

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В СЛОИСТЫЕ КРИСТАЛЛЫ InSe и GaSe

Ю.И. Жирко^{1}, З.Д. Ковалюк², В.П. Кладько³, В.В. Трачевский⁴,
И.П. Шаповалова¹, А.Л. Ворсовский¹*

¹ – Институт физики НАН Украины, проспект Науки, 46, Киев 28, 03028, Украина, e-mail: zhirko@nas.gov.ua

² – Черновицкое отделение ИПМ им. И.М. Францевича НАН Украины, ул. Ирины Вильде, 5, Черновцы 1, 58001, Украина

³ – Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, проспект Науки, 41, Киев 28, 03028, Украина

⁴ – Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, Киев 142, 03680, Украина

Annotation

Performed are complex nuclear magnetic resonance (NMR), electron microscopy and X-ray structural investigations of the processes of electrochemical intercalation with hydrogen in InSe and GaSe layered crystals.

NMR study enabled us to ascertain that during intercalation hydrogen is embedded simultaneously both into intralayer and interlayer spaces of the crystal with creation of H₂ molecules. In doing so, accordingly to the previously offered by authors model describing hydrogen implementation into layered crystals, at low intercalation levels when the amount of embedded hydrogen molecules is less than the number of crystal primitive cells, hydrogen is mainly located in the interlayer spacing. As it is shown in X-ray structural investigations, the hydrogen presence in the interlayer space of the crystal, where weak van-der-Waals bonds act, results in the increase of the interlayer distance C₀, while implementation of hydrogen into layers, where strong ion-covalent bonds act, yields in growing the crystal lattice parameter a₀.

It is ascertained that multiple processes of intercalation-deintercalation of these crystals with hydrogen do not result in essential changes of the crystal lattice perfection, while the degree of deintercalation can reach 90% of the intercalated hydrogen amount in the crystal.

1. Введение

Слоистые кристаллы InSe и GaSe привлекают практический интерес исследователей поскольку, полученные на их основе гетероструктуры обладают хорошей фоточувствительностью и находят применение в солнечных элементах [1,2]. В то же время, резкая анизотропия химических связей (сильная ионно-ковалентная внутри слоя и слабая ван-дер-Ваальсовая между ними) позволяет проводить интеркалирование – введение атомов или молекул в межслоевое пространство, так называемую «ван-дер-Ваальсовую щель», которая в кристаллах InSe и GaSe составляет 40 – 45% всего объема кристалла.

Поэтому, как показано в [3], слоистые кристаллы InSe и GaSe могут применяться в качестве твердотельных элементов в системах накопления водорода, а концентрация накопленного в них водорода может достигать

* автор-корреспондент, E-mail: zhirko@nas.gov.ua

величин близких к $x = 4$, где x – количество введенных атомов водорода приходящихся на одну формульную единицу кристалла.

В настоящей работе, в рамках предложенной авторами [4] модели вхождения водорода в слоистые кристаллы проведены комплексные ЯМР, электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования процессов электрохимического интеркалирования водородом слоистых кристаллов InSe и GaSe с целью определения местонахождения водорода при его вхождении в кристаллическую матрицу.

2. Экспериментальная часть

Для проведения исследований нами методом Бриджмена были выращены объемные нелегированные монокристаллы GaSe (ϵ -модификации, пространственная группа D_{3h}^1) и InSe, (γ -модификации, C_{3v}^5), из которых приготавливались образцы толщиной $10 \div 20$ мкм и размерами 5×5 мм.

Процесс электрохимического интеркалирования осуществлялся, методом описанным [3], в трехэлектродной стеклянной ячейке, состоящей из (см. Рис. 1b) AgCl электрода сравнения, рабочего и вспомогательного (платиновый провод) электродов. Образцы припаивались проводом к рабочему электроду и помещались в электролитический раствор, состоящий из 0.1 нормального раствора гидрохлоридной кислоты получаемого из бидистиллированной воды и химически чистой концентрированной кислоты HCl.

Процесс интеркалирования водородом образцов InSe и GaSe осуществлялся в электролитическом растворе методом «тянущего поля» в гальваностатическом режиме. Подбором оптимальных напряжений поля и плотности тока ($E = 30 \div 50$ В/см и $j \leq 10$ μ А/см²) были получены однородные по составу образцы интеркалатов H_x InSe и H_x GaSe для всего диапазона концентраций $0 < x \leq 4$, где концентрация водорода определялась по количеству электрического заряда прошедшего через образец, помещенный в ячейку.

Проведенные на энергодисперсионном спектрометре INCA ENERGY 450 исследования химического состава, в частности, кристаллов GaSe свидетельствуют о гомогенном составе кристалла, состоящем в весовом соотношении из 48,69% атомов Ga и 51,31% атомов Se, или в атомарном - из 51,8% атомов Ga и 48,2% атомов Se. Проведенные на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO-55 XVP исследования поверхности образцов кристаллов GaSe чистых и интеркалированных водородом даже при 8×10^4 кратном увеличении не обнаружили присутствия структурных дефектов связанных с введением водорода вплоть до $x = 4$.

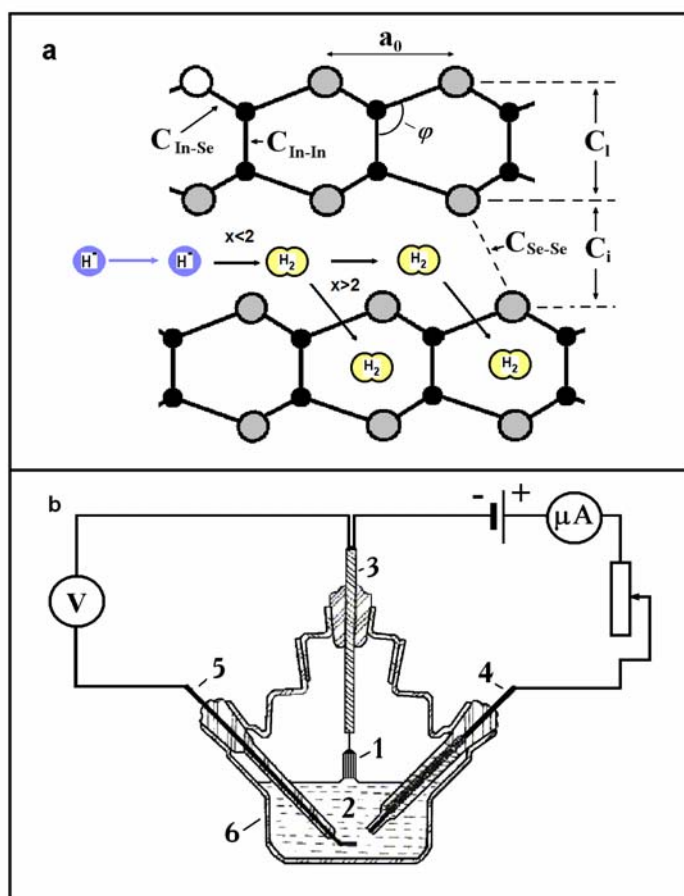


Рис. 1. а - Двумерный скетч процесса интеркалирования и деинтеркалирования водорода в слоистые кристаллы $InSe$ и $GaSe$. Расстояния $C_{Se-Se}=3,8 \text{ \AA}$, $C_{In-In} = 2,79 \text{ \AA}$, $C_{In-Se} = 2,65 \text{ \AA}$, $\angle\varphi = 119,3^\circ$, $C_l = 5,36 \text{ \AA}$ получены для кристалла $\gamma-InSe$ в [5] при атмосферном давлении.

б - схема электрохимической ячейки: 1- слоистый кристалл, 2- электролит, 3- рабочий платиновый электрод, 4- электрод сравнения ($AgCl$), 5- вспомогательный электрод, 6- тело ячейки

Ранее авторами [4], для объяснения аномального сдвига экситонной полосы поглощения с ростом степени интеркаляции водородом слоистых кристаллов $InSe$ и $GaSe$, была предложена модель вхождения водорода в процессе его интеркалирования в слоистые кристаллы. В частности, данной моделью предполагалось (см. Рис. 1а), что водород с началом процесса интеркалирования входит в межслоевое пространство кристалла с образованием молекул H_2 , занимает там все трансляционно-упорядоченные места и при концентрациях $x > 2$, в силу проявления квантово-размерных эффектов, входит в слоевое пространство в виде атомарного водорода.

Теоретическими расчетами в модели идеального газа было показано [4], что появление водорода в межслоевом пространстве должно приводить к увеличению расстояния между слоями и тем самым к росту в этом направлении параметра кристаллической решетки C_0 . Полученные в [4] для

различных значений x величины давления молекулярного водорода, находящегося в межслоевом пространстве, и их сравнение с проведенными другими авторами рентгенографическими исследованиями влияния гидростатического давления на параметры кристаллической решетки слоистого кристалла [5,6] позволили, в частности для кристалла GaSe, получить качественную оценку величины роста параметра C_0 при увеличении концентрации водорода в межслоевом пространстве.

В рамках предложенной в [4] модели вхождения водорода в слоистые кристаллы нами были проведены рентгенографические исследования кристаллов GaSe чистых и интеркалированных водородом. В частности, в диапазоне концентраций от $x = 0$ до $x = 2$ было подтверждено, что интеркалирование водородом приводит к нелинейному росту параметра C_0 , близкому к зависимости $C_0(x) \sim \text{th}(x)$, и показано, что для кристаллов GaSe параметр C_0 при $x=2$ уже практически не изменяется. Так, C_0 возрастает от 15.88752 Å при $x=0$ до 15.93584 Å при $x=2,5$. Вместе с тем рентгенографические исследования показали, что наряду с возрастанием C_0 при интеркалировании водородом также происходит рост параметра a_0 кристаллического слоя, что свидетельствует (см. Рис. 1.а) о частичном вхождении водорода в слоевое пространство кристалла даже при малых концентрациях x .

Данные выводы подтверждаются ЯМР исследованиями интеркалатов $H_x\text{GaSe}$ проведенными нами на ЯМР спектрометре Bruker AvanceTM 400. Также установлено, что при электрохимическом интеркалировании ионов водорода в слоистые кристаллы GaSe молекулы H_2 образуются как в межслоевом, так и в слоевом пространстве. Таким образом, ЯМР исследования в комплексе с рентгеноструктурными исследованиями позволяют сделать вывод о том, что даже при незначительных величинах интеркаляции водород в молекулярном виде находится и в слоевом, и в межслоевом пространстве. Однако, проведенные под магическим углом исследования порошков интеркалата $H_x\text{GaSe}$, показывают, что при малых значениях x , например при $x = 1$, основной вклад в ЯМР спектр дает полоса, связанная с молекулярным водородом находящемся в межслоевом пространстве.

В заключении отметим, что многократные процессы интеркалирования-деинтеркалирования не приводят к существенным ухудшениям исследованных параметров данных кристаллов, а величина деинтеркаляции в них достигает 90% от количества интеркалированного в кристалл водорода.

3. Выводы

Проведенные комплексные ЯМР, электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования процессов электрохимического интеркалирования водородом слоистых кристаллов InSe и GaSe позволили уточнить предложенную ранее авторами [4] модель вхождения водорода в слоистую матрицу и показать, что:

- водород при интеркалировании входит одновременно как в слоевое, так и в межслоевое пространство кристалла с образованием молекул H_2 . При этом, в соответствии с ранее предложенной авторами моделью водород при малых величинах $x < 2$ в основном располагается в межслоевом пространстве;
- появление водорода в межслоевом пространстве кристалла, где действуют слабые ван-дер-Ваальсовы связи, приводит к существенному возрастанию межслоевого расстояния (параметра C_0), а его вхождение в слоевое пространство, где действуют сильные ионно-ковалентные связи, приводит к увеличению параметра a_0 кристаллического слоя;
- многократные процессы интеркалирования-деинтеркалирования водородом данных кристаллов не приводят к заметным изменениям качества кристаллической решетки, а величина деинтеркалирования может достигать 90% от количества находящегося в кристалле водорода.

Литература

1. Martines-Pastor J., Segura A., Valdes J.L. Electrical and photovoltaic properties of indium-tin-oxide/p-InSe/Au solar cells// J. Appl. Phys.- 1987.- V. 62, No 4.- P. 1477-1483.
2. Shigetomi S., Ikari T. Electrical and photovoltaic properties of Cu-doped *p*-GaSe/*n*-InSe heterojunction// J. Appl. Phys.- 2000.- V. 88, No 3.- P. 1520-1524.
3. Zhirko Yu.I., Kovalyuk Z.D., Pyrlja M.M., Boledzyuk V.B. Optical Investigation of Hydrogen Intercalation-Deintercalation Processes in Layered Semiconductor γ -InSe Crystals// Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Edited by T. Nejat Vezirogly et al, NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry.- 2004.- V. 172.- P. 519-530.
4. Zhirko Yu.I., Zharkov I.P., Kovalyuk Z.D., Pyrlja M.M., Boledzyuk V.B. On Wannier exciton 2D localization in hydrogen intercalated InSe and GaSe layered semiconductor crystals //Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics.- 2004.- V. 7, No 4.- P. 412-418.
5. Olguin D., Cantarero A., Ulrich C., Suassen K. Effect of pressure on structural properties and energy band gaps of γ -InSe// Phys. Stat. Sol. (b).- 2003.- V. 235, No2.- P.456-463.
6. Errandonea D., Segura A., Munoz V., Chevy A. Pressure Dependence of the Low-Frequency Dielectric Constant in III-VI Semiconductors// Phys. Stat. Sol. (b).- 1999.- V. 211, No 1.- P.201-206.