

В.Б. БОЛЕДЗЮК, З.Д. КОВАЛЮК, М.М. ПИРЛЯ, С.Г. БАРБУЦА

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
(Вул. І. Вільде, 5, Чернівці 58001; e-mail: chimsp@ukrpost.ua)**ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ InSe І GaSe,
ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ЕТИЛОВИМ СПИРТОМ**

УДК 535.34, 537.31

Досліджено структурні, оптичні та електричні властивості монокристалів InSe та GaSe, дифузійно інтеркальованих молекулами етилового спирту. Рентгеноструктурним аналізом підтверджено впровадження молекул спирту в міжшаровий простір досліджуваних зразків. Встановлено немонотонні залежності енергетичного положення основного екситонного максимуму та півширини екситонної смуги поглинання від часу витримки монокристалів InSe та GaSe в етиловому спирті. Отримано температурні залежності електропровідності, концентрації та рухливості вільних електронів вздовж шарів зразків InSe. Зміна електропровідності інтеркальованих спиртом монокристалів InSe залежно від часу витримки в спирті пояснюється утворенням нових рівнів у забороненій зоні та впливом інтеркалювання молекул спирту на деформаційний потенціал кристала.

Ключові слова: монокристали InSe, GaSe, інтеркалювання.

1. Вступ

Згідно з існуючим уявленням, інтеркалювання являє собою обернені хімічні процеси, в результаті яких відбувається впровадження молекул (атомів, іонів) гостей в кристалографічну матрицю твердого тіла [1, 2]. Інтерес до цих процесів пов'язаний з можливістю синтезу нових сполук, що володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які інколи важко або неможливо отримати за допомогою традиційних методів синтезу. Велика кількість робіт по дослідженню інтеркаляційних систем, які містять різноманітні двовимірні матриці-господарі та гостьові молекули, свідчить, що характерною особливістю процесу інтеркалювання в шаруваті структури є впровадження домішок у міжшаровий простір. Напівпровідникові кристали A^3B^6 з шаруватою структурою відносяться до сполук, здатних до розміщення впроваджуваних молекул не тільки в міжшаровому просторі, а в деяких випадках і всередині шарів. Монокристали InSe та GaSe відносяться до шаруватих сполук із різко анізотропними властивостями [3]. Хімічний зв'язок у таких кристалах змішаного типу: всередині кожного шару зв'язок між атомами ковалентний, а між чо-

тиришаровими пакетами – ван-дер-ваальсівський. Існування яскраво вираженої шаруватої структури із слабким зв'язком між шаровими пакетами в InSe та GaSe дозволяє при певних умовах атомам або молекулам дифундувати всередину міжпакетного простору, утворюючи інтеркальовану сполуку, яка являє собою шарувату структуру із по чергових шарів впровадженої домішки та чотиришарових пакетів Se–Ga(In)–Ga(In)–Se. У роботах [4, 5] показано, що електрохімічне інтеркалювання домішок із органічних розчинників супроводжується впровадженням разом з атомами інтеркалянта сольватної оболонки та ОН-комплексів. Для розмежування впливу атомів інтеркалянта та органічних розчинників, представляється важливим дослідити можливість впровадження чистих органічних розчинників у шаруваті кристали A^3B^6 , та властивості отриманих інтеркалатів.

У даній роботі наведено результати досліджень оптичних та електричних властивостей монокристалів InSe та GaSe, інтеркальованих етиловим спиртом.

2. Методика експерименту

Монокристалічні зразки InSe та GaSe, які використовували для експериментальних досліджень, висушували методом Бріджмена (Bridgman) із висо-

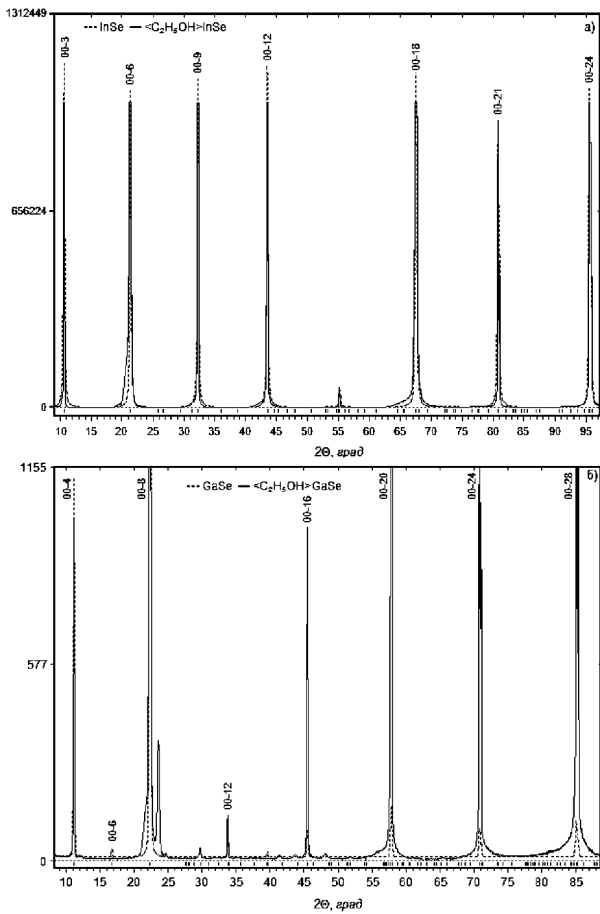


Рис. 1. Дифрактограми вихідних і витриманих в спирті протягом чотирьох місяців шаруватих кристалів InSe (а) та GaSe (б)

кочистих компонентів. Методом Вайсенберга (Weissenberg) встановлено, що отримані кристали мають структуру γ -InSe і ϵ -GaSe. У ролі впроваджуваної домішки використовували 96%-ний етиловий спирт (C_2H_5OH). Впровадження відбувалось дифузійним методом, шляхом витримки зразків у спирті при сталій температурі ($T = 50\text{ }^\circ C$), яка становила для InSe – 1, 2, 5 місяців, а для GaSe – 1, 2, 4 місяці. Контроль кристалічної структури інтеркальованих зразків проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 в CuK-випромінюванні. Результати вимірювань обробляли методом Рітвелда (Rietveld). Спектри пропускання вихідних та інтеркальованих зразків InSe та GaSe досліджували при $T = 77\text{ K}$ в області краю фундаментального та екситонного поглинан-

ня (1,32–1,45 eV для InSe і 2,08–2,15 eV для GaSe). Оптичні вимірювання проводились на спектрометричній установці, зібраній на базі монохроматора МДР-23 (напрямок поширення світла перпендикулярно базовій площині кристала) та криостатної системи “УТРЕКС-РТР”. Роздільний спектральний інтервал приладу в досліджуваних спектральних діапазонах становив 0,5 меВ. Для оптичних вимірювань використовували зразки товщиною 10–20 мкм. Температурні залежності коефіцієнта Холла R_H ($B \parallel c$), електропровідності вздовж $\sigma_{\perp c}$ та перпендикулярно $\sigma_{\parallel c}$ шарам, холлівської рухливості $\mu_{\perp c}$ вивчались в діапазоні температур 80–400 К. Експерименти виконувалися при постійному струмі та магнітному полі на зразках у формі паралелепіпеда з розмірами $10 \times 2,3 \times 0,6\text{ мм}^3$. Індієві контакти наносилися в класичній конфігурації згідно з методикою [6].

3. Результати та їх обговорення

Аналіз дифрактограм вихідних та витриманих в спирті зразків InSe та GaSe показав, що для монокристалів моноселеніду індію та галію, витриманих у спирті, спостерігається уширення (розмиття) дифракційних піків (рис. 1, а, б), а також зменшення інтенсивності відбивань. Як відомо [7], уширення дифракційних відбивань зумовлене мікродеформаціями або дефектами упаковки кристалічної структури; форма та інтенсивність відбивань залежать від атомних зміщень, а зміщення відбивань свідчить про зміну параметрів кристалічної ґратки. Враховуючи те, що молекула спирту має плоску будову, а її розміри співрозмірні із величиною ван-дер-ваальсівської щілини, можна припустити, що спирт буде дифундувати в міжшаровий простір зразків, утворюючи сполуки впровадження типу $[C_2H_5OH]A^3V^6$. Поява інтеркалянта в міжшаровому просторі та подальша його локалізація спричиняє виникнення деформаційних наруг у ван-дер-ваальсівській щілині та зміни параметрів кристалографічної структури, що, у свою чергу, приводить до уширення дифракційних піків. Слід відзначити, що спостережуване уширення дифракційних відбивань більш суттєве для витриманих у спирті монокристалів GaSe ніж InSe, що ймовірно може бути пов'язане із величиною ван-дер-ваальсівської щілини в даних сполуках. У GaSe міжшарова відстань становить $4,199\text{ \AA}$ про-

ти 3,84 Å в InSe [8], тому молекулам спирту легше дифундувати всередину кристалічної матриці шаруватого кристала GaSe.

Підтвердженням впровадження молекул спирту у міжшаровий простір досліджуваних зразків є спектри пропускання витриманих в спирті монокристалів InSe (рис. 2) та GaSe (рис. 3) в ділянці екситонного поглинання. Авторами робіт [9, 10] показано, що поява інтеркалянта у вандер-ваальсівському просторі шаруватих кристалів приводить до виникнення тиску між шарами та зміни деформаційного потенціалу кристалічної ґратки. Наслідком цих процесів є, крім вже згаданого вище розмиття дифракційних відбивань, зміна енергетичного положення основного екситонного максимуму ΔE_{ex} та півширини екситонної смуги поглинання ΔH . З отриманих спектральних залежностей встановлені зміни цих оптичних характеристик та їх залежності від часу витримки t (див. таблицю), оскільки із збільшенням t концентрація інтеркалянта, що дифундував у кристал, збільшується.

Специфіка кристалічної структури шаруватих кристалів проявляється у відмінності внесків деформацій всередині шару та між шарами в побудову енергетичного спектра кристала під час впровадження молекул інтеркалянта. Деформація кристалічної ґратки, яка зумовлена зміною міжшарових пружних сталей супроводжується збільшенням ширини забороненої зони кристала E_g [11] та енергії зв'язку екситона [8], що є причиною зміщення E_{ex} у високоенергетичну область спектра. Зворотний хід залежності $\Delta E_{\text{ex}}(T)$ в основному визначається переважаючою зміною пружних сталей всередині шару, наслідком чого є зменшення E_g [8], та зміною домішковим потенціалом гу-

Значення змін положення основного екситонного максимуму E_{ex} та півширини екситонної смуги ΔH для монокристалів InSe та GaSe, витриманих в етиловому спирті

Тривалість витримки зразків в C ₂ H ₅ OH	InSe		GaSe	
	ΔE_{ex} , меВ	ΔH , меВ	ΔE_{ex} , меВ	ΔH , меВ
1 місяць	2,6	1,7	2,8	1,9
2 місяці	5,6	3,6	6,1	4,8
5 місяців	6,8	4,3	4,0	2,8

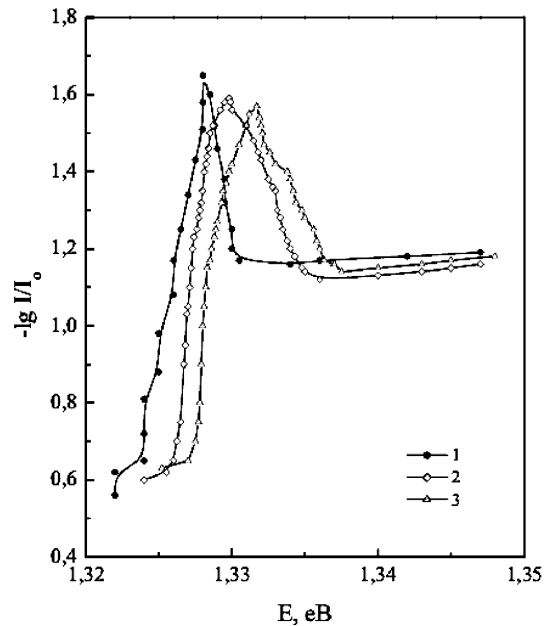


Рис. 2. Спектри оптичної густини вихідних (1) та витриманих в спирті протягом 2-х (2) та 5-ти (3) місяців шаруватих кристалів InSe

стини станів поблизу краю забороненої зони. Така зміна густини приводить до виникнення “хвоста” густини станів [12] в забороненій зоні інтеркальованого кристала. Зміна півширини екситонної смуги при входженні молекул спирту в кристалічну ґратку InSe та GaSe відбувається внаслідок аперіодичного характеру потенціального рельєфу інтеркальованих кристалів, що безпосередньо здійснює вплив на радіус та розсіювання екситонів [12].

На рис. 4–6 наведено температурні залежності концентрації вільних електронів (n), електропровідності ($\sigma_{\perp c}$) та електронної рухливості ($\mu_{\perp c}$) вздовж шарів для вихідних та витриманих у спирті зразків InSe. Як бачимо, для інтеркальованих спиртом протягом трьох місяців кристалів InSe відбувається зменшення електропровідності вздовж шарів та пониження концентрації вільних електронів, а рухливість електронів при цьому залишається практично незмінною. Із збільшенням часу витримки зразків у спирті, а відповідно і збільшення концентрації впровадженого спирту, спостерігається зворотний процес – значення $\sigma_{\perp c}$ та n починають збільшуватись. Зменшення даних параметрів при фіксованій тем-

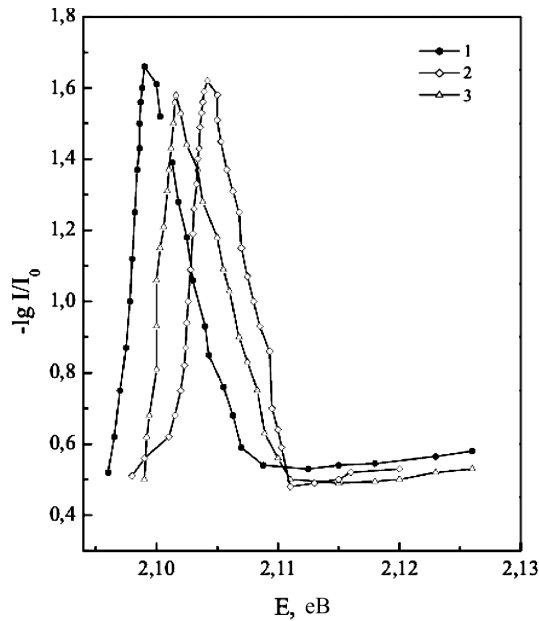


Рис. 3. Спектри оптичної густини вихідних (1) та витриманих у спирті протягом 2-х (2) та 4-х (3) місяців шаруватих кристалів GaSe

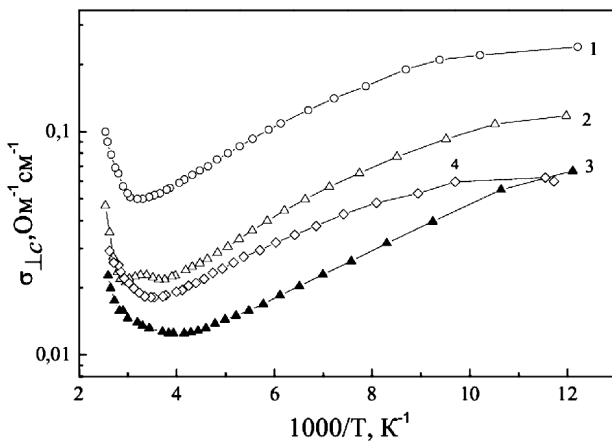


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності в площині шарів $\sigma_{\perp c}$ для вихідних зразків InSe (1) та витриманих у спирті 2 (2), 4 (3) та 5 (4) місяців відповідно

пературі із збільшенням концентрації інтеркалянта ймовірно можна пояснити виникненням у процесі впровадження молекул спирту міжшарового тиску та дефектів деформації. Як показано в [4], впроваджені молекули етилового спирту розміщуються головним чином у міжшаровому просторі і пасивують точкові та просторові дефе-

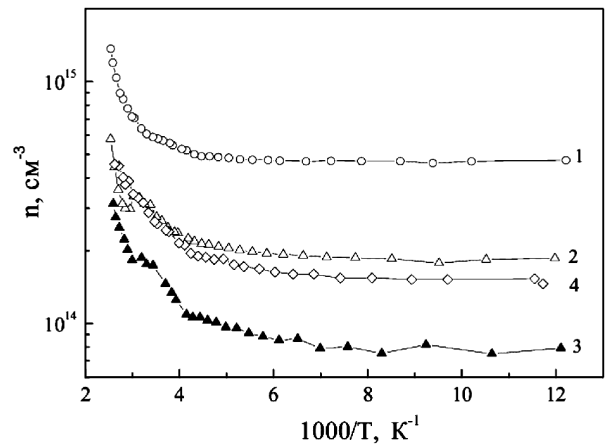


Рис. 5. Температурна залежність концентрації вільних носіїв для вихідних зразків InSe (1) та витриманих у спирті 2 (2), 4 (3) та 5 (4) місяців відповідно

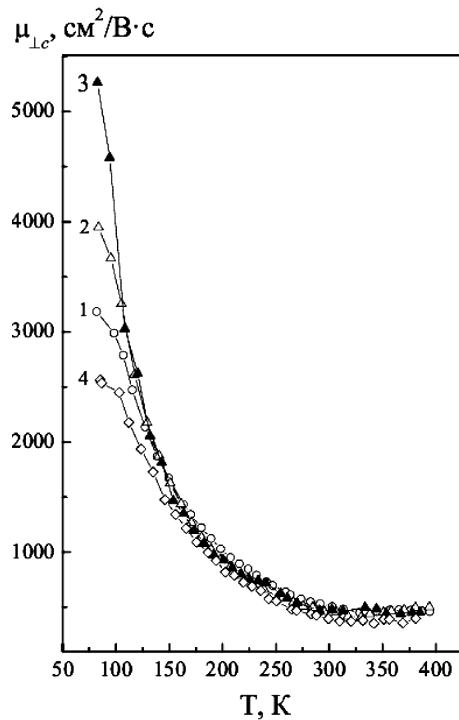


Рис. 6. Температурна залежність рухливості вільних носіїв заряду в площині шарів $\mu_{\perp c}$ для вихідних зразків InSe (1) та витриманих у спирті 2 (2), 4 (3) та 5 (4) місяців відповідно

кти в кристалі, де мають місце розірвані зв'язки. На початку процесу впровадження, коли концентрація інтеркальованих молекул спирту ма-

ла, у даних областях інтеркалянт утворює додаткові структурні дефекти, які приводять до виникнення мілких акцепторних рівнів у забороненій зоні InSe, наслідком чого є зменшення концентрації носіїв заряду та провідності в площині шарів шаруватого кристала. Для зразків InSe, витриманих в етиловому спирті протягом 5 місяців, спостерігається збільшення концентрації і відповідне їй зростання електропровідності, яке можливо зумовлене збільшенням концентрації та подальшим впорядкуванням інтеркалянта в міжшаровому просторі. Враховуючи будову молекули C_2H_5OH та структуру шаруватих кристалів ймовірно впорядкування відбувається у вигляді просторових ланцюжків, подібно впорядкуванню йоду в InSe [13]. Також слід взяти до уваги результати досліджень гідрованих кристалів InSe [14, 15], оскільки характерною особливістю гідроксильної групи спиртів являється рухливість атома водню, що пояснюється електронною будовою гідроксильної групи [16]. У роботах [15, 17] показано, що зростання електропровідності вздовж шарів у водневовмісних шаруватих кристалах зумовлене тим, що частина впровадженого водню знаходиться в стані H^+ .

Аналізуючи температурні залежності $\sigma_{\perp c}(T)$ та $n(T)$ можна зробити висновок, що із зростанням температури для всіх зразків спостерігається незначна зміна n та відбувається монотонне зменшення $\sigma_{\perp c}$, що дає змогу говорити у даному випадку про “металічний” тип провідності досліджуваних зразків. При $T \geq 293$ К провідність набуває типово напівпровідникового характеру внаслідок різкого зростання концентрації носіїв заряду n .

Отримана експериментальна залежність рухливості електронів $\mu_{\perp c}$ від температури (рис. 6) являється дещо типовою для шаруватих кристалів InSe [18, 19] та інтеркалатів на його основі [14, 20]. Криві 1–4 монотонно спадають в температурному інтервалі 80–400 К без зміни кута нахилу до температурної осі, $\mu_{\perp c}(T)$ визначається здебільшого взаємодією носіїв із тепловими коливаннями ґратки, які поляризовані вздовж нормалі до площини шарів [18]. Температурну залежність $\mu_{\perp c}(T)$ (рис. 6) для чистих та інтеркальованих зразків можна пояснити за допомогою розсіювання на оптичних гомополарних фонах ($\hbar\omega = 14,3$ меВ).

Шаруваті кристали InSe характеризуються критично високим ступенем іонності зв'язків [21, 22].

Це, у свою чергу, приводить до високих значень анізотропії провідності, а відмінність компонент паралельно та перпендикулярно кристалографічній осі c при пониженні температури збільшується [18]. Було проведено вимірювання параметра анізотропії провідності при $T = 80$ К вихідних та витриманих у спирті протягом 5 місяців зразків InSe. Для інтеркальованих кристалів $[C_2H_5OH]InSe$ встановлено зменшення даного параметра на два порядки, яке викликане зменшенням компоненти електропровідності вздовж шарів.

4. Висновки

Проведено дослідження структурних, оптичних та електричних властивостей шаруватих кристалів InSe та GaSe, дифузійно інтеркальованих етиловим спиртом. Встановлено, що витримка зазначених сполук у спирті протягом п'яти місяців не приводить до порушення структурних властивостей та зміни параметрів ґратки вихідних кристалів, а молекули інтеркалянта локалізуються в міжшаровому просторі кристалічної ґратки.

В області екситонного поглинання для сполук впровадження $[C_2H_5OH]InSe$ та $[C_2H_5OH]GaSe$ виявлено зміну енергетичного положення екситонного максимуму $E_{екс}$ та півширини екситонної смуги $H_{екс}$. Вони пояснені на основі уявлень про вплив “інтеркаляційної” деформації на перебудову енергетичного спектра шаруватого кристала.

Показано, що впровадження молекул етилового спирту протягом 1–4 місяців зменшує концентрацію вільних носіїв заряду та електропровідність в площині шарів, а рухливість носіїв заряду при цьому залишається практично незмінною. Збільшення електропровідності для кристалів InSe, витриманих в етиловому спирті протягом п'яти місяців, пояснюється збільшенням концентрації носіїв заряду та утворенням нових рівнів у забороненій зоні шаруватого кристала.

1. R. Shollhörn, Physica B+C **99**, 89 (1980).
2. И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрченко, Изв. АН СССР. Сер. Неорган. Материалы **17**, 412 (1981).
3. К.Д. Товстюк, Полупроводниковое материаловедение (Наукова думка, Киев, 1984).
4. Yu.I. Zhirko, N.A. Skubenko, Z.D. Kovalyuk, and V.B. Boledzyuk, in *Proceedings of the International*

- Conference on Nanomaterials: Applications and Properties* (Sumy State University, Sumy, 2012), p. 04NEA13.
- В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, С.Г. Барбуца, Неорган. Материалы **49**, 22 (2013).
 - Л.А. Демчина, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, Приборы и техника эксперимента **2**, 219 (1980).
 - А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (ФИЗМАТЛИТ, Москва, 2005).
 - Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, УФН **155**, 89 (1988).
 - Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, and V.B. Boledzyuk, in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, edited by T.N. Veziroglu (Springer, Netherlands, 2007), p. 325.
 - Н.А. Абдуллаев, ФТТ **48**, 623 (2006).
 - С.С. Ищенко, М.Л. Иванийчук, Д.В. Корбутяк и др., ФТП **15**, 2045 (1981).
 - В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука, Москва, 1981).
 - В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, УФЖ **54**, 582 (2009).
 - З.Д. Ковалюк, В.М. Каминский, В.Б. Боledзюк, М.Н. Пырля, И.В. Минтянский, А.В. Заслонкин, В.В. Нетяга, Альтернативная энергетика и экология **8**, 67 (2008).
 - Yu. Zhirko, Z. Kovalyuk, A. Zaslونkin, and V. Boledzyuk, in *Proceedings of International conference on Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development* (Cairo, Egypt, 2010), p. 48.
 - Э. Картмелл, Г.В.А. Фоулс, *Валентность и строение молекул*, пер. с англ. под ред. М.В. Базилевского (Химия, Москва, 1978).
 - В.Б. Боledзюк, А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, УФЖ **56**, 378 (2011).
 - P.I. Savitskii, I.V. Mintyanskii, and Z.D. Kovalyuk, Phys. Status Solidi A **155**, 451 (1996).
 - A.V. Zaslونkin, Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskii, and P.I. Savitskii, Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr. **11**, 54 (2008).
 - З.Д. Ковалюк, О.И. Кушнир, И.В. Минтянский, Неорган. Материалы **45**, 913 (2009).
 - N. Kuroda and Y. Nishina, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2969 (1981).
 - Y. Nishina and N. Kuroda, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3219 (1982).

Одержано 10.11.12

В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк,
М.М. Пырля, С.Г. Барбуца

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ InSe И GaSe, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Резюме

Исследованы структурные, оптические и электрические свойства монокристаллов InSe и GaSe, диффузионно интеркалированных молекулами этилового спирта. Рентгеноструктурным анализом подтверждено внедрение молекул этилового спирта в междуслоевое пространство исследуемых образцов. Установлены немонотонные зависимости энергетического положения основного экситонного максимума и полуширины экситонной полосы поглощения от времени выдержки монокристаллов InSe и GaSe в спирте. Получены температурные зависимости электропроводности, концентрации и подвижности свободных электронов вдоль слоев образцов InSe. Изменение электропроводности интеркалированных спиртом кристаллов InSe в зависимости от времени выдержки в спирте объясняется образованием новых уровней в запрещенной зоне и влиянием интеркалированных молекул спирта на деформационный потенциал кристалла.

V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk,
M.M. Pyrlja, S.G. Barbutsa

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF InSe AND GaSe LAYERED CRYSTALS INTERCALATED WITH ETHANOL

Резюме

Structural, optical, and electrical properties of InSe and GaSe single crystals diffusely intercalated with ethanol have been studied. The X-ray analysis confirmed that ethanol molecules become introduced into the interlayer space of samples. The dependences of the energy position of the main exciton maximum and a half-width of the excitonic absorption band on the holding time of InSe and GaSe single crystals in ethanol are found to be non-monotonous. The temperature dependences of the conductivity, concentration, and mobility of electrons along the layers in InSe are obtained. The change in the conductivity of InSe crystals intercalated with ethanol and its dependence on the holding time are explained by the formation of new levels in the energy gap and the influence of intercalated alcohol molecules on the deformation potential in a crystal.