

УДК [546.221.1:546:77](542.06+539.26)

ВПЛИВ НАВОДНЮВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ МОНОСЕЛЕНІДІВ ГАЛІЮ ТА ІНДІЮ

О. О. БАЛИЦЬКИЙ

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Вставновлено, що водень посилює анізотропію властивостей (в т.ч. механічних) шаруватих кристалів моноселенідів галію та індію. Інтеркальований у міжшаровий простір цих сполук він знаходиться в молекулярному стані, займаючи трансляційно-упорядковані місця. Перевищення певної концентрації супроводжується входженням у матричні шари кристалів йонів водню.

Ключові слова: міцність, шаруватий кристал, воднева інтеркаляція, густина, мікротвердість.

Шаруваті кристали [1–5], в першу чергу WS_2 , MoS_2 [3], перспективні як твердотільні елементи в системах накопичення водню. Відомо, що його концентрація може досягати значень, близьких до $x = 5$ (x – кількість введених атомів водню на одну формульну одиницю кристала).

Процеси “інтеркаляції-деінтеркаляції” (“введення-виведення” домішок в (з) міжшаровий (міжшарового) простір (простору) шаруватого кристала) водню в інтеркаляційних нанофазах на основі шаруватих наноструктур WS_2 , MoS_2 термодинамічно зворотні, але неупорядковані шаруваті інтеркальовані наноструктури H_xWS_2 , H_xMoS_2 [2] суттєво впливають на характеристики деінтеркаляції водню.

Кристали $InSe$ і $GaSe$ теж мають шарувату будову і викликають практичний інтерес у системах перетворення енергії, оскільки отримані на їх основі гетероструктури фоточутливі та застосовуються в сонячних елементах [1, 2]. Водночас завдяки різкій анізотропії хімічних зв'язків (сильна іонно-ковалентна всередині шару і слабка Ван-дер-Ваальсова між ними) вдається ефективно інтеркалювати воднем – вводити молекули в міжшаровий простір (у т. зв. “Ван-дер-Ваальсову щілину”, яка в моноселенідах галію та індію займає від 40 до 45% всього об'єму кристала) [2].

Нижче проаналізовано літературні джерела про вплив водню на властивості моноселенідів галію та індію ($InSe$ і $GaSe$), експериментально підтверджено процеси інтеркаляції-деінтеркаляції водню в ці шаруваті кристали та їх дію на механічні характеристики вказаних матеріалів.

Методика експерименту. Об'ємні монокристали $GaSe$ (ϵ -модифікації, просторова група D_{3h}^1) і $InSe$ (α -модифікації, C_{3v}^5) вирощені методом Бріджмена. Для подальших досліджень приготували призматичні зразки з поперечним перетином $16...160 \text{ mm}^2$ і довжиною $7...70 \text{ mm}$ [4]. Мікроструктуру досліджували стандартним металографічним методом на мікроскопі “Neophot”. Густина сплавів визначали гідростатичним зважуванням за методикою Мора, використовуючи аналітичну вагу. Мікротвердість вимірювали на приладах ПМТ-3 та Gnehm 100 Digital. П'ятикратні зразки випробовували на міцність на установках Alfred J. Amsler & Co.

Зразки $InSe$ і $GaSe$ інтеркалювали воднем електrolітично з 26%-го розчину $H_2SO_4 + 0,25 \text{ g l}^{-1} As_2O_3$ з підбором оптимальних густин струму $0,5...3 \text{ A/m}^2$, або

Контактна особа: О. О. БАЛИЦЬКИЙ, e-mail: balitskii@electronics.wups.lviv.ua

у газоподібному водні при 873 К (для GaSe) і 773 К (для InSe) та тиску 10 МПа, внаслідок чого отримали однорідні за складом зразки інтеркалянтів $H_x\text{InSe}$ та $H_x\text{GaSe}$. Концентрацію водню визначали приладом Leco TCH 600.

Результати та їх обговорення. Відомо, що деформація суттєво змінює енергетичний спектр та фізичні властивості шаруватих кристалів [4]. Границя міцності селенідів галію та індію у вихідному стані та наводнених (табл. 1) має значну анізотропію. Абсолютні значення границі міцності зразків, зорієнтованих перпендикулярно до осі c (у напрямку Ван-дер-Ваальсових зв'язків), менші, ніж скеерованих паралельно до шарів кристала, а уведений водень (у кількості від 108 до 120 wppm) посилює цю відмінність до 30%.

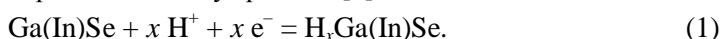
Таблиця 1. Механічні властивості селенідів галію та індію у вихідному стані (чисельник) та наводнених (знаменник)

Сполука	σ_B^*	σ_B	H_{11}	C_H , wppm
	МПа			
$\epsilon\text{-GaSe}$	25,7 / 19,5	5,7 / 3,9	157 / 165	108
$\alpha\text{-InSe}$	60,9 / 50,6	19,8 / 13,8	372 / 390	120

* Значення для зразків, розтягнутих паралельно до шарів кристала.

У свіжоприготовлених сплавах кількість кисню становить 30 wppm, а після кількох місяців зберігання на повітрі збільшується на порядок з утворенням до 1 at.% Ga_2O_3 [5]. У такій кількості кисень негативно впливає на їх воденьсорбційні властивості. Тому перед насиченням воднем, щоб усунути залишковий кисень зразки відпалювали при 573 К впродовж 48 h. За вмісту у кристалах 0,2 at.% кисню температура плавлення сполуки GaSe помітно знижується і за нею можна наближено оцінювати забруднення кристала домішковим киснем.

Поглинання водню шаруватими кристалами інтенсивніше, ніж кисню. Це проявляється в аномальному зміщенні екситонної смуги поглинання в шаруватих кристалах InSe і GaSe з підвищенням ступеня інтеркалювання воднем. У міжшаровому просторі кристала водень знаходиться в молекулярному стані (H_2), займаючи трансляційно-упорядковані місця (пори). Зі збільшенням його концентрації ($x > 2$) молекули H_2 дисоціюють та входять у матричні шари кристала у вигляді йонів [6]. Насичення протонами описує реакція [7]



Зі зміною концентрації водню (в межах від $x = 0 \dots 2,5$) нелінійно зростає параметр c , що описує залежність $c(x) \sim \text{th}(x)$. Для сполуки GaSe значення c зростає від 1,589 (коли $x = 0$) до 1,594 nm (коли $x = 2,5$), з подальшим збільшенням концентрації цей параметр збільшується лише до 1,596 nm. Так формується “нанопояс”, обмежений лінійними розмірами кристаліту, здатний оборотно адсорбувати та виділяти водень. Абсолютне значення зміни параметра c при цьому таке ж, як і з підвищенням температури від кімнатної до 373 К [8]. Під час інтеркалювання воднем зростає і параметр кристалічної ґратки a (від 0,375 до 0,377 nm), що свідчить про часткове входження водню (за механізмом “втілення”) в матричні шари кристала. Якщо безпосередньо під час насичення з газової фази кристал поглинає до 400 wppm (основна кількість якого розміщується у “Ван-дер-Ваальсовій щілині”, формуючи водневовмісний “нанопояс” товщиною у кілька nm), то після зберігання впродовж шести місяців за кімнатної температури кількість залишкового водню залишається на рівні 0,012 mass.% (і він, в основному, залишає позиції домішки “втілення” безпосередньо в матричному шарі і з кристала виділяється дифузійно рухливий водень). Електролітичним наводнюванням концентрацію вод-

ню безпосередньо після насичення можна довести до 600 wrpm, проте він зосереджується у “Ван-дер-Ваальсовій щілині” біля поверхні зразків, у той час як під час насичення з газової фази розподіляється рівномірніше по всьому об’єму кристалів.

Для сполуки InSe унаслідок інтеркалювання воднем параметр кристалічної ґратки c зростає від 2,497 (коли $x = 0$) до 2,504 nm (коли $x = 1,5$), з подальшим збільшенням концентрації він збільшується лише до 2,506 nm. Абсолютне значення зміни параметра c аналогічне, як і з підвищенням температури від кімнатної до 353 K [8]. Під час інтеркалювання воднем зростає параметр кристалічної ґратки a (від 0,3998 до 0,407 nm), що свідчить про часткове входження йонізованого водню (за механізмом “втління”) у шаровий простір кристала. Збільшення параметрів ґратки моноселенідів галію та індію зі зростанням концентрації водню супроводжується послабленням сил міжатомних зв’язків та появою в кристалічній ґратці мікронапружень. Густина досліджуваних кристалів при цьому суттєво не змінюється ($\rho = 5,04 \text{ g/cm}^3$ (H_2GaSe) і $5,61 \text{ g/cm}^3$ (H_2InSe)).

Стверджують [9], що в сполуці H_xGaSe існує два стани водню: “квазірідкий”, за якого він локалізується у “Ван-дер-Ваальсовій щілині” та “зв’язаний”, коли йонізований водень проникає в структуру шаруватих пакетів, а під час електрохімічного втління в матричні шари відбуваються фазові переходи з досягненням певних значень x . На початковій стадії молекули водню утворюють “квазірідку” плівку у вигляді нанопояса у “Ван-дер-Ваальсовій щілині”, а спектральна монолінія протонного магнетного резонансу (ПМР) має малу ширину. Збільшення x до 5,16 супроводжується локалізацією водню (інтеркалянта) в потенціальних ямах, які розміщені в центрах трикутників площин селену по обидва боки “Ван-дер-Ваальсової щілини” (“квазірідка” плівка стає “в’язкішою”), що призводить до розширення спектра ПМР, який унаслідок дрібних розщеплень має складну структуру [9]. Деформаційні напруження, пов’язані із введенням значної кількості інтеркальованого водню спричиняють інтенсивніше зростання пружних сталей [8], які характеризують зв’язок між атомами водню в міжшаровому просторі, порівняно з відповідними значеннями безпосередньо в матричному шарі [10]. Цей факт підтверджено зміщенням екситонного максимуму в ділянку більших енергій на 7 meV в інтервалі концентрації водню 0... 0,4 та збільшенням ширини забороненої зони (E_g) і енергії зв’язку екситона (E_{ex}). Параметр E_g змінюється внаслідок конкурентного внеску міжшарових деформацій та деформацій у межах шару, що мають різні знаки деформаційного потенціалу [10]. Дослідження методом ядерного магнетного резонансу (ЯМР) [9] в комплексі з рентгеноструктурними свідчать про те, що за малих значень $x \leq 1$ основний внесок в ЯМР спектр дає смуга, пов’язана з молекулярним воднем, який знаходиться в міжшаровому просторі. Багаторазові цикли інтеркалювання-деінтеркалювання не знижують основних характеристик, а деінтеркаляція в них для значень $x \rightarrow 4$ може досягати 90% від кількості поглиненого водню. Таким чином, водень входить одночасно як в шаровий, так і в міжшаровий простори кристала. Якщо $x < 2$, він, в основному, розташований у міжшаровому просторі, що супроводжується зростанням міжшарової відстані (та параметра кристалічної ґратки c). З подальшим збільшенням концентрації x (аж до 5) він частково входить у шаровий простір, де діють сильні іонно-ковалентні зв’язки, що призводить до збільшення параметра кристалічної ґратки a . Зауважимо, що електрохімічним інтеркалюванням у кристали InSe і GaSe можна ввести йони s -елементів, а p - та d -елементи осаджуються на поверхні. Під час інтеркалювання з водних розчинів важливе значення потенціалу (ϕ) відновлення йонів водню. Для нейтральних розчинів (pH7) $\phi = -0,41 \text{ V}$ і якщо катіоном розчину солі буде метал, стандартний електродний потенціал якого значно позитивніший за $-0,41 \text{ V}$, то на катоді виділиться метал (наприклад, Ag, Cu, Tl, Co). Негативнішими стандартними електродними потен-

ціалами володіють *s*-елементи (наприклад, K, Ba, Ca, Na) і їх позитивні йони, накопичуючись у прикатодному просторі під дією зовнішнього електричного поля, матимуть можливість втілюватись у міжшаровий простір кристалів моноселенідів галію та індію [11, 12].

Відомо, що використання водню як відновлюваного джерела енергії залежить від ефективних способів контролю, зберігання і транспортування газоподібного водню [13–17]. Проте ні один із застосовуваних сьогодні методів зберігання водню (під високим тиском, в рідкому стані, в абсорбованому при понижених температурах) не відповідає вимогам промисловості. Як перспективні матеріали, що акумулюють водень, розглядають шаруваті наноструктури та системи [13–15]. Їх ефективність залежить від оборотних процесів “інтеркаляції-деінтеркаляції”, тобто сорбційно-десорбційних властивостей “Ван-дер-Ваальсової щілини”. Відзначимо для порівняння, що сорбційна здатність застосовуваних вуглецевих нанотрубок або нанопоясів обумовлена ступенем заповнення (η_H) одношарової нанотрубки або нанопояса молекулярним воднем [17]:

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_C} \approx \frac{0,07}{0,07 + 30,4/D}, \quad (2)$$

де $\rho_H = 0,07 \text{ g/cm}^3$ – густина водню. За діаметра $D = 1,5 \text{ nm}$ максимальний ступінь заповнення воднем $\eta_H \approx 3,3 \text{ mass.}\%$. Ступеня заповнення $\eta_H = 6,5 \text{ mass.}\%$, досягають, застосовуючи нанотрубки або нанопояси розмірами більше 3 nm у молекулярних контейнерах для зберігання водню. Пучок, складений із одношарових нанотрубок або нанопоясів, можна розглядати як окрему різновидність наноструктури, що містить водень. Масова густина пучка (табл. 2), складеного з подібних наноструктур, залежить від максимальної поверхневої густини водню ($2,56 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2$) у ньому та щільності укладення наноутворень. Заповнення простору між ними дає відчутний результат.

Під час створення молекулярних контейнерів, використовуючи пучки одностінних наноструктур перетином $1,2 \dots 1,5 \text{ nm}$ з відстанню між поверхнями наноструктур $\approx 1 \text{ nm}$, можна досягнути вмісту водню до $11 \dots 12 \text{ mass.}\%$. Саме “квазірідкий” водень, який локалізується у “Ван-дер-Ваальсовій щілині”, здатний вступити в реакцію з нестехіометричним селеном (що вивільняється під час фазових переходів), утворюючи сполуку H_2Se , яка в твердому стані має кубічну гранецентровану гратку з параметром $a = 0,6024 \text{ nm}$ (H_2Se має $T_{\text{liquid}} = 207 \text{ K}$, $T_{\text{vapor}} = 235 \text{ K}$ ($\rho = 2,12 \text{ g/cm}^3$ (рідини) і $2,46$ (твердого тіла), теплота утворення ($-\Delta H_{298}$) – $18,05 \dots 20,50 \text{ kJ/mol}$ $18,44 \dots 18,65$)) [18], що додатково підвищить ступінь заповнення молекулярних контейнерів водневовмісним середовищем за низьких температур.

Таблиця 2. Масова ємність водню в пучку нанотрубок різного діаметра [17]

Діаметр, nm	0,5	1	1,5	2	2,5	3
η_H , %	3,4	4,4	5,4	6,5	7,6	8,6

ВИСНОВКИ

Абсолютні значення границі міцності кристалів GaSe і InSe, зорієнтованих перпендикулярно до осі *c* (у напрямку Ван-дер-Ваальсових зв’язків), менші, ніж скерованих паралельно до шарів кристала, а уведений водень (у кількості від 108 до 120 wrpm) посилює цю відмінність до 30%. Водень входить у міжшаровий простір і в матричні шари кристалів моноселенідів галію та індію. Якщо $x < 2$, він, в основному, розташований у міжшаровому просторі, що супроводжується зростанням міжшарової відстані (та параметра кристалічної ґратки *c*). З подальшим збільшенням концентрації *x* (аж до 5) він частково входить у матричні шари, де діють сильні іонно-ковалентні зв’язки, через що збільшується параметр кристалічної ґратки *a*.

РЕЗЮМЕ. Водород усиливает анизотропию свойств (в т.ч. механических) слоистых кристаллов моноселенидов галлия та индия. Интеркалированный в межслоевое пространство этих соединений он пребывает в молекулярном состоянии, занимая трансляционно-упорядоченные места. Превышение определенной концентрации водорода сопровождается вхождением в матричные слои кристаллов ионов водорода.

SUMMARY. Hydrogen enhances the anisotropy of the properties (including mechanical ones) of gallium and indium monoselenide layered crystals. Due to intensive intercalation between layers of crystals a hydrogen is in a molecular state, occupying the translation-ordered position. An increase of a definite concentration of hydrogen is accompanied by hydrogen ions penetration into the matrix layers of crystals.

1. *Балицький О. О., Гриценко С. А.* Електрохімічні властивості шаруватих сполук GaSe // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – 7, Вып. 1. – С. 177–184.
2. *Процеси деінтеркаляції водорода в інтеркаляційних наносистемах на основі слоистих дисульфидів вольфрама та молибдена* /Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Н. В. Шевчук и др. // Там же. – 2009. – 7, Вып. 1. – С. 279–288.
3. *Properties of Hydrogenated GaSe Crystals* / V. M. Kaminskii, Z. D. Kovalyuk, M. N. Pyrlyia et al. // *Inorganic Materials*. – 2005. – 41, № 8. – P. 793–795.
4. *Balyts'kyi O. O.* Degradation and fracture of crystals of gallium and indium selenides // *Mat. Sci.* – 2003. – 39, № 4. – P. 561–565.
5. *Балицький О.* Фазові перетворення при термічному окисленні сплавів Ga_xSe_{1-x} ($0,47 \leq x \leq 0,53$) // Вісник Львівськ. ун-ту. – 1999. – Вип. 32. – С. 22–27.
6. *Optical Investigation of hydrogen intercalation-deintercalation processes in layered semiconductor γ -InSe crystals* / Yu. I. Zhirko, Z. D. Kovalyuk, M. M. Pyrlja, and V. B. Boleddyuk // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry)*. – 2004. – 172. – P. 519–530.
7. *Получение и свойства интеркалированных водородом моноселенидов индия та галлия* / И. Д. Козьмик, З. Д. Ковалюк, И. И. Григорчак, Б. П. Бахматюк // Неорг. мат. – 1987. – 23, Вып. 5. – С. 754–757.
8. *Balyts'kyi O. O.* Elastic characteristics of laminated gallium and indium chalcogenides // *Mat. Sci.* – 2004. – 40, № 5. – P. 706–709.
9. *Исследование состояния примеси в водородных интеркалатах селенида галлия методом ЯМР* / З. Д. Ковалюк, Т. П. Прокипчук, А. И. Середюк, К. Д. Товстюк // Физика твердого тела. – 1987. – 29, Вып. 7. – С. 2191–2193.
10. *Ковалюк З. Д., Пирля М. М., Бoledзюк В. Б.* Вплив водню на оптичні властивості GaSe // Журнал фізичних досліджень. – 2002. – 6, № 2. – С. 185–187.
11. *Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П.* Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ // Неорг. мат. – 1981. – 17, Вып. 3. – С. 412–415.
12. *Дмитриев А. И., Лашкарев Г. В., Ковалюк З. Д.* Формирование наноразмерных массивов квантовых точек с заданной топографией и регулируемой плотностью на поверхности монокристаллов InSe и GaSe // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – 4, Вып. 2. – С. 407–412.
13. *Бокріс Д., Везіроглу Неджат Т., Сміт Д.* Сонячно-воднева енергетика. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича, 2006. – 154 с.
14. *Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$* / R. Jong-Soo, L. K. Hyoung, L. S. Mock et al. // *Nature*. – 2009. – 459. – P. 965–968.
15. *Ubbelohde A. R.* Anisotropy of synthetic metals // *Ibid.* – 1971. – 232. – P. 43–44.
16. *Chen X.-B. and D.F. Kelley* Photophysics of GaSe/InSe nanoparticle heterojunctions // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – 110. – P. 25259–25265.
17. *Колешко В. М., Таратын И. А., Сергейченко А. В.* Микросенсоры контроля водорода для водородного транспорта // Теор. и прикл. механика. – 2006. – № 20. – С. 196–197.
18. *Vegard L. and Sinding-Oseroerd L.* Der isotopeneffekt beim austausch von wasserstoff durch deuterium in festem schwefel- und selen-wasserstoff // *Avhandlinger utgitt av det norske videnskaps-akademi i Oslo*. – Klasse: Mat.-Naturvidensk, 1942. – № 7. – 19 s.

Одержано 30.04.2010