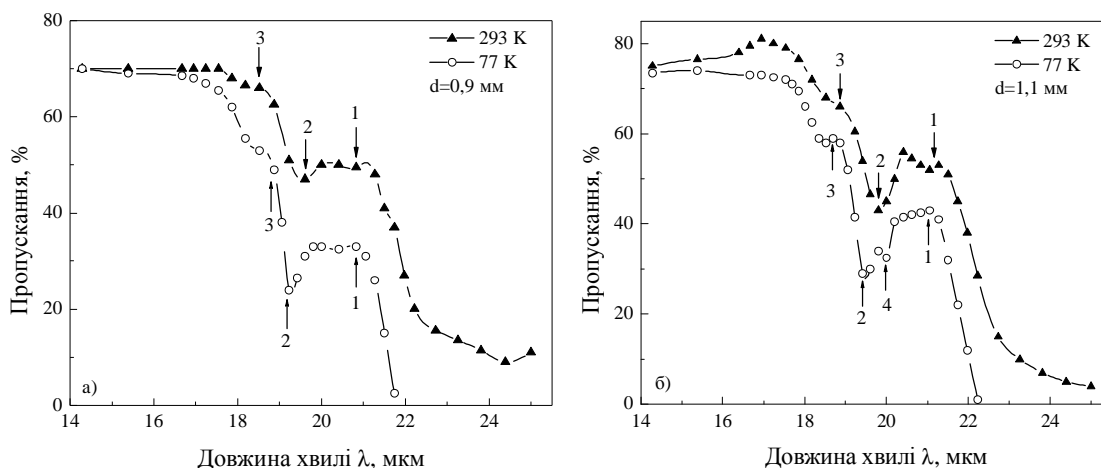


Рис. 2. Спектри пропускання гідрованих кристалів GaSe при 400 (а) та 500 °С (б).

світла (КРС): $\nu_0 = 212 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 40 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 130 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 260 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_4 = 309 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Інтерпретація спостережуваних смуг поглинання 1 – 4 вихідного ϵ -GaSe може бути наступною: смуги поглинання $\nu = 478$ і 513 cm^{-1} представляють собою згідно [9], комбінацію мод $\nu_0 + \nu_3$ та моду локальних коливань відповідно. В роботі [8] дані смуги поглинання ідентифікують як гармоніки другого порядку активних ІЧ-фононів мод $E'(TO)$ і $E'(LO)$ з частотами 236 та $254,7 \text{ cm}^{-1}$. Смуга ІЧ-поглинання з частотою $\nu = 538 \text{ cm}^{-1}$ обумовлена двофононним $2\nu_3$ поглинанням, а смуга з $\nu = 558 \text{ cm}^{-1}$ представляє комбінаційну смугу типу $\nu_1 + \nu_6$ [9]. В досліджуваних нами кристалах ϵ -GaSe спостерігалась смуга поглинання $\nu = 677 \text{ cm}^{-1}$, що близько до значення $\nu = 667 \text{ cm}^{-1}$ смуги ІЧ-спектрів роботи [8], яке відповідає третій гармоніці TO -моди з частотою 222 cm^{-1} . З приведених в таблиці даних, можна виділити внутрішарові та міжшарові коливання в фононному спектрі GaSe. Низькочастотна мода ($\nu = 19,8 \text{ cm}^{-1}$) відноситься до міжшарового коливання, всі решта моди – внутрішарові.

З спектрів пропускання гідрованих кристалів $H_x\text{GaSe}$ (рис. 1) встановлено зміщення деяких смуг поглинання в низькочастотну область, появу нових смуг поглинання, а також збільшення пропускання в області $\lambda < 12,5 \text{ мкм}$. Структура GaSe складається із шарових пакетів $\dots\text{Se-Ga-Ga-Se}\dots$, які розміщені згідно закону щільних упаковок $\dots\text{A}\beta\beta\text{A}$ В $\gamma\gamma$ В- вздовж кристалографічної вісі C . В середині шарових пакетів зв'язок має іонно-ковалентний характер, між шарами існує слабка ван-дер-ваальсівська взаємодія. Зміщення смуг поглинання внутрішарових мод в низькочастотну область свідчить про впровадження атомів водню в GaSe, які можуть розміщуватись в октаедричних та тетраедричних порожнинах міжшарового простору, подібно інтеркальованим шаруватим кристалам TiS_2 та MoS_2 [11]. Крім того, згідно квантової моделі дифузії, атом водню, який локалізований в міжвузлі, може знаходитись в різних дискретних станах і внаслідок взаємодії з фононами можливі переходи між його дискретними станами [3]. Впровадження

атомів водню призводить до деформації кристалічної ґратки, що підтверджується збільшенням параметрів елементарної комірки GaSe [5].

Для кристалів $H_x\text{GaSe}$ встановлено збільшення пропускання в довгохвильовій області спектру. З проведених розрахунків ($\lambda = 20 \text{ мкм}$) отримані наступні значення коефіцієнтів пропускання α : 6,71; $4,51 \text{ cm}^{-1}$ для GaSe ($d = 1,09 \text{ мм}$) та 11,1; $9,03 \text{ cm}^{-1}$ – для кристалів $H_x\text{GaSe}$ ($d = 1,25 \text{ мм}$) при $R = 0,2$ та $0,3$ відповідно (R – коефіцієнт відбивання зразка).

Спектри пропускання гідрованих при температурах 400 та 500 °С кристалів GaSe, досліджені при $T = 77$ та 293 К приведено на рис. 2. Встановлено появу нової локальної моди з частотою $\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2,б) при $T = 77 \text{ К}$ в спектрі гідрованого при температурі 500 °С кристалу, для якого згідно закону Сівертса, очікувана кількість впровадженого водню більша. Можна припустити, що наявність даної смуги при 77 К пов'язана з процесом впорядкованого розміщення атомів водню в кристалічній ґратці GaSe. З підвищенням температури, внаслідок зростання коефіцієнта дифузії ($D \sim \exp(-E_a/kT)$, де E_a – значення енергетичного бар'єру) атоми водню будуть розміщуватись більш хаотично, що призведе до зникнення даної смуги при 293 К.

Встановлено також збільшення напівширини смуги поглинання для $\nu = 510 \text{ cm}^{-1}$ з ростом температури для зразків $H_x\text{GaSe}$ гідрованих при 400 °С (рис. 2,а). Теоретично отримана в [12] температурна залежність напівширини смуги поглинання локальної моди лужно-галоїдних кристалів має вигляд:

$$\Gamma_0(T) = \Gamma_0(0) \times \left\{ \frac{3}{\left[\exp\left(\frac{hw_0^*}{kT}\right) - 1 \right]^2} + \frac{3}{\exp\left(\frac{hw_0^*}{kT}\right) - 1} + 1 \right\}$$

де: $\Gamma_0(0)$ – напівширина локальної моди при $T = 0 \text{ К}$, ω_0 – ефективна частота локальної моди, яка складає $\approx 1/3\omega_{\text{ЛОС}}$.

Експериментально отримане значення відношення на півширин при температурах 293 та 77 К становить $\Gamma_0(293)/\Gamma_0(77) = 2$ для смуги поглинання $\nu = 510 \text{ см}^{-1}$ не узгоджується з розрахованим згідно формули (1) $\Gamma_0(293)/\Gamma_0(77) = 4,47$ для локальної моди. Тому, можна припустити, що смуга поглинання $\nu = 510 \text{ см}^{-1}$ відповідає не локальним коливанням ґратки, які виникають внаслідок наявності домішкових атомів у вихідному GaSe, а гармоніці другого порядку з частотою $\nu = 254,7 \text{ см}^{-1}$ [8].

Висновки

Показано, що спостережувані смуги поглинання вихідного GaSe в області довжин хвиль $2,5 \div 22,5 \text{ мкм}$ відповідають гармонікам другого та третього порядків активних ІЧ-фононів та комбінаційному поглинанню фононів внутрішарових мод.

Впроваджені атоми водню можуть розміщуватись в тетраедричних та октаедричних

пустотах міжшарового простору, що призводить до деформації кристалічної ґратки H_xGaSe . Зміщення смуг поглинання внутрішарових мод в низькочастотну область та збільшення пропускання в області $\lambda < 12,5 \text{ мкм}$ пов'язано з наявністю деформаційного потенціалу в гідрованих кристалах.

Наявність локальної моди з частотою $\nu = 500 \text{ см}^{-1}$ при 77 К в спектрі гідрованого при 500 °С кристала зумовлена процесом впорядкування водневої підсистеми в кристалічній ґратці GaSe.

Боледзюк В.Б. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Камінський В.М. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Ковалюк З.Д. - доктор фізико-математичних наук, професор;

Склярчук В.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Склярчук О.Ф. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] Г. Алефельд, Ф. Фелькль, Водород в металлах (Мир, Москва, 1981).
- [2] Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский, Успехи химии 70(2), 149 (2001).
- [3] Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов. УФН 116(3), 385 (1975).
- [4] 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, Доп. НАН України, Сер. Матеріалознавство 1, 102 (2006).
- [5] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, С.В. Гаврылюк, В.В. Нетяга, Неорган. матер. 41(8), 1 (2005).
- [6] S.S. Mitra, R.S. Singh. Phys. Rev. Lett. 16(16), 694 (1966).
- [7] Y.-K. Hsu, Ch.-W. Chen, J.Y. Huang, C.-L. Pan, J.-Y. Zhang, C.-Sh. Chang, Optics Express 14(12), 5485 (2006).
- [8] A. U. Kulibekov. Turk. J. Phys. 32, 227 (2008).
- [9] В.П. Мушинский, М.И. Караман, Оптические свойства халькогенидов галлия и индия (Штиинца, Кишинёв, 1973).
- [10] N. Kuroda, O. Ueno and Y. Nishina, Phys. Rev. B 35(8), 3860 (1987).
- [11] Л.М. Куликов, Л.Г. Аксельруд, А.А. Семенов-Кобзарь, М.М. Антонова, Неорган. матер. 27(6), 1186 (1991).
- [12] E. Hanamura, T. Inui, J. Phys. Soc. Japan. 18(5), 690 (1963).

V.B. Boledzyuk¹, V.M. Kaminskii¹, Z.D. Kovalyuk¹,
V.M. Sklyarchuk², E.F. Sklyarchuk²

IR Absorption in Hydrogenated Layered GaSe Crystals

¹Chernivtsi Department of the I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Iryna Vilde St. 5, Chernivtsi, 58001, Ukraine; e-mail: chimsp@ukrpost.ua

²Chernivtsi National University, Kotsyubynsky St., 2, Chernivtsi, 58012, Ukraine

Infrared (IR) transmission spectra in the range 2.5 to 22.5 μm are measured at temperatures 77 and 300 K for initial and hydrogenated from gaseous phase GaSe crystals. It is shown that the observed absorption bands in initial GaSe crystals correspond to the second and third harmonics of IR-active phonons. For hydrogenated H_xGaSe crystals we have established a shift of the energy position of the absorption bands, the appearance of a line of local vibrations in the hydrogen subsystem at $T = 77 \text{ K}$ as well as essentially increased transmission in the range $\lambda < 12.5 \text{ }\mu\text{m}$.

Keywords: layered crystal, GaSe, hydrogenation, IR absorption.