

ПРИМЕНЕНИЕ СЛОИСТЫХ InSe И GaSe КРИСТАЛЛОВ И ПОРОШКОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

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

Институт физики НАН Украины, проспект Науки, 46, Киев, 03037

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

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

Введение

Отличительной особенностью слоистых кристаллов является резкая анизотропия химических связей – сильная ионно-ковалентная внутри кристаллических слоев и слабая ван-дер-Ваальсовая между ними. Объем ван-дер-Ваальсовой щели в кристаллах InSe и GaSe составляет около 40 – 45% от общего объема кристалла. Поэтому данное пространство легко включает в себя атомы и даже небольшие органические молекулы способные существенно изменять оптические и электрические свойства данных кристаллов.

Результаты и обсуждение

В данной работе объемные монокристаллы γ -InSe (пространственная группа C_{3v}^5) и ϵ -GaSe (D_{6h}^4) были выращены методом Бриджмена. Интеркаляция водородом монокристаллических образцов (толщиной $d=10-20\mu m$) проводилась электрохимическим методом из 0.1 нормального раствора соляной кислоты методом «тянущего» электрического поля в гальваностатическом режиме. Концентрация водорода в интеркалатах H_x InSe и H_x GaSe определялась количеством заряда, прошедшего через образец, помещаемый в специальную ячейку. Здесь x задает количество введенных атомов на одну формульную единицу кристалла.

Проведенные исследования процессов интеркаляции водорода в слоистые кристаллы InSe и GaSe показали, что водород входит в ван-дер-Ваальсовую щель в атомарном состоянии и образует там молекулы H_2 , которые с ростом концентрации водорода до $x=2$ имеют тенденцию занимать в щели трансляционно-упорядоченные состояния вызывая при этом избыточное давление, проявляющееся в экспериментально наблюдаемом и предсказываемым нашими расчетами росте межслоевого параметра решетки C_0 . При $x=2$ и $T<80K$ такое состояние H_2 в щели может трактоваться как квазижидкий монослой.

При $x>2$ атомарный водород начинает входить в межузелья кристаллической решетки вследствие квантово-размерных эффектов возникающих в щели а также сильного отталкивания между молекулами H_2 .

Установлено, что наблюдаемый при $T=80K$ немонотонный сдвиг $n=1$ экситонной полосы поглощения с ростом x возникает вследствие возрастания диэлектрической проницаемости кристалла ϵ_0 вследствие появления молекул H_2 в щели. Рост параметра анизотропии кристалла $\epsilon^*(x)$ при $x<0.5$ проявляется в уменьшении энергии связи экситона R_0 . Когда $\epsilon^*(x)$ достигает критических значений $\epsilon^*\leq 2$ (при $x>0.5$), 2D локализация движения экситонов в плоскости кристаллического слоя сопровождается ростом R_0 , что приводит к уменьшению, а затем при $x>1$ к стабилизации размеров экситона и квантовой ямы.

Деинтеркаляция водорода из кристаллов H_x InSe и H_x GaSe производилась в течение 3 - 9 часов при $T=110^\circ C$ при постоянной откачке. Степень их деинтеркаляции возрастает линейно от 60% при $x\rightarrow 0$ до 80-85 % при $x\rightarrow 4$. Дальнейшие исследования процессов интеркаляции-деинтеркаляции проводимые на порошках данных кристаллов с размерами грани около 1-5 μm показали, что концентрация водорода может достигать значений $x=6$, а степень деинтеркаляции доходить до 90 %. Многократные циклы интеркаляции-деинтеркаляции не приводят к существенному ухудшению физических параметров кристаллов InSe и GaSe.

Выводы

Проведенные исследования показали, что слоистые кристаллы InSe и GaSe и их порошки могут рассматриваться в качестве рабочих элементов в твердотельных накопителях водорода.