

# INFLUENCE OF INTERCALATION AND DEINTERCALATION OF HYDROGEN ON THE EXCITONIC SPECTRA OF LAYERED InSe CRYSTALS

**Kovalyuk Z.D.\***, Pyrlyya M.M., and Boledzyuk V.B.

Institute of Materials Science Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Chernivtsi Department, Iryna Vilde St., 5, Chernivtsi, 58001 Ukraine

As it was established before [1], layered semiconductor InSe can be intercalated with hydrogen. Influence of hydrogen intercalation on properties of indium monoselenide is important from the scientific point of view as well as starting from its possible application as hydrogen accumulators with a high sorption capacitance.

Our investigations were carried out for  $\gamma$ -InSe single crystals grown by the Bridgman method as well as for their hydrogen intercalates  $H_x\text{InSe}$  ( $0 < x \leq 2.0$ ), where  $x$  is the amount of inserted ions per the formula unit of InSe. The hydrogen intercalation was performed by the electrochemical method from a 0.1 N aqueous solution of hydro-chloric acid. The studies were carried out by means of the measurements of transmission spectra in the range of the InSe excitonic absorption at  $T=77$  K. This method was also used to investigate *intercalation* – *deintercalation* processes in hydro-gen intercalates  $H_x\text{InSe}$  ( $0.02 \leq x \leq 2.0$ ).

The process of thermally stimulated deintercalation of the inserted hydrogen from the insertion compounds  $H_x\text{InSe}$  has been carried out using their thermal treatment at a temperature  $110^\circ\text{C}$  during 3 to 9 hours at simultaneous pumping out. Registering a deintercalation degree after the thermal treatment was done by means of the comparison between the “standard” (for a not thermally treated sample) concentration dependence of the energy location of the excitonic maximum at  $T=77$  K and those for thermally treated samples  $H_x\text{InSe}$  ( $0.02 \leq x \leq 2.0$ ), i.e. undergone to thermally stimulated deintercalation. Fig.1 shows the concentration dependence of the reversibility of hydrogen insertion for  $H_x\text{InSe}$  after a thermal treatment during 6 h. As it follows from this plot, the deintercalation degree gradually increases with increasing  $x$  from 63 % at  $x \approx 0.02$  to 78 % at  $x \approx 2.0$ .

We have also investigated the dependence of the spectral location of the excitonic maximum on the amount of inserted hydrogen for  $H_x\text{InSe}$

intercalates ( $0 < x \leq 2.0$ ). It is established that the concentration dependence of the spectral location of the excitonic maximum is non-monotonous (Fig.2). As one can see from this plot, the  $E_{\text{exc}}(x)$  dependence can be schematically divided by three parts: (i) the range of the increase of  $E_{\text{exc}}$  from the value 1.3275 eV for as-grown InSe to 1.3320 eV for  $H_{0.5}\text{InSe}$  intercalate, (ii) the range of the gradual decrease of  $E_{\text{exc}}$  to the value of 1.3295 eV in the range  $0.5 < x \leq 1.0$ , and (iii) the range of a comparatively constant value of  $E_{\text{exc}}$  of about 1.3295 eV at  $1.0 < x \leq 2.0$ .

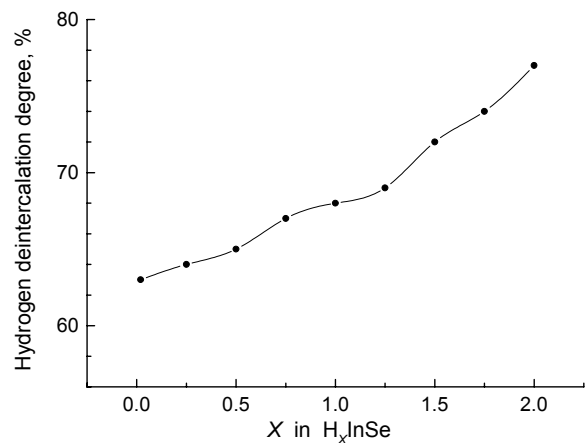


Fig.1 Concentration dependence of hydrogen insertion reversibility for  $H_x\text{InSe}$  thermally treated for 6 h.

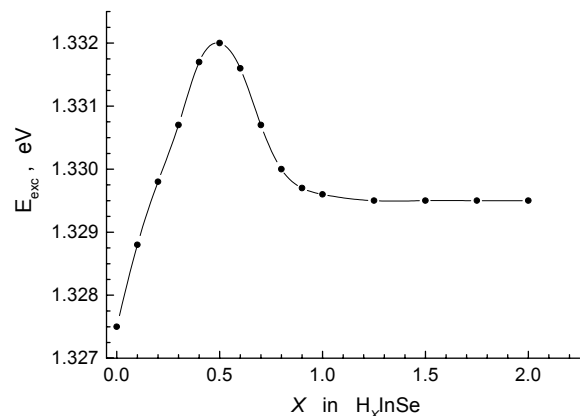


Fig. 2. Concentration dependence of the energy location of excitonic maximum  $E_{\text{exc}}$  for hydrogen intercalate  $H_x\text{InSe}$  at  $T=77$  K.

\* Fax: 38 (03722) 33207, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Starting from the above-described experimental data for  $H_x\text{InSe}$  intercalates ( $0 < x \leq 2.0$ ), the concentration  $E_{\text{exc}}(x)$  dependence can be explained as follows. The shift of the excitonic peak energy location at  $T=77$  K due to intercalation takes place due to variations of the energy gap  $E_g$  and the exciton binding energy  $E_{\text{be}}$ . In the general case a variation of  $E_g$  occurs as a result of competitive contributions of interlayer deformations, which have the opposite signs of the deformation potential [2]. The shift of the excitonic peak location to the high-energy range by 4.5 meV (Fig. 2) in the range of the hydrogen content  $0 < x \leq 0.5$  is caused by a variation of the interlayer elastic constants what leads, according to [2, 3], to the fact that in  $H_{x \leq 0.5}\text{InSe}$  intercalates the increase of the energy gap  $E_g$  prevails a variation of the exciton binding energy  $E_{\text{be}}$ . The opposite behaviour of the  $E_{\text{exc}}(x)$  dependence takes place due to the next circumstances: (i) a variation of the interlayer elastic constants what, according to [2, 3], leads to a decrease of  $E_g$  in the intercalated crystals, (ii) a variation of the exciton binding energy  $E_{\text{be}}$  preferably due to the effective mass, (iii) the band-to-band transitions with a participation of the density-of-states tail, and (iv) fluctuations of the energy gap edges under influence of a random field of the inserted impurity. The constant value  $E_{\text{exc}}=1.3295$  eV observed in the hydrogen concentration range  $1.0 < x \leq 2.0$  means that the competitive contributions from the first and second ranges are approximately the same

In order to explain the concentration dependences of the hydrogen insertion reversibility  $N(x)$  for  $H_x\text{InSe}$  (Fig. 1) it is necessary to take into

account that the intercalant in the crystal-matrix exists in bound and quasi-bound states. We suppose that the abrupt increase of  $N$ , especially in the range  $x > 1.25$ , takes place due to the fact that the quasi-bounded intercalant, existing in the Van der Waals gaps, consists of “quasi-liquid” and “viscous” hydrogen films [3].

Therefore, the investigations of the hydrogen intercalates based on layered InSe semiconductor indicate on the appearance of the new effects caused by hydrogen insertion and are important for possible applications

## References

1. Kozmik I.D., Kovalyuk Z.D., Grigorochak I.I., Bachmatyuk B.P. Preparation and properties of indium and gallium selenides intercalated with hydrogen. *Inorg. Mater.* 1987; 23(5); 754-757.
2. Belenkii G.L., Calaev E.Yu. Suleimanov R.A. Deformation phenomena in layered crystals. *Usp. Fiz. Nauk*, 1988; 155(1); 89-127.
3. Kovalyuk Z.D., Pyrlyya M.N., Seredyuk A.I., Vitkovskaya V.I. Investigation of interaction effect influence on excitonic spectra and structure of layered single crystals. *Izv. Vuzov. Fizika*. 1992; 10; 51-56.
4. Prokipchuk T.P., Seredyuk A.I. Investigation of intercalation – deintercalation processes in hydrogen intercalates of gallium selenide by NMR method. In: *Materials Science of narrow-gap and layered semiconductors*. Nauk. Dumka, Kiev, 1989. p.71-75.

# ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ И ДЕИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТОГО КРИСТАЛЛА InSe

**Ковалюк З.Д.\*, Пырля М.Н., Боледзюк В.Б.**

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Черновицкое отделение, ул.Ирины Вильде 5, Черновцы, 58001 Украина

Как было установлено ранее [1], слоистый полупроводник InSe может быть интеркалирован водородом. Влияние интеркалирования водородом на свойства моноселенида индия имеет как научный интерес, так и практическое значение (аккумуляторы водорода с высокой сорбционной емкостью).

Проведены исследования монокристаллов  $\gamma$ -InSe, выращенных методом Бриджмена, и их водородных интеркалатов  $H_x$ InSe ( $0 < x \leq 2,0$ ), где  $x$ -количество внедренных ионов на одну формульную единицу матрицы. Интеркалирование проведено электрохимическим методом с 0,1-нормального раствора соляной кислоты. Исследования были осуществлены путем измерения спектров пропускания в области экситонного поглощения InSe при температуре 77 К. Этот же метод был использован для изучения процессов интеркаляции - деинтеркаляции в водородных интеркалатах  $H_x$ InSe ( $0,02 \leq x \leq 2,0$ ).

Процесс термостимулированного деинтеркалирования водорода из соединения внедрения  $H_x$ InSe изучался с помощью метода термической обработки при температуре 110°C и одновременной откачке в течении 3-9 часов. Регистрация степени деинтеркалирования после термической обработки проводилась путем сравнения "эталонной" (для термически необработанного образца) концентрационной зависимости энергетического положения экситонного максимума  $E_{экс}(x)$  при 77 К со спектрами термообработанных образцов, т. е. подвергнутых термостимулированному деинтеркалированию, образцов  $H_x$ InSe ( $0,02 \leq x \leq 2,0$ ). На рис.1 представлена концентрационная зависимость обратимости внедрения водорода  $N(x)$  для  $H_x$ InSe (продолжительность термической обработки 6 часов). Как следует из данного рисунка, происходит постепенное возрастание степени деинтеркалирования водорода от 63% ( $x \approx 0,02$ ) до 78% ( $x \approx 2,0$ ).

Исследована зависимость спектрального положения экситонного максимума в водородном интеркалате  $H_x$ InSe от концентрации внедренной примеси ( $0 < x \leq 2,0$ ). Установлена немонокотонная концентрационная зависимость

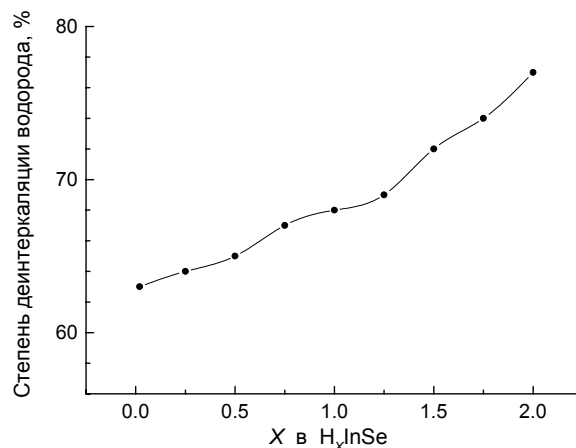


Рис. 1. Концентрационная зависимость обратимости внедрения водорода для соединения  $H_x$ InSe (продолжительность термообработки 6 ч).

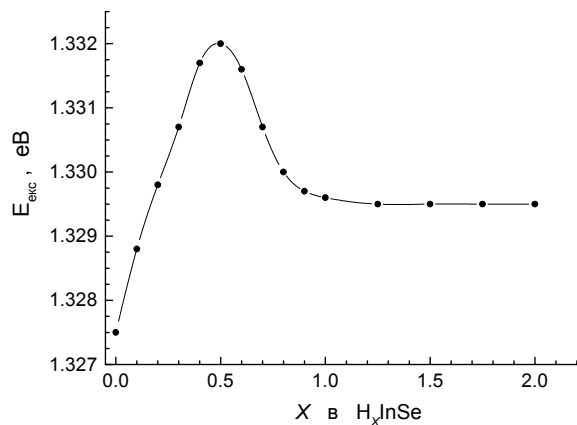


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергетического положения экситонного максимума  $E_{экс}$  водородного интеркалата  $H_x$ InSe при  $T=77$  К.

энергетического положения экситонного максимума  $E_{экс}(x)$  (рис.2). Как можно видеть из этого графика, зависимость  $E_{экс}(x)$  можно разделить условно на три участка: 1)

\* Fax: 38 (03722) 33207, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

возрастание  $E_{\text{экс}}$  от значения 1,3275 эВ для “чистого” InSe до 1,3320 для  $\text{H}_{0,5}\text{InSe}$ ; 2) постепенное уменьшение  $E_{\text{экс}}$  до значения 1,3295 эВ в интервале  $0,5 < x \leq 1,0$ ; 3) выход  $E_{\text{экс}}$  на постоянное значение 1,3295 при  $1,0 < x \leq 2,0$ .

Исходя из описанных выше экспериментальных данных для  $\text{H}_x\text{InSe}$  ( $0 < x \leq 2,0$ ) концентрационную зависимость  $E_{\text{экс}}(x)$  можно объяснить следующим образом. Смещение энергетического положения экситонного пика при  $T=77$  К можно связать с изменениями ширины запрещенной зоны  $E_g$  и энергии связи экситона  $E_{\text{св}}$  при интеркаливании. В общем случае изменение  $E_g$  происходит как следствие конкурентного вклада межслоевых деформаций и деформаций в пределах слоя, которые имеют разные знаки деформационного потенциала [2]. Смещение максимума экситонного пика в область больших энергий на 4,5 мэВ (рис.2) в интервале содержания водорода  $0 < x \leq 0,5$  обусловлено изменением упругих постоянных между слоями, что приводит согласно [2, 3] к преобладающему увеличению ширины запрещенной зоны  $E_g$  интеркалата  $\text{H}_{x \leq 0,5}\text{InSe}$  над изменением энергии связи экситона  $E_{\text{св}}$ . К обратному ходу зависимости  $E_{\text{экс}}(x)$  при критическом содержании водорода  $x > 0,5$  приводят целый ряд факторов: а) изменение межслоевых упругих постоянных, что, согласно [2, 3], приводит к уменьшению  $E_g$  интеркалированного кристалла; б) изменение энергии связи экситона при интеркаливании, в основном, за счет эффективной массы; в) зона-зонные переходы при участии “хвоста” плотности состояний; г) флуктуации краев запрещенной зоны под действием “случайного” поля внедренной примеси. Выход  $E_{\text{экс}}$  на постоянное значение  $x=1,3295$  эВ, наблюдаемый в диапазоне концентрации водорода  $1,0 < x \leq 2,0$ , означает,

что конкурирующие вклады от первой и второй областей являются почти одинаковыми.

Для объяснения концентрационной зависимости обратности внедрения водорода  $N(x)$  для  $\text{H}_x\text{InSe}$  (рис.1) следует учитывать наличие связанного и квазисвязанного состояний интеркалянта в кристаллической матрице. Предполагается, что резкое возрастание  $N$ , в особенности, после  $x > 1,25$  происходит вследствие существования в Ван-дер-ваальсовых щелях, в пределах квазисвязанного состояния интеркалянта, “квазижидкой” и “вязкой” пленок водорода [4].

Таким образом, исследование водородных интеркалатов на основе слоистого полупроводника InSe приводит к появлению новых эффектов и важным практическим применениям.

### Литература

1. Козьмик И.Д., Ковалюк З.Д., Григорчак И.И., Бахматюк Б.П. Получение и свойства интеркалированных водородом селенидов индия и галлия. Неорг. Материалы. 1987; 23(5); 754-757.
2. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах. Усп. Физ. наук, 1988; 155(1); 89-127.
3. Ковалюк З.Д., Пырля М.Н., Середюк А.И., Витковская В.И. Исследование влияния процесса интеркалирования на экситонные спектры и структуру слоистых монокристаллов. Изв. вузов. Физика. 1992; 10; 51-56.
4. Прокипчук Т.П., Середюк А.И. Исследование процессов интеркалирования – деинтеркалирования в водородных интеркалатах селенида галлия методом ЯМР. В сб.: Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников. Наук. думка, Киев, 1989. с.71-75.