

Оптичні властивості GaSe, інтеркальованого гідроксидом калію

В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, Ю.М. Цибуленко, В.В. Нетяга, В.М. Камінський

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

(Одержано 08.07.2016, у відредагованій формі – 19.12.2016, опубліковано online 23.12.2016)

В температурному інтервалі 77-293 К досліджено спектри пропускання в ділянці екситонного поглинання для монокристалів GaSe, інтеркальованих молекулами гідроксиду калію. Виявлено, що залежності енергетичного положення екситонного максимуму E_{exc} і напівширини екситонної смуги H інтеркалатів <KOH>GaSe мають немонотонний характер. Встановлено високоенергетичний зсув положення першого екситонного максимуму ($n = 1$) в досліджуваних інтеркалатах порівняно з неінтеркальованим GaSe. Зміну оптичних властивостей сполук впровадження <KOH>GaSe пояснено зростанням діелектричної сталості кристалу ϵ_0 завдяки появі інтеркалянта у ван-дер-Ваальсовій щільності, що призводить до зменшення, а потім до стабілізації розмірів екситону.

Ключові слова: Шаруватий кристал, Інтеркаляція, Екситонний спектр.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(2)).04065

PACS numbers: 78.66.Fd, 78.66.Qn

ВСТУП

Актуальність змоги створення напівпровідникових шаруватих сполук обумовлена не тільки прикладним науковим інтересом, але й можливістю створення на їх основі матеріалів оптоелектроніки, датчикової техніки, водневої енергетики, паливних елементів, тощо [1-4]. Метод інтеркалювання шаруватих матеріалів є основою процесу функціонування літєвих джерел живлення [5, 6]. Крім того, за допомогою інтеркалювання в багатьох шаруватих напівпровідниках, зокрема сполуках A^3B^6 , змінюючи міжшарову взаємодію, степінь анізотропії та інші характеристики, з'являється можливість керування властивостями цього класу сполук.

Мета даної роботи – дослідження кристалів GaSe, інтеркальованих молекулами гідроксиду калію оптичними методами та встановлення динаміки змін оптичних властивостей інтеркалатів <KOH>GaSe. Проведений розрахунок зонних та екситонних параметрів <KOH>GaSe.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монокристали GaSe були вирощені методом Бріджмена. Вони володіють шаруватою структурою, яскраво вираженими поверхнями сколу і є придатними до інтеркалювання. Із отриманих зливків вирізали зразки розмірами $5 \times 5 \times 1$ мм для подальшого впровадження домішок та досліджень отриманих інтеркалатів. Інтеркаляція зразків GaSe гідроксидом калію проводили дифузійним методом, шляхом їх повного занурення в 30 % водний розчин KOH та витримки даних зразків в розчині протягом 672 годин (28 діб). Після інтеркалювання зразки <KOH>GaSe промивали дистильованою водою і висушувались при кімнатній температурі. З отриманих інтеркалатів сколювали зразки для оптичних досліджень товщиною 10-20 мкм.

Спектри пропускання кристалів досліджувались за допомогою спектрометричної установки на базі монохроматора МДР-23 (розповсюдження світла перпендикулярно базовій площині кристалу). Роздільна

здатність приладу в досліджуваній області 2,095-2,14 eV складала 0,5 меВ. Проведено дослідження спектрів пропускання вихідних та інтеркальованих KOH зразків GaSe при температурах 77 та 293 К.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Контроль кристалічної структури вихідних та інтеркальованих KOH зразків GaSe проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 в Cu-K α випромінюванні. Для обробки результатів вимірювань використовували метод Рітвельда. Дифрактограми чистого та інтеркальованого іонами KOH зразків GaSe приведено на рис. 1. Як видно з отриманих результатів, структурний тип та просторова група інтеркалатів зразків <KOH>GaSe залишається без змін. Вузькі дифракційні піки свідчать про структурну досконалість досліджуваних зразків, а відсутність їх уширення – про відсутність деформації кристалічної ґратки GaSe при впровадженні іонів KOH.

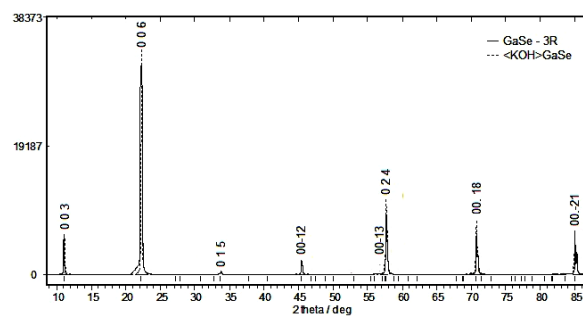


Рис. 1 – Дифрактограми вихідних зразків GaSe та інтеркалатів <KOH>GaSe

Виміряні параметри елементарної комірки вихідних зразків GaSe становили $a = 3,739$ Å, $c = 23,862$ Å, а для інтеркалатів <KOH>GaSe відповідно $a = 3,830$ Å, $c = 23,960$ Å. Збільшення періоду ґратки інтеркальованих зразків GaSe порівняно з вихідними вказує на впровадження інтеркалянта в кристалічну ґратку моноселеніду галію. Таке збільшення кристалографічних параметрів при інтерка-

люванні є типовим явищем для інтеркалатів на основі сполук A^3B^6 .

На рис. 2 представлено спектри оптичної густини зразків GaSe та <KOH>GaSe при $T = 293 K$. Встановлено спектральні положення екситонного максимуму $E_{екс}$ та напівширини екситонної смуги поглинання H в GaSe та інтеркалатах <KOH>GaSe. Згідно отриманих даних, значення $E_{екс}$ та H для вихідних зразків GaSe менші, ніж для сполук впровадження <KOH>GaSe. Таким чином, при $T = 293 K$ для інтеркалатів <KOH>GaSe відбувається високоенергетичне зміщення екситонного максимуму $E_{екс}$ та збільшення напівширини екситонної смуги поглинання H , які становлять відповідно $\Delta E_{екс} = 12 \text{ меВ}$ і $\Delta H^{n=1} = 4,5 \text{ меВ}$.

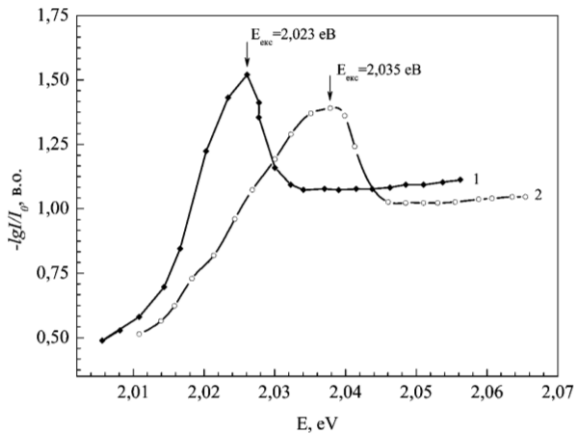


Рис. 2 – Спектри оптичної густини GaSe (1) та <KOH>GaSe (2) при $T = 293 K$

На рис. 3 представлено спектри оптичної густини досліджуваних сполук при $T = 77 K$. Встановлено енергетичні положення першого $E_{екс}^{n=1}$ та другого $E_{екс}^{n=2}$ екситонних максимумів та напівширини екситонних смуг поглинання, значення яких представлені в таблиці 1.

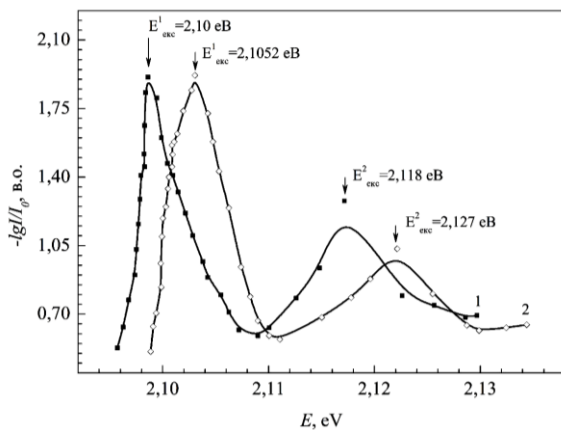


Рис. 3 – Спектри оптичної густини GaSe (1) та <KOH>GaSe (2) при $T = 77 K$

Як бачимо, аналогічно дослідженням при $T = 293 K$, при низьких температурах також відбуваються високоенергетичні зміщення екситонних мак-

симумів $\Delta E_{екс}^{n=1} = 5,2 \text{ меВ}$, $\Delta E_{екс}^{n=2} = 9 \text{ меВ}$ та збільшення напівширини екситонних смуг поглинання відповідно: $\Delta H_1^{n=1} = 3,1 \text{ меВ}$; $\Delta H_2^{n=2} = 5,9 \text{ меВ}$.

Таблиця 1 – Значення енергетичного положення екситонних максимумів та напівширини екситонної смуги поглинання GaSe та <KOH>GaSe при $T = 77 K$

Сполука	$E_{екс}^{n=1}$ еВ	$E_{екс}^{n=2}$ еВ	$H_1^{n=1}$ меВ	$H_2^{n=2}$ меВ
GaSe	2,100	2,118	3,8	5,9
<KOH>GaSe	2,1052	2,127	6,9	11,8

На основі досліджень спектрів пропускання визначені температурні коефіцієнти зміщення першого екситонного максимуму $dE_{екс}^{n=1}/dT$ і зміни напівширини екситонної смуги поглинання dH/dT зразків GaSe та сполук впровадження <KOH>GaSe в діапазоні температур 77-293 K (табл. 2).

Таблиця 2 – Температурні коефіцієнти зміщень першого екситонного максимуму $dE_{екс}^{n=1}/dT$ і напівширини екситонної смуги dH/dT GaSe та <KOH>GaSe в діапазоні температур 77-293 K.

Сполука	$dE_{екс}^{n=1}/dT$, еВ/град	dH/dT , еВ/град
GaSe	$-4,67 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-5}$
<KOH>GaSe	$-4,93 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$

В даній роботі, згідно серійної залежності екситонних максимумів при $T = 77 K$ досліджуваних сполук, проведено розрахунок зонних і екситонних параметрів (ширини забороненої зони E_g , сталі Рідберга R_y , приведеної маси електрон-діркової пари μ , екситонного радіуса $\alpha_{екс}$) згідно моделі трьохмірного анізотропного екситона Ваньє-Мотта з проміжним значенням параметра анізотропії [7]. Дані розрахунків вказаних параметрів приведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Вплив впровадження KOH на зонні та екситонні параметри GaSe при $T = 77 K$

Сполука	E_g , еВ	R_y , еВ	μ , m_0	$\alpha_{екс}$, Å
GaSe	2,124	0,023	0,19	30
<KOH>GaSe	2,131	0,026	0,23	25

Згідно таблиці 3 значення E_g , R_y , μ , $\alpha_{екс}$ для GaSe практично співпадають з даними, відомими із інших робіт [7-9]. Необхідно відзначити, що із впровадженням KOH в кристалічну матрицю GaSe відбувається збільшення E_g , R_y , μ , а $\alpha_{екс}$ зменшується. При впровадженні KOH в селенід галію крім збільшення ширини забороненої зони E_g на 7 меВ відбувається і збільшення енергії зв'язку екситона $E_{зв}$ (у випадку трьохмірних екситонів енергія зв'язку основного екситонного стану співпадає із постійною Рідберга) на 3 меВ. Такі зміни $E_{зв}$ в сполучі <KOH>GaSe можна пояснити, збільшенням анізотропії ефективних мас в результаті реакції впрова-

дження. Більш значне збільшення E_g в порівнянні із R_y в інтеркалатах <KOH>GaSe призводить до високоенергетичного зміщення основного екситонного максимуму.

Високоенергетичні зміщення спектрального положення екситонних максимумів E_{exc} в сполуках впровадження <KOH>GaSe в порівнянні із «чистим» моноселенідом галію при $T = 293$ К на $\Delta E_{exc} = 12$ меВ (рис. 2) можна пояснити на основі представлень про вплив деформації на перебудову енергетичного спектру шаруватого кристалу [7, 10]. В загальному випадку, зміщення E_{exc} у високоенергетичну область можна пов'язати із зміною ширини забороненої зони E_g внаслідок міжшарових деформацій та деформацій в межах шару, які характеризуються різними знаками деформаційного потенціалу. Також слід врахувати, що зсув екситонного максимуму E_{exc} при інтеркалюванні шаруватих кристалів виникає також внаслідок зростання діелектричної постійної ϵ_0 при появі інтеркалянта у ван-дер-ваальсовій щільності [11]. Збільшення ϵ_0 спочатку призводить до зменшення енергії зв'язку екситона, а при більших концентраціях, коли параметр анізотропії виростає, виникає двовірна локалізація руху екситона в площині кристалічних шарів, що призводить до зменшення, а потім і до стабілізації розмірів екситона і квантової ями [11].

При збільшенні температури від 77 К до 293 К зміщення ΔE_{exc} для <KOH>GaSe в порівнянні із «чистим» моноселенідом галію зростає і поступово нівелюється, що є наслідком фермівського розмиття. Експериментально встановлені збільшення напівширини екситонних смуг поглинання $\Delta H = 4,5$ меВ при $T = 293$ К (рис. 2) та $\Delta H^{n=1} = 3,1$ меВ і $\Delta H^{n=2} = 5,9$ меВ для $T = 77$ К (рис. 3) відповідно при переході від GaSe до <KOH>GaSe обумовлені наступними факторами:

а) незважаючи на те, що порушення ідеальної ґратки, фонони, точкові домішки у вихідному кристалі GaSe являються ефективними центрами розсіювання екситонів, напівширина екситонної смуги GaSe складає всього лише 3,8 меВ при 77 К, що відповідає літературним даним [7, 12]. Незначна ширина найнижчої екситонної смуги в GaSe є наслідком значної величини ефективного борівського радіуса (він досягає декількох постійних ґратки (табл. 3),

оскільки флуктуації потенціального рельєфу, що створюються порушеннями ідеальності кристалічної ґратки, суттєво усереднюються і не призводять до значного уширення даної смуги.

б) при впровадженні KOH в кристал GaSe внаслідок хаотичного розміщення домішки, потенціальний рельєф в сполуці впровадженні <KOH>GaSe набуває більш аперіодичного характеру, ніж в «чистому» GaSe (це впливає на розсіюванні екситонів), також зменшується α_{exc} (табл. 3), що дещо зменшує процеси усереднення флуктуаційного рельєфу. Вказані причини і призводять до зростання H на величини $\Delta H^{n=1} = 3,1$ меВ; $\Delta H^{n=2} = 5,9$ меВ відповідно для першої та другої смуг поглинання при інтеркалюванні GaSe ($T = 77$ К).

в) слід також відмітити, що концентраційне уширення лінії екситонного поглинання (рис. 2, 3) повністю пояснюється в межах теорії неупорядкованих систем [13], тобто зменшенням часу життя екситона в полі «випадкового» потенціального рельєфу, який не характеризується просторовою періодичністю.

ВИСНОВКИ

Встановлена залежність енергетичного положення екситонного максимуму E_{exc} та напівширини екситонної смуги H при температурах 77 К і 293 К для шаруватих кристалів GaSe та інтеркалатів <KOH>GaSe. З проведених оптичних вимірювань встановлені величини зміщень ΔE_{exc} та ΔH , пояснено причини зміни E_{exc} та H . Дані дослідження спектрів пропускання зразків GaSe і <KOH>GaSe показують, що при впровадженні KOH в селенід галію відбувається збільшення ширини забороненої зони E_g на 7 меВ і зростання енергії зв'язку екситона E_{zv} на 3 меВ, в той час як ефективний борівський радіус a_{exc} зменшується. Слід зауважити, що більш значне збільшення E_g в порівнянні із сталою Рідберга R_y в сполуках впровадження <KOH>GaSe призводить до високоенергетичного зміщення основного екситонного максимуму.

Враховуючи вище сказане, інтеркаляція в рідкому середовищі KOH є ефективним методом керування оптичними параметрами вихідних кристалів і дає можливість одержувати монокристалічні зразки з наперед заданими властивостями.

Optical Properties of GaSe Intercalated by Potassium Hydroxide

V.V. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, Y.M. Tsybulenko, V.V. Netyaga, V.M. Kaminskiy

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

The research included the transmission range in the area of exciton absorption for monocrystals GaSe intercalated by potassium hydroxide in 77-293 K temperature range. It was revealed that relationships of energetic position of exciton maximum E_{exc} and in the half-width of exciton stripe H of intercalates <KOH>GaSe have non-monoton nature. The occurrence of high-energetic disposition of the first exciton maximum ($n = 1$) was found in the intercalates, that were investigated compared to non-intercalated GaSe. The change of optical properties of conjunctions of <KOH>GaSe usage was explained by growth of crystal dielectric constant ϵ_0 due the introduction of intercalates into van der Waals space, that leads to decrease and then to stabilize the size of the exciton.

Keywords: Layered crystals, Intercalation, Exciton spectra.

Оптические свойства GaSe, интеркальованого гідроксидом калію

В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, Ю.М. Цибуленко, В.В. Нетяга, В.М. Камінський

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

В температурному інтервалі 77-293 К досліджено спектри пропускання в ділянці екситонного поглинання для монокристалів GaSe, інтеркальованих молекулами гідроксиду калію. Виявлено, що залежності енергетичного положення екситонного максимуму $E_{екс}$ і напівширини екситонної смуги Γ інтеркалатів <KOH>GaSe мають немонотонний характер. Встановлено високоенергетичний зсув положення першого екситонного максимуму ($n = 1$) в досліджуваних інтеркалатах порівняно з не інтеркальованим GaSe. Зміну оптичних властивостей сполук впровадження <KOH>GaSe пояснено зростанням діелектричної сталої кристалу ϵ_0 завдяки появі інтеркалянта у ван-дер-Ваальсовій щільності, що призводить до зменшення, а потім до стабілізації розмірів екситону.

Ключові слова: Шаруватий кристал, Інтеркаляція, Екситонний спектр.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Kübler, R. Hubera, S. Tübel, *Appl. Phys. Lett.* **85** № 16, 3360 (2004).
2. A.P. Samila, V.O. Khandohzko, Z.D. Kovalyuk, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 3, 03024 (2015).
3. Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 325 (Springer: Netherlands: 2007).
4. К.Д. Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение* (Киев: Наук. Думка:1984) (K.D. Tovstyuk, *Poluprovodnikovoje materialovedeniye* (Kiyev: Nauk. Dumka: 1984)).
5. J. Garache, *Encyclopedia of electrochemical power sources* (Netherlands: Elsevier, Academic Press: 2009).
6. H.I. Starnberg, *Modern Phys. Lett.* **14** No 13, 455 (2000).
7. М.С. Бродин, И.В. Блонский, *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* (Киев: Наук. Думка:1986) (M.S. Brodin, I.V. Blonskiy, *Eksitonnyye protsessy v sloistyx kristalakh* (Kiev: Nauk. Dumka: 1986)).
8. В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, *Неорганические материалы*, **45** № 11, 1303 (2009) (V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pyrlja, *Neorganicheskiye materialy*, **45** No 11, 1303 (2009)).
9. В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк., М.Н. Пырля, *Неорганические материалы* **41** №8 907 (2005) (V.M. Kaminskiy, Z.D. Kovalyuk., M.N. Pyrlja, *Neorganicheskiye materialy* **41** No 8, 907 (2005)).
10. Н.А. Абдуллаев, *ФТТ* **48** №4, 623 (2006) (N.A. Abdullayev, *FTT* 48 No 4, 623 (2006)).
11. Yu.I. Zhirko, I.P. Zharkov, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **7** No 4, 404 (2004).
12. Yu.I. Zhirko, *phys. status solidi* **219**, 47 (2000).
13. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Москва: Наука: 1981) (V.L. Bonch-Bruyevich, I.P. Zvyagin, R. Kayper, *Elektronnaya teoriya neuporyadochennykh poluprovodnikov* (Moskva: Nauka: 1981)).