

OPTICAL INVESTIGATION OF HYDROGEN INTERCALATION-DEINTERCALATION PROCESSES IN LAYERED SEMICONDUCTOR γ -InSe CRYSTALS

Zhirko Yu.I.^{*}, **Kovalyuk Z.D.**⁽¹⁾, **Pyrlja M.M.**⁽¹⁾, **Boledzyuk V.B.**⁽¹⁾

Institute of Physics NAS of Ukraine, prospekt Nauky, 46, Kiev 39, 03650

⁽¹⁾Chernivtsy Branch of Frantsevych Institute for Problems of Material Science NAS of Ukraine, Iriny Vilde str., 5, Chernivtsy 1, 58001

INTRODUCTION

Layered semiconductor III-VI compound InSe have been investigated with large interest not only because of technical applications as photoelectronic devices but also as a good candidates for hydrogen energy [1,2].

Hydrogen concentration in them may achieve $x = 3 - 5$, where x the amount of hydrogen atoms per unit formulae of a crystal matrix.

RESULTS AND DISCUSSION

A bulk n-type InSe monocrystals of γ -modification (space group C_{3v}^5) were grown by the Bridgeman method. Elementary cell of γ -InSe consist of a three molecules In_2Se_2 which belong to three crystal layers.

Intercalation of hydrogen (introduction of impurity into van-der-Vaals gap of layered crystal) in γ -InSe monocrystal samples (thickness $d=10-20\mu m$) were conducted by traditional electrochemical method from a 0.1-normal solution of hydrochloric acid in galvanostatic regime with the help of "drag in" electric field. Selection of optimal density of electrical current allow to achieve homogeneously intercalated by hydrogen samples of H_xInSe in a wide hydrogen concentration $0 < x \leq 2$.

Exciton absorption spectra of γ -InSe and H_xInSe were studied at $T=80K$. As far as a weak interaction of 3D Wannier exciton with homopolar A_1 -phonons take place for InSe crystals calculations of the exciton absorption spectra taking into account broadening effects were carried out using [see 3] standard procedure of convolution of the theoretical value of the absorption coefficient $\alpha(\hbar\omega)$ of Elliott's model with the Lorentzian function $f(\hbar\omega) = \Gamma / [\pi(E^2 + \Gamma^2)]$ of Toyosawa's model, where Γ is the half-width at half-maximum of the exciton absorption band

which was associated with the exciton life-time $\hbar/2\Gamma$.

Analogously as for H_xGaSe crystals [1] it was stand that in H_xInSe the non monotone dependence of E_1 (the energy position of $n=1$ exciton absorption band maximum) with hydrogen concentration x were observed. Thus for $0 < x \leq 0.5$ value E_1 at $T=80K$ increased with x from $E_1=1.3275$ eV to $E_1=1.3320$ eV; for $0.5 < x \leq 1$ E_1 decreased up to $E_1=1.3295$ eV; further increasing of hydrogen concentration did not change energy position of E_1 .

Simultaneously with increasing of hydrogen concentration the half-width Γ_1 of $n=1$ exciton absorption band increased proportionally to $\Gamma_1(x) \sim \text{th}(x)$ dependence and at $x > 1$ $\Gamma_1 \equiv \text{const}$.

Deintercalation of hydrogen from H_xInSe crystals were carried out 3 - 9 hours at $T = 385K$ and at a pump out regime. Comparing $E_1(x)$ dependencies in intercalated samples with their values E_1 after deintercalation it was found, that with increasing of hydrogen concentration extent of H_xInSe deintercalation linearly increased from 60% at $x \rightarrow 0$ to 80% at $x \rightarrow 2$.

REFERENCES

1. Kovalyuk Z.D., Pyrlja M.M., Boledzyuk V.B. Influence of Hydrogen on optical properties of GaSe. J. of Phys. Studies. 2002; 6(2): 185-187 (in Ukrainian).
2. Kovalyuk Z.D., Prokipchuk T.P., Seredyuk A.I., Tovstyuk K.D., Investigation of impurity state in hydrogen intercalates of gallium selenide by NMR method. Fiz Tverd Tela. 1987; 29(7): 2191-2193 (in Russian).
3. Zhirko Yu.I. Investigation of the light absorption mechanisms near exciton resonance in layered crystals. N=1 state exciton absorption in InSe. Phys. stat. sol. (b). 1999; 213(1):93-106.

* * E-mail: zhirko@nas.gov.ua

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ-ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ВОДОРОДА В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ γ -InSe

Ю.И. Жирко*, Ковалюк З.Д.⁽¹⁾, Пырля М.М.⁽¹⁾, Боledзюк В.Б.⁽¹⁾

Институт физики НАН Украины, проспект Науки, 46, Киев 39, 03650

⁽¹⁾Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, ул. И. Вильдэ, 5, Черновцы 1, 58001

Введение

Слоистые полупроводниковые III-VI соединения InSe вызывают интерес исследователей не только вследствие их применения в качестве фотоэлектронных устройств, но и как перспективные кандидаты для водородной энергетики [1,2].

Концентрация водорода в них может достигать значений $x = 3 - 5$, где x – количество введенных атомов, приходящихся на одну формульную единицу матрицы кристалла.

Результаты и обсуждение

Объемные n-типа монокристаллы InSe γ -модификации (пространственная группа C_{3v}^5) были выращены методом Бриджмена. Элементарная ячейка γ -InSe состоит из трех молекул In_2Se_2 принадлежащих трем кристаллическим слоям.

Интеркаляцию водородом (введение примеси в Ван-дер-Ваальсовую щель кристалла) монокристаллических образцов γ -InSe (толщиной 10-20 мкм) проведено традиционным электрохимическим методом из 0,1-нормального раствора соляной кислоты “тянушим” электрическим полем в гальваностатическом режиме. Подбор оптимальной плотности тока позволил получать однородные по составу интеркалированные водородом образцы H_x InSe в диапазоне концентраций $0 < x \leq 2$.

Спектры экситонного поглощения монокристаллов γ -InSe и H_x InSe были изучены при $T = 80K$. Поскольку для кристаллов InSe имеет место слабое взаимодействие 3D экситонов Ванье с гомополярными оптическими A_1' -фононами расчеты спектров экситонного поглощения с учетом эффектов уширения проводились с использованием стандартной процедуры свертки [см.3] теоретического значения коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ в модели Еллиотта с функцией Лоренца $f(\hbar\omega) = \Gamma / [\pi(E^2 + \Gamma^2)]$ в

модели Тойозавы, где Γ – полуширина на полувысоте экситонной полосы поглощения ассоциируемая со временем жизни $\hbar/2\Gamma$.

Аналогично, как и для кристаллов H_x GaSe [1] установлено, что в H_x InSe наблюдается немонотонное поведение E_1 энергии максимума $n=1$ экситонной полосы поглощения от концентрации водорода. Так, в диапазоне $0 < x \leq 0,5$ энергетическое положение максимума возрастает при $T = 80K$ от $E_1 = 1,3275$ эВ до $E_1 = 1,3320$ эВ; при $0,5 < x \leq 1$ наблюдается уменьшение до $E_1 = 1,3295$ эВ; дальнейшее увеличение концентрации водорода не изменяет энергетического положения E_1 .

Одновременно с ростом концентрации водорода полуширина Γ_1 $n=1$ экситонной полосы поглощения возрастает пропорционально зависимости $\Gamma_1(x) \sim \text{th}(x)$ и при $x > 1$ $\Gamma_1 \equiv \text{const}$.

Деинтеркаляция (вытеснение) водорода из кристаллов H_x InSe осуществлялось в течение 3 - 9 часов при $T = 110^\circ C$ и постоянной откачке. Сравнением зависимостей $E_1(x)$ в интеркалированных образцах со значениями E_1 , полученными после деинтеркаляции, установлено, что с возрастанием концентрации водорода степень деинтеркаляции образцов H_x InSe линейно возрастает от 60% при $x \rightarrow 0$ до 80% при $x \rightarrow 2$.

Литература

1. Ковалюк З.Д., Пырля М.М., Боledзюк В.Б. Вплив водню на оптичні властивості GaSe. Журнал фізичних досліджень. 2002; 6(2): 185-187.
2. Ковалюк З.Д., Прокипчук Т.П., Середюк А.И., Товстюк К.Д. Исследование состояния примеси в водородных интеркалатах селенида галлия методом ЯМР. ФТТ. 1987; 29(7): 2191-2193.
3. Zhirko Yu.I. Investigation of the light absorption mechanisms near exciton resonance in layered crystals. N=1 state exciton absorption in InSe. Phys. stat. sol. (b). 1999; 213(1):93-106.

* E-mail: zhirko@nas.gov.ua