

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

**Cu titlu de manuscris**

**C.Z.U: [539.216:535.3 + 621.315.59](043)**

**DMITROGLO LILIANA**

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE  
STRUCTURILOR NANOLAMELARE DIN CALCOGENURI DE  
*Cd ȘI Ga***

**SPECIALITATEA 134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Cercetări Științifice ”Fotonică și Metrologie Fizică” a Universității de Stat din Moldova.

**Conducător științific:**

EVTODIEV Igor doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar.

**Referenți oficiali:**

GHEORGHITĂ Eugen doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, șeful catedrei ”Fizica teoretică și experimentală”, Universitatea de Stat din Tiraspol cu sediul la Chișinău;

URSACHI Veaceslav doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, Coordonator al Secției Științe Inginerești și Tehnologice al Academiei de Științe a Moldovei.

**Componența consiliului științific specializat:**

GAȘIN Petru președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova;

ȘERBAN Dormidont secretar științific, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei;

CULIUC Leonid membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei;

NEDEOGLO Dumitru membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, șeful catedrei „Fizica Aplicată și Informatica”, Universitatea de Stat din Moldova;

RUSU Emil membru, doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii ”D. Ghițu” al Academiei de Științe a Moldovei;

DOROGAN Valerian membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, prorector pentru cercetare științifică, Universitatea Tehnică a Moldovei;

MUȘINSCHI Valeriu membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Liberă Internațională din Moldova.

Susținerea va avea loc la **17 februarie 2016, ora 15:00**, în Ședința Consiliului științific specializat D 30.134.01-03 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, bl. 4, aud. 222, Chișinău, MD-2009, Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Moldova) și pe pagina web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 14 ianuarie 2016.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,  
ȘERBAN Dormidont, doctor habilitat, profesor universitar  
Conducător științific,  
EVTODIEV Igor, doctor habilitat, conferențiar universitar  
Autor,  
DMITROGLO Liliana

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea și importanța problemei.** Monocristalele compușilor  $A^{III}B^{VI}$ , în particular monoseleniura de galiu, sînt compuse din împachetări atomice planare de tip *Se-Ga-Ga-Se*, cu grosimea  $\sim 6 \text{ \AA}$ . În spațiul dintre împachetări pot intercala atomi, molecule sau clusteri moleculari, formînd astfel structuri nanolamelare de tip 2D [1-3]. Faptul, că la suprafața nanolamelelor de *GaSe* legăturile de valență sînt închise, densitatea stărilor de suprafață este mai mică de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , ceea ce asigură randamentul înalt al dispozitivelor fotovoltaice cu sensibilitate înaltă în intervalul lungimilor de undă de la UV pînă la IR apropiat, pe baza acestui semiconductor. Dacă monocristalele de *GaSe* posedă proprietăți caracteristice semiconductorilor ordinari atunci, prin intercalare cu atomi din grupa fierului, cu molecule de  $C_{60}$ , segnetoelectrice, straturile nanolamelare obținute posedă odată cu caracteristicile materialelor neintercalate și proprietăți magnetice și segnetoelectrice [4-6].

Intercalarea monocristalelor de *GaSe* cu atomi de *Cd* din fază de vapori, permite obținerea structurilor lamelare cu grosimi submicrometrice din calcogenuri de *Ga* și *Cd* cu proprietăți fotoelectrice și luminescente caracteristice fiecărui compus în parte, cît și proprietăți caracteristice structurilor cu dimensiuni reduse.

**Scopul lucrării** constă în elaborarea procesului tehnologic de obținere a compozitelor nanolamelare din semiconductori *GaSe* și *CdSe* cu proprietăți morfologice, optice și fotoelectrice relevante și evidențierea perspectivelor de utilizare ale acestora în dispozitive opto- și fotoelectrice pentru intervalul ultraviolet - vizibil - IR apropiat.

Pentru atingerea acestui scop, în lucrare au fost realizate următoarele obiective și soluționate următoarele probleme:

- Creșterea monocristalelor de *GaSe* și obținerea plăcilor monocristaline plan-paralele cu suprafețele netede la nivel atomic;
- Stabilirea regimului tehnologic de intercalare a atomilor de *Cd* pentru obținerea compozitelor din cristalite  $\epsilon$ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric;
- Determinarea caracteristicilor semiconductorilor, necesare pentru dispozitive electronice cu proprietăți avansate prin cercetări a proprietăților optice, fotoelectrice și luminescente a compozitelor din seleniură de *Cd* și *Ga*, obținute prin intercalarea monocristalelor  $\epsilon$ -*GaSe* cu *Cd* din fază cu vapori și din soluții apoase de  $CdCl_2$ .

**Metodologia cercetării științifice.** Au fost aplicate următoarele metode de cercetare:

- Prin metoda Bridgman-Stockbarger au fost crescute monocristale de *GaSe* cu axa cristalografică  $C_6$  orientată perpendicular la direcția de creștere;

- Prin tratament termic în vapori de *Cd* a plăcilor monocristaline lamelare de *GaSe*, au fost obținute compozite din cristalite de *CdSe* și *GaSe* cu dimensiuni nanometrice;
- Morfologia, forma, dimensiunile și compoziția cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* din compozit au fost investigate prin microscopia AFM, XRD, EDXS, SAE, spectroscopia FTIR, Raman și FL;
- Parcursul liber și mecanismele de transport au fost determinate din măsurători ai absorbției optice și a proprietăților fotoelectrice. Energiile stărilor localizate în banda interzisă, formate de defectele proprii în *GaSe* și cele induse prin doparea compusului cu *Cd*, au fost determinate din analiza dependenței de temperatură a conductivității electrice, a absorbției optice în regiunea marginii benzii fundamentale și din caracteristicile spectrale a fotosensibilității;
- Metodele spectroscopiei absorbționale, FL și FTIR au fost folosite pentru cercetarea efectelor excitonice, fononice și a stărilor impuritate în monocristalele de *GaSe* și a cristalitelor din compozitul nanolamelar *GaSe-CdSe*.

**Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:**

- A fost elaborată tehnologia de obținere a compozitelor nanocristaline din compuși de *GaSe* și *CdSe* cu morfologia și dimensiunile geometrice dirijate prin variația temperaturii, duratei tratamentului termic și a presiunii vaporilor de *Cd*;
- Au fost stabiliți factorii care generează centre de creștere a cristalitelor, compoziția elementară, structura cristalină și dimensiunile medii ale cristalitelor în compozitul *GaSe-CdSe*, obținut prin tratament termic a cristalelor de *GaSe* în vapori de *Cd*;
- S-a stabilit prezența fotoluminescenței antistokes determinată de dimensiunile submicrometrice a cristalitelor componente ale compozitului;
- S-a determinat parcursul liber și viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, energia nivelelor de recombinare, responsabile de procesele radiative din compozitul *GaSe-CdSe*.

**Problema științifică soluționată** constă în obținerea unui material compozit nou din micro- și nanocristalite de *GaSe* și *CdSe*, cu proprietăți semiconductoare avansate.

**Semnificatia teoretică a lucrării** constă în:

- Punerea în evidență a transformărilor structurale dirijate cu temperatura și presiunea vaporilor de *Cd* a semiconductorului lamelar *GaSe* cu formarea micro- și nanocompozitelor compuse din cristalite de *GaSe* și *CdSe*;
- Identificarea mecanismelor de dirijare cu morfologia suprafeței, parametrilor geometrici ai structurii cristalografice și a mecanismelor de recombinare radiativă a compozitelor obținute

pe baza monocristalelor lamelare de *GaSe* intercalate cu atomi de *Cd*.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în următoarele:

- Elaborarea tehnologiei de obținere a structurilor lamelare ordonate, compuse din lame nanocristaline de *GaSe* și *CdSe* cu proprietăți relevante de emisie luminescentă și fotoconductibilitate în regiunea verde - roșu a spectrului;
- Caracterizarea structurală și determinarea dimensiunii cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* din compozit, prin spectroscopia AE, XRD, AFM, EDXS, FTIR și FL;
- Determinarea energiei fononilor activi în spectrele Raman și FTIR în cristalitele componente ale compozitelor *GaSe-CdSe* și a densității stărilor de suprafață;
- Elaborarea mostrelor de laborator a receptorilor de radiație cu sensibilitate constantă în regiunea vizibilă a spectrului.

**Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere.**

- Temperatura, presiunea și durata tratamentului termic în vapori de *Cd* determină dimensiunile medii și structura cristalitelor de *CdSe* din compozitul obținut prin tratament termic al monocristalelor  $\epsilon$ -*GaSe*;
- Concentrațiile mici ale atomilor de *Cd* ca dopant sau intercalant, lichidează defectele structurale în *GaSe*, care se manifestă prin amplificarea absorbției excitonice, iar la concentrații mai mari ca  $V_{Ga}$ , conduce la prezența benzilor de FL impuritară, formate de defectele structurale la interfața dintre împachetările *Se-Ga-Ga-Se*, care servesc ca centre de cristalizare a nanocristalitelor de *CdSe* în *GaSe*;
- Intercalarea monocristalelor de *GaSe* cu atomi de *Cd* din fază de vapori la temperaturi din intervalul (750÷850) K, duce la formarea micro- și nanocompozitelor din cristalite de *GaSe* cu rețea cristalină hexagonală și de *CdSe* cu singonie hexagonală și cubică;
- Defectele structurale la suprafața naturală a plăcilor de *GaSe* și la interfața dintre împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se* sînt centre de nucleere a cristalitelor de *CdSe* în micro și nanocompozitul *GaSe-CdSe*.

**Aprobarea rezultatelor științifice.** Rezultatele principale ale tezei de doctorat au fost prezentate și discutate la 14 conferințe internaționale din Franța (EMRS 2012-2015), România (OPROTEH 2011-2014, ICNAR 2014, ICPAM 2012), Republica Moldova (ICNBME 2011, MSCMP 2014, CFM, 2012, 2014) și 4 conferințe naționale (USM, ULIM).

**Publicații la tema tezei.** Rezultatele principale sunt sistematizate în 39 de lucrări științifice, inclusiv în 3 articole în reviste științifice cu factor de impact: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Physica Status Solidi C, Energy Procedia.

**Volumul și structura tezei.** Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii și bibliografie. Conține 169 pagini text de bază, 103 figuri, 49 formule, 20 tabele, bibliografie cu 211 titluri.

**Cuvinte-cheie:** lamele, structuri nanolamelare, compozit, nanocompozit, oxid, fotoluminescență, absorbție, reflexie, spectru, difractogramă, dopare, intercalare, anizotropie, excitoni, fononi, tratament termic.

## CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** este prezentată actualitatea și importanța cercetării, scopul lucrării, metodologia cercetării, noutatea științifică, semnificația teoretică și aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor științifice, publicațiile la tema tezei și structura lucrării.

În **Capitolul 1** este inclusă sinteza rezultatelor expuse în literatura de specialitate referitor la tehnologia de creștere a monocristalelor din componente cu presiune înaltă a vaporilor. Sînt analizate rezultatele referitoare la proprietățile electrice, structurale, optice și luminescente ale monocristalelor de *GaSe* nedopate și dopate cu metale. Pe baza acestor studii sînt construite diagramele nivelelor electronilor obținute prin doparea semiconductorului *GaSe* cu metale din grupele I-VII. Sînt analizate rezumativ metodele de intercalare a semiconductorilor lamelari cu atomi și macromolecule organice și neorganice.

În baza analizei bibliografice sînt formulate scopul și obiectivele lucrării, printre care sînt elaborarea tehnologiei de intercalare a monoseleniurii de galiu cu cadmiu din fază de vapori și din soluție apoasă a clorurii de cadmiu, cercetarea proprietăților structurale, optice, luminescente și fotoelectrice în scopul evidențierii direcțiilor aplicative a intercalantului cu stabilirea regimului tehnologic de obținere a compozitelor din cristalite  $\epsilon$ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric.

În **Capitolul 2** sînt descrise metodele utilizate de noi la sinteza compusului lamelar *GaSe* de obținere a plăcilor plan paralele și de intercalare a lor cu *Cd* din fază de vapori.



Fig.1. Mostre de eșantioane obținute prin despicierea monocristalelor primare.

Lingouri monocristaline de *GaSe* cu axa cristalografică  $C_6$  orientată perpendicular pe direcția de creștere a monocristalului, au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger (Figura 1). Din componente primare de *Ga* (5N) și *Se* (5N) luate în cantități stoichiometrice a

fost sintetizat la temperatura  $T \sim 1373$  K compusul  $GaSe$ . Pentru obținerea monocristalelor, topitura sintetizată a fost trecută prin gradient de temperatură cu viteza de  $\sim 2,5$  mm/h.

Cristalele stratificate ale compusului  $A^{III} B^{VI}$ , în particular monoseleniura de galiu, sînt comode pentru intercalare cu atomi și molecule, datorită legăturilor slabe dintre împachetările elementare de tipul  $Se-Ga-Ga-Se$ . Aranjarea împachetărilor în monocristalele  $\varepsilon-GaSe$  este astfel încît între acestea se formează o fisură de  $\sim 0,3$  nm [7] în care ușor se intercalează atomi și molecule. Prin desplicarea lingoului se obțin plăci plan-paralele cu suprafețe netede la nivel atomic, necesare pentru măsurători optici și fotoelectrice.

Intercalarea ionilor de  $Cd^{2+}$  în spațiul dintre împachetările stratificate  $Se-Ga-Ga-Se$  a monocristalelor de  $GaSe$ , s-a efectuat prin metoda electrochimică din soluție  $CdCl_2$  +etanol+apă.

Prezența atomilor de  $Cd$  în plăcile de  $GaSe$  supuse intercalării electrochimice a fost verificată prin metoda SAE cu analiza ulterioară a spectrelor de emisie atomică, în care se determină prezența și intensitatea ultimelor linii spectrale. Sensibilitatea de determinare a atomilor de  $Cd$  a fost de  $10^{-3}\%$ . Prezența atomilor de  $Cd$  intercalați în placa de  $GaSe$ , cît și concentrația relativă a acestora în stratul de  $GaSe$  cu grosimea de  $\sim 500$   $\mu m$  de la suprafața de contact cu electrodul a fost determinată din intensitatea liniei  $L_1$ . În Tabelul 1 sunt prezentate intensitățile relative a liniei analitice  $L_1$  din spectrele de emisie a atomilor de  $Cd$  cu timpul de intercalare de la 10 min pînă la 240 min.

Tabelul 1. Intensitatea relativă a liniei de emisie a atomilor de  $Cd$  ( $\lambda=3261,08$  Å)

Timpul de intercalare, min	10	15	20	30	50	90	120	150	180	210	240
Intensitatea, un.rel.	0	0,08	2,1	8,7	21	45	73	95	100	88	92

După cum se vede din acest tabel procesul de acumulare a atomilor de  $Cd$  în stratul de la suprafața (0 1 1) a plăcii de  $GaSe$  tinde spre saturație la timp de intercalare peste 180 min.

Coeficientul de absorbție  $\alpha$  a fost determinat din măsurători a transmitanței  $t$  a coeficientului de reflexie  $R$  cu precizia  $\pm 0,05$ . Grosimea eșantionului a fost determinată de eroarea minimă a coeficientului de absorbție, care corespunde  $0,85 \leq \alpha d \leq 1,2$ .

Tot în capitolul doi sînt descrise metodele experimentale de măsurare a spectrelor de absorbție, a fotosensibilității și a fotoluminescenței. Structura cristalină și compoziția materialului obținut prin tratament termic al plăcilor de  $GaSe$  cu grosimi submicrometrice și micrometrice au fost cercetate prin difracția de raze X cu  $\lambda_{CuK\alpha}=1,54178$ Å, difuzia Raman, spectroscopia FTIR, microscopia AFM și SEM.

Morfologia suprafeței și dinamica procesului de intercalare a fost identificată prin studiul imaginilor microscopice a suprafeței plăcilor obținute prin desplicarea monocristalului  $GaSe$  și

imaginea acestei suprafețe după tratament termic în vapori de *Cd* la temperaturi  $753\text{ K} < T < 833\text{ K}$  timp de la 10 min pînă la 24 ore.

Necătînd la faptul, că legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare (*Se - Ga - Ga - Se*) sînt închise, la păstrarea de lungă durată în atmosferă normală (24-30 zile) pe suprafața exterioară a plăcilor de *GaSe* se formează un strat nanostructurat din oxizi ai elementelor componente [8], cît și compuși ai azotului și carbonului din atmosferă.

În Figura 2 sunt prezentate imaginile AFM a suprafeței plăcii de *GaSe* păstrate în atmosferă timp de 1 an (a) și proaspăt despicată din monocristal (b).

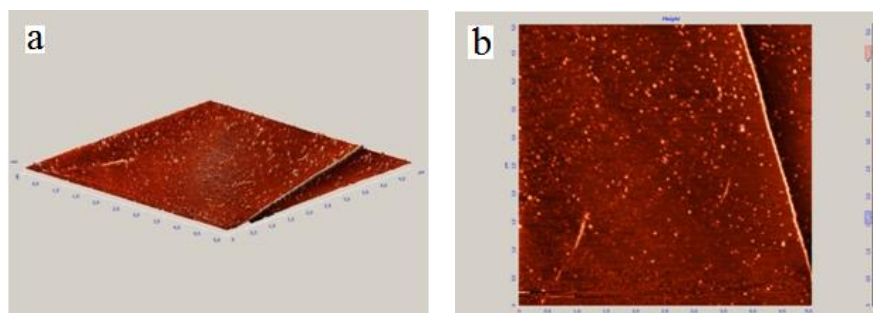


Fig. 2. Imaginea suprafeței plăcii de *GaSe* păstrate în atmosferă timp de 1 an (a); Imaginea suprafeței lamei de *GaSe* proaspăt despicată din monocristal (b).

După cum se vede din aceste două figuri, sub acțiunea mediului înconjurător pe suprafața lamei de *GaSe* se granulează centre/clusteri, acoperindu-se cu monoformațiuni de dimensiuni nanometrice, necătînd la faptul că la suprafața lipsesc legături de valență libere.

Procesul de intercalare a plăcilor monocristaline de *GaSe* în funcție de presiunea vaporilor de *Cd*, temperatură și durată este bine pus în evidență în imaginea AFM prezentată în Figurile 3 - 6. Inițial atomii (moleculele) intercalantului pătrunzînd între împachetările elementare de la suprafața acestuia se deformează, astfel încât se mărește fisura pe o anumită direcție (Figura 3).

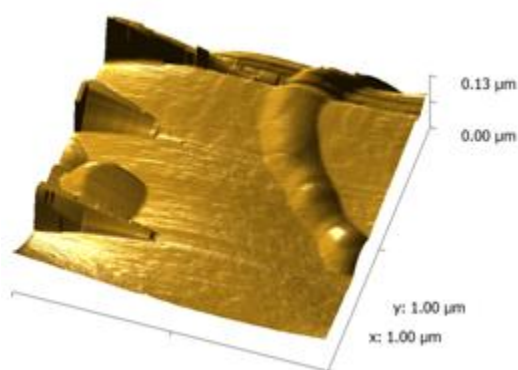


Fig. 3. Inițierea procesului de intercalare a plăcii de *GaSe* la temperatura 753 K, timp de 15 min.

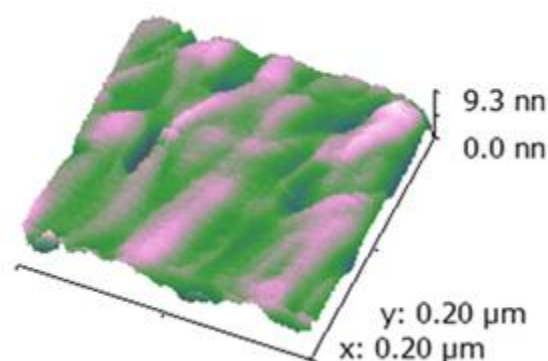


Fig. 4. Imaginea AFM a suprafeței plăcii *GaSe* după tratamentul în vapori de *Cd* la temperatura 793 K timp de 6 ore ( $p \sim 10^{-3}$  mm Hg).



Dinamica transformării structurii suprafețelor odată cu mărirea timpului tratamentului termic se vede din imaginile 3, 4.

În Figura 5 este prezentată imaginea AFM a suprafeței plăcii monocristaline de *GaSe* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 793 K timp de 6 ore. La această temperatură presiunea vaporilor de *Cd* a fost mărită cu un ordin de mărime, pînă la  $10^{-2}$  mm Hg. Astfel, în timp de 6 ore la temperatura 753 K pe suprafață se formează microformațiuni micrometrice cu formă neregulată.

În Figura 6 este prezentată imaginea AFM a suprafeței plăcii de *GaSe* supuse tratamentului cu durata de 24 ore la temperatura 833 K. În aceste condiții de formare a compozitului pe suprafața (0 0 1) a plăcilor de *GaSe* se conturează formațiuni piramidale și conice, cu dimensiunile bazei de ordinul sutelor de nanometri. Înălțimea acestor formațiuni ajunge pînă la 15÷20 nm, ceea ce corespunde la mai mult de zece împachetări stratificate de tipul *Se - Ga - Ga - Se*.

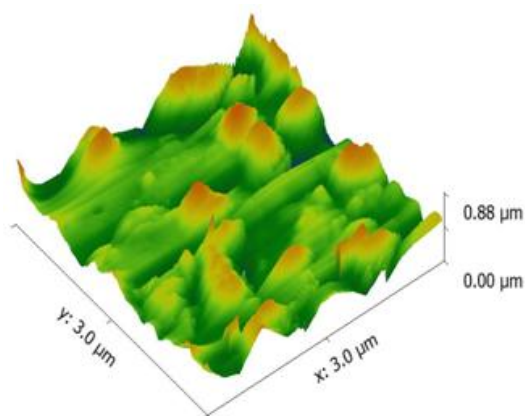


Fig. 5. Imaginea suprafeței plăcilor *GaSe* după tratament în vapori de *Cd* la temperatura 793 K timp de 6 ore (presiunea vaporilor de *Cd*,  $p \sim 10^{-2}$  mm Hg).

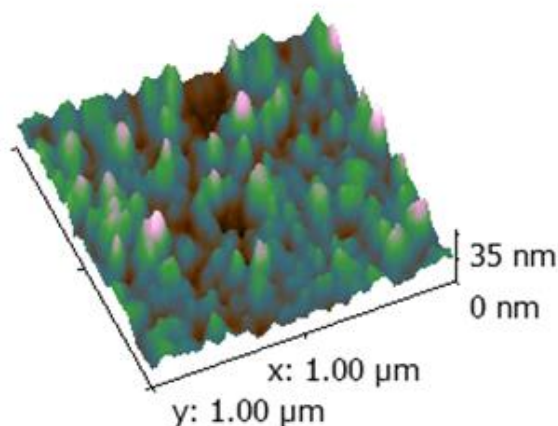


Fig. 6. Imaginea suprafeței AFM a lamei de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura de 833 K (presiunea vaporilor de *Cd*,  $p \sim 10^{-2}$  mm Hg).

Pentru a stabili structura compozițională a eșantioanelor au fost înregistrate difractogramele cu radiație X de la cristalele *GaSe* nedopate și dopate cu *Cd*, care ulterior au fost intercalate cu atomi de *Cd* atât din vapori, cât și din soluții apoase de *CdCl<sub>2</sub>*.

În Figura 7 sînt prezentate difractogramele de raze X de la cristalele *GaSe* nedopate (a) și dopate cu 0,50% at. de *Cd* (b) fragmentate în microlamele. După cum se vede din Figura 7, odată cu maximul de difracție de intensitate înaltă cu  $2\theta = 22,34^\circ$  ca reflexie de la sistemul de plane (0 0 4), sunt puse în evidență două linii de intensitate mică la  $2\theta = 27,50^\circ$  și  $45,56^\circ$ , care pot fi identificate ca reflexe de la sistemele de plane (1 1 2) a clusterilor de  $\beta\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$  și, probabil, prin suprapunerea liniilor  $45,402^\circ$  și  $45,716^\circ$  de la două ansambluri de plane (2 2 0) și (2 0 4) a acestei faze.

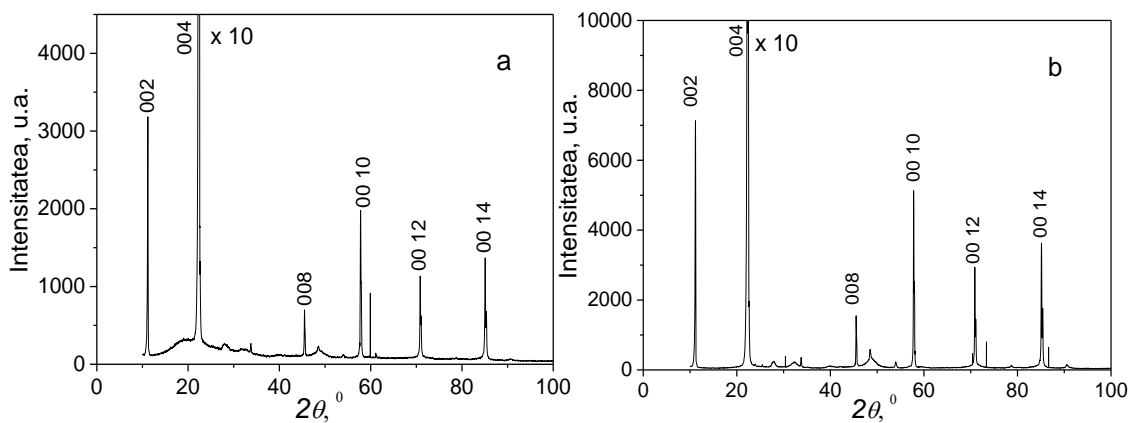


Fig. 7. Difractogramele de raze X ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$ ) de la monocristalele  $\epsilon\text{-GaSe}$  (a) și  $\epsilon\text{-GaSe}(0,50\% \text{ at. Cd})$  (b).

Structura compozitului obținut prin intercalare a plăcilor monocristaline  $\text{GaSe}$  în vapori de  $\text{Cd}$  a fost studiat în lotul de probe intercalate în intervalul de temperaturi  $753 \text{ K} \div 833 \text{ K}$  cu durata de la 10 min până la 24 ore. Liniile de difracție intense de la sistemele de plane (0 0 4), (2 0 2) și (0 0 12) sunt prezente în toate probele respectiv, pentru durata tratamentului la temperatura (753÷833) K și cu durata procesului de intercalare de la 10 min până la 24 ore. Difractogramele cu raze X a plăcii de  $\text{GaSe}$  netratate termic și  $\text{GaSe}$  intercalat cu  $\text{Cd}$  din fază cu vapori la temperatura 833 K cu durata 10 min, 20 min și 60 min, conțin liniile compusului chimic de bază  $\text{GaSe}$ , și liniile de difracție ale compusului  $\text{CdSe}$  format din atomi de  $\text{Cd}$  intercalat și atomi de selenium din planele atomare ale împachetării stratificate elementare (...Se-Ga-Ga-Se...).

În Figura 8 și 9 sînt prezentate difractogramele XRD a eșantionului de  $\text{GaSe}$  obținut prin tratament în vapori  $\text{Cd}$  la temperatura 753 K și 833 K timp de 24 ore.

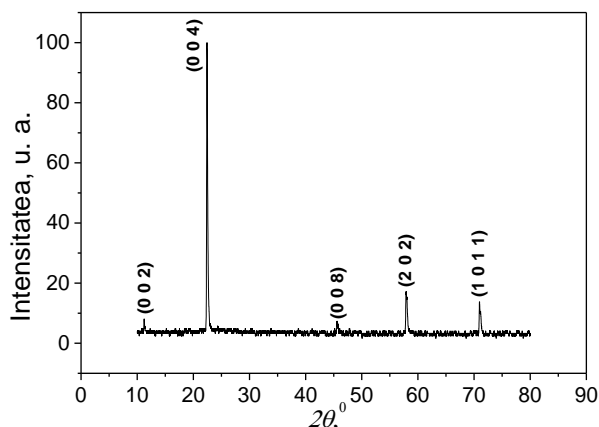


Fig. 8. Difractograma razelor X ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54182 \text{ \AA}$ ) de la compusul  $\text{GaSe}$  intercalat cu  $\text{Cd}$  la temperatura 753 K timp de 10 min.

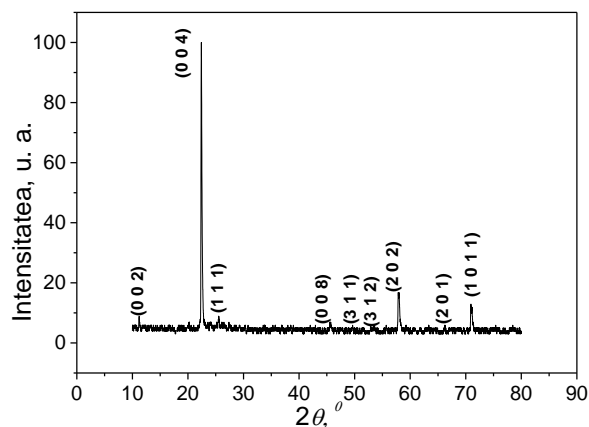


Fig. 9. Difractograma razelor X ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54182 \text{ \AA}$ ) de la compusul  $\text{GaSe}$  intercalat cu  $\text{Cd}$  la temperatura 833 K timp de 100 min.

Identificarea liniilor de difracție și intensitatea respectivă a compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament la temperatura 833 K timp de 100 min sînt incluse în Tabelul 2. Intensitatea liniilor de difracție de la planele atomare a cristalitelor de *CdSe* din compozit este în creștere odată cu durata procesului de intercalare.

Tabelul 2. Unghiul de difracție  $2\theta$  și intensitatea liniilor de difracție pentru eșantioanele *GaSe* tratate termic în vapori de *Cd* la temperatura 833 K, timp de 100 min

Valori experimentale		Valori de referință (ICDD-JCPDS)			
$2\theta$ (°)	<i>I</i> (u.a.)	PDF	$2\theta$ (°)	<i>I</i> (u.a.)	<i>h k l</i>
11,21	8,9	<i>GaSe</i>	11,10	62	0 0 2
22,41	100	<i>GaSe</i>	22,27	100	0 0 4
25,50	11,1	<i>CdSe</i>	25,48	1000	1 1 1
45,67	6,9	<i>GaSe</i>	45,66	10	0 0 8
49,957	10	<i>CdSe</i>	49,957	375	3 1 1
53,52	3,0	<i>GaSe</i>	53,96	30	3 1 2
57,98	16,8	<i>GaSe</i>	57,97	27	2 0 2
66,31	3,5	<i>CdSe</i>	66,28	30	2 0 1
70,94	20	<i>GaSe</i>	70,96	74	1 0 1 1

În Figurile 10 și 11 sînt prezentate difractogramele XRD a două eșantioane obținute prin tratamentul în vapori de *Cd*, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* cu grosimea 0,3 mm și 1,2 mm, la temperatura 753 K (Figura 10) și 833 K (Figura 11).

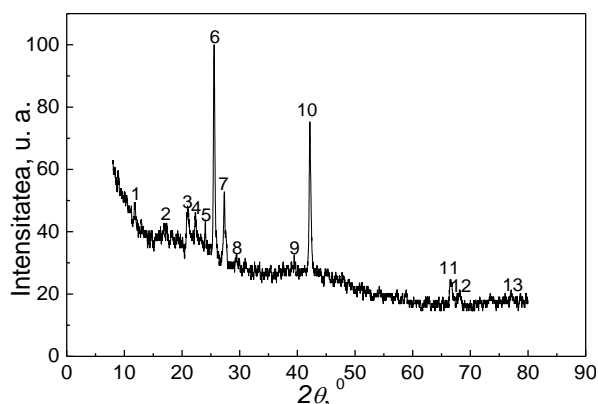


Fig. 10. Difractograma XRD a lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura 753 K.

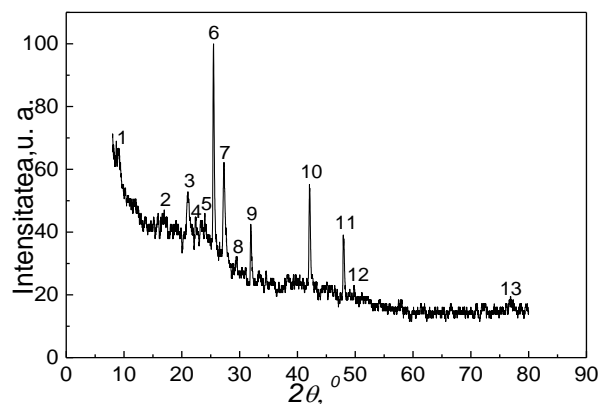


Fig. 11. Difractograma XRD a lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura 833 K.

Din aceste prezentări și din Tabelul 3, în diagramele respective sînt prezente liniile de difracție de la ansamblurile de plane, atât a compusului de bază *GaSe*, cât și a cristalitelor formate de *CdSe*. Odată cu reflexele XRD ale clusterilor cristalini de *CdSe* în *GaSe*, la temperatura 833 K, sunt prezente reflexele de la ansamblul planelor [1 0 1] a compusului *CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>*. Unghiurile de difracție  $2\theta$ , corespunzătoare liniilor de difracție, intensitatea liniilor, identificarea ansamblurilor de plane de la care are loc difracția radiației X și a compusului respectiv sînt incluse în Tabelul 3. Schimbarea raportului dintre intensitățile reflexelor XRD la majorarea temperaturii tratamentului

de la 753 K pînă la 833 K (respectiv se mărește presiunea vaporilor de *Cd*), poate servi ca indicator de mărire a concentrației cristalitelor de *CdSe* în compozit.

Tabelul 3. Identificarea compozitului *GaSe* - *CdSe* după difractogramele XRD

Nr. d/o	753 K		Identificare	833 K		Identificare
	2θ	I (u.a)		2θ	I (u.a)	
1.	8,93	59,65	[002] <i>CdSe</i>	9,05	66,48	[101] <i>CdSe</i>
2.	11,85	49,05	[001] <i>CdSe</i>	20,96	51,7	[002] <i>GaSe</i>
3.	20,99	47,44	[103] <i>CdSe</i>	22,46	44,23	[103] <i>GaSe</i>
4.	22,32	45,43	[004] <i>GaSe</i>	25,49	100	[002] <i>CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></i>
5.	22,35	46,1	[002] <i>GaSe</i>	27,27	62,1	[100] <i>GaSe</i>
6.	25,56	100	[101] <i>CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></i>	31,93	42,5	[004] <i>GaSe</i>
7.	27,33	52,8	[1 0 0] <i>GaSe</i>	42,08	55,2	[004] <i>GaSe</i>
8.	29,53	32,24	[200] <i>CdSe</i>	47,93	39,1	[002] <i>CdSe</i>
9.	39,39	31,22	[210] <i>GaSe</i>	57,91	17,80	[110] <i>CdSe</i>
10.	42,17	75,3	[004] <i>GaSe</i>	76,93	19,19	[222] <i>CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></i>
11.	68,14	20,40	[1118] <i>GaSe</i>			
12.	73,5	20,00	[414] <i>Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></i>			
13.	76,93	20,00	[222] <i>CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></i>			

În **Capitolul 3** sînt prezentate rezultatele cercetărilor proprietăților optice ale lamelelor monocristaline de *GaSe* și a structurilor obținute prin intercalarea monocristalelor de *GaSe* cu atomi de *Cd* la temperaturi înalte. În intervalul de lungimi de undă (1÷14) μm diferența indicilor de refracție  $n_o - n_e \approx 0,4$  (Figura 12), fapt care clasează acest material de perspectivă pentru dispozitive ale opticii neliniare.

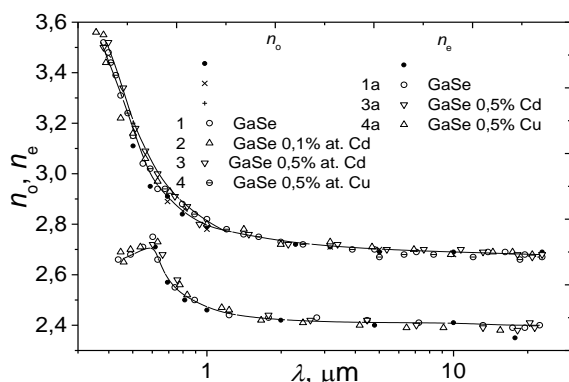


Fig.12. Dispersia indicilor de refracție  $n_o$  și  $n_e$  a cristalelor *GaSe* (1, 1a) și *GaSe* dopat cu *Cd* în concentrații: 0,1% at. (2); 0,5% at. – (3, 3a) și dopate cu *Cu*: 0,5% at. – (4, 4a).

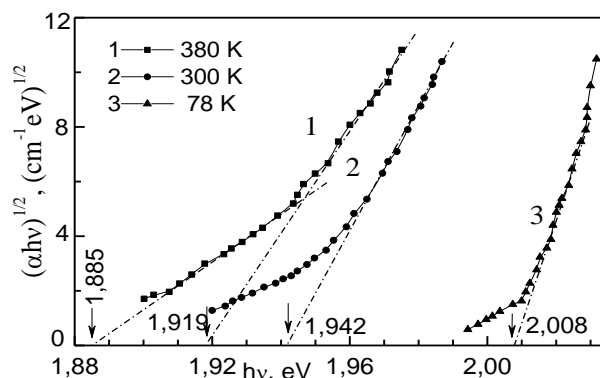


Fig. 13. Dependența  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pentru compusul *GaSe* la temperatura 380 K (curba 1), 300 K (curba 2), 78 K (curba 3).

Necătfînd că *GaSe* este un semiconductor cu benzi electronice indirecte, marginea benzii fundamentale este formată de excitonii direcți cu energia de legătură electron-gol și raza Bohr respectiv egale cu 22,6 meV și  $\sim 35 \text{ \AA}$ . Tranzițiile optice indirecte au loc cu emisia și absorbția fononilor cu energia  $\sim 17 \text{ meV}$  ( $134 \text{ cm}^{-1}$ ). Lățimea benzii interzise indirecte crește de la 1,885 eV la temperatura 380 K pînă la 2,008 eV la temperatura 78 K (Figura 13).

Atomii de *Cd* intercalați în fisura Van-der-Waals din fază de vapori la temperatură înaltă, duc la ecranarea excitonilor, îndeosebi în starea  $n=1$ , raza medie a cărora cuprinde mai mult de zece împachetări de tipul *Se-Ga-Ga-Se*.

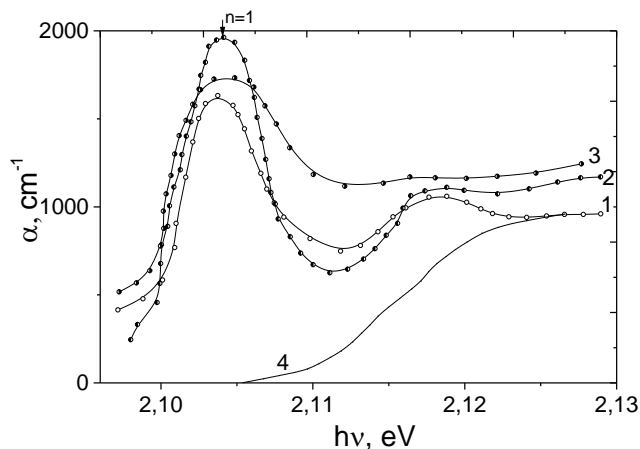


Fig.14. Absorbția excitonică la temperatura 80 K în cristalele *GaSe* (curba 1) și *GaSe* intercalat cu *Cd* la temperatura 853K timp de 10, 20 min (curbele 2, 3); Aproximarea continuumului excitonic, calculat în aproximația interacțiunii exciton-fonon (curba 4).

După cum se vede din Figura 14, cu creșterea duratei procesului de intercalare, asimetria benzii excitonice  $n=1$  se mărește mult mai pronunțat în regiunea energiilor mari. Totodată, defectele structurale generate de straturile din amestec de *Cd* și cristalite de *CdSe* localizate în spațiul Van-der-Waals al cristalelor *GaSe*, inițial influențează asupra primei stări excitate a excitonilor ( $n=2$ ). Defectele rețelei cristaline generate prin intercalarea cristalelor *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* la temperatura (690÷700) K timp de de 20 min, atenuiază pînă la nivelul absorbției de fond a benzii excitonilor ionizați ( $n=2$ ) la temperatura 80 K. Cu majorarea duratei tratamentului termic de la 10 min (curba 2) pînă la 20 min (curba 3), în spectrul de absorbție nu doar lipsește linia  $n=2$  a excitonilor, dar și linia  $n=1$  este puternic atenuată. Spectrul de absorbție a acestui eșantion conține numai un fon slab pronunțat la energia 2,104 eV (Figura 14). Astfel, atomii de *Cd* intercalați între împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se*, odată cu formarea legăturilor *CdSe*, ecranează legătura electron-gol.

În Figura 15 este prezentat spectrul de absorbție experimental al lamei *GaSe* cu grosimea  $\sim 15 \mu\text{m}$  supusă tratamentului la temperatura 753 K timp de 60 min în vapori de *Cd* (curba 1). Aici este prezentat spectrul continuumului excitonic calculat în aproximația interacțiunii exciton-fonon. Totodată, este prezentat și conturul benzii excitonice din spectrul de absorbție experimental. În aceste calcule, ca lărgire a continuumului excitonic  $G_d$  s-a luat valoarea obținută din relația  $G_d = \left(\frac{k}{\sigma}\right) T$ , unde

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_f} th \frac{\hbar\omega_f}{2kT}, \quad (1)$$

$\hbar\omega_f$  – energia medie a fononilor.

Parametrul  $\sigma$  pentru  $GaSe$  determinat după panta caracteristicii  $\lg \alpha = f(h\nu)$  este egal cu 27 meV.

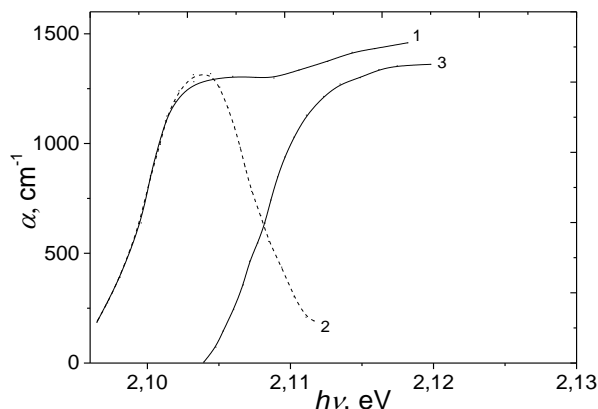


Fig.15. Spectrul de absorbție a lamei de  $GaSe$  cu grosimea 15  $\mu\text{m}$  intercalat cu  $Cd$ , la temperatura 753K, timp de 60 min (curba 1). Spectrul discret al excitonului în starea  $n=1$ , obținut prin diferența din spectrul experimental (curba 2).

Parametrul  $\sigma_0$  din egalitatea (1) și constanta interacțiunii exciton-fonon  $g$  sunt legați prin egalitatea  $G_0 = 2/3 g^{-1}$  de unde valoarea interacțiunii exciton – fonon este egală cu 0,31, ce indică despre caracterul slab de interacțiune exciton - fonon în lamelele de  $GaSe$  intercalate cu  $Cd$ . Așadar, atomii de  $Cd$  intercalați între împachetările stratificate odată cu ecranarea legăturilor electron - gol, influențează și asupra mecanismului de interacțiune al excitonilor cu vibrațiile rețelei cristaline.

Influența intercalantului asupra marginii benzii de absorbție a plăcilor de  $GaSe$  este mult mai pronunțată în cazul intercalării acestora cu ioni de  $Cd^{2+}$  din soluție  $CdCl_2 + H_2O + \text{etanol}$ . În Figura 16 sînt prezentate spectrele de absorbție la temperatura 293 K (curbele 1, 2, 3) și 78 K (curbele 1\*, 2\*, 3\*) a plăcilor de  $GaSe$  supuse intercalării în cîmp electric de atracție a ionilor de  $Cd^{2+}$  din spațiul Van-der-Waals dintre împachetările  $Se-Ga-Ga-Se$ . Durata intercalării cu curent electric de 3 mA a fost de 30 min (1, 1\*), 90 min (2, 2\*) și 180 min (3, 3\*).

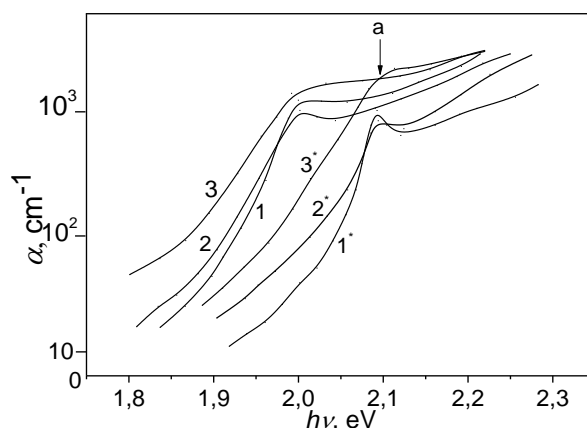


Fig.16. Spectrele de absorbție la  $T=293$  K (curbele 1-3) și  $T=78$  K (curbele 1\* - 3\*) ale plăcilor monocristaline de  $GaSe$ , intercalate cu ioni de  $Cd^{2+}$  din soluție de  $CdCl_2 + H_2O + \text{etanol}$  timp de la 30 min pînă la 180 min, (intensitatea curentului în circuit  $\sim 3$  mA).

Din comparația spectrelor de absorbție prezentate în Figura 16 și Figura 2 observăm, că ionii  $Cd^{2+}$  intercalați în fisura Van-der-Waals, influențează atât asupra intensității și a energiei excitonilor în starea  $n=1$ , cât și asupra proceselor care formează aripa benzii excitonice la energii a fotonilor  $h\nu \leq E_{ex} (n=1)$ .

Odată cu majorarea concentrației ionilor  $Cd^{2+}$  în monocristalele  $GaSe$  are loc micșorarea coeficientului de absorbție în centrul benzii excitonice, fapt care indică despre ecranarea legăturilor excitonice de către ionii  $Cd^{2+}$  localizați în spațiul Van-der-Waals. Energia de legătură a perechii electron-gol  $E_{n=1}$  și raza medie a acestui complex (electron-gol)  $r_{n=1}$  în aproximația excitonului Vanier-Mott sînt legați prin egalitatea:

$$E_{n=1} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot r_{n=1}} \quad (2)$$

Permitivitatea dielectrică a cristalelor de  $GaSe$  este  $\epsilon=10,6$  și energia de legătură a perechii electron-gol (ridbergul excitonic) sînt respectiv egale cu 22,6 meV, mărime care impune o rază  $r_{n=1}$  a acestui complex egală cu  $\sim 33\text{\AA}$ . Întrucît lățimea unei împachetări  $Se-Ga-Ga-Se$  este de  $\sim 6\text{\AA}$ , electronul excitonului se găsește în a șasea împachetare elementară.

Influența stratului de oxid propriu ( $Ga_2O_3$ ) asupra structurii vibraționale a spectrului de reflexie de la suprafața (0 0 0 1) a monocristalelor  $GaSe$  pînă la oxidare și după oxidare, timp de 90 min la temperatura 753 K, în atmosferă normală, este prezentată în Figura 17.

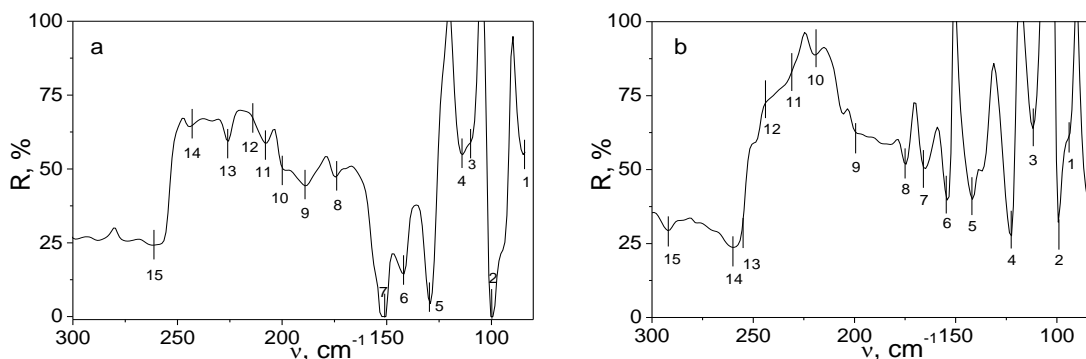


Fig.17. Spectrul de reflexie FTIR de la suprafața proaspăt despicată (a) și după oxidare prin tratament la temperatura 753 K, timp de 90 min (b) a plăcilor de  $GaSe$ .

În regiunea spectrală  $260\text{ cm}^{-1} \div 190\text{ cm}^{-1}$  se evidențiază o bandă de reflexie înaltă cu contur tipic benzilor de reflexie monofononice. Particularitățile de bază ale spectrelor  $R(\tilde{\nu})$  de la suprafața (0 0 0 1) a plăcilor de  $GaSe$  proaspăt despicate (Figura 17 a) se păstrează și în spectrele de reflexie a suprafeței acoperite cu oxid propriu, prin tratament la temperatura 753 K, timp de 90 min (Figura 17 b). Numerele de undă ale minimelor coeficientului de reflexie sînt incluse în Tabelul 4.

Vibrațiile cu simetria  $E'(2)$  reprezintă deplasarea în fază a straturilor primitive impare, față de stratul par din celula elementară a monocristalelor  $\epsilon-GaSe$ .

Tabelul 4. Numerele de undă ale minimelor coeficientului de reflexie

Nr. d/o	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Interpretare	
1.	83	$\varepsilon\text{-GaSe}$	multi-fonon
2.	100	$\text{GaSe}$	
3.	110	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	simetrie $A_g$
4.	114	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$B_g$
6.	142	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$A_g$
7.	151	$\text{Ga}_2\text{Se}_3$	
8.	174	$\text{GaSe}$	$E^{(2)}$ vibrația stratului în celula primitivă
10.	200	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	simetrie $B_g$
11.	208	$\text{GaSe}$	$E''$
12.	214	$\text{GaSe}$	$E'(TO)$
13.	226	$\varepsilon\text{-GaSe}$	$2A'_1$ (132)
14.	243		$A''_2$ (LO)
15.	261,3	$\text{GaSe}$	$\tilde{\nu}$ (LO)

Caracteristic pentru straturile de oxid  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  pe suprafața (0 0 0 1) a monocristalelor  $\text{GaSe}$  și pe suprafața din cuarț (la aceleași cantități de obținere) sînt benzile de reflexie intense din regiunea vibrațiilor monofononice a rețelei cristaline cu numerele de undă  $110 \text{ cm}^{-1}$ ,  $116 \text{ cm}^{-1}$  și  $147 \text{ cm}^{-1}$ .

Informație privitor la compoziția formațiunilor de pe suprafața plăcilor de  $\text{GaSe}$  tratate în vapori de  $\text{Cd}$  (compozit  $\text{GaSe-CdSe}$ ), poate fi obținută din analiza spectrelor de FL la temperatura 300 K și 80 K (Figura 20-28). Fotoluminescența a fost excitată cu radiația laserului  $N_2$  ( $\lambda = 337,4 \text{ nm}$ ), cu energia 3,67 eV.

Spectrul de emisie fotoluminescentă de la suprafața (0 0 0 1) a lamei monocristaline de  $\text{GaSe}$  la temperatura camerei prezentat în Figura 18 este obținut prin suprapunerea a două benzi: „a” și „b” cu maxim de intensitate la energia 2,000 eV și, respectiv, 1,930 eV. Coeficientul de absorbție se mărește în intervalul de energii de la 1,96 eV pînă la 2,00 eV, de la  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  pînă la  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Luînd în considerație variația coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție, s-a calculat dependența spectrală a luminescenței benzii „a” (Figura 18), din care se vede, că la formarea acestei benzi participă emisia luminescentă în rezultatul anihilării excitonilor direcți.

La micșorarea temperaturii eșantionului de la 300 K pînă la 80 K, marginea benzii de FL a lamei de  $\text{GaSe}$  se deplasează spre energii mari, avînd loc o restructurare completă a spectrului (Figura 19). În regiunea marginii benzii de absorbție sînt prezente două benzi cu contur îngust ( $A_1$  și  $A_2$ ) cu maxim la energia 2,092 eV și respectiv 2,072 eV, și un platou C cu maxim la energia 1,920 eV. Banda  $A_1$  este deplasată cu  $\sim 6 \text{ meV}$  spre energii mici față de linia de absorbție a excitonilor liberi în starea  $n = 1$ , la temperatura 80 K.



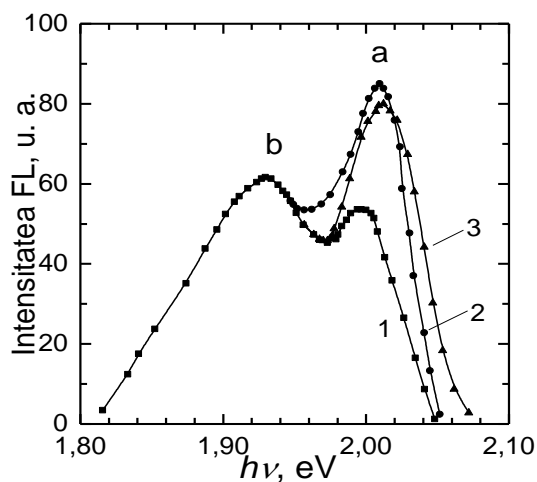


Fig. 18. Fotoluminescența lamei de *GaSe* la  $T = 300$  K: curba experimentală (1) cu corecție la absorbție (2) și curba calculată după spectrul de absorbție și teoria Van Roosbroeck-Shockley (3).

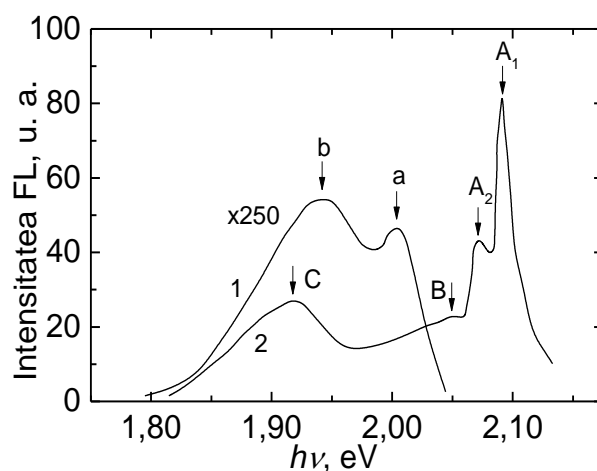


Fig. 19. Spectrul de FL al cristalelor de *GaSe* la  $T = 300$  K (1) și 80 K (2).

Această deplasare este mult mai mică decât energia fononilor activi în emisia fotoluminescentă (15 meV) [9] și putem considera, că banda  $A_1$  se obține în rezultatul anihilării luminescente a excitonilor direcți în starea  $n = 1$ , localizați la acceptor cu energia de legătură de 6 meV. Banda  $B$ , deplasată cu 20 meV de la banda  $A$ , poate fi considerată ca repetare fononică a liniei  $A$  a excitonilor direcți localizați. Platoul  $C$  (2,050 eV) în [9] se interpretează ca emisie luminescentă a excitonilor indirecti în punctul  $M$  al zonei Brillouin, cu emisia fononilor cu energia 13 meV.

Pentru comparație, în Figura 20 și 21 a este prezentat spectrul de FL a semiconductorului *CdSe* și respectiv a compozitului *GaSe-CdSe*. După cum observăm din aceste figuri, curba  $a$  are maximul benzii de FL a compusului *CdSe*, la  $T = 300$  K, localizat la energia 1,72 eV, mărime

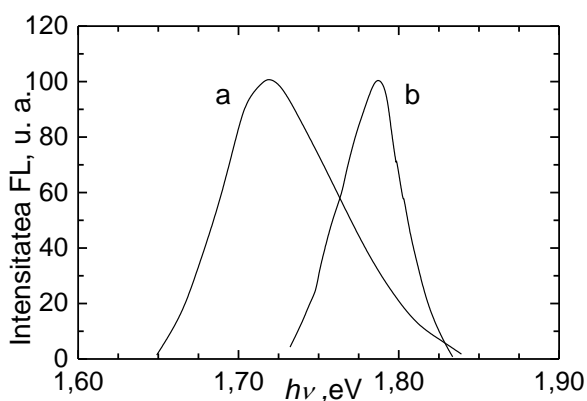


Fig. 20. Spectrul de FL a compusului *CdSe* la temperatura 300 K ( $a$ ) și 80 K ( $b$ ).

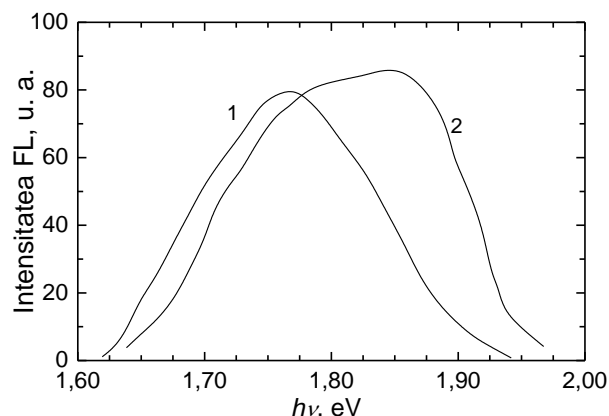


Fig. 21. Spectrul de FL, la temperatura 300 K (1) și 80 K (2) al compozitului *GaSe-CdSe* obținut la temperatura 833 K.

care bine corelează cu curba 1 din spectrul de la suprafa plăcii de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* la  $T = 833$  K (Figura 21, curba 1). După cum se vede din comparația

spectrelor de FL a compusului *CdSe* (Figura 20), spectrul de FL al compozitului *GaSe-CdSe* (Figura 21) la temperatura camerei, conține odată cu spectrul de FL al compusului *CdSe* și două benzi (una de intensitate mică, la  $\sim 1,65$  eV, și a doua mult mai intensă, cu maxim în regiunea 1,80 eV).

Spectrul de FL la 293 K a compozitului *CdSe-GaSe* obținut la temperatura 850 K (Figura 22), poate fi descompus în patru curbe de tip Gauss, cu maxime la energiile 1,78 eV (A), 1,73 eV (B), 1,71 eV (C) și 1,68 eV (D).

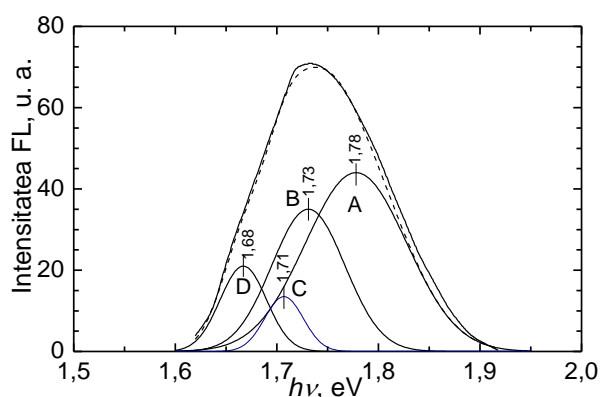


Fig. 22. Spectrul de FL, la 293 K, al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament termic la temperatura 850 K, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*.

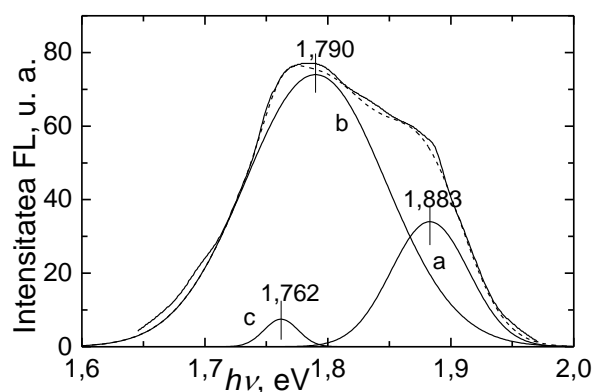


Fig. 23. Spectrul de FL la 80 K, al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament termic la temperatura 850 K, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*.

La temperatura camerei probabilitatea formării excitonilor este mică, respectiv aportul lor în formarea benzii de emisie FL este mică. Astfel, curbele B și C pot fi cauzate de recombinarea bandă-bandă și, respectiv, recombinare cu participarea acceptorilor cu energie mică ( $\sim 20$  meV) de la BV în *CdSe*. Banda A, având energie mai mică decât lățimea benzii interzise a semiconductorului *CdSe*, se poate admite că reprezintă recombinare de tip donor-acceptor în cristalitele de *GaSe*.

Mult mai pronunțat se evidențiază structura complexă a spectrului de FL la temperatura 80 K (Figura 20 (b), 21(2) și 23). Spectrul microcompozitului *CdSe-GaSe* la această temperatură, conține banda de emisie de margine a cristalitelor de *CdSe* cu maxim la energia 1,79 eV, o bandă de intensitate medie localizată în intervalul de energii 1,65÷1,75 eV și o bandă plasată la energii mari, cu maxim în intervalul 1,85÷1,95 eV (Figura 21 (2) și 23). Intensitatea benzii de FL din intervalul energiilor mari este în creștere, iar intensitatea benzii la energii mai mici decât ale benzii de FL a cristalitelor de *CdSe* din compozit, se diminuează la micșorarea temperaturii tratamentului termic de la 880 K la 850 K până la 833 K. Această dinamică a structurii spectrelor de FL poate fi explicată dacă se admite că banda de FL din regiunea energiilor mari este determinată de procesele radiative în cristalitele de *GaSe* dopate cel mai probabil cu *Cd* și *Ga* din compozit.

După cum se vede din Figura 23, spectrul de FL la 80 K al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament al plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 850 K, bine se descompun în trei curbe de tip Gauss (*a*, *b* și *c*) cu maxime la energiile 1,883 eV, 1,790 eV și respectiv, 1,762 eV.

Buna coincidență dintre spectrul de FL a compusului *CdSe* la temperatura 80 K (Figura 23 curba *a*) cu curba *b* din Figura 20, cu maxim la energia 1,790 eV, este o confirmare suplimentară despre prezența cristalitelor de *CdSe* în compozit.

În Figura 24 sînt prezentate spectrele de FL la temperatura 80 K, ale compozitului *GaSe-CdSe*, obținut prin tratament la temperatura 790 K, a plăcii de *GaSe* în vapori de *Cd* timp de 6 ore.

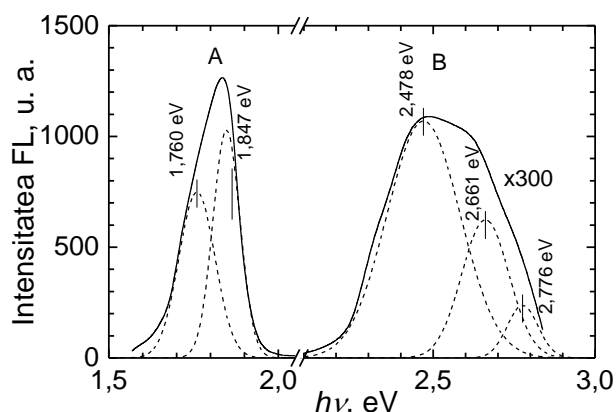


Fig. 24. Spectrele de FL la temperatura 80 K, ale compozitului *GaSe-CdSe*, obținut prin tratament la temperatura 790 K, a plăcii de *GaSe* în vapori de *Cd* timp de 6 ore.

Spectrul de FL, la  $T = 80$  K, este compus dintr-o bandă intensă (*A*), cu maxim la  $\sim 1,837$  eV, și o bandă structurată (*B*), de intensitate mică, în regiunea energiilor (2,1÷2,8) eV, cu maxim de intensitate la energia 2,478 eV. Banda *A* poate fi descompusă în două curbe de tip Gauss, cu maxim la 1,760 eV și 1,847 eV. Banda cu maxim la energia 1,760 eV este prezentă și în spectrul de FL în compozitul *GaSe-CdSe*, obținut la temperatura 850 K (Figura 23, curba *c*).

Maximul benzii de FL, la  $T = 293$  K, al punctelor cuantice *CdSe* variază în interval larg de energii 2,14÷2,60 eV, în funcție de tehnologia de obținere și de dimensiunile nanocristalitelor (3,0÷10,0) nm [10]. Așadar, subbenzile de FL a compozitului *GaSe-CdSe* cu maxime la 2,478 eV, 2,661 eV și 2,776 eV, pot fi obținute dacă admitem că în rezultatul tratamentului plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 790 K, timp de 6 ore, se obțin odată cu microcristalite de *CdSe* cu spectrul de FL în regiunea 1,79 eV și trei tipuri de nanocristalite de *CdSe* cu dimensiunile cuprinse în intervalul de la unități pînă la zeci de nm.

În Figura 25 este prezentat spectrul de FL, la  $T = 80$  K (*a*), a compozitului obținut prin tratament timp de 10 min, la temperatura 820 K.

În scopul interpretării acestei benzi, s-a studiat dependența intensității acesteia de inversul temperaturii (Figura 25 b). Din această prezentare se vede, că stingerea termică a benzii 2,087 eV se descrie bine cu funcția:

$$L(T) = L(0) \frac{1}{1 + A \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (3)$$

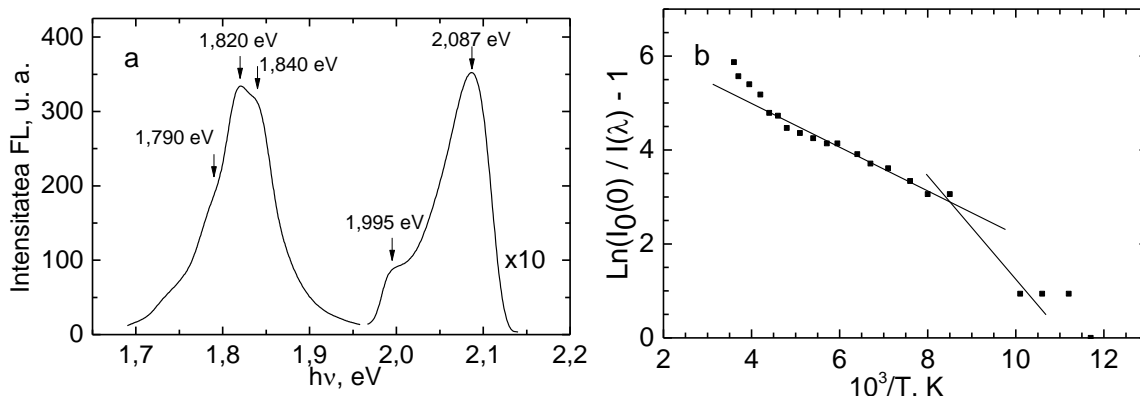


Fig. 25. Spectrele de FL, la temperatura 80 K (a), a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 820 K, timp de 10 min. Stingerea termică a benzii cu maxim la energia 2,087 eV (b).

Energia de activare termică la temperaturi joase (pentru  $10^3/T$  cuprins în intervalul  $8 \div 11K$ ) este egală cu 55 meV, iar în intervalul temperaturilor medii ( $125 \div 250K$ ) energia de activare termică a fotoluminescenței este egală cu 33 meV. Rezultă, că banda de emisie FL cu maxim la 2,087 eV se obține în rezultatul tranzițiilor electronilor din BC pe un nivel acceptor plasat la 33 meV de la BV în centrul zonei Brillouin. Banda 1,955 eV este asociată tranziției electronice BC – nivel acceptor, cu energia 0,093 eV, format de *Cd* ca dopant în *GaSe*. De asemenea, în lucrare se analizează și structura spectrului FL obținut prin tratament a lamelor de *GaSe* din vapori de *Cd* la temperatura 820 K, cu durata tratamentului 20 min, 40 min și 100 min.

Pentru a stabili temperatura minimă de obținere a compozitului *CdSe-GaSe* au fost preparate eșantioane la temperatura 750 K și 770 K. În Figura 26 (a) este prezentat spectrul de FL la  $T = 80 K$  a eșantionului obținut la temperatura 770 K, tratat în vapori de *Cd* timp de 100 min. Spectrul de FL este format din patru benzi cu maximele la energiile 1,867 eV, 1,815 eV, 1,790 eV și 1,720 eV. Aceste benzi de FL se obțin în rezultatul suprapunerii benzii de luminescență impuritară a cristalitelor de *GaSe* și a benzii de margine cu maxim la 1,79 eV a cristalitelor de *CdSe* din compozit. Spectrul de FL a compozitului obținut la temperatura 750 K, tratat în vapori de *Cd*, timp de 6 ore este prezentat în Figura 26 (b). Banda de emisie a acestui eșantion, la  $T = 80 K$ , acoperă intervalul de energii  $\sim (1,70 \div 1,92) eV$ , cu maxim la 1,848 eV. Odată cu banda de emisie impuritară în cristalitele de *GaSe* (1,847 eV) se evidențiază un platou, energia căruia bine corelează cu maximul benzii de emisie FL a policristalelor de *CdSe* la această temperatură.

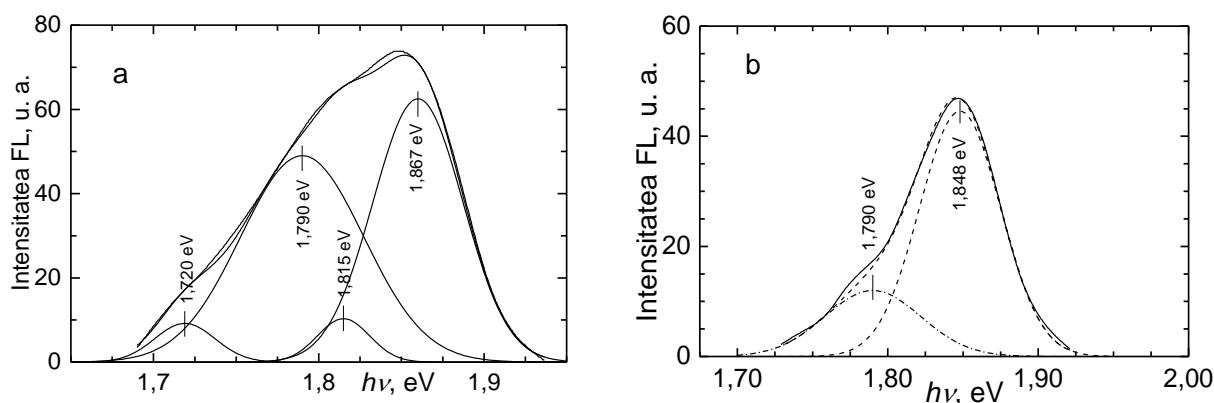


Fig. 26. Spectrul de FL, la  $T = 80$  K, a plăcilor de  $GaSe$  tratate în vapori de  $Cd$ , la temperatura 770 K, timp de 100 min (a) și la temperatura 750 K, timp de 6 ore (b).

Straturile de ioni și atomi neutri de  $Cd$  ecranează legăturile excitonice, fapt care se manifestă prin absența benzii "a" (Figura 18) din spectrele FL a eșantioanelor de  $GaSe$  primare.

Suprafața plăcilor de  $GaSe$  supuse intercalării electrolitice rămâne fără schimbări pronunțate, necătfînd la faptul, că are loc mărirea grosimii plăcilor. Fotoluminescența la temperatura 80 K a fost înregistrată de la suprafața (0 0 1) a plăcilor de  $GaSe$  intercalate cu ioni  $Cd^{2+}$  (Figura 27). Banda de FL a compozitului  $GaSe:Cd^{2+}$  (Figura 27) bine se descompune în gaussieni cu maxim la 2,050 eV și 1,990 eV (Figura 27 (b)).

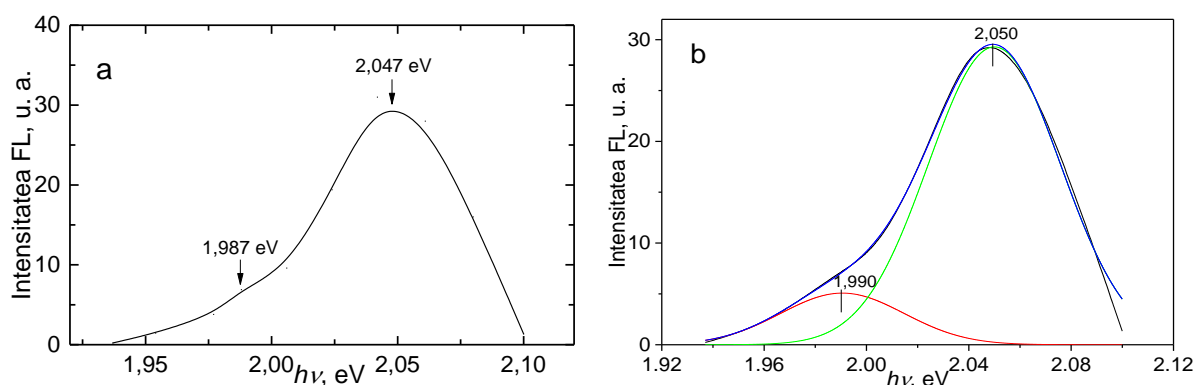


Fig. 27. Spectrul de fotoluminescență la 80 K al monocristalului de  $GaSe$  intercalat cu ioni de  $Cd^{2+}$  din soluție de  $CdCl_2$ , timp de 40 min (a) și gaussienii benzii de fotoluminescență (b).

Banda cu maxim la 2,050 eV energetic coincide cu banda monofonică de emisie a excitonilor indirecti. Banda de FL cu maxim la 1,990 eV se interpretează ca anihilarea radiativă a excitonilor indirecti, localizați, cu energia de legătură (ridbergul excitonic) egală cu 0,103 eV.

Energia de legătură a excitonilor indirecti la ionii  $Cd^{2+}$ , determinată ca diferența dintre energia excitonilor indirecti liberi egală cu 2,050 eV și energia excitonilor indirecti localizați pe banda ionilor de  $Cd^{2+}$  intercalați în spațiul Van-der-Waals al cristalelor  $GaSe$  este egală cu 60 meV. Energia de legătură a excitonilor indirecti localizați, în cristalele  $GaSe$  neintercalate este egală cu 52 meV [18]. Astfel, ionii  $Cd^{2+}$  intercalați în  $GaSe$ , micșorează energia de localizare a

excitonilor indirecți cu  $\sim 8$  meV. Această deplasare este cauzată de raza excesiv de mare a excitonilor indirecți în cristalele *GaSe*.

În **Capitolul 4** sînt incluse rezultatele cercetării proprietăților electrice, fotoelectrice și aplicații experimentale ale structurilor lamelare pe baza monocristalelor *GaSe*. Oxidarea suprafeței plăcilor de *GaSe*, cît și tratamentul termic al acestora în vapori de *Cd*, formează stări de suprafață prin care intens recombina purtătorii de sarcină de neechilibru. Acest proces se manifestă prin micșorarea fototconductibilității, odată cu majorarea energiei fotonilor în adîncul benzii fundamentale (Figura 28).

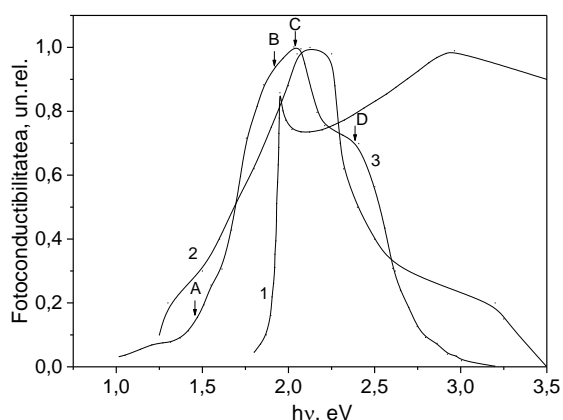


Fig. 28. Fotosensibilitatea cristalelor *GaSe*: *GaSe* nedopat (1); *GaSe* dopat cu 0,5 % at. *Cd* (2) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la  $T=750$  K (3).

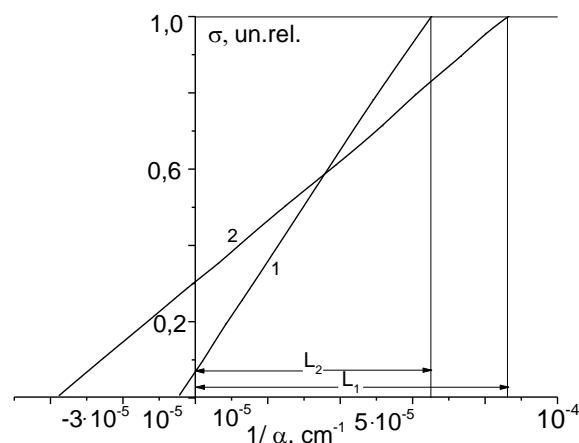


Fig. 29. Dependența  $\sigma(1/\alpha)$  pentru monocristalele de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* (1) și *GaSe* intercalat cu *Cd* la  $T=750$  K (2).

Pentru eșantioane cu grosimea  $d$  mai mare decît parcursul liber al purtătorilor de sarcină și absorbție intensă, fotoconductibilitatea  $\sigma$  și coeficientul de absorbție  $\alpha$  sunt legați prin proporționalitatea:

$$\sigma \sim 1 + \frac{S}{D} \frac{1}{1 + \alpha L}. \quad (4)$$

Din prezentarea grafică a relației (4) pentru *GaSe* dopat cu 0,5% at. *Cd* și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la  $T=750$  K (Figura 29) s-a determinat raportul  $D/S$  egal cu 0,38  $\mu\text{m}$  și 0,05  $\mu\text{m}$  respectiv. Totodată, s-a determinat parcursul liber al purtătorilor de sarcină de neechilibru egal cu 0,87  $\mu\text{m}$  în *GaSe* dopat cu 0,5% at. *Cd* și 0,65  $\mu\text{m}$  în *GaSe* intercalat cu *Cd* la  $T=750$  K.

Întrucît ordinul de mărime a parcursului de difuzie  $L$  pentru cristalele *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* și a plăcii de *GaSe* intercalate cu *Cd* la  $T=750$  K se păstrează, putem admite, că generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru, care asigură fotosensibilitatea înaltă în adîncul benzii fundamentale de absorbție a eșantioanelor cercetate, au loc în cristalele de *GaSe* a compozitului.

Pe baza plăcilor monocristaline de  $GaSe: Cd$  au fost confecționați receptori rezistivi de radiație X ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) cu dependența liniară a curentului generat de radiații în eșantion și intensitatea curentului în tubul de radiație X (Figura 30).

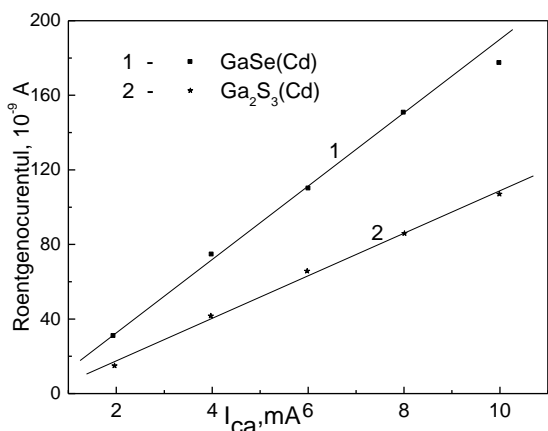


Fig. 30. Intensitatea curentului pentru  $GaSe(Cd)$  (curba 1) și  $Ga_2S_3(Cd)$  (curba 2) cu electrozi de  $In$  ( $U = 24 \text{ V}$ ) la iradierea probelor cu radiație X:  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $U_{ca} = 45 \text{ kV}$ .

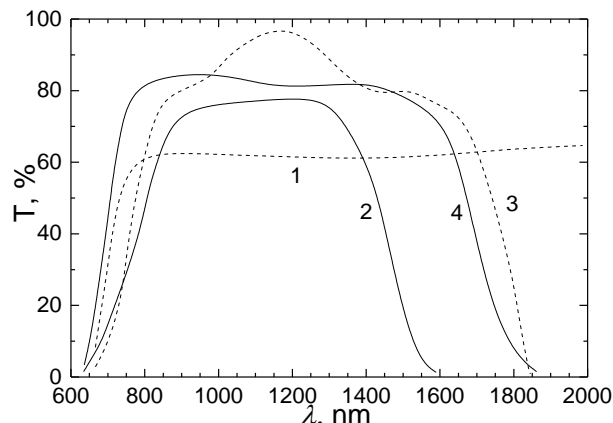


Fig. 31. Filtre optice: 1-  $GaSe$ ,  $d= 58 \mu\text{m}$ ; 2-  $GaSe-Ga_2O_3$ ; 3- $GaSe-In_2O_3$  cu grosimi  $65 \mu\text{m}$  și  $0,8 \mu\text{m}$ ; 4- $GaSe-SnO_2$  cu grosimi  $1,8 \mu\text{m}$  și  $0,2 \mu\text{m}$ .

Selectând grosimea și concentrația purtătorilor de sarcină liberi, din stratul de oxid propriu au fost confecționate filtre optice cu transparență înaltă  $t > 0,6$  în diapazonul roșu-infraroșu apropiat (Figura 31).

A fost elaborată metoda de preparare și confecționate mostre experimentale din structuri lamelare cu fotosensibilitate înaltă în regiunea vizibil-ultraviolet, cu semiconductori lamelari  $GaSe$  dopați cu  $Cd$  (Figura 32). Fotosensibilitatea acestora este asigurată de valoarea parcursului liber, egală cu  $0,8 \mu\text{m}$  (Figura 33).

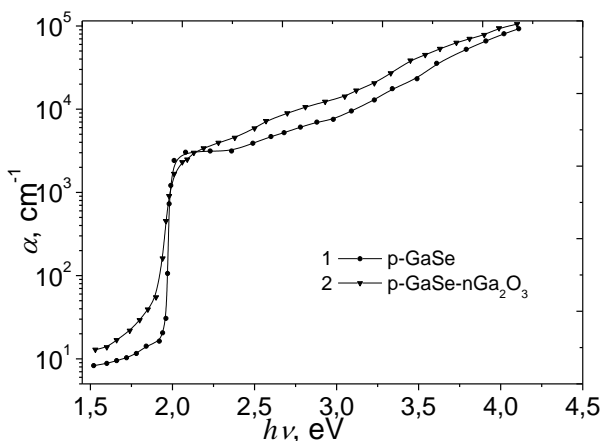


Fig. 32. Spectrele de absorbție calculate din măsurătorile transitanței lamelor  $p-GaSe: Cd$ .

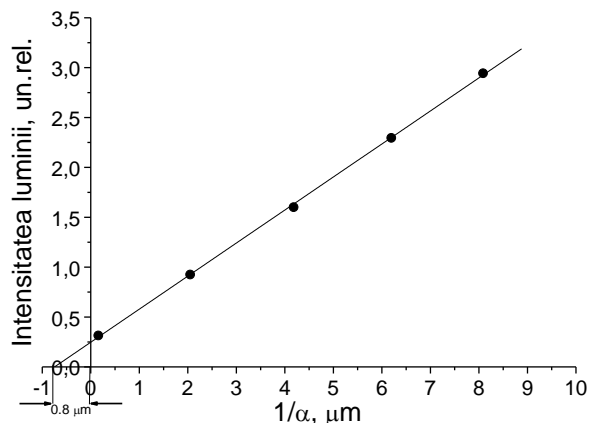


Fig. 33. Determinarea parcursului liber de difuzie în structura  $n-Ga_2O_3/i-Ga_2O_3/p-GaSe$  cu strat de oxid propriu preparat la  $T= 973 \text{ K}$ , timp de  $90 \text{ min}$  în atmosferă normală.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Structura cristalină din împachetări atomice planare de tipul *Se-Ga-Ga-Se* ale compusului *GaSe*, asigură o anizotropie pronunțată a proprietăților fizice și în particular mecanice, ale acestui material. Legăturile de valență închise la suprafața împachetărilor în rețeaua cristalină, determină legăturile slabe, iar prezența fisurii a permis intercalarea atomilor de *Cd* din fază de vapori la temperaturi din intervalul (670÷870) K între împachetări, cu formarea compozitului lamelar *GaSe-CdSe*. În calitate de germeni de cristalizare a compusului *CdSe*, au servit defectele de pe suprafața împachetărilor elementare, densitatea cărora este de  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Din măsurători de difracție a razelor X, imagini AFM și SEM, spectroscopie Raman și atomică emisională, a fost confirmată structura compozitului, determinate dimensiunile medii ale acestora și au fost stabilite legăturile creșterii cristalitelor de *CdSe* în funcție de temperatura, presiunea vaporilor de *Cd* și durata procesului de intercalare, care a variat în intervalul de la 10 min până la 60 ore;
2. Marginea benzii de absorbție a compozitului *GaSe-CdSe* la temperaturi medii de intercalare (700÷800) K depinde de durata procesului. Prin intercalarea atomilor de *Cd* timp de 10-15 min are loc lichidarea defectelor structurale în cristalul *GaSe*, care se manifestă prin amplificarea absorbției excitonilor în starea  $n=1$ . La mărirea timpului de intercalare sau a temperaturii, are loc formarea legăturilor *Cd-Se* și totodată, inițierea și creșterea cristalitelor de *CdSe* în spațiul dintre împachetări, fapt care se manifestă prin ecranarea legăturilor excitonice și în continuare, în formarea marginilor benzilor de absorbție caracteristice pentru cristalitele de *GaSe* și *CdSe*. Prezența cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* în compozit, contribuie la formarea unei benzi complexe de FL atât la temperatura camerei, cât și la 80 K. Fotoluminescența antistokes, prezentă în spectrele FL ale compozitului, găsește interpretare prin dimensionalitatea redusă a cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* din compozit.
3. Micșorarea coeficientului de absorbție a compozitului nanolamelar *GaSe-CdSe* la energii  $h\nu < 1,95 \text{ eV}$  este cauzată de tranziții electronice în banda de absorbție fundamentală a compusului *CdSe* din compozit, iar creșterea rapidă a coeficientului de absorbție din regiunea  $h\nu > 1,95 \text{ eV}$  la  $T=293 \text{ K}$ , are loc cu formarea aripii Urbach a excitonilor direcți, cât și a tranzițiilor optice indirecte  $\Gamma \rightarrow M$  în cristalele de *GaSe*. În acest interval de energii concurează două mecanisme de absorbție – tranziții optice indirecte cu participarea fononilor optici și absorbția cu formarea benzii excitonilor direcți, iar dependența exponențială a coeficientului de absorbție de energie în regiunea marginii benzii de absorbție, indică despre mecanismul de interacțiune a excitonilor cu vibrațiile rețelei cristaline.

A fost **soluționată problema științifică** de importanță majoră pentru fizica materialelor semiconductoare, care constă în elaborarea tehnologiei și confirmarea experimentală a obținerii



și stabilirii caracteristicilor fizice de bază ale compozitului format din cristalite cu dimensiuni submicrometrice de *GaSe* și *CdSe*.

### **Recomandări propuse.**

Rezultatele cercetărilor incluse în teza de doctorat permit:

- Optimizarea regimului tehnologic de obținere al compozitelor micro- și nanolamelare *GaSe-CdSe* cu dimensiuni ale cristalitelor cuprinse în intervalul micro- și nanometric, cu proprietăți fotoluminescente și fotoelectrice avansate;
- Stabilirea procedeele tehnologice de dirijare cu mecanismele de formare și lichidare a defectelor proprii din împachetările elementare a cristalitelor de *GaSe* din compozitul lamelar *GaSe-CdSe*;
- Propunerea mecanismelor de interpretare a proprietăților optice și fotoluminescente ale materialelor cu dimensionalitate redusă.

### **BIBLIOGRAFIE**

1. Maschke K., Overhof H. Influence of stacking disorder on the dc conductivity of layered semiconductors. In: Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, no. 4, p. 2058-2061.
2. Rybkovskiy D. V. et al. Ab Initio Electronic Band Structure Calculation of Two-Dimensional Nanoparticles of Gallium Selenide. In: J. Nano-Electronics & Optoelectronics, 2012, vol.7, no.1, p.65-67.
3. Ghalouci L. et al. First principle investigation into hexagonal and cubic structures of Gallium Selenide. In: Comput. Mater. Science, 2013, vol. 67, p.73-82.
4. Olguin D., Rubio-Ponce A. and Cantarero A. Ab initio electronic band structure study of III-VI layered semiconductors. In: Eur. Phys. J. B, 2013, vol.86, p.40141-1- 40141-9.
5. Segura A. et al. Specific features of the electronic structure of III-VI layered semiconductors: recent results on structural and optical measurements under pressure and electronic structure calculations. In: Phys. Stat. Sol. (b), 2003, vol. 235, no. 2, p. 267-276.
6. Le Toullec R., Piccioli N. and Chervin J. C. Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K. In: Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, p. 6162-617.
7. Jouanne M., Julien C., Balkanski M. Polarization Studies of Polar Phonons of InSe. In: Phys.Stat.Sol. (b), 1987, vol.144, no.2, p. K147-K150.
8. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. Москва, Мир, 1985.
9. Capozzi V. and Minafra A. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. In: J. Phys. C: Sol. State Phys., 1981, vol. 14, no. 29, p. 4335-4346.
10. Boatman E. M., Lisensky G. C., Nordell K. J. A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals. In: J. Chem. Edu., 2005, vol. 82, p. 1697-1699.

## LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

### 1. Articole științifice în reviste de profil recunoscute

#### 1.1. În reviste internaționale cotate ISI:

1. D. Untila, Caraman, I. Evtodiev, V. Cantser, N. Spalatu, L. Leontie, **L. DMITROGLO**, E. Luchian. Crystalline structure, surface morphology and optical properties of nanolamellar composites obtained by intercalation of InSe with Cd. In: Energy Procedia, 2015, Vol. 84, p.149 – 155, 2015/ doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.308 (SNIP: 0,786).
  2. Dumitru Untila, Valeriu Canțer, Mihail Caraman, Igor Evtodiev, Liviu Leontie and **Liliana DMITROGLO**. Photoluminescence properties of lamellar nanocomposites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals. In: Phys. Status Solidi C, Vol.12, no.1-2, p. 65–69, 2014 / DOI 10.1002/pssc.201400127 (IF: 0,550).
  3. S. Evtodiev, I. Caraman, **L.DMITROGLO**, L. Leontie, V. Nedeff, A. Dafinei, G. Lazar, and I. Evtodiev. Optical properties of III–VI lamellar semiconductors doped with Cu and Cd and of related III–VI/native oxide structures. In: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics; Vol. 6, p. 502–513, 2011, ISSN 1555-1318 (IF: 1,03);
- #### 1.2. În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:- Categoria B, C
4. **DMITROGLO L.** Fotoluminescența cristalelor de GaSe intercalate cu Cd din soluție de CdCl<sub>2</sub>. În: Fizică și Tehnică. Procese, modele, experimente, nr.1, p.11-15, 2015, ISSN 1857-0437;
  5. Iuliana Caraman, Valeriu Kantser, Igor Evtodiev, Oana Șușu, Liviu Leontie, Grigory Arzumanyan, Untila Dumitru, **Liliana DMITROGLO**. Structura cristalină și proprietățile optice ale compozitului obținut prin intercalarea monocristalelor GaSe cu Cd. In: Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol.15, no.1-2, p.51-60, 2015, ISSN 1810-648X;
  6. **DMITROGLO L.**, Evtodiev I., Caraman Iu., Dafinei A., Lazar G. Structuri nanolamelare semiconductor *GaSe:Cd*–oxid propriu ca adsorbant selectiv de gaze. În: Studia Universitatis, Seria “Științe exacte și economice”, Fizică, p. 73-77, ISSN 1857-2073, 2012;
  7. **DMITROGLO L.**, Evtodiev I., Caraman Iu., Nedeff V., Dafinei A. Fotoluminescența straturilor nanolamelare de GaSe obținute prin intercalarea cu Cd. În: Fizică și Tehnică. Procese, modele, experimente, nr.2, p.16-20, 2012, ISSN 1857-0437;
  8. **L. DMITROGLO**, E. Vatavu, I. Evtodiev, M. Caraman. Proprietățile electrice și fotoelectrice ale monoseleniurii de galiu dopat cu Cd. Revista științifică a USM, Studia Universitatis. Seria “Științe exacte și economice”, Vol, 47, nr.7, 2011, p.117-121, ISSN 1857-2073;
  9. **L. DMITROGLO**. Tranziții excitonice indirecte în cristalele de GaSe:Cd. În: Revista științifică a USM, Studia Universitatis, Seria “Științe exacte și economice”, Vol, 47, nr.7, p.112-117, 2011, ISSN 1857-2073.

### 2. Materiale/ teze la forurile științifice

#### 2.1. Conferințe internaționale (peste hotare):

10. Untila D., Caraman Iu., Evtodiev I., Cantser V., Spalatu N., Leontie L., **DMITROGLO L.**, Luchian E. Crystalline structure, surface morphology and optical properties of nanolamellar composites obtained by Cd intercalation of InSe. EMRS-2015 Spring Meeting, May 11-15, Lille, France, 2015. In: Full Program, Symposium: C, p. C-20;
11. Iuliana Caraman, **Liliana DMITROGLO**, Igor Evtodiev, Liviu Leontie, Mokhtar Zerdali, Saad Hamzaoui, Oana Șușu, Georgiana Bulai, Silviu Gurlui. Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO<sub>2</sub> substrates and single crystalline GaSe lamellas. EMRS-2015 Spring Meeting, May 11-15, Lille, France, 2015. In: Full Program, Symposium: C, p. M-3;
12. D. Untila, **L. DMITROGLO**, I. Rotaru, D. Spoială, Iu. Caraman, Ig. Evtodiev. Nano-hybrid structures of GaSe and InSe semiconductors intercalated by ions and molecules. Fabrication, properties and applications. Constructive and technological design optimization in the machines building field. OPROTEH-2015, Bacău, 04-06 iunie, 2015. In: Conference Proceedings. Abstracts, p. 94-95;
13. Dumitru Untila, Valeriu Canțer, Mihail Caraman, Igor Evtodiev, Liviu Leontie, **Liliana DMITROGLO**. Photoluminescent properties of lamellar nanocomposites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals, EMRS-2014 Spring Meeting, May 26-30, Lille, France, 2014. In: Full Program, Symposium: E, p. E-5;
14. Dumitru Untila, Iuliana Caraman, Nicolae Spalatu, **Liliana DMITROGLO**. The photovoltaic properties of lamellar A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> semiconductor junctions interspersed with Cd. Second International Conference on Natural and Anthropoc Risks, ICNAR 2014, 4-7 June, 2014, Bacău, Romania. In: Conference Program, p. 16;
15. **Liliana DMITROGLO**, Iuliana Caraman, Dumitru Untila, Igor Evtodiev, Marius Stamate, Liviu Leontie. Structure and optical properties of GaSe-CdSe nanocomposites. The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, Moscow, Russia. In: Conference Program, p. 165;
16. **L. DMITROGLO**, Iu. Caraman, Ig. Evtodiev, M. Caraman, L. Leontie. Structura și proprietățile optice și fotoelectrice ale nanostructurilor lamelare GaSe-CdSe. 10th International Conference on Physics of Advanced Materials, 22-28 September, 2014, Iași, România. In: Program Book, p. 29;
17. D. Untila, Ig. Evtodiev, V. Canțer, **L. DMITROGLO**, Iu. Caraman, L. Leontie. Anizotropia proprietăților fotoelectrice și luminescente ale nanostructurilor lamelare GaSe:Eu-CdSe și GaSe-CdSe. 10th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-10), 22-28 September, 2014, Iași, România. In: Program Book, p. 30;
18. Caraman Iu., **DMITROGLO L.**, Evtodiev I., Stamate M. UV and X detectors with Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and GaSe semiconductors intercalated with Zn and Cd. The X<sup>TH</sup> Internațional Conference “Constructive and technological design optimization in the machines building field”. OPROTEH-2013, Bacău, Romania, May 23-25, 2013. In: Conference Proceedings. Abstracts, p. 91;
19. Caraman Iu., **DMITROGLO L.**, Evtodiev S., Rotaru, I. Optical and photovoltaic effects in semiconductor layers based on gallium and indium monoselenide. The X<sup>TH</sup> Internațional Conference „ Constructive and technological design optimization in the machines building field”, OPROTEH-2013, Bacău, Romania, May 23-25, 2013. In: Conference Proceedings. Abstracts, p.92;
20. Caraman Iu., Kantser V., Evtodiev I., Leontie L., Ardjumanian, G., Stamate M., **DMITROGLO L.**, Girtan M. Composition and structure of lamellar composites obtained by intercalation of III-VI layered semiconductor materials. EMRS-2013 Spring Meeting, May 27-31, Strasbourg, France, 2013. In: Full Program, Symposium J, p. J-12;
21. Caraman Iu., **DMITROGLO L.**, Evtodiev I., Leontie L. Photoluminescence of GaSe lamellae intercalated with Cd. EMRS-12 Spring Meeting, May 23-25, Strasbourg, France, 2012. In: Full Program, Symposium R, p. 423;
22. **DMITROGLO L.**, Evtodiev S., Luchian E., Caraman Iu., Stamate M., Leontie L. Impurity level in ε-GaSe crystals intercalated with Cd from vapor phase. 9<sup>th</sup> International Conference on Physics of advanced materials (ICPAM-9), 20-23 september 2012, Iași, România. In: Abstract book, Nanostructures and low dimensional systems, p.98;

23. **Liliana Dmiroglu**, I. Evtodiev, S. Evtodiev, I. Caraman, Adrian Dafinei. Nanolamelare semiconductor structures with applications in environmental engineering. The 9<sup>th</sup> International Conference OPROTEH -2011. In: Abstract of papers, Bacău, Romania, May 24-26, 2011;
24. **L.Dmitroglu**, D. Untila, I. Evtodiev, Iu. Caraman, G. Lazar, V. Nedeff. Nanolamellar structures of A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> semiconductors and native oxides for environment enginery. The 9<sup>th</sup> International Conference OPROTEH -2011. In: Abstract of papers, Bacău, Romania, May 24-26, 2011.
- 2.2. Conferințe naționale cu participare internațională:*
25. **L. Dmiroglu**, D. Untila, Iu. Caraman, Ig. Evtodiev, I. Rotaru, E. Luchian. The photoluminescence of CdSe-GaSe and CdSe-GaSe:Eu nanolamellar composites. 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2014). In: Abstracts, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 241;
26. **L. Dmiroglu**, Iu. Caraman, S. Evtodiev, M. Caraman, I. Rotaru, E. Luchian, D. Untila. Procese optice on structuri lamelare obținute prin intercalarea compușilor A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> cu Cd și Zn din fază de vapori. Academy of Science of Moldova. The 5th Conference of the Physicists of Moldova. In: Abstracts, October 22-25, 2014, Chisinau, Republic of Moldova, p. 43;
27. Dumitru Untila, **Liliana Dmiroglu**, Igor Evtodiev, Iuliana Caraman, Efimia Luchian, Irina Rotaru, Tatiana Gorobcic. Studiul structurii și mecanisme de generare-recombinare în compozite nanolamelare obținute prin intercalarea cu Cd a monocristalelor GaSe și GaSe:Eu. Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, 10-11 noiembrie, 2014. În: Rezumate ale comunicărilor. Științe ale naturii. Științe exacte. Chișinău, CEP USM, 2014, p. 99, ISBN 978-9975-71-568-3;
28. **Dmitroglu L.**, Evtodiev S., Spoială D., Untila D., Dafinei A. Mecanisme de recombinare luminescentă în cristalele GaSe și GaSe intercalate cu Cd din faza de vapori.”Tehnologii informaționale, Sisteme și Rețele”. În: Culegerea rapoartelor la Conferința internațională prilejuită de aniversarea a 20 de ani de la fondarea Universității Libere Internaționale din Moldova, ”Tehnologii informaționale, Sisteme și Rețele” ITSN-2012, 15-17 octombrie, 2012, Chișinău, ULIM, p. 77-82, ISBN 978-9975-124-34-8;
29. **Dmitroglu L.**, Vatavu E., Luchian E., Evtodiev I. Fotoconductivitatea spectrală a cristalelor GaSe intercalate cu Cd din fază de vapori. În: Rezumate ale comunicărilor la Conferința științifică cu participare internațională „Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, Secția: Științe naturale, exacte și ingineresti, 25-26 septembrie 2012, p. 140-142, ISBN 978-9975-71-267-5;
30. Споялэ Д., Евтодиев И., Сава А., **Дмитрогло Л.** Некоторые электрофизические свойства монокристаллов p-GaSe интеркалированных кадмием из раствора CdCl<sub>2</sub>. În: Rezumate ale comunicărilor la Conferința științifică cu participare internațională „Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, Secția: Științe naturale, exacte și ingineresti, 25-26 septembrie 2012, p.174-176, ISBN 978-9975-71-267-5;
31. **Dmitroglu L.**, Evtodiev I., Caraman Iu., Dafinei A., Nedeff V. The photoluminescence of nano-lamella structures with sub-micron metal dots obtained by intercalation of GaSe with Cd. In: Proceedings of International Scientific Conference “10 years of nano-tehnology development in the Republic of Moldova”, 22-23 October, 2012, Bălți, p. 8-9, ISBN 978-9975-50-085-9;
32. **Liliana Dmiroglu**. Tranziții optice indirecte în cristalele GaSe și GaSe:Cd, Conferința științifică națională cu participare internațională ”Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”, consacrată aniversării a 65-a a USM. 21-22 septembrie 2011. În: Rezumatele comunicărilor. Științe ale naturii și exacte, Vol.II, Chișinău: CEP USM, p. 157-160;
33. **L. Dmiroglu**, D. Untila, P. Chetrush, I. Evtodiev, Iu. Caraman, G. Lazar, V. Nedeff. Nanolamellar structures of oxide - A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>:Cd semiconductors type for use as detectors of radiation in the UV spectral region. In: Proceedings of International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Republic of Moldova, 7-8th of July, 2011;
34. Elmira Vatavu (Cuculescu), Igor Evtodiev, **Liliana Dmiroglu**, Mihail Caraman. Nivele de recombinare și de captură în semiconductorii stratificați GaSe dopat cu cupru. Materiale noi multifuncționale și studierea proprietăților fizice și chimice. În: Materialele Simpozionului Științific Internațional, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, 2011, p. 194-203;
35. **L. Dmiroglu**, E. Vatavu, I. Evtodiev, M. Caraman. Stări impuritate în GaSe și GaSe dopat cu Cd. Conferința științifică națională cu participare internațională „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”, consacrată aniversării a 65-a a USM, 21-22 septembrie, 2011. În: Rezumatele comunicărilor. Științe ale naturii și exacte, Vol.II. Chișinău: CEP USM, p. 166-169.
- 2.3. Conferințe naționale:*
36. **Dmitroglu L.**, Evtodiev I., Caraman I., Dafinei A., Lazar G. Structuri nanolamelare semiconductor GaSe:Cd-oxid propriu ca adsorbant selectiv de gaze. În: Rezumatele comunicărilor: Conferința Fizicienilor din Moldova (CFM-2012), 22-23 octombrie, Bălți, p.32, ISBN 978-9975-50-087-6;
37. Evtodiev S., Sava A., **Dmitroglu L.**, Dafinei A., Spoială D. Reflexia difuză a luminii de la suprafața [0001] a lamelor de GaSe corodate electro-chimic. În: Rezumatele comunicărilor: Conferința Fizicienilor din Moldova (CFM-2012), 22-23 octombrie, Bălți, p.43, ISBN 978-9975-50-087-6;
38. **Dmitroglu L.**, Untila D., Luchian E., Caraman M., Evtodiev I. Lățimea benzii optice în GaSe dopat cu Cd în micro și nanoparticule. În: Rezumatele comunicărilor: Conferința Fizicienilor din Moldova (CFM-2012), 22-23 octombrie, Bălți, p.44, ISBN 978-9975-50-087-6;
39. T. Școlnic, D. Untila, **L. Dmiroglu**, I. Evtodiev. Analiza semicantitativă a nanolamelelor din monocalcogenid de Ga intercalat cu Cd. Conferința Științifică „Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacități”. În: Științe naturale și exacte, USM, Chișinău, 18 mai 2011, p.88-89.

## ADNOTARE

La teza de doctorat “**Proprietățile optice și fotoelectrice ale structurilor nanolamelare din calcogenuri de Cd și Ga**”, prezentată de către **Dmitroglu Liliana**, în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice, specialitatea **134.01 – Fizica și tehnologia materialelor**, Chișinău, 2016.

Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 211 titluri, 169 pagini text de bază, 103 figuri, 20 tabele, 49 formule. Rezultatele obținute sînt publicate în 39 lucrări științifice.

**Cuvinte cheie:** lamele, structuri nanolamelare, compozit, oxid, fotoluminescență, absorbție, reflexie, spectru, difractogramă, dopare, intercalare, anisotropie, excitoni, fononi, tratament termic.

**Domeniul de studiu:** nanotehnologii și nano materiale noi funcționale.

**Scopul lucrării:** Scopul lucrării constă în elaborarea procesului tehnologic de preparare a compozitelor nanolamelare din semiconductori de *GaSe* și *CdSe* cu proprietăți morfologice, optice și fotoelectrice relevante, și evidențierea perspectivelor de utilizare ale acestora în dispozitive opto și fotoelectrice pentru intervalul ultraviolet-vizibil-IR apropiat.

**Obiectivele cercetării:** Creșterea monocristalelor de *GaSe* nedopat și dopat cu *Cd*, prin metoda Bridgman și obținerea plăcilor monocristaline plan-paralele cu suprafețe netede la nivel atomic. Stabilirea regimului tehnologic de obținere a compozitelor din cristalite  $\epsilon$ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric. Determinarea condițiilor tehnologice optime pentru obținere a materialului compozit din cristalite  $\epsilon$ -*GaSe* și *CdSe* de singonie hexagonală (wurtzită) și cubică (sfalerită). Studiul proprietăților optice, fotoelectrice și luminescente a compozitelor din selenura de *Cd* și *Ga* obținute prin intercalarea monocristalelor  $\epsilon$ -*GaSe* cu *Cd* din fază cu vapori și din soluții apoase de *CdCl<sub>2</sub>*. Stabilirea corelației dintre forma polimorfă și dimensiunile cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* de regimul tehnologic de obținere a compozitului.

**Noutatea și originalitatea științifică:** Au fost elaborate condițiile tehnologice pentru obținerea compozitelor nanocristaline din compuși de *GaSe* și *CdSe* cu morfologia și dimensiunile geometrice dirijate prin variația temperaturii și a duratei tratamentului termic, și a presiunii vaporilor de *Cd*. Au fost determinate structurile cristalografice ale componentelor compozitului, cât și dimensiunile medii ale cristalitelor. S-a determinat compoziția elementară a cristalitelor componente ale compozitului. S-a demonstrat, că intercalarea termică a atomilor de *Cd* din fază de vapori și din soluții apoase între împachetările stratificate ale cristalelor  $\epsilon$ -*GaSe*, formează centre de nucleație pentru compozitele micro- și nanocristaline de *GaSe* și *CdSe* de singonie hexagonală și cubică, care au fost investigate prin spectroscopia XRD, FTIR și Raman, precum și studiul spectrelor de vibrații monofonice și multifonice ale rețelei cristaline, și ale impurităților necontrolabile în compozitul *CdSe – GaSe* cu și fără oxid propriu.

S-a stabilit prezența fotoluminescenței antistokes determinată de dimensiunile nanometrice ale cristalitelor componente ale compozitului. S-a determinat energia nivelelor de recombinare responsabile de procesele radiative din compozitul *GaSe-CdSe*, obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* a monocristalelor de *GaSe* și din soluții apoase de *CdCl<sub>2</sub>*.

**Problema științifică soluționată:** Prin tratament termic în vapori de *Cd* și din soluții apoase de *CdCl<sub>2</sub>*.se obțin structuri nanolamelare din semiconductori stratificați *GaSe* și compozit *CdSe – GaSe* cu și fără oxid propriu cu proprietăți fizice anizotrope avansate, lărgind aria aplicativă a materialelor cu funcționalități în aplicații opto-electronice.

**Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:** Identificarea mecanismelor de dirijare cu morfologia parametrilor geometriei structurii cristalografice și mecanismele de recombinare radiativă a compozitelor obținute pe baza monocristalelor lamelare de *GaSe*. Propunerea tehnologiei de obținere a structurilor lamelare ordonate compuse din lame nanocristaline de *GaSe* și *CdSe* cu proprietăți relevante de emisia luminescentă în regiunea verde - roșu a spectrului. Determinarea energiei fononilor activi în spectrele Raman și FTIR în cristalitele componente ale compozitelor *GaSe-CdSe*. Propunerea tehnologiei de obținere a structurilor *GaSe-CdSe* fotosensibile în intervalul violet-IR apropiat al spectrului cu aplicație posibilă în conversia energiei solare. S-a determinat densitatea stărilor de suprafață și se argumentează mecanismul de formare a compozitului cu semiconductori lamelari de tipul *GaSe*.

## SUMMARY

of the thesis “Optical and photoelectrical properties of Cd and Ga chalcogenide lamellar nanostructures” presented by **Dmitroglu Liliana** for the competition of the Doctor degree in Physics, **134.01 – Physics and materials technology** speciality, Chisinau, 2016.

The thesis consists of Introduction, four Chapters, General conclusions and recommendations. The List of References contains 211 items. The thesis includes 169 pages, 103 figures, 20 tables and 49 formulas. The obtained results are published in 39 scientific papers and reports.

**Keywords:** lamellas, lamellar nanostructures, composite, oxide, photoluminescence, absorption, reflection, spectrum, diffractogram, doping intercalation, anisotropy, excitons, phonons, thermal treatment.

**Research field:** nanotechnologies and new functional nanomaterials.

**The purpose of the thesis:** The purpose of the thesis is the elaboration of technological procedure for processing *GaSe* and *CdSe* semiconductor lamellar nanocomposites with relevant morphological, optical and photoelectrical properties, highlighting the prospects of their use in optoelectronic and photoelectric devices operating in ultraviolet, visible and near-IR spectral ranges.

**The objectives of the thesis:** The growth of undoped and *Cd*-doped *GaSe* single crystals using the Bridgman technique and manufacture of plane-parallel single crystal plates with smooth surfaces at the atomic level. Establishment of processing method for composite manufacturing from  $\epsilon$ -*GaSe* and *CdSe* crystallites with micro- and nanometer dimensions. Determination of optimum technological conditions for manufacturing  $\epsilon$ -*GaSe* and *CdSe* crystalline composites with hexagonal (wurtzite) and cubic (sphalerite) syngonies. The study of optical, photoelectrical and luminescent properties of *CdSe* and *GaSe* composites obtained by intercalation of  $\epsilon$ -*GaSe* single crystals and *Cd* from vapour phase and *CdCl*<sub>2</sub> aqueous solution. Establishment of correlation between the both polymorphic form and dimensions of *GaSe* and *CdSe* crystallites and processing method of composite manufacturing.

**Novelty and scientific originality:** Technological conditions for manufacturing *GaSe* and *CdSe* nanocrystalline composites with the morphology and geometrical dimensions varied by temperature, duration of thermal treatment and pressure of *Cd* vapours have been elaborated. Crystallographic structures of the composite components, as well as average dimensions of the crystallites were determined. Elemental composition of the crystallites was found. It was demonstrated that thermal intercalation of *Cd* atoms from vapour phase and aqueous solutions between layered packaging of  $\epsilon$ -*GaSe* crystals forms the nucleation centres for micro- and nanocrystalline *GaSe* and *CdSe* composites with hexagonal and cubic syngonies, which were investigated by XRD, FTIR and Raman spectroscopy, as well as from single- and multiphonon vibration spectra of crystal lattice and non-controllable impurities in *CdSe-GaSe* composite with and without native oxygen.

Anti-Stokes photoluminescence stipulated by nanometric dimensions of composite crystallites was observed. The energy of recombination levels responsible for radiative processes in *CdSe-GaSe* composite obtained by thermal treatment of *GaSe* single crystals in *Cd* vapours and from *CdCl*<sub>2</sub> aqueous solution was found.

**The solved scientific problem:** Using thermal treatment in *Cd* vapours, as well as *CdCl*<sub>2</sub> aqueous solutions, the lamellar nanostructures from *GaSe* layered semiconductors and *CdSe-GaSe* composite with and without native oxygen are manufactured. These nanostructures have advanced anisotropic physical properties that stipulate a large area for optoelectronic applications of the materials.

**Theoretical and practical significance of the thesis:** The methods for variation of the morphology of crystallographic structure geometric parameters and the mechanisms of radiative recombination for *GaSe* lamellar single crystals-based composites are identified. The technological procedure for manufacturing the ordered lamellar structures composed of *GaSe* and *CdSe* nanocrystalline lamellas with relevant luminescent properties in the green – red spectral range is proposed. The energy of active phonons in Raman and FTIR spectra of *GaSe-CdSe* composite crystallites are determined. The technological procedure for manufacturing the *GaSe-CdSe* structures, which are photosensitive in the violet – near-IR spectral range and may have application in solar energy conversion, is proposed. The density of the surface states is found and the mechanisms of the formation of *GaSe*-type lamellar semiconductor composites are argued.

## АННОТАЦИЯ

к диссертации «**Оптические и фотоэлектрические свойства слоистых структур на основе халькогенидов  $Cd$  и  $Ga$** », представленной Дмитрогло Лилианой на соискание ученой степени доктора физических наук, специальность **134.01 – Физика и технология материалов**, Кишинев, 2016.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, списка литературы из 211 публикаций, 169 страниц основного текста, 103 рисунков, 20 таблиц, 49 формул. Полученные результаты опубликованы в 39 научных работах.

**Ключевые слова:** тонкие слои, слоистые наноструктуры, композитный материал, оксид, фотолюминесценция, поглощение, отражение, спектр, дифрактограмма, легирование, интеркаляция, анизотропия, экситоны, фононы, термическая обработка.

**Область исследования:** нанотехнологии и новые функциональные наноматериалы.

**Цель работы:** Целью работы является разработка технологического процесса получения композитных слоистых материалов на основе полупроводников  $GaSe$  и  $CdSe$ , обладающих соответствующими морфологическими, оптическими и фотоэлектрическими свойствами, а также освещение перспектив их использования в оптических и фотоэлектрических устройствах, работающих в ультрафиолетовой-видимой-ближней инфракрасной областях спектра.

**Задачи исследования:** Выращивание нелегированных и легированных  $Cd$  монокристаллов  $GaSe$  методом Бриджмана и получение монокристаллических плоско-параллельных пластинок с гладкими поверхностями на атомарном уровне. Установление технологического режима получения композитных материалов из кристаллитов  $\epsilon-GaSe$  и  $CdSe$ , имеющих микро- и наноразмеры. Определение оптимальных технологических условий для получения композитного материала из кристаллитов  $\epsilon-GaSe$  и  $CdSe$  гексагональной (вюрцит) и кубической (сфалерит) сингонии. Изучение оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств композитных материалов на основе  $CdSe$  и  $GaSe$ , полученных при помощи интеркаляции монокристаллов  $\epsilon-GaSe$  кадмием из паровой фазы и водных растворов  $CdCl_2$ . Установление корреляции между полиморфной формой и размерами кристаллитов  $GaSe$  и  $CdSe$  и технологическим режимом получения композитного материала.

**Новизна и научная оригинальность:** Были разработаны технологические условия для получения нанокристаллических композитов на основе соединений  $GaSe$  и  $CdSe$  с морфологией и геометрическими размерами, управляемыми при помощи изменения температуры, длительности термообработки и давления паров  $Cd$ . Были определены кристаллографические структуры компонентов композита, а также средние размеры кристаллитов. Был определен элементарный состав кристаллитов, являющихся компонентами композита. Было показано, что термическая интеркаляция атомов  $Cd$  из паровой фазы и из водных растворов между слоистыми упаковками кристаллов  $\epsilon-GaSe$  приводит к формированию зародышей кристаллизации микро- и нанокристаллических композитов  $GaSe$  и  $CdSe$  гексагональной и кубической сингонии, которые были исследованы при помощи XRD, FTIR и рамановской спектроскопии, а также однофононных и многофононных спектров колебаний кристаллической решетки и неконтролируемых примесей в композитном материале  $CdSe-GaSe$  с и без природного кислорода.

Было установлено наличие антистоксовой люминесценции, определяемой наноразмерами кристаллитов-компонентов композита. Была найдена энергия уровней рекомбинации, ответственных за излучательные процессы в композитном материале  $GaSe-CdSe$ , полученном при помощи термообработки монокристаллов  $GaSe$  в парах  $Cd$  и из водных растворов  $CdCl_2$ .

**Решенная научная проблема:** При помощи термообработки в парах  $Cd$ , а также из водных растворов  $CdCl_2$ , были получены слоистые наноструктуры из слоистых полупроводников  $GaSe$  и композитный материал  $CdSe-GaSe$  с и без природного кислорода. Данные материалы обладают дополнительными анизотропными физическими свойствами, расширяющими область их применения в оптоэлектронике.

**Теоретическое и практическое значения работы:** Установлены механизмы управления морфологией параметров геометрии кристаллографической структуры и механизмы излучательной рекомбинации композитов, полученных на основе слоистых монокристаллов  $GaSe$ . Предложена технология получения упорядоченных слоистых структур из нанокристаллических пластинок  $GaSe$  и  $CdSe$  с соответствующими люминесцентными свойствами в зелено-красной области спектра. Найдены значения энергии активных фононов в спектрах Рамана и FTIR для кристаллитов-компонентов композита  $GaSe-CdSe$ . Предложена технология получения структур  $GaSe-CdSe$ , фоточувствительных в фиолетовой-ближней ИК области спектра, с возможным применением в качестве преобразователей солнечной энергии. Определена плотность поверхностных состояний и обсуждены механизмы формирования композитных материалов из слоистых полупроводников типа  $GaSe$ .

**DMITROGLO LILIANA**

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE  
STRUCTURILOR NANOLAMELARE DIN CALCOGENURI DE  
*Cd ȘI Ga***

**SPECIALITATEA 134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

---

Aprobat spre tipar: 12.01.2016

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 40 ex.

Coli de tipar: 2,0

Comanda nr. 3/16

---

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M.,  
str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău