

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

Teză de doctor în științe fizice

**Conducător
științific:**



**Evtodiev Igor, doctor habilitat în științe
fizico-matematice, conferențiar universitar**

Autorul:



CHIȘINĂU, 2016

©Dmitroglu Liliana, 2016

CUPRINS

ADNOTARE(română, engleză, rusă).....	5
LISTA ABREVIERILOR.....	8
INTRODUCERE.....	9

1. REVISTA BIBLIOGRAFICĂ

1.1. Structura cristalină și tranzițiile de fază ale compusului <i>GaSe</i>	20
1.2. Structura benzilor electronice ale compusului <i>GaSe</i>	22
1.3. Stări energetice impuritate în cristalele <i>GaSe</i>	23
1.4. Intercalarea semiconductorilor lamelari cu atomi și molecule.....	30
1.5. Concluzii și scopurile lucrării.....	47

2. METODICA EXPERIMENTULUI. PREPARAREA ȘI CARACTERISTICA GENERALĂ A PROBELOR

2.1. Prepararea probelor pentru măsurări.....	50
2.2. Tehnologia electrochimică de intercalare a straturilor monocristaline de <i>GaSe</i> cu ioni de Cd^{2+}	52
2.3. Caracteristicile electrice ale semiconductorului <i>GaSe</i> nedopat și dopat cu <i>Cd</i>	54
2.4. Metodica cercetării proprietăților optice în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală a structurilor lamelare.....	56
2.5. Metodici de cercetare a absorbției luminii în materiale granulare și a micro- și nanocompozitelor.....	59
2.6. Metodica cercetării proprietăților fotoelectrice și luminescente.....	62
2.6.1. Proprietăți fotoelectrice.....	62
2.6.2. Metodica cercetării fotoluminescenței.....	64
2.7. Compoziția și structura cristalină a monoseleniurii de galiu intercalat cu <i>Cd</i>	66
2.8. Concluzii la capitolul 2.....	87

3. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE LAMELOR DE *GaSe* CU GROSIMI SUBMICRONICE ȘI A STRUCTURILOR MICROGRANULARE DE *GaSe* DOPATE ȘI INTERCALATE CU *Cd*

3.1. Dispersia indicilor de refracție (n_o și n_e) în <i>GaSe</i>	89
3.2. Absorbția luminii în monocristalele <i>GaSe</i> nedopate, dopate și intercalate cu <i>Cd</i> și <i>Zn</i>	90
3.2.1. Absorbția în regiunea marginii și în adâncul benzii fundamentale ($h\nu \geq E_g$) <i>GaSe</i>	90
3.2.2. <i>GaSe</i> intercalat cu <i>Cd</i>	92

3.2.3. <i>GaSe</i> intercalat cu <i>Zn</i>	102
3.2.4. Transformări energetice a marginii benzii de absorbție a cristalelor <i>GaSe</i> intercalate cu <i>Cd</i> din soluție <i>CdCl₂-H₂O</i>	103
3.2.5. Absorbția luminii în regiunea ($h\nu < E_g$) <i>GaSe</i>	104
3.3. Compozitul <i>GaSe-Ga₂O₃</i> . Absorbția și reflexia în regiunea IR de la structuri nanolamelare oxid propriu semiconductor <i>GaSe</i>	107
3.4. Fotoluminescența nanocompozitelor cu semiconductori lamelari A ^{III} B ^{VI} <i>GaSe</i> și <i>GaSe</i> intercalat cu <i>Cd</i>	112
3.5. Fotoluminescența compusului <i>GaSe</i> intercalat electrochimic cu <i>Cd</i> din soluție de <i>CdCl₂</i>	130
3.6. Concluzii la capitolul 3.....	132
4. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ALE STRUCTURILOR CU COMPOZITE NANOLAMELARE <i>GaSe-CdSe</i>	
4.1. Caracteristicile curent-tensiune ale cristalelor <i>GaSe</i> intercalate electrochimic cu <i>Cd</i> din soluție de <i>CdCl₂</i>	134
4.2. Caracteristica eșantioanelor prin măsurători electrice și fotoelectrice.....	136
4.3. Fotoconductibilitatea monocristalelor și a structurilor nanolamelare cu semiconductori <i>GaSe</i>	138
4.3.1. Elemente fotosensibile pe baza semiconductoarelor <i>GaSe</i>	138
4.3.2. Sensori de radiații ionizante.....	142
4.3.3. Filtru optic pe baza structurilor cu straturi de oxid.....	143
4.3.4. Structuri lamelare fotosensibile.....	146
4.3.5. Structuri <i>GaSe-CdSe</i>	151
4.4. Concluzii la capitolul 4.....	153
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	154
BIBLIOGRAFIE	156
DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	170
CURRICULUM VITAE	171
MULȚUMIRI	172
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE	173

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, anizotropie, excitoni, fononi, tratament termic.

Domeniul de studiu: nanotehnologii și nano materiale noi funcționale.

Scopul lucrării: Scopul lucrării constă în elaborarea procesului tehnologic de prelucrare 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 ϵ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric. Determinarea condițiilor tehnologice optime pentru obținere a materialului compozit din cristalite ϵ -*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 ϵ -*GaSe* cu *Cd* din fază cu vapori și din soluții apoase de *CdCl₂*. 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 ϵ -*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 *CdCl₂*.

Problema științifică soluționată: Prin tratament termic în vapori de *Cd* și din soluții apoase de *CdCl₂*, 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, 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 ϵ -*GaSe* and *CdSe* crystallites with micro- and nanometer dimensions. Determination of optimum technological conditions for manufacturing ϵ -*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 ϵ -*GaSe* single crystals and *Cd* from vapour phase and *CdCl*₂ 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 ϵ -*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*₂ aqueous solution was found.

The solved scientific problem: Using thermal treatment in *Cd* vapours, as well as *CdCl*₂ 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, фотoluminesценция, 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 ϵ - $GaSe$ и $CdSe$, имеющих микро- и наноразмеры. Определение оптимальных технологических условий для получения композитного материала из кристаллитов ϵ - $GaSe$ 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 ϵ - $GaSe$ 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 ϵ - $GaSe$ 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 $GaSe$.

LISTA ABREVIERILOR

UV	spectrul ultraviolet
IR	spectrul infraroșu
V	spectrul vizibil
TEM	microscopul electronic cu transmisie
SEM	microscopul electronic cu scanare
XRD	difracția razelor X
EDXS	dispersia energiei razelor X
SAE	spectroscopie atomică emisională
XPS	spectroscopie de fotoelectroni cu raze X
FTIR	spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier
FL	fotoluminescență
LO	longitudinal optic
TO	transversal optic
$\vec{E} \perp \vec{C}$	geometrie transversală
$\vec{E} \parallel \vec{C}$	geometrie longitudinală
R	reflectanță
t	transmitanță
FP-L APWs	metoda potențialului linearizat al undelor plane și a orbitalilor locali (LO) în aproximația gradientului de densități de stări
B_c	banda de conducție
E_c	poziția energetică a fundului/minimului benzii de conducție
LDA	metoda densității locale aproximative
E_a	energia nivelului acceptor
E_v	poziția energetică a podului/maximului benzii de valență
E_d	energia nivelului donor
E_t	energia nivelului impuritar local
MRG (EMG)	efectul magnetorezistiv gigantic
MBE	metoda epitaxiei cu flux molecular
I-U	caracteristica curent tensiune
CST	curent stimulat termic
LST	luminescența stimulată termic
N_A	concentrația acceptorilor
N_D	concentrația donatorilor
E_A	energia de activare a acceptorilor
N_V	densitatea de stări în banda de valență

INTRODUCERE

Studiul proprietăților defectelor este una din direcțiile de cercetare de bază în fizica corpului solid. Actualmente, este cunoscut faptul, că defectele participă la multe procese electronice, care au loc în cristale și respectiv cercetarea defectelor proprii și induse deschide un spectru larg de studiu al structurii electronice și cristalografice ale cristalelor, mecanismului de fotoconducție, transferului de energie în cristal, interacțiunii excitonilor cu rețeaua cristalină, a efectelor excitonice și fononice cu participarea impurităților în semiconductori.

Pentru sistemele cu dimensiuni reduse, în particular, pentru structurile semiconductoare nanolamelare, rolul principal le revine defectelor de suprafață și în volum, care servesc ca germeni a nucleelor de condensare creînd ulterior în procesul tehnologic micro- și nanocristale din compozitul nanolamelar.

Atomii impuritari cu rază covalentă, mai mare decît atomii de bază, prin difuzie, formează legături și centre de nucleație de natură diferită în regiunea legăturilor deschise a sarcinii spațiale, care prin regimul tehnologic de dopare / intercalare determină structura, forma și dimensiunea compozitelor de la micro- la nanometri, fie cu păstrarea sau modificarea atributului monofazic în procesul tehnologic.

Prin generarea defectelor de structură (de suprafață/volum) și prin difuzie cu atomi impuritari, se modifică densitatea sarcinii spațiale din regiunea legăturilor deschise, formîndu-se nano și microcompozite cu noi proprietăți fizice, decît cele a materialului de bază, astfel lărgindu-se direcțiile aplicative ale materialului de bază.

Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare

Optoelectronica și Electronica Semiconductoare în ansamblu, au atins nivelul la care dezvoltarea de mai departe necesită materiale cu proprietăți neordinare și totodată cu dimensiuni la scală nanometrică, iar în viitorul apropiat și la dimensiuni subnanometrice. Astfel de materiale pot servi semiconductorii lamelari, caracterizați prin proprietatea păstrării proprietăților tradiționale odată cu prezența altor noi proprietăți specifice materialelor cu dimensionalitate redusă. După cum s-a demonstrat prin studii experimentale în ultimul deceniu, se obțin proprietăți principial noi în materialele semiconductoare intercalate cu particule cu dimensiuni nanometrice. Pe baza acestor investigații, actualmente, sînt elaborate dispozitive optoelectronice și surse de radiație electromagnetică de la frontiera ultravioletului vid pînă la diapazonul de THz. Din aceste considerente, este argumentată actualitatea temei și importanța elaborării materialelor

cu dimensiuni nanometrice și studiul proprietăților structurale, optice și fotoelectrice ale acestora: *structuri nanolamelare din seleniură de galiu și cadmiu*.

Monocristalele compușilor $A^{III}B^{VI}$, în particular monoseleniura de galiu, sînt compuse din împachetări atomice planare de tip 2D, cu grosime subnanometrică ($\sim 6 \text{ \AA}$). În spațiul dintre aceste împachetări (*Se-Ga-Ga-Se*) pot intercala atomi, molecule sau clusteri moleculari, formînd astfel structuri nanolamelare de tip 2D. Faptul că la suprafața nanolamelor de *GaSe* legăturile de valență sînt închise, densitatea stărilor de suprafață este mai mică de 10^{10} cm^{-2} , ceea ce asigură randamentul înalt al dispozitivelor fotovoltaice pe baza semiconductorilor lamelari. Datorită densității mici de stări de suprafață fotoreceptorii pe baza structurilor cu lame de *GaSe* manifestă fotosensibilitate înaltă în intervalul lungimilor de undă de la UV pînă la IR apropiat. Dacă monocristalele de *GaSe* posedă proprietăți caracteristice semiconductorilor ordinari (*Si*, *Ge*), 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 bine pronunțate magnetice și segnetoelectrice. Tradițional, intercalarea compușilor lamelari cu atomi și molecule se realizează prin metode electrochimice din soluții, prin implementare cu fascicul laser de intensitate înaltă și prin sinteza structurilor *strat cu strat* prin metoda fasciculelor moleculare. La momentul inițierii cercetărilor noastre practic au lipsit lucrări de intercalare a semiconductorilor din fază de vapori și de obținere a structurilor nanolamelare din semiconductorii $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^{VI}$.

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

Teza include rezultatele lucrărilor efectuate în laboratorul LCȘ Fonică și Metrologie Fizică de pe lîngă facultatea de Fizică și Inginerie a Universității de Stat din Moldova. O parte a investigațiilor structurale și a morfologiei suprafeței au fost efectuate în laboratoarele științifice ale Universităților Al.I.Cuza din Iași și Vasile Alecsandri din Bacău, România, Univeristatea Tehnologică din Talin, Estonia, inclusiv Institutul de Cercetări Nucleare din Dubna, Rusia în colaborare cu Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D.Ghițu", AȘM, Moldova.

Scopul și obiectivele lucrării

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* nedopat și dopat cu *Cd*, prin metoda Bridgman 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 ϵ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric;
- Determinarea condițiilor tehnologice optime pentru obținere a materialului compozit din cristalite ϵ -*GaSe* și *CdSe* de singonie hexagonală (wurtzită) și cubică (sfalerită);
- Studiul proprietăților optice, fotoelectrice și luminescente a compozitelor din seleniura de *Cd* și *Ga* obținute prin intercalarea monocristalelor ϵ -*GaSe* cu *Cd* din fază cu vapori și din soluții apoase de *CdCl*₂;
- Stabilirea corelației dintre forma polimorfă și dimensiunile cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* de regimul tehnologic de obținere a compozitului.

Metodologia cercetării științifice.

Pentru atingerea obiectivelor formulate au fost aplicate următoarele metode tehnologice și de cercetare:

- Prin metoda Bridgman-Stockbarger au fost crescute monocristale nedopate 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 studiate prin proprietăți optice, electrice și fotoelectrice. Nivelele acceptoare și donoare formate de defectele proprii în *GaSe* și cele induse prin doparea compusului cu *Cd*, au fost examinate din analiza dependenței de temperatură a conductivității electrice și 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 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*.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- 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*;
- Obținerea structurilor nanocristaline *GaSe-CdSe*, fotosensibile în intervalul violet - IR apropiat al spectrului, cu aplicație posibilă în conversia energiei solare;
- Caracterizarea structurală și determinarea dimensiunii cristalitelor de *GaSe* și *CdSe* din compozit, prin microscopia XRD, AFM, SAE, EDXS și FL;
- Determinarea energiei fononilor activi în spectrele Raman și FTIR în cristalitele componente ale compozitelor *GaSe-CdSe* și a densității stărilor de suprafață;
- Studiul efectelor excitonice prin spectrele $\alpha(h\nu)$ și FL ale structurilor nanocristaline *GaSe-CdSe*.

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 ϵ -*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 raportate și discutate la următoarele conferințe științifice naționale și internaționale:

- Conferința Internațională ”Optimizarea proiectării constructive și tehnologice în construcția de mașini” (OPROTEH) Bacău, România, 04-06 iunie, 2015.
- The European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS-2015), Lille, France, 11-15 May, 2015;
- Conferința Fizicienilor din Moldova cu participare internațională (CFM-2014), Chișinău, Moldova, 22-25 octombrie, 2014;
- The European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS-2014), Lille, France, 26-30 May, 2014;
- Conferința Științifică ”Integrare prin cercetare și inovare”, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, 26-28 septembrie, 2013;
- The European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS- 2013): Semiconductor Nanostructures towards Electronic and Optoelectronic Device Applications, Strasbourg, France, 27-31 May, 2013;
- Conferința Internațională ”Optimizarea proiectării constructive și tehnologice în construcția de mașini” (OPROTEH), Bacău, România, 23-25 mai, 2013;
- Conferința Fizicienilor din Moldova cu participare internațională (CFM-2012), Bălți, Moldova, 22-23 octombrie, 2012;
- Proceedings of International Scientific Conference ”10 years of nano-tehnology development in the Republic of Moldova”, 22-23 October, 2012, Bălți, Moldova;
- Conferința Internațională prilejuită de aniversarea a 20 de ani de la fondarea Universității Libere Internaționale din Moldova, Chișinău, 15-16 octombrie, 2012, ULIM;

- The 9th International Conference on Physics of advanced materials (ICPAM-9), 20-23 september, 2012, Iași, România;
- Conferința științifică cu participare internațională ”Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, USM, Chișinău, 25-26 septembrie, 2012;
- The European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS-2012), May 23-25, Strasbourg, France, 2012;
- Conferința științifică națională cu participare internațională „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”, consacrată aniversării a 65-a a USM, Chișinău, Moldova, 21-22 septembrie, 2011;
- International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Republic of Moldova; 7-8th of July, 2011;
- Conferința Internațională ”Optimizarea proiectării constructive și tehnologice în construcția de mașini” (OPROTEH), Bacău, 24-26 mai, 2011;
- Conferința Științifică ”Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacități”. Științe naturale și exacte, USM, Chișinău, 18 mai, 2011.

Publicații la tema tezei.

Rezultatele principale sînt 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 și în 3 lucrări de un singur autor.

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.

Conținutul de bază al lucrării.

În **introducere** este argumentată actualitatea temei de cercetare, scopul și obiectivele propuse, noutatea științifică a rezultatelor obținute, tezele înaintate spre susținere și conferințele la care au fost expuse rezultatele principale ale tezei, ce țin de prepararea compozitelor nanolamelare *GaSe-CdSe*, caracterizarea structurală și investigații asupra proprietăților electrice, optice și fotoelectrice.

În **capitolul unu** se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatura de specialitate referitor la tehnologia de creștere a monocristalelor cu 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. Sînt analizate rezumativ metodele de intercalare a semiconductorilor lamelari cu atomi și macromolecule organice și

neorganice. Sînt selectate energiile nivelelor electronilor obținute prin doparea semiconductorului *GaSe* cu metale din grupele I-VII. În acest capitol se arată posibilitatea intercalării monocristalelor lamelare de *GaSe* (*InSe*) cu atomi ai metalelor din diferite grupe ale tabelului periodic, fie în stare neutră sau ionizată, fie intercalare cu macromolecule de C_{60} sau cu molecule organice, care în cele din urmă contribuie la schimbări pronunțate ale proprietăților fizice, lărgind aria aplicativă a materialelor cu funcționalități optice, fotoelectrice, în aplicații electronice, traductori și senzori de câmpuri electrice, magnetice și elemente ale electronicii moderne; a materialelor cu stocări de energie și cu proprietăți magnetorezistive, care se manifestă la anumite valori a intensității câmpului magnetic exterior, în special ca segnetoelectrice cu proprietăți anizotrope bine pronunțate. Prin studiul bibliografic se demonstrează că prezența legăturilor de valență închise la suprafața împachetărilor stratificate și posibilitatea de intercalare, trasează o nouă direcție de fabricare și utilizare în optoelectronică a nanostructurilor de tip 2D, cu proprietăți fizice puternic anizotrope. În baza analizei datelor din literatura de specialitate sînt formulate scopul și obiectivele lucrării, printre care se investighează 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 ε -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric.

În **capitolul doi** sînt descrise tehnologia de obținere a monocristalelor de *GaSe* nedopate, dopate și intercalate cu atomi de *Cd* din fază de vapori, metodica cercetării caracteristicilor electrice, optice și fotoelectrice ale structurilor nanolamelare. Se arată că prin metoda Bridgman și Stokbarger se pot crește monocristale de *GaSe* nedopate și dopate cu atomi de *Cd*, în cantități de pînă la 0,5% at. și respectiv prin despicări mecanice a lingourilor pot fi obținute plăci monocristaline plan-paralele cu suprafețe netede la nivel atomic, cu densități a defectelor de suprafață de ordinul 10^{10} cm^{-2} , care ulterior pot fi atît oxidate cît și intercalate cu atomi de *Cd*, fie din fază cu vapori, sau fie din soluții apoase de *CdCl₂*;

În acest capitol este descris regimul tehnologic prin tratare termică a monocristalelor de *GaSe* în atmosfera normală care duce inițial la nanostructurarea suprafeței exterioare, iar apoi la oxidarea completă a plăcilor cu grosimi micrometrice. Se arată că defectele în straturile atomare de Se ale împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* servesc ca centre de formare a oxidului propriu și ulterior ca puncte de nucleație pentru formarea compozitului *CdSe* în rezultatul intercalării atomilor de *Cd* în lamele de *GaSe*.

Se arată că prin tratament termic a lamelor de *GaSe* în vapori de *Cd* la temperaturi de la 753 K pînă la 833 K pe suprafața și în interiorul plăcii se formează clusteri de *CdSe* în formă de puncte sferice pînă la formațiuni insulare de formă arbitrară cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric. Densitatea pe suprafață și volumică a formațiunilor este în creștere cu temperatura și durată procesului la temperatură constantă. Majorarea duratei tratamentului termic la temperaturi înalte duce la mărirea densității pe suprafață a formațiunilor, cît și la omogenizarea dimensiunilor geometrice ale acestora.

În acest capitol se arată că odată cu formarea clusterilor de *CdSe*, atît pe suprafață cît și în volum se formează condensat de *Ga* sub formă de puncte în geometrie hexagonală. Este stabilit mecanismul procesului de formare a compusului *CdSe* pe suprafața exterioară și în interiorul plăcilor de *GaSe* care constă din cîteva etape: inițial atomii de *Cd* intercalează în fisura Van-der-Waals, formînd centre moleculare de cristalizare, în continuare, odată cu creșterea germenilor de cristalizare are loc deformarea suprafeței împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* și în final ruperea acestora prin formarea cristalitelor de *CdSe* și a galiului în stare liberă.

Studiul morfologiei suprafeței și compoziției structurale ale structurilor nanolamelare din calcogenuri de *Cd* și *Ga* obținute prin intercalarea cadmiului în cristalele de *GaSe* nedopate și dopate cu atomi de *Cd* cu concentrații de pînă la 0,5% atm. a fost efectuat prin microscopia SEM și AFM. Prin imaginile suprafețelor AFM este prezentată dinamica formării nucleelor de condensare cu aranjare cubică și hexagonală, iar prin analiza cu raze X (XRD), microscopia SEM, EDXS și SAE, s-a stabilit compoziția structurală a compozitelor *GaSe-CdSe*, în funcție de mecanismul de intercalare a *Cd* prin nucleație la defectele de suprafață ale cristalelor de *GaSe* și prin difuzie între straturile atomice planare de *Se* cu regimul tehnologic stabilit.

În acest capitol se arată că intercalarea termică a atomilor de *Cd*, din fază de vapori, între împachetările stratificate ale cristalelor ϵ -*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.

Întrucît parametrul *c* al rețelei cristaline pentru cristalele ϵ -*GaSe:Cd* și β -*GaSe:Cd* este același în limitele sensibilității metodei XRD, atunci pentru stabilirea corelației dintre forma polimorfă și dimensiunile cristalitelor *GaSe* și *CdSe* de regimul tehnologic de obținere a compozitului, s-a investigat în acest capitol și dinamica rețelei cristaline cu clasificarea modurilor de vibrație cercetate prin spectroscopia FTIR și Raman. Se arată că intercalarea cadmiului din vapori dintre împachetările stratificate ale cristalelor ϵ -*GaSe* nu modifică forma

polimorfă, ci lichidează vacanțele de galiu, iar la concentrații mai mari generează nuclee de condensare creind nano și microcristalite de *CdSe* în spațiul bidimensional al forțelor polarizaționale, formînd sandwich planar din semiconductor hexagonal *CdSe* cu clusteri de *Ga* metalic.

În **capitolul trei** sînt prezentate rezultatele investigațiilor proprietăților optice ale lamelor de *GaSe* cu grosimi submicronice și a structurilor microgranulare de *GaSe* dopate și intercalate cu atomi de *Cd*. În acest capitol se investigează dispersia indicilor de refracție ($n_{\perp}$ și $n_{\parallel}$) în *GaSe* nedopate, dopate și intercalate cu *Cd* precum și transformări energetice a marginii benzii de absorbție a cristalelor *GaSe* intercalate cu *Cd* din soluție $CdCl_2 - H_2O$

Prin măsurători FTIR și Raman în acest capitol și măsurători XRD, EDXS din capitolul doi s-a stabilit, că prin tratament termic al monocristalelor de *GaSe* la temperaturi din intervalul 670 K ÷ 900 K în vapori de *Cd*, se obțin materiale compozite alcătuite din cristalite ale compusului de bază și din cristalele ale selenurilor de *Cd* cu dimensiuni de la nanometri pînă la micrometri;

Se arată, că prin tratament termic al plăcilor în vapori de *Cd*, suprafețele exterioare se acoperă cu straturi de *CdSe*, grosimea cărora depinde de durata procesului și de temperatură (pentru $T \geq 693K$). Atomii de *Cd* intercalați între planele atomilor de *Se*, la temperatura de intercalare, formează legături chimice cu atomii de *Se*, contribuind astfel la majorarea forțelor de legătură, fapt care limitează posibilitatea obținerii eșantioanelor plan paralele prin despicare mecanică. Au fost obținute straturi subțiri cu suprafețe necesare pentru măsurători de reflexie și transmisie de la compozit. În acest capitol sunt incluse și cercetările proprietăților optice în regiunea marginii benzii de absorbție a eșantioanelor din compozit, selectate din interiorul plăcilor supuse procedului de intercalare. Atomii de *Cd* avînd electronegativitatea mai mică decît atomii de *Ga*, prin difuzie formează în spațiul Van-der-Wals legături chimice și centre de nucleație de *CdSe* de natură diferită, atît în stare neutră, cît și ionizată, în regiunea de sarcină spațială, care determină structura benzilor de absorbție excitonică și a benzilor FL. Se arată că benzile FL se deplasează în regiunea violetă a spectrului odată cu micșorarea dimensiunii de la micro-la nanometri a cristalitelor de *GaSe* și *CdSe*.

Sînt investigate efectele excitonice în cristale hexagonale de *CdSe* la $T=78$ K și, respectiv lățimea benzii interzise pentru tranziții optice directe în cristalele compusului de *CdSe* din compozit la temperatura 78 K și 293 K. Intercalarea ionilor de *Cd* din soluții apoase în *GaSe* și a moleculelor de $CdCl_2$ duce la deformarea rețelei cristaline pe direcția axei C_6 , fapt care se manifestă odată cu ecranarea legăturilor excitonice în starea $n=1$ la deplasarea benzii de absorbție a excitonilor liberi spre energii mari.

Se arată că spectrul de reflexie a plăcilor de *GaSe* tratate termic la temperatura 740 K în atmosfera normală este compus din bezile de vibrație fundamentale ale rețelei cristaline $\tilde{\nu}(\text{LO})$ și $\nu(\text{TO})$ cu numerele de undă 252 cm^{-1} simetria $E'(\text{LO})$, 215 cm^{-1} simetria $E'(\text{TO})$ și banda $\tilde{\nu}=131\text{ cm}^{-1}$ identificată ca vibrație cu simetria de tipul A'_1 . În acest capitol se confirmă experimental că în lanțul transformărilor de fază de la *GaSe*-hexagonal la oxidul β - Ga_2O_3 este și faza monoclinică de Ga_2Se_3 care se pune în evidență prin banda cu maxim la energia $\nu=246\text{ cm}^{-1}$ corespunzător modului de vibrație a rețelei monoclinice Ga_2Se_3 alături de benzile de vibrație ale oxidului β - Ga_2O_3 .

În acest capitol se arată că odată cu majorarea duratei procesului de intercalare duce la mărirea densității volumice a cristalitelor de *CdSe* din compozit prin formarea a noi nivele de recombinare luminescentă care se pun în evidență prin amplificarea intensității benzii din regiunea 1,75 eV. Spectrul de FL a compozitului la temperatura camerei conține suplimentar la benzile de emisie caracteristice compusului *CdSe* și alte două benzi luminescente la 1,65 eV și 1,80 eV determinate de restructurarea diagramei nivelelor de recombinare ca rezultat al microstructurării cristalelor primare de *GaSe* și formării cristalitelor de *CdSe* din compozit.

Se arată că în procesul intercalării atomilor de *Cd* în monocristalele de *GaSe* la temperaturi înalte, se formează odată cu cristalitele de *CdSe* un surplus de atomi de *Ga*, dintre care o parte din aceștia, formează clusteri metalici și defecte în rețeaua cristalitelor de *GaSe* și de *CdSe*, care se manifestă în FL prin nivelul donor la 0,175 eV și acceptor la 0,152 eV, iar atomii de *Cd* intercalați în spațiul Van-der-Waals al monocristalelor de *GaSe* efectiv ecranează legăturile excitonice în *GaSe*. Complimentar se arată că localizarea atomilor de cadmiu la interfața dintre împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se* conduce la formarea nivelelor neionizate adânci în banda interzisă a cristalului prin intermediul cărora purtătorii de sarcină recombinează radiativ formînd structura aripilor de absorbție și spectrul de FL , precum și la crearea centrelor impuritate care ecranează legăturile electron-gol în compozit.

În **capitolul patru** sînt investigate proprietățile fotoelectrice ale structurilor cu compozite nanolamelare *GaSe-CdSe*. Sînt analizate rezultatele cercetării proprietăților electrice ale *GaSe* intercalat cu *Cd* prin metoda electrochimică din soluție de CdCl_2 . În acest capitol se arată, că ionii de Cd^{+2} intercalați din soluție de CdCl_2 între împachetările elementare a monoseleniurii de galiu sunt în stare liberă și influențează mecanismele de trecere a curentului prin structura semiconductor-electrolit, atît în procesul Faraday reversibil și ireversibil, cît și după menținerea de lungă durată a eșantionului în atmosferă normală. În acest capitol se arată că stocarea atomilor de cadmiu la interfața dintre împachetările elementare din regiunea legăturilor polarizaționale în monoseleniura de galiu conduce la crearea centrelor impuritate, care formează nivele neionizate

adânci în banda interzisă, prin intermediul cărora purtătorii de sarcină recombină formînd structura aripilor de absorbție și respectiv marginea roșie a benzii de fotosensibilitate. Prin oxidarea lamelor de *GaSe* la temperatura 753 K se arată posibilitatea obținerii straturilor de Ga_2O_3 care prin prezența atomilor de oxigen ca dopant, micșorează concentrația centrelor de recombinare a purtătorilor de sarcină minoritari în regiunea de contact *GaSe*- Ga_2O_3 , iar creșterea temperaturii de oxidare pînă la 973 K conduce la formarea defectelor structurale proprii și fazelor noi (Ga_2Se_3 , *GaO*) la interfața *GaSe*- Ga_2O_3 , prin care recombină purtătorii de sarcină de neechilibru. Complementar, s-a demonstrat că monocristalele *GaSe* și Ga_2S_3 intercalate cu atomi de *Cd* pot servi ca materiale primare pentru fabricarea modelelor de laborator a rezistorilor sensibili la radiația Röntgen CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Este demonstrată posibilitatea fabricării filtrelor optice cu transmisie înaltă ($T \sim 80\%$) în domeniul spectral 650÷1700 nm în baza semiconductorilor stratificați de *GaSe* și *InSe* cu oxizi de Ga_2O_3 și In_2O_3 .

1. REVISTA BIBLIOGRAFICĂ

1.1. Structura cristalină și tipurile de împachetări ale compusului *GaSe*

În acest capitol vom analiza succint rezultatele experimentale ale investigațiilor asupra proprietăților fizice ale compusului *GaSe* sub formă de microcristale, ca reprezentant al semiconductorilor stratificați de tipul $A^{III}B^{VI}$. O atenție deosebită este accentuată asupra proprietăților electrooptice și luminescente ale acestui compus și schimbărilor care au loc în rezultatul dopării cu elemente din grupele I - VII și a intercalării lor cu atomi și molecule. Sînt formulate problemele de bază, care pot fi soluționate în baza cercetării proprietăților optice ale excitonilor în *GaSe*.

Cristalele *GaSe* aparțin clasei de semiconductori stratificați $A^{III}B^{VI}$, compuse din împachetări elementare de tipul *Se-Ga-Ga-Se* [1], legate între ele cu forțe polarizaționale. Structura lamelară a acestui compus este descrisă de grupa spațială D_{3h}^1 . Schematic aranjarea atomilor în rețea, cît și forma celulei elementare sînt prezentate în Figura 1.1.

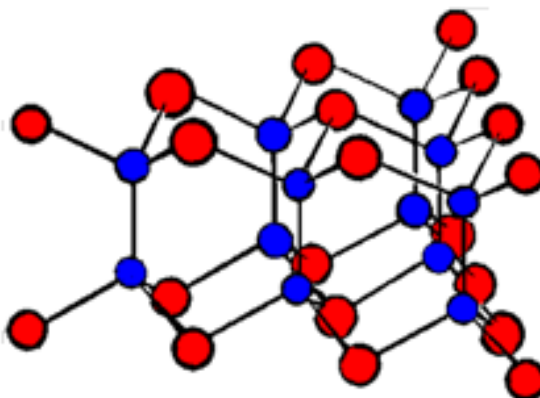


Fig. 1.1. Modelul schematic al unei celule elementare de tipul Cal-Me-Me-Cal.

Legăturile dintre planele atomare din interiorul împachetărilor sînt iono-covalente. Fiecare atom de galiu este înconjurat de trei atomi de selenium și unul de galiu (Figura 1.1). Fiecare atom de Se are trei atomi vecini de *Ga* din interiorul stratului, între care acționează forțe covalente și trei atomi de Se din împachetarea megieșă. După cum se vede din Figura 1.1, legăturile de valență dintre atomi la suprafața împachetărilor elementare sînt închise. Interacțiunea între atomii de selenium, din planele atomare de la suprafața împachetărilor formează legături de tip Van-der-Waals.

Sînt cunoscute patru modifiții structurale ale compusului *GaSe*: ϵ , β , γ și δ a căror lamelă elementară conține patru starturi atomare. Celula cristalografică elementară hexagonală

conține două lamele elementare moleculare pentru politipul ε , β și respectiv a câte trei și patru lamele moleculare pentru politipul γ și δ (Figura 1.2).

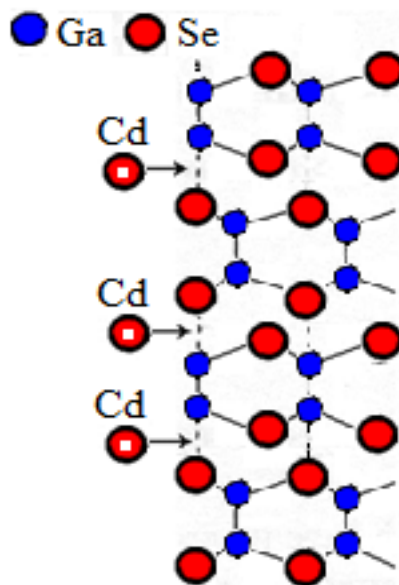


Fig. 1.2. Proiecția planară a distribuției atomilor de Ga (●) și Se (●).

Prin metoda Bridgman și prin reacții de transport în gaze se obțin monocristale de tip ε cu mici cantități de defecte de tip γ . Cristalele obținute prin reacții de transport cu I_2 , conțin o mare concentrație de defecte de împachetare. Prin sublimare la temperaturi joase se obține un amestec de microcristale sub formă de ace, de tipul ε , δ , γ . Prin metodele sus menționate, monocristale β - GaSe se obțin destul de rar.

Tabelul 1.1. Parametrii rețelei cristaline a politipului GaSe

Compusul semicon- ductor	Politipul	Singonia	Grupa de simetrie	Temperatu- ra de solidificare, K	Parametrii rețelei cristaline, Å		
					a	b	c
GaSe	ε	Hexagonală	(P6 ₃ /mmc- D _{6h} ⁴)	1233±10	3,742	-	15,918
	β	Hexagonală			3,755	-	15,94
	γ	Romboedrică			3,755	-	23,92
	δ	Hexagonală			3,742		15,918

Faptul că cristalele de GaSe ușor se despică în lamele de diferite grosimi, indică prezența legăturilor slabe dintre straturi. Au fost propuse diferite modele teoretice bidimensionale ale cristalului de GaSe, sensul cărora constă în aceea, că interacțiunea dintre straturi se neglijează și se analizează numai stratul elementar luat aparte Se-Ga-Ga-Se.

1.2. Structura benzilor electronice ale compusului *GaSe*

Calculule teoretice ale benzilor electronice au fost efectuate, utilizând teoria densității funcționale. Structura benzilor electronice ale semiconductorilor lamelari, în particular *GaSe*, a fost calculată folosind modelele unui strat elementar 2D a câtorva straturi, utilizând metoda densității de stări [2-5]. Minimul absolut al benzii de conducție în aceste calcule se găsește în centrul zonei Brillouin, pe când banda de valență are două maxime identice deplasate simetric de la punctul Γ pentru numărul de straturi incluse în calcule de la unu pînă la patru și numai în cazul a mai mult de cinci straturi elementare, aceste două maxime identice se contopesc în centrul zonei Brillouin.

În lucrarea [3] se calculează benzile electronice în structurile hexagonală și cubică de *GaSe*, folosind metodele potențialului linearizat al undelor plane (FP-L APWs) și a orbitalilor locali (LO) în aproximația gradientului densității de stări. În aceste calcule maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție se găsesc în centrul zonei Brillouin. Lățimea benzii interzise directe este egală cu 1,34 eV, pe când valoarea experimentală a lățimii benzii interzise după cum s-a menționat mai sus este de 2,02 eV. O valoare mult mai mică a lățimii benzii interzise directe se obține în cazul calculelor teoretice prin metoda densității locale aproximative (LDA) [4, 6]. Structura benzilor electronice a fost calculată pe direcția K- Γ -M-K' a primei zone Brillouin bidimensionale. În Figura 1.2 este prezentată dispersia benzilor electronice rezultată pentru un singur element tetraplanar.

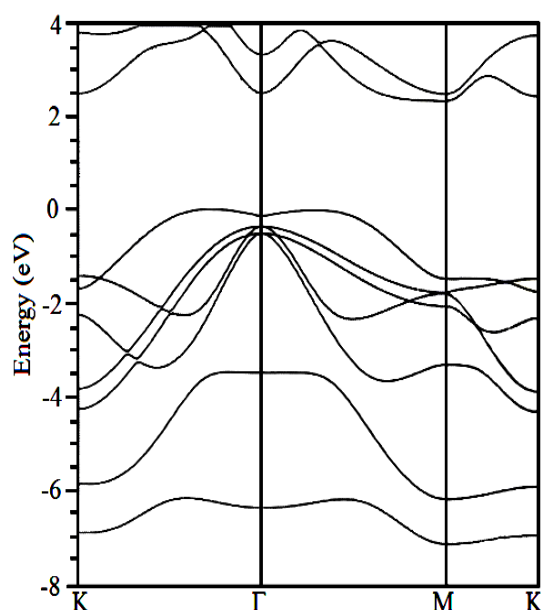


Fig.1.3. Structura benzilor electronice în monocristalul de *GaSe* tetraplanar, $T = 300$ K.

Banda de conducție conține trei minime de energii, fiind foarte aproape unul de altul. Minimul absolut al benzii de conducție este localizat în punctul M, iar următorul minim este în

punctul K cu energia 0,10 eV mai mare. Al treilea minim este localizat în punctul Γ cu energia 0,15 eV mai mare, decât în punctul M. Lățimea benzii interzise directe în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) pentru un monostrat (*Ga-Se-Se-Ga*) este de 2,38 eV și se micșorează odată cu mărirea numărului de straturi luate în calcul [1]. În scopul stabilirii structurii benzilor electronice în cristalele stratificate $A^{III}B^{VI}$, în particular în *GaSe*, în [7-11] au fost studiate proprietățile optice și fotoluminescente cu și fără aplicarea presiunii hidrostatice într-un interval larg de temperaturi, ținându-se cont de structura cristalină stratificată (dimensionalitatea 2D). În rezultatul interacțiunii spin-orbită, banda de valență se despică în trei subbenzi, tranzițiile electronice din maximele acestor benzi de conducție determină structura spectrelor de absorbție și reflexie la energii $h\nu \geq E_g$. Lățimea benzii interzise directe (centrul zonei Brillouin) și energia de legătură a excitonilor la $T=10$ K este egală cu 17950 cm^{-1} (2,130 eV) și $157,5\text{ cm}^{-1}$ (19,53 meV) respectiv.

La temperaturi joase nivelul energetic al excitonilor direcți liberi ($n=1$) se găsește în interiorul benzii de conducție în punctul M. Acest fapt și determină valoarea relativ mică a coeficientului de absorbție în centrul liniei de absorbție a excitonilor direcți.

Minimul absolut al benzii de conducție (BC) după determinări teoretice și experimentale din ultimii ani [9] și din analize ale spectrelor optice anterioare [10] este localizat în punctul M la marginea zonei Brillouin. Capozzi [11] și alții din analiza structurii spectrelor de emisie fotoluminescentă la temperaturi joase ($T=80$ K) a determinat energiile excitonilor direcți (centrul zonei Brillouin) și indirecti (punctul M).

1.3. Stări energetice impuritate în cristalele *GaSe*

Una din caracteristicile de bază a compușilor $A^{III}B^{VI}$ este structura lamelară stratificată, care și determină valoarea teoretică și aplicativă a acestor materiale. După cum s-a menționat mai sus, fiecare strat elementar de *GaSe*, în direcția perpendiculară la axa de simetrie C_6 , este compus din patru plane atomare *Se-Ga-Ga-Se*. Atomii de Se de la suprafața monocristalului, avînd legăturile de valență închise nu participă la formarea compușilor chimici cu atomii metalelor și substanțe de natură acidă și de oxidare. Această proprietate stimulează deplasarea atomilor neutri și a ionilor atît prin difuziune, cît și mult mai intensiv în prezența cîmpului electric. Așadar, compușii $A^{III}B^{VI}$ (*GaSe*, *InSe*) pot servi ca material de bază pentru formarea compușilor stratificați cu proprietăți electrice și optice anizotrope [12-13]. Această abordare este actuală pentru cristale perfecte (fără defecte de suprafață). Cristalele reale conțin diferite tipuri de defecte.

Atomii din grupa a V, *As*, *P* și *Sb* formează în *GaSe* nivele acceptoare adânci la 0,54 eV, 0,44 eV și 0,58 eV, mai sus de banda de valență, respectiv [15, 16, 17]. Pe de altă parte, nivelul donor în *n-GaSe* dopat cu *Ge* este localizat la 0,58 eV, mai jos de minimul absolut al benzii de conducție, iar *n-GaSe* se obține la dopare cu *Sn*. Conductibilitatea electrică este dominată de transportul purtătorilor generați în banda de conducție de pe nivelul donor localizat la 0,8 eV, mai jos de minimul absolut al benzii de conducție [18]. Din măsurători ai conductibilității electrice și a efectului Hall într-un interval larg de temperaturi s-a stabilit prezența încă a două nivele donoare - la 0,36 eV și 0,56 eV de la minimul absolut al benzii de conducție în centrul zonei Brillouin. Energia de activare în *GaSe* dopat cu *Cd* [19], *Zn* [20] și *Mn* [21] este de ordinul 300 meV, iar în *GaSe* dopat cu *Cu* – de ordinul 40÷140 meV [22].

Vacanțele de *Se* la suprafața filmului de *GaSe*, reprezintă centre de adsorbție a atomilor din mediul înconjurător. Doparea monoseleniurii de galiu cu elemente din grupa a II, în particular *Cd*, mărește concentrația defectelor pe suprafață și în consecință duce la majorarea centrelor de adsorbție. În centrele de adsorbție de la suprafața exterioară a plăcilor de *GaSe*, cât și la interfața de contact dintre împachetările stratificate, de asemenea se concentrează atomii elementelor intercalate atât din faza de vapori, cât și din soluții acide și bazice. Densitatea centrelor de concentrare a atomilor intercalantului la interfața monostraturilor și totodată la suprafața lamei de *GaSe* nedopat, este mai mică decât în cristalele dopate. Așadar, pentru obținerea straturilor monoatomice de intercalant, cum ar fi *Cd*, *Zn* și multe alte elemente chimice sunt necesare monocristale de *GaSe* nedopate, cât mai perfecte. În centrele de adsorbție atomii de oxigen, care formează cu atomii de *Ga* din planele interioare a monostratului elementar odată cu oxidul propriu Ga_2O_3 și compușii compușii oxigenului SeO_2 , $Ga_2(SeO_4)_2$, $Ga_2(SeO_3)_3 \times 6H_2O$.

În afară de acești compuși, în componența stratului de oxizi în compusul *GaSe* nedopat se întâlnesc oxizii de SeO_3 , Se_2O_5 , identificați prin spectroscopia Raman și XRD în lucrările [23, 24]. În lucrările [25, 26], prin spectroscopia XPS s-a stabilit pe suprafața straturilor subțiri de *GaSe* prezența oxidului Ga_2O_3 . Este de așteptat că componența impuritară a stratului de la suprafața exterioară a eșantionului să se deosebească structural și compozițional de structura stratului de la interfața împachetărilor stratificate, obținut prin intercalare.

Este cunoscut că prin dopare se pot modifica proprietățile optice, electrice și mecanice ale semiconductorului în intervale destul de largi. Proprietățile optice, luminescente, electrice și fotoelectrice ale materialelor semiconductoare sunt determinate odată cu structura benzilor electronice, de concentrația nivelelor donoare și acceptoare din banda interzisă.

În legătură cu perspectiva utilizării semiconductorilor stratificați în dispozitive optoelectronice și ca surse de generare a radiațiilor în domenii THz, interes sporit se acordă studiului impurităților în cristalele *GaSe*.

Atomii din grupele IV și V de obicei sunt impurități amfotere în *GaSe*. După cum s-a menționat, atomii din grupa V (*As*, *P*, *Sb*, *Bi*) formează în *GaSe* nivele acceptoare adânci localizate la 0,54, 0,44, 0,58 și 0,65 eV de la maximum benzii de valență [15, 27- 29]. Elementele din grupa V formează un șir de nivele de recombinare prin intermediul cărora în spectrul de emisie luminescentă, odată cu banda de emisie a excitonilor localizați este prezentă o bandă cu contur larg în regiunea 1,7 eV, care se interpretează ca recombinare donor-acceptor cu participarea nivelului donor cu energia 0,08 eV de la maximum benzii de conducție. Elementele din grupa IV așa ca *Ge* și *Sn* formează nivele donoare adânci localizate la 0,10 eV, 0,58 eV și 0,60 eV. Măsurătorii dependenței de temperatură a tensiunii Hall și a conductivității electrice găsesc interpretare, dacă energia nivelelor donoare induse de așa impurități ca *Sn* în *GaSe* este de 0,36 eV și 0,56 eV de la minimum benzii de conducție.

Dintre elementele din grupa VII bine este studiat *Cl* ca dopant în *GaSe*. În lucrarea [30] se arată că proprietățile electrice ale compusului *GaSe:Cl* sunt dominate de nivelele donoare cu energia 0,57 eV. Dependența conductivității electrice la temperaturi joase a compusului *n-GaSe:Cl* poate fi interpretată dacă se admite că transportul electronilor are loc prin salturi ale electronilor cu participarea nivelelor cu energia 0,56 eV și 0,62 eV. *Sn* formează în banda interzisă a compusului *GaSe* nivele acceptoare [31]. Din măsurătorii conductibilității electrice în *GaSe:Sn* s-au determinat energiile a două nivele acceptoare la 0,31 eV și 0,155 eV de la maximum benzii de valență și a tensiunii Hall în intervalul de temperaturi 78÷300 K.

Surplusul de atomi de *Ga* (față de compoziția stoichiometrică) formează în banda interzisă a monoseleniurii de galiu două nivele energetice-unul donor și altul acceptor, cu energia 0,152 eV. Nivelul donor se consideră că este format de atomii de galiu interstițiali [32]. Totodată, vacanțele de *Ga* și vacanțele de *Se* prezintă defecte structurale în *GaSe*, care duc la formarea nivelului donor cu energia 0,52 eV și a nivelului acceptor cu energia 0,2 eV de la maximum benzii de valență [32, 33]. În lucrarea [34] nivelul energetic al atomilor de *Se* interstițiali, determinat din măsurători ai fotoluminescenței cristalelor de *GaSe* cu surplus de atomi de *Se* la temperaturi joase, se găsește în regiunea dintre energiile excitonilor localizați și a excitonilor liberi direcți.

Energia nivelelor formate de atomii metalelor din grupa I (*Cu*, *Ag*) a fost determinată din măsurătorii dependenței de temperatură a conductivității electrice, tensiunii Hall și a

fotoluminescenței la temperaturi joase [22, 11, 35]. Din măsurători a efectului Hall s-a determinat energia a două nivele acceptoare la 0,031 eV și 0,093 eV de maximul benzii de valență. Din măsurători a fotoluminescenței la temperatura 80 K s-a determinat, că energia primului nivel acceptor este 0,032 eV. Atomii de Ag de asemenea formează un nivel acceptor adânc (0,07 eV) în *GaSe*. Totodată acest element formează și un nivel donor cu energia 0,031 eV de la minimul benzii de conducție. Aceste două nivele determină structura spectrului de emisie FL la temperatura 80 K a cristalului ε -*GaSe*:Cu. Diagrama nivelelor formate de atomii de Cu este prezentată în Figura 1.4.

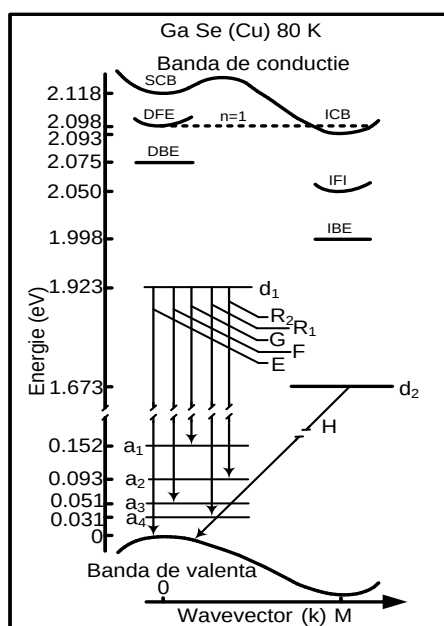


Fig. 1.4. Diagrama nivelelor energetice în cristalele *GaSe* dopat cu *Cu* la $T = 80$ K.

Spectrul de emisie fotoluminescentă a cristalelor *GaSe* dopate cu *Zn* (concentrația $0,005 \pm 0,1$ % at) este compus din trei benzi de natură impuritară cu maxime ale intensității la 1,75 eV, 1,63 eV și 1,27 eV [20]. Banda cu energia 1,27 eV găsește interpretare pe baza modelului curbelor configuraționale, analogic ca pentru cristalele *GaAs*:*Zn* [36]. Astfel, *Zn* în cantități mici, atât în cristalele *InSe*, *GaTe*, cât și în *GaSe* formează două nivele acceptoare adânci la 0,12 și 0,30 eV de la maximul benzii de valență. Este stabilit că atât *Cd*, cât și *Zn* formează odată cu nivelele acceptoare un nivel de captură pentru electroni cu energia 0,34 eV. Este de menționat că atomii elementelor din grupele I și VI, după cum rezultă din analiza de mai sus, formează nivele acceptoare adânci, iar elementele din grupele IV și VII, cât și *S*, *Te* din grupa VI formează odată cu nivele energetice acceptoare adânci ($E_a \geq 0,01$ eV) și nivele donoare adânci care duc la schimbarea tipului de purtători de sarcină majoritari din goluri în electroni. Este bine cunoscut, că pentru aplicații tehnice în electronica semiconductoare sunt efectivi

semiconductorii, concentrația purtătorilor de sarcină majoritari a căroră poate fi dirijată (prin dopare) în diapazon larg ($10^{13} \div 10^{17}$) cm^{-3} [37, 38]. După cum au arătat un șir de cercetări a proprietăților electrice a compușilor stratificați din clasa $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, promițător pentru obținerea concentrațiilor purtătorilor de sarcină majoritari de ordinul $\rho \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ poate fi *Cd* ca dopant în *GaSe* în concentrație de 0,1÷1,0% at [39]. Concentrația golurilor la temperatura camerei în *GaSe:Cd* este în creștere de la $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pînă la 10^{17} cm^{-3} , pentru concentrații a atomilor de *Cd* de la 0,01 pînă la 1,00 % at. Menționăm, că concentrația golurilor în *GaSe* nedopat este de $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [19].

Concentrația golurilor de $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ în cristalele de *GaSe* nedopate la temperatura camerei, este determinată de prezența vacanțelor de *Ga* care formează nivelul acceptor cu energia 0,49 eV de la maximul benzii de valență. Este de menționat, că concentrației atomilor de *Cd* de 0,01÷1,00% at. corespunde la o concentrație de $(4 \cdot 10^{18} \div 4 \cdot 10^{20}) \text{ cm}^{-3}$, pe cînd concentrația acceptorilor determinată din măsurători a efectului Hall este cu aproximativ două, trei ordine de mărime mai mică. O astfel de stare poate fi explicată prin faptul, că o anumită concentrație de atomi de *Cd* în stare neutră este localizată în spațiul dintre planele de *Se* a structurilor stratificate *Se-Ga-Ga-Se*. Proprietățile electrice a compusului *GaSe:Cd* (conductibilitatea electrică, tensiunea Hall) sînt determinate de nivelul acceptor cu energia 0,25 eV, format de *Cd* interstițial. După cum se vede din spectrele de emisie fotoluminescentă la temperatura $\sim 78 \text{ K}$ găsesc interpretare în baza modelului energetic cu două nivele acceptoare la 0,13 eV și 0,16 eV de la maximul benzii de valență. În Figura 1.5 este prezentată diagrama nivelelor impuritate induse de atomii de *Cd* în *GaSe* și tranzițiile electronice care duc la formarea benzilor din spectrul de FL, la temperatura 77 K, cu maxime impuritate la 1,95 eV; 1,75 eV și 1,62 eV [19].

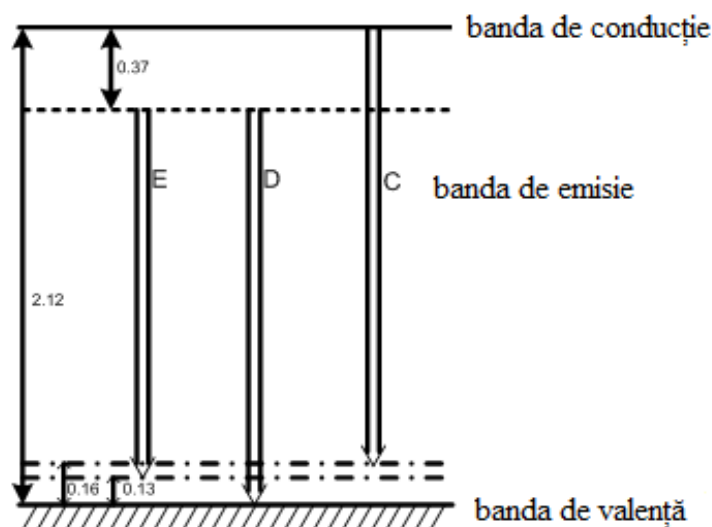


Fig.1.5. Diagrama nivelelor impuritate induse de atomii de *Cd* în *GaSe*.

O majorare a conductivității electrice cu aproximativ opt ordine de mărime de la $(1,2\div1,5)10^{-6} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ în eșantioanele nedopate, până la $(1,3\div3,4)10^2 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, s-a obținut pentru straturile subțiri de *GaSe* dopate cu *Cd* [40]. Straturile subțiri de *GaSe* au fost obținute prin evaporare termică în vid pe suport, care au fost încălzite până la 673 K. La temperaturi a suportului cuprinse în intervalul (473 ÷ 673) K, straturile subțiri au avut structură policristalină granulară. Mobilitatea și concentrația gurilor în straturile subțiri de *GaSe* dopat cu *Cd* la temperatură normală este de $5,9\div20,9 (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ [40] și respectiv $2,1\cdot10^{15} \div 4,0\cdot10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

După cum arată analiza proprietăților electrice a cristalelor *GaSe* dopate cu elemente din grupele I-VII cu și fără surplus de *Ga*, impuritățile formează nivele acceptoare adânci. Majorarea concentrației dopantului (elementele chimice analizate mai sus) cu două sau mai multe ordine de mărime, relativ slab influențează asupra concentrației purtătorilor de sarcină majoritari. Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu conceptul bine stabilit că atomii de impuritate se găsesc în *GaSe* în stare neutră, localizați între palnele de *Se* a împachetării elementare. Intervalul dintre aceste plane este de $\sim 3,4 \text{ \AA}$ [18], ceea ce permite o bună aranjare a atomilor dopantului/intercalantului. Energiile nivelelor impuritate generate de impurități sunt prezentate în Tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Energiile nivelelor formate în banda interzisă a cristalelor *GaSe* de către atomii din grupele I, II, V și VI, determinate din măsurători electrice, optici și fotoluminescență

GaSe	Impuritate	Acceptor, E_a, eV	Donor, E_d, eV	Nivele de captură	Referințe
1	2	3	4	5	6
<i>GaSe</i>	<i>Ge</i>	0,58			[15]
	<i>As</i>	0,54			[15]
	<i>P</i>	0,44			[27]
	<i>Sb</i>	0,58			[17]
p	<i>Ge</i>	E _a - E _v 0,49			[28]
n	<i>Si</i>		E _c - E _d 0,57		[28]
	<i>Sn</i>		E _c - E _d 0,63; 0,65; 0,1		[28, 39]
	<i>Ga</i> ⁺	E _a - E _v 0,152	E _c - E _d 0,175		[32]
	<i>Ga</i> ⁻ vacanțe	0,2	0,52		[33]
<i>GaSe</i>	nedopat	E _t - E _v		0,20; 0,80	[17]
	nedopat		E _c -216 meV		[41]
		E _v +322 meV			[41]
		E _v +573 meV			[41]

1	2	3	4	5	6
<i>GaSe</i>		0,33	0,224; 0,592		[41]
	<i>P</i>	0,45			[27]
	<i>Sb</i>	0,57			[17]
	<i>Sn</i>		0,36; 0,56		[33]
	<i>As</i>	0,54			[15]
	<i>Ge</i>	0,58			[15]
	<i>In</i>	0,21; 0,22; 0,44 0,74			[42]
	<i>Mn</i>	0,348; 0,156 0,30	0,112		[43, 44]
<i>GaSe</i>	<i>Cl</i>			0,57, 0,62 0,38; 0,20	[29, 45]
	<i>Cd</i>	0,044; 0,802 0,38			[46, 19]
	<i>Zn</i>	0,12; 0,30 0,34; 0,59 0,14			[20, 47, 39]
	<i>Cr</i>	0,018; 0,064 0,156; 0,173			[48]
<i>GaSe</i>	nedopat			0,18, 0,24 0,37; 0,14	[49]
	<i>Bi</i>	0,65			[29]
	<i>Sb</i>	0,57			[29]
	<i>N</i>	0,21			[50]
	<i>Zn</i>	0,18; 0,31			[50]
	<i>Mn</i>	0,54			[50]
	<i>Cd</i>	0,27			[50]
	<i>Sn</i>	0,155; 0,310			[31]
	<i>Sn</i>	0,36; 0,53	0,52		[33]
<i>GaSe</i> pur		0,45; 0,23 0,421; 0,465 0,543			[51, 52]
<i>GaSe</i>	<i>Cu</i>	0,032; 0,031 0,093; 0,07 0,12; 0,038			[39, 53, 54]
<i>GaSe</i> pur		23 meV; 52 meV 150 meV			[55]
	<i>Cu</i>	30 meV; 91 meV			[55]
	<i>Cd</i>	0,18; 0,37; 0,112			[47, 39]

1	2	3	4	5	6
	<i>Mn</i>	0,112; 0,348; 0,158			[43]
	<i>Mn</i>	0,32			[21]
	<i>Cu</i> nedopat	0,12; 0,038 0,49			[54]
	<i>Cu</i>	0,152; 0,093 0,051; 0,031			[11]
	nedopat	0,2	0,52		[33]
	<i>Te</i>	0,08; 0,02 vacanțele de Ga			[56]
	<i>Mn</i>	0,32; 0,156 0,348; 0,30			[54, 57]

1.4. Intercalarea semiconductorilor lamelari cu atomi și molecule

Una din deosebirile importante ale materialelor din grupa semiconductorilor lamelari $A^{III}B^{VI}$ este posibilitatea intercalării acestora cu atomi, molecule, nanocristalite [58]. Clasa materialelor favorabile pentru intercalare este destul de largă - de la grafit, compuși calcogeni, în metale de tranziție, monocalcogenizi a elementelor din grupa a III etc. Inițial, ca argument al necesității de a intercala materiale, au servit problemele surselor și acumulatorilor de energie electrică, care în continuare au lărgit spectrul aplicativ, și la moment cuprinde un diapazon larg al optoelectronicii aplicative [59].

Datorită faptului că legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare sunt închise, între planele atomilor de Se a împachetărilor elementare vecine are loc stocarea în spațiul dintre împachetări (regiunea legăturilor Van-der-Waals) a atomilor neutri (intercalanți). În unele cazuri, prin intercalare se realizează o schimbare cardinală a proprietăților caracteristice pentru cristalele stratificate [60-61].

Intercalarea ionilor, atomilor sau a moleculelor în cristalele stratificate este nu altceva decât o nanoinginerie, care poate servi ca bază conceptuală a tehnologiei materialelor cu dimensionalitate redusă. Sunt cunoscute la moment trei procedee de intercalare-tratament termic, implementarea selectivă a elementelor chimice și electrochimice [62]. Aceste procedee presupun anumite influențe asupra rețelei cristaline a materialului supus intercalării (Figura 1.6), în particular regiunii termice pe care nu le pot suporta materialele semiconductoare care sublimă la temperaturi moderate [63].

Cu scopul de a diversifica metodele de obținere a nanocompozitelor semiconductoare în lucrările [64- 66] procesul de intercalare este stimulat cu radiații laser în impuls. De asemenea, în

lucrarea [67] stimularea procesului de intercalare a ionilor Co^{2+} s-a petrecut în regiuni de curent galvanostatic din soluție $CoSO_4$ în prezența câmpului magnetic exterior.

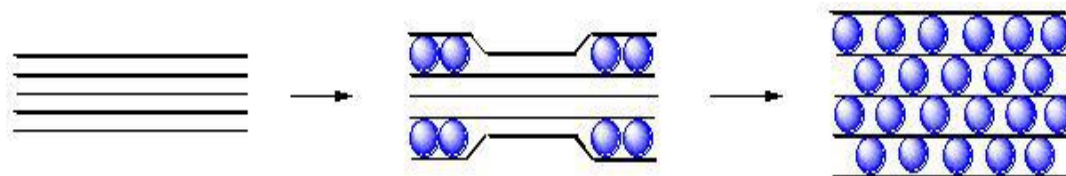


Fig. 1.6. Mecanismul de intercalare a compușilor stratificați $GaSe(InSe) <RbNO_3>$.

Întrucât distanța dintre planele atomare ale seleniului în regiunea forțelor Van-der-Waals este mult mai mare decât a ionilor de Li ($d_{Li}=1,36 \text{ \AA}$) [68] și luând în considerație activitatea chimică a ionilor metalelor din grupa I, atenție sporită s-a acordat [69-71] studiului procesului de intercalare electrochimică a ionilor de Li^+ în $GaSe$ și $InSe$. Acest interes a fost stimulat de aplicațiile tehnice a semiconductorilor stratificați în calitate de electrolit solid. În rezultatul intercalării are loc transferul de sarcini electrice de la intercalant la compusul stratificat și invers.

Procesul chimic de intercalare a unui intercalant I în semiconductorul lamelar $M^{III}X^{VI}$ are loc prin reacția:



unde M este metalul din grupa a III (Ga, In, Al), X - calcogenul (S, Se, Te), iar I - intercalantul.

Reacțiile de intercalare au loc în cele mai multe cazuri în absorbție de căldură. Li^+ este ionul a cărui rază covalentă este mică față de alți ioni din grupa I. Astfel, ionul de Li^+ și protonul H^+ sunt cei mai preferabili purtători de sarcină electrică în electrolizii solizi pe bază de semiconductori lamelari. Utilizarea acestor ioni în transportul de energie electrică este determinată de entalpia înaltă a acestora față de alți ioni ai metalelor din grupa I. Astfel, pentru ionul Li^+ cu raza ionică $\sim 74 \text{ pm}$, entalpia de deplasare este de $\sim 35 \text{ kJ/mol [e]}$, pe când a ionilor de Ag^+ este de $\sim 15 \text{ kJ/mol [e]}$ [72].

Reacțiile de intercalare ale oxizilor metalelor de tranziție decurge cu transferul de sarcină electrică de la intercalant în baia de vapori a materialului care se supune intercalării. Ecuația reversivă de transfer ion-electron decurge după forma:



Aici H este materialul primar (intercalantul), A - este metalul alcalin, iar x este factorul molar de intercalare. Anume transportul de sarcini electrice este factorul caracteristic al compozitului intercalat.

După cum s-a demonstrat în [70] în calitate de sursă efectivă de ioni de Li în procesul intercalării este n -butil litium, a cărui potențial standard ($2,0 \text{ V}$) bine corelează cu lățimea benzii

interzise a monoseleniurii de galiu (2,03 eV). Energia de ionizare a monoseleniurii de galiu este de ~ 5 eV [70]. Conductivitatea electrică a compusului Li_xGaSe este în creștere odată cu concentrația intercalantului. În rezultatul intercalării cu Li are loc schimbul din p în n a purtătorilor de sarcină majoritari în $GaSe$.

Intercalarea cu ioni ai metalelor din grupa I (Li , Na , K) în [73] a compusului $GaSe$ s-a făcut prin metoda electro-chimică din soluții a clorurilor acestor metale. Intensitatea câmpului electric în lamele de $GaSe$ a fost de (100÷500) V/m. Durata procesului de intercalare nu depășea 50 min. S-a stabilit, că eșantioanele intercalate se polarizează electric în direcția axei cristalografice C_6 . Stabilitatea stării de polarizare este mai pronunțată în cazul ionilor de Li^+ .

Acest fenomen se interpretează pe baza modelului formării de către intercalanți (Li , K , Na) a straturilor de sarcini electrice. Densitatea sarcinilor electrice depinde de natura intercalantului și are tendință de micșorare de la Li la K . Necătfind la faptul că la suprafața planelor de Se din componența împachetărilor elementare, legăturile de valență sunt închise, ceea ce indică despre starea neionizată a intercalantului, studiul absorbției optice la temperaturi din intervalul (110÷350) K [74] demonstrează, că prezența stratului de metal la interfața dintre împachetări bine ecranează legăturile electron-gol în cristalele $GaSe$ intercalate cu sodiu (intensitatea liniilor excitonilor $n=1$ la $T=78$ K se mărește cu mai mult de două ordine de mărime).

În lucrarea [75] intercalarea între planele atomare ale structurilor atomare $Se-In-In-Se$ ale compusului $InSe$ ale litiului a fost cercetată prin diverse metode și anume tratarea electrochimică, difractometria cu raze X (XRD), fotoluminescența cu raze X (XPS). Reacția de intercalare a litiului în $InSe$ în [76, 77] se scrie:



Efectul incorporării litiului prin metoda titrării galvanomagnetice în [78] a fost studiat prin fotoluminescență, măsurători de absorbție și prin difuzie combinată (Raman) a luminii. În spectrele de absorbție clar se evidențiază dependența absorbantei de concentrația litiului în Li_xInSe . Mult mai pronunțat se manifestă prezența Li în spectrele Raman. Aici la concentrația $Li_{0,2}InSe$ se evidențiază două moduri de vibrație care lipsesc în $InSe$ pur și anume la 95 cm^{-1} și 255 cm^{-1} . Totodată are loc deplasarea spre energii mici a vibrației 177 cm^{-1} . Mărirea concentrației Li pînă la $Li_{0,5}InSe$, schimbă cardinal structura spectrului Raman. Se atenuează modurile de vibrație caracteristice rețelei romboedrice a compusului $InSe$ și numai se amplifică banda de vibrație cu numărul de undă $\tilde{\nu} = 255\text{ cm}^{-1}$. Așadar, se ajunge la concluzia că în

rezultatul intercalării cu $x = 0,5$ de Li se distruge rețeaua cristalină a compusului $InSe$, formându-se cluster de $InSe$ metalic și compusul chimic Li_2Se . Așadar, mărirea concentrației în materialul de bază duce la perturbarea câmpului cristalin și totodată va schimba structura benzilor electronice. Influența implementării litiului în monocristalele $\gamma-InSe$ s-a analizat în [79] prin măsurători ai absorbanței în regiunea benzilor interzise în centrul zonei Brillouin punctul Γ și în punctul M. Banda interzisă cu energia $E_1=1,3$ eV corespunde tranziției (s, p) benzii de valență în stare S a benzii de conducție. A doua bandă E_2 cu energia de 2,5 eV se realizează în rezultatul tranziției din p_x, p_y a benzii de valență în stare S a benzii de conducție. Li intercalat în $InSe$ (Li_xInSe) în funcție de concentrația x , după cum rezultă din măsurătorii optici, influențează asupra acestor benzi neunivoc [80]. După cum se vede din Figura 1.7 (2) la majorarea concentrației molare a litiului în $InSe$ de la $x = 0,1$ până la $x = 0,6$, E_2 se micșorează de la 2,562 eV până la 2,552 eV, iar E_1 (energia excitonului $n=1$) crește de la 1,351 eV până la 1,355 eV [79].

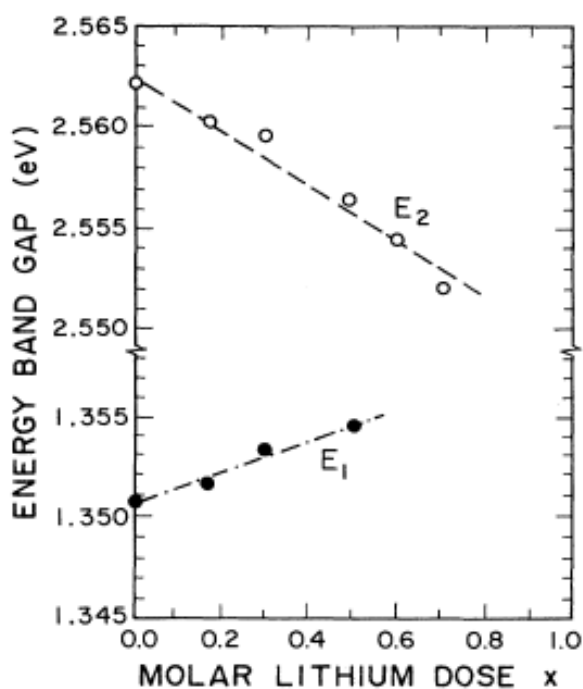


Fig. 1.7. Dependența energiei benzii interzise de concentrația molară a Li în $InSe$ pentru benzile de energie E_1 și E_2 la $T=5$ K [79].

În [71] se studiază structura și compoziția interfeței dintre straturile de $InSe$ cu număr mic de împachetări și stratul de sticlă BaO , folosind metodele XPS și a reflexiei electronilor energetici. S-a stabilit dinamica implementării Ba și a Na în straturile de $InSe$. Prin astfel de măsurători s-a determinat adâncimea de pătrundere a componentelor compozitului. De exemplu sodiul (Na) are adâncimea de penetrare în ansamblu monomolecular de 1,22 nm, pe când oxigenul O , pătrunde la 1,84 nm, iar Ba - până la 2,5 nm.

Necătfînd la modul de intercalare, atomii atît ai intercalantului, cît și a materialului intercalat (*InSe* - lamelă), pătrund la adîncimi mai mari decît constantele rețelei cristaline. Așadar, atomii intercalantului implementîndu-se în spațiul Van-der-Waals dintre împachetările *Se-In-In-Se* totodată difuzează și în adîncul împachetărilor.

Hidrogenul avînd raza atomică mică se consideră ca bun intercalant nu numai în semiconductorii stratificați, dar și în materiale cu structura cristalină cubică, în particular în metale. Unele aspecte ale acumulării hidrogenului prin intercalarea semiconductorilor *GaSe* și *InSe* au fost studiate în lucrările [81-84]. În Figura 1.8 [85] este prezentat schematic modelul procesului de intercalare a hidrogenului în cristalele stratificate de tipul *GaSe* și *InSe*. Concentrația hidrogenului intercalat a fost determinată după cantitatea de electricitate transportată prin eșantionul plasat în celula electrochimică.

Menționăm, că prin această metodă de determinare a hidrogenului în eșantion nu se ține cont de alte componente care participă la electroliză cum ar fi apa. Excitonii în cristale semiconductoare au raza mare, astfel electronul și golul legat se găsesc la distanțe de două, trei constante ale rețelei cristaline. Electronul și golul în cristalele de *GaSe* și *InSe* sunt plasați la $50 \div 70 \text{ \AA}$.

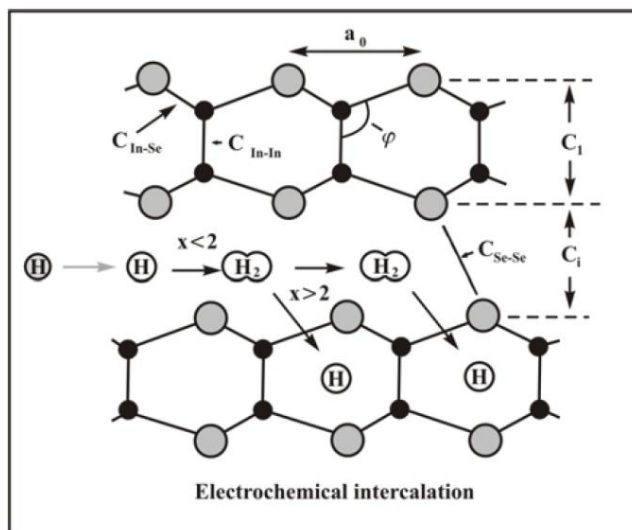


Fig. 1.8. Procesul de intercalare electrochimică a hidrogenului în cristalele stratificate de *GaSe* și *InSe*.

Astfel legăturile excitonice sunt sensibile la prezenta oricăror defecte proprii ale cristalului sau impurități induse în categoria cărora se includ și intercalanții. În lucrările [81,82] se studiază procesul de intercalare a hidrogenului în cristalele *GaSe* și *InSe* prin măsurători a spectrelor de absorbție în regiunea benzii excitonilor direcți. Hidrogenul a fost intercalat prin metoda electrochimică din soluție de apă cu *HCl*. S-a stabilit legătura dintre energia maximală a benzii excitonice ($n=1$) la temperatura 77 K și 293 K, și concentrația hidrogenului în H_xGaSe . În

intervalul $0 \leq x \leq 0,4$ maximul benzii excitonice se deplasează spre energii mari cu $\sim 5\text{meV}$. Totodată, în acest interval de concentrații a hidrogenului în *GaSe* este în creștere și semilățimea ΔH_{ex} a benzii de absorbție excitonice. Pentru $x > 0,4$ atât E_{ex} , cât și ΔH_{ex} se micșorează atingând nivelul apropiat al valorilor inițiale pentru $x=1,0$. Acești doi parametri la $T=77\text{ K}$ (E_{ex} , ΔH_{ex}) sunt în creștere odată cu x în intervalul de concentrații ale hidrogenului în $H_x\text{GaSe}$ de la $0 \leq x \leq 1,0$. Variația energiei și a semilățimii benzii de absorbție excitonice este determinată de deformațiile mecanice ale rețelei cristaline a compusului intercalat. În [82] se studiază spectrele de fotoluminescență la $T=4,2\text{ K}$ în funcție de concentrația molară x a hidrogenului din trei tipuri de molecule (toluenă, apă și alcool) în *GaSe* și *InSe*. S-a stabilit că prezența acestor intercalanți (C_7H_8 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) influențează asupra intensității benzilor de fotoluminescență asupra excitonilor liberi, excitonilor legați, la defectele aranjării împachetărilor stratificate și a excitonilor legați la defectele proprii și a celor induse de intercalant. Este de menționat că în materialele intercalate timp de 32 zile în soluții de apă cu alcool, și în apă cu toluenă, are loc intensificarea procesului de localizare a excitonilor la defectele generate de intercalant, iar dacă procesul de intercalare durează mai mult de 5 luni, ponderea excitonilor legați la defectele proprii este în creștere.

Stabilitatea caracteristicilor electroliților solizi și a elementelor voltaice (acumulatori, baterii) pe baza semiconductoarelor *InSe* și *GaSe* intercalate cu ionii metalelor din grupa I (Li^+ , Na^+) depinde de procesul de difuzie în interiorul împachetărilor stratificate *Se-Ga/In-Ga/In-Se* și a compușilor metalelor alcaline cu *Ga/In* și *Se* în timp. Evident că în rezultatul reacțiilor electrochimice atomii stau preponderant între împachetările stratificate, dar după cum au demonstrat studiile noastre [86] inițial atomii metalelor din grupa tranziție lichidează defectele în subrețeaua de *Ga/In* al materialului neintercalat și numai după completarea acestor vacanțe se acumulează în spațiul dintre împachetări. Pentru a investiga mecanismele de implementare a sodiului în împachetările stratificate au fost obținute structuri intercalate de tipul Na_xInSe prin metoda epitaxiei cu fascicul molecular a stratului de *InSe* cu grosimea de $\sim 20\text{ nm}$ pe substrat de *Si* pasivat cu sodiu [87]. Distribuția elementelor în structură a fost analizată prin detectare XPS și prin emisie fotoelectronică. S-a stabilit că concentrația sodiului în stratul de *InSe* este în creștere și depinde atât de timpul de păstrare, cât și de temperatură [87, 88]. La temperatura de 375 K timp de 40 min sodiul impurifică omogen stratul de *InSe*, formînd compusul Na_2Se și *In/Ga* metalic. Sodiul intercalat în *InSe* formează două faze ($\text{Na}_\alpha\text{In}^0\text{Se}_\rho$) și $\text{Na}_\alpha(\text{InSe})$ în faza I are loc transferul de sarcină electrică în rezultatul căreia se obține o structură metalică cu indiu covalent. În faza a

doua transferul de sarcină electrică contribuie la formarea indilui în stare ionică și respectiv a structurii pe bază de *InSe*.

Dinamica schimbării structurii benzilor electronice în *GaSe* prin intercalarea *Na* la temperaturi înalte se studiază în lucrarea [74]. În această lucrare se pune accent pe transformarea marginii benzii de absorbție a cristalelor *GaSe* intercalate cu sodiu în procesul de sinteză și creștere a monocristalelor. S-a stabilit influența sodiului asupra energiei și a semilățimii benzii excitonice în monocristalele *GaSe:Na* și s-a determinat influența sodiului asupra excitonilor indirecti în *GaSe*. Necătfind la faptul, că experimental și prin calcule teoretice este bine determinat că tranzițiile optice indirecte în cristalele *GaSe* se realizează numai în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{C}$. În această lucrare se admite prezența tranzițiilor optice la coeficienți de absorbție mai mici de 400 cm^{-1} în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$. Menționăm, că atât energiile benzii de absorbție a excitonilor direcți, cât și coeficientul termic de deplasare a acestora în intervalul de temperaturi de la 77 K până la 300 K se găsește în intervalul valorilor caracteristice pentru materialele intercalate.

Ionii Al^{3+} au fost intercalați în cristalele nestoichiometrice de *InSe* și în cristalele *GaSe* electrochimic, folosind soluție din AlCl_3 în propilen carbonat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) prin metoda galvanomagnetică [89]. Prezența ionilor de Al^{3+} încorporați în rețeaua cristalină a compușilor γ -*InSe* și *GaSe* a fost stabilită prin analize de difracție cu raze *X* și microanaliză (EPXMA), spectroscopia Auger și prin analiza spectrelor de absorbție în regiunea vibrației rețelei cristaline IR (spectroscopia IR absorbțională). Din analiza spectrelor de absorbție IR odată cu intercalarea ionilor de Al^{3+} are loc și implementarea în fisura dintre împachetările stratificate ale grupei *CH*. Ionul Al^{3+} intercalat în *GaSe* clar se manifestă prin benzile de absorbție cu frecvențele 1180 cm^{-1} , 1136 cm^{-1} și 923 cm^{-1} . Concentrația ionilor de Al^{3+} *GaSe* are tendință de creștere bruscă până la 10^{19} cm^{-3} . La concentrații mai mari de 10^{21} cm^{-3} potențialul electrodului (ϕ) este în descreștere monotonă. De asemenea, se confirmă rezultatele experimentale obținute în cristalele *GaSe* și *InSe* intercalate cu *Li* și *Na* în care se vede că intercalantul influențează asupra intensității benzii de absorbție excitonice și anume la concentrații $N_{\text{Al}} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ coeficientul de absorbție în maximul benzii excitonilor direcți se micșorează de $\sim 1,2$ ori, totodată are loc deplasarea benzii excitonice spre energii mari analogic cu spectrul excitonic (absorbție, fotoluminescență) în cazul dopării cu elemente din grupa I. Deplasarea spre energii mari a benzii excitonice este o legitate neliniară (Figura 1.9, [89]). Această deplasare spre energii mari a benzii de absorbție excitonice în compusul $\text{Al}_x^{3+} \text{GaSe}$ se explică prin creșterea permitivității dielectrice a compozitului odată cu majorarea concentrației ionilor Al^{3+} .

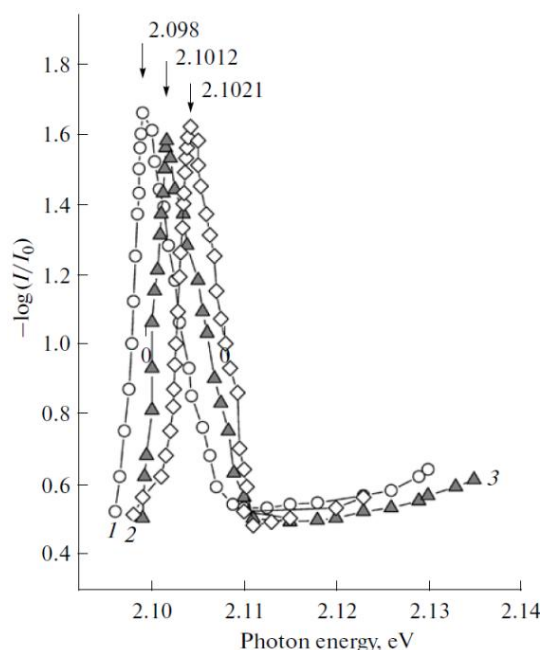


Fig. 1.9. Spectrele de transmisie a *GaSe* (curba 1) și *Al_xGaSe* cu $N_{Al} \sim 10^{20}$ și $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (curba 2, 3), la 77 K [89].

Este bine cunoscut, că intercalarea electrochimică a elementelor chimice cu învelișul *d* incomplet, întâlnește limitări legate de valorile relativ mici ale potențialului de extracție. Această problemă în [90] a fost înlăturată prin limitarea la valori mici ale densității curentului prin electrolit. Acest neajuns a fost ocolit prin intercalare cu fascicul laser cu radiație slab absorbită în *GaSe* [63]. În această lucrare au fost studiate dependențele de frecvență a câmpului electric aplicat al rezistenței specifice, impedanței și a permitivității dielectricilor ale intercalatului *Co_xGaSe*, prin care experimental s-a demonstrat eficacitatea metodei de intercalare, îndeosebi a elementelor chimice din grupa *d* cu impulsuri de radiație laser. Sub influența radiației laser are loc compensarea mult mai rapidă a centrelor acceptoare electric active față de semiconductorul dopat și totodată are loc generarea defectelor impurităților donore ca rezultat al disocierii acumulărilor din metal.

Posibilitatea obținerii compozitelor pe baza semiconductorilor stratificați *GaSe* și *InSe* prin intercalare cu stimulare prin fascicul de radiație neabsorbantă laser, a fost demonstrată experimental în [64]. S-a stabilit că prin acțiunea impulsurilor de lumină laser ($\lambda=1,06 \text{ }\mu\text{m}$) asupra plăcilor de *InSe* și de *GaSe*, acestea își schimbă conductibilitatea electrică care se păstrează în timp. Fenomenul are tendința de saturație la iluminările repetate. Printre particularitățile structurilor *Co_xGaSe* intercalate cu stimulare prin fascicul de lumină laser este prezența caracteristicilor curent-tensiune de tip N. Acest fenomen se explică în lucrarea [64] prin

formarea sub influența radiației laser în cristalele *GaSe* a barierelor dintre straturi, generate de atomii intercalați.

De asemenea, metalele din grupa elementelor de tranziție *Ni*, *Fe*, *Co*, *Cu*, *Ca* pot servi ca intercalanți în rețeaua cristalină a compusului *GaSe* [91, 92, 93]. Procesul de intercalare a metalelor *Co*, *Ni*, *Ga*, *Cu* a fost stimulat cu radiația laserului cu ioni de Nd^{3+} în regim de generare liberă ($\tau \sim 2 \cdot 10^{-3}$ s, $\lambda = 1,06$ μm). În calitate de sursă de atomi a acestor metale au servit filme cu grosimi nanometrice depuse prin evaporare termică în vid înalt pe suprafața lamelor *GaSe*.

Informație privitor la gradul de intercalare a metalelor *Ni*, *Co*, *Ga* și *Cu* din straturile subțiri depuse pe suprafața (001) a cristalelor *p-GaSe* a fost obținută din difractogramele XRD, dependența conductivității electrice în funcție de densitatea fascicolului laser sau de numărul de impulsuri de lumină. Astfel, s-a demonstrat că în eșantioanele de *GaSe* intercalate cu *Ni*, sub acțiunea radiației laser, conduce la efectul magnetorezistiv gigantic (MRG/EMG), mărimea și semnul cărora depinde de concentrația de *Ni* intercalat. MRG a fost pus în evidență la sfârșitul anilor '90 în sistemele granulare de *AgCo*, *CuCo* [91, 92]. De asemenea o creștere a rezistivității mai mult de un ordin de mărime s-a observat la intercalarea stimulată cu două sau mai multe impulsuri de radiație a laserului de sticlă - Nd^{3+} a *Cu* și *Ga* în *GaSe*.

O altă proprietate caracteristică pentru feromagnetici a fost stabilită în cristalele *GaSe* intercalate cu *Co* din soluție $H_2O-CoSO_4$. Raza ionului Co^{2+} este de 0,78 Å [67], mărime mult mai mică decât intervalul dintre planele de Se, în care predomină forțele Van-der-Waals ($d_{Se-Se} = 3,755$ Å). În [67] se demonstrează că cobaltul intercalat nu modifică structura cristalină a compusului *GaSe*, dar în intercalantul *CoGaSe* obținut în prezența câmpului magnetic exterior se manifestă proprietăți caracteristice feromagneților.

Structurile compuse din filme cu 11÷12 împachetări stratificate (*Se-Ga-Ga-Se* cu grosimea de 8 Å) de *GaSe* și film din *Fe* depus în vid $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Torr ($8 \cdot 10^{14}$ atom/cm²) au fost crescute pe suport din *Si* prin metoda epitaxiei cu flux molecular (MBE) [94]. Intervalul de temperaturi în care structurile *GaSe-Fe* păstrează caracteristicile structurale, a fost stabilit de 400°C din măsurători a difracției electronilor de energie joasă, spectroscopia Auger și a spectrelor de emisie fotoelectronică. Din măsurători ai spectrelor de emisie fotoelectronică s-a determinat energia de ionizare a suprafeței nanofilmelelor de *GaSe*, egală cu 5,88 eV [94]. Prezența filmului monoatomic de *Fe* pe suprafața filmului *GaSe* (11 straturi elementare) duce la micșorarea energiei de ionizare a suprafeței până la 5,0 eV, mărime care corespunde intervalului energetic de la nivelul vidului până la nivelul Fermi în *GaSe*.

Slăbirea legăturilor dintre împachetările elementare odată cu pătrunderea atomilor, moleculelor între împachetări, dă posibilitatea ca semiconductorii stratificați de tipul $A^{III}B^{VI}$ să fie intercalați nu numai cu atomi și molecule, dar și cu particule cu dimensiuni mult mai mari decât fisura dintre planele calcogenului. În lucrarea [95] monocristalele *GaSe* au fost intercalate cu nanoparticule de *CdTe*. Dimensiunile particulelor intercalate au fost pînă la 3,5 nm. Totodată sau intercalat plăci monocristaline de *GaSe* cu ioni de Cd^{2+} din soluție de *CdCl₂*. Prezența intercalantului mai pronunțat se manifestă asupra intensității și a energiei excitonilor. Din analiza spectrelor de absorbție în regiunea excitonilor direcți, la temperatura 77 K, s-a observat că nanoparticulele de *CdTe* cu dimensiuni mai mici de 2,5 nm nu influențează asupra energiei benzii excitonilor liberi, dar totuși cu mărirea duratei intercalării de la 7 zile pînă la 50 zile se mărește coeficientul de absorbție pe tot conturul benzii excitonilor. Particulele de *CdTe* cu dimensiuni mai mari de 2,5 nm duc la deplasarea spre energii mari a benzii excitonilor în *GaSe* și totodată spre energii mari se deplasează și maximum de absorbție din regiunea tranzițiilor optice directe în centrul zonei Brillouin.

Prin metoda intercalării cu stimulare prin radiație laser au fost obținuți intercalați Ni_xGaSe [66]. Ca criteriu de implementare a atomilor de *Ni* în spațiul dintre împachetările stratificate ale compusului *GaSe* a servit majorarea constantei rețelei cristaline pe direcția axei cristalografice C_6 cu $0,0270 \pm 0,0001$ Å. În structurile lamelare Ni_xGaSe a fost pus în evidență efectul magnetorezistiv gigantic (EMG). Inițial efectul (EMG) a fost stabilit în straturi (multigranulare) de *AgCo*, *CuCo* [96, 97]. Efectul EMG este însoțit de doi factori: variația elementelor geometrice sau a dimensionalității structurilor și prezența în probe a elementelor din grupa de tranziție.

Atomii de *Ni* intercalați în fisura Van-der-Waals a monocristalelor *GaSe* se transformă într-o structură cvasibidimensională cu păstrarea identității atomilor de *Ni*. Schimbarea rezistenței materialului în câmp magnetic exterior este posibilă dacă admitem că în prezența câmpului magnetic se deplasează nivelul energetic al atomului impuritar, datorită faptului că atomul de *Ni* fiind incorporat în rețeaua cristalină a compusului *GaSe* își păstrează momentul magnetic propriu.

În lucrarea [98] se cercetează susceptibilitatea magnetică a monocristalelor *InSe* intercalate cu *Ni* în procesul de sinteză și creștere a monocristalelor. Selectarea metodei de intercalare este argumentată prin faptul că *Ni* se dizolvă în *In* pînă la concentrația de 10% și atomii de *Ni* la temperaturi $T \leq 960$ K formează compuși cu seleniul (*NiSe*, *Ni₃Se₂*, *NiSe₂*, *Ni₆Se₅*). S-a stabilit că compozitul Ni_xInSe are proprietăți superparamagnetice. Apariția

paramagnetismului se consideră ca rezultat al formării în cristale a grupelor cvasiferomagnetice care se comportă analogic cu atomii cu moment magnetic propriu.

Structuri din straturi nanometrice de *InSe* și *Cr* aranjate ordonat și orientate perpendicular la axa cristalografică C_6 au fost obținute prin intercalarea atomilor de *Cr* cu fascicul laser [65]. S-a stabilit că implementarea atomilor neutri de *Cr* în spațiul Van-der-Waals al cristalelor *InSe* influențează asupra conductibilității electrice pe direcția perpendiculară la suprafața straturilor (0001). De asemenea, nu influențează asupra conductibilității electrice și prezența câmpului magnetic exterior cu intensitatea de pînă la 175 kE. Dar în câmp magnetic cu intensitatea de 275 kE apare un efect magnetorezistiv gigantic. Dependența magnetorezistivității relative de intensitatea câmpului magnetic se descrie bine cu relația:

$$\delta_H = \frac{[\rho(H) - \rho(0)]}{\rho(H)}, \quad (1.5)$$

unde $\rho(0)$, $\rho(H)$ sunt rezistențele la curent continuu în lipsa câmpului magnetic și în prezența acestuia. Printre particularitățile structurilor *InSe/Ni* este și prezența capacității electrice negative, efect important în tehnologia dispozitivelor electronice [99].

Printre proprietățile caracteristice compozitelor obținute prin intercalarea atomilor de *Li*, *K*, *Na* în cristalele *GaSe* este obținerea stării de polarizare electrică pe direcția axei cristalografice C_6 , care depinde de tipul atomului intercalat [73]. Fenomenul în cauză găsește interpretare dacă se admite că în structurile Li_xGaSe , Na_xGaSe , K_xGaSe apare stare de electret, confirmată experimental prin cercetări a descărcării electrice stimulate termic. În Figura 1.10 [73] sunt prezentate dependențele de temperatură a curentului descărcării electrice stimulate termic a structurilor *GaSe* intercalate cu atomi de *Li*, *Na*, *K* din soluții apoase.

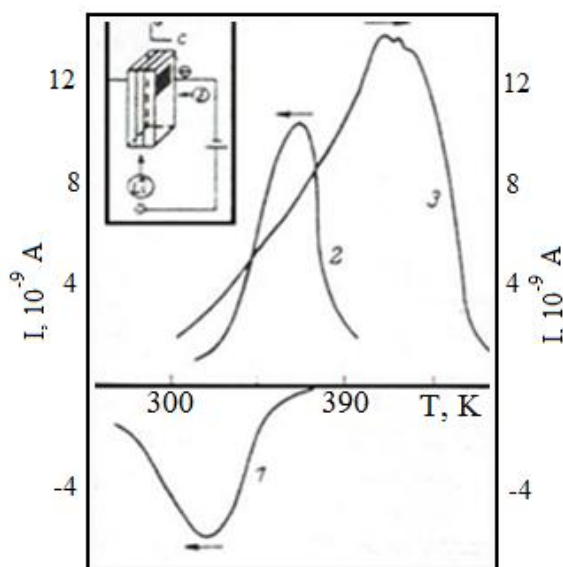


Fig. 1.10. Dependențele de temperatură a curentului descărcării electrice stimulate termic a structurilor *GaSe* intercalate cu atomi de *Li*, *Na*, *K* din soluții apoase.

Instabilitatea caracteristicilor $I_{CST}(T)$ este cauzată de distribuția neomogenă pe direcția axei C_6 a stărilor de captură determinate de natura intercalantului (atomi de Li , Na , K).

Posibilitatea intercalării macrocomoleculelor KNO_2 , $NaNO_2$ ($NaNO_2 + CuSO_4$), ($KNO_2 + CuSO_4$) în cristalele $InSe$ și $GaSe$ a fost demonstrată în câteva lucrări printre care sunt [100-104]. În lucrarea [101] monocristalele $InSe$ și $GaSe$ au fost intercalate cu $NaNO_2$ și KNO_2 prin expunare directă în aceste săruri s-a stabilit că conductivitatea electrică a compozitelor obținute prin intercalare pe direcția perpendiculară la suprafața straturilor $InSe$ și $GaSe$ crește cu mai mult de două ordine de mărime în intervalul de temperaturi de la 230 K până la 330 K. De asemenea se schimbă și dependența de temperatură a permitivității dielectrice relative. Caracteristic pentru materialele cu $NaNO_2 + CuSO_4$ și $KNO_2 + CuSO_4$ este o creștere mult mai pronunțată atât a conductivității electrice, cât și a permitivității dielectrice relative, fapt care demonstrează prezența în structurile sintetizate a straturilor ordonate aranjate din împachetările $GaSe/InSe$ și segnetoelectric.

Dinamica procesului de intercalare a monocristalelor $GaSe$ și $InSe$ cu săruri cu proprietăți segnetoelectrice $RbNO_3$ și KNO_3 se cercetează în lucrările [102-104]. Atenția sporită în cercetarea materialelor intercalate cu segnetoelectrice este determinată de aplicațiile acestor materiale în sistemele de memorie cu densitate mare și a efectului de dirijare a polarizării cu câmp electric exterior [105, 107]. Dacă în lucrările precedente o careva interacțiune dintre materialul de bază $InSe/GaSe$ cu segnetoelectricul n-a fost sesizată, în lucrarea [102] prin analiza XRD clar se demonstrează prezența noilor stări cristaline care se obțin în rezultatul formării compușilor chimici eterogeni.

În lucrarea [104] plăcile monocristaline de $GaSe$ și $InSe$ au fost intercalate cu macromolecule din segnetoelectric ($RbNO_3$). Intercalarea s-a efectuat prin difuzia moleculelor intercalantului în stare de soluție lichidă la temperatura 638 K și 684 K. În procesul de intercalare are loc majorarea atât a masei, cât și a grosimii plăcilor de $GaSe(RbNO_3)$. Dinamica majorării acestor doi parametri are un caracter neliniar și depinde de temperatura la care are loc procesul. Dacă rata de creștere a masei plăcilor de $GaSe$ intercalate cu $RbNO_3$ la temperatura 638 K este în mediu de $\sim 0,4$ mg/h, atunci la temperatura de 684 K acest parametru este mai mare de 25 ori. Aceeași tendință de majorare s-a observat și la grosimea plăcilor de $GaSe(RbNO_3)$ pe direcția axei cristalografice C_6 . Structura compoziției lamelare $GaSe(RbNO_3)$ a fost cercetată cu difracția razelor X , care demonstrează prezența reflexelor atât a compusului $GaSe$, cât și a segnetoelectricului $RbNO_3$. Modelul structurii nanolamelare $GaSe-RbNO_3$ este prezentat în

Figura 1.11. Una din aplicațiile practice ale nanocompozitului lamelar $GaSe(RbNO_3)$ este modelul de laborator al acumulatorului de energie electrică.

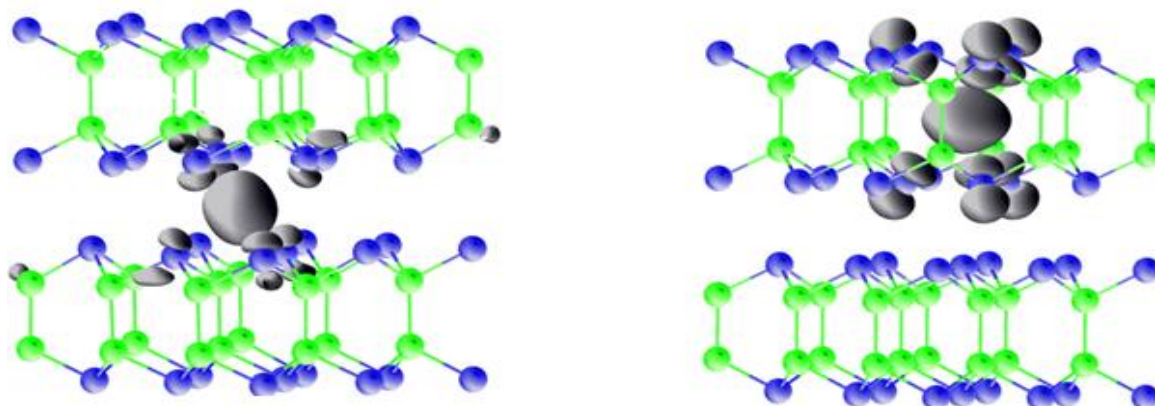


Fig. 1.11. Modelul structurii nanolamelare $GaSe-RbNO_3$.

Caracteristicile curent-tensiune a nanocompozitelor cu segnetoelectrice păstrează forma de histereză a curentului, efect bine cunoscut în diodele segnetoelectrice Shottky. În Figura 1.12 [102] este prezentată caracteristica $I-U$ a compozitului nanolamelar la temperatura 293 K. Acest efect se explică prin comutarea polarizării electrice în structurile nanolamelare de segnetoelectric.

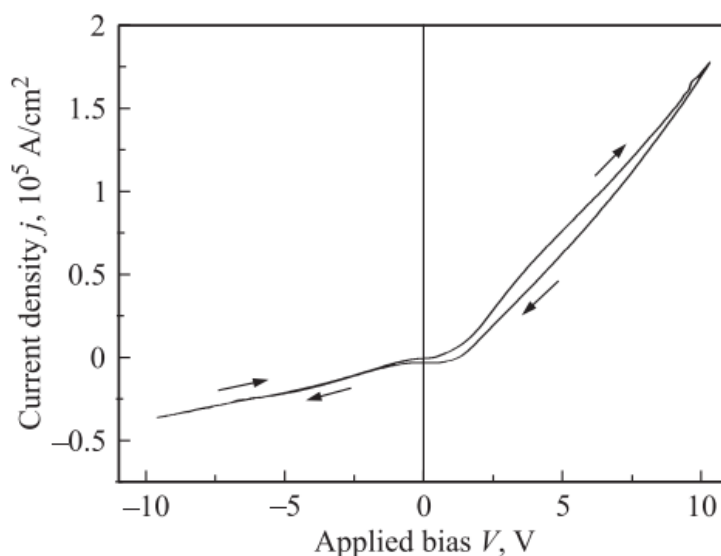


Fig. 1.12. Caracteristicile curent-tensiune a nanocompozitelor cu segnetoelectrice la $T=293$ K. Săgețile indică comutarea polarizării electrice în structură [102].

După cum s-a menționat în lucrările [75, 87] în procesul de sinteză a monostructurilor din straturi nanometrice de $GaSe/InSe$ și straturi monoatomare de metale din grupa I, are loc implementarea intercalantului în interiorul împachetărilor stratificate și totodată clar se manifestă prezența unei densități mari de suprafață. Anume prezența unei densități de stări de suprafață

considerabile, limitează posibilitățile obținerii elementelor pe baza nanostructurilor semiconductor-segnetoelectric cu caracteristici performante.

Densitatea de stări de suprafață, care este prezentă la suprafața de separare semiconductor-segnetoelectric, sintetizate prin depunerea straturilor consecutive cu defecte constante ale rețelelor cristaline duce la ecranarea polarizării spontane în segnetoelectric. Această stare este ocolită în nanostructurile semiconductor-segnetoelectric, obținute prin intercalarea segnetoelectricului în fisura Van-der-Waals a semiconductorilor întrucât densitatea de stări pe suprafața Van-der-Waals a semiconductorilor stratificați *GaSe*, *InSe* este suficient de mică ($< 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Procesul de intercalare a monocristalelor *GaSe*, *InSe* cu săruri segnetoelectrice (KNO_3 , RbNO_3) decurge în câteva etape separate în timp. Aceste etape clar se evidențiază prin dependența surplusului la masa probei și a conductivității electrice de durata procesului de intercalare. În Figura 1.13 [104] sunt prezentate dependența masei monocristalului *GaSe* de timpul intercalării a rezistenței specifice și a grosimii cristalului de *GaSe* (pe direcția cristalografică C_6) de timpul de intercalare.

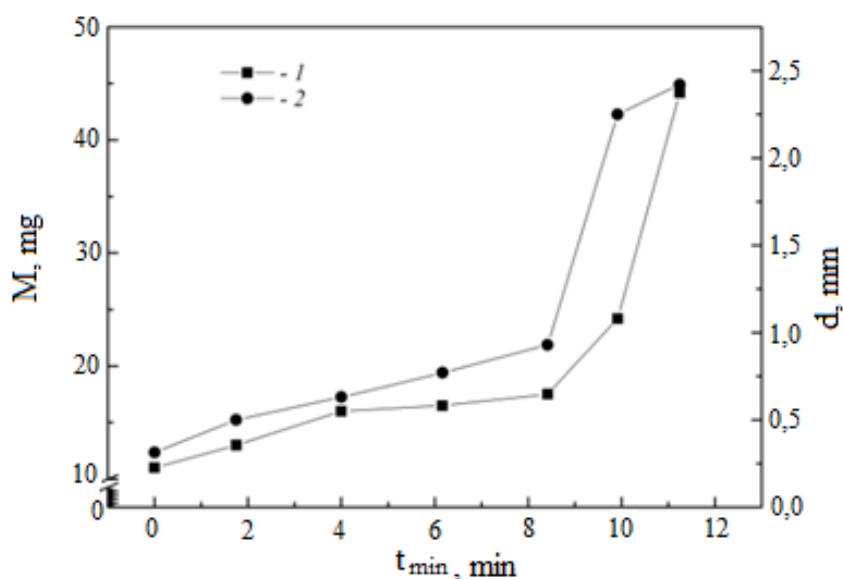


Fig. 1.13. Dependența masei (1) monocristalului *GaSe* de timpul intercalării și a grosimii (2) cristalului de *GaSe* (pe direcția cristalografică C_6) de timpul de intercalare [104].

Din aceste caracteristici se observă clar că timpul de intercalare a cristalelor *GaSe* cu KNO_3 este de la 8 min până la 12 min.

Nanocompozitul lamelar de tip semiconductor - film monoatomic din metal, a fost obținut prin metoda electrochimică de intercalare și cercetate proprietățile optice și electrice. Ioni de *Ni* au fost intercalați între planele atomilor de *Se* din soluție de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ în apă [107]. În prezența polarizării catodice a plăcilor de *GaSe* are loc intercalarea ionilor de *Ni*, între planele

atomilor de *Se* a împachetărilor elementare. Concentrația ionilor de *Ni* intercalați depinde de potențialul aplicat la electrozi și atinge valoarea de 10^{22} cm^{-3} pentru potențialul de 0,6 V. Prezența straturilor de *Ni* între împachetările stratificate, practic nu ecranează legăturile excitonice în *GaSe* la temperatura 78 K, dar pune în evidență deplasarea benzii excitonice pe scara lungimilor de undă. Astfel, la concentrații ale ionilor de *Ni* pînă la $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ maximum benzii excitonice se deplasează spre energii mari, atingînd o deplasare de $\sim 10 \text{ meV}$, după care banda excitonică revine la energia inițială la concentrații de 10^{22} cm^{-3} . Proprietățile electrice ale compusului *GaSe* sînt determinate de prezența defectelor proprii care la rîndul lor formează nivele acceptoare adînci. După cum s-a arătat în [107] intercalantul influențează asupra structurii benzilor electronice a compusului de bază și prin urmare poate influența și asupra nivelelor acceptoare proprii. În lucrarea [82] s-a analizat influența intercalantului molecular asupra energiei nivelului acceptor propriu în *GaSe*. Pentru aceasta plăcile monocristaline au fost intercalate cu molecule de H_2O (apă), toluenă (C_7H_8) și alcool ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Plăcile de *GaSe* cu grosimea $3\div 5 \text{ mm}$ și aria suprafeței $5\times 5 \text{ mm}^2$ au fost păstrate în lichidele respective de la 35 zile pînă la 165 zile. Au fost analizate spectrele de FL la temperatura 4,5 K din care s-a stabilit că prin intercalare energia nivelului acceptor se micșorează de la 70 meV pentru *GaSe* pînă la 56 meV pentru *GaSe* intercalat cu molecule de apă. Energii intermediare a acceptorului propriu au fost puse în evidență pentru *GaSe* intercalat cu toluenă (67 meV) și 63 meV pentru *GaSe* intercalat cu alcool.

Compusul *CdTe* este un material intens cercetat în deosebi în heterojoncțiuni, pentru celule fotovoltaice cu randament înalt de conversie [108]. Elaborarea tehnologiei de obținere a compusului *CdTe* în nanoparticule [109] s-a materializat prin obținerea heterostructurilor cu nanoparticule. Totodată, după cum s-a demonstrat în [110], nanoparticulele *CdTe* pot fi implementate în semiconductorii stratificați cu cîmp electric intens. Intercalarea cu nanoparticule cu dimensiuni de la 1 pînă la 3,5 nm a monocristalelor *GaSe* în [95] s-a efectuat cu implementare prin drift, cu cîmp electric, în condiții galvanostatice. Structurile sintetizate au fost cercetate prin măsurători ai absorbției luminii în regiunea benzii de absorbție a excitonilor direcți la temperatura 77 K. În Figura 1.14 [95] sînt prezentate spectrele de absorbție în regiunea benzii excitonice $n=1$ a structurilor *GaSe*-nanoparticule de *CdTe* în funcție de durata intercalării în soluție coloidală de nanoparticule.

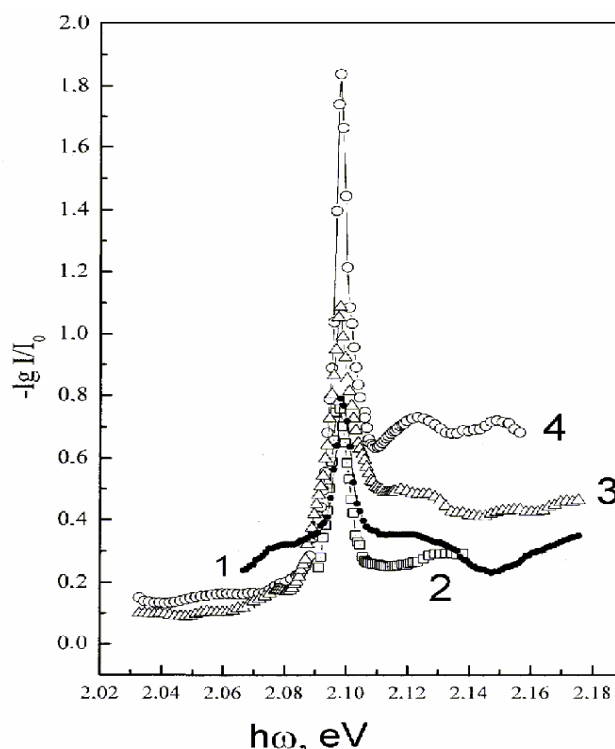


Fig. 1.14. Spectrele de absorbție în regiunea benzii excitonice $n=1$ a structurilor *GaSe*-nanoparticule de *CdTe* în funcție de durata intercalării în soluție coloidală de nanoparticule la 77 K.

Se vede clar că odată cu mărirea duratei procesului de intercalare se mărește coeficientul de absorbție în maximul benzii excitonice, fapt care odată cu deplasarea benzii de absorbție a excitonilor $n=1$ și $n=2$ spre energii mari, servesc ca criteriu de majorare a permitivității dielectrice a compozitului. De asemenea, s-a stabilit corelația dintre dimensiunile nanoparticulelor, modul de intercalare, durata procesului de intercalare și structura benzilor de absorbție excitonice.

Semiconductorii stratificați *GaSe* și *InSe*, avînd rețea cristalină din împachetări cvadriplanare cu fisură, ușor se supun deformațiilor mecanice, care duc la schimbarea în deosebi a mecanismelor de transport. Datorită acestor proprietăți semiconductorii *GaSe* și *InSe* se consideră ca materiale efective pentru traductorii de presiune [111]. Sensibilitatea la detectarea presiuni poate fi în creștere în structurile cu semiconductorii *InSe*, *GaSe* intercalați. În lucrarea [112] se studiază sensibilitatea la presiuni mici a traductorilor pe bază de *GaSe*, *InSe* intercalați în vapori de apă, cu soluții organice și săruri ale metalelor din grupa I. În Figura 1.15 [112] este prezentată dependența de presiune a intensității curentului prin structura *GaSe* intercalat cu *Li* din soluție apoasă *LiCl*. Într-un interval larg de presiuni ($0 \div 1,6 \cdot 10^3$) Pa se obține o dependență liniară $I(P)$.

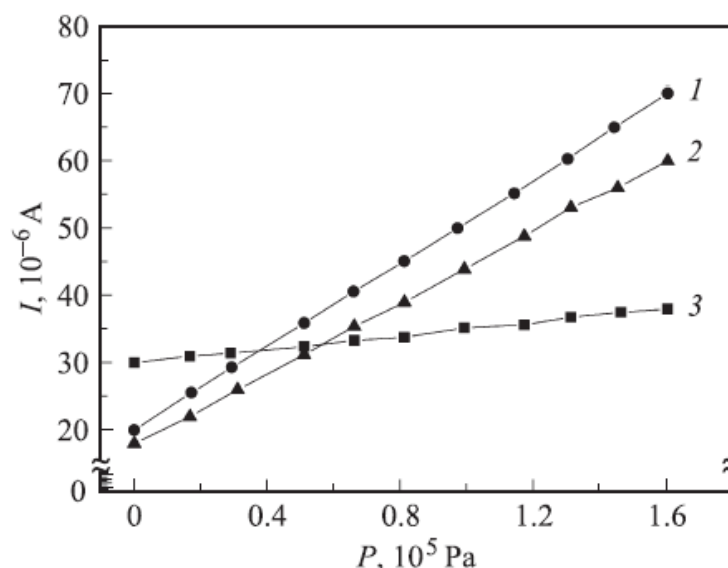


Fig. 1.15. Dependența intensității curentului prin structura GaSe intercalat cu Li din soluție apoasă LiCl , de presiune pentru Bi_2Te_3 (curba 1), InSe (curba 2), GaSe (curba 3).

Este stabilită corelația dintre sensibilitatea la presiune a structurilor de intensitatea curentului de intercalare. Astfel, pentru traductorul GaSe intercalat cu Li din soluție apoasă de LiCl la valoarea curentului de intercalare de $17 \mu\text{A}$, $\Delta S/\Delta P = 0,33$, pe când la o valoare a curentului de $110 \mu\text{A}$ - $\Delta S/\Delta P = 0,06$.

În recapitulare putem conchide:

1. Intercalarea atomilor, moleculelor și a nanoparticulelor în fisura Van-der-Waals a semiconductorului GaSe , duce la schimbări ale proprietăților optice în banda de absorbție a excitonilor direcți.
2. Intercalarea atomilor de Li , K și Na în rețeaua cristalină a semiconductorului GaSe prin metode electrochimice din soluții ale sărurilor acestor metale, duce la deplasarea spre energii mari a benzilor de absorbție a excitonilor direcți.
3. Compozitele obținute prin intercalare cu atomi ai metalelor din grupa de tranziție și a elementelor cu învelișul d deschis posedă proprietăți magnetorezistive, care se manifestă la anumite valori a intensității câmpului magnetic exterior.
4. Compozitele nanoplanare din straturi de GaSe și segnetoelectrice se manifestă ca segnetoelectrice cu proprietăți anizotrope bine pronunțate.
5. Din analiza cercetărilor efectuate în ultimii 15 ani se vede că compozitele nanolamelare cu semiconductori lamelari GaSe , InSe intercalați cu atomi (metale din grupa I), metale din grupa de tranziție și a celor cu învelișul d deschis și cu segnetoelectrice, demonstrează prioritățile acestora în aplicații electronice, traductori și senzori de câmpuri electrice, magnetice și elemnte ale electronicii moderne.

Din cele expuse mai sus putem concluziona că intercalarea cristalelor lamelare, în particular a monocristalelor de *GaSe*, cu metale în stare atomică, a ionilor metalelor din grupa de tranziție (*Ni*, *Co*) a macromoleculelor de C_{60} , cât și a moleculelor organice duce la schimbări pronunțate a proprietăților electrice și optice ale materialului. *GaSe* intercalat își lărgeste aria aplicativă, de la material cu aplicații optice (optica neliniară, generator de radiație THz, fotoelectronică) la material pentru energetică cum ar fi: electrolit solid, acumulator de energie electrică, transformator fotoelectric etc.

1.5. Concluzii și scopurile lucrării

Analiza bibliografică de mai sus, consacrată procesului de dopare a semiconductorilor stratificați din clasa $A^{III}B^{VI}$ confirmă interesul față de aceste materiale. Caracteristic pentru materiale, în particular și semiconductorul *GaSe* care este materialul de bază cercetat în această lucrare, este structura compusă din împachetări stratificate elementare, care la rândul său este formată din câte patru plane atomare aranjate în ordinea Cal-Me-Me-Cal. În interiorul împachetării predomină forțe de coeziune de tip iono-covalente, iar între împachetări predomină legături de tip Van-der-Waals (polarizaționale). Aranjarea planelor atomare în împachetările elementare cât și a împachetărilor între ele este de așa natură, încât procesul de creștere a cristalelor să se formeze un șir de faze structurale (defecte de structură). Acestea la rândul său determină diagrama stărilor energetice proprii și prin urmare, și proprietățile electrice ale materialului și stabilitatea înaltă a proprietăților fizice la radiații energetice. Structura cristalină planară, compusă din lame cu grosimi nanometrice ($\sim 1,4$ nm) cât și amestecul de faze (pereponderent ε și γ în *GaSe*) determină anizotropia pronunțată a proprietăților optice, electrice și mecanice.

Altă proprietate specifică acestor materiale, în același rând și pentru monoseleniura de galiu este proprietatea de autocurățare de impurități a împachetărilor elementare. După cum rezultă din studiul efectuat și cercetările precedente realizate în laboratorul "Fotonică și Metrologie Fizică", atât surplusul unuia din elemente (*Ga* sau *Se*) cât și atomii elementelor din grupele I, II, IV, VII utilizați ca dopanți, lichidează defectele în subrețeaua metalului, iar surplusul lor este stocat în spațiul legăturilor polarizaționale (între planele de *Se*) în stare neutră sau ionizată. Așadar, are loc așa numită intercalare proprie, fapt care duce la o saturație a concentrației purtătorilor de sarcină liberi. Totodată prezența unui interval relativ mare (față de dimensiunile atomilor și a multor molecule) stimulează procesul de implementare a atomilor și a moleculelor anume în acest spațiu - intercalare. Prezența legăturilor de valență închise la suprafața împachetărilor stratificate și posibilitatea de intercalare, după cum rezultă din analiza

făcută anterior, a elementelor chimice din cele șapte grupe periodice și a moleculelor, trasează o nouă direcție de fabricare și utilizare în optoelectronică a nanostructurilor de tip 2D, cu proprietăți fizice puternic anizotrope.

După cum rezultă din analiza făcută mai sus, doparea cu diferite elemente chimice din grupele I-VII în concentrații de pînă la 1,0% at, mărește concentrația purtătorilor de sarcină majoritari cu cel mult două ordine de mărime (excepție în acest caz face *Cd*, concentrația golurilor în *GaSe* dopat cu *Cd* se mărește cu mai mult de trei ordine de mărime). Conductivitatea electrică scăzută la temperatură normală este dictată de faptul că prin dopare în banda interzisă a monoseleniurii de galiu se formează nivele acceptoare și donoare adînci ($\sim 0,1$ eV). În multe cazuri dopantul formează perechi de nivele care compensează materialul. Această stare se minimizează în cazul intercalării semiconductorului *GaSe*. Totodată prin intercalare, materialul capătă noi proprietăți fizice, necaracteristice materialului de bază. Menționăm că cu toate că numărul de lucrări privitor la procedeele de intercalare și cercetare a compusului *GaSe* este în creștere, practic lipsesc studii complexe a proprietăților structurale, optice și electrice în ansamblu. Anume acest deziderat, alcătuiește obiectivul de bază al studiului în această lucrare și anume 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. Reieșind din acest obiectiv, din analiza bibliografică și rezultatele cercetărilor realizate în LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică” a USM au fost formulate următoarele obiective:

- Creșterea monocristalelor de *GaSe* nedopat și dopat cu *Cd* prin metoda Bridgman și obținerea plăcilor monocristaline plan-paralele cu suprafețele netede la nivel atomic;
- Creșterea monocristalelor perfecte de *GaSe* și intercalarea lor cu *Cd* din fază de vapori;
- Stabilirea regimului tehnologic de obținere a compozitelor din cristalite ϵ -*GaSe* și *CdSe* cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric;
- Studiul morfologiei suprafeței și a compoziției structurale a compozitelor prin microscopia SEM, AFM și EDXS, difracție cu raze X (XRD), SAE, spectroscopia FTIR și Raman;
- Stabilirea mecanismului de intercalare a *Cd* prin nucleație la defectele de suprafață ale cristalelor de *GaSe* și de difuzie între straturile atomice planare de Se în funcție de regimul tehnologic și a dimensiunii compozitelor nanolamelare de ϵ -*GaSe* și *CdSe* de singonie hexagonală și cubică;
- Determinarea condițiilor tehnologice optime pentru obținere a materialului compozit din cristalite ϵ -*GaSe* și *CdSe* de singonie hexagonală (wurtzită) și cubică (sfalerită) ;

- Studiul spectrelor optice (T , R , α) în regiunea marginii benzii fundamentale a compusului *GaSe* intercalat cu *Cd*. Determinarea caracteristicilor energetice ale intercalatului și influența intercalantului asupra stărilor excitonice și a gradului de anizotropie optică a compusului *GaSe:Cd*.
- Studiul fotoluminescenței unor proprietăți fotoelectrice a monoseleniurii de galiu intercalată cu *Cd*, pentru determinarea diagramelor nivelelor de recombinare și a proceselor de generare și transport a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compozit, cu anizotropie structurală bine pronunțată.

2. METODICA EXPERIMENTULUI. PREPARAREA ȘI CARACTERISTICA GENERALĂ A PROBELOR

2.1. Prepararea probelor pentru măsurări

Monocristalele *GaSe* au fost crescute prin metoda modificată a lui Bridgman [113, 114]. Compusul *GaSe* a fost sintetizat din elemente primare *Ga* (5N) și *Se* (5N) luate în cantități stoichiometrice. Au fost crescute monocristale cu masa totală $15 \div 20$ g. Din componentele elementare *Ga* și *Se* se sintetizează compusul *GaSe* la temperaturi $T \geq 1373$ K [115]. La această temperatură presiunea vaporilor de *Se* depășește 10 atm, fapt care poate duce la distrugerea fiolelor din cuarț. Pentru a evita acest proces, temperatura la un capăt al fiolei este menținută în intervalul $(723 \div 773)$ K pînă are loc reacția de sinteză completă ($6 \div 8$ ore). După terminarea procesului de sinteză a compusului *GaSe* cuptorul se instalează vertical, se conectează mecanismul de deplasare a materialului prin gradientul de temperatură $(1073 \div 1253)$ K cu viteza constantă de 2,5 mm/h. După ce materialul s-a trecut prin gradientul de temperaturi, cuptorul se răcește cu aproximativ 293 K/h timp de 6 h și în continuare se răcește în regim natural, fiind deconectat de la sursa de alimentare. Lingourile crescute prin această metodă erau compuse dintr-un singur monocristal și aveau formă cilindrică cu diametrul $\sim (1,3 \div 1,5)$ cm și lungimea de $(4 \div 5)$ cm, în dependență de masa preconizată. O mare parte din lingouri din care prin despicare se pregăteau probele pentru măsurări optice au fost cristalizate în așa mod ca planul straturilor să fie paralel la axa cilindrului. Eșantioanele obținute prin așa metodă aveau formă dreptunghiulară. Totodată, printre cristalele crescute se întâlneau și eşantioane în care planul straturilor era orientat perpendicular la axa cilindrului sau monocristale cu trei suprafețe oglindate. Una dintre aceste suprafețe orientate perpendicular la axa cristalografică C_6 alcătuia un unghi de $(30 \div 60)^\circ$ cu celelalte două suprafețe. În Figura 2.1 sînt prezentate mostre de eşantioane obținute prin despicarea monocristalelor primare. Din monocristale masive au fost despicate plăci cu două suprafețe perfecte la nivel atomic, orientate perpendicular la axa cristalografică C_6 și alte două suprafețe naturale, care de obicei formau unghiuri care diferă de 90° cu primele două suprafețe. Dimensiunile medii ale paralelipipedelor au fost în mediu de $0,3 \times 8 \times 10$ mm³. Mostrele au fost introduse în fiole din cuarț cu diametrul interior 15 mm și lungimea $(10 \div 15)$ cm odată cu cantitățile determinate de *Cd* metalic, evacuate și ermetizate.

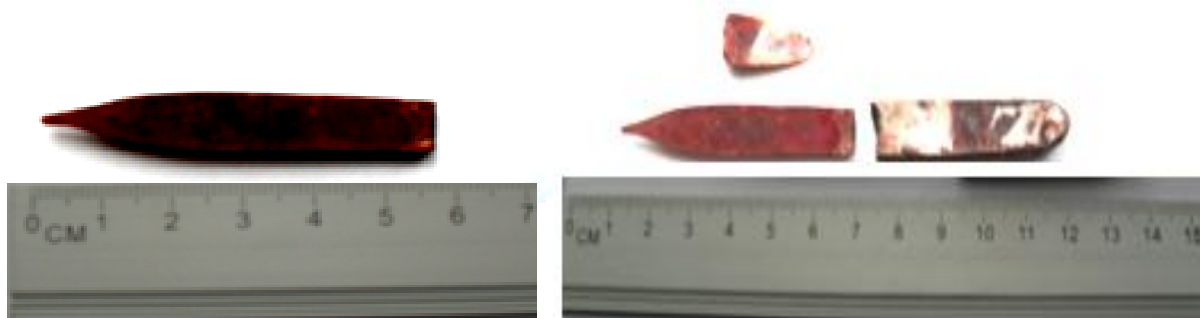


Fig. 2.1. Mostre de eşantioane obținute prin despicarea monocristalelor primare.

Procesul de intercalare a Cd între planele atomare de Se s-a efectuat prin tratament la temperaturi de la 653 K până la 873 K cu durată de la 10 min până la 24 h. De asemenea au fost preparate eşantioane de $GaSe$ intercalate cu Cd din soluție de $CdCl_4$ în apă. Procesul de intercalare al atomilor de Cd în rețeaua cristalină a monoseleniurii de galiu s-a petrecut în prezența câmpului electric exterior. În calitate de anod s-a folosit un electrod din grafit spectral pur, iar placa de $GaSe$ a servit ca catod. Densitatea curentului în procesul de intercalare a variat în limitele $(1\div 30) \text{ mA/cm}^2$. După uscare în vid și tratament termic la temperatura $\sim 653 \text{ K}$ timp de 1 h s-a observat mărirea grosimii plăcilor de $GaSe$ cu $\sim (3\div 5)\%$.

Cercetările noastre anterioare au demonstrat că atomii dopantului (elementele din grupele I, II, IV) localizați între planele atomare de Se , formează legături de valență între celulele elementare $Cal-Me-Me-Cal$, proces care împiedică lamelarea monocristalelor în direcția perpendiculară la axa cristalografică C_6 [115].

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 $\sim 0,3 \text{ nm}$ [117] în care ușor se intercalează atomi și molecule. Forțele electrostatice slabe dintre împachetări contribuie la faptul, că intervalul dintre împachetări se mărește ușor, ceea ce permite intercalarea nu numai a atomilor, dar și a macromoleculelor organice și segnetoelectrice [104].

Structurile stratificate cu legături de valență practic închise la suprafață, permit obținerea prin despicare a eşantioanelor pentru măsurători optici și fotoelectrice de orice grosime, necesare pentru măsurătorile optice, de la sutimi de micrometri până la centimetri. Prin despicarea lingoului se obțin suprafețe netede la nivel atomic, care nu necesită o prelucrare mecanică suplimentară. Acest fapt este important, întrucît este cunoscut că prelucrarea mecanică a

suprafețelor eșantioanelor denaturează rezultatele măsurărilor optice. Pe suprafața prelucrată chimic și mecanic se formează un strat defectat cu concentrație mare de defecte și impurități.

2.2. Tehnologia electrochimică de intercalare a straturilor monocristaline de *GaSe* cu ioni de Cd^{2+}

Intercalarea ionilor de Cd^{2+} în spațiul dintre împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se* a monocristalelor de *GaSe*, s-a efectuat din soluție $CdCl_2$ + etanol + apă, luate în raport 0,2÷1,0÷1,0. Acest proces se realizează în instalație de separare electrochimică a ionilor din soluții. instalația simplificată de realizare a procesului de intercalare este alcătuită din doi electrozi: anod și catod. În calitate de catod s-a folosit placa de *GaSe*.

Pentru un studiu mai complex al procesului de intercalare se impune utilizarea unei instalații compuse din cel puțin trei electrozi plasați în electrolit (Figura 2.2).

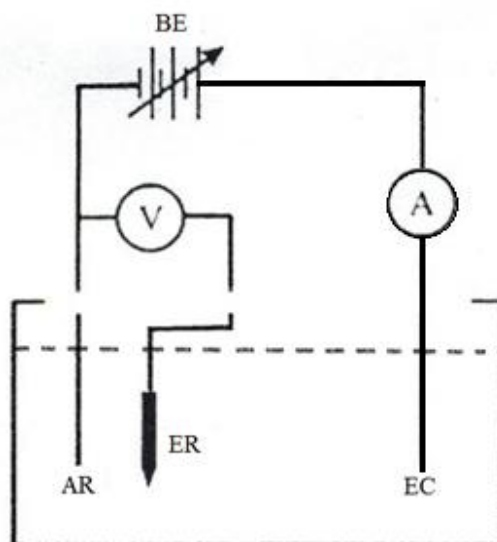


Fig. 2.2. Celula electrochimică pentru intercalarea ionilor de Cd^{2+} în *GaSe* la temperatură normală. Durata procesului de intercalare de la 10 min până la 500 ore.

În calitate de anod s-a folosit o placă de grafit (electrodul AR). Catodul (EC) reprezintă o placă de *GaSe* cu electrod, plasat astfel încât suprafața de contact cu electrolitul reprezintă muchia plăcii. Astfel planele atomare ale împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* sunt orientate perpendicular la suprafața electrolitului. Electrodele de referință (ER) este destinat măsurării tensiunii dintre electrolit și probă (electrodul AR). Tensiunea U aplicată de sursa (BE) se distribuie în căderea de tensiune dintre probă și electrolit:

$$U = U_{AR} + U_{EC} + U_p, \quad (2.1)$$

aici U_p este căderea de potențial pe lungimea plăcii de *GaSe* (intervalul *Ga-In* de pe placa de *GaSe* electrolit).

Întrucît în soluția electrolit se găsesc ioni de Cd^{2+} , ionii de Cl^{-} odată cu aplicarea unui potențial dintre electrozii EC și AE la suprafața (011) a plăcii de $GaSe$ se acumulează ionii de Cd^{2+} . Aceștea sub acțiunea diferenței de potențial U_p difuzează prin fisura dintre împachetările elementare $Se-Ga-Ga-Se$ în interiorul plăcii de $GaSe$. Procesul de difuziune a ionilor de Cd^{2+} în interiorul plăcii de $GaSe$ este stimulat de faptul că la suprafața împachetărilor stratificate elementare, legăturile de valență sunt închise. Astfel ionii Cd^{2+} pot să fie captați de defectele de suprafață, densitatea de suprafață a cărora este mică ($< 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) față de densitatea atomilor de Se de pe suprafața împachetărilor $Se-Ga-Ga-Se$. În cazul neutralizării ionilor Cd^{2+} are loc schimbarea concentrației electrolitului la suprafața (011) a plăcii de $GaSe$. Acest proces este mai pronunțat la densități mari a curentului. De aceea, în experimentele noastre odată cu limitarea densității curentului de $\sim 30 \text{ mA/cm}^2$ se agita electrolitul cu ajutorul unui vibrator electromagnetic. În experimentele noastre au fost cercetate eșantioane obținute la densități a curentului prin circuit, placa de $GaSe - \text{electrolit}$, de 30 mA/cm^2 cu durata procesului de intercalare de la 10 min pînă la 90 min.

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. Spectrele de emisie au fost înregistrate cu ajutorul spectrografului DFS-8 cu rezoluția de $6 \text{ \AA/mm}$. Probele sub formă de pulbere au fost supuse excitării în arc electric cu electrozi din grafit spectral pur. Intensitatea curentului în arc a fost de $5 \text{ \AA}$. Ultimele două linii din spectrele de emisie ale atomilor de Cd se găsesc la lungimile de undă $3261,08 \text{ \AA}$ (L_1) și linia (L_2) la $3467,658$ [118]. Sensibilitatea de determinare a atomilor de Cd a liniei L_1 este de $10^{-3}\%$, pe cînd sensibilitatea liniei L_2 este cu un ordin mai mare ($10^{-2}\%$), fapt prin care prezența atomilor de Cd intercalați în placa de $GaSe$, cît și concentrația relativă a acestora în stratul de $GaSe$ cu grosimea de $\sim 500 \text{ \mu m}$ de la suprafața de contact cu electrodul a fost determinată din intensitatea liniei L_1 . Această linie din spectru a fost selectată cu o diafragmă cu lățimea de $50 \text{ \mu m}$, întrucît în acest interval lipsesc liniile de emisie a elementului Ga . Este cunoscut [119] că atomii din grupa VII, așa ca F și Cl nu se excită în arc electric. Acești atomi pot avea spectre de emisie la excitare în scînteie electrică.

În intervalul cu lățimea de $0,6 \text{ \AA}$ de la linia de emisie L_1 a atomilor de Cd se găsesc liniile elementelor V ($3261,08 \text{ \AA}$) și Ca ($3260,93 \text{ \AA}$) [118]. Sensibilitatea de determinare a atomilor de V pentru această linie spectrală este de $0,3\%$, iar a atomilor de Ca este de 10% . Lipsa în spectrul de emisie a probei a liniilor de sensibilitate înaltă a atomilor de V (doublet $3185,396 \text{ \AA}$ și $3183,982 \text{ \AA}$ cu sensibilitatea de determinare mai mică de $10^{-4}\%$) și a atomilor de Ca cu lungimea de undă $3179,332 \text{ \AA}$ (sensibilitatea de determinare mai mică de $10^{-3}\%$) ne permite să conchidem

despre absența unei concentrații suficiente de atomi de *V* și *Ca* în probele de *GaSe*, intercalate cu *Cd*, care ar influența asupra intensității liniei L_1 din spectrul de emisie a cadmiului.

În calitate de intensitate de comparare, s-au luat intensitățile liniei L_1 obținute la probele supuse procesului de intercalare la intensitatea curentului de 5 mA (densitatea curentului $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ A/cm²) cu durata procesului de 90 min. În Tabelul 2.1 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 până la 240 min.

Tabelul 2.1. Intensitatea relativă a liniei din spectrul de emisie a atomilor de *Cd* cu lungimea de undă 3261,08 Å

Timpul de intercalare, min	10	15	20	30	50	70	90	120	150	180	210	240
Intensitatea, un.rel.	0	0,08	2,1	8,7	21	28	45	73	95	100	88	92

După cum se vede din acest tabel, concentrația atomilor de *Cd* în placa de *GaSe*, supusă intercalării în soluție *CdCl*₂ – etanol – apă, la densități a curentului de 30 mA/cm², timp de 10 min, este mai mică decât sensibilitatea metodei experimentale. Urmele liniei analitice (L_1) se evidențiază la intercalare timp de 15 min. Procesul de acumulare a atomilor de *Cd* în stratul de la suprafața (011) a plăcii de *GaSe* tinde spre saturație la timp de intercalare de la 180 min și mai mare.

2.3. Caracteristicile electrice ale semiconductorului *GaSe* nedopat și dopat cu *Cd*

S-au studiat conductibilitatea electrică și efectul hall la temperaturi cuprinse în intervalul de la 170 K până la 500 K. Nivelele acceptoare și donoare formate de defectele proprii în *GaSe* și cele induse prin doparea compusului cu *Cd* au fost examinate din analiza dependenței de temperatură a conductivității electrice și a absorbției optice în regiunea marginii benzii fundamentale și din caracteristicile spectrale a fotosensibilității. În calitate de electrozi pentru cercetările conductivității electrice și a fenomenelor fotoelectrice au servit straturi subțiri din *Ag+Cu* depuse pe suprafețele (0 0 0 1) a plăcilor monocristaline din *GaSe* și *GaSe* intercalat cu *Cd*, precum și electrozi din *In* și *Al*.

Cristalele *GaSe* nedopate, datorită efectului de compensare, au rezistivitate electrică înaltă, fapt care limitează măsurătorile tensiunii Hall la temperaturi mai mici de 295 K. S-a măsurat dependența de temperatură a concentrației gurilor în cristalele primare de *GaSe* în intervalul de temperaturi de la (295÷510) K. La temperaturi mai mari de 550 K are loc oxidarea intensă a

electrozilor din *In* și *Al*, ceea ce duce la nestabilități în măsurătorii caracteristicilor electrice și fotoelectrice.

Din Figura 2.3 (curba 1) se vede că în intervalul de temperaturi 295÷500 K, concentrația golurilor crește cu aproximativ 1,6 ordine de mărime.

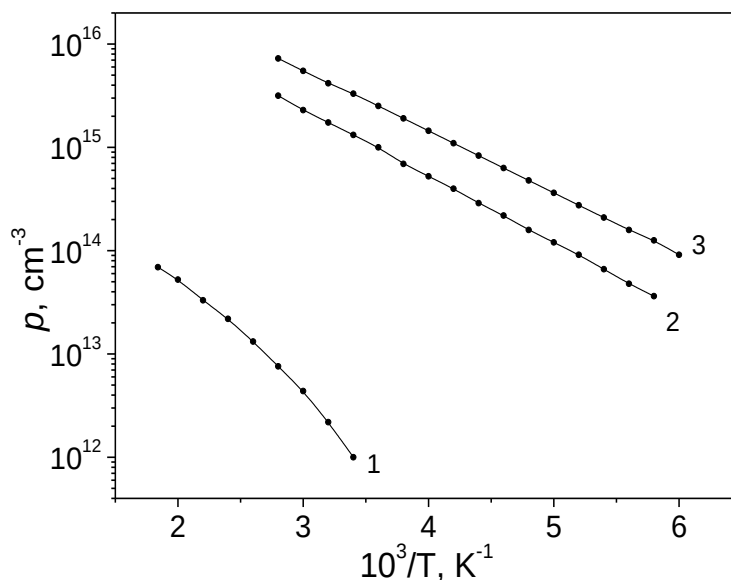


Fig. 2.3. Dependenta concentrației golurilor de inversul temperaturii în cristalele *GaSe* (1) și *GaSe* dopat cu *Cd* de diferite concentrații: *GaSe*:0,05% at. *Cd* (2) și *GaSe*:0,50% at. *Cd* (3).

Introducerea în topitura *GaSe* a 0,05 % at de *Cd* conduce la mărirea concentrației golurilor cu 3 ordine de mărime (Figura 2.3, curba 2). Majorarea de mai departe a concentrației atomilor de *Cd* până la 0,50% at (Figura 2.3, curba 3) în *GaSe* stoechiometric se manifestă printr-o mărire monotonă a concentrației golurilor în tot intervalul de temperaturi. Dependenta concentrației golurilor de temperatură în cristalele *GaSe* dopate cu *Cd* se supune aceleiași legități ca și în cristalele nedopate.

Impuritățile necontrolabile, defectele proprii, precum și *Cd* ca dopant, odată cu stările energetice acceptoare formează în p-*GaSe* și nivele donoare, care parțial compensează purtătorii de sarcină majoritari (golurile).

Dependenta de temperatură a concentrației golurilor p în materialele semiconductoare parțial compensate este funcție exponențială de energia acceptorilor și depinde nu numai de concentrația acceptorilor N_A și a donoarelor N_D , dar și de gradul de degenerare a nivelului acceptor γ .

În lucrarea [120] dependenta $p(T)$ se dă prin expresia:

$$p = \frac{2(N_A - N_D)}{\left[1 + \frac{\gamma \cdot N_D}{N_V} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right] + \left\{\left[1 + \frac{\gamma \cdot N_D}{N_V} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right]^2 + \frac{4\gamma \cdot (N_A - N_D)}{N_V} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right\}^{1/2}}, \quad (2.2)$$

unde E_A – energia de activare a acceptorilor; N_V – densitatea de stări în banda de valență.

Valorile medii ale parametrilor N_A , N_D și E_A care bine satisfac rezultatele experimentale, prezentate în Figura 2.3 (curbele 1, 2 și 3) sînt introduse în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Valorile medii ale parametrilor N_A , N_D și E_A în monoseleniura de galiu cu diferite concentrații a atomilor de Cd

Concentrația Cd, % at.	$N_A (\times 10^{16} \text{cm}^{-3})$	$N_D (\times 10^{12} \text{cm}^{-3})$	E_A, eV	E_a termică, meV
0,00	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,56	22
0,05	5,4	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,24	27
0,50	6,3	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,22	42

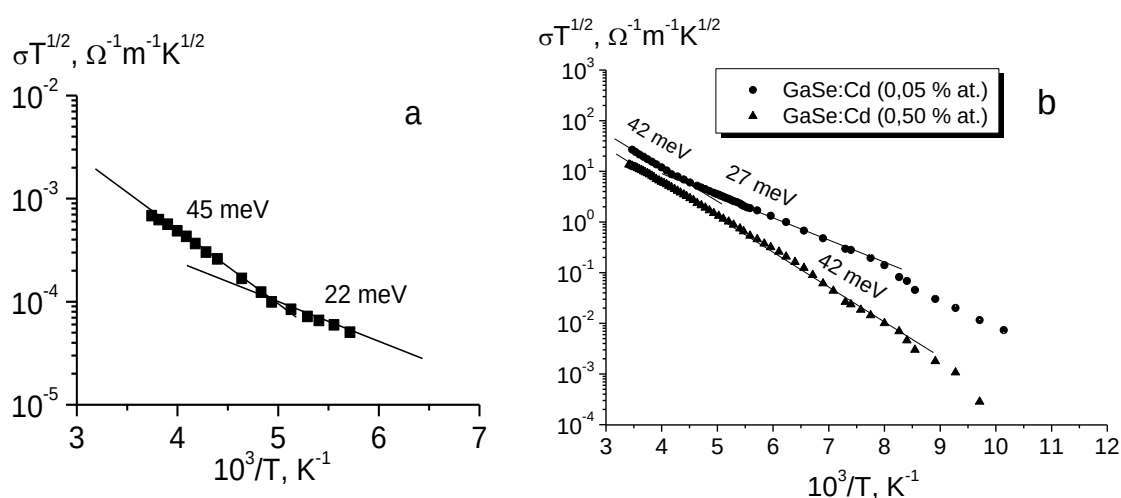


Fig. 2.4. Dependența conductivității electrice la întuneric de inversul temperaturii pentru cristalele GaSe nedopate (a) și GaSe: Cd – 0,05% at și 0,50% at (b). Energiile de activare sunt indicate lângă pantă în meV.

În Figura 2.4 (a și b) este prezentată dependența conductivității electrice de inversul temperaturii pentru cristalele stratificate GaSe nedopate (a) și (b) dopate cu 0,05% at și 0,50% at de Cd. Se poate observa că dependențele $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$ au câteva porțiuni liniare distincte. Valorile energiilor de activare termică a fotoconductibilității electrice E_a pentru aceste porțiuni liniare au fost determinate după panta caracteristicii $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(10^3/T)$. Valorile apreciate ale energiei de activare a conductivității electrice sînt introduse în ultima coloană din Tabelul 2.2.

2.4. Metodica cercetării proprietăților optice în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală a structurilor lamelare

Pentru cercetarea spectrelor de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentale s-a pregătit cîte un set de plăci (cel puțin trei plăci) pentru fiecare proces tehnologic de intercalare, cu grosimi de la (80÷90) nm pînă la ~ 0,5 cm. Eșantioanele preparate,

permit efectuarea măsurărilor în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$. Eșantioanele pentru cercetarea fotoluminescenței aveau grosimi mai mari (0,2÷0,4) mm. Pentru a omite posibilitatea creării deformațiilor mecanice în eşantioane la variații a temperaturii, acestea au fost întărite pe suportul cristalului într-un singur punct.

În regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală coeficientul de absorbție măsurabil nu depășește valoarea de 10^5 cm^{-1} . Acestor valori ale coeficientului de absorbție, indicii de refracție n și de absorbție k , a multor semiconductori și dielectrice, bine satisfac inegalitatea $n^2 \geq k^2$.

Cu această aproximație, dacă se neglijează interferența undelor electromagnetice, trecute prin eşantion și reflectate de la suprafețele lui coeficientul de absorbție α poate fi calculat pe baza măsurărilor transmitanței luminii (t) și a coeficientului de reflexie (R) de la suprafața laterală a eşantionului supus cercetării.

Eșantioanele pentru măsurătorile reflexiei R și transmisiei t au fost obținute prin despicare de-a lungul planelor lamelare. Pentru măsurători la temperaturi de 78 K eşantioanele au fost montate într-un criostat pentru azot lichid de tipul „Karl Zeitz” cu ferestre din cuarț. Grosimile lamelor $GaSe$ și $GaSe:Cd$ de ordinul micrometric s-au determinat din structura interferențială a transmisiei (reflexiei) în regiunea de transparență optică și, pentru grosimi de centimetri, cu microscopul IZA-2. Spectrele de transmisie la incidență normală și reflexie la incidență radiației sub unghi $\varphi = 10^0$ au fost înregistrate cu spectrofotometrul „Specord M-40”. Rezoluția energetică a măsurărilor a fost de $\sim 1 \text{ meV}$.

În regiunea tranzițiilor optice indirecte coeficientul de absorbție este mult mai mic decât coeficientul de absorbție la tranziții directe. Pentru a efectua măsurători ale dependenței spectrale a coeficientului de absorbție de ordinul $\alpha \leq 10 \text{ cm}^{-1}$ sunt necesare eşantioane cu grosimi $d > 1 \text{ mm}$. În eşantioane groase are loc împrăștierea luminii pe defectele structurale și macrodefecte structurale, ceea ce reduce precizia măsurărilor. Aceasta sursă de erori se exclude dacă coeficientul de absorbție se determină din măsurători ale fotosensibilității S din expresia prezentată în [121]:

$$S / S_{\max} = [\exp(-\alpha t_1) - \exp(\alpha t_2) a^\gamma b^\beta] \quad (2.3)$$

unde t_1, t_2 – grosimea eşantionului în care se măsoară fotorăspunsul.

$$\text{Aici } \gamma = \frac{t_2}{(t_2 - t_1)}, \beta = \frac{t_1}{(t_2 - t_1)}. \quad (2.4)$$

Concentrația purtătorilor de sarcină (gurilor) în eşantioanele $GaSe$ și $GaSe:Cd$ studiate a fost de $\sim 1,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și $6,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Eșantioanele cu grosimi de 2÷3 cm sunt optice

transparente fără microdefecte și centre de împrăștiere a luminii. Aceste particularități ale cristalelor de *GaSe* și *GaSe:Cd*, odată cu posibilitatea obținerii plăcilor monocristaline optic omogene cu grosimi de (3-5) cm, indică despre posibilitatea măsurărilor directe ale coeficientului de absorbție α . Coeficientul de absorbție la lungimea de undă λ s-a determinat din măsurători ale transmitanței t și reflexiei R din formula prezentată în [122]:

$$t = \frac{(1-R)^2 \left[1 + (\lambda\alpha / 4\pi n)^2 \right]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}}. \quad (2.5)$$

Dacă notăm prin ΔI_0 , ΔI incertitudinea pentru determinarea intensității fascicolului de lumină incident pe eșantion și a celui trecut (reflectat) prin eșantion, atunci eroarea relativă în determinarea coeficientului de absorbție se dă prin expresia prezentată în [123]:

$$\frac{\Delta t_\alpha}{\gamma_\alpha} = \frac{2}{dk_\lambda} \cdot \frac{dI}{I_0}. \quad (2.6)$$

Graficul funcției (2.6) pentru eroarea în determinarea grosimii eșantionului $\Delta=0,01$, transmitanței $\frac{\Delta t}{t} \approx 0,05$ și $\frac{\Delta R}{R} \approx 0,05$ este prezentat în Figura 2.5.

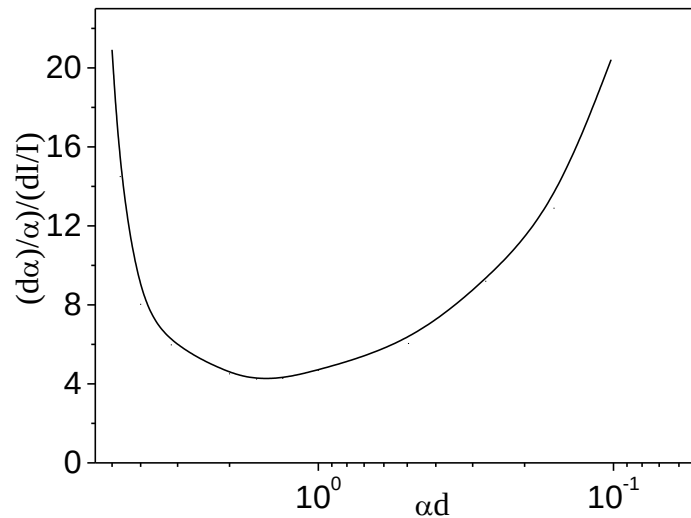


Fig. 2.5. Dependența erorii relative la determinarea coeficientului de absorbție în funcție de produsul αd . Eroarea minimă corespunde $\alpha d \approx 1,3$.

Așadar, pentru măsurători ale coeficientului de absorbție de ordinul $1 \div 10 \text{ cm}^{-1}$ s-au pregătit câte patru probe de fiecare compus *GaSe* și *Cd:GaSe* cu grosimi de la 0,1 mm până la 8,3 mm.

Mediul interacționează cu fascicolul de lumină prin intermediul indicelui de refracție n și de absorbție k . Coeficientul de absorbție α și indicele de absorbție k sunt legați prin cunoscută relație [123]:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c}, \quad (2.7)$$

unde ν este frecvența luminii, iar c - viteza luminii.

Coeficientul de reflexie totală R este determinat din legile fundamentale de interacțiune cu unda electromagnetică la incidență normală [124]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2.8)$$

Întrucât n și k determină parametrii măsurabili t și R , incertitudinea măsurărilor coeficienților de absorbție din relația (2.5) depinde de incertitudinea determinării coeficienților de transmisie Δt și de reflexie ΔR , care după cum se vede din formulele (2.5), (2.7) și (2.8) sînt funcții de n , k , d și λ . Dacă incertitudinea în determinări ale lungimii de undă se neglijează, atunci:

$$\Delta t = \frac{\partial t}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial t}{\partial k} \Delta k + \frac{\partial t}{\partial d} \Delta d \quad \text{și} \quad \Delta R = \frac{\partial R}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial R}{\partial k} \Delta k + \frac{\partial R}{\partial d} \Delta d. \quad (2.9)$$

Respectiv pentru incertitudinile în determinarea indicilor n și k , obținem:

$$\Delta n = \frac{\left| \frac{\partial t}{\partial k} \right| \Delta R + \left| \frac{\partial R}{\partial k} \right| \Delta t}{\left| \frac{\partial t}{\partial k} \cdot \frac{\partial R}{\partial n} - \frac{\partial R}{\partial k} \cdot \frac{\partial t}{\partial n} \right|} \quad \Delta k = \frac{\left| \frac{\partial R}{\partial n} \right| \Delta t + \left| \frac{\partial t}{\partial n} \right| \Delta R}{\left| \frac{\partial t}{\partial n} \cdot \frac{\partial R}{\partial k} - \frac{\partial R}{\partial n} \cdot \frac{\partial t}{\partial k} \right|}. \quad (2.10)$$

2.5. Metodici de cercetare a absorbției luminii în materiale granulare și a micro- și nanocompozitelor

Datorită legăturilor polarizaționale slabe dintre împachetările stratificate ...*Se-Ga-Ga-Se*... din monocristale perfecte de *GaSe* prin despicare pot fi obținute plăci cu grosimi minime de la zeci de nanometri, iar grosimile maxime a probelor sînt limitate de dimensiunile monocristalelor crescute (3÷5 cm în experimentele noastre) cu aria suprafeței suficiente pentru măsurătorii optice (transmitanța t , relexia R și refractanța n).

În monocristalele de *GaSe* dopate cu elemente de alt tip sau surplus (deficit) față de compoziția stoichiometrică, atomii impuritari pot substitui vacanțele în subrețeaua metalului. Surplusul acestora se stochează între împachetările stratificate, formînd astfel legături de valență între împachetări. Prezența acestor legături de valență induse de dopant împiedică obținerea lamelor omogene cu grosimi submicronice. După cum au arătat experimentele noastre pentru *Cd* ca dopant în *GaSe* legăturile dintre împachetări efectiv limitează grosimea lamei, care poate fi obținută prin despicare mecanică la concentrații mai mari de (1,5÷2,0)% at.

După cum s-a menționat în literatura de specialitate, descrisă în Capitolul 1, prin tratamentul lamelor de *GaSe* în vapori de *Cd* se obține compozitul *GaSe-CdSe*, iar concentrațiile parțiale ale componentelor pot fi variate cu durata sau temperatura tratamentului.

GaSe este compus stratificat cu rețea cristalină hexagonală cu parametrii $a=3,74 \text{ \AA}$ și $c=15,89 \text{ \AA}$, pe când *CdSe* obținut la temperaturi înalte se cristalizează în rețea hexagonală dens împachetată cu componente a rețelei $a=4,298 \text{ \AA}$ și $c=7,015 \text{ \AA}$. La temperaturi de $753\div 833 \text{ K}$ de obicei se obține un amestec de două faze, una cu rețea hexagonală și alta cubică. Necoincidența parametrilor rețelei cristaline și totodată a concentrației mari de defecte în cristalele de *CdSe*, contribuie la micro- și nanostructurare atât la suprafețele exterioare, cât și în interiorul lor.

Defectele obținute la formarea fazei de *CdSe* în *GaSe*, cât și condensatul sub formă de picături cu dimensiuni micrometrice (de *Ga* și *Ga-Cd*) sînt centre de difuziune a luminii reflectate și trecute prin placă.

Dimensiunile formațiunilor de pe suprafața plăcilor de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd*, depind de parametri tehnologici de formare a compozitului *GaSe-CdSe* și variază într-un diapazon larg de la zeci de nm pînă la zeci de μm . Acest fapt impune alegerea metodelor de măsurare a coeficientului de absorbție. Din măsurătorii de transmisie și reflexie s-a determinat coeficientul de absorbție și respectiv dependența spectrală a coeficientului de absorbție în eșantioanele în care mărimile defectelor structurale d , (cristalitele, firele, punctele metalice) au îndeplinit inegalitatea $\lambda \geq d$. Caracteristicile spectrale ale coeficientului de absorbție în eșantioanele în care cristalitele de *CdSe* și defectele structurale au depășit lungimea de undă a radiației sondă, au fost calculate din măsurători indirecte cum ar fi reflexia difuză și metoda termorefractometriei. Vom analiza principiile de bază a acestor metode de determinare a absorbției în probele în care predomină difuzia luminii.

a) Reflexia difuză a luminii

Suportul teoretic al metodei de determinare a absorbției din reflexia difuză măsurată este teoria Schuster-Kubelka-Munk. Dacă se consideră fondul negru astfel încît $R_0=0$, respectiv pentru probă cu grosime infinită ($d \sim 2 \div 3 \text{ mm}$) reflectanța absolută se exprimă prin relația:

$$R_\infty = \frac{\sigma}{\alpha + \sigma \sqrt{\alpha + (\alpha + \sigma)}}, \quad (2.11)$$

unde α este coeficientul de absorbție, iar σ este coeficientul de împrăștiere.

Funcția de atenuare Kubelka-Munk se dă prin relația:

$$F(R_\infty) \sim \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{\sigma}. \quad (2.12)$$

Aici σ depinde de dimensiunile particulelor și de indicele de refracție ale lor. Într-un interval spectral îngust (cum este marginea benzilor de absorbție) σ poate fi considerat ca mărime constantă.

Spectrele de reflexie difuză au fost măsurate atât de la eșantioane fărâmițate, cât și de la suprafața exterioară a probelor. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul spectrofotometrului SPECORD M-40 dotat cu sferă integrată. În calitate de probă de comparare cu $R_\infty=1$ s-a folosit etalonul din $BaSO_4$.

b) Metoda deflexiei fototermice de determinare a absorbanței.

Coeficientul de absorbție a eșantioanelor cu structură granulară, a căror dimensiuni sunt cu mult mai mari decât lungimea de undă sonda (dimensiunile cristalitelor de ordinul $1\mu m$ și mai mari) a fost măsurată prin metoda variației termice a indicelui de refracție. Schema-bloc a sistemului pentru măsurarea absorbției prin această metodă este prezentată în Figura 2.6.

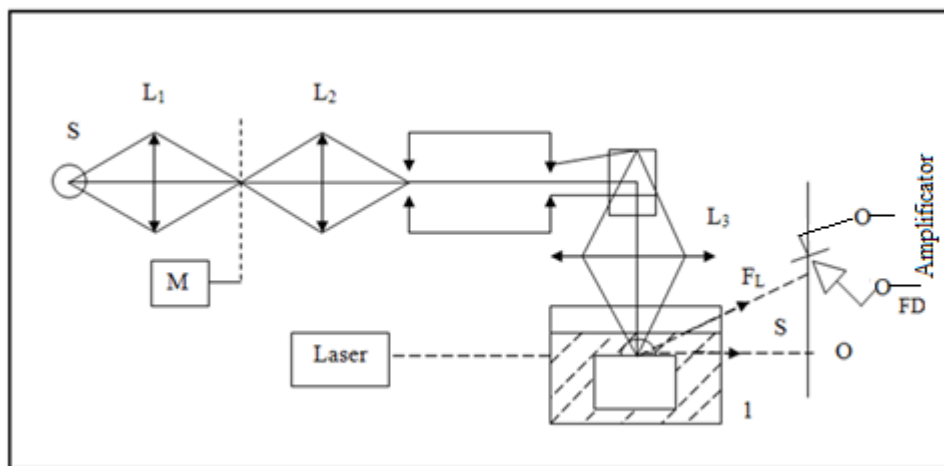


Fig. 2.6. Schema instalației de măsurare a absorbției prin metoda deflexiei fototermice.

Unde – S este lampa cu arc electric în atmosferă de Ar (150 W), L_1 , L_2 , L_3 - condensori din cuarț cu distanțe focale 75 mm, 120 mm și 50 mm, M - modulator mecanic cu frecvența 18 Hz; T – ecran cu gradație circulară; FD -fotodioda $FD-252-01$ (cu diametru mic-0,3mm); Laser- $He-Ne$; Monocromator MDR-2; 1- celula eșantionului (cuva de cuarț $2 \times 1 \times 5 \text{ cm}^3$).

Proba cercetată este scufundată într-un lichid optic transparent, în intervalul de lungimi de undă cercetat, cu valori a coeficientului termic al indicelui de refracție (dn/dT) mari. În experiment noi am folosit CCl_4 transparent în regiunea UV-vis și IR apropiat.

Fasciculul de lumină sonda de putere mică (radiația laserului $He-Ne$ cu $\lambda=632,8 \text{ nm}$ și puterea $P = 2mW$) trece prin celula (1), paralel cu suprafața probei și cât mai aproape de aceasta. Întrucât lichidul CCl_4 este optic omogen și transparent pentru radiație raza de lumină sonda se propagă rectiliniu, nimerind pe ecran în punctul O . fasciculul de lumină monocromată din

regiunea spectrului de absorbție cercetat, fiind focalizată pe suprafața probei cu condensorul L_3 , se absoarbe în probă și produce încălzire a suprafeței acesteia și totodată a stratului de CCL_4 de la suprafața probă CCL_4 , formînd în acesta o lentilă care abate raza de lumină sonda de la direcția rectilinie.

Dacă R și t sunt respectiv coeficienții de reflexie și de transmisie a probei, atunci absorbanta A se definește ca:

$$A = 1 - (R + t). \quad (2.13)$$

Fotonii pentru care eșantionul este opac $t=0$ și $A=1-R$.

În [125] s-a demonstrat că deplasarea fascicolului deflecat de la poziția inițială (S) este proporțională cu absorbanta. Astfel pentru energii a fotonilor la care eșantionul este opac putem scrie:

$$S_{sat} = S_0 (1 - R). \quad (2.14)$$

În regiunea spectrală în care o parte din radiație trece prin probă, abaterea fascicolului sonda de la propagarea coliniară $S(h\nu)$ în $[0]$ se dă prin relația:

$$S(h\nu) = S_0 [1 - \exp(-\alpha_{h\nu} \cdot d)], \quad (2.15)$$

de unde

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left(1 - \frac{S(h\nu)}{S_{sat}} \right). \quad (2.16)$$

2.6. Metodica cercetării proprietăților fotoelectrice și luminescente

Informație amplă pentru a înțelege nu numai mecanismele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină în materiale semiconductoare și structuri pe baza lor, dar și pentru a stabili compoziția chimică, structura compozitelor di- și poli componente, poate fi obținută prin măsurări a fenomenelor fotoelectrice și luminescente. Studiul în comun a acestor proprietăți este dictat, în primul rînd, de legătura care există între aceste fenomene fizice. Așadar, analiza proceselor de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru din măsurări a cineticii fotoconductivității este completată cu informația obținută din analiza fotoluminescenței.

2.6.1. Proprietăți fotoelectrice

Schema de principiu a instalației pentru măsurarea caracteristicilor fotoelectrice a cristalelor $GaSe$, $GaSe$ intercalate cu Cd și a compozitelor pe baza acestora este prezentată în Figura 2.7. Întrucît proprietățile fotoelectrice a compozitelor obținute prin intercalarea cristalelor de $GaSe$ cu atomi ai metalelor, din faza cu vapori, după cum rezultă din analiza făcută în capitolul I, practic nu sunt cercetate, (sînt studiate epizodic, unele proprietăți optice,

fotoluminescente și structurale), se planifică efectuarea măsurărilor fotoelectrice în regim optim de curent continuu sau alternativ.

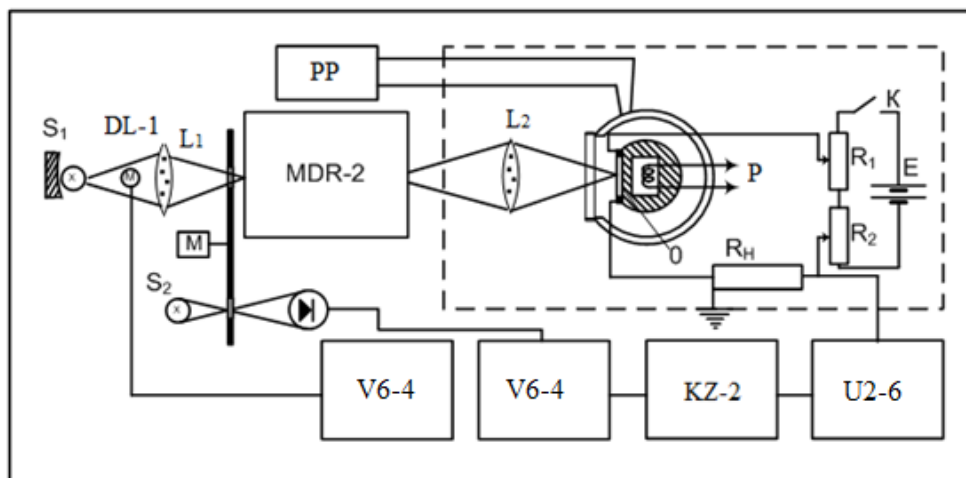


Fig. 2.7. Schema instalației pentru măsurători fotoelectrice.

În calitate de sursă de radiație S cu spectru continuu într-un interval larg de lungimi de undă și de intensitate înaltă în intervalul spectral necesar ($200 \div 1500$) nm au servit lămpile cu arc electric în atmosferă de Xe (DKS -1000) și lampa cu halogen $K=100$ cu fir incandescent conic. După necesitate radiația acestei surse poate fi modulată cu frecvență stabilă din intervalul ($20 \div 90$) Hz. Modulatorul de lumină a fost completat cu o pereche optoelectronică pentru generarea semnalului de ajustare a frecvenței și fazei semnalului. Radiația de la sursa S de lumină cu un sistem de condensori se focalizează pe fanta monocromatorului MDR-2 completat cu trei rețele de difracție de putere optică înaltă (1200 , 600 și 300 mm^{-1}). Radiația monocromatică de la monocromator cu condensori din cuarț s-a focalizat pe suprafața eșantionului. Proba se instalează pe răcitor în interiorul criostatului din sticlă K-8 sau cuarț cu transparență în intervalul ($220 \div 2400$) nm. Semnalul proporțional cu fotocurentul în probă de pe rezistorul de sarcină R_s se înregistrează cu un set de voltmetre (amplificatoare) selective sau se imprimă de pe ecranul osciloscopului. Sensibilitatea înaltă a schemei de înregistrare a semnalului a permis efectuarea măsurărilor cu fante destul de înguste la monocromator $0,05 \div 0,1 \text{ mm}$, ceea ce corespunde intervalului spectral la ieșire din monocromator de $\sim (2 \div 4) \text{ Å}$ (rețea de difracție – 600 mm^{-1} , dispersia liniară – 40 Å/mm). Astfel pragul de rezoluție real al instalației (monocromatorului MDR - 2) cu rețeaua 600 mm^{-1} era egal cu $1,5 \text{ meV}$ la 600 nm și $0,25 \text{ meV}$ la lungimea de undă 1000 nm .

Întrucât intensitatea radiației emise de sursele de lumină este dependentă de lungimea de undă, ceea ce înseamnă că numărul de fotoni ieșiți prin fanta monocromatorului depinde de

lungimea de undă, este necesară gradarea instalației după numărul relativ de fotoni incidenți pe eșantion în funcție de lungimea de undă.

În calitate de receptor de energie (neselectiv spectral) s-a folosit termoelementul $V_{th} - 1$ cu fereastra din KBr cu sensibilitatea $4V/Wt$. Semnalul generat de termoelement a fost înregistrat cu un amplificator selectiv cu banda îngustă și maxim de sensibilitate la $12,5\text{ Hz}$. Rezistența mică a termoelementului $\sim (10 \div 20)\ \Omega$ se pune în concordanță cu rezistența înaltă la intrarea în amplificator ($\sim 100\text{ k}\Omega$) cu un transformator cu coeficientul de transformare $\sim 1:1000$, schema principală a căruia se deosebește de cea prezentată în [127] prin aceea, că amplificatorul primar pe lămpi electronice este înlocuit cu un amplificator de tranzistori. Temperatura eșantionului în timpul măsurărilor fotocurentului s-a măsurat cu termocuplul $Cu - constantan$. Tensiunea generată de termocuplu a fost înregistrată cu ajutorul voltmetrului $III-1516$.

2.6.2. Metodica cercetării fotoluminescenței

A fost elaborată schema principală și asamblată instalația pentru măsurarea spectrelor de emisie fotoluminescentă în intervalul de temperaturi $(77 \div 293)\text{ K}$ și dependența acestora de temperatură prezentată în Figura 2.8.

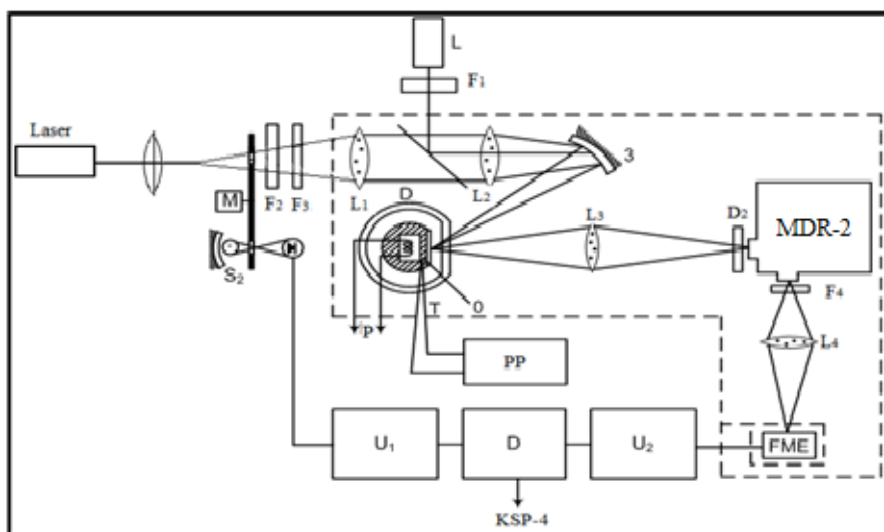


Fig. 2.8. Schema instalației pentru cercetarea spectrelor de emisie fotoluminescentă.

Fotoluminescența cristalelor $GaSe$ și a compozitului obținut prin intercalarea lamelor monocristaline de $GaSe$ cu Cd s-a excitat cu radiație din banda de absorbție fundamentală, care după cum rezultă din analiza spectrelor de absorbție a acestor materiale (Capitolul 3) corespunde lungimilor de undă $\lambda < 590\text{ nm}$. Efectiv fotoluminescența materialelor propuse pentru cercetare a fost excitată cu radiația laserilor moleculari N_2 ($\lambda = 337,4\text{ nm}$, $W \approx 100\text{ mW}$) și cu a doua armonica a laserului cu ioni Nd^{3+} ($\lambda = 532\text{ nm}$, $W \approx 100\text{ mW}$). Totodată unele verificări, în

particular a luminescenței stimulate termic (LST) ca sursă de lumină intensă în regiunea $\lambda < 600$ nm s-au folosit lămpile cu arc electric în atmosferă de Xe, (în impuls cu durată $0,5 \cdot 10^{-6}$ s – lampa ISS-100 și DKS -1000, cu spectru continuu în regiunea 250÷700 nm). Radiația emisă de eșantion cu ajutorul oglinzii sferice ($F=130$ mm) a fost concentrată pe fanta la intrare la monocromatorul MDR-2. Radiația monocromatică ieșită din monocromator a fost înregistrată cu fotomultiplicatorul FME-50, sau cu fotodioda din Si (FK-10), fotorezistorul PbS și fotorezistorul din Ge:Hg. Pragul de sensibilitate a receptorilor cu efect fotoelectric intern a fost mărit cu ~ 2 ordine de mărime prin răcire pînă la temperatura de fierbere a azotului (77,3 K).

Intensitatea excitării luminescenței a putut fi variată într-un interval larg (1÷100) cu un set de filtre neutre de tipul NS (1-P) și TS (1-7). Pentru măsurarea stingerii termice a FL, cît și a termoluminescenței suportul pe care se fixa eșantionul se încălzea cu un încălzitor rezistiv, intensitatea curentului electric prin care se dirija după un program stabilit.

Dispersia liniară L a monocromatorului cu rețea de difracție, nu depinde de lungimea de undă și este determinată numai de perioada rețelei de difracție și distanța focală a camerei, după cum rezultă din formula [128]:

$$L = \frac{d}{kF}, \quad (2.17)$$

unde d este perioada rețelei, k -ordinul de difracție și F -distanța focală a colimatorului. Întrucît numărul relativ de fotoni incidenți pe fotocatodul FME pentru lățimea constantă a fantelor (la intrare și ieșire) monocromatorului nu depinde de lungimea de undă înregistrată, iar sensibilitatea receptorilor de radiație depinde de lungimea de undă, instalația pentru măsurătorii optice trebuie calibrată. Așadar, pentru a obține dependența spectrală a luminescenței reale a probei, instalația a fost calibrată după metoda descrisă în lucrarea [129]. În calitate de sursă cu spectru de emisie etalon s-a folosit o lampă cu filament din wolfram de putere mică cu filament conic. Temperatura filamentului pe parcursul măsurării a fost constantă, egală cu 2800 K. Energia radiației monocromatice emise de sursă (la ieșire din monocromator) în regiunea $\lambda > 500$ nm a fost măsurată cu termoelementul Vth-1 cu fereastră din cuarț. Fotoluminescența probelor cercetate în această lucrare a fost înregistrată cu fanta la ieșire a monocromatorului egală cu 0,1 mm, ceea ce corespunde lățimii benzii spectrale înregistrate de FME egală cu ~ 4 Å.

Densitatea fascicolului de fotoni N înregistrați de receptor a fost determinată din relația:

$$N_f = \frac{W\Delta\lambda}{hc} = 2 \cdot 10^{-15} W[\text{foton} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (2.18)$$

aici W - puterea radiației măsurate în Watt.

2.7. Compoziția și structura cristalină a monoseleniurii de galiu intercalat cu Cd

Monocristalele de *GaSe* sînt compuse din împachetări stratificate, care la rîndul său sunt formate din cîte patru plane atomare aranjate în ordinea *Se-Ga-Ga-Se*. În interiorul împachetării predomină forțe de coeziune puternice de natură ionocovalentă, pe cînd împachetările între ele sunt legate prin forțe polarizaționale slabe. Caracteristic pentru *GaSe* este că atomii dopantului preponderent sunt stocați între împachetările stratificate în stare liberă. De asemenea și atomii intercalați în rețea hexagonală a monoseleniurii de galiu formează plane din atomi ai intercalantului plasate între două plane de atomi de seleniu.

În Figura 2.9 și 2.10 este prezentată diagrama XRD a cristalelor *GaSe* obținute prin metoda Bridgman-Stockbarger. Liniile de difracție au fost identificate după cardul ICDD-JCPDS.

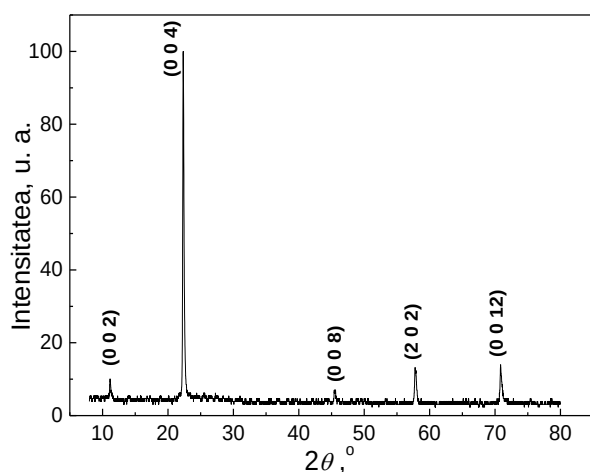


Fig. 2.9. Diagrama XRD a monocristalului primar de *GaSe*.

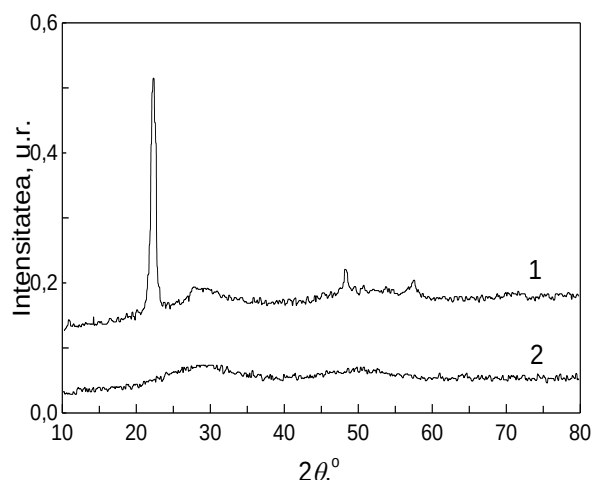


Fig. 2.10. Diagramele XRD a straturilor subțiri de *GaSe* obținute pe suport încălzit la temperatura 473 K (1) și 573 K (2).

După cum este ușor de observat din Tabelul 2.2 este greu de deosebit structurile ϵ -*GaSe* și β -*GaSe* numai din analiza diagramelor XRD ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54178\text{\AA}$). Aceste două modifi cații pot fi deosebite din analiza spectrelor IR de reflexie fononică și spectrele Raman la aceeași temperatură. După cum se vede din aranjarea atomilor de *Ga* și *Se* în celula elementară ϵ -*GaSe* și β -*GaSe* (Figura 2.11), aceste două structuri se deosebesc una de alta numai prin proprietățile de simetrie.

Tabelul 2.3. Identificarea liniilor XRD în cristalele de *GaSe* crescute în compoziție stoichiometrică și nestoichiometrică (surplus de 0,5% at. de Se), și β -*GaSe*

<i>GaSe</i> (stoichiometric)					<i>GaSe</i> (surplus de Se)					β - <i>GaSe</i>				
2 θ	Intensitatea relativă	h	k	l	2 θ	Intensitatea relativă	h	k	l	2 θ	Intensitatea relativă	h	k	l
11,13	10,1	0	0	2	11,12	24,4	0	0	2	-				
22,33	100	0	0	4	22,34	100				23,08	100	0	0	4
					31,47	88	0	0	6					
45,62	7	0	0	8	45,59	1,8	0	0	12	45,59	10	0	0	8
57,90	12,4	2	0	2	57,93	4,5	0	0	15	-				
70,98	10,9	0	0	12	70,33	14,2	0	2	10	73,40		0	0	12

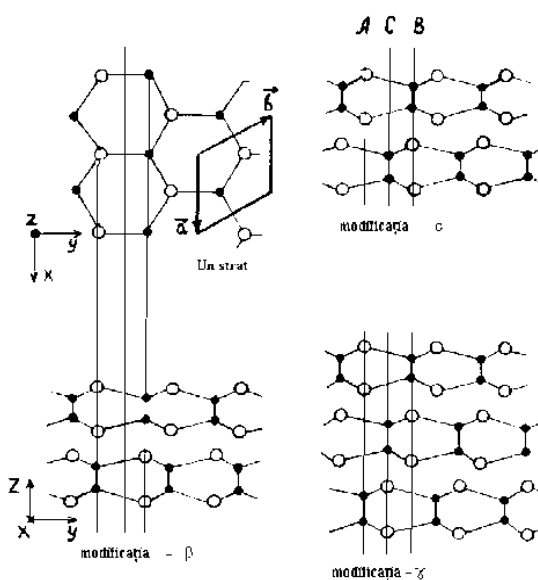


Fig. 2.11. Distribuția relativă a straturilor pentru diferite modificări ale cristalelor *GaSe*.

Aranjarea β a atomilor de *Ga* și *Se* posedă centru de inversie, pe când rețelele cristaline ϵ și γ nu posedă această proprietate. Astfel, în conformitate cu principiul interzicerii alternative [130] modurile de vibrație IR și Raman ale rețelei β nu coincid, pe când pentru aranjarea ϵ și γ a atomilor de *Ga* și *Se*, modurile de vibrație ale rețelei cristaline sunt permise atât în spectrele de absorbție/reflexie, cât și în spectrele Raman.

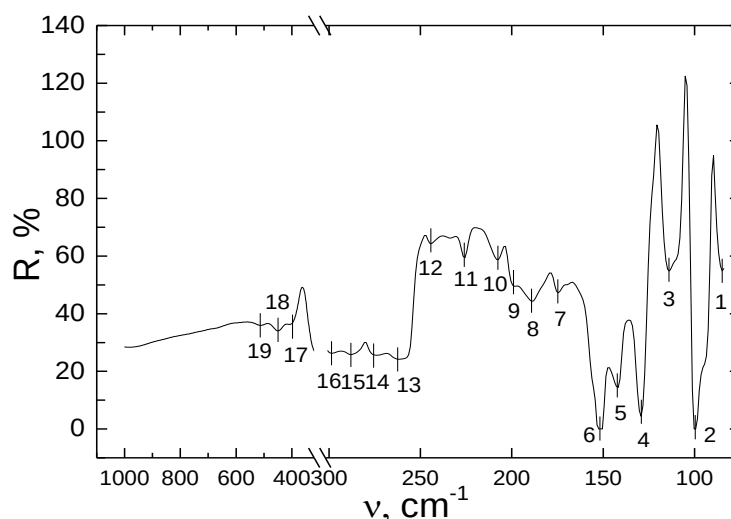


Fig. 2.12. Spectrul de reflexie ATR / FTIR de la placa de *GaSe* neoxidată termic.

Vom compara particularitățile vibraționale ale spectrelor de reflexie IR/FTIR de la suprafața (0 0 0 1) proaspăt despicată din blocul monocristalului de *GaSe* (Figura 2.12 și Figura 2.13) în intervalul numerelor de undă ($1000 \div 80$) cm^{-1} și spectrele difuziei combinate Raman.

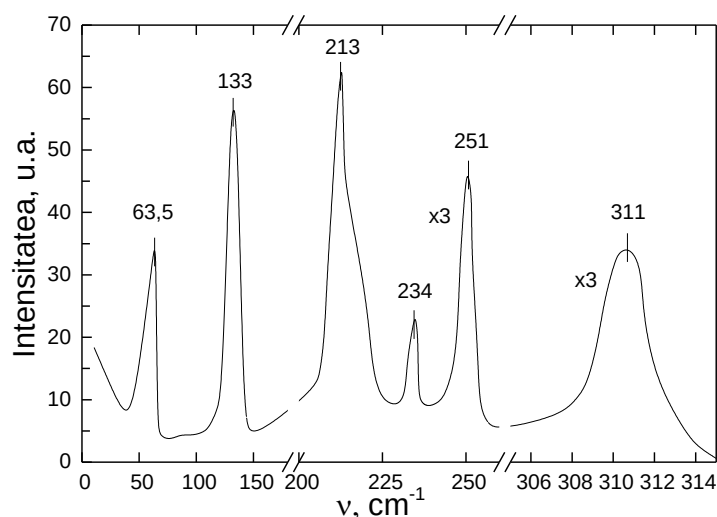


Fig. 2.13. Spectrul difuziei combinate a luminii (spectrul Raman) în placa de *GaSe* monocristalin.

Spectrul Raman al plăcii monocristaline de *GaSe* a fost excitat cu radiația laserului *He-Ne* cu $\lambda=6328,3$ Å. Densitatea fascicolului pe suprafața (0001) a cristalului poate fi variată în intervalul ($1 \div 15$) 10^3 W/cm^2 . Radiația difuzată a fost înregistrată în regim de difuzie inversă. După cum se vede din Figura 2.13, spectrul Raman conține șase benzi la numerele din intervalul ($60 \div 320$) cm^{-1} . Numerele de undă, simetria benzilor Raman și a benzilor de vibrație IR sînt incluse în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Simetria benzilor Raman și a benzilor de vibrație IR

Nr. d/o	Raman		$\tilde{\nu}_1, \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_2, \text{cm}^{-1}$	Referințe	ATR, FTIR
	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Simetria				$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$
1.	251	$A_2''(\text{LO}) E'(\text{LO})$	247	254	[130]	360
2.	234	$A_2(\text{TO})$	235	215	[131]	254, 244, 226
3.	213	$E'(\text{TO})$	215	211	[131]	210
4.	133	A''				200, 190
5.	63,5	E'				131
6.	311	$A_1'^{(4)}(A_{1g}^2)$				113
7.						100

Banda cu maxim de intensitate la 251 cm^{-1} se obține în rezultatul superpoziției a două moduri de vibrație $A_2''(\text{LO})$ (247 cm^{-1}) și $E'(\text{LO})$ (254 cm^{-1}). Aceste două moduri de vibrație din spectrele Raman sunt active pe direcția axei C_6 . Pentru alte direcții de propagare a fononilor față de axa C_6 , acestea combină formînd o banda mixtă cu maxim la 251 cm^{-1} . Maximul acestei benzi se deplasează în funcție de unghiul θ dintre direcția de propagare a fononilor la axa cristalografică C_6 . De asemenea, pot să se deplaseze în limite mici și modurile de vibrație $A_2(\text{TO})$ (235 cm^{-1}) și $E'(\text{TO})$ (215 cm^{-1}), întrucît acestea sînt influențate de gradul de intercombinaire a fononilor (235 cm^{-1} și 215 cm^{-1}) [131].

Pentru spectrul de referință este bine cunoscut, că compusul $\beta\text{-GaS}$ formează monocristale lamelare numai cu rețea cristalină hexagonală cu centru de inversie (grupa spațială D_{6h}^4), compusă din două împachetări de tip $S\text{-Ga-Ga-S}$ [132]. Împachetările elementare sînt aranjate astfel încît formează centrul de inversie. Spectrul de transmisie în regiunea absorbției monofonice a plăcii de $\beta\text{-GaS}$ cu grosimea $25 \mu\text{m}$ în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$ după cum se vede din Figura 2.14 conține o bandă cu un minim la numărul de undă $296,6 \text{ cm}^{-1}$. Această bandă corespunde fononului longitudinal optic fundamental (ν_{LO}). Spectrul de difuzie combinată (difuzia Raman) în această regiune spectrală conține un dublet (modurile E_{1g}^2 și E_{2g}^2 cu maxime la $291,8 \text{ cm}^{-1}$ și la $295,2 \text{ cm}^{-1}$ [133]. Pentru comparație, necoincidența benzilor de absorbție (transmisie) și de difuzie Raman încă odată în plus confirmă prezența centrului de inversie în cristalele $\beta\text{-GaS}$.

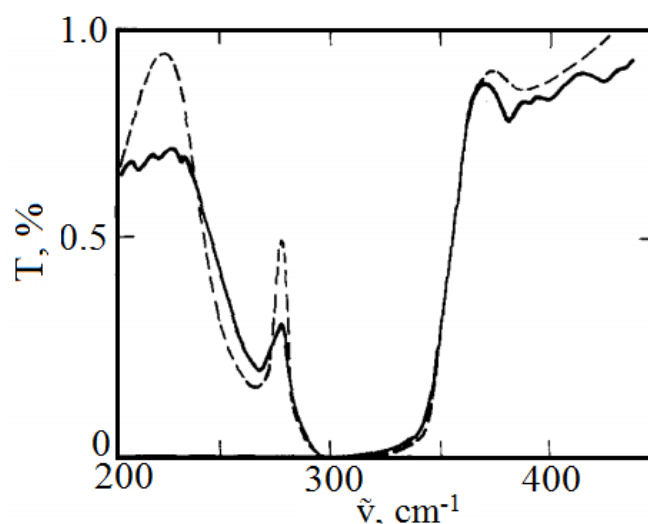


Fig. 2.14. Spectrul de transmisie în regiunea absorbției monofononice a plăcii de β -GaS cu grosimea 25 μm în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$.

După cum se vede din comparația spectrelor ATR/ FTIR și spectrele Raman (Figura 2.12 și Figura 2.13), modurile de vibrație fundamentale $A_2''(\text{LO})$, $E'(\text{TO})$ și A'' sînt active atît în spectrele de difuzie combinată a luminii, cît și în spectrele ATR/ FTIR, fapt care confirmă că monocristalele *GaSe* studiate pe baza cărora au fost preparate compozitele *GaSe-CdSe* aparțin grupei de simetrie D_{6h}^4 fără centru de inversie, care este cunoscut ca ϵ -*GaSe*. Benzile ATR/ FTIR cu maxim la numerele de undă 100, 113, 190 și 200 cm^{-1} probabil sînt generate de vibrațiile impurităților necontrolabile în *GaSe*, pe cînd benzile 225 și 200 cm^{-1} reprezintă armonicile benzilor 113 și 100 cm^{-1} .

Metalele din grupa a II, în particular atomii de *Cd*, formează cu calcogenii din grupa VI compuși chimici stabili, întărind astfel legăturile dintre împachetările stratificate. Totodată într-un anumit interval de temperaturi în *GaSe* se formează clusteri de *CdSe*, concentrația cărora depinde de un șir de factori (temperatura, concentrația vaporilor intercalantului etc). Atomii de galiu, care au pierdut legăturile cu *Se* formează clusteri metalici atît la suprafață, cît și în interiorul monolamelor de *GaSe*.

În continuare sînt investigate mecanismele de intercalare a cadmiului cu aportul defectelor la suprafață și a oxidului propriu pentru diferite regimuri tehnologice. Morfologia suprafeței și dinamica procesului de intercalare se pun în evidență prin studiul imaginilor microscopice a suprafeței plăcilor obținute prin despicarea monocristalului *GaSe* și imaginea acestei suprafețe după tratament termic în vapori de *Cd* la temperaturi $753 \text{ K} < T < 833 \text{ K}$ timp de $10 < t < 24$ ore și păstrare de lungă durată (pînă la un an) în atmosferă normală.

În lucrare sînt analizate imaginile microscopice ale suprafeței lamei de *GaSe* inițiale și după tratament la temperatura 853 K timp de 24 ore, precum și ale suprafeței lamei proaspăt

despicate din placa supusă tratamentului termic în vapori de *Cd*. În rezultatul tratamentului în vapori de *Cd*, atât la suprafața lamei, cât și în interiorul ei se formează clusteri granulari de culoare întunecată.

Deoarece legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare (*Se - Ga - Ga - Se*) sunt 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 [134] cât și compuși ai azotului și carbonului din atmosferă.

În Figura 2.15 a sunt prezentate imaginile AFM a suprafeței plăcii de *GaSe* păstrate în atmosferă timp de 1 an, iar în Figura 2.15 b - imaginea suprafeței lamei de *GaSe* despicată din monocristal.

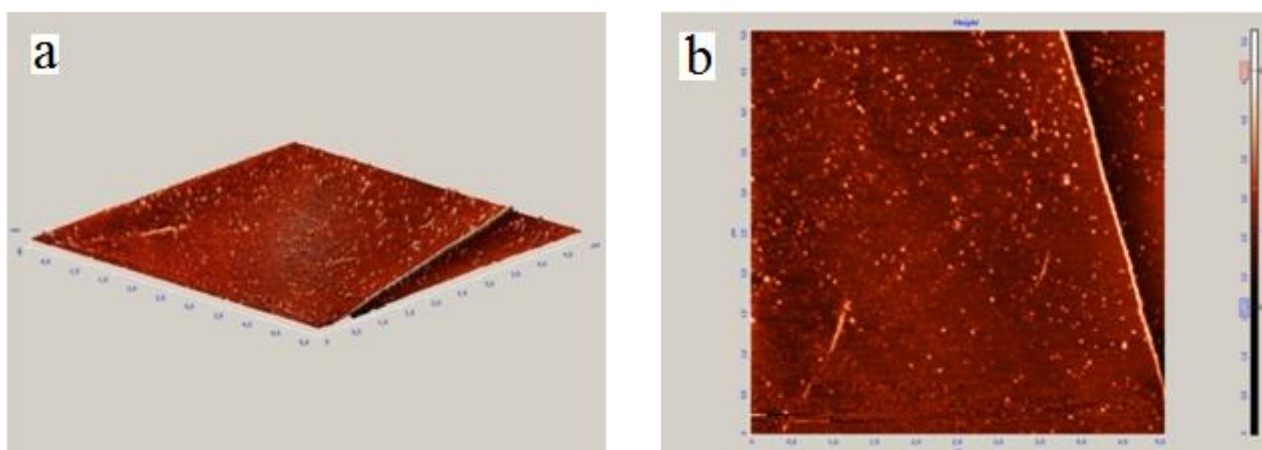


Fig. 2.15. Imaginea suprafeței plăcii de *GaSe* păstrate în atmosferă timp de 1 an (a); Imaginea suprafeței lamei de *GaSe* despicată din monocristal (b).

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

Mult mai pronunțată este nanostructurarea suprafeței plăcilor de *GaSe* în rezultatul tratamentului în vapori de *Cd* la temperaturi înalte față de temperatura normală. Suprafața plăcilor de *GaSe* proaspăt despicate din monocristale perfecte este netedă la nivel atomic. În rezultatul tratamentului în atmosfera de vapori de *Cd* la temperatura $T \geq 593$ K (la 593 K presiunea vaporilor de *Cd* este 0,1 mm Hg) pe suprafața plăcilor se formează microzone de diferite forme, cu dimensiuni micrometrice. Prezența acestora, sub formă de puncte circulare și cu arii neordonate, bine se evidențiază în lumina reflectată și mult mai pronunțat în câmp polar de lumină monocromată în reflexie și luminescență (Figura 2.16).

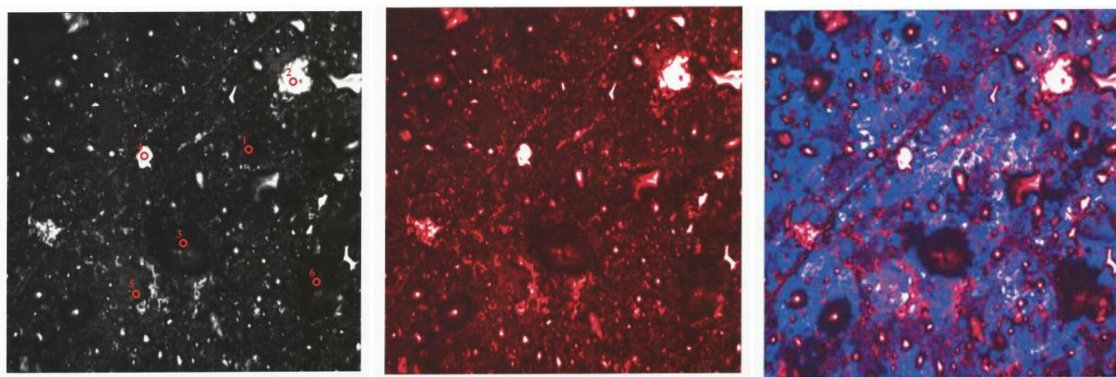


Fig. 2.16. Imaginea microscopică în lumina reflectată și luminescență de la suprafața lamei de *GaSe* supuse tratamentului în vaporii de *Cd*, la temperatura 833 K, timp de 24 ore.
Aria imprimată (191,3×191,3) μm^2 .

Analiza spectrală atomică emisională a punctelor, care ușor se desprind de pe suprafața plăcilor de *GaSe*, a arătat că acestea reprezintă clusteri de *Ga* metalic care la temperatura de 303 K sunt în stare lichidă. În Figura 2.17 este prezentat un fragment al spectrului de emisie ale atomilor metalici din puncte de culoare deschisă și pentru comparare este imprimat și spectrul de emisie a fierului și spectrul etalon. După cum este ușor de observat, liniile de emisie a punctelor de pe suprafața plăcii *GaSe* tratată la temperatura 833 K timp de 24 ore în vapori de *Cd* corespunde elementului chimic *Ga*.

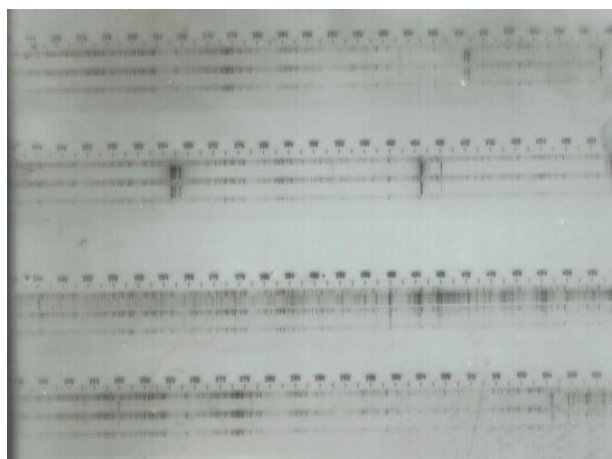


Fig. 2.17. Spectrul de emisie atomică al punctelor formate în rezultatul intercalării cristalelor *GaSe* cu *Cd*.
Se pun în evidență liniile analitice ale atomilor de *Ga* și *Cd*.

După cum s-a menționat mai sus, lamelele monocristaline de *GaSe*, sînt compuse din împachetări planare de atomi așa încât la suprafață este planul atomilor de *Se*. Aceștia ușor se pot combina cu *Cd*, formând straturi de *CdSe* la suprafață. În rezultatul acestei transformări se rup legături de valență dintre atomii de *Ga* din acele două plane de atomi din împachetarea ... *Se - Ga - Ga - Se*

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 2.18 - 2.22. Inițial atomii (moleculele) intercalantului pătrunzând între împachetările elementare de la suprafața acesteia se deformează, astfel încât se mărește fisura pe o anumită direcție (Figura 2.18).

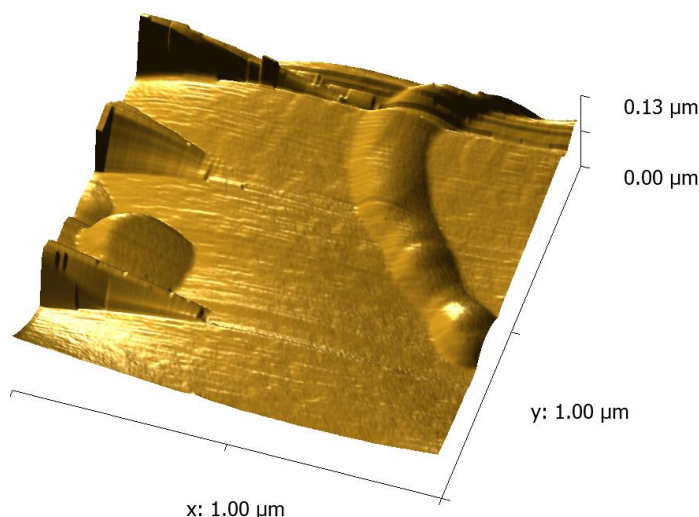


Fig. 2.18. Inițierea procesului de intercalare a plăcii de *GaSe* la temperatura 753 K, timp de 15 min.

În această fisură pătrunde intercalantul și inițiază alte direcții de deformare a stratului de suprafață (Figura 2.18). Acest proces este cu mult mai rapid cu cât presiunea vaporilor este mai mare și depinde de temperatura lamelei pe cât durată procesului de intercalare este mai mare. Totodată, aria suprafeței intercalate este în creștere odată cu majorarea temperaturii procesului.

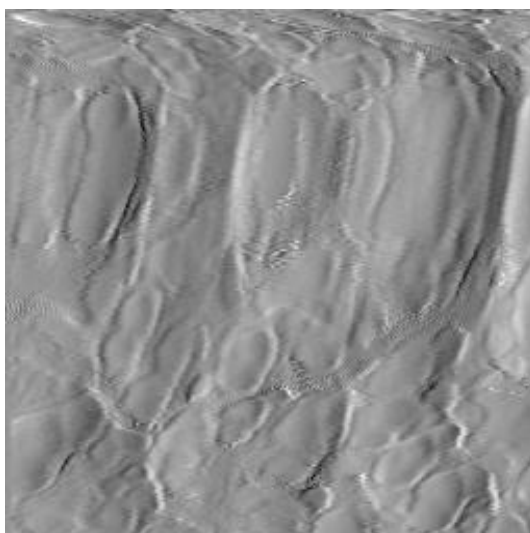


Fig. 2.19. Imaginea suprafeței monocristalului *GaSe* tratat în vapori de *Cd* la temperatura 753 K timp de 30 min (presiunea vaporilor de *Cd*, $p \sim 10^{-3}$ mm Hg).

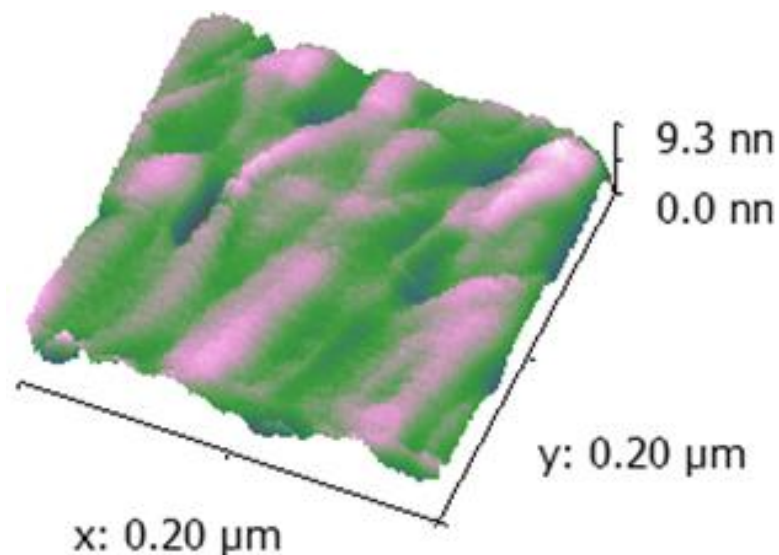


Fig. 2.20. Imaginea AFM a suprafeței plăcii *GaSe* după tratamentul în vapori de *Cd* la temperatura 753 K timp de 6 ore ($p \sim 10^{-3}$ mm Hg).

În Figura 2.21 este prezentată imaginea AFM a suprafeței plăcii monocristaline de *GaSe* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 793 K timp de 6 ore, când presiunea vaporilor de *Cd* a fost mărită cu un ordin de mărime, pînă la 10^{-2} mm Hg. La majorarea duratei tratamentului odată cu deformarea straturilor din interiorul plăcii monocristaline (are loc creșterea grosimii plăcii) se observă nanostructurarea suprafeței plăcilor. Astfel în timp de 6 ore la temperatura 753 K pe suprafață se formează microformațiuni micrometrice cu formă neregulată (Figura 2.21).

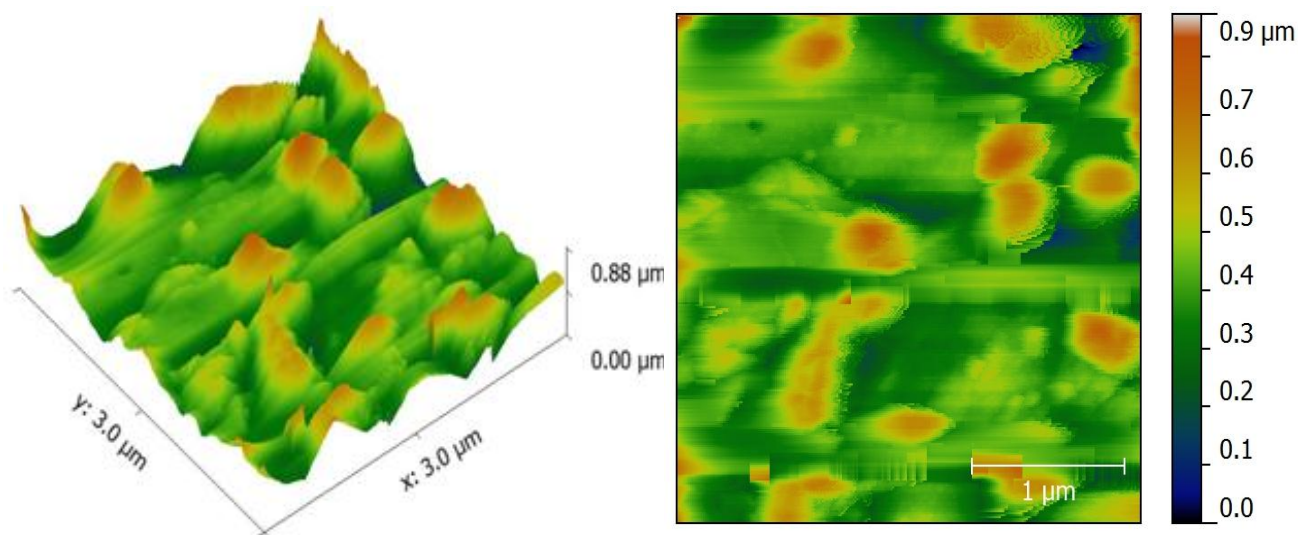


Fig. 2.21. Imaginea suprafeței plăcilor *GaSe* după tratament în vapori de *Cd* la temperatura 793 K timp de 6 ore (presiunea vaporilor de *Cd*, $p \sim 10^{-2}$ mm Hg).

Suprafața plăcilor de *GaSe* practic se acoperă omogen cu noi formațiuni cu dimensiuni submicrometrice (Figura 2.22). Din Figura 2.21 și Figura 2.22 este ușor de văzut că nanoformațiunile preponderent cresc pe direcția axei C_6 a cristalelor *GaSe*.

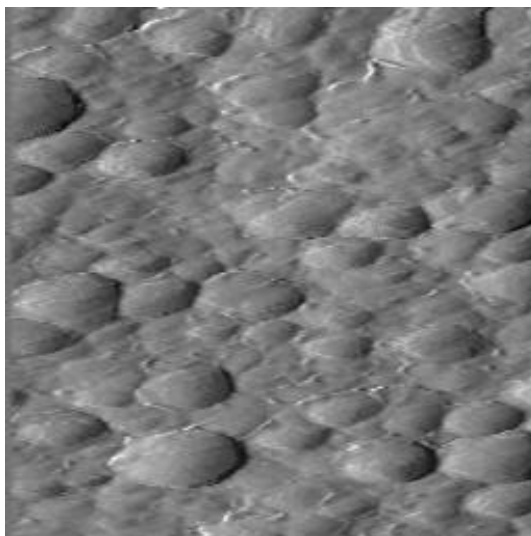


Fig. 2.22. Nanostructurarea suprafeței plăcii de *GaSe* în rezultatul tratamentului în vapori de *Cd* la temperatura 753 K timp de 6 ore ($P \sim 10^{-2}$ mm Hg).

În Figura 2.23 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 până la 15÷20 nm, ceea ce corespunde la mai mult de zece împachetări stratificate de tipul *Se - Ga - Ga - Se*.

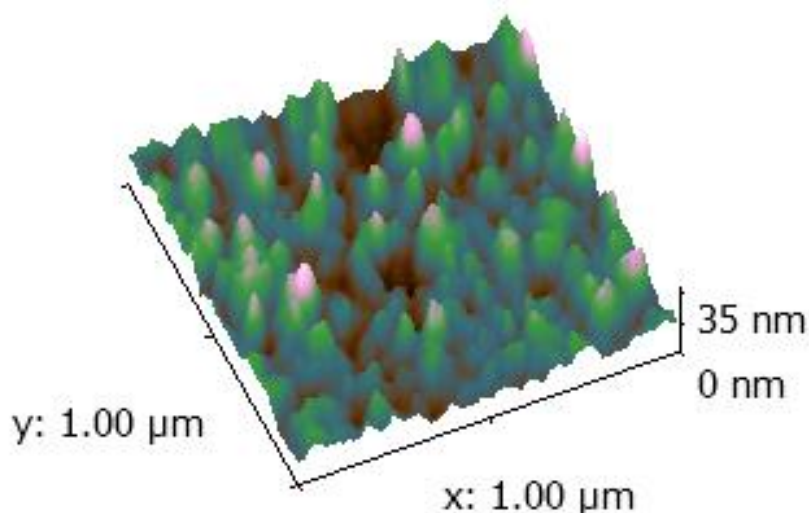


Fig. 2.23. Imaginea suprafeței AFM a lamei de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura de 833 K.

Prezența clusterilor de formă neregulată și dimensiuni medii submicronice, mult mai clar se observă în imaginile optice în reflexie cu fon roșu și fără fon (Figura 2.16, Figura 2.24).

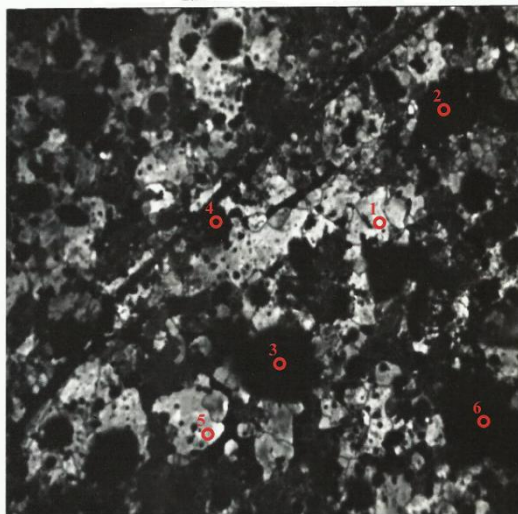


Fig. 2.24. Imaginea optică în reflexie fără câmp suplimentar de lumină. (193×193 *GaSe:Cd*, $T=833$ K, $t=24$ h).

Dimensiunile și forma formațiunilor noi formate au forma de la puncte semisferice cu suprafețe metalice oglindate pînă la insule de formă neregulată cu dimensiuni medii ($1 \div 10$) μm . La micșorarea temperaturii tratamentului de la 853 K pînă la 753 K și durata de la 24 ore la 6 ore se micșorează atît dimensiunile formațiunilor pe suprafață, cît și forma acestora. După cum se vede din Figura 2.25 în acest regim tehnologic, formațiunile de pe suprafața lamei de *GaSe* preponderent au formă de puncte și în număr mai mic - insulițe de formă arbitrară.

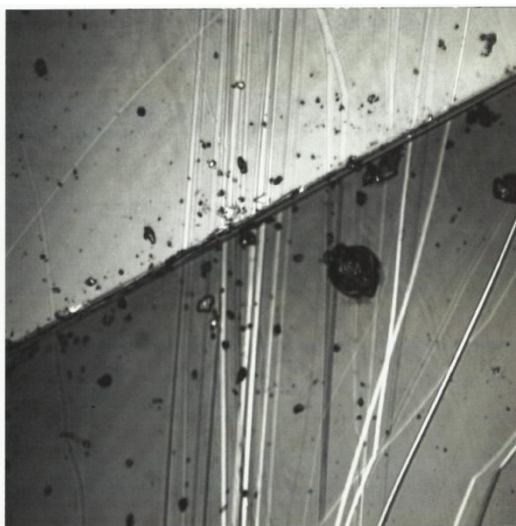


Fig. 2.25. Imaginea optică în reflexie. $193,3 \times 193,3$ μm .
($193 \times 193 \mu\text{m}$ *GaSe-Cd*, $T=753$ K, $t=6$ h, $p \sim 10^{-2}$ mm Hg).

Influența temperaturii și a duratei tratamentului lamelor de *GaSe* în vapori de *Cd*, mult mai pronunțat se evidențiază la mărirea rezoluției sectorului de suprafață analizat. În Figura 2.26

este prezentată imaginea AFM de la suprafața lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* la temperatura 753 K timp de 12 ore.

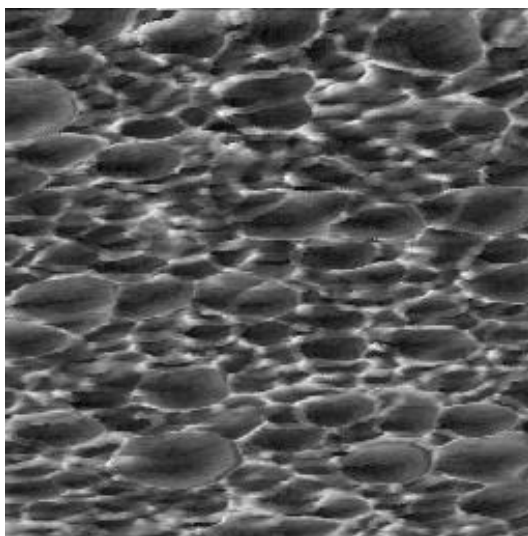


Fig. 2.26. Suprafața lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* la temperatura 753 K timp de 12 ore ($p \sim 10^{-2}$ mm Hg).

După cum se vede din această imagine, pe suprafața eșantionului odată cu structura insulară, sunt prezente și punctele metalice aranjate dezordonat cu tendințe de aranjare hexagonală. Aceste puncte preponderent sunt localizate la frontiera dintre zonele insulare.

Dinamica morfologiei și structurii suprafeței lamelor de *GaSe* în funcție de temperatura tratamentului termic în vapori de *Cd* timp de 6 ore este prezentată în Figura 2.27 (a, b, c, d). La temperatura de 723 K în rezultatul intercalării are loc deformarea preponderent pe suprafață. Dimensiunile deformațiilor pe suprafață sunt de ordinul (50÷150) nm, pe când înălțimea acestor insule nu depășește 10 nm. La temperatura 753 K se conturează regiuni în care preferențial se mărește înălțimea deformațiilor pe suprafață.

Această dinamică a transformărilor pe suprafață este mult mai pronunțată la temperatura 795 K și 833 K (Figura 2.27 c, d). Totodată, la temperaturi înalte, ponderea insulițelor mici este în creștere.

După cum se vede din comparația Figurii 2.27 (c, d) la temperatura (793÷823) K se formează structuri noi cu înălțime de până la 48 nm, densitatea pe suprafața cărora la majorarea temperaturii tratamentului cu ~ 50 K se mărește. Această majorare duce la o stabilitate în majorarea înălțimii medii a nanoformațiunilor (Figura 2.27 d).

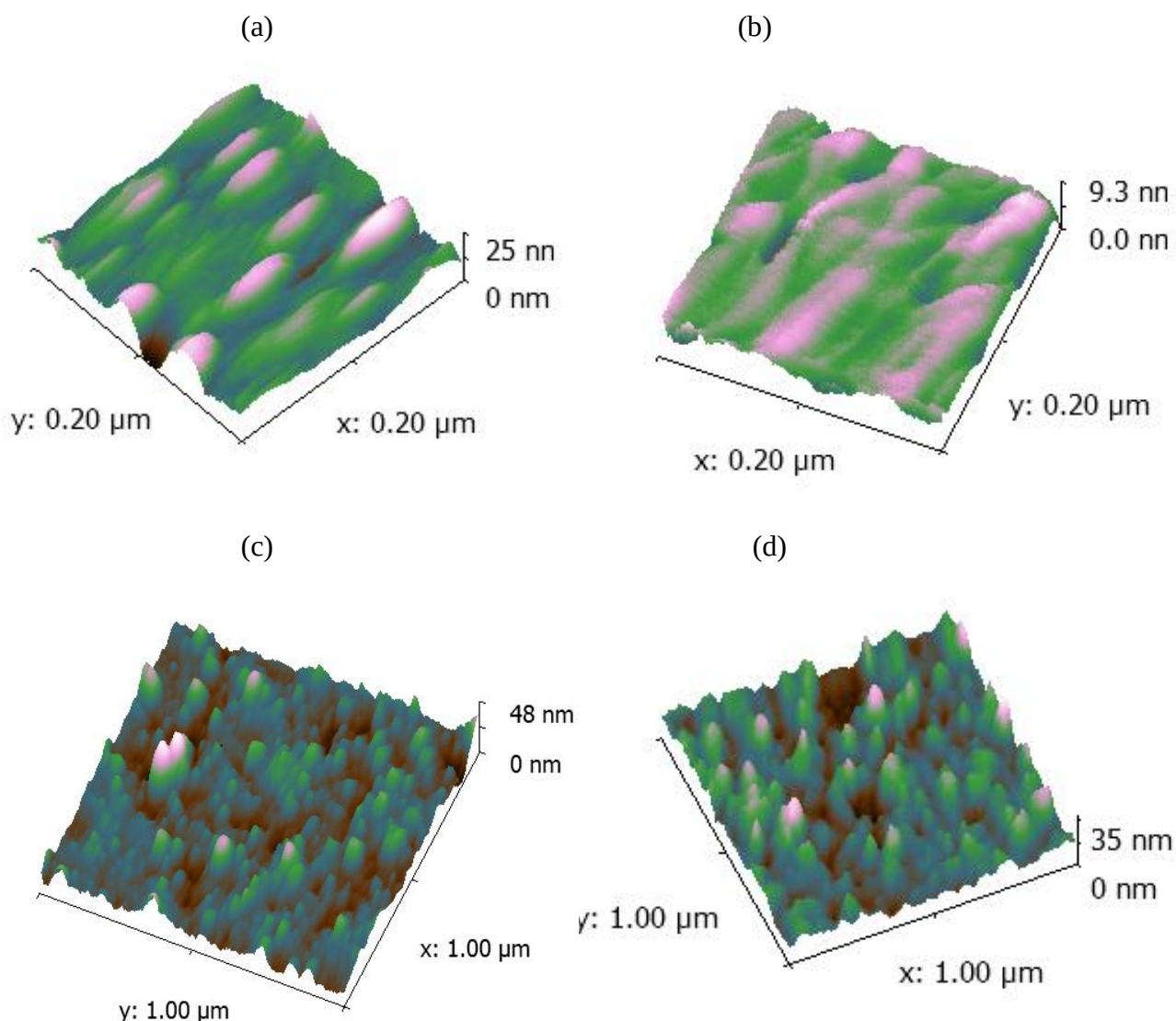


Fig. 2.27. Structura suprafeței lamelor de *GaSe* în funcție de temperatura tratamentului termic: a) 723 K, t=6 h; b) 753 K, t=6 h; c) 793 ÷ 823 K, t=6 h; d) 833÷853 K, t=6 h.

Structura cristalină a noilor formațiuni obținute prin tratament termic, a plăcilor monocristaline de *GaSe* în vapori de *Cd*, s-a studiat prin metoda difracției razelor *X*, spectroscopie FTIR și difuzie combinată Raman. Atomii impuritari în cristalele stratificate $A^{III}B^{VI}$, în particular în *GaSe*, ocupă vacanțele în subrețeaua metalului din interiorul împachetării stratificate, mai puțin formează defecte interstițiale și cel mai mult se găsesc în spațiul dintre împachetările stratificate, domeniul spațial în care are loc intercalarea materialului. Aranjarea dopantului are loc la temperatura de sinteză a materialului $T = 1373$ K. La această temperatură atomii interplanari de *Cd* este de așteptat să facă legături chimice cu seleniul din planele atomare a împachetărilor vecine. Experimental a fost stabilit, că odată cu mărirea concentrației dopantului (*Cd*) se întăresc legăturile dintre împachetările stratificate, fapt care poate fi interpretat prin

formarea anume a compușilor *Cd - Se* sau / și *Cd - Ga - Se*. Prezența acestor compuși poate fi identificată prin analiza difractogramelor cu raze X.

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* atît din vapori, cît și din soluții apoase de *CdCl₂*.

În Figura 2.28 sînt prezentate difractogramele de raze X de la cristalele *GaSe* nedopate (a) și dopate cu 0,50 % at. de *Cd* (b) fragmentate în microlamele.

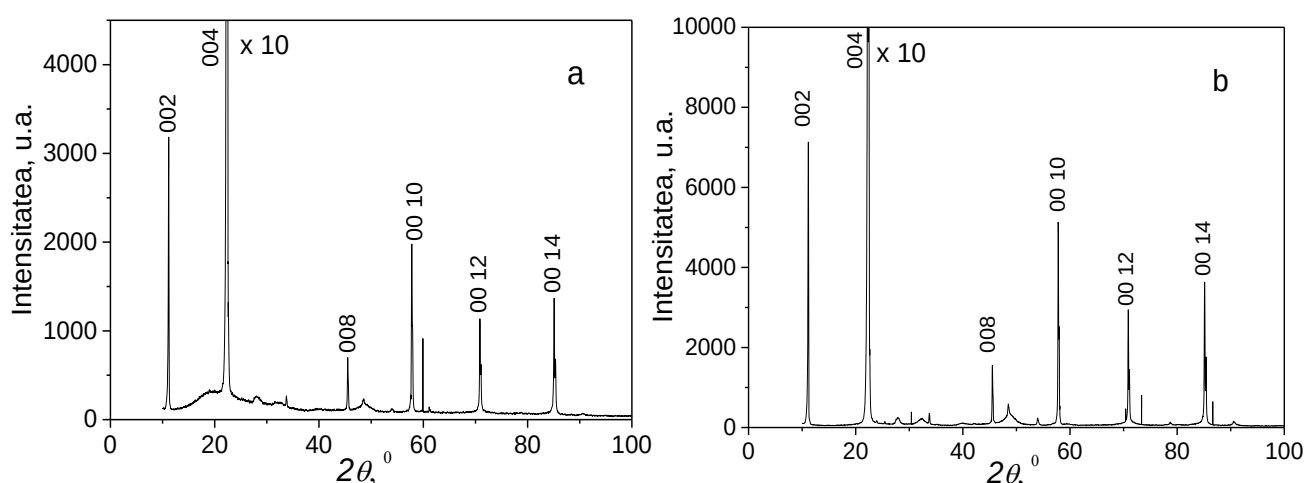


Fig. 2.28. Difractogramele de raze X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$) de la monocristalele $\epsilon\text{-GaSe}$ (a) și $\epsilon\text{-GaSe}(0,50\% \text{ at } \text{Cd})$ (b).

După cum se vede din Figura 2.28, odată cu maximul de difracție de intensitate înaltă cu $2\theta = 22,34^\circ$, univoc identificată de mulți autori [135] ca reflexie de la sistemul de plane (004), 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. Ca rezultat al tratamentului termic al lingourilor la temperatura ($1133 \div 1153$) K timp de 24 ore, are loc dispariția clusterilor CdGa_2Se_4 , care prin tratament termic disociază, formîndu-se monocristale omogen dopate cu acest element chimic. Menționăm că reflexele sus menționate atribuite fazei CdGa_2Se_4 se evidențiază numai în lingourile cu concentrația cadmiului de 0,50 % at. și mai mare.

Din analiza difractogramelor facem concluzia, că în procesul de sinteză a compusului și de creștere a monocristalelor, cadmiul în cantități de pînă la 0,50 % at. se dizolvă omogen în materialul de bază. Această concluzie este confirmată și prin analiza spectrală atomică de emisie de la probe selectate din diferite părți ale lingoului [136].

Pentru comparație se prezintă investigațiile experimentale ale compozitelor lamelare prin intercalarea monocristalelor de *GaSe* cu *Cd* din fază cu vapori pentru condiții tehnologice alese (presiunea vaporilor de *Cd*, temperatură, durată) și din soluție apoasă de *CdCl₂* la temperatura camerei, care conduc la transformări structurale ce intervin în rezultatul intercalării. Structura compozitului obținut prin intercalare a plăcilor monocristaline *GaSe* în vapori de *Cd* a fost studiat în lotul de probe intercalate în intervalul de temperaturi 753 K ÷ 833 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 *GaSe* netratate termic și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază cu vapori la temperatura 833 K cu durata 10 min, 20 min și 60 min, conțin liniile compusului chimic de bază *GaSe*, și liniile de difracție ale compusului *CdSe* format din atomi de *Cd* intercalat și atomi de selenium din planele atomare ale împachetării stratificate elementare (...*Se-Ga-Ga-Se*...). După reflexele de la ansamblul de plane cu indicii Miller (0 0 4), (2 0 2) și (0 0 12) s-au calculat parametrii *a* și *c* ai rețelei hexagonale pentru eșantioanele de *GaSe* primar (eșantionul nr.1) și eșantioanele 2, 3 și 7 (tabelul 2.3). După cum se vede din tabel, parametrul *a* al rețelei cristaline hexagonale nu depinde de durata procesului de intercalare, pe când parametrul *c* este sensibil la procesul de intercalare. La tratament la temperatura 833 K timp de 10 min se observă o slabă micșorare a parametrului *c*. Acest fapt poate fi explicat prin aceea, că inițial atomii de *Cd* lichidează defectele structurale în subrețeaua metalului contribuind astfel la o amplificare a forței de coeziune dintre împachetările elementare. Odată cu majorarea procesului de intercalare în spațiul dintre împachetări se formează germeni de cristalizare de *CdS* și *CdGa₂S₄* care contribuie la majorarea fisurii dintre împachetări, și respectiv la majorarea parametrului *c* odată cu durata procesului de intercalare.

Odată cu liniile de difracție caracteristice rețelei hexagonale a monoseleniurii de galiu sunt puse în evidență și niște linii (Tabelul 2.5) suplimentare la unghiurile 2θ în difractogramele imprimare de la probele în care durata tratamentului termic a fost de 100 min și mai mult. În acest tabel sunt introduse și rezultatele calculelor parametrilor rețelei cristaline a compusului *GaSe* inițial. Constanta *a* a rețelei hexagonale se consideră ca fiind egală cu 3,75 Å, iar parametrul *c* este de 15,89 Å, mărimi care corespund modifi cației $\varepsilon - GaSe$ [137].

Tabelul 2.5. Parametrii rețelei cristaline a cristalelor *GaSe* și a compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin intercalarea atomilor de *Cd* din fază de vapori, timp de 10 min, 20 min și 60 min la $T=833\text{K}$

Eșantionul	2θ , (grad)	d , (Å)	[hkl]	a , (Å)	a_M , (Å)	c , (Å)	c_M , (Å)	D , (Å)
1	22.37	3.9742	0 0 4	3.62	3.68	15.89	15.9	378.75
	57.84	1.5941	2 0 2	3.75		15.91		
	71.08	1.3262	0 0 12					
2	22.37	3.9742	0 0 4	3.76	3.75	15.89	15.84	326.36
	57.81	1.5949	2 0 2	3.75		15.79		
	71.68	1.3166	0 0 12					
3	22.4	3.9689	0 0 4	3.75	3.75	15.87	15.88	322.29
	57.93	1.5918	2 0 2	3.75		15.9		
	71.11	1.3257	0 0 12					
7	22.33	3.9812	0 0 4	3.75	3.75	15.92	15.93	345.25
	57.9	1.5926	2 0 2	3.75		15.93		
	70.98	1.3278	0 0 12					

În Tabelele 2.5 ÷ 2.9 sînt incluse liniile de difracție X ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54186 \text{ Å}$) pentru *Cd*, *CdSe*, *CdGaSe₄* și *GaSe*, compuși care sunt cel mai probabil formați în rezultatul intercalării monocristalelor de *GaSe* cu *Cd* din fază de vapori.

Tabelul 2.6. Unghiul de difracție (2θ) și intensitatea liniilor de difracție pentru *Cd*, *CdSe*, *CdGaSe₄* și *GaSe*, format în rezultatul intercalării monocristalelor *GaSe* cu *Cd* din fază de vapori

Nr. d/o	<i>Cd</i>			<i>CdSe</i>			<i>GaSe</i>			<i>CdGa₂Se₄</i>		
	2θ	I	[hkl]	2θ	I	[hkl]	2θ	I	[hkl]	2θ	I	[hkl]
1	31,830	394	002	25,375	999	111	27,533	999	112	22,213	758	004
2	34,740	227	100	42,215	626	220	44,631	228	220	27,442	881	100
3	38,358	999	101	49,957	375	311	46,279	323	204	32,249	999	103
4							53,245	226	132	48,514	813	110
5										48,695	932	107
6										70,960		101

După cum se vede din Figura 2.29 și Figura 2.30, difractograma X a eșantionului de *GaSe* obținut prin tratament în vapori *Cd* la temperatura 753 K și 833 K timp de 24 ore, conține liniile de difracție de la sistemele de plane ale monocristalului de *GaSe*. Totodată sunt evidențiate două reflexe cu intensitate mică la $2\theta = 25,4^\circ$ și $2\theta = 42,2^\circ$ cu intensitatea 5,3 și 1,8 respectiv, care pot fi asociați cristalitelor de *CdSe*. Linia de difracție $2\theta = 45,66^\circ$ cel mai bine corelează cu difracția de la sistemul de plane [2 2 0] sau [2 0 4] în cristalele *CdGaSe₄*. Majorarea duratei tratamentului pînă la 100 min (Figura 2.30) duce la intensificarea reflexelor caracteristice

compusului $GaSe$ ($2\theta = 25,503^\circ$), $(0\ 0\ 2)$, lăsându-se practic fără schimbare reflexul de la sistemul de plane (132) cu $2\theta = 53,245^\circ$ în $CdGaSe_4$.

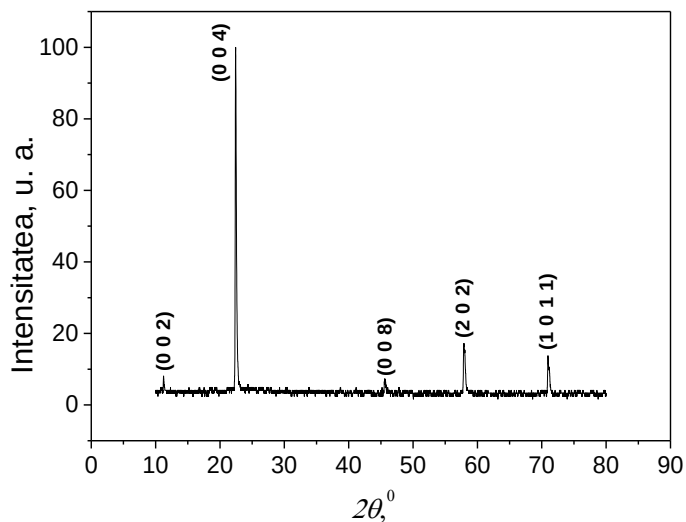


Fig. 2.29. Difractograma razelor X ($\lambda_{CuK\alpha}=1,54182\text{ \AA}$) de la compusul $GaSe$ intercalat cu Cd la temperatura 753 K timp de 10 min.

Tabelul 2.7. Unghiul de difracție 2θ și intensitatea liniilor de difracție pentru eșantioanele $GaSe$ tratate termic în vapori de Cd la temperatura 753 K, timp de 10 min

Valori experimentale		Valori de referință (ICDD-JCPDS)			
$2\theta(^{\circ})$	I (u.a.)	PDF	$2\theta(^{\circ})$	I	$h\ k\ l$
11,24	8,1	$GaSe$	11,10	62	0 0 2
22,43	100	$GaSe$	22,27	100	0 0 4
45,67	6,9	$GaSe$	45,66	10	008
57,89	17,1	$CdGaSe_4$	57,97	27	2 0 2
70,94	20	$GaSe$	70,96	74	1 0 1 1

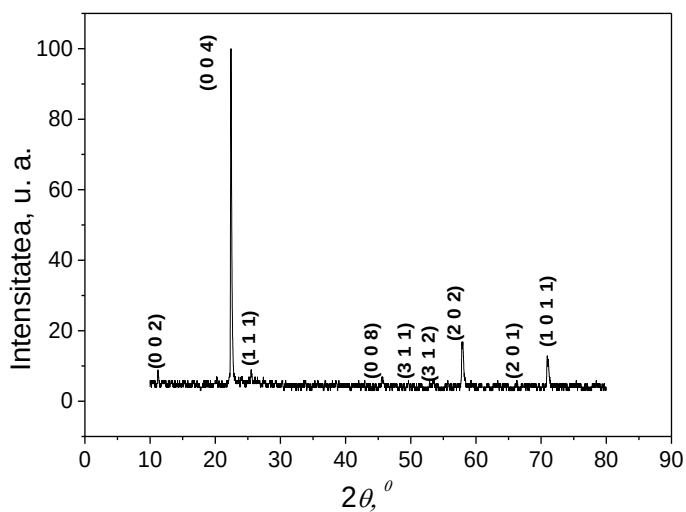


Fig. 2.30. Difractograma razelor X ($\lambda_{CuK\alpha}=1,54182\text{ \AA}$) de la compusul $GaSe$ intercalat cu Cd la temperatura 833 K timp de 100 min.

Tabelul 2.8. Unghiul de difracție 2θ 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)			
$2\theta(^{\circ})$	<i>I</i> (u.a.)	PDF	$2\theta(^{\circ})$	<i>I</i>	<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	111
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 Figura 2.31 și Figura 2.32 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 2.31) și 833 K (Figura 2.32).

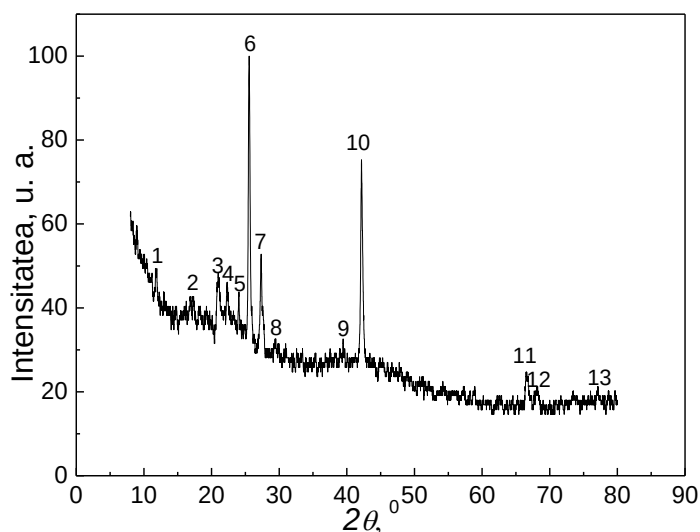


Fig. 2.31. Difractograma XRD a lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura 753 K.

După cum este ușor de văzut din Figura 2.31 și Figura 2.32 și din Tabelul 2.9, clar se evidențiază 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 753 K, cât și 833 K, clar sunt evidențiate reflexele de la ansamblul planelor [1 0 1] a compusului *CdGa₂Se₄*.

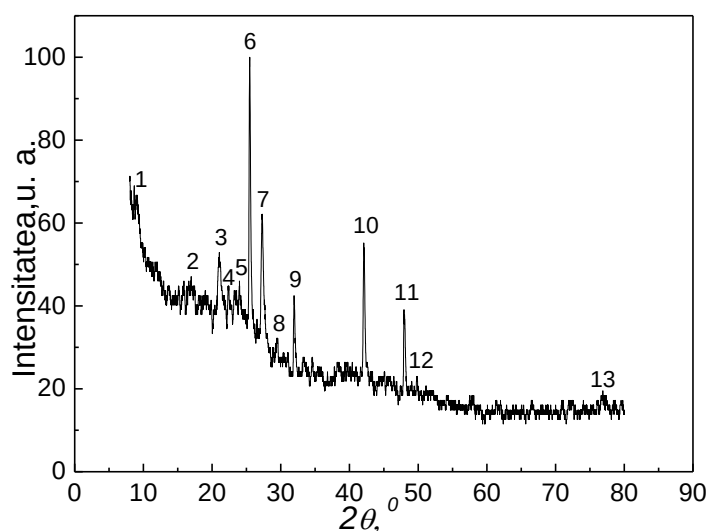


Fig. 2.32. Difractograma XRD a lamei de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* timp de 24 ore la temperatura 833 K.

Unghiurile de difracție 2θ , 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 2.9.

Tabelul 2.9. 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>CdGa₂Se₄</i>
5	22,35	46,1	[002] <i>GaSe</i>	27,27	62,1	[100] <i>GaSe</i>
6	25,56	100	[101] <i>CdGa₂Se₄</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>CdGa₂Se₄</i>
11	68,14	20,40	[1118] <i>GaSe</i>			
12	73,5	20,00	[414] <i>Ga₂Se₃</i>			
13	76,93	20,00	[222] <i>CdGa₂Se₄</i>			

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. Contururile înguste ale reflexiilor ansamblurilor de plane [0 0 2], [1 0 1] și [1 1 0] servesc ca criteriu despre perfecțiunea înaltă a cristalitelor de *CdSe*, iar lărgirea considerabilă a conturului liniilor de

difracție de la planele atomare $[0\ 0\ 4]$, $[2\ 1\ 0]$ a rețelei hexagonale a monoseleniurii de galiu este un indicator de degradare a materialului de bază (monocristalul de $GaSe$). După cum putem constata din compararea Figura 2.31 și Figura 2.32, mărirea concentrației atomilor de Cd în rezultatul trecerii de la temperatura 753 K la 833 K, în compozit are loc creșterea pronunțată a concentrației componentelor $CdGa_2Se_4$ odată cu $CdSe$ în compozit.

Un criteriu despre raportul componentelor $CdSe$ și $GaSe$ în eșantion poate servi intensitatea relativă a liniilor XRD respective. În tabel sunt incluse odată cu intensitatea reflexelor XRD și raportul intensităților, care indică despre mărirea concentrației seleniurii de cadmiu în lamele de $GaSe$ la majorarea tratamentului de la 10 min până la 24 ore.

Compoziția formațiunilor generate în $GaSe$ prin intercalare cu Cd a fost analizată prin metoda difuziei combinate a luminii (difuzia Raman). Modificația ε - $GaSe$ se cristalizează în rețea hexagonală. Celula elementară ε - $GaSe$ nu are centru de inversie, cum s-a menționat anterior și în Capitolul 1, ea este compusă din două împachetări de tipul $Se-Ga-Ga-Se$, deplasate cu o pătrime din intervalul $Se-Se$ una față de alta. În conformitate cu principiul autoexcluziunii, modurile de vibrație ale rețelei cristaline sunt active atât în spectrele de absorbție (reflexie) în regiunea IR, cât și în spectrele de difuzie Raman. Spectrele Raman au fost înregistrate în punctul 1 (Figura 2.33).

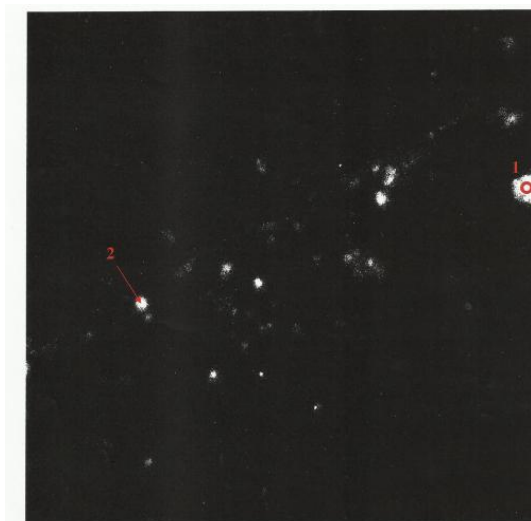


Fig. 2.33. Imaginea luminescentă. $193,2 \times 193,3\ \mu m$.
($193 \times 193\ \mu m\ GaSe-Cd$, $T=753\ K$, $t=6\ h$).

În Figura 2.34 sînt prezentate spectrele de difuzie Raman la excitare cu radiația laser cu lungimea de undă 632,8 nm. În Figura 2.34 a este prezentat spectrul de vibrație al rețelei monoseleniurii de galiu la temperatura camerei și, respectiv, în Figura 2.34 b spectrul Raman a lamei de $GaSe$ supusă tratamentului termic în vapori de Cd la temperatura 753 K timp de 6 ore.

În aceste spectre sînt prezente benzile de vibrație ale rețelei cristaline a materialului primar *GaSe* și a compusului nou format *CdSe*. Numerele de undă și intensitatea benzilor de împrăștiere combinată a luminii în compozitul *GaSe-CdSe* sînt incluse în Tabelul 2.10.

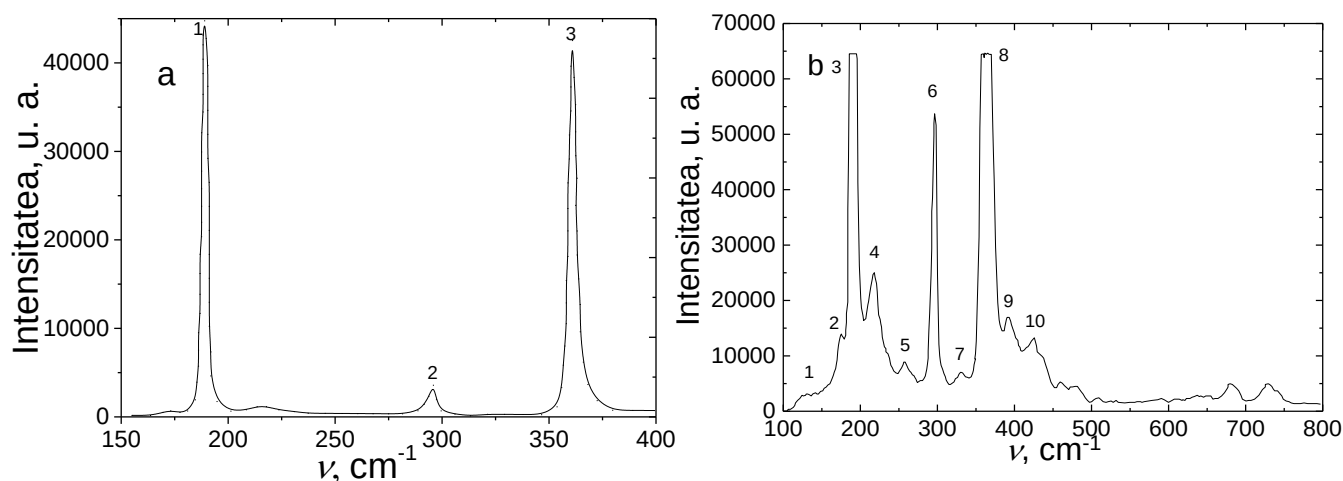


Fig. 2.34. a) Spectrul modurilor de vibrație în cristalele primare de *GaSe* la $T=293$ K.
b) Spectrul Raman a lamei de *GaSe* supusă tratamentului termic în vapori de *Cd* timp de 6 ore, la temperatura 753 K.

După cum se vede din tabel, odată cu modurile de vibrație monofonice a rețelei cristaline a *GaSe* sînt bine conturate și benzile de vibrație a rețelei cristaline a compusului *CdSe*. Intensitatea mai mică a benzilor de difuziune în cristalitele de *CdSe* față de *GaSe*, corespunde componenței procentuale a compozitului obținut la temperatura 733 K.

Tabelul 2.10. Modurile de vibrație a rețelei cristaline a compozitului *GaSe-CdSe* obținute din spectrul difuziei combinate

Nr. d/o	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Intensitatea (u.a)	Compusul	Simetria vibrației
1	135	3000	<i>GaSe</i>	A_1
2	174,4	14000	<i>CdSe</i>	E(TO)
3	188,9	> 60000	<i>GaSe</i>	
4	217,5	25000	<i>GaSe</i>	E(TO)
5	256,8	8000	<i>GaSe</i>	E'(LO)
6	295,4	52000	<i>GaSe</i>	
7	329,9	6000	<i>GaSe</i>	
8	361,6	> 60000		
9	393,9	16000	<i>CdSe</i>	
10	426,8	12000	<i>CdSe</i>	

Aceste rezultate bine corelează intensitatea reflexelor XRD de la sistemele de plane în cristalele de *GaSe* și *CdSe* prezentate în Tabelul 2.9.

Pentru monocristalele de *GaSe* este bine cunoscută clasificarea modurilor de vibrație după tipul de simetrie cît și deplasările energetice a benzilor Raman legate de intercombinarea

diferitor moduri de vibrație [138, 139]. Intensitatea redusă a modurilor rezonante de vibrație $E(TO)$ ($267,5 \text{ cm}^{-1}$) și $E'(LO)$ ($256,8 \text{ cm}^{-1}$) față de benzile ($188,9 \text{ cm}^{-1}$), ($361,6 \text{ cm}^{-1}$) poate fi explicată prin faptul, că la formarea compozitului are loc degradarea rețelei cristaline a compusului primar $GaSe$.

Întrucât parametrul c al rețelei cristaline pentru cristalele $\varepsilon\text{-GaSe:Cd}$ și $\beta\text{-GaSe:Cd}$ este același în limitele sensibilității metodei XRD, atunci pentru stabilirea corelației dintre forma polimorfă și dimensiunile cristalitelor $GaSe$ și $CdSe$ de regimul tehnologic de obținere a compozitului, s-a investigat dinamica rețelei cristaline cu clasificarea modurilor de vibrație cercetate prin spectroscopia FTIR și Raman, concomitent cu spectroscopia XRD, din care rezultă concluziile la Capitolul 2.

2.8. Concluzii la capitolul 2

1. Prin metoda Bridgman și Stokbarger se pot crește monocristale de $GaSe$ nedopate și dopate cu atomi de Cd , în cantități de până la 0,5% at, pentru obținerea prin despicări mecanice a plăcilor monocristaline plan-paralele cu suprafețe netede la nivel atomic, cu densități a defectelor de suprafață de ordinul 10^{10} cm^{-2} , care ulterior pot fi intercalate cu atomi de Cd , atât din fază cu vapori, cât și din soluții apoase de $CdCl_2$;
2. Prin tratament termic a lamelor de $GaSe$ în vapori de Cd la temperaturi de la 753 K până la 833 K pe suprafața și în interiorul plăcii se formează clusteri de $CdSe$ în formă de puncte sferice până la formațiuni insulare de formă arbitrară cu dimensiuni din intervalul micro- și nanometric. Temperatura, presiunea vaporilor de Cd și durata tratamentului termic în vapori a monocristalelor $\varepsilon\text{-GaSe}$, determină dimensiunile medii și structura cristalitelor de $CdSe$ din compozitul $\varepsilon\text{-GaSe-CdSe}$;
3. Densitatea pe suprafață și volumică a formațiunilor este în creștere cu temperatura la durata constantă și cu durata procesului la temperatură constantă. Majorarea duratei tratamentului termic la temperaturi înalte duce la mărirea densității pe suprafață a formațiunilor, cât și la omogenizarea dimensiunilor geometrice ale acestora.
4. Tratarea monocristalelor de $GaSe$ la temperatura din intervalul 700÷1170 K în atmosfera normală duce inițial la nanostructurarea suprafeței exterioare cu trecere la oxidarea completă a plăcilor cu grosimi micrometrice. În calitate de centre de formare a oxidului propriu, servesc defectele în straturile atomare de Se ale împachetărilor elementare $Se\text{-}Ga\text{-}Ga\text{-}Se$.
5. Tratarea monocristalelor de $GaSe$ în atmosfera normală la temperaturi 620 K÷870 K duce la formarea oxidului stabil Ga_2O_3 care ușor sublimă la aceste temperaturi.

6. Odată cu formarea clusterilor de $CdSe$, atât pe suprafață cât și în volum se formează condensat de Ga sub formă de puncte în geometrie hexagonală localizate în spațiul legăturilor Van-der-Waals;
7. Intercalarea cadmiului din vapori dintre împachetările stratificate ale cristalelor $\varepsilon-GaSe$ nu modifică forma polimorfă, ci lichidează vacanțele de galiu, iar la concentrații mai mari generează nuclee de condensare creind nano și microcristalite de $CdSe$ în spațiul bidimensional al forțelor polarizaționale, formînd sandwich planar din semiconductor hexagonal $CdSe$ cu clusteri de Ga metalic;
8. Procesul de formare a compusului $CdSe$ pe suprafața exterioară și în interiorul plăcilor de $GaSe$ se desfășoară prin intercalarea atomilor de Cd în fisura Van-der-Waals, formînd centre moleculare de cristalizare, iar pe măsura creșterii germenilor de cristalizare are loc deformarea suprafeței împachetărilor elementare $Se-Ga-Ga-Se$ și în final ruperea acestora prin formarea cristalitelor de $CdSe$ și a galiului în stare liberă;
9. Atomii de Cd ca dopant sau intercalant, la concentrații mici (până la 0,1% at.) duc la lichidarea defectelor structurale în subrețeaua metalului în $GaSe$ care se manifestă prin amplificarea absorbției excitonice, iar la concentrații mai mari formează defecte structurale la interfața dintre împachetările elementare $Se-Ga-Ga-Se$ cât și legăturile chimice de tipul $Cd-Se$, care servesc ca centre de cristalizare a nanocristalitelor de $CdSe$ în $GaSe$;
10. Din imaginile suprafețelor AFM se constată dinamica formării nucleelor de condensare cu aranjare cubică și hexagonală, iar prin analiza cu raze X (XRD) și microscopia SEM, s-a stabilit compoziția structurală a compozitelor $GaSe-CdSe$, în funcție de mecanismul de intercalare a Cd prin nucleație la defectele de suprafață ale cristalelor de $GaSe$ și prin difuzie între straturile atomice planare de Se cu regimul tehnologic stabilit, menținînd atributul monofazic al lamelor $\varepsilon-GaSe$ și formarea singoniei hexagonale și respectiv cubice $CdSe$, în procesul termic de intercalare la temperatura de 753 K (wurtzită) și 853 K (sfalerită);
11. Majorarea concentrației atomilor de Cd , atât în procesul de dopare (la concentrații mici, $C < 0,5\%$ at.), cât și în procesul de intercalare (la concentrații mari) pînă la modificări structurale, contribuie la mărirea concentrației purtătorilor de sarcină majoritari cu trei ordine de mărime, în rezultatul dopării pînă la conductivități de ordinul metalelor, prin clusteri micrometrici de Ga metalic, structurați în sandwich cuantic din calcogenuri de Cd și Ga .

3. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE LAMELOR DE *GaSe* CU GROSIMI SUBMICRONICE ȘI A STRUCTURILOR MICROGRANULARE DE *GaSe* DOPATE ȘI INTERCALATE CU *Cd*

Este cunoscut că particularitățile structurii benzilor energetice în spațiul vectorului de undă și a valorilor intervalului dintre benzile energetice în diferite puncte a primei zone Brillouin determină marea majoritate a proprietăților fizice a materialelor semiconductoare. Informație valoroasă privitor la structura energetică a benzilor energetice ale electronilor și a diagramei nivelelor energetice formate în banda interzisă a semiconductorilor și dielectricilor poate fi obținută din măsurători optici în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală. Totodată marginea benzii fundamentale de absorbție este foarte sensibilă la perfecțiunea structurală a materialului cercetat la prezența impurităților și la factorii exteriori cum ar fi presiunea, temperatura, câmpuri electric și magnetic aplicate etc. În acest capitol vor fi prezentate rezultatele cercetărilor absorbției optice, a reflexiei și a fotoluminescenței straturilor monocristaline de *GaSe* cu grosimi micrometrice și submicrometrice, și a structurilor care se obțin în rezultatul dopării monocristalelor de *GaSe* cu impurități de *Cd* în concentrații mici și a straturilor monocristaline (fără substrat) de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* la temperaturi de până la 870 K cu durata de la 10 min până la 72 ore.

3.1. Dispersia indicilor de refracție (n_o și n_e) în *GaSe*

Din structura interferențială a spectrelor de transmisie a plăcilor plan-paralele cu grosimi cuprinse în intervalul $0,6\div 120\ \mu\text{m}$ s-a determinat indicile de refracție n_o (la incidența normală) și n_e (la incidența sub unghiul $\varphi=45^\circ$).

În Figura 3.1 este prezentată dependența indicelui de refracție n_o și n_e în intervalul lungimilor de undă de la $0,36\ \mu\text{m}$ până la $22\ \mu\text{m}$ pentru *GaSe* nedopat (curba 4 și 4a) și a eșantioanelor de *GaSe* dopate cu *Cd* și *Cu* (pentru comparație) cu concentrația de 0,1% at. și 0,5% at. Complementar pentru comparare, sunt introduse dependențele $n_o(\lambda)$ și $n_e(\lambda)$ din lucrările [140-142].

După cum se vede din Figura 3.1 în regiunea cu $\lambda > 600\ \text{nm}$ dependența spectrală $n_e(\lambda)$ și $n_o(\lambda)$ urmează legea dispersiei normale. Indicele de refracție n_o este în creștere odată cu micșorarea lungimii de undă din banda fundamentală de absorbție, pe când n_e în adâncul benzii de absorbție intrinseci are tendința de a se micșora odată cu lungimea de undă.

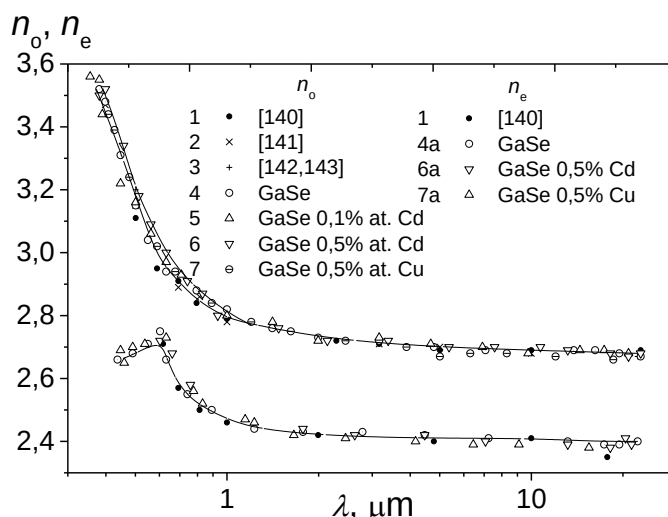


Fig. 3.1. Dispersia indicilor de refracție $n_{\perp}$ și $n_{\parallel}$ a cristalelor *GaSe* (4, 4a) și *GaSe* dopat cu Cd în concentrații: 0,1% at. (5); 0,5% at. – (6, 6a) și dopate cu Cu: 0,5% at. – (7, 7a).

Doparea compuşilor *GaSe* cu concentrații mici ($C \leq 1,0\%$) de *Cd* și *Cu* nu schimbă legea dispersiei pentru n_o și n_e (Figura 3.1, curba 5-7 și 6a-7a). Creșterea relativ mică a valorilor pentru n_o și n_e în regiunea marginii benzii de absorbție poate fi cauzată de mecanismele de interacțiune a excitonilor cu atomii de impurități.

3.2 Absorbția luminii în monocristalele *GaSe* nedopate, dopate și intercalate cu *Cd* și *Zn*

3.2.1. Absorbția în regiunea marginii și în adâncul benzii fundamentale ($h\nu \geq E_g$) *GaSe*

După cum s-a menționat în Capitolele 1 și 2, din plăci de *GaSe* prin despicare pot fi obținute straturi monocristaline într-un diapazon larg de grosimi de la zeci de nanometri până la dimensiuni limitate de monocristalele obținute. Intercalarea cu atomi și molecule are loc prin difuziune între împachetările elementare pe direcția perpendiculară la axa cristalografică C_6 . După cum demonstrează imaginile microscopice, concentrația atomilor intercalați se micșorează odată cu adâncimea de difuzie. Prin tratament termic al plăcilor în vapori de *Cd*, suprafețele exterioare se acoperă cu straturi de *CdSe*, grosimea căruia depinde de durata procesului și de temperatură (pentru $T \geq 693\text{K}$). Atomii de *Cd* intercalați între planele atomilor de *Se*, la temperatura de intercalare, formează legături chimice cu atomii de *Se*, contribuind astfel la majorarea forțelor de legătură, fapt care limitează posibilitatea obținerii eşantioanelor plan paralele prin despicare din exterior. Dar eşantioane necesare pentru cercetarea proprietăților optice a compozitului obținut prin intercalare și anume a suprafețelor interne pot fi obținute prin despicare internă. Pentru aceasta au fost supuse intercalării plăci de *GaSe* cu aria $1,0 \div 1,5 \text{ cm}^2$ și grosimea $300 \div 500 \mu\text{m}$. Pentru măsurătorii optice, plăcile respectiv se tăiau în jumătate, din care o

parte se folosea pentru măsurători de comparație, iar cealaltă era supusă tratamentului la temperaturi de pînă la 800 K timp de pînă la 180 min. În mijlocul geometric al plăcilor, concentrația atomilor intercalantului este suficient de mică, ceea ce permite să se obțină straturi subțiri de compozit, cu suprafețe necesare pentru măsurători de reflexie și transmisie. În acest paragraf sunt incluse cercetările proprietăților optice în regiunea marginii benzii de absorbție a eșantioanelor de compozit selectate din interiorul plăcilor supuse procedurii de intercalare.

În Figura 3.2 sînt prezentate spectrele de absorbție $\alpha(h\nu)$ ale cristalele de *GaSe* la temperatura 293 K și 78 K.

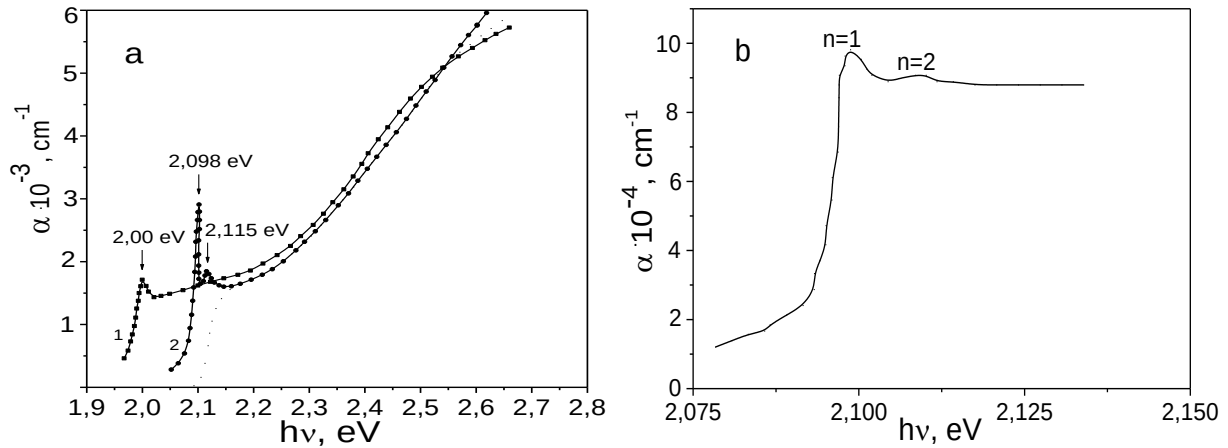


Fig. 3.2. Spectrele de absorbție $\alpha(h\nu)$ ale cristalele de *GaSe* la temperatura 293 K (curba 1) și 78 K (curba 2); a) în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$, b) în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{C}$ la $T=78$ K.

În domeniul marginii benzii de absorbție fundamentală la temperatura 293 K (curba 1) se evidențiază o bandă îngustă de absorbție, de natură excitonică, cu maximul la 2,00 eV. Coeficientul de absorbție în maximul acestei benzi este de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$. La micșorarea temperaturii eșantionului pînă la 78 K (Figura 3.2, curba 2), lățimea benzii excitonice la jumătatea valorii maxime se micșorează odată cu temperatura în conformitate cu formula [145]:

$$G(T) = G(0) + \frac{W}{e^{\frac{h\nu_f}{kT}} - 1} . \quad (3.1)$$

unde $G(T)$ și $G(0)$ este semilățimea benzii excitonilor $n=1$ la temperatura T și respectiv la 0 K, W o constantă de calibrare, $h\nu_f$ – energia medie a fononilor care este egală cu 20 meV, k – constanta Boltzmann, iar coeficientul de absorbție în intervalul de temperaturi de la 293 K la 78 K se mărește în centrul benzii pînă la $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$. Menționăm, că fononul cu energia 23 meV este activ și în spectrele de difuzie combinată Raman [146]. Totodată, are loc deplasarea benzii spre energii mari. Dependența de temperatură a energiei maximului excitonic se descrie bine cu un polinom de tipul [147]:

$$E_{exc}(T) = E_{exc}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (3.2)$$

unde, $E_{ex}(0) = 2,134$ eV, $\alpha = 2,33 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\beta = -38,5$ K.

La temperatura $T = 78$ K, odată cu linia excitonilor în starea $n = 1$ ($E_{n=1} = 2,098$ eV), se evidențiază clar și banda $n = 2$ cu maxim la energia $E_{n=2} = 2,115$ eV. Dacă admitem că excitonii în *GaSe* se supun modelului excitonilor de rază mare (excitoni Vanier-Mott) pentru care energia liniilor de absorbție se dă prin formula [148]:

$$E_n = E_{g0} - \frac{R_{ex}}{n^2} = E_{g0} - \frac{\mu e^4}{32 \varepsilon_0^2 \hbar^2 \pi^2 \varepsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,3. \quad (3.3)$$

unde E_n – energia excitonilor în starea n ,

E_{g0} – lățimea benzii interzise la temperatura dată,

n – numărul cuantic al benzii de absorbție,

R_{ex} – energia de legătură a perechii electron-gol (exciton),

μ – masa efectivă a perechii electron – gol (exciton),

$\hbar$ – constanta Planck redusă,

ε – permitivitatea dielectrică a materialului,

ε_0 – constanta dielectrică statică.

După energiile benzilor excitonice $n = 1$ și $n = 2$ s-au determinat lățimea benzii interzise la 78 K egală cu 2,121 eV și energia de legătură a excitonului $R_{ex} = 22,6$ meV. Raza medie a excitonului în starea $n=1$ este de ~ 35 Å, iar pentru $n=2$ este de ~ 140 Å, mărime care cuprinde circa 10 împachetări de tipul *Se-Ga-Ga-Se*.

În Figura 3.2 b, este prezentat spectrul de absorbție în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{C}$. După cum se vede din compararea spectrelor prezentate în Figura 3.2,a (curba 2) și Figura 3.2,b, anizotropia absorbției optice se manifestă mai pronunțat în regiunea tranzițiilor optice directe și a excitonilor direcți la energia $h\nu = 2,15$ eV, raportul coeficienților de absorbție în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{C}$ ($\alpha_{||}$) și în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$ ($\alpha_{\perp}$) este $\alpha_{||}/\alpha_{\perp} > 10$. Acest raport în maximum liniei excitonice $n = 1$ este egal cu 17, mărime care se găsește în bună concordanță cu coeficientul de anizotropie a masei efective $\mu_{||}/\mu_{\perp} = 17$ [149].

3.2.2. *GaSe* intercalat cu *Cd*

Lățimea benzii interzise directe în centrul zonei Brillouin, la $T = 293$ K, este egală cu $E_{gd} = 2,020$ eV. Minimul absolut al benzii de conducție se găsește în punctul *M* a zonei Brillouin și este deplasat cu 25 meV, față de minimul absolut al benzii de conducție în centrul zonei Brillouin [150]. Întrucât, energia excitonilor direcți (centrul zonei Brillouin) coincide cu minimul

absolut al benzii de conducție în punctul M apar un șir de incertitudini privitor la caracterul tranzițiilor optice în regiunea marginii benzii de absorbție a semiconductorului ε -GaSe. Printre acestea sînt problemele legate cu calculele structurii benzilor electronice efectuate în ultimii ani la baza cărora este modelul densității de stări. Din aceste calcule rezultă că minimumul benzii de conducție în centrul zonei Brillouin se găsește la 0,89 eV de la banda de valență, iar lățimea benzilor indirecte în punctele M , H și K a zonei Brillouin sînt egale cu $E_M=1,22$ eV, $E_H=1,54$ eV și $E_K=1,66$ eV [151]. O valoare mult mai mică decît lățimea benzii interzise experimentale a fost obținută în lucrarea [152] din care rezultă că lățimea benzii interzise directe în centrul zonei Brillouin egală cu 0,816 eV. Aceste rezultate cu mici corecții sunt confirmate în lucrările [152, 153, 154]. Diferența destul de mare în aprecierea lățimii benzii interzise și caracterul tranzițiilor electronice după calculele teoretice 0,816 eV și măsurătorii experimentali (absorbția excitonică și fotoluminescentă) [8], poate fi cauzată de faptul că în calculele teoretice nu se ține seama de aportul densității de stări locale [155], iar măsurătorii experimentali sînt influențați de erori necontrolabile [156]. În Tabelul 3.1 sînt incluse valorile pentru lățimea benzii interzise directe și indirecte obținute în ultimul timp pentru politipul ε -GaSe.

Tabelul 3.1. Valori ale lățimii benzii interzise directe și indirecte ale ε -GaSe

Nr. d/o	E _g direct, eV		E _g indirect, eV		Referința
	experimental	teoretic	experimental	teoretic	
1.	2,1	1,34	-		[153]
2.	-	1,20	-		[157]
3.	1,0		-		[158]
4.	0,89		-		[151]
5.	2,12 (T=77K) 2,0 (300K)		2,10 (T=77K) 1,985 (300K)		[159]
6.		1,966	-		[160]

Prin deformări mecanice și regimuri tehnologice ușor poate fi mărită concentrația defectelor proprii într-un interval larg de valori. De aceea, în literatura de specialitate sunt investigații experimentale a monoseleniurii de galiu cu un spectru larg de valori ale concentrației defectelor proprii. Necătînd la concentrația mare a defectelor proprii $\sim 10^{14}$ cm⁻² [161] monocristalele GaSe sînt materiale cu absorbție optică mică în regiunea energiilor mai mici decît lățimea benzii indirecte.

După cum se vede din Figura 3.3 la energii $h\nu \leq 1,98$ eV coeficientul de absorbție este mai mic decît 10 cm⁻¹ și ajunge la valori subunitare [cm⁻¹] la $h\nu < 1,84$ eV. La energii $h\nu < E_{ex}$

($n=1$), coeficientul de absorbție se micșorează cu mai mult de trei ordine de mărime, de la $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ până la unități de cm^{-1} .

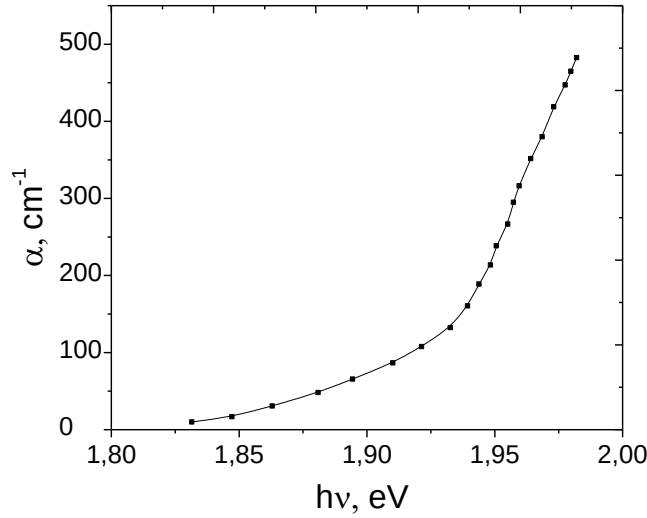


Fig. 3.3. Dependenta spectrală a coeficientului de absorbție a monocristalelor GaSe (pentru $\alpha < 500 \text{ cm}^{-1}$) în regiunea aripii benzii excitonice $n=1$, în funcție de energia fotonilor $h\nu$ în intervalul (1,84÷1,98) eV ($T=293\text{K}$).

Pentru măsurarea coeficienților de absorbție în regiunea tranzițiilor optice indirecte au fost pregătite eșantioane plan-paralele cu grosimi care satisfac condiția erorii minime $0,8 \leq \alpha d \leq 2,0$ cu aria suprafeței ($S \leq 25 \text{ mm}^2$) suficientă pentru măsurători ai transmitanței $t(h\nu)$ și reflexiei $R(h\nu)$. Coeficientul de absorbție α s-a calculat în regiunea 1,8÷2,0 eV la trei temperaturi 78 K, 300 K, 380 K.

Dependenta spectrală a coeficientului de absorbție la energii mai mici decât banda excitonilor cu $n=1$ în semiconductorii lamelari de tipul $A^{\text{III}} B^{\text{VI}}$ bine se prezintă cu o funcție exponențială [162]. După cum se vede din Figura 3.3, la coeficienți de absorbție $\alpha \leq 500 \text{ cm}^{-1}$, dependența $\alpha(h\nu)$ se deosebește de funcția exponențială, ceea ce indică despre includerea în procesul de absorbție a unui nou mecanism.

La tranziții optice directe permise coeficientul de absorbție depinde de energie printr-o funcție de tipul [163]:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g^d)^{1/2}. \quad (3.4)$$

După cum se vede din Figura 3.4 (curbele 1 și 2), dependența spectrală $\alpha(h\nu)$ la temperaturi $T > 290 \text{ K}$ satisface relația [122]:

$$\alpha(h\nu) = C \left\{ \frac{(h\nu - E_g^i - E_f)^2}{\exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) - 1} - \frac{(h\nu - E_g^i + E_f)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)} \right\}, \quad (3.5)$$

unde C este coeficient de proporționalitate, E_g^i – lățimea benzii interzise indirecte, E_f – energia fononilor, k – constanta Boltzmann, T – temperatura absolută.

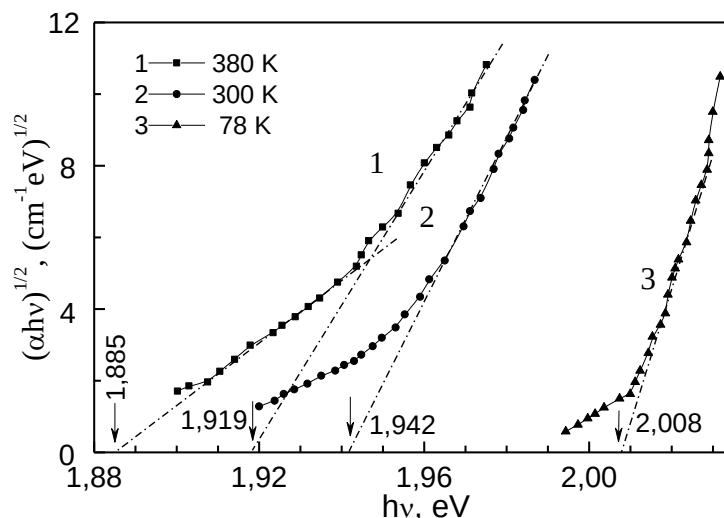


Fig. 3.4. Dependenta $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pentru compusul *GaSe* la temperatura 380 K (curba 1), 300 K (curba 2), 78 K (curba 3).

Pentru tranziții electronice indirecte la temperaturi joase, la care probabilitatea cu absorbție a fononilor este mică, coeficientul de absorbție poate fi scris:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g^i - E_g)^2. \quad (3.6)$$

Prin extrapolarea segmentelor liniare la $\alpha(h\nu)=0$ s-a determinat lățimea benzii interzise indirecte egală cu 1,885 eV și energia medie a fononilor egală cu 17 meV, la temperatura 380 K. Fononii cu energia 17 meV (134 cm^{-1}) sînt activi în spectrele Raman [125] și în formarea benzilor de absorbție a excitonilor și de fotoluminescență.

Printre proprietățile specifice cristalelor stratificate din clasa semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$, în particular *GaSe*, este acumularea impurităților la interfața împachetărilor elementare ...*Se-Ga-Ga-Se*... . În spațiul dintre împachetări ale cristalelor *GaSe* dopate sau intercalate cu atomi de *Cd*, la temperaturi înalte ($T > 670 \text{ K}$) pot forma legături chimice cu atomii de *Se* din straturile atomare vecine. Prezența stratului atomic de *Cd* cît și a compusului *CdSe*, format prin generarea legăturilor chimice dintre *Cd* intercalat și seleniul din cele două plane atomare, influențează direct asupra legăturilor excitonice conducând odată cu lărgirea conturului benzii excitonice și la ecranarea acestora.

După cum se vede din Figura 3.4 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 spectrul 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 $690 \div 700$ K timp de 20 min, atenuiază pînă la nivelul absorbției de fond a benzii excitonilor ionizați ($n=2$) la temperatura 80 K.

Prezența acestei neomogenități impune analiza conturului benzii excitonice $n=1$ ca suma câtorva contururi distribuite normal pe lîngă linia centrală. Rezultanta suprapunerii benzilor descrise cu funcțiile elementare Lorentz și Gauss pentru excitonii direcți reprezintă bine cunoscutul contur Voigt:

$$\alpha(E) = \left(\frac{4\ln 2}{\pi G}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[(-4\ln 2)^2 \left(\frac{E_v - E_c}{G}\right)^2\right] \cdot \alpha_H \cdot g_H(E, E_v) dE_v, \quad (3.7)$$

unde $g_H(E, E_v) = \frac{G_H}{4(E - E_v)^2 + G_H^2}.$

G – lărgimea neomogenă a benzii excitonice,

G_H – lărgimea omogenă a benzii excitonice,

α_H – coeficientul de absorbție,

E_c – energia în centrul liniei excitonice.

Pentru calculul cantitativ al spectrului de absorbție din regiunea marginii benzii fundamentale este necesară alegerea funcțiilor componente. Una din aproximațiile dispersiei absorbantei în regiunea marginii limită a benzii de absorbție la temperaturi medii și înalte corespunde după formă pentru multe materiale, regulii Urbach [164]:

$$\alpha(h\nu) = A_0 \exp[-\sigma(h\nu - E_0)/kT]. \quad (3.8)$$

unde A_0 , σ și E_0 sunt parametri energetici, caracteristici materialului.

Continuumul spectrului excitonic $\alpha(h\nu)$, care descrie maximul spectrului excitonic la energii $h\nu \leq E_g$ are forma [165]:

$$\alpha(h\nu) = 2\pi G_{ex} \frac{1}{\left[1 - \frac{\exp(-2\pi G_{ex})}{(h\nu - E_g)^{1/2}}\right]} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left(-2\pi \frac{G_{ex}}{(h\nu - E_g)}\right)}. \quad (3.9)$$

În această aproximație spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale se poate descrie cu ecuația:

$$\alpha(h\nu) = \sum A_i g_i[(h\nu - E_i)/G_i] + A_0 \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_0 - h\nu}{G_g(T)}\right]} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left[-2\pi \sqrt{\frac{G_{ex}}{h\nu - E_g}}\right]}, \quad (3.10)$$

unde A și g sunt caracteristici (amplitudinea și funcția formei liniilor spectrului discret),

E_i și G_i – poziția spectrală a benzii excitonice i și semilățimea liniei excitonice,

A_0 și G_0 – coeficientul de absorbție în regiunea continuumului excitonic și lărgirea acestuia,

G_{ex} este energia caracteristică, obținută prin extrapolarea marginii Urbach.

Spectrul de absorbție a lamei *GaSe* cu grosimea 10,2 μm , la temperatura 78 K, este prezentat în Figura 3.5 (curba 1). Aici curba 4 reprezintă spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale calculat cu ajutorul termenului al doilea din formula (3.10) și fără cuantumul excitonic reprezintă spectrul de absorbție fără spectrul discret de absorbție excitonică ($n=1, 2, 3\dots$).

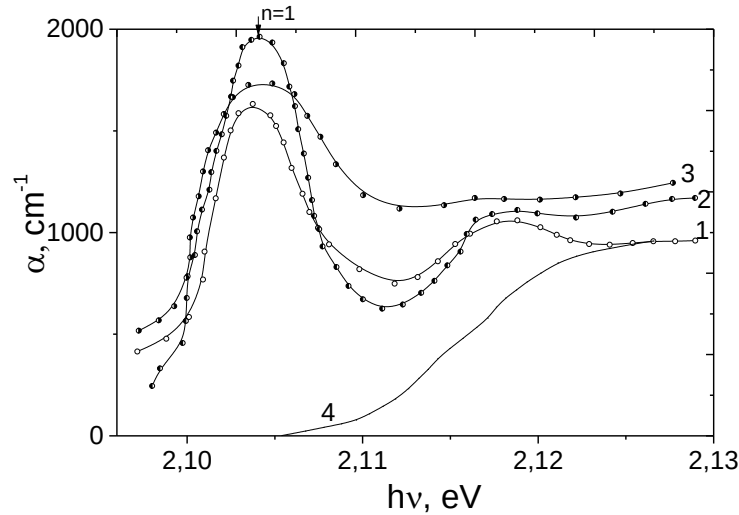


Fig. 3.5. Absorbția excitonică la temperatura 80 K în cristalele *GaSe* (curba 1) și *GaSe* intercalat cu *Cd* la temperatura 853K timp de 10, 20 min (curbele 2, 3); Aproximarea continuumului excitonic, calculat în aproximația interacțiunii exciton-fonon (curba 4).

Al doilea termen în formula (3.10) reprezintă continuumul spectrului excitonic la energii $E \leq E_g$. După cum se vede din Figura 3.5 (curba 3), marginea benzii de absorbție excitonică bine se descrie cu formula empirică pentru conturul complex al benzii excitonice. Spectrul $\alpha(h\nu)$ al lamei de *GaSe* cu grosimea ($\sim 10,2 \mu\text{m}$) neintercalate și ale acesteia supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* timp de 10 min la temperatura 853 K conține odată cu linia $n=1$ și linia care reprezintă prima stare excitată a excitonilor direcți. Nivelele energetice ale excitonilor tridimensionali cu raza mare (excitoni Wannier-Mott) se descriu cu formula (3.3).

După valorile energiei liniilor de absorbție excitonice a lamei de *GaSe* intercalate cu *Cd* cu grosimea 10,2 μm , $E_{n=1} = 2,104 \text{ eV}$ și $E_{n=2} = 2,119 \text{ eV}$, s-a determinat energia de legătură a excitonului $R_{ex} = 20 \text{ meV}$. Masa redusă μ_{ex} a perechii electron-gol se determină din egalitatea:

$$\mu = \frac{2\hbar^2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2}{e^4} \cdot R_{ex}. \quad (3.11)$$

După cum se vede din Figura 3.5, la majorarea duratei tratamentului termic de la 10 min (curba 2) până 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. Astfel, atomii de *Cd* intercalați între împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se* odată cu formarea legăturilor *CdSe*, ecranează legătura electron-gol așa cum are loc la majorarea temperaturii legăturilor excitonice.

Pentru ca dependența exponențială a marginii benzii de absorbție în coordonate semilogaritmice să nu depindă de temperatură într-un interval larg de temperaturi, în lucrarea [166] a fost introdusă corecția de tipul:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_f} t h \frac{\hbar\omega_f}{2kT}, \quad (3.12)$$

unde $\hbar\omega_f$ s-a luat energia fononilor transversali optici, egală cu 27 meV, k - constanta Boltzman, $T=78$ K.

Permitivitatea dielectrică ε a semiconductorului *GaSe* este egală cu 7,95. Astfel masa redusă $\mu_{ex}=8,3 \cdot 10^{-2} m_0$. Raza medie a excitonilor a_{ex} calculată cu egalitatea $a_{ex} = \varepsilon_r \left(\frac{\mu}{m_0}\right)^{-1} a_H$ este egală cu 50,4 Å. Raza excitonului în starea $n=1$ pentru plăcile *GaSe* intercalat cu *Cd* la temperatura 853 K timp de 10 min este egală cu 53,3 Å.

În Figura 3.6 este prezentat spectrul de absorbție experimental al lamei *GaSe* cu grosimea de 15 μm supusă tratamentului la temperatura 753 K timp de 60 min în vapori de *Cd* (curba 1). Aici este prezentat spectrul continuumului excitonic calculat din al doilea termen din formula (3.10). Totodată, este prezentat și conturul benzii excitonice obținut prin diferența dintre spectrul de absorbție experimental (curba 1) și continuumul excitonic calculat (curba 3). În aceste calcule, ca lărgire a a continuumului excitonic G_d s-a luat valoarea obținută din relația $G_d = \left(\frac{k}{\sigma}\right) T$, unde parametrul σ pentru *GaSe* determinat după panta caracteristicii $\lg \alpha = f(h\nu)$ este egal cu 27 meV.

Comparînd parametrii de bază a excitonilor în cristalele *GaSe* pînă și după intercalarea de scurtă durată cu *Cd* se vede, că în rezultatul intercalării se micșorează constanta Rydberg a excitonilor direcți, respectiv Rydbergul excitonic și totodată se mărește raza Bohr. Raza excitonului este direct proporțională cu permitivitatea dielectrică relativă ε . Astfel majorarea razei medii a excitonului $n=1$ în eșantioanele *GaSe* intercalate cu *Cd*, indică despre faptul că permitivitatea dielectrică a compozitului stratificat este mai mare decît a cristalului *GaSe* la energia 2,104 eV. Permitivitatea dielectrică a compusului *CdSe* este de $\sim 8,7$, pe cînd permitivitatea dielectrică a monoseleniurii de galiu - 7,95, determinată ca ε_0^2 în centrul benzii excitonilor $n = 1$ este de ~ 13 .

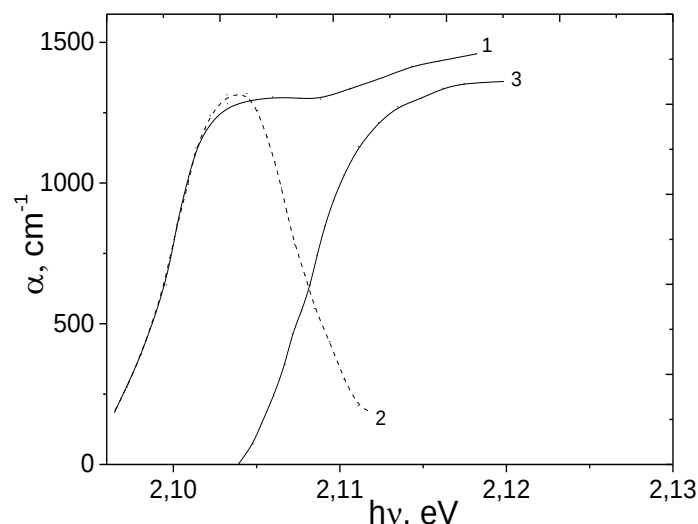


Fig. 3.6. Spectrul de absorbție a lamei de *GaSe* cu grosimea 15 μm intercalat cu *Cd*, la temperatura 753K, timp de 60 min (curba 1). Spectrul discret al excitonului în starea $n=1$, obținut prin diferența din spectrul experimental (curba 2).

Parametrul care determină panta caracteristică a marginii benzii de absorbție în eșantionul prezentat în Figura 3.6 este egal cu 2,1. O aproximare satisfăcătoare pentru energia Urbach (E_0) din formula (3.8) a fost obținută pentru $E_0 \approx E_g - \frac{G_{ex}}{4}$ egală cu 2,119 eV.

Este cunoscut din [167] că parametrul σ_0 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 lamele *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.

Tendința de micșorare a coeficientului de absorbție la energiei $h\nu < 1,95$ eV ale compozitului nanolamelar *GaSe-CdSe* poate explicată prin faptul, că în această regiune spectrală predomină tranziții electronice în banda de absorbție fundamentală a compusului *CdSe* din compozit.

În Figura 3.7 sînt prezentate spectrele de absorbție a cristalului de *GaSe* cu grosime micrometrică în regiunea aripii spre energii mici a benzilor excitonice, a eșantionului cu grosimea 28 μm obținut prin exfolierea plăcii de *GaSe* cu grosimea 0,35 mm, tratată termic la temperatura 830 K timp de 10 min. Spectrele de absorbție au fost calculate din măsurători a transmitanței T și reflexiei R , cu formula 2.4 și 2.7 respectiv. Marginea benzii de absorbție la temperatura 293 K se găsește în regiunea energiilor 1,965 eV.

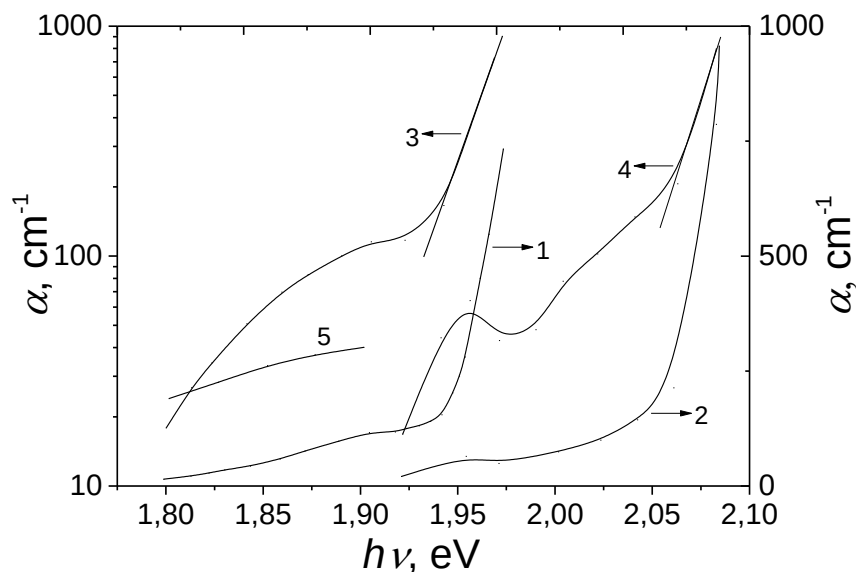


Fig. 3.7. Spectrele de absorbție $\alpha(h\nu)$ a plăcilor de $GaSe$ cu grosimea $d=28\mu m$ tratate termic la temperatura 830 K, timp de 10 min. ($T=293$ K - curbele 1, 3; $T=78$ K - curbele 2,4); Dependența spectrală a coeficientului de absorbție pentru compusul $CdSe$ cu $E_g=1,74$ eV, $T=293$ K (curba 5).

La temperatura 78 K marginea benzii de absorbție este deplasată spre energii mici până la 2,075 eV (curbele 1 și 2 respectiv la 293 K și 78 K). Segmentele caracteristicilor $\alpha(h\nu)$ din regiunea $h\nu > 1,95$ eV la $T=293$ K și $h\nu > 2,06$ eV la $T=78$ K cu creșterea rapidă a coeficientului de absorbție cu formarea aripei Urbach a excitonilor direcți, cât și a tranzițiilor optice indirecte $\Gamma \rightarrow M$. Lățimea benzii optice indirecte între maximul benzii de valență în punctul Γ și minimul absolut al benzii de conducție în punctul M la temperatura 80 K este de 2,093 eV [11].

După cum se vede din Figura 3.7 putem considera că în intervalul de energii 1,80÷2,05 eV, concurează două mecanisme de absorbție și anume: tranziții optice indirecte cu participarea fononilor optici și absorbția cu formarea benzii excitonilor direcți. După cum este ușor de văzut din figură (curbele 1 și 2), la energii din intervalul (1,90÷1,94) eV la $T=293$ K și (1,94÷1,97) eV la $T=78$ K în spectrul $\alpha(h\nu)$ este prezentă o particularitate sub formă de prag (la 293 K) și un prag slab conturat la (78 K) cu maxim la (1,95÷1,96) eV. Pentru a stabili natura spectrului de absorbție în plăcile de $GaSe$ tratate în vapori de Cd la temperatura 830 K timp de 10 min, în Figura 3.7 sînt prezentate caracteristicile spectrale ale coeficientului de absorbție ale acestui eșantion în coordonate semilogaritmice (curbele 3, 4, la temperatura 293 K și 78 K). Curbele (1, 2) din acest grafic reprezintă dependențele spectrale a coeficientului de absorbție în coordonate liniare. După cum este ușor de observat din Figura 3.7 (curbele 3 și 4) la coeficienți de absorbție $\alpha \geq 1000$ cm⁻¹, la temperatura 293 K și 78 K bine se prezintă cu segmente de dreaptă, fapt care

indică despre dependența exponențială a coeficientului de absorbție în funcție de energie. Dependența exponențială a coeficientului de absorbție de energie în regiunea marginii benzii de absorbție se obține în cazul mecanismului de interacțiune a excitonilor cu vibrațiile rețelei cristaline și se descrie cu formula Urbach [164].

Panta segmentului liniar este de $55 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ și $78 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ respectiv la temperatura 293 K și 78 K. Abaterea caracteristicii $\lg \alpha = f(h\nu)$ de la dependența liniară la energii mai mici este determinată de faptul că în acest interval de energii în cristalele *GaSe* (după cum rezultă din structura benzilor electronice, Figura 1.2) se realizează tranziții optice indirecte $\Gamma \leftrightarrow M$. Astfel putem considera că la energii limitate între 1,95 eV ($T=293 \text{ K}$) și 2,06 eV ($T=78 \text{ K}$) și maximum benzii excitonilor direcți în cristalele *GaSe* supuse tratamentului la temperatura 830 K timp de 10 min, are loc mecanismul de absorbție cu formarea ramurii Urbach a excitonilor direcți în starea $n=1$.

Caracteristic pentru curbele (3, 4) din Figura 3.7 este prezența platoului la energia (1,90÷1,93 eV) la $T=293 \text{ K}$ și respectiv a picului de absorbție cu maxim la energia 1,95 eV ($T=78 \text{ K}$). Este bine cunoscut că picurile în spectrele de absorbție în regiunea apropiată de marginea benzii fundamentale sunt de natură excitonică. Întrucât în rezultatul intercalării se obține un compozit alcătuit din microcristale de *GaSe* și *CdSe*, particularitățile spectrelor de absorbție pot fi benzi electronice ale acestor două materiale.

Seriile excitonice în cristale hexagonale de *CdSe* la $T=78 \text{ K}$ sunt localizate în regiunea energiilor (1,78÷1,80) eV [168], pe când după cum se vede din Figura 3.7 maximum picului de absorbție se găsește la energia 1,95 eV. Energiile fononilor optici în cristalele *CdSe* sunt de ordinul 25÷30 meV și nicidecum picul de absorbție cu maxim la energia 1,95 eV (curba 4) nu reprezintă banda excitonică în cristalele de *CdSe* cu absorbția fononilor cu energia 25÷30 meV.

Tranzițiile optice indirecte în cristalele *GaSe* sunt permise în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$, dar după cum este demonstrat în lucrarea [11] în spectrele de emisie fotoluminescentă a cristalelor *GaSe* dopat cu mici cantități de *Cd* este pusă în evidență banda de emisie a excitonilor indirecti cu participarea fononului A' cu energia 15 meV. Așadar, în cristalele *GaSe* cu mici concentrații ($C \geq 0,1 \text{ \% at}$) a dopantului, regulile de selecție se slăbesc și sunt permise procesele de absorbție și emisie cu participarea excitonilor indirecti liberi și legați care interacționează cu fononii la energii de 48 meV și 13 meV [169]. Astfel putem admite că picul de absorbție localizat la 1,950 eV ($T = 78 \text{ K}$), reprezintă nu altceva decât linia excitonică indirectă în cristalele *GaSe*. Coeficientul de absorbție pentru compusul *CdSe* cu $E_g=1,74 \text{ eV}$ la $T=293 \text{ K}$ (Figura 3.7, curba 5) a fost calculat pentru tranziții optice directe din expresia $\alpha = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2}$. Aici $\alpha_0=100 \text{ cm}^{-1}$

corespunde valorii medii a coeficientului de absorbție în regiunea spectrală în care α slab depinde de energie. După cum se vede din compararea curbelor (3 și 5) spectrul de absorbție a compozitului studiat, la energii $h\nu < 1,92$ eV, este determinat de mai multe mecanisme de absorbție, printre care pot fi: absorbția fundamentală în cristalele de CdSe, absorbția impuritară în GaSe și alte mecanisme.

3.2.3. GaSe intercalat cu Zn

Microcristalele de pe suprafața exterioară a compozitului ZnSe-GaSe servesc ca centre de difuzie a luminii, fapt care nu permite efectuarea măsurărilor directe a reflexiei liniare și a transmitanței optice a plăcilor de compozit. Dependența spectrală a absorbției plăcilor de compozit ZnSe-GaSe a fost stabilită din măsurători ai reflexiei difuze utilizând funcția Kubelka – Munk $F(R_\infty)$ [170]:

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (3.13)$$

unde α este coeficientul de absorbție, S – factorul de difuzie a luminii (depinde de lungimea de undă și de dimensiunile granulelor la care difuzează lumina), R_∞ - coeficientul de reflexie difuză. Tipul tranzițiilor optice, cât și lățimea benzii interzise a semiconductorului pot fi determinate din analiza următoarei funcții [171]:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu) = (h\nu - E_g)^n, \quad (3.14)$$

unde $n = 2$ pentru tranziții optice indirecte și $\frac{1}{2}$ în cazul tranzițiilor optice directe permise.

În Figura 3.8 este prezentată dependența $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$ de energia $h\nu$ pentru compozitul obținut prin tratament la temperatura 833 K, timp de 24 ore, a plăcilor de GaSe în vapori de Zn.

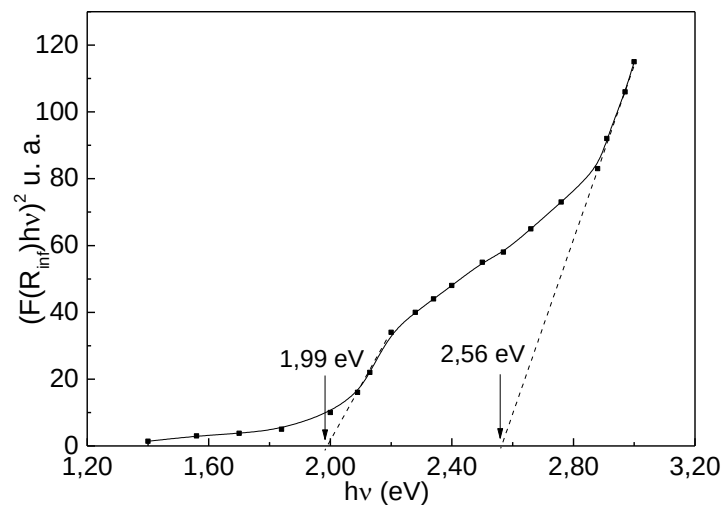


Fig. 3.8. Dependența $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$ de energia $h\nu$ pentru compozitul obținut prin tratament la temperatura 833 K, timp de 24 ore, a plăcilor de GaSe în vapori de Zn.

În această ilustrare clar se evidențiază două segmente de dreaptă, unul în regiunea $1,9 \div 2,2$ eV și altul în regiunea $2,5 \div 3,0$ eV. Extrapolarea acestor segmente de dreaptă pînă la $(F(R_\infty) \cdot h\nu) = 0$ ne permite, din (3.14), să determinăm lățimea benzii interzise egală cu 1,99 eV, care corespunde cristalelor de *GaSe* și 2,56 eV, mărime care bine corelează cu lățimea benzii interzise a compusului *ZnSe* în straturi subțiri [140, 172].

3.2.4. Transformări energetice a marginii benzii de absorbție a cristalelor *GaSe* intercalate cu *Cd* din soluție *CdCl₂ - H₂O*

După cum rezultă din 3.2 în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentale la temperaturi joase $T \leq 80$ K sînt prezente benzile de absorbție ale excitonilor direcți în starea $n=1$ panta abruptă, iar aripa spre energii mici a benzilor excitonice, este determinată de interacțiunea excitonilor cu fononii și bine se descriu cu formula lui Urbach [164].

În Figura 3.9 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 current electric de 3 mA au fost de 30 min (1, 1*), 90 min (2, 2*) și 180 min (3, 3*).

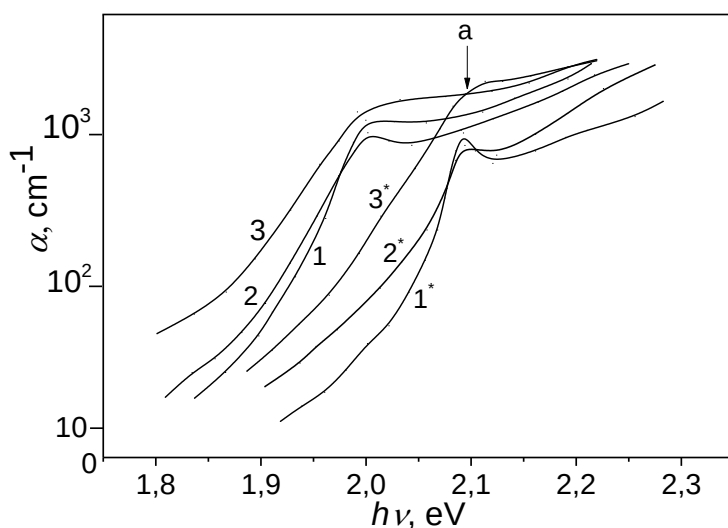


Fig. 3.9. Spectrele de absorbție la $T=293$ K (curbele 1-3) și $T=78$ K (curbele 1* - 3*) ale plăcilor monocristaline de *GaSe*, intercalate cu ioni de Cd^{2+} din soluție de *CdCl₂ + H₂O + etanol* timp de la 30 min pînă la 180 min, (intensitatea curentului în circuit ~ 3 mA).

Din comparația spectrelor de absorbție prezente în Figura 3.9 și Figura 3.2, observăm că ionii Cd^{2+} intercalați în fisura Van-der-Waals, influențează atât asupra intensității și a energiei excitonilor în starea $n=1$, cît 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 central 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 (exciton) $r_{n=1}$ în aproximația excitonului Vanier-Mott se dă prin egalitatea [173]:

$$E_{n=1} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot r_{n=1}} \quad (3.15)$$

Permitivitatea dielectrică a cristalelor de $GaSe$ este $\epsilon=10,6$ [173] și energia de legătură a perechii electron-gol (ridbergul excitonic) sînt respective 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. Prin această deplasare a componentelor excitonului se explică puternica atenuare a maximului benzii excitonice $n=1$ din Figura 3.9.

Implementarea ionilor de Cd^{2+} în spațiul Van-der-Waals al compusului $GaSe$ duce la micșorarea permitivității dielectrice ϵ , iar prin aceasta, după cum se vede din formula (3.15), deplasează maximul benzii excitonilor $n=1$ în regiunea violetă a spectrului. O deplasare spre energii mari a benzii de absorbție a excitonilor $n=1$ în cristalele $GaSe$ a fost stabilită și în cazul intercalării acestor monocristale cu nanoparticule de $CdTe$ [95] și Ba [174].

3.2.5. Absorbția luminii în regiunea ($h\nu < E_g$) $GaSe$

Atomii impuritari și defectele structurale proprii formează în banda interzisă a compusului un spectru larg de nivele energetice. Prin intermediul acestor nivele au loc tranziții electronice, care determină proprietățile optice proprii și de cele induse prin dopare.

În Figura 3.10 este prezentat un fragment al spectrului de transmisie al plăcii $GaSe$ cu grosimea 2,5 μm în intervalul numerelor de undă de la 100 cm^{-1} pînă la 600 cm^{-1} . Banda de absorbție intensă cu maxim la numărul de unda 214 cm^{-1} corespunde vibrațiilor transversal optice monofonice ale rețelei hexagonale a semiconductorului $\epsilon - GaSe$.

Prima armonică a vibrațiilor fundamentale $2\tilde{\nu}_{LO}$ și $2\tilde{\nu}_{TO}$ se manifestă prin benzi de absorbție de intensitate mică la 510 cm^{-1} și respectiv 428 cm^{-1} . Benzi de absorbție vibraționale ale rețelei cristaline hexagonale ale semiconductorului $\epsilon - GaSe$ de intensitate mai mică, odată cu banda vibrațiilor monofonice din regiunea 250÷170 cm^{-1} sînt prezente în regiunea numerelor de undă 100÷200 cm^{-1} (Figura 3.10).

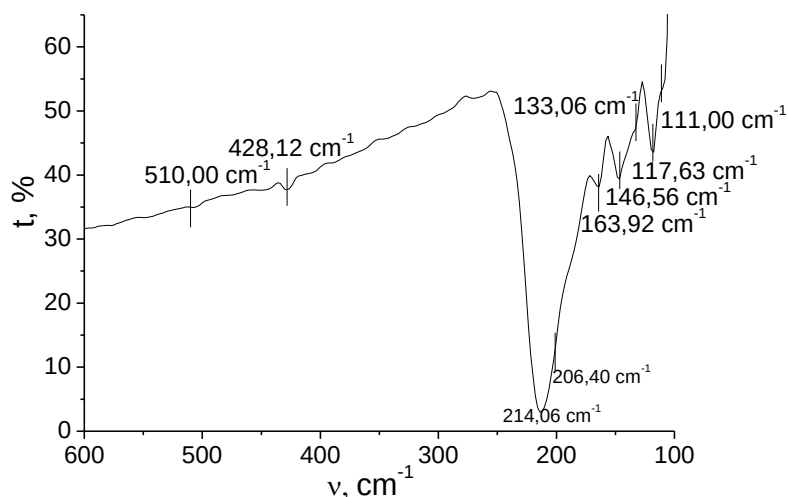


Fig. 3.10. Transparența $t(\tilde{\nu})$ a lamei $GaSe$ cu grosimea $2,5 \mu m$.

În această regiune spectrală sînt active modurile de vibrație ale rețelei cristaline $\varepsilon - GaSe$ cu numerele de undă $\tilde{\nu} = 117 \text{ cm}^{-1}$, care se identifică transversal straturilor de atomi din împachetările stratificate. În spectrul Raman și IR absorbțional este activă vibrația cu număr de undă $134 \div 137 \text{ cm}^{-1}$, identificată ca vibrație A'_1 .

Benzile de vibrație cu numere de undă $163,92 \text{ cm}^{-1}$ și $146,56 \text{ cm}^{-1}$ probabil sînt de natură diferită și dacă primul mod de vibrație corespunde vibrațiilor împachetării $Se-Ga-Ga-Se$ centrale din celula elementară a compusului $\varepsilon - GaSe$ față de împachetările de margine [146], atunci al doilea mod, reprezintă moduri de vibrație ale atomilor impuritari în rețeaua hexagonală a compusului $\varepsilon - GaSe$.

Totodată, și în regiunea absorbției monofononice se evidențiază un șir de particularități de intensitate mică. După cum s-a menționat în Capitolul 2, particularitățile spectrelor de absorbție și reflexie pot fi clar evidențiate în spectrele derivatei secunde. Este cunoscut [175] ca minimile funcției $\frac{d^2 t}{d\tilde{\nu}^2} = f(\tilde{\nu})$ corespund numerelor de undă a modulului de vibrație a legăturii chimice sau a rețelei cristaline.

După cum se vede din Figura 3.10, banda de absorbție cu minim la $\tilde{\nu} = 214,06 \text{ cm}^{-1}$ are o structură complexă. Particularitățile structurii acestei benzi bine se evidențiază în spectrul derivatei a doua ($d^2 t / d\tilde{\nu}^2$) prezentat în Figura 3.11.

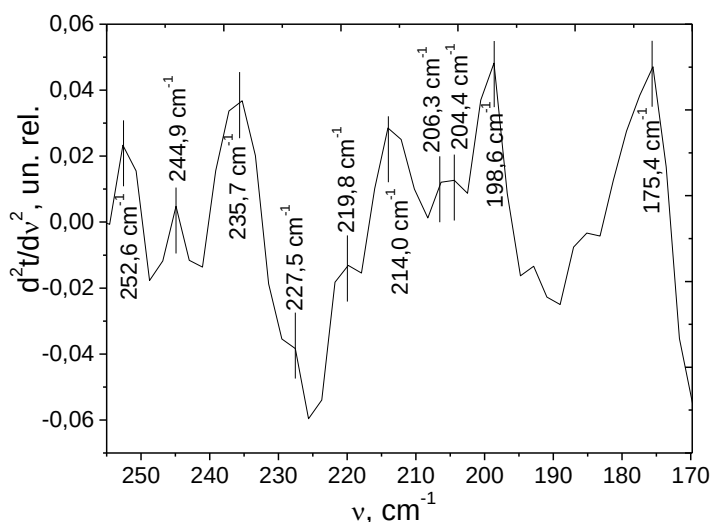


Fig. 3.11. Derivata a doua a transmisiei optice după numărul de undă în regiunea vibrațiilor monofonice a lamei monocristaline ε -GaSe cu grosimea 2,5 μm .

Structura stratificată a cristalelor GaSe conduce și la o anizotropie bine pronunțată a refractanței (Figura 3.1) și a absorbției excitonice (Figura 3.2), dar și în structura spectrului vibrațional. Maximele în spectrul $(d^2t/d\tilde{\nu}^2) = f(\tilde{\nu})$ corespund numerelor de undă a fononilor elementari. În acest spectru clar se evidențiază fononii longitudinali și transversali optici în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$ $\tilde{\nu}_{\perp}(LO) = 252,63\text{cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_{\perp}(TO) = 214,60\text{cm}^{-1}$ cât și câteva benzi $\tilde{\nu}_1 = 244,92\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 235,7\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 219,84\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 206,35\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_5 = 198,63\text{cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_6 = 175,49\text{cm}^{-1}$.

În [176] s-a demonstrat că în spectrul de absorbție al cristalelor stratificate, în particular GaSe, odată cu benzile de vibrație în polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$ sunt prezente subbenzile de vibrație în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{C}$. Mai mult ca atât în lucrarea [177] benzile de absorbție din această regiune a spectrului se identifică ca fononi în modificăția γ -GaSe (de pildă $\tilde{\nu}_2 = 235,7\text{cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_1 = 245,0\text{cm}^{-1}$). În această regiune spectrală, cu un minim de intensitate mică se evidențiază banda difononică $2\tilde{\nu}_{(TO)} = 428,12\text{cm}^{-1}$ și benzi de absorbție monofonice impuritate cu energie $\tilde{\nu} < 200\text{cm}^{-1}$. În această regiune sunt active vibrațiile simetrice de tip A'_1 în ε -GaSe cu $\tilde{\nu} = 133\text{cm}^{-1}$ vibraționale simetrice de tip A'_1 (A_g) cu $\tilde{\nu} = 111\text{cm}^{-1}$ și (B_g) cu $\tilde{\nu} = 147\text{cm}^{-1}$ în oxidul β -Ga₂O₃. Menționăm că oxidul β -Ga₂O₃ se formează pe suprafața lamelor de GaSe păstrate în atmosferă. Vibrațiile rețelei cristaline ale acestui oxid pot fi atribuite și benzile cu $\nu = 198,6\text{cm}^{-1}$ în spectrele Raman a policristalelor de β -Ga₂O₃ obținute prin tratament termic în atmosfera normală a plăcilor de GaSe [178].

Raportul intensității benzilor de absorbție fononice $I_{\tilde{\nu}(TO)}/I_{2\tilde{\nu}(TO)} \approx 36$. Întrucât celula elementară a politipului ε -GaSe nu are centrul de inversie, regula interzicerii alternative permite prezența vibrațiilor rețelei cristaline în absorbție IR și difuzie combinată (Raman). Din acest considerent, pragul $\tilde{\nu} \approx 131,1 \text{ cm}^{-1}$ poate fi identificat cu vibrațiile simetrice în interiorul împachetării stratificate față de planul vertical, active în spectrele Raman [177].

3.3. Compozitul GaSe–Ga₂O₃. Absorbția și reflexia în regiunea IR de la structuri nanolamelare oxid propriu semiconductor GaSe

La păstrarea de lungă durată în atmosferă normală și prin tratament termic în atmosferă suprafața lamelor din semiconductori stratificați se acoperă cu un strat de oxid propriu [179-181]. Prin tratament termic la temperatura înaltă ($\sim 1170 \text{ K}$) în lamele de GaSe au loc transformări de fază cu oxidări în serie pînă la oxidul β -Ga₂O₃ [178]. Oxidul β -Ga₂O₃ este un material cu banda interzisă largă fotosensibil în regiunea UV-A.

Oxizii In₂O₃ și Ga₂O₃ respectiv, de pe suprafața monoseleniurii de galiu și de indiu sunt transparente optic într-un interval larg de lungimi de undă de la frontieră UV - violet pînă în IR apropiat și buni conductori de curent electric ($1,5 \div 2,5 \text{ } \mu\text{m}$) [182- 183]. Spectrul de transmitanță s-a măsurat la un strat de Ga₂O₃ obținut prin tratament termic la temperatura $\sim 1180 \text{ K}$, timp de 6 ore în atmosfera normală, a stratului cu grosimea de $\sim 200 \text{ nm}$ de GaSe. Stratul de GaSe pe suport din Al₂O₃ a fost obținut prin evaporare termică în vid ($5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$) a cristalelor fragmentate de GaSe. Grosimea stratului de GaSe a fost aproximată cu ajutorul microscopului interferențial de tipul MII-4.

În Figura 3.12 este prezentat spectrul de transmisie al stratului de Ga₂O₃ în regiunea 200÷500 nm. Marginea benzii de absorbție corespunde energiei 4,86 eV mărime care este în bună corelație cu lățimea benzii interzise directe determinate din spectrele de absorbție a straturilor subțiri de β -Ga₂O₃ în lucrarea [184]. După cum se vede din Figura 3.12 (curba 1), sînt două intervale spectrale de creștere rapidă a transmitanței – în regiunea marginii benzii de transmisie în care pentru intervalul lungimilor de undă de la 255 nm pînă la 300 nm coeficientul de transmisie crește pînă la 32% și al doilea interval spectral de creștere care începe de la $\sim 420 \text{ nm}$. În regiunea $\lambda \geq 500 \text{ nm}$ coeficientul de transmisie a stratului Ga₂O₃ este de 76%. Procesul de oxidare a suprafeței lamelor de GaSe are loc cu modificări structurale și, totodată, în diagrama nivelelor energetice din banda interzisă a semiconductorului bază.

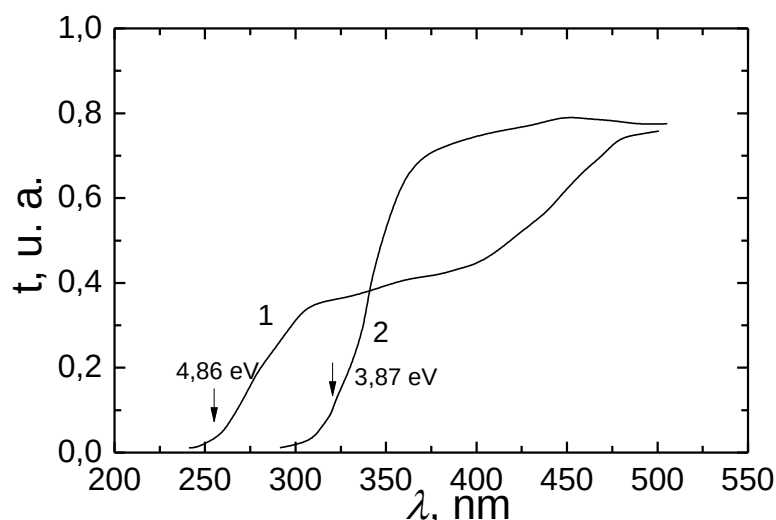


Fig. 3.12. Spectrele de transmisie a stratului subțire ($d \leq 200$ nm) de Ga_2O_3 obținut prin oxidare termică a stratului subțire de $GaSe$ și a stratului de In_2O_3 ($d \sim 300$ μm), obținut prin evaporare reactivă în atmosfera $Ar-O_2$.

În rezultatul oxidării de lungă durată la presiune și temperatură normală pe suprafața plăcii de $GaSe$ se formează un șir de oxizi (GaO , Ga_2O_3 , Ga_2O_2 , SeO , SeO_3 , SeO_4 , Se_2O_5 , $Ga_2(Se_2O_5)_3$) în diferite proporții [185-0].

În Figura 3.13 este prezentat spectrul de reflexie tipic, de la suprafața unei lame plan paralele de $GaSe$ pînă la oxidare (curba 1) și după oxidare timp de 90 min la temperatura 753 K (curba 2).

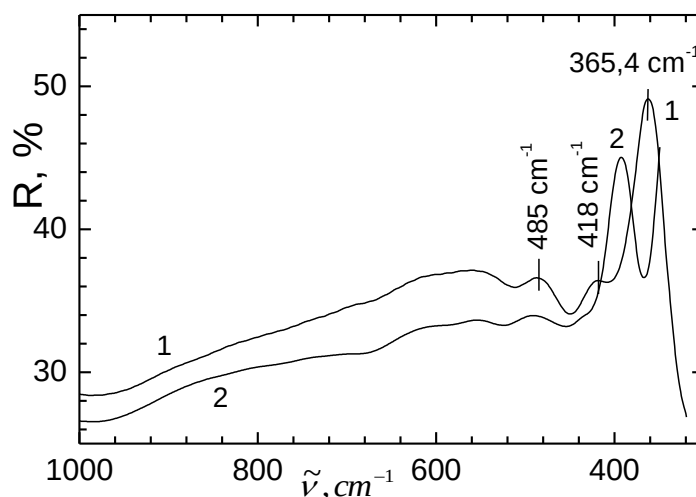


Fig. 3.13. Spectrele de reflexie de la suprafața plăcii $GaSe$ pînă la oxidare termică (curba 1) și după oxidare la temperatura 753 K timp de 90 min (curba 2).

În intervalul numerelor de undă $300-1000$ cm^{-1} spectrul $R(\tilde{\nu})$ de la suprafața proaspăt despicată conține trei benzi de reflexie una intensă cu maxim la 365 cm^{-1} care se interpretează prin combinarea vibrației nedegenerate A'_1 a două împachetări elementare $\epsilon-GaSe$ ($\tilde{\nu} = 134$ cm^{-1}) cu vibrația din interiorul unei împachetări $\gamma-GaSe$ ($\tilde{\nu} = 230,8$ cm^{-1}) și altele cu intensitate mult

mai mică la 418 cm^{-1} și 485 cm^{-1} , care de asemenea, sînt primele armonici ale vibrațiilor E'' ($\tilde{\nu} = 208\text{ cm}^{-1}$) și respectiv A_2'' (LO) cu $\tilde{\nu} = 247\text{ cm}^{-1}$.

În rezultatul tratamentului termic în atmosferă normală banda 365 cm^{-1} se atenuează, dar se formează o nouă bandă intensă cu maxim la 390 cm^{-1} (Figura 3.12, curba 2). Tratamentul termic la 753 K , timp de 30 min , conduce la atenuarea benzii 365 cm^{-1} , care reprezintă în combinație cu ($\tilde{\nu} = 230,8\text{ cm}^{-1}$) [194] vibrații nedegenerate A_1' ($\tilde{\nu} = 134\text{ cm}^{-1}$ [125] active în spectrele de absorbție IR și în spectrele Raman, și formarea benzii cu 390 cm^{-1} . Banda $\tilde{\nu} = 390\text{ cm}^{-1}$ reprezintă prima armonică a modului de vibrație A_g (199 cm^{-1}) al rețelei cristalelor hexagonale $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [187].

În Figura 3.14 sînt prezentate fragmente ale spectrelor de reflexie de la suprafața $(0\ 0\ 0\ 1)$ a monocristalelor GaSe pînă la oxidare (curba 1) și după oxidare timp de 90 min la temperatura 753 K în atmosfera normală. 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 [188].

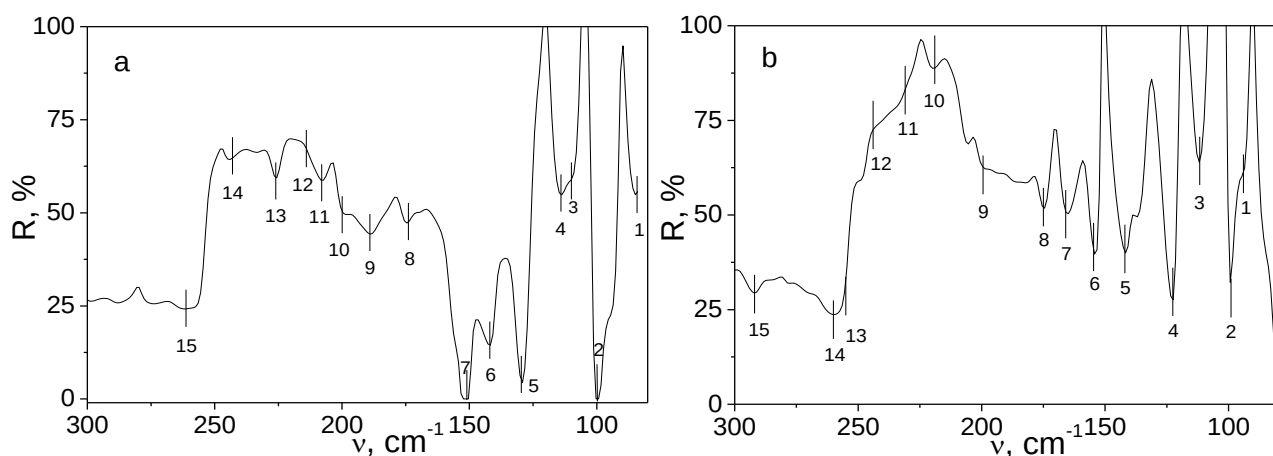


Fig. 3.14. Spectrul de reflexie FTIR de la suprafața proaspăt despicată (a) și după oxidare prin tratament la temperatura 753 K , timp de 90 min (b) a plăcilor de GaSe .

Benzi de reflexie cu contur analogic sunt caracteristice și pentru cristalele cu rețea cubică cum ar fi GaAs [189], InAs [190]. Din structura benzii de reflexie a cristalelor GaSe au fost determinate energiile fononilor fundamentali longitudinal optici $\tilde{\nu}_{\perp}(\text{LO}) = 256,5\text{ cm}^{-1}$ și transversal optici $\tilde{\nu}_{\perp}(\text{TO}) = 214,1\text{ cm}^{-1}$, mărimi care sunt în bună corelație cu determinările respective din [177].

Particularitățile de bază ale spectrelor $R(\tilde{\nu})$ de la suprafața $(0\ 0\ 0\ 1)$ a plăcilor de GaSe proaspăt despicate (Figura 3.14 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 3.14 b). Numerele de undă ale minimelor coeficientului de reflexie sînt incluse în Tabelul 3.2 și Tabelul 3.3.

Tabelul 3.2. Numerele de undă ale minimelor coeficientului de reflexie

Nr. d/o	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Interpretare		Referința
1	83	$\varepsilon\text{-GaSe}$	multi-fonon	
2	100	GaSe		
3	110	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	simetrie A_g	
4	114	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	B_g	
5	130			
6	142	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	A_g	[178]
7	151	Ga_2Se_3		
8	174	GaSe	$E^{(2)}$ vibrația stratului în celula primitivă	[191]
9	189			
10	200	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	simetrie B_g	[192]
11	208	GaSe	E''	
12	214	GaSe	$E'(\text{TO})$	[193]
13	226	$\varepsilon\text{-GaSe}$	$2A'_1 (132)$	
14	243		$A''_2 (\text{LO})$	[193]
15	261,3	GaSe	$\tilde{\nu} (\text{LO})$	

Vibrațiile cu simetria $E^{(2)}$ reprezintă deplasarea în fază a straturilor primitive impare, față de stratul par din celula elementară a monocristalelor $\varepsilon\text{-GaSe}$. Caracteristic pentru straturile de oxid Ga_2O_3 pe suprafața (0 0 0 1) a monocristalelor GaSe și pe suprafața din cuarț (la aceleași cantități de obținere) sunt benzile de reflexie intense din regiunea vibrațiilor monofonice a rețelei cristaline cu numerele de undă 110 cm^{-1} , 116 cm^{-1} și 147 cm^{-1} .

În Tabelul 3.3 sînt prezentate și interpretările particularităților spectrelor de reflexie de la suprafața (0 0 0 1) a plăcilor de GaSe netratate termic și de la plăcile supuse tratamentului termic în atmosfera normală la temperatura 740 K, timp de 90 min.

Tabelul 3.3. Numerele de undă ale minimelor coeficientului de reflexive și particularitățile spectrelor de reflexie

Nr. d/o	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Interpretare		Referința
1	2	3		4
1	94	GaSe	multifononic	[194]
2	100	GaSe		
3	111	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		
4	122	Ga_2Se_3		
5	142	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		[178]
6	155	Ga_2Se_3		[178]
7	166	Ga_2O_3		

1	2	3		4
8	175	$GaSe$	$E^{(2)}$ vibrația stratului în celula primitivă	[191]
9	198	Ga_2O_3	simetrie B_g	[192]
10	219			
11	231	Ga_2O_3		
12	244	Ga_2Se_3		
13	255			
14	260	$GaSe$	$\tilde{\nu}$ (LO)	
15	292	Ga_2Se_3 monoclinic		[178]

Este cunoscut că suprafața (0001) a plăcilor de ϵ - $GaSe$ păstrate în atmosfera normală se nanostructurează formându-se oxizi ai seleniului și galiului: Ga_2O_3 , Ga_2O , SeO_2 , Se_2O_5 [185]. Placa de $GaSe$ studiată a fost despicată dintr-un bloc monocristalin păstrat în atmosferă normală ~ 10 luni. Astfel, este de așteptat că pe suprafața exterioară a blocului să fie clusteri din oxizii enumerați. Faptul că în spectrul IR de reflexie sunt prezente benzile de absorbție ale oxidului β - Ga_2O_3 indică despre intercalarea în condiții de presiune și temperatură normală a atomilor moleculelor de oxigen în fisura Van- der- Waals în formarea oxidului Ga_2O_3 .

Spectrul de reflexie a plăcilor de $GaSe$ tratate termic la temperatura 740 K în atmosfera normală este compus din bezile de vibrație fundamentale ale rețelei cristaline $\tilde{\nu}(LO)$ și $\nu(TO)$ cu numerele de undă 252 cm^{-1} simetria $E'(LO)$, 215 cm^{-1} simetria $E'(TO)$ și banda $\tilde{\nu}=131\text{ cm}^{-1}$ identificată în [194] ca vibrație cu simetria de tipul A'_1 . Totodată, în spectru sînt prezente benzile de vibrație ale oxidului β - Ga_2O_3 și banda de vibrație monofonică cu $\nu=246\text{ cm}^{-1}$ identificată în lucrarea [194] ca mod de vibrație a rețelei monoclinice Ga_2Se_3 . Prezența acestei benzi de vibrație este o confirmare experimentală că în lanțul transformărilor de fază de la $GaSe$ -hexagonal la oxidul β - Ga_2O_3 este și faza monoclinică de Ga_2Se_3 .

În Figura 3.15 este prezentat un fragment al spectrului de reflexie $FT-NIR$ de la stratul de oxid propriu crescut pe suprafața (0 0 0 1) a filmului de $GaSe$.

Spectrul de reflexie al structurii oxid propriu cu indice de refracție n_1 pe suprafața (0 0 0 1) a plăcii de $GaSe$ cu indice de refracție $n_2 > n_1$, conține informație privitor la mecanismele de absorbție în stratul de oxid, întrucît coeficientul de reflexie de la frontiera aer-oxid R_{ox} este mult mai mic decît coeficientul de reflexie de la frontiera oxid- $GaSe$. În spectrul $R(\tilde{\nu})$ de la stratul oxid- $GaSe$ în regiunea $1000\div 6000\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente un șir de benzi de diferită natură.

Lățimea benzii interzise a oxidului Ga_2O_3 este de 4,86 eV și este transparent la lungimi de undă $\lambda > 260\text{ nm}$. Benzile cu minime ale reflexiei corespund majorării absorbanței.

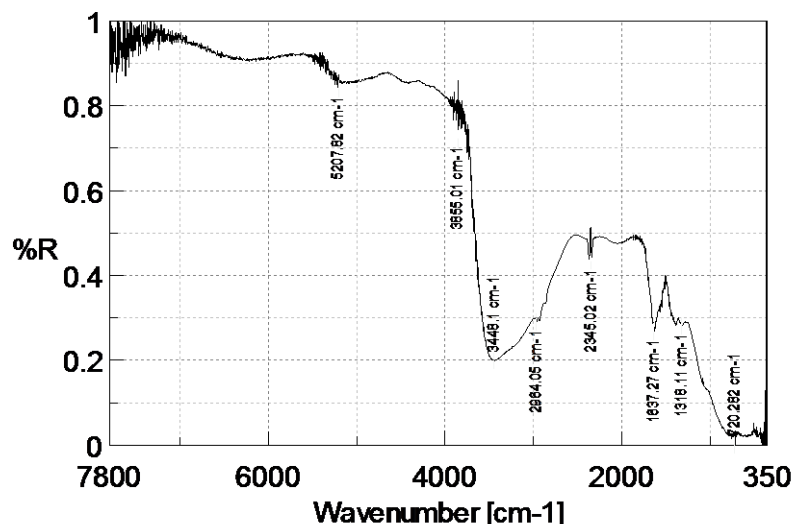


Fig. 3.15. Spectrul de reflexie *FTIR* ridicat la $T = 293\text{K}$ de la stratul de oxid propriu crescut pe suprafața (0001) a filmului de *GaSe*.

În Tabelul 3.4 sînt incluse numerele de undă corespunzătoare absorbăanței maxime.

Tabelul 3.4. Caracteristicile spectrelor vibraționale ale micro- și nanoparticulelor de *GaSe* acoperite cu oxid propriu

Nr.d/o	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	R, %	Interpretare	Indexare
1	5207,8	86,04	$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$ Vaporii H_2O	$\tilde{\nu}_1 = 3651,0 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1595,0 \text{ cm}^{-1}$
2	3855,01	73,70	$\tilde{\nu}_3$, $\tilde{\nu}_1$ H_2O	$\tilde{\nu}_1 = 3755,6 \text{ cm}^{-1}$
3	2964,05	30,03	Banda de rotație - vibrație PQR mol. CO_2 $\tilde{\nu}_3$ - CO_2	
4	2343,02	43,54		
5	1637,27	27,50	PQR - H_2O , $\tilde{\nu}_2$	
6	1318,11	29,42	$\tilde{\nu}_1$ - CO_2	

3.4. Fotoluminescența nanocompozitelor cu semiconductori lamelari $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$

GaSe și *GaSe* intercalat cu *Cd*

GaSe în stare monocristalină este printre primele materiale din clasa calcogenurilor în care s-a demonstrat efectul emisiei stimulate la excitare cu fascicul de electroni accelerați [195]. Spectrul de emisie fotoluminescentă de la suprafața (0 0 0 1) a lamei monocristaline de *GaSe* la temperatura camerei prezentat în Figura 3.16 este obținut prin suprapunerea a două benzi: „a” și „b” cu maxim de intensitate la energia 2,00 eV și, respectiv, 1,93 eV.

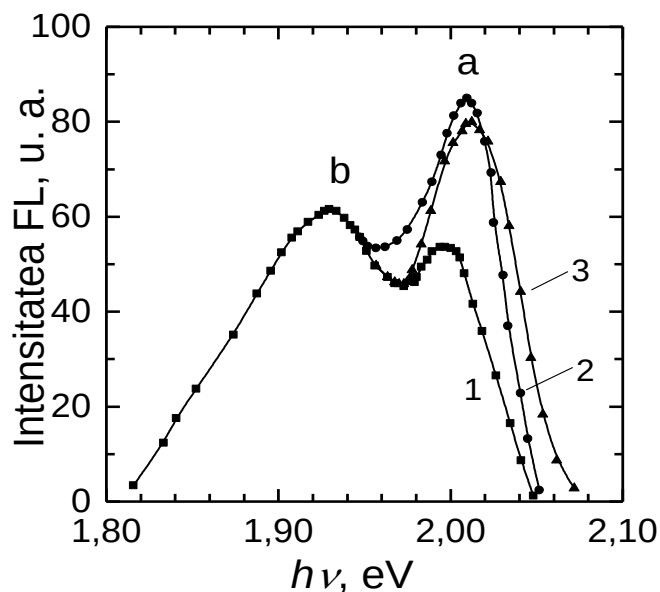


Fig.3.16. Fotoluminescența lamei de *GaSe* la $T = 300$ K: curba experimentală (curba 1), curba experimentală cu corecție la absorbție (curba 2) și curba calculată după spectrul de absorbție și teoria Van Roosbroeck-Shockley (curba 3).

Energia de legătură a perechii electron-gol (Rydbergul excitonic) este de 22 meV, mărime care este mai mică decât energia termică la temperatura camerei (25 meV). Așadar, la temperatura camerei excitonii sunt puternic ionizați. La formarea marginii benzii de absorbție a cristalelor de *GaSe*, la $T = 300$ K, odată cu tranzițiile directe (bandă-bandă) participă și tranzițiile cu formarea excitonilor. Ultimul mecanism este cu atât mai puțin probabil, cu cât temperatura eșantionului este mai mare. Întrucât maximul benzii „a” (Figura 3.16) bine corelează cu maximul coeficientului de absorbție de margine, la $T = 300$ K, odată cu conturul larg al acestei benzi putem considera că mecanismul de bază în formarea acesteia este recombinarea bandă-bandă în centrul zonei Brillouin.

După cum se vede din Figura 3.16 (curba 1) coeficientul de absorbție se mărește în intervalul de energii de la 1,96 eV până la 2,00 eV, de la $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ până la $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Luând în considerație variația coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție, s-a calculat dependența spectrală a luminescenței benzii „a” (Figura 3.16, curba 2), din care se vede că la formarea acestei benzi participă emisia luminescentă în rezultatul anihilării excitonilor direcți.

Intensitatea FL bandă-bandă I_{FL} , este proporțională cu viteza de recombinare radiativă R , care în conformitate cu teoria van Roosbroeck-Shockley se exprimă prin egalitatea [196]:

$$R = 1,785 \cdot 10^{22} \left(\frac{T}{300} \right)^4 \int_{u_0}^{\infty} \frac{n^3 \chi u^3 du}{e^u - 1}, \quad (3.16)$$

unde n – indicele de refracție a mediului luminescent;

χ – coeficientul de extincție;

$$u = \frac{h\nu}{kT};$$

$$\nu - \text{frecvența radiației cu } u_0 = \frac{E_g}{kT}.$$

După cum se vede din (Figura 3.16) maximul benzii de FL „a” este deplasat cu $\sim 2 \div 10$ meV spre energii mari față de maximul benzii experimentale se observă o mică necoincidență a aripilor benzilor de FL calculată după coeficientul de absorbție (Figura 3.16, curba 2) și calculată după teoria van Roosbroeck-Shockley după spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție (Figura 3.16, curba 3). Buna corelație între curbele 2 și 3 (Figura 3.16) indică despre faptul că banda de emisie FL „a”, cu maxim la energia 2,00 eV se obține în rezultatul recombinării purtătorilor de sarcină de neechilibru termalizați din banda de conducție (BC) cu golurile în banda de valență (BV) în centrul zonei Brillouin. Banda de FL cu maxim la energia 1,930 eV este determinată de prezența defectelor structurale și a impurităților necontrolabile în cristalele *GaSe*.

La micșorarea temperaturii eșantionului de la 300 K pînă la 80 K, marginea benzii de FL a lamei de *GaSe* se deplasează spre energii mari avînd loc o restructurare completă a spectrului (Figura 3.17).

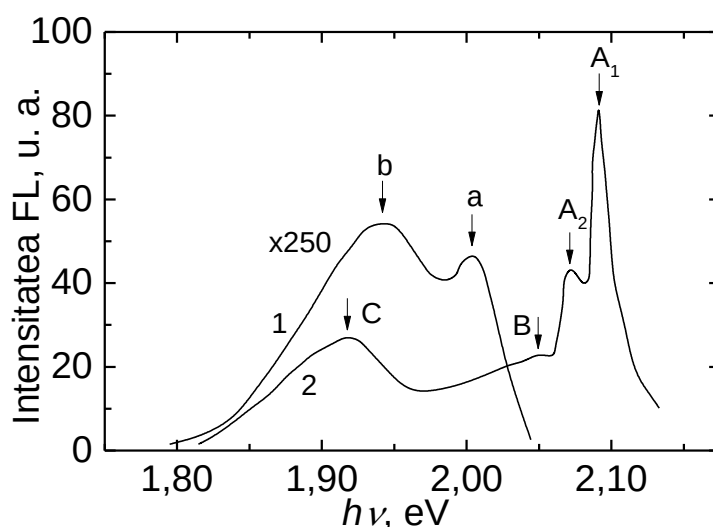


Fig. 3.17. Spectrul de FL al cristalelor de *GaSe* la $T = 300$ K (curba 1) și 80 K (curba 2).

Observăm că în regiunea marginii benzii de absorbție sunt 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 ~ 6 meV spre energii mici față de linia de absorbție a excitonilor liberi în starea $n = 1$, la temperatura 80 K. Această deplasare este mult mai mică decât energia fononilor activi în emisia fotoluminescentă (15 meV) [11] 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.

În procesul de emisie a benzii *B* se emite un fonon cu energia ~ 20 meV. Menționăm că fononului cu energia $\sim 18,8$ meV îi corespunde vibrația împachetărilor *Se-Ga-Ga-Se* una față de alta [197]. Platoul *C* (2,050 eV) în [11] se interpretează ca emisie luminescentă a excitonilor indirecți în punctul *M* al zonei Brillouin, cu emisia fononilor cu energia 13 meV.

Banda *B*, cu maxim la energia 1,920 eV, se evidențiază în spectrele de FL a cristalelor *GaSe* nedopate, la excitare cu intensități mici. Intensitatea relativă a acestei benzi de FL depinde de temperatură după o funcție exponențială de tipul $I_{FL} \sim \exp \frac{\Delta E}{kT}$. Totodată, intensitatea benzii *B* depinde de dopanți și se mărește odată cu concentrația *Cd* și se interpretează ca tranziție electronică radiativă în BV de pe nivelul donorului adânc cu energia 192 meV de la BC.

Prin tratament al plăcilor monocristaline de *GaSe* în vapori de *Cd*, la temperaturi mult mai mici decât temperatura de topire, atât suprafața exterioară, cât și interfața dintre împachetările stratificate (*Se-Ga-Ga-Se*) se acoperă cu formațiuni sub formă de clusteri. În Figura 3.18 sînt prezentate imaginile suprafeței în luminescență (stînga) și lumină reflectată (dreapta). Din aceste imagini putem face concluzii că suprafața plăcilor se acoperă cu două tipuri distincte de formațiuni.

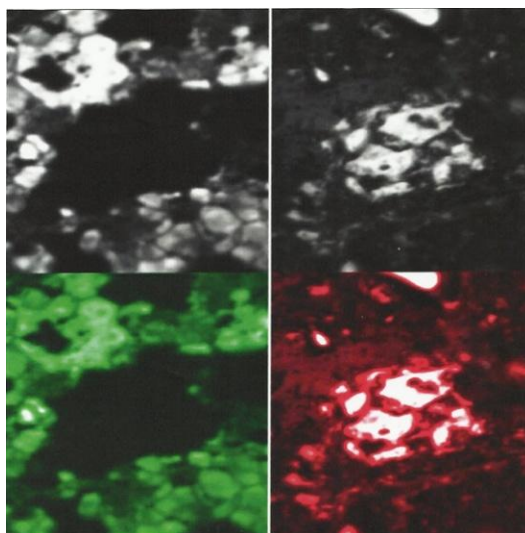


Fig. 3.18. Imaginile suprafeței în luminescență (stînga) și lumină reflectată (dreapta) a plăcilor monocristaline de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*.

În Figura 3.19, a, sînt prezentate spectrele de FL de la suprafața plăcii de *GaSe* supuse tratamentului la temperatura 770 K, timp de 6 ore, în vapori de *Cd*, înregistrate în două puncte distincte a suprafeței (Figura 3.19, b). Fotoluminescența a fost excitată cu radiația laserului *He-Ne* ($\lambda = 632,8$ nm), care se găsește în banda de transparență a semiconductorului *GaSe* nedopat.

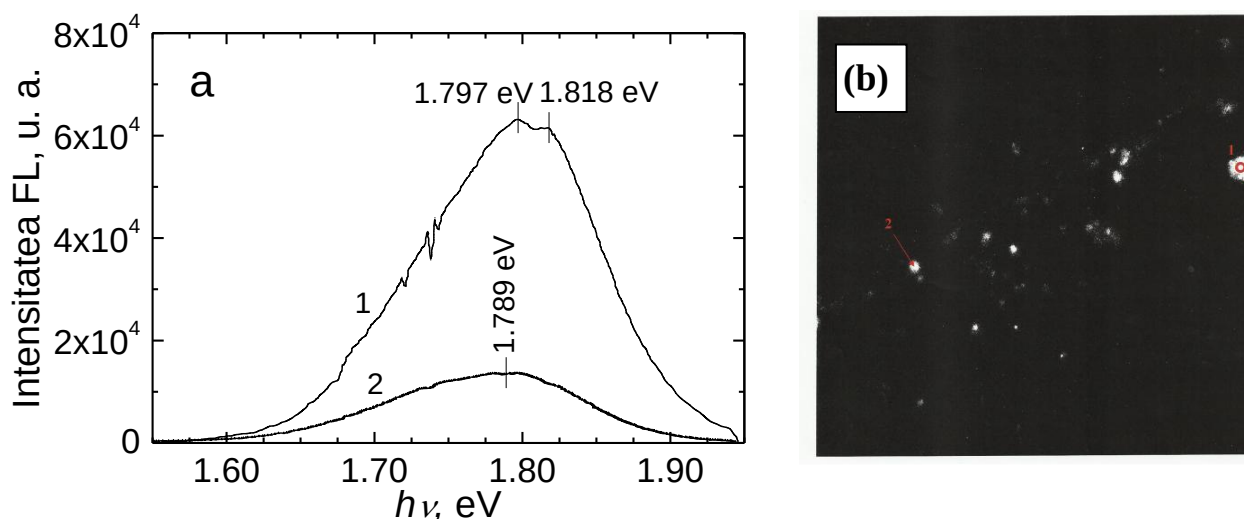


Fig. 3.19. Spectrele de FL de la suprafața plăcii de *GaSe* supuse tratamentului la temperatura 770 K, timp de 6 ore, în vapori de *Cd* (a). Regiunile suprafeței în care a fost înregistrată fotoluminescența ($193,3 \times 193,3 \mu\text{m}$) (b).

Spectrele prezentate în Figura 3.19, a, nu sînt corectate după sensibilitatea spectrală a instalației de măsurare și nu s-a luat în considerație radiația de fond (în același rînd și curentul la întuneric din circuitul receptorului). Menționăm că picurile din spectru (curba 2) sunt zgomote tehnice. Liniile din regiunea 635÷645 nm sunt emise de sursa de excitație. Întrucît energia fotonilor care excită FL (1,816 eV) este mai mică decît lățimea benzii interzise a semiconductorului *GaSe* (2,012 eV), acesta din urmă nu emite radiație.

După cum se poate aproxima din Figura 3.19, a, (curbele 1 și 2), spectrul de FL în punctul 1 al imaginii (Figura 3.19, b) conține două benzi cu maxime la energia 1,79 eV ($\lambda = 690$ nm) și la $\sim 1,60$ eV (785 nm) pe cînd în punctul 2 intensitatea FL este mult mai mică decît în punctul 1. Totodată, maximul benzii de FL de la 1,79 eV este deplasat spre energii mici pînă la 1,73 eV.

Pentru comparație, în Figura 3.20 este prezentat spectrul de FL a semiconductorului *CdSe*.

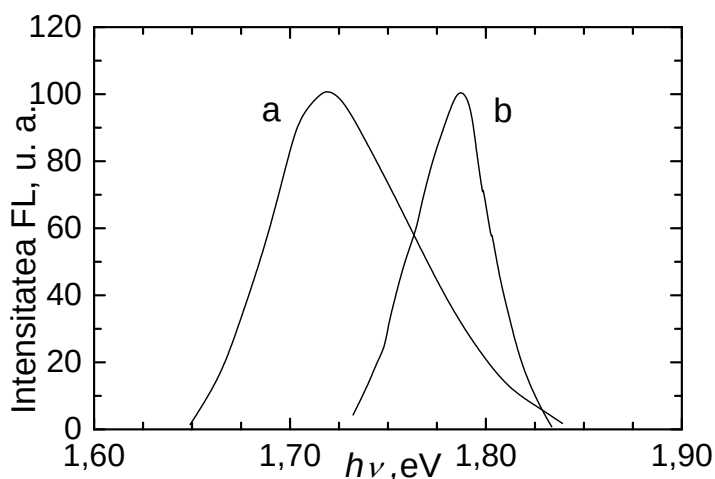


Fig. 3.20. Spectrul de FL a compusului *CdSe* la temperatura 300 K (curba a) și 80 K (curba b).

După cum se vede din Figura 3.20, curba *a*, maximul benzii de FL a compusului *CdSe*, la $T = 300$ K, se găsește la energia 1,72 eV, mărime care bine corelează cu curba 2 din spectrul de la suprafața plăcii de *GaSe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* (Figura 3.20, curba *a*).

Informație privitor la compoziția formațiunilor de pe suprafața plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd* (compozit *GaSe-CdSe*) poate fi obținută din analiza spectrelor de FL la temperatura 300 K și 80 K (Figura 3.21). Fotoluminescența a fost excitată cu radiația laserului N_2 ($\lambda = 337,4$ nm), cu energia 3,67 eV.

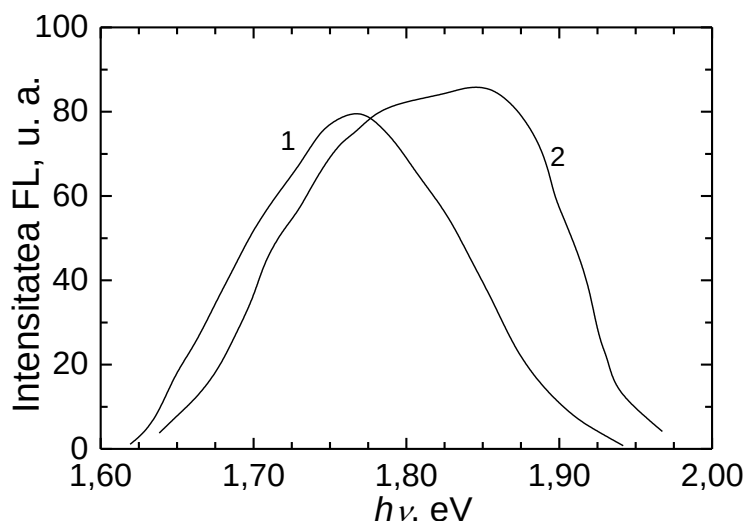


Fig. 3.21. Spectrul de FL, la 300 K (curba 2) și 80 K (curba 1), al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament al plăcilor de *GaSe*, în vapori de *Cd*, la temperatura 833 K, timp de 20 ore.

După cum se vede din comparația Figurilor 3.20 și 3.21, spectrul de FL a compozitului la temperatura camerei conține odată cu spectrul de FL al compusului *CdSe* și altele două benzi (una de intensitate mică, la $\sim 1,65$ eV, și a doua mult mai intensă, cu maxim în regiunea 1,80 eV). Odată cu mărirea intensității benzii de emisie a cristalitelor de *CdSe* din compozit are loc micșorarea intensităților benzilor componente. Natura benzilor 1,65 eV și 1,80 eV, probabil este determinată de restructurarea diagramei nivelelor de recombinare în cristalitele de *GdSe* în rezultatul microstructurării cristalelor de *GaSe* primare, cât și de formarea a noi nivele de recombinare luminescentă.

Spectrul de FL a compozitului *CdSe-GaSe* obținut la temperatura 850 K (Figura 3.22), 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). 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 (~ 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 $GaSe$.

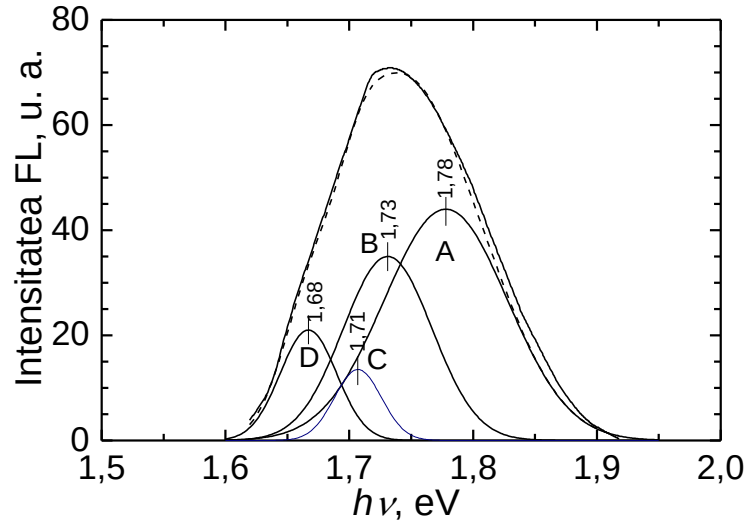


Fig. 3.22. Spectrul de FL, la 293 K, al compozitului $GaSe-CdSe$ obținut prin tratament termic la temperatura 850 K, a plăcilor de $GaSe$, în vapori de Cd .

Este cunoscut că în rezultatul tratamentului termic la temperatura ~ 800 K, și mai mare, în cristalele $GaSe$ se formează defecte structurale prin acumularea atomilor de Se între împachetările elementare $Se-Ga-Ga-Se$, cu crearea vacanțelor de Se în planele atomare ale acestora. Aceste defecte formează nivele acceptoare adânci, localizate la 0,45 eV de la BV. Astfel, luminescența în regiunea curbei D poate fi cauzată de recombinarea BC -acceptor adânc, în cristalitele de $GaSe$ ale compozitului.

Procesul de formare a compozitului $CdSe-GaSe$ are loc cu ruperea legăturilor $Ga-Se$. Atomii de Ga la temperatura tratamentului termic ~ 850 K, dopează cristalitele de $CdSe$ nou formate și cristalitele de $GaSe$. Atomii de Ga aranjați interstițial formează nivele donoare adânci [32], iar banda de FL A se obține în rezultatul tranziției de pe acest nivel donor pe nivelul acceptor în $GaSe$.

La mărirea temperaturii eșantionului de $GaSe$ intercalat cu Cd de la 80 K până la 300 K, intensitatea benzii de FL cu maxim la 1,790 eV monoton descrește. Dependența intensității FL (I_L) de temperatură în intervalul 78÷300 K, după cum se vede din Figura 3.23, se descrie bine cu expresia [198]:

$$I_L = \frac{I_0}{1 + A \exp\left[-\frac{E_T}{kT}\right]}, \quad (3.17)$$

unde I_0 – intensitatea FL extrapolată către 0 K, E_T - energia de activare termică a FL, A - raportul probabilității tranzițiilor emisionale și non-emisionale, k – constanta Boltzmann.

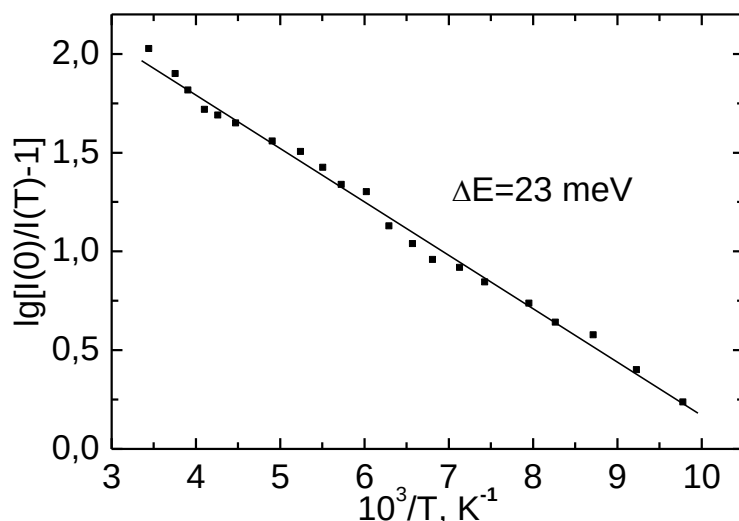


Fig. 3.23. Energia de activare termică a FL lamelor de *GaSe* intercalate cu *Cd*.

Din comparația spectrelor de FL a cristalelor de *GaSe* intercalate cu *Cd* la temperatura 820 K, timp de 24 ore, și 820 K, timp de 6 ore, se observă o bună coincidență a maximelor benzilor respective la temperatura 78 K și, respectiv, 300 K. Totodată, benzile de FL la energii mari a cristalelor primare de *GaSe* neintercalat și a celui intercalat cu *Cd* sunt identice. Așadar, putem adimite că atomii de *Cd* în fază de vapori la temperatura 820÷850 K probabil intercalează între planele atomilor de *Se* din împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se*, formând straturi de *CdSe*. Această concluzie este argumentată și prin aceea, că la doparea cu *Cd* (în concentrație de 0,01% at.÷0,10% at.) în procesul de sinteză a compusului *GaSe*, atomii de *Cd* formează nivele acceptoare adânci 0,26÷0,28 eV [8]. Energia de activare termică a benzilor impuritate ale spectrelor de emisie luminescentă a cristalelor *GaSe* dopate cu *Cd* deasemenea este de ordinul sutelor de meV (130÷370 meV) [47]. La stingerea termică a fotoluminescenței eșantioanelor de *GaSe* intercalate cu *Cd* se obține energia de activare a FL de 23 meV.

Mult mai pronunțat se evidențiază structura complexă a spectrului de FL la temperatura 80 K (Figura 3.21). 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. 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 până la 850 K. Această dinamică a structurii spectrelor de FL poate fi explicată dacă admitem că banda de FL din regiunea energiilor mari este determinată de procesele radiative în cristalitele de *GaSe* dopat cel mai probabil cu *Cd* și *Ga* din compozit.

Este cunoscut [47] că la doparea cristalelor *GaSe* cu *Cd* în concentrații de la 0,05% at. până la 0,10% at. spectrul de FL suferă schimbări cardinale. Dacă în cristalele de *GaSe* nedopat spectrul de FL conține linia de anihilare a excitonului direct în starea $n = 1$ prin emisia benzii cu energia 2,10 eV și repetarea fononică *LO* a recombinării luminescente indirecte din BC în punctul *M* al zonei Brillouin, atunci la concentrații de 0,01% at. a atomilor de *Cd* în *GaSe* are loc atenuarea intensității liniei de margine și formarea altor două benzi. În spectrul de FL a compusului *GaSe*:0,01% at. *Cd* este prezentă o bandă dominantă cu maxim la energia 1,95 eV și o bandă cu intensitate mult mai mică cu maxim la 1,60÷1,65 eV. Intensitatea acestei benzi se mărește la creșterea concentrației dopantului și la concentrații de 0,1% at. aceasta se transformă în bandă dominantă. La concentrații ale atomilor de *Cd* de 0,05% at. în *GaSe* spectrul de FL conține trei benzi: una de intensitate mică cu maxim la energia 1,95 eV (A) și două benzi intense cu maxime la 1,75 eV (B) și 1,62 eV (C). Aripa benzii C acoperă intervalul de energii până la ~1,1 eV (Figura 3.24) [47].

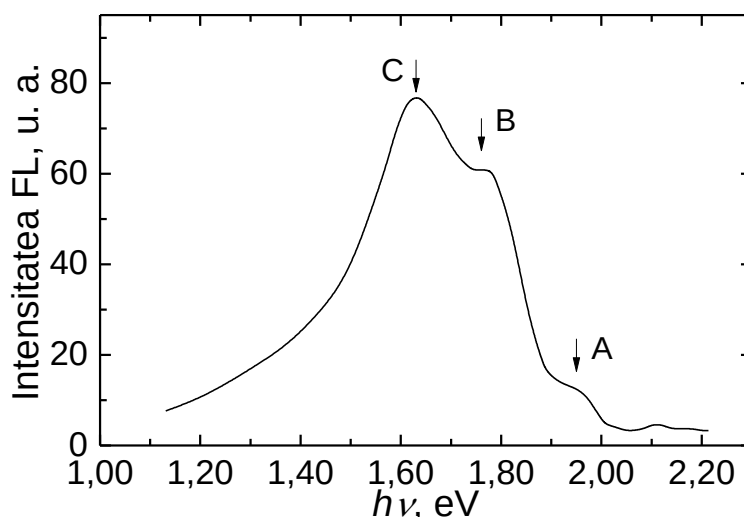


Fig. 3.24. Spectrul de FL la 80 K al cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,05% at. de *Cd*.

Totodată, menționăm că benzi de emisie FL, la $T = 80$ K, se obțin și în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,05% at. de Ag [35]. Surplusul atomilor de *Ga* formează nivele donoare și acceptoare adânci în banda interzisă a semiconductorului *GaSe*. Prin intermediul nivelului acceptor cu energia 0,152 eV și nivelului donor la 0,175 eV, are loc emisia FL a benzii donor-acceptor cu maxim la 1,77 eV [32].

Marginea benzii de FL, la $T = 80$ K, a compozitului *CdSe-GaSe* obținut prin tratament la temperatura 850 K, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd* este formată din banda „a” (Figura 3.25) cu maxim la 1,880 eV. Benzi de FL cu maxim la energia 1,870 eV au fost găsite în spectrele de FL a cristalelor *GaSe* nedopate, iar în spectrul de FL al cristalelor *GaSe* dopate cu $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de

cupru se evidențiază linii cu maxim la 1,870 eV și 1,890 eV [11]. *Cd* ca dopant în cantități mici formează în banda interzisă nivele acceptoare cu energia de la 0,26 eV până la 0,30 eV de la BV a cristalelor *GaSe*. Întrucât banda „a” din Figura 3.22, se găsește la energie mai mare decât lățimea benzii interzise în *CdSe*, la $T = 80$ K, aceasta poate fi obținută în rezultatul tranziției radiative a electronilor de neechilibru din BC, pe nivelul acceptor cu energia $\sim 0,24$ eV de la BV a cristalitelor de *GaSe* din compozit.

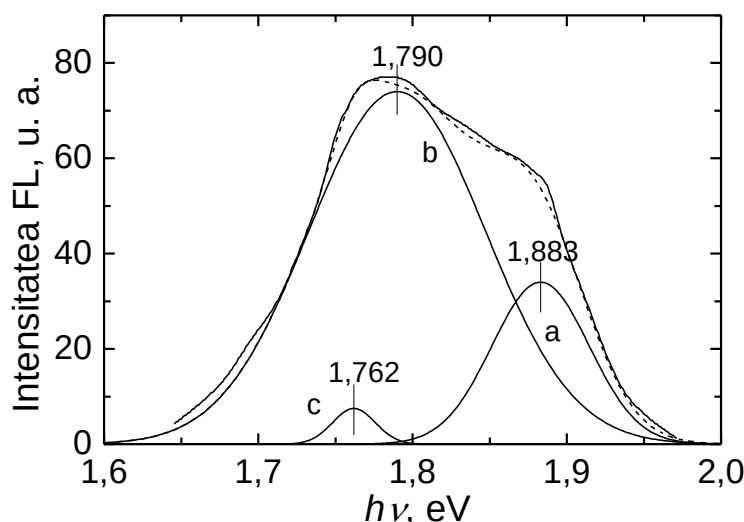


Fig. 3.25. Spectrul de FL la 80 K, al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament termic la temperatura 850 K, a plăcilor de *GaSe*, în vapori de *Cd*.

După cum se vede din Figura 3.25, spectrul de FL al compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratament al plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 850 K, bine se descompune 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 3.20, curba *a*) cu curba *b*, din Figura 3.25, cu maxim la energia 1,790 eV, este o confirmare suplimentară despre prezența cristalitelor de *CdSe* în compozit. Curba *c* din Figura 3.25 bine corelează după energie cu banda de emisie luminescentă prezentă în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,05% at. de *Cd* (Figura 3.24). Prezența acestei benzi în spectrul de FL este determinată de o anumită concentrație a atomilor de *Cd* în eșantion întrucât la concentrații de 0,01% at. și 0,1% at. de *Cd* această bandă lipsește [47]. Natura benzii *C*, găsește interpretare dacă se admite că în cristalele *GaSe* dopate cu *Cd* se formează odată cu două nivele acceptoare, localizate la $0,10 \div 0,13$ eV de la BV, un nivel donor la 0,36 eV de la BC. Banda de emisie luminescentă cu maxim la 1,762 eV se obține în rezultatul tranziției electronilor în BV de pe nivelul donor cu energia 0,36 eV de la BC.

Temperatura la care sînt supuse tratamentului plăcile de *GaSe* în vapori de *Cd* la temperatura 790 K și durata tratamentului 6 ore, sînt factorii care determină dimensiunile

cristalitelor de *CdSe*, atât pe suprafața exterioară, cât și la interfața dintre împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se*. Vom urmări în continuare transformările spectrelor de FL în funcție de acești doi parametri tehnologici.

În Figura 3.26 (a și b), sînt prezentate spectrele de FL la temperatura 293 K, și respectiv, 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.

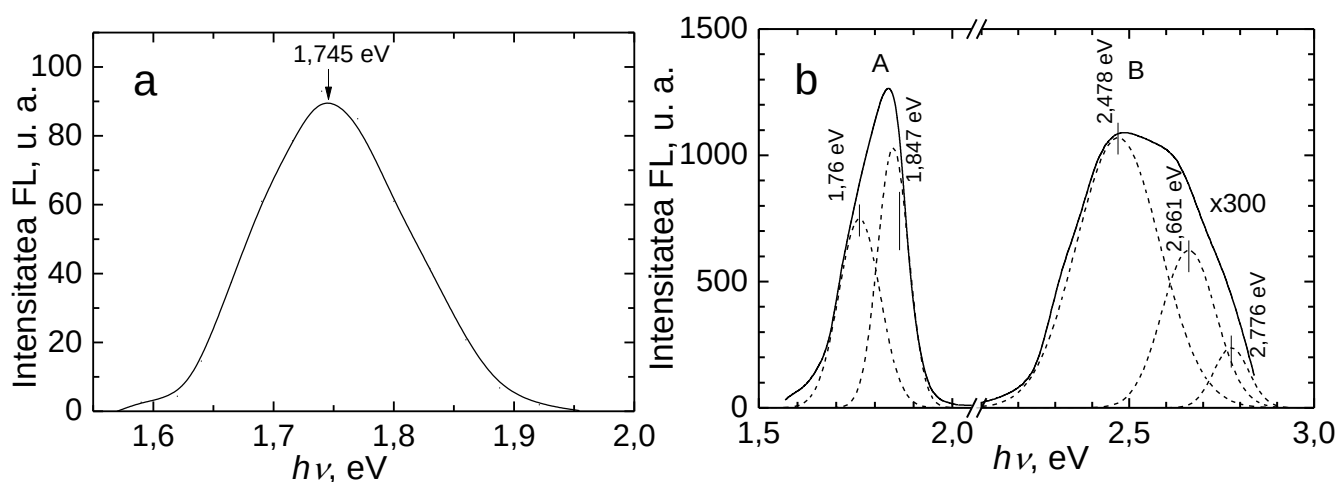


Fig. 3.26. Spectrele de FL la temperatura 293 K, și respectiv, 80 K, ale compozitului *GaSe-CdSe*, obținut prin tratament la temperatura 790 K, a plăcii de *GaSe* în vapori de *Cd* timp de 6 ore.

După cum se vede din Figura 3.22 și Figura 3.26, spectrele de FL, la temperatura 293 K, a compozitelor obținute la temperatura 850 K și, respectiv, 790 K, sunt identice după formă. Astfel, compoziția materialului și diagrama nivelelor energetice prin care au loc tranzițiile electronice radiative nu se schimbă substanțial la micșorarea temperaturii tratamentului termic cu ~ 60 K, și a duratei procesului de la 24 ore, la 6 ore.

Schimbări mai pronunțate sunt între spectrele de FL măsurate la temperatura 80 K (Figura 3.26, b). După cum se vede din Figura 3.26, b, 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 1,76 eV și 1,85 eV. Banda cu maxim la energia 1,76 eV este prezentă și în spectrul de FL în compozitul *GaSe-CdSe*, obținut la temperatura 850 K (Figura 3.25, curba c). Banda de FL (Figura 3.26, b, curba B) acoperă un interval larg de energii și poate fi descompusă în trei curbe elementare (Gauss), cu maxim la energiile 2,478 eV, 2,661 eV și 2,776 eV. Această bandă de FL se găsește la energii mult mai mari decât lățimea benzii interzise a cristalitelor de *GaSe* (2,120 eV) și *CdSe* (1,792 eV). O interpretare calitativă a naturii acestei benzi (Figura 3.26, b, curba B) poate fi găsită dacă

admitem că în compozit se conțin odată cu cristalite de *GaSe* și *CdSe*, cu dimensiuni micrometrice și cristalite cu dimensiuni nanometrice, fapt care a fost demonstrat din analiza conturului liniilor XRD. Prezența nanocristalitelor cu dimensiuni de ordinul $10\div 20$ nm în compozitele *GaSe-CdSe* cercetate în lucrare a fost demonstrată în Capitolul 2 al lucrării, prin analiza conturului liniilor de difracție XRD.

Spectrul de FL al compozitelor alcătuite din nanoparticule de *CdSe* în diverse soluții neorganice și organice este deplasat în regiunea verde a spectrului [199]. Spectrul de FL al punctelor cuantice de *CdSe* cu diametrul cuprins în intervalul $(1,40\div 1,82)$ nm acoperă intervalul de energii $1,7\div 3,0$ eV, cu maxim larg la $\sim 2,3$ eV. Maximul benzii de FL, la $T = 293$ K, al punctelor cuantice *CdSe* variază în interval larg de energii $2,14\div 2,60$ eV, în funcție de dimensiunile nanocristalitelor ($3,0\div 10,0$ nm) [200]. Totodată, în [200] se menționează că intensitatea FL depinde de tehnologia obținerii formațiunilor de *CdSe*.

Nanocristalitele de *CdSe* în matrice de semiconductor sunt materiale de perspectivă pentru surse de lumină în regiunea verde-albastru a spectrului cu mici pierderi energetice de excitare [201]. Punctele cuantice de *CdSe* la excitare cu fotoni cu energia $h\nu \geq 3,0$ eV emit radiație în regiunea verde a spectrului. La $T = 80$ K banda de emisie FL se deplasează în regiunea albastru a spectrului ($2,5\div 2,6$ eV). Maximele de FL ale nanostructurilor pe baza de straturi nanometrice de *CdSe* sunt surse efective de radiație violetă. Maximul benzii de luminescență a nanostructurii cu straturi nanometrice de *CdSe* pe *ZnSe* se găsesc la 2,57 eV [201].

Fotoluminescența compozitului *GaSe-CdSe*, atât la temperatura camerei, cât și la temperaturi joase ($T = 80$ K) a fost excitată cu radiația laserului N_2 ($\lambda = 337,4$ nm), cu energia 3,67 eV, energie mult mai mare decât energia benzilor de FL.

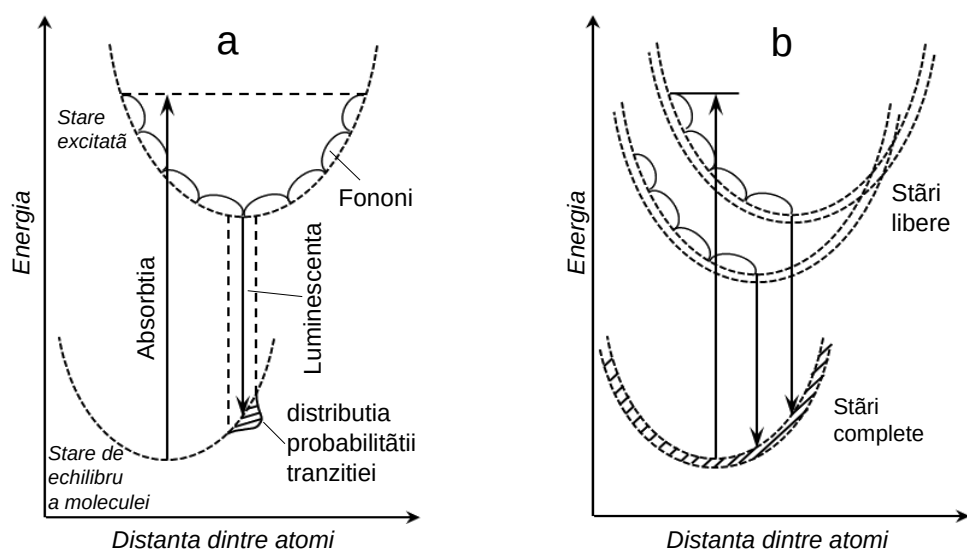


Fig. 3.27. Diagrama energetică a moleculei biatomice (a) și a nanocristalului (b).

Spectrele de absorbție și benzile de FL cu contur simetric a compozitelor nanometrice se interpretează în aproximația diagramelor configuraționale [202] analogic cu procesele de absorbție și emisie în molecule (centre de luminescență în cristale) (Figura 3.27, a) și în nanocompozite semiconductoare (Figura 3.27, b).

Forma conturului benzilor de FL a compozitului găsește explicație pe baza principiului lui Frank și Condon. Probabilitatea tranzițiilor electronice $W_{v'v''}$ din starea excitată ($n' v'$) în starea de bază ($n'' v''$) a moleculei / punctului cuantic de *CdSe* este egală cu pătratul integralei de suprapunere [203]:

$$W_{v'v''} = C \left| \int \psi'_{v'}(\rho) \psi''_{v''}(\rho) d\rho \right|^2, \quad (3.18)$$

unde C este o constantă, v' și v'' sunt numerele cuantice vibraționale a stării electronice excitate și respectiv a stării de bază, $\psi'_{v'}(\rho)$ și $\psi''_{v''}(\rho)$ sunt funcțiile de undă vibraționale a stării electronice excitate și respectiv stării fundamentale ale nanocristalitelor.

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 până la zeci de nm.

Vom analiza FL compozitelor obținute prin tratament termic la temperatura cu durata 10÷100 min, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*.

În Figura 3.28 este prezentat spectrul de FL, la $T = 293$ K (a) și 80 K (b), a compozitului obținut prin tratament timp de 10 min, la temperatura 820 K.

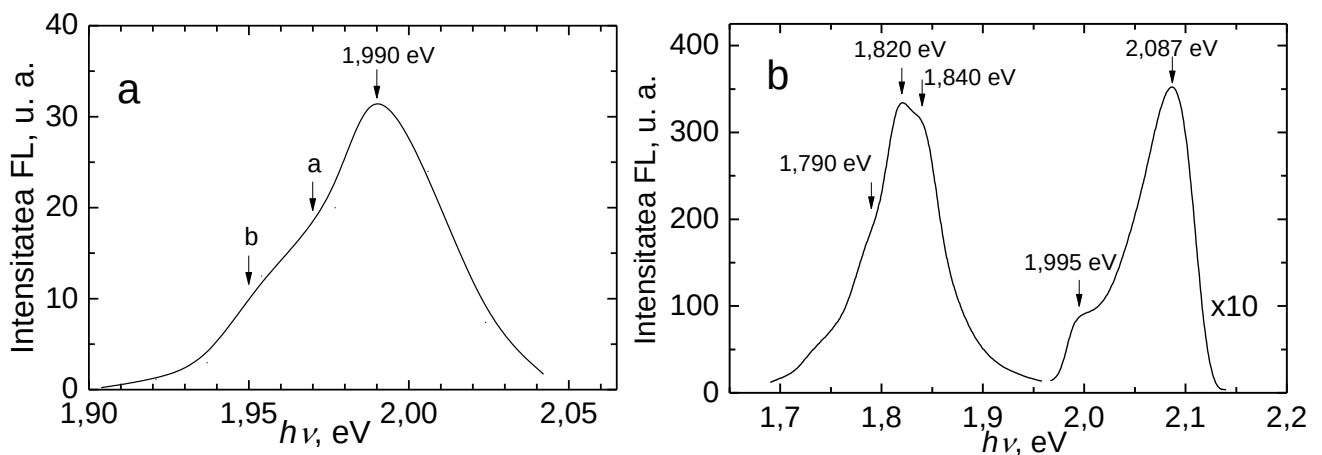


Fig. 3.28. Spectrele de FL, la temperatura 293K (a) și 80 K (b), a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 820 K, timp de 10 min.

Spectrul de FL, la $T = 293$ K, (Figura 3.28, a) este localizat la energii $h\nu \leq E_g$ (GaSe) și este compus din cel puțin trei benzi cu maxime la 1,990 eV, 1,970 eV și ~1,950 eV. Banda de FL cu maxim la 1,990 eV poate fi obținută prin suprapunerea FL la tranziții electronice din BC a compusului GaSe în maximum BV în centrul zonei Brillouin cu banda de emisie FL prin anihilare a excitonilor direcți. Particularitatea „a” găsește interpretare ca repetare fononică, a benzii excitonilor direcți cu emisia fononilor cu energia ~20 meV. Particularitatea „b” poate fi asociată emisiei radiative la tranziții electronice indirecte ($M - \Gamma$) cu emisia fononilor cu energia 15 meV. Participarea fononilor cu energia 15 meV în formarea spectrului de FL a compusului GaSe este demonstrată în câteva lucrări, printre care [204].

În spectrul de FL, la $T = 80$ K, (Figura 3.28, b) apar noi particularități și anume se formează două benzi – banda impuritară cu maxim absolut la energia 1,820 eV și banda de margine cu maxim la 2,087 eV. Banda 2,087 eV poate fi interpretată ca emisie radiativă a excitonilor direcți localizați la acceptorul ionizat. Energia acceptorilor formați de defectele structurale proprii în GaSe au valori de ~ 0,11 eV și 0,13 eV, pe când intervalul energetic dintre lățimea benzii interzise directe în GaSe, la $T = 80$ K (2,120 eV), și energia benzii de margine din Figura 3.28, b, este de numai 33 meV. Cu scopul interpretării acestei benzi s-a studiat dependența intensității acesteia de inversul temperaturii (Figura 3.29). Din această prezentare se vede că stingerea termică a benzii 2,087 eV, se descrie bine cu funcția exponențială [198].

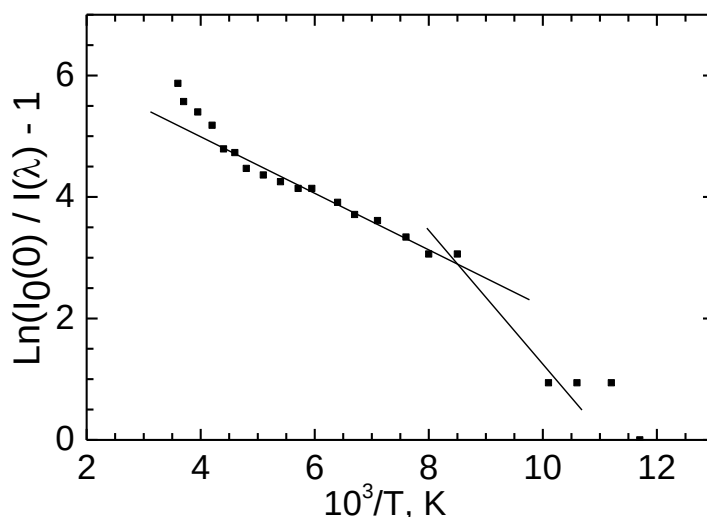


Fig. 3.29. Stingerea termică a benzii cu maxim la energia 2,087 eV.

Energia de activare termică la temperaturi joase (pentru $10^3/T$ cuprins în intervalul $(8 \div 11)K^{-1}$) este egală cu 55 meV, iar în intervalul temperaturilor medii ($125 \div 250$ K) 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 în [55] este asociată tranziției electronice BC – nivel acceptor, cu energia 0,093 eV, format de *Cd* ca dopant în *GaSe*.

Prin tratament termic la temperaturi înalte, datorită deplasărilor dintre împachetările elementare se formează defecte structurale și respectiv nivele energetice acceptoare și donoare adânci. Totodată, prin formarea compusului *CdSe* se formează un surplus de atomi de *Ga*, o parte din aceștia formează clusteri metalici și defecte în rețeaua cristalitelor de *GaSe* și, probabil, de *CdSe*. Surplusului de *Ga* în [32] i se atribuie formarea nivelului donor la 0,175 eV și a nivelului acceptor la 0,152 eV, active în procesul de recombinare luminescentă. Astfel, banda de FL din regiunea energiilor 1,840 eV se obține în rezultatul tranzițiilor electronice donor-acceptor, cu participarea nivelului donor format de surplusul atomilor de *Ga* în cristalitele de *GaSe* cu energii 0,175 eV și acceptorului cu energia 0,100 eV. Banda cu energia 1,820 eV poate fi considerată ca rezultat al suprapunerii benzii 1,840 eV cu banda de luminescență de margine în cristalitele de *CdSe* cu maxim la energia 1,790 eV.

O schimbare pronunțată a structurii spectrului de FL, la $T = 293\text{K}$, se observă la majorarea duratei tratamentului termic a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd* de la 10 min până la 40 min (Figura 3.30, a). Substanțial se micșorează intensitatea FL benzii de recombinare BC – BV cu maxim la 1,990 eV. Se amplifică banda cu energia 1,867 eV și se evidențiază clar banda cu energia 1,789 eV.

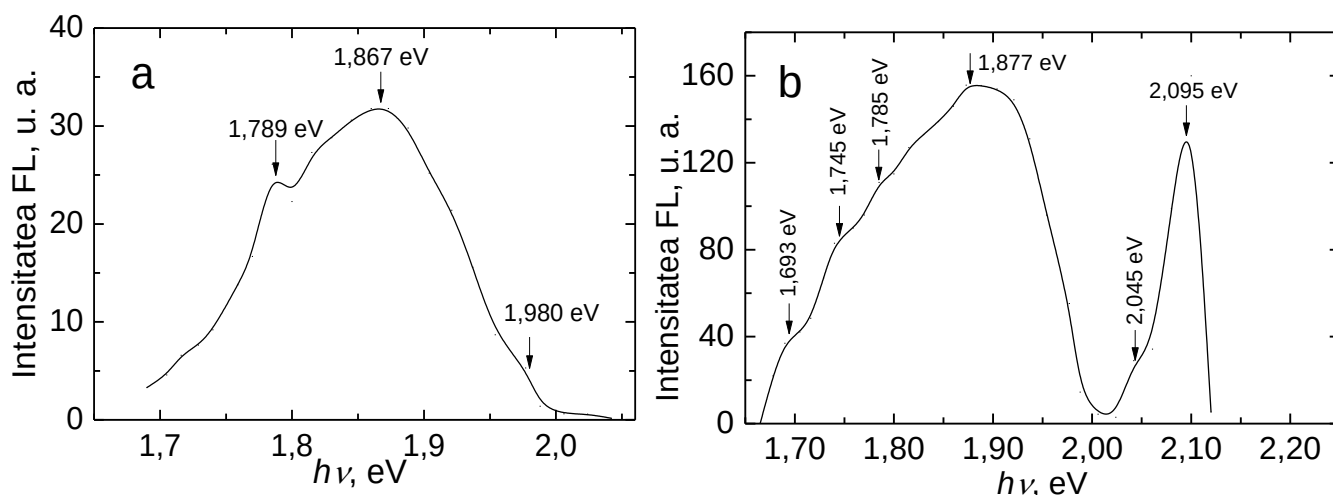


Fig. 3.30. Spectrele de FL, la temperatura 293 K (a) și 80 K (b), a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 820 K, timp de 40 min.

Aceste două benzi se obțin în rezultatul contopirii spectrului de emisie luminescentă în cristalitele de *GaSe* și *CdSe* din compozit.

Spectrul de FL, la $T = 80$ K (Figura 3.30, b), a compozitului obținut prin tratament la temperatura 820 K, timp de 40 min, este compus din banda de emisie a excitonilor direcți cu maxim la 2,095 eV. Banda de FL cu maxim la 2,045 eV se atribuie recombinării luminescente prin intermediul excitonilor indirecti. Banda de FL cu maxim la 1,877 eV se asociază tranzițiilor electronice de tipul donor-acceptor în cristalele *GaSe* cu surplus de *Ga*, și anume cu participarea nivelului donor adânc, cu energia 0,175 eV și a unui nivel acceptor, cu energia de $\sim 50 \div 60$ meV. Structura cu trei praguri cu energia 1,693 eV, 1,745 eV și 1,785 eV, probabil se obține în rezultatul suprapunerii benzilor impuritate în cristalitele de *GaSe* cu banda de emisie de margine a cristalitelor *CdSe* (1,790 eV) din compozit.

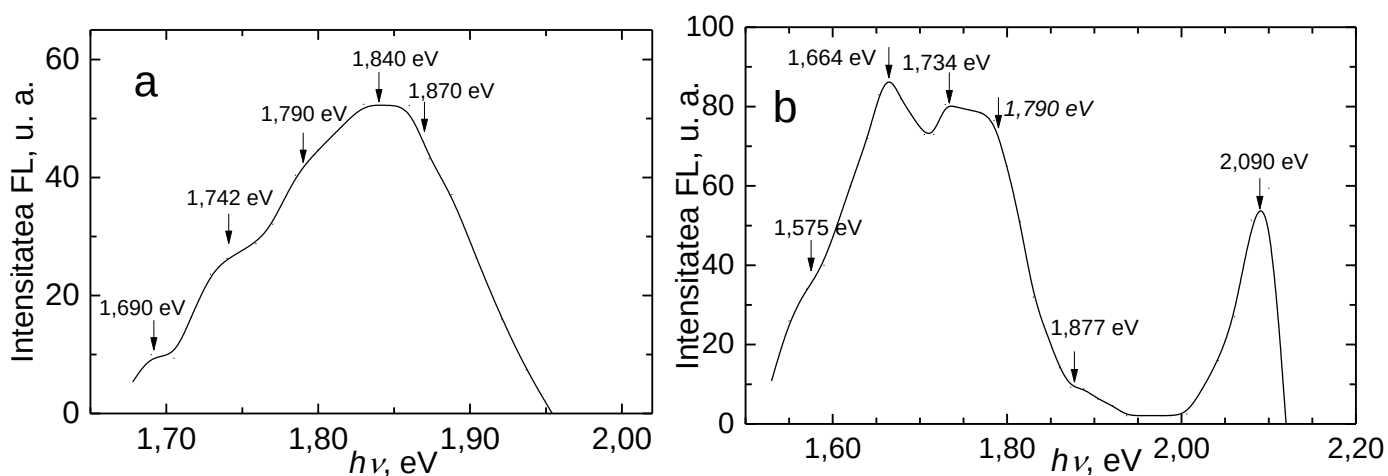


Fig. 3.31. Spectrele de FL, la temperatura 293 K (a) și 80 K (b), a compozitului *GaSe-CdSe* obținut prin tratarea plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 820 K, timp de 40 min și supus tratamentului termic timp de 20 min în atmosferă de oxigen.

Pentru stabilirea naturii benzii 1,877 eV, compozitul *GaSe-CdSe* a fost supus unui tratament termic de scurtă durată ~ 20 min în atmosferă de oxigen. După cum se vede din comparația Figura 3.30, a și Figura 3.31, a, tratamentul în oxigen duce la stingerea benzii 1,980 eV. De asemenea, are loc păstrarea benzii dominante cu energii 1,870 eV și 1,790 eV, și formarea a două benzi suplimentare la 1,742 eV și 1,690 eV.

După cum se vede din compararea Figurii 3.30, b și a Figurii 3.31, b, prezența oxigenului în compozit influențează asupra diagramei nivelelor energetice localizate în banda interzisă a compusului *GaSe*. Astfel, are loc atenuarea benzii impuritate cu maxim la 1,877 eV și conturarea benzii de emisie de margine în cristalitele de *CdSe* din compozit (se amplifică banda 1,790 eV). Totodată, oxigenul formează nivele energetice donoare la 0,256 eV, 0,330 eV și 0,41 eV de la minimul BC. Cu aceasta benzile de emisie cu maxim la 1,734 eV, 1,664 eV și 1,575 eV se consideră ca emisie FL de tipul donor-acceptor cu participarea nivelului acceptor cu energia 0,13 eV.

Majorarea duratei tratamentului termic, pînă la 100 min, schimbă structura spectrului de FL la temperaturi cuprinse în intervalul 80÷293 K (Figura 3.32).

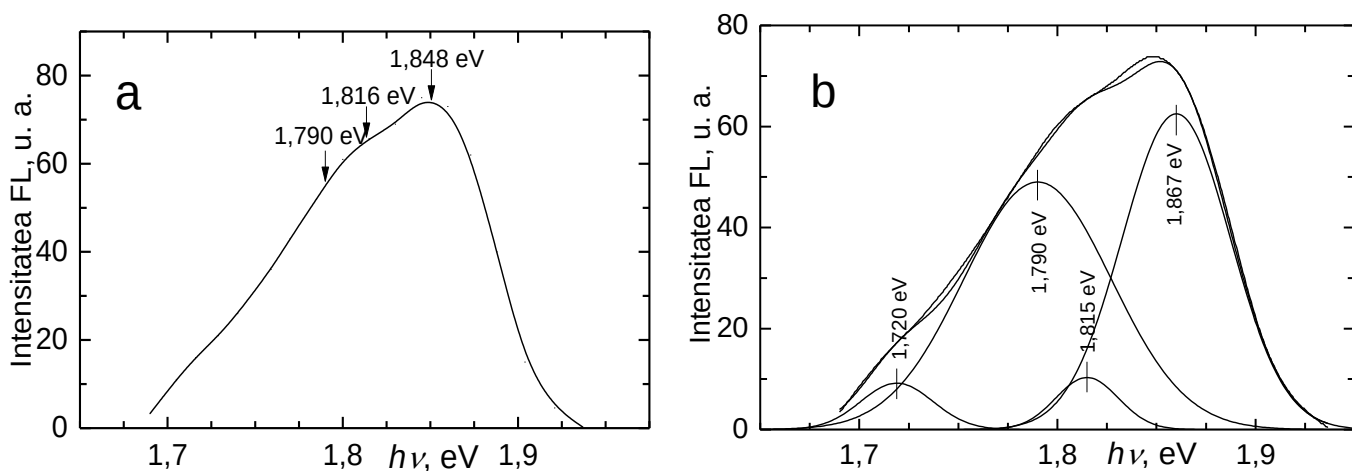


Fig. 3.32. Spectrul de FL, la $T = 80$ K, a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 770 K, timp de 100 min.

Astfel, în rezultatul intercalării cristalelor *GaSe* cu *Cd* are loc ecranarea legăturilor electron-gol (excitonii) în tot intervalul de temperaturi. Totodată, are loc deplasarea benzii donor-acceptor, cu maxim la 1,88 eV, în plăcile intercalate timp de 40 min, spre energii mici.

După cum se vede din Figura 3.32, a, odată cu banda de FL la energia 1,848 eV, clar se evidențiază un platou la energia 1,790 eV. Energia acestei particularități coincide cu energia maximului benzii de FL în straturile policristaline de *CdSe* și se consideră ca luminescență donor-acceptor în cristalele *CdSe*.

În Figura 3.33, a, este prezentată dependența de temperatură a energiei excitonului $n = 1$ (a) și a maximului benzii de FL a semiconductorului *GaSe* (b).

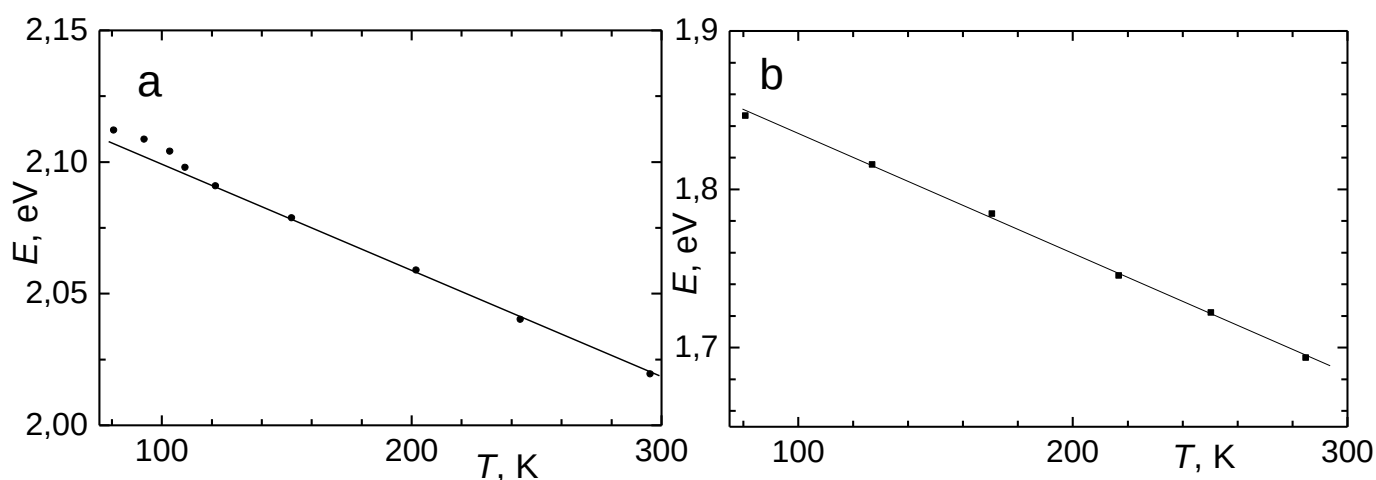


Fig. 3.33. Dependența de temperatură a energiei excitonului $n = 1$ (a) și a maximului benzii de FL, cu energia 1,848 eV, a semiconductorului *GaSe* intercalat cu *Cd* la temperatura 770 K, timp de 100 min (b).

La micșorarea temperaturii de la 80 K pînă la 300 K, are loc creșterea liniară a intensității benzii cu energia 1,848 eV și deplasarea acesteia spre energii mici (Fiura. 3.33, b). Buna coincidență a dependențelor $E_{n=1}(T)$ și a maximului cu energia 1,848 eV, la $T = 80$ K, indică că această bandă de FL poate fi considerată ca recombinare luminescentă din BC pe nivel acceptor.

Pentru a stabili temperatura minimă de obținere a compozitului *CdSe-GaSe* au fost preparate eșantioane la temperatura 750 K și 770 K. În Fig. 3.32 este prezentat spectrul de FL, la $T = 80$ K, a acestui eșantion (770 K). 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 3.34.

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.

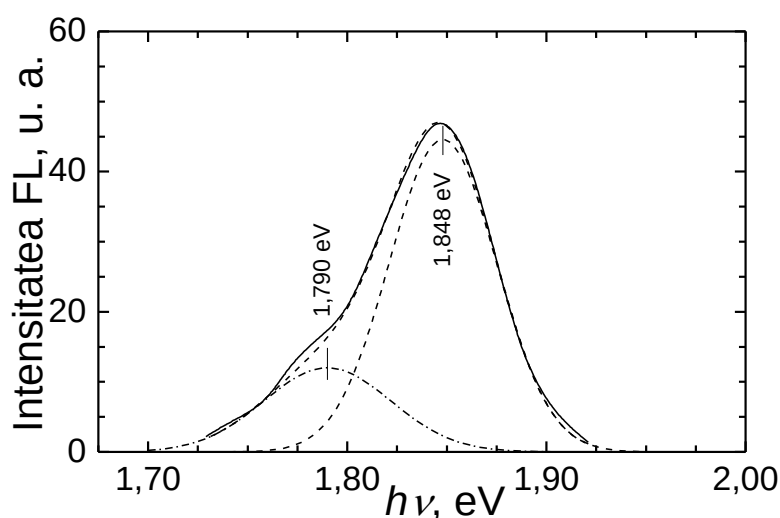


Fig. 3.34. Spectrul de FL, la $T = 80$ K, a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 750 K, timp de 6 ore.

Structura cristalină în straturi a compusului *GaSe* determină anizotropia densității stărilor de suprafață atât în plan perpendicular, cât și paralel la axa cristalografică C_6 . Dacă densitatea legăturilor de valență libere pe suprafața (0 0 0 1) a plăcilor monocristaline de *GaSe* este de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, atunci pe suprafața (0 1 0 0) densitatea legăturilor libere depășește 10^{20} cm^{-2} .

Posibilitatea obținerii cristalitelor de *CdSe* prin tratament termic a cristalitelor de *GaSe* în vapori de *Cd* a fost analizată prin intermediul spectrelor de FL a compozitului *CdSe-GaSe* (Figura 3.35). Pentru prepararea eșantionelor s-a folosit pulbere de *GaSe* cu dimensiuni medii a

particulelor $\sim 1 \div 10 \mu\text{m}$, care a fost bine amestecată cu pulbere de Cd ($d = 1 \div 5 \mu\text{m}$). Amestecul a fost supus tratamentului termic în vid la temperatura $\sim 570 \text{ K}$, timp de 3 ore.

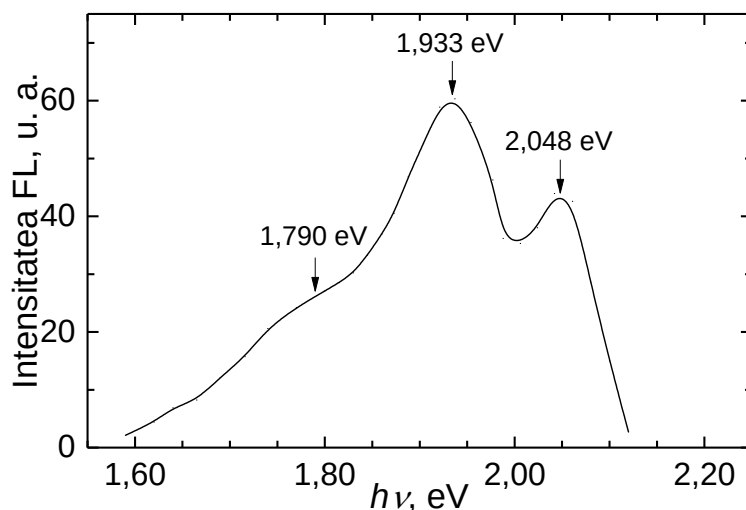


Fig. 3.35. Fotoluminescența la 80 K, de la amestecul pulberii de GaSe cu pulbere de Cd , tratat termic în vid la temperatura $\sim 570 \text{ K}$, timp de 3 ore.

3.5. Fotoluminescența compusului GaSe intercalat electrochimic cu Cd din soluție de CdCl_2

Există diverse metode de intercalare a metalelor în materiale stratificate, printre care mai des folosite este intercalarea electrochimică din soluții la $T = 80 \text{ K}$, a plăcilor de GaSe intercalate cu ioni de Cd din soluții de CdCl_2 în apă, cu concentrația de 10%. Suprafața plăcilor de GaSe supuse intercalării electrolitice rămâne fără schimbări pronunțate, necâtind la faptul că are loc mărirea grosimii plăcilor. Fotoluminescența la temperatura 80 K a fost înregistrată de la suprafața (0001) a plăcilor GaSe intercalate cu ioni Cd^{2+} (Figura 3.36). Straturile de ioni și atomi neutri de Cd , ecranează legăturile excitonice, fapt care se manifestă prin absența benzii "a" (a se vedea Figura 3.16) din spectrele FL a eșantioanelor de GaSe primare.

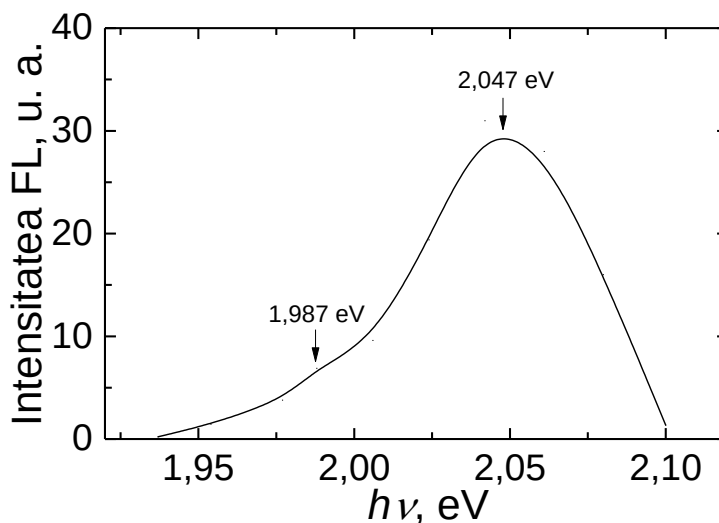


Fig. 3.36. Spectrul de fotoluminescență la 80 K a monocristalului de GaSe intercalat cu Cd din soluție de CdCl_2 , timp de 40 min.

Totodată, se modifică forma conturului benzii donor-acceptor caracteristică pentru fotoluminescența cristalelor *GaSe* nedopate, prin faptul că maximul benzii FL bine corelează cu lățimea benzii interzise a tranzițiilor optice indirecte (2,055 eV).

Banda de FL a compozitului *GaSe:Cd²⁺* bine se descompune în două curbe elementare (gaussieni) cu maxim la 2,050 eV și 1,990 eV (Figura 3.37). Banda FL cu maxim la 2,050 eV energetic coincide cu banda monofonică de emisie a excitonilor indirecti [9].

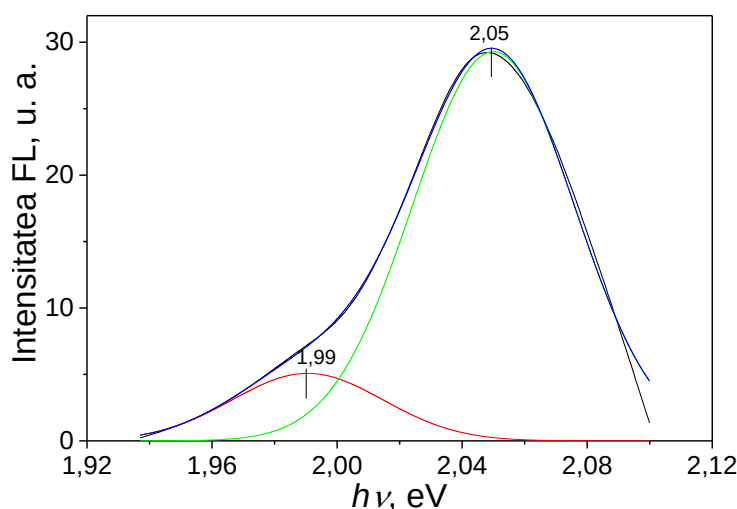


Fig. 3.37. Gaussienii benzii de fotoluminescență la 80 K a monocristalului de *GaSe* intercalat cu *Cd* din soluție de *CdCl₂*, timp de 40 min.

Atomii de *Cd*, dopați în *GaSe* în cantități de la 0,01% at. până la 1,0% at., creează în banda interzisă a cristalelor *GaSe* două tipuri de nivele acceptoare cu energia 0,13 eV și 0,18 eV de la maximul benzii de valență în centrul zonei Brillouin [47]. La temperatura 80 K lățimea benzii interzise a compusului *GaSe* este egală cu 2,118 eV [11]. Privind la acești parametri, energetici (lățimea benzii interzise și energia nivelului acceptor), putem conchide că ionii *Cd²⁺* implementați între planele atomare de *Se* a două împachetări elementare (*Se-Ga-Ga-Se*) megieșe sînt în stare liberă și nu modifică diagrama energetică a stărilor energetice din banda interzisă a compusului *GaSe*. Din diagrama schematică a nivelelor energetice în *GaSe* la 80 K [11], clar rezultă că în materialul studiat, odată cu banda de emisie a excitonilor indirecti care formează banda de emisie FL, dominantă (Figura 3.37), are loc și anihilarea radiativă a excitonilor indirecti localizați, care formează banda de emisie FL cu maxim la 1,990 eV. Energia de legătură a excitonilor indirecti (ridbergul excitonic) este egală cu 0,103 eV. Menționăm, că energii de legătură a excitonilor indirecti de ordinul 0,103 eV se obțin și în cristalele *GaSe* dopate cu *Cu*, în procesul de sinteză și de creștere a monocristalelor *GaSe:Cu* [11]. Astfel, putem considera de ioni *Cd²⁺* intercalați între împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se* ecranează legăturile excitonilor

direcți (cu energia de legătură 21 meV), dar stimulează legarea perechilor electron-gol (excitoni indirecti) în punctul *M* al zonei Brillouin.

Ecranarea efectivă a excitonilor direcți de către ionii de *Cd* intercalați între împachetările elementare este datorată faptului, că raza excitonilor direcți în *GaSe* este de ordinul a câtorva ($\sim$ trei împachetări) împachetări elementare, iar raza Bohr a excitonilor indirecti în *GaSe* este de ordinul a 6 Å, mărime care bine se încadrează în dimensiunile unei împachetări stratificate *Se-Ga-Ga-Se*.

3.6. Concluzii la capitolul 3

1. Prin măsurători XRD, EDXS și Raman s-a stabilit, că prin tratament termic al monocristalelor de *GaSe* la temperaturi din intervalul 670 K ÷ 900 K în vapori de *Cd*, se obțin materiale compozite alcătuite din cristalite ale compusului de bază și din cristalele ale selenurilor de *Cd* cu dimensiuni de la nanometri până la micrometri;
2. Seriile excitonice în cristale hexagonale de *CdSe* la $T=78$ K sunt localizate în regiunea energiilor (1,78÷1,90) eV. Lățimea benzii interzise pentru tranziții optice directe în cristalele compusului de *CdSe* la temperatura 293 K și 78 K este egală respectiv cu 1,74 eV și 1,78 eV din compozit este $E_g=1,74$ eV la $T=293$ K;
3. Spectrul de reflexie a plăcilor de *GaSe* tratate termic la temperatura 740 K în atmosfera normală la energii a fononilor $h\nu < 0,5$ eV este compus din benzile de vibrație fundamentale ale rețelei cristaline $\tilde{\nu}(\text{LO})$ și $\nu(\text{TO})$ cu numerele de undă 252 cm^{-1} simetria $E'(\text{LO})$, 215 cm^{-1} simetria $E'(\text{TO})$ și banda $\tilde{\nu}=131\text{ cm}^{-1}$ identificată ca vibrație cu simetria de tipul A'_1 . Alături de benzile de vibrație ale oxidului β - Ga_2O_3 sînt prezente și modurile de vibrație a rețelei monoclinice Ga_2Se_3 prin banda cu maxim la energia $\nu=246\text{ cm}^{-1}$. Prezența acestei benzi de vibrație este confirmarea experimentală că în lanțul transformărilor de fază de la *GaSe*-hexagonal la oxidul β - Ga_2O_3 este și faza monoclinică de Ga_2Se_3 ;
4. Spectrul de FL a compozitului la temperatura camerei conține suplimentar la benzile de emisie caracteristice compusului *CdSe* două benzi luminescente la 1,65 eV și 1,80 eV determinate de restructurarea diagramei nivelelor de recombinare, rezultat al microstructurării cristalelor primare de *GaSe*, cît și de formarea a noi nivele de recombinare luminescentă. Majorarea duratei procesului de intercalare duce la amplificarea intensității benzii din regiunea 1,75 eV. Aceasta indică despre majorarea densității volumice a cristalitelor de *CdSe* din compozit;
5. Banda 1,955 eV este asociată tranziției electronice BC – nivel acceptor, cu energia 0,093 eV, format de *Cd* ca dopant în *GaSe*, iar 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 BC în centrul zonei Brillouin;

6. În procesul intercalării atomilor de *Cd* în monocristalele de *GaSe* la temperaturi înalte, se formează odată cu cristalitele de *CdSe* un surplus de atomi de *Ga*. O parte din aceștia, formează clusteri metalici și defecte în rețeaua cristalitelor de *GaSe* și de *CdSe*, care se manifestă prin nivelul donor la 0,175 eV și acceptor la 0,152 eV. Atomii de *Cd* intercalați în spațiul Van-der-Waals al monocristalelor de *GaSe* efectiv ecranează legăturile excitonice în *GaSe*;

7. Localizarea atomilor de cadmiu la interfața dintre împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se* conduce la crearea centrelor impuritate, care ecranează legăturile electron-gol și totodată formează nivele neionizate adânci în banda interzisă, prin intermediul cărora purtătorii de sarcină recombinează radiativ formînd structura aripilor de absorbție și spectrul de FL;

8. Intercalarea ionilor de *Cd* din soluții apoase în *GaSe* și a moleculelor de *CdCl₂* duce la deformarea rețelei cristaline pe direcția axei *C₆*, fapt care se manifestă odată cu ecranarea legăturilor excitonice în starea *n=1* la deplasarea benzii de absorbție a excitonilor liberi spre energii mari.

4. PROPRIETĂȚILE FOTOELECTRICE ALE STRUCTURILOR PE BAZA COMPUSULUI LAMELAR GaSe ȘI APLICAȚII EXPERIMENTALE ALE LOR

4.1. Caracteristicile curent-tensiune ale cristalelor GaSe intercalate electrochimic cu Cd din soluție de CdCl₂

Vom analiza rezultatele cercetării proprietăților electrice ale GaSe intercalat cu Cd prin metoda electrochimică din soluție de CdCl₂. Pentru măsurători s-au folosit plăci de GaSe cu grosimi $d=0,5\div0,7$ mm și dimensiunea 10×5 mm². Contactele ohmice în formă de disc ($S=3,14\cdot10^{-2}$ cm²) au fost obținute prin pulverizarea In pe ambele suprafețe de contact ale monocristalului GaSe. Geometria contactelor a permis de a efectua măsurători atât pe direcția perpendiculară la axa C₆ a monocristalului ($E\perp C_6$), cât și paralelă ($E\parallel C_6$). Pentru intercalarea ionilor Cd²⁺ în cristalele stratificate GaSe prin metoda electrochimică, în calitate de electrolit a fost utilizată soluția apoasă de CdCl₂. La eșantion se aplica tensiune pe direcția $E\parallel C_6$ în regiunea caracteristicii curent-tensiune liniară, iar una din suprafețe era adusă în contact cu electrolitul timp de 60 ore, după care eșantionul era scos din electrolit.

Spectrele impedanței au fost cercetate la temperatura camerei cu ajutorul instalației Semiconductor Characterization System Keithley Model 4200 - SCS, cu amplitudinea semnalului alternativ de 10 mV, în diapazonul frecvențelor $10^3\div10^7$ Hz pentru diferite valori ale tensiunii ($U=0\div15$ V).

În Figura 4.1 este reprezentată interfața de măsură a caracteristicii curent-tensiune pentru cristalele primare de GaSe neintercalate, în care se observă porțiuni care pot fi descrise cu funcții de putere de tipul $I\sim U^m$. Observăm că în intervalul tensiunilor măsurate ($U < 4$ mV) factorul de putere m primește valori subunitare.

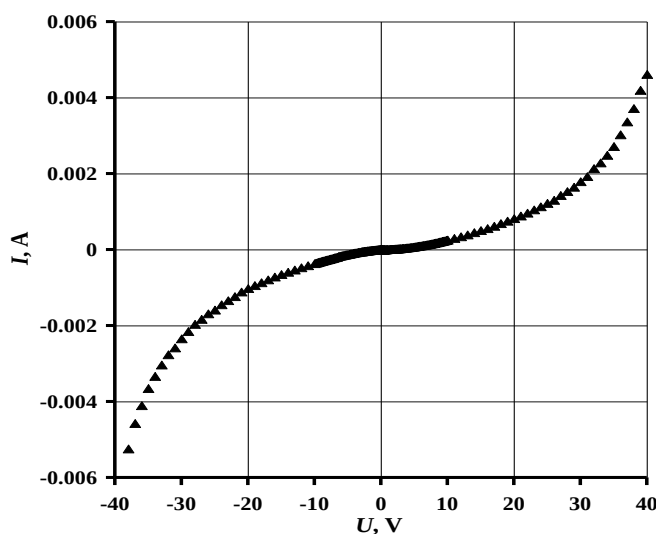


Fig.4.1 Caracteristica curent-tensiune a monocristalului GaSe primar cu contacte de In.

După cum se vede din Figura 4.2, atât la polarizare direct, cât și inversă factorul de putere este egal cu 0,6. O astfel de caracteristică $I(U)$ se realizează pentru tunelarea purtătorilor de sarcină prin stratul de la interfața semiconductor-electrod. Așadar, putem admite că la suprafața semiconductorului $GaSe$ se formează un strat monomolecular de oxizi de galiu și selenium. După cum se menționează în lucrarea [10] la păstrarea plăcilor de $GaSe$ în condiții normale de temperatură și umiditate pe suprafața plăcilor se formează un strat monomolecular de GaO și Ga_2O_3 grosimea cărora crește odată cu timpul. Grosimea stratului de oxid de galiu aproximată din măsurători elipsometrice a fost cuprinsă în intervalul $(8\div 12)$ Å.

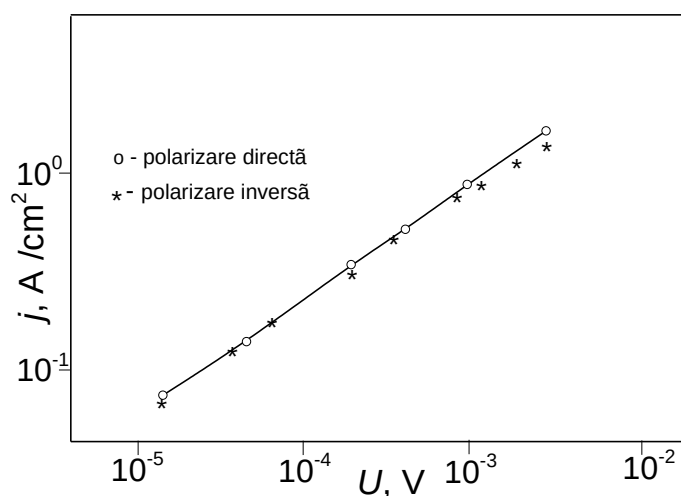


Fig. 4.2. Caracteristica curent-tensiune a stratului de $GaSe$ cu grosimea de $50\ \mu m$.

Schimbări considerabile ale caracteristicii curent-tensiune se observă după finisarea procesului de intercalare a cristalelelor de $GaSe$ cu Cd în soluție apoasă de $CdCl_2$ (Figura 4.3).

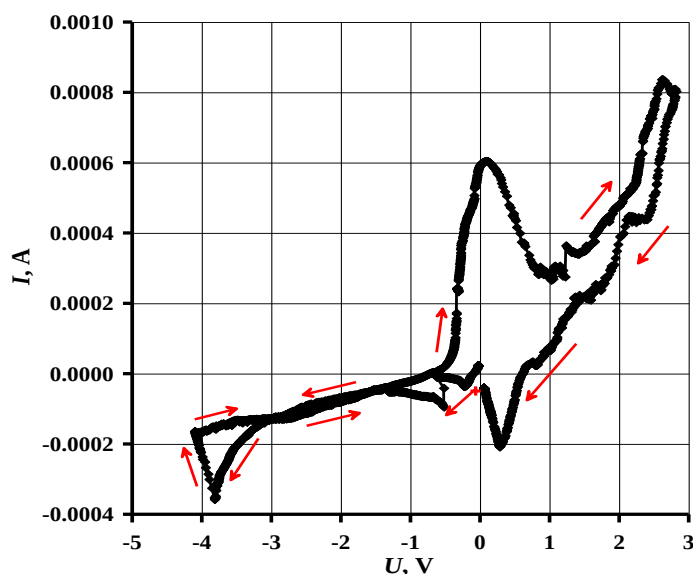


Fig. 4.3. Caracteristica curent-tensiune a monocristalului $GaSe$ intercalat cu Cd din soluție apoasă de $CdCl_2$ timp de 60 ore la temperatura camerei.

Mecanismele de trecere a curentului prin sistemul semiconductor-electrolit, observate din caracteristica curent-tensiune ciclică a monocristalelor de *GaSe* intercalate cu *Cd* din soluție apoasă de CdCl_2 , corespund proceselor Faraday atât reversibile, cât și ireversibile. Forma respectivă a caracteristicii se observă și după extragerea eșantioanelor din electrolit, și menținerea lor de lungă durată în atmosferă normală. În rezultat se poate conchide despre faptul, că cadmiul intercalat în monocristalele de *GaSe* se găsește în formă liberă, ca ioni de Cd^{2+} .

4.2. Caracteristica eșantioanelor prin măsurătorii electrice și fotoelectrice

În calitate de electrozi pentru măsurători fotoelectrice s-au folosit straturi subțiri din *In*. În Figura 4.4 sînt prezentate caracteristicile curent-tensiune a plăcilor monocristaline de *GaSe* cu electrozi de *In*. Blocurile de *GaSe* au fost supuse tratamentului termic în vid la temperatura 690÷850 K, cu durata de la 30 min pînă la 5 ore. Prin exfoliere din blocuri a plăcilor cu grosimi de 100÷300 μm s-au preparat probe pentru măsurători electrice. Caracteristicile electrice ale materialelor pentru confecționarea ulterioară a detectorilor de radiație *X* sînt incluse în Tabelul 4.1.

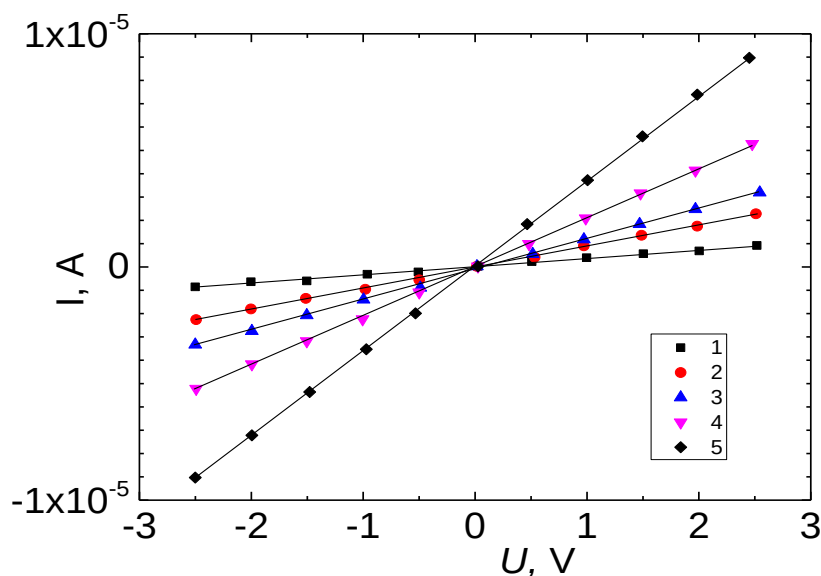


Fig. 4.4. Caracteristicile curent-tensiune a probelor de *GaSe* supuse tratamentului termic în vid la temperatura 703 K±10 K, cu durata 5 ore (1), 4 ore (2), 3 ore (3), 1,5 ore (4), 0,5 ore (5).

Cîmp electric orientat pe direcția axei cristalografice C_6 .

Tabelul 4.1. Dependența rezistenței probelor de *GaSe* în funcție de durata tratamentului

<i>GaSe</i> tratat la temperatura 703±10 K							
Timpul tratamentului, ore		0	0,5	1,5	3,0	4,0	5,0
Rezistența, Ω	Polarizarea electrică $E \parallel C$	$6,4 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$
	Polarizarea electrică $E \perp C$	$5 \cdot 10^6$	$8,9 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
<i>GaSe</i> tratat la temperatura 833±10 K							
Timpul tratamentului, ore		0	0,5	1,5	3,0	4,0	5,0
Rezistența, Ω	Polarizarea electrică $E \parallel C$	$3,2 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^5$
	Polarizarea electrică $E \perp C$	$8 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$

Tratamentul termic al eșantioanelor de *GaSe* preparate pentru receptori rezistivi de radiație X, la temperatura 703 K duce la omogenizarea eșantioanelor și la micșorarea defectelor structurale între împachetările stratificate, fapt care se manifestă prin mărirea conductibilității electrice cu mai mult de două ordine de mărime. Pe direcția paralelă la suprafața straturilor tratamentul termic nu produce schimbări esențiale asupra stărilor electronice, care determină mecanismele de transport.

Tratamentul termic al eșantioanelor de *GaSe* la temperatura 833 K, cu durata de 0,5÷1,5 ore, omogenizează probele, iar continuarea tratamentului cu durata de 2÷5 ore duce la generarea unor defecte care contribuie la micșorarea conductibilității electrice a eșantioanelor, atât pe direcția împachetărilor stratificate, cât și pe direcția perpendiculară împachetărilor *Se-Ga-Ga-Se*.

În Tabelul 4.2 sunt incluși parametrii electrici a eșantioanelor de *GaSe* preparate pentru detectori de radiație X. Aici pentru comparație, sînt incluși parametrii electrici care determină caracteristicile tehnice ale detectorilor de radiație X pe bază de *Ge* și *CdTe* dopat cu *Cl*.

Tabelul 4.2. Parametrii eșantionului de *GaSe* care determină sensibilitatea detectorilor rezistivi de radiație X. Pentru comparare sunt incluși parametrii detectorilor tehnici de radiație X pe bază de *CdTe* și *Ge*

Material	Număr atomic	Densitate, g/cm ³	Temperatura de lucru, K	Lățimea benzii interzise, eV	Energie de generare a perechii electron-gol, eV	Mobilitate de drift, cm ² V ⁻¹ s	Timp mediu de viață, s	Produs mobilitate și timp de viață, cm ² V ⁻¹ s ²
p- <i>GaSe</i>	32	4,55	300	2,0	6,3	27 ($\perp C$) 48 ($\parallel C$)**	(1-5)·10 ⁻⁷ *	2,7·10 ⁻⁶ 1,4·10 ⁻⁵
compozit <i>GaSe</i> - <i>CdSe</i>	38	5,1-5,3	300	1,8-2,0	4,4-6,3	tip p 33 ($\perp C$) 17 ($\parallel C$)	<10 ⁻⁸	≤10 ⁻⁷
<i>Ge</i>	32	5,32	77	0,74	3,0	3,6·10 ⁴	2·10 ⁻⁵	7,2·10 ⁻¹
<i>GaTe</i> (Cl)	50	6,0	300	1,48	4,4	50-60	10 ⁻⁷	(5-6) 10 ⁻⁶

* relaxarea fotocurentului la excitare cu impulsuri $\tau=10^{-8}$ s. $\lambda=337,4$ nm.

** din măsurători fotoelectrice și curent FEM

4.3. Fotoconductibilitatea monocristalelor și a structurilor nanolamelare cu semiconductori *GaSe*.

4.3.1. Elemente fotosensibile pe baza semiconductoarelor *GaSe*

În Figura 4.5 este prezentată dependența spectrală a fotosensibilității cristalelor *GaSe* nedopate (curba 1) și *GaSe* dopate cu 0,5% at. *Cd* (curba 2) și *GaSe* intercalate cu *Cd* din fază de vapori la 750 K (curba 3).

După cum se vede din comparația Figurii 4.5 (curba 1) cu Figura 3.2, cristalele de *GaSe* la temperatura camerei sunt fotosensibile în intervalul de energii $> 1,9$ eV și marginea roșie a fotosensibilității este determinată de absorbția excitonică. La temperatura camerei energia termică ($kT \approx 25$ meV) este comensurabilă cu energia de legătură a perechii electron-gol (exciton). O parte din excitoni anihilează, formând banda de emisie fotoluminescentă care bine se evidențiază la temperaturi joase. Cristalele *GaSe* dopate cu *Cd* în cantități până la 0,50% at. sunt fotosensibile în intervalul de energii (1,3÷3,5 eV) (Figura 4.5).

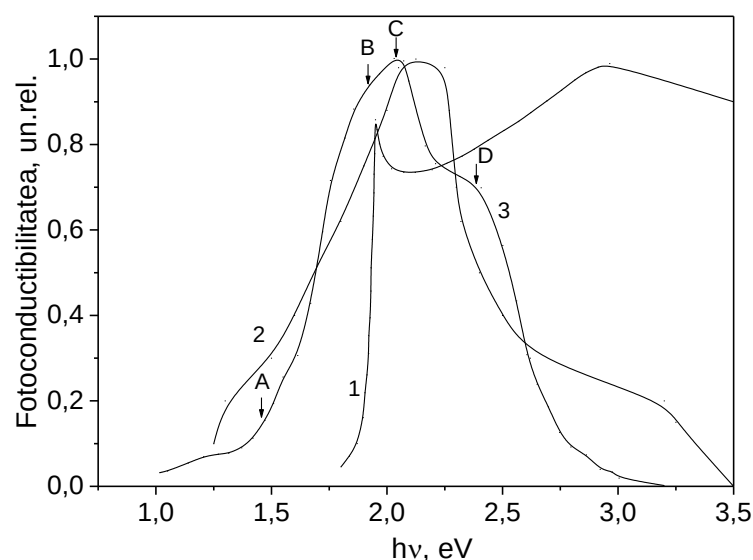


Fig. 4.5. Fotosensibilitatea cristalelor *GaSe*: *GaSe* nedopat (curba 1); *GaSe* dopat cu 0,5 % at *Cd* (curba 2) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la 750 K (curba 3).

În intervalul de energii $2,2 \leq h\nu \leq 3,4$ eV (curba 1) fotosensibilitatea monoton crește, atingând valoarea de maxim la energia 3,4 eV, mărime care corespunde tranzițiilor optice din a doua subbandă de valență (Z_3) în banda de conducție (Z_1) [7]. Includerea în procesul de absorbție a noului canal, conduce la micșorarea substanțială a adâncimii de pătrundere a radiației în probă și prin aceasta, la mărirea vitezei de recombinare prin intermediul stărilor de suprafață. Astfel, odată cu majorarea energiei fotonilor $h\nu \geq 3,4$ eV, fotocurentul prin eșantion monoton descrește. Marginea benzii de fotosensibilitate a monocristalelor *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* este deplasată în regiunea UV a spectrului (Figura 4.5, curba 2). În regiunea marginii benzii de fotosensibilitate (violet-ultraviolet) coeficientul de absorbție atât în cristalele de *GaSe* nedopate, cât și dopate cu *Cd* este mai mare de 10^5 cm^{-1} . Astfel purtătorii de sarcină de neechilibru se generează într-un strat cu grosimea submicronică de la suprafața eșantionului.

Caracteristicile spectrale ale fotosensibilității în care s-au introdus procesele de absorbție a luminii și mecanismele de recombinare au fost calculate în lucrările [206-207]. Dependența spectrală a fotoconductibilității eșantionului în care lumina se absoarbe se dă prin relația [207]:

$$\sigma \sim \frac{(1-R)\eta I(1-e^{-\alpha d})}{1+Re^{-\alpha d}} \left(1 + \frac{SL}{D} \frac{cth\frac{d}{2L} - \alpha Lcth\frac{\alpha d}{2}}{1-\alpha^2 L^2} \right), \quad (4.1)$$

Unde α și R sunt coeficienți de absorbție și de reflexie;

I - Numărul de fotoni incidenți pe unitate de arie a eșantionului;

S - viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru la suprafața;

D - coeficientul de difuziune ambipolară, L – parcursul de difuziune efectiv;

d - grosimea eșantionului.

În cazul eșantionului cu grosimea $d \gg L$ și a absorbției intense $\alpha L \gg 1$, respectiv și $\alpha d \gg 1$, termenul din fața parantezei din (4.1) este o mărime slab dependentă de energie și din (4.1) rezultă proporționalitatea:

$$\sigma \sim 1 + \frac{S}{D} \frac{1}{1 + \alpha L}. \quad (4.2)$$

A fost analizată dependența spectrală a fotocurentului eșantionului *GaSe* dopat cu 0,5% at. de *Cd* și a plăcii de *GaSe* tratată în vapori de *Cd* la temperatura 750 K timp de 40 min, în intervalul de energii cu descreștere pronunțată a fotocurentului ($h\nu > 2,3$ eV). În Figura 4.6 este prezentată dependența spectrală a coeficientului de absorbție a eșantioanelor studiate în intervalul acestor energii.

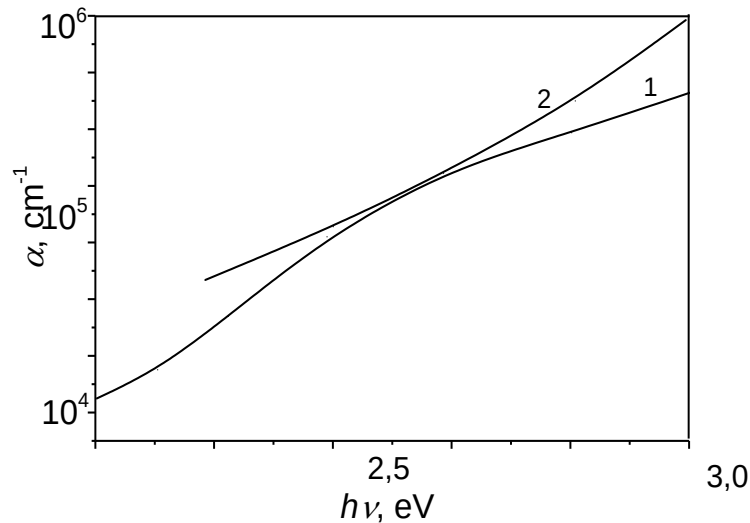


Fig. 4.6. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție a plăcii de *GaSe* dopat cu 0,5% at. *Cd* cu grosimea $d=3,2 \mu\text{m}$ (curba 1) și a plăcii de *GaSe* cu grosimea $d \sim 5,3 \mu\text{m}$ supusă tratamentului termic la temperatura 750 K, timp de 40 min în vapori de *Cd* (curba 2), la energii a fotonilor $h\nu > 2,3$ eV.

După cum se vede din această dependență, la majorarea energiei de la 2,5 eV pînă la 3,0 eV, coeficientul de absorbție crește cu mai puțin de un ordin de mărime și atinge valoarea $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru $\alpha L \gg 1$ din (4.2) se obține:

$$\sigma \sim 1 + \frac{S}{D} \frac{1}{\alpha}. \quad (4.3)$$

În Figura 4.7 este prezentată 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) din care s-a determinat raportul D/S egal cu $0,38 \mu\text{m}$ și $0,05 \mu\text{m}$ respectiv.

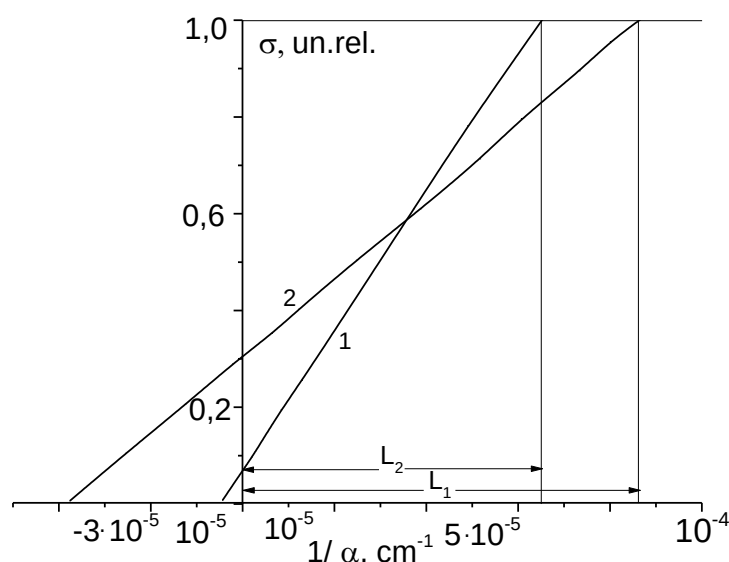


Fig. 4.7. Dependența $\sigma(1/\alpha)$ pentru monocristalele de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* (1) și *GaSe* intercalat cu *Cd* la $T=750$ K (2).

De asemenea, după abscisa punctului de intersecție a dreptei (1) cu dreapta orizontală, corespunzătoare valorii maxime a fotoconductibilității ($\sigma = 1$) s-a determinat parcursul L egal cu $0,87 \mu\text{m}$ pentru *GaSe* dopat cu 0,5% at. de *Cd* și $0,65 \mu\text{m}$ pentru *GaSe* intercalat cu *Cd*.

Așadar, putem concluziona că prezența cristaliților de *CdSe* în compozit, cât și granulara cristaliților de *GaSe*, duce la mărirea vitezei de recombinare S a purtătorilor de sarcină de neechilibru, cât și la micșorarea parcursului de difuzie a acestora. Totodată, dacă comparăm valorile parcursului de difuzie L cu dimensiunile cristaliților de *CdSe* și *GaSe* de pe imaginile microscopice a plăcilor de *GaSe* intercalate cu *Cd* din fază de vapori se ajunge la concluzia că procesele de generare și recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru au loc în interiorul cristaliților de pe suprafața eșantionului.

Întrucât 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 adâncul benzii fundamentale de absorbție a eșantioanelor cercetate, au loc în cristalele de *GaSe* a compozitului.

Absența benzii înguste de fotosensibilitate de la 2,06 eV (Figura 4.5, curba 1) în cristalele *GaSe(Cd)* poate fi explicată prin faptul că atomii impuritari de *Cd* introduși în *GaSe* creează centre impuritate care ecranează efectiv legăturile electron-gol. Micșorarea fotosensibilității în adâncul benzii de absorbție fundamentală a cristalelor *GaSe* cu concentrația atomilor de cadmiu $\geq 0,05\%$ at., indică despre faptul că în aceste cristale are loc stocarea atomilor de *Cd* la suprafața împachetărilor stratificate *Se-Ga-Ga-Se*.

Prezența atomilor impuritari de Cd în $GaSe$ (Figura 4.5, curba 2 și 3) conduce la fotosensibilitate pentru energii $h\nu < E_g$. Așadar, putem admite că atomii de Cd cu concentrația $\geq 0,01\%$ at. conduc la formarea nivelelor localizate în banda interzisă a cristalelor de $GaSe$, care participă la formarea aripilor de absorbție și, respectiv, la fotosensibilitate pentru energii $h\nu < E_g$. Marginea roșie a benzii fotosensibilității în cristalele $GaSe$ (0,50% at. Cd) este plasată pînă la 1,3 eV, fapt care indică prezența nivelelor neionizate adânci în banda interzisă. În domeniul IR ($h\nu < 2$ eV) fotocurentul monoton descrește odată cu energia fotonilor pînă la $h\nu \approx 1,7$ eV. Marginea roșie a fotocurentului în cristalele $GaSe$ dopate cu Cd ($\geq 0,05\%$ at.) clar conturează o bandă de fotosensibilitate cu maxim la 1,85 eV. Prezența acestei benzi de fotosensibilitate indică că atomii impuritari de Cd formează, odată cu nivele donore și acceptoare în apropierea extremității benzii de valență, nivele de conducție și acceptoare neionizate la $\sim 0,5$ eV de la podul benzii de valență. Menționăm, că în același interval de energii, atomii impuritari de Cd creează în cristalele ε - $GaSe$ un nivel acceptor la 0,34 eV de la banda de valență și nivel donor cu energia 0,15 eV, prin intermediul cărora recombina radiativ purtătorii de sarcină de neechilibru [47].

4.3.2. Sensori de radiații ionizante

În Figura 4.8 sînt prezentate caracteristicile curent-tensiune la iradierea probelor cu radiația CuK_α ($\lambda = 1,5406$ Å) la tensiune constantă de accelerare (45 kV) și intensitatea curentului anodic în tub röntgen de 5 mA și 8 mA.

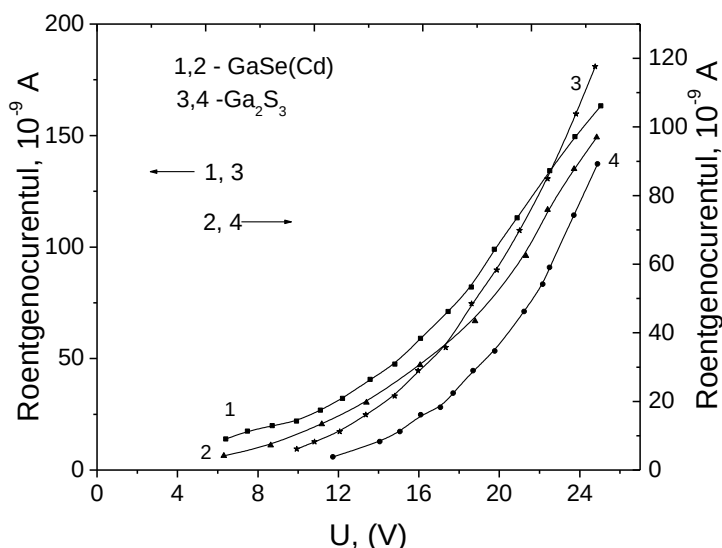


Fig. 4.8. Caracteristica curent-tensiune pentru diferite fluxuri constante de raze X:
1, 2 - $GaSe:Cd$; 3, 4 - Ga_2S_3 (1, 3 - $I_{ca} = 8$ mA; $U_{ca} = 45$ kV; 2, 4 - $I_{ca} = 5$ mA; $U_{ca} = 45$ kV)
 CuK_α ($\lambda = 1,5406$ Å).

În Figura 4.9 sînt prezentate intensitatea curentului generată de receptor de ε -GaSe și pentru comparare, a compusului Ga_2S_3 intercalat cu Cd în funcție de intensitatea curentului în tubul cu anticatod din Cu, la tensiune de accelerare constantă (30 kV).

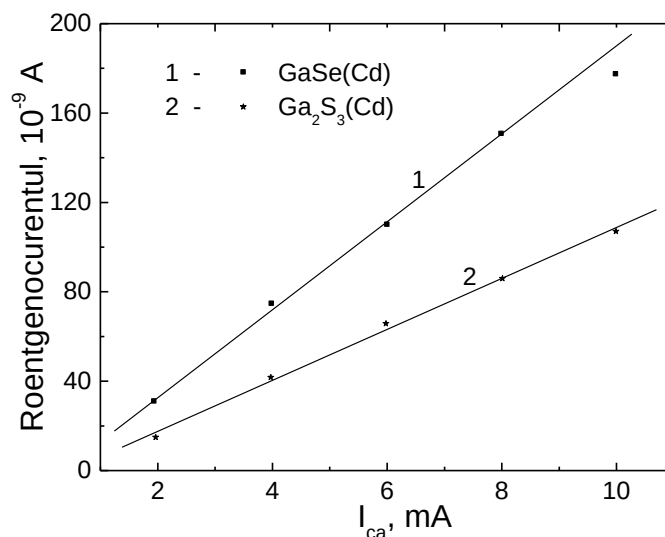


Fig. 4.9. Intensitatea curentului pentru $GaSe(Cd)$ (curba 1) și $Ga_2S_3(Cd)$ (curba 2) cu electrozi de In ($U = 24$ V) la iradierea probelor cu radiație X: CuK_{α} ($\lambda = 1,5406$ Å), $U_{ca} = 45$ kV.

Prin doparea compusului $GaSe$ cu elemente din grupele I, II, IV, surplusul acestora la temperatura de sinteză a compușilor ($T \geq 1173$ K) formează legături chimice între împachetările stratificate de tipul $Cal - Met - Met - Cal$ prin ce se atenuiază pronunțat anizotropia mecanică a eșantioanelor.

Elementele chimice Cd , Zn , ușor sublimă la temperaturi joase ($T \geq 523$ K) [207] fapt care permite intercalarea acestor elemente în spațiul dintre împachetările stratificate $Se-Ga-Ga-Se$.

4.3.3. Filtru optic pe baza structurilor cu straturi de oxid

Legăturile chimice dintre planele atomare în cristalele $GaSe$ și $InSe$ cu compoziție stoichiometrică sînt de așa natură, încît prin despicare se pot obține plăci cu suprafețe plan paralele perfecte la nivel atomic. Astfel, plăcile din aceste materiale reprezintă cavități rezonante pentru radiația care pătrunde în interior. Pe baza unor astfel de plăci monocristaline au fost elaborate filtre optice în transmitanță. Transmitanța optică a plăcilor de $GaSe$, este limitată de coeficientul de reflexie a luminii la frontiera aer - semiconductor și după cum se vede din Figura 4.10 în intervalul lungimilor de undă $650 \div 1700$ nm pentru $GaSe$, coeficientul de transmisie este mai mic de 60%.

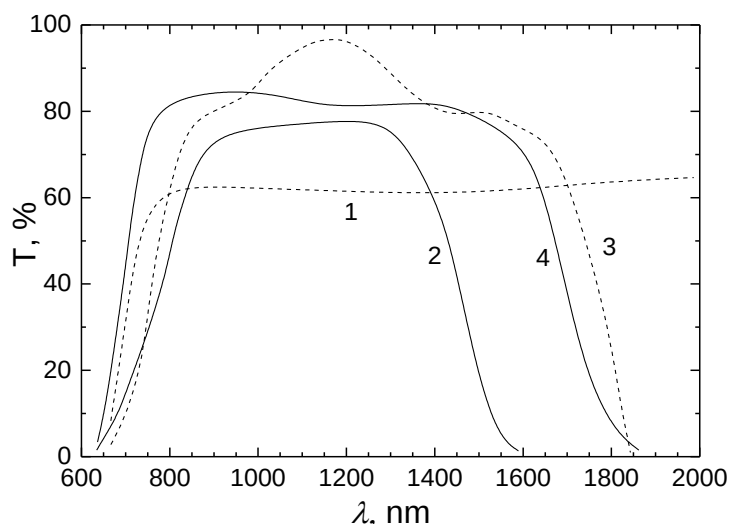


Fig. 4.10. Transmisia luminii în plăci despicate din monocristal de $GaSe$: 1 – $GaSe$, $d = 58 \mu m$; 2 – $GaSe$, $d = 43 \mu m$, oxidat în atmosferă normală la $T = 760 K$, timp de 2 ore; 3 – $GaSe$, $d = 65 \mu m$, cu strat de In_2O_3 ($d = 0,8 \mu m$) obținut prin depunere magnetron în atmosferă de vapori de H_2O -Argon ($GaSe-In_2O_3$); 4 – $GaSe$, $d = 1,8 \mu m$, cu o suprafață acoperită cu un strat de SnO_2 , cu grosimea $0,2 \mu m$ ($GaSe-In_2O_3$).

Filtrele optice cu transmisie înaltă ($T > 80\%$) la lungimi de undă $650 \div 1700 nm$ au fost obținute pe baza plăcilor de $GaSe$ cu grosimi submilimetrice suprafețele cărora au fost acoperite cu oxid propriu prin tratament la temperatura $760 K$, timp de 2 ore, în atmosferă normală, și prin acoperirea suprafeței cu strat de In_2O_3 . Stratul In_2O_3 a fost obținut prin depunere reactivă în radiofrecvență în atmosfera $Ar-H_2O$ -vapori.

În Figura 4.11 sînt prezentate caracteristicile spectrale ale filtrelor optice pe bază de $GaSe$ și $InSe$.

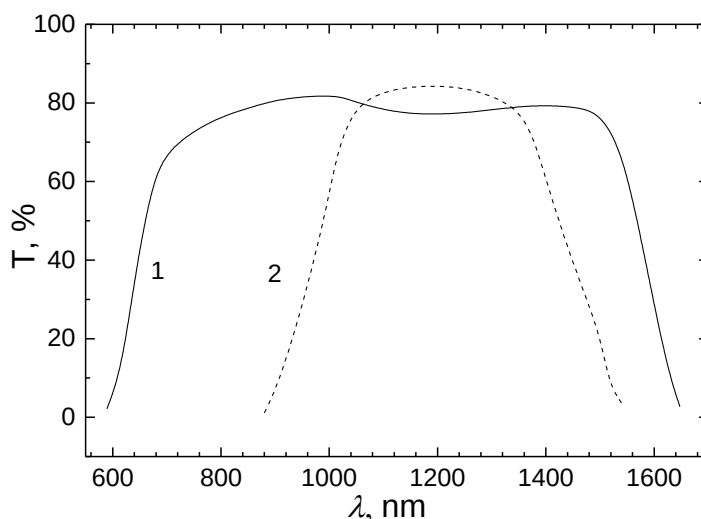


Fig. 4.11. Specrele de trasmisie a filtrelor pe baza plăcilor de $GaSe$ (curba 1) și $InSe$ (curba 2) la temperatura $80 K$: 1) $GaSe-In_2O_3$ ($d_{GaSe} = 830 \mu m$; $d_{In_2O_3} = 0,32 \mu m$); 2) $InSe-In_2O_3$ ($d_{InSe} = 520 \mu m$; $d_{In_2O_3} = 0,58 \mu m$).

Parametrii tehnologici și caracteristicile generale ale filtrelor optice pe baza plăcilor monocristaline din materiale $A^{III}B^{VI}$ sînt incluse în Tabelul 4.3.

Tabelul 4. 3. Parametrii tehnologici și caracteristicile generale ale filtrelor optice pe bază de *GaSe*

Index disp.	Mat. de bază	Grosimea plăcii, μm	Grosimea stratului de oxid, μm	Tehnologia obținerii stratului de oxid	Banda de transmisie, nm	Maximul de transmisie la $\lambda=1000$ nm, %	Lățimea benzii de transmisie la nivelul de 30%, nm
1	<i>GaSe</i>	58	fără oxid propriu	despicare din monocristal nedopat	de la 640	63	-
2	<i>GaSe</i>	43	oxid propriu	oxidare în atmosferă normală, la $T=760\text{K}$, timp de 2 ore	630÷1570	76	720
3	<i>GaSe</i>	65	Oxid In_2O_3 $d=0,6$	depunere reactiv în regim diodă la frecvența 3÷5 MHz. Atmosfera Ar- H_2O -vapori	670÷1800	87	1100
4	<i>GaSe</i>	1,8	Oxid SnO_2 $d=0,6$	depunere reactiv în regim diodă la frecvența 3÷5 MHz. Atmosfera Ar- H_2O -vapori Ținta de Sn spectral pur	630÷1800	85	1200

În Figura 4.11 sînt prezentate caracteristicile spectrale a filtrelor pe bază de *GaSe* cu strat de In_2O_3 (grosimea filtrului 830 μm , grosimea stratului de oxid 0,32 μm) și a filtrului din strat de *InSe* cu oxid In_2O_3 (grosimea plăcii *InSe* este de 520 μm , iar a stratului de In_2O_3 - 0,58 μm) la temperatura 80 K.

4.3.4. Structuri lamelare fotosensibile

Caracteristicile monocristalelor $p\text{-GaSe:Cd}$ determinate din măsurătorile Hall sînt introduse în Tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Proprietățile electrice ale compusului $p\text{-GaSe}$ dopat cu Cd

Compusul	Concentrația Hall $10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	Energia de activare (eV)	Mobilitatea $(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s})$
GaSe nedopat	0,2	0,56	$38 \div 45$
$\text{GaSe-0,01\% Cd}$	2	0,24	$20 \div 35$
$\text{GaSe-0,1\% Cd}$	4,2	0,24	-
$\text{GaSe-0,2\% Cd}$	5,7	0,24	-
$\text{GaSe-0,5\% Cd}$	8,3	0,22	$12 \div 20$

Dependența spectrală a fotocurentului pe direcția perpendiculară la axa C_6 și a tensiunii fotovoltaice în structurile lamelare $\text{GaSe-Ga}_2\text{O}_3$ s-a măsurat cu voltmetrul IIQ- 300 la o instalație pe baza monocromatorului MDR-2. Fotocurentul prin eșantion în regim de fotorezistor cât și prin structura semiconductor-oxid a fost calculat după diferența de potențial pe rezistorul de sarcină R_s . Caracteristicile optice și fotoelectrice ale eșantioanelor în regim de fotoconductivitate sunt legate prin relația [206]:

$$G = \frac{I_{ph}}{eWlI_0(1-R)[1-\exp(-\alpha d)]}, \quad (4.4)$$

unde $G = \frac{\tau}{t_r}$ – coeficientul de amplificare,

τ – timpul de viață al purtătorilor de sarcină minoritari,

t_r – timpul de transport al sarcinii electrice "e" (electronul) prin eșantion,

W – lățimea eșantionului,

l – lungimea eșantionului,

I_0 – intensitatea fascicolului de lumină incident,

R – coeficientul de reflexie,

α – coeficientul de absorbție,

d – grosimea eșantionului.

Fototensiunea U a heterojuncțiunii $\text{GaSe-Ga}_2\text{O}_3$ în regim de circuit deschis a structurilor iluminate cu fascicul de lumină cu densitatea I_0 se dă prin relația [206]:

$$U = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{(1-R)I_0 \left(1 - \frac{\exp(-\alpha d)}{\alpha L_n} \right)}{\frac{D_p n_{p0}}{L_n} + N_a (v_p + S_p) \exp\left(-\frac{eV_D}{kT}\right)} \right), \quad (4.5)$$

unde k este constanta Boltzmann,

T – temperatura,

S_p – viteza de recombinare a golurilor,

L_n – parcursul liber al electronilor în semiconductorul de tip p,

V_D – tensiunea aplicată la joncțiune (semiconductor-oxid propriu).

În Figura 4.12 sînt prezentate spectrele de absorbție a lamelor de $GaSe: Cd$ (curba 2) și a lamelor cu strat de oxid propriu pe suprafețe.

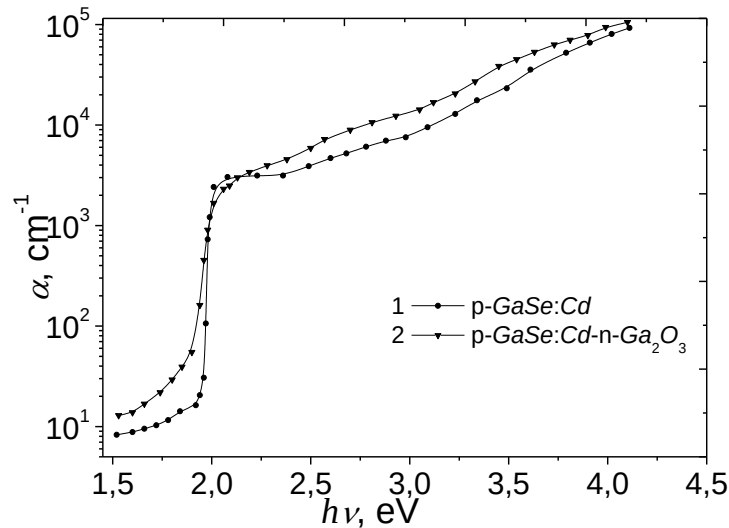


Fig. 4.12. Spectrele de absorbție calculate după formula (3.16) din măsurătorile transmitanței lamelor $p-GaSe: Cd$.

În regiunea $1,5 \div 2,0$ eV în $GaSe$ dependențele $\alpha(h\nu)$ sunt determinate de tranziții optice indirecte. Tranzițiile optice directe au loc la energii $h\nu > 2,0$ eV în $GaSe: Cd$. Creșterea mai pronunțată a coeficientului de absorbție la energii a fotonilor $h\nu > 3,2$ eV care se observă (Figura 4.12) atât în lamele primare, cât și după oxidarea acestora ($GaSe: Cd$) sînt legate de deschiderea a noi canale de absorbție în punctele cu simetrie înaltă a zonelor Brillouin (punctele X, L, Σ).

Dependențele spectrale ale fotocurentului în lamele de $p-GaSe: Cd$ cu grosimile $14,2 \mu m$ și $0,9 \mu m$ (Figura 4.13) sunt identice după formă cu $p-InSe: Cd$. Creșterea monotonă a fotocurentului în regiunea energiilor $1,5 \div 1,9$ eV este rezultat al generării purtătorilor de sarcină de neechilibru la tranziții optice indirecte.

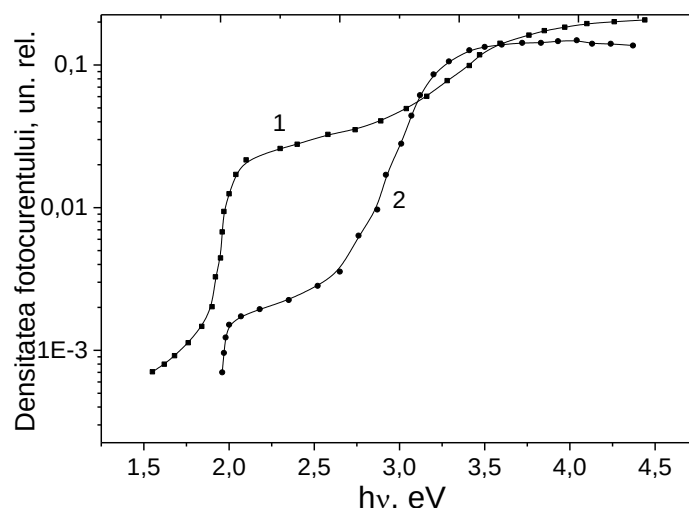


Fig. 4.13. Dependența spectrală a densității fotocurentului în lama de *GaSe: Cd* cu grosimea 14,2 μm (curba 1) și 0,9 μm (curba 2) la temperatura camerei.

Dependențele spectrale ale fotocurentului în lamele *GaSe* sunt în bună corelație cu formula (4.4), fapt care indică la câmpul electric din probă, cuprins în intervalul 10÷100 V/cm. Coeficientul de amplificare a purtătorilor de sarcină G este o mărime constantă și totodată este suficient de mică viteza de recombinare la suprafață a purtătorilor de sarcină minoritari în lamele monocristaline de *GaSe: Cd*.

Este cunoscut că conductivitatea electrică a filmelor Ga_2O_3 depinde de concentrația atomilor de oxigen ca dopant. Prin oxidare la temperaturi de 723÷773 K se obțin straturi Ga_2O_3 cu conductivitate electrică înaltă. Concentrația purtătorilor de sarcină majoritari (electronii) este în limitele $10^{17}\div 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitatea 40÷80 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [208]. Prin tratament termic la temperatură înaltă ($\sim 1173 \text{ K}$) se obține film dielectric de Ga_2O_3 .

În Figura 4.14 este prezentată distribuția spectrală a tensiunii de circuit deschis raportată la numărul de fotoni incidenți pe baza structurilor p-*GaSe* cu film dielectric de Ga_2O_3 și film oxidic obținute la temperatura 753 K (curba 1) și 973 K (curba 2).

După cum se vede caracteristicile FTEM ($h\nu$) structurile analizate sunt în bună corelație cu formula (4.5). Creșterea rapidă a tensiunii de circuit deschis în regiunea 1,85÷2,03 eV este cauzată de creșterea exponențială a coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale (Figura 4.14, curba 1). Mărirea monotonă a fototensiunii la majorarea energiei fotonilor în intervalul 2,03÷4,10 eV în structura fabricată la temperatura 753 K indică despre concentrația mică a centrelor de recombinare a purtătorilor de sarcină minoritari în regiunea de contact Ga_2O_3 -*GaSe*, rezultat care este în bună concordanță cu spectrul fotoconducției.

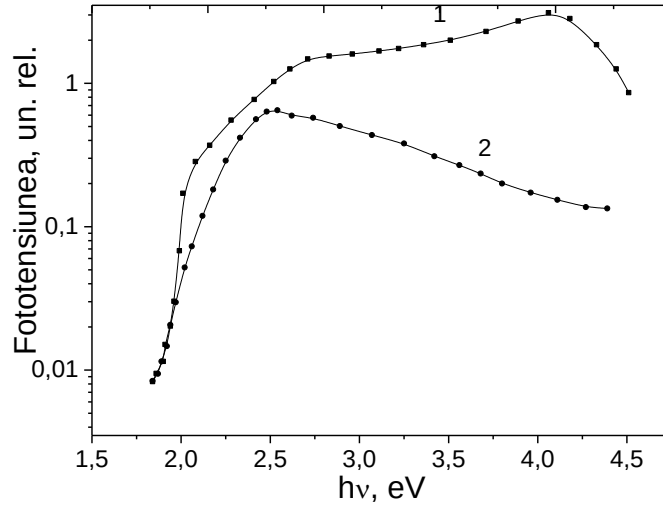


Fig. 4.14. Dependența spectrală a tensiunii de circuit deschis a structurilor $p\text{-GaSe}/i\text{-Ga}_2\text{O}_3/n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu strat de oxid propriu, obținut la temperatura 753 K timp de 90 min (curba 1) în atmosferă normală. Grosimea lamei GaSe $d=11,5\ \mu\text{m}$.

Așadar, la temperatura de oxidare 753 K, concentrația defectelor formate de prezența oxidului Ga_2O_3 nu depășește concentrația acestora pe suprafața liberă a lamei de GaSe . Micșorarea rapidă a fototensiunii de circuit deschis la energii $h\nu > 4,0\ \text{eV}$ este cauzată de majorarea coeficientului de reflexie de la suprafața filmului de Ga_2O_3 ($n \approx 3,3$) [209].

Dependența spectrală a fototensiunii $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/i\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaSe}$ cu film oxidic fabricat la temperatura 973 K reprezintă o curbă cu un maxim la $h\nu \approx 2,5\ \text{eV}$ și o micșorare monotonă la energii a fotonilor $h\nu > 2,5\ \text{eV}$. Parcursul liber al purtătorilor de sarcină minoritari în lamele de GaSe nedeformate, detrmnat din analiza relaxării fotocurentului la iluminarea părții opuse a eșantionului cu impulsuri scurte de lumina monocromatică (metoda descrisă în [209] este comensurabilă cu grosimea lamei de GaSe din structură. La parcurs liber al purtătorilor de sarcină de neechilibru de așa mărime, distribuția spectrală a FTEM trebuie să fie în corespondență directă cu caracteristica $\alpha(h\nu)$. Micșorarea monotonă a tensiunii FTEM în intervalul de energii $h\nu > 2,5\ \text{eV}$ cu tendința spre saturație la energii mari indică despre valori mai mici a parcursului de difuzie a sarcinilor generate în lama GaSe .

Din formula (4.5) se vede $U(h\nu)$ capătă tendință de micșorare odată cu lungimea de undă a radiației incidente pentru viteza de recombinare la interfața constantă dacă adâncimea curburii benzilor în GaSe $d < L_n$. Pentru $\alpha d_n \ll 1$ și S_n independent de energia fotonilor din (4.5) se vede că fototensiunea monoton se micșorează odată cu factorul [210].

$$V \sim \frac{\alpha I_0}{\alpha L_n} + 1. \quad (4.6)$$

Variind intensitatea radiației monocromatice ΔI_0 așa ca să se păstreze mărimea constantă a fototensiunii, poate fi determinat parcursul liber al purtătorilor de sarcină minoritari.

În Figura 4.15 sînt prezentate rezultatele măsurării variației intensității ΔI_0 a fascicolului incident în funcție de mărimea inversă a coeficientului de absorbție la energii din intervalul 3,0÷4,0 eV. Valoarea relativ mică a parcursului liber L_n de 0,8 μm indică că la temperatura de 973 K la interfața Ga_2O_3 - GaSe se formează defecte structurale proprii și faze noi (Ga_2Se_3 , GaO), care servesc ca centre de împrăștiere și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru la suprafața lamei GaSe .

Menționăm că parcursul de difuziune a purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalele de GaSe dopat cu 0,5% at. de Cd , determinat din caracteristicile spectrale a fotoconductibilității și a absorbției fotonilor din adîncul benzii fundamentale, egal cu 0,87 eV, bine corelează cu valoarea lui L obținută din dependența spectrală a fototensiunii de circuit deschis în structura Ga_2O_3 - GaSe .

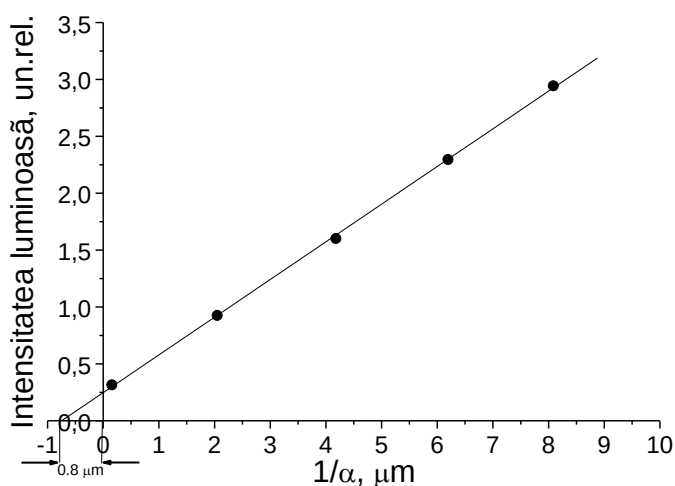


Fig. 4.15. Determinarea parcursului liber de difuzie în structura $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/i\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaSe}$ cu strat de oxid propriu preparat la temperatura 973 K timp de 90 min în atmosferă normală.

În Figura 4.16 este prezentată diagrama benzilor structurii $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/i\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaSe}$ calculată pe baza spectrelor de absorbție și fotoconductivitate a lamelor GaSe și Ga_2O_3 , măsurătorilor concentrației purtătorilor de sarcină liberi în GaSe și Ga_2O_3 . Mărimea curburii benzilor în regiunea de contact $p\text{-GaSe}-i\text{-Ga}_2\text{O}_3$ egală cu 0,5 eV a fost determinată în [209] din măsurătorile caracteristicilor C - U .

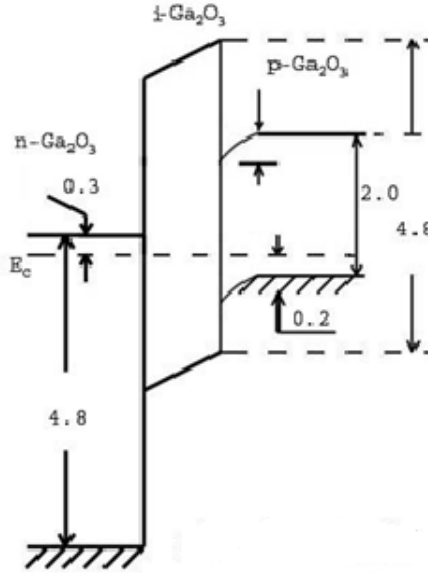


Fig. 4.16. Diagrama benzilor structurii n-Ga₂O₃/ i-Ga₂O₃/ p-GaSe.

4.3.5. Structuri GaSe-CdSe

Difractogramele XRD demonstrează că prin intercalarea plăcilor de GaSe cu Cd la temperatură cuprinsă în intervalul 630÷830 K (Figurile 2.32 ÷ 2.34) se obține un material compus din cristalite de GaSe și CdSe. Formațiunile de CdSe bine se văd din imaginile SEM a suprafeței exterioare a lamei prezentate în (Figura 2.21, Figura 2.23). Este ușor de observat că prin intercalare la temperaturi înalte (630 K, 750 K, 830 K) suprafața lamei GaSe este acoperită cu un strat de grosime submicronică de CdSe. Stratul policristalin de CdSe este bun conductor electric cu $\sigma \sim (1\div 2) \cdot 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ și concentrația purtătorilor de sarcină electrică majoritari (electroni) de $(3\div 5) \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Densitatea curentului purtătorilor de sarcină de neechilibru (golurile) în stratul de CdSe de la interfața heterojoncțiunii J_p se dă prin expresia [211]:

$$J_p = q\Phi_0 \frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1} \left[\exp\left(-\frac{d}{L_p}\right) - \exp(-\alpha d) \right]. \quad (4.7)$$

unde q – sarcina electrică a electronului,

Φ_0 – densitatea fluxului de fotoni,

α – coeficientul de absorbție,

L_p – parcursul liber al golurilor în stratul CdSe,

d – adâncimea de pătrundere a radiației.

Pentru $\alpha d \gg d$ și $L_p \gg d$ din (4.1) obținem:

$$J_p = q\phi_0 \frac{1}{1 + \frac{1}{j} \frac{1}{L_p}}. \quad (4.8)$$

Parcursul liber al golurilor L_p cu stratul de $CdSe$ de la interfața joncțiunii $GaSe-CdSe$ a fost estimată din (4.2) fiind măsurati J_p , Φ_0 , α la lungimea de undă emisă de laserul $He-Ne$. Pentru $\lambda=632,8$ nm, $\Phi_0=4$ mW·cm⁻², $j=2\cdot 10^4$ cm⁻¹ și $J_p=1,5$ mA, obținem $L_p=1,5\cdot 10^{-6}$ m. Întrucât grosimea stratului de $CdSe$ de pe suprafața (001) a plăcii de $GaSe$ nu depășea 0,3 μm, putem conchide că purtătorii de sarcină de neechilibru generați în stratul de $CdSe$ al heterojoncțiunii $GaSe-CdSe$ ajung la joncțiune.

Mecanismul de formare a structurilor lamelare de $CdSe-GaSe$ este determinat atât de presiunea vaporilor de Cd , cât și de dimensiunea semiconductorului lamelar stratificat de $GaSe$. Formarea legăturilor $Cd-Se$ se inițiază sub formă de clusteri bidimensionali insulari la temperaturi de peste 600 K, la durate de tratament mari (de peste 50 ore). Folosind tehnologia de intercalare descrisă în Capitolul 2, au fost obținute probe prin tratarea plăcilor monocristaline de $GaSe$ cu grosimi de la unități pînă la cîteva sute de microni și temperaturi din diapazon larg (mai mari decît temperatura de solidificare a Cd).

În Figura 4.17 este prezentată dependența spectrală a tensiunii de circuit deschis pentru două structuri, la iluminare prin stratul de $GaSe$ cu grosimea stratului de $GaSe$ de 7,6 μm și 28,1 μm. După cum se vede din figură, purtătorii de sarcină de neechilibru se generează atât în stratul policristalin de $CdSe$, cât și în $GaSe$. Saltul caracteristicii spectrale a fototensiunii la energii mai mari de 1,9 eV este determinat de marginea benzii de absorbție a stratului de $GaSe$.

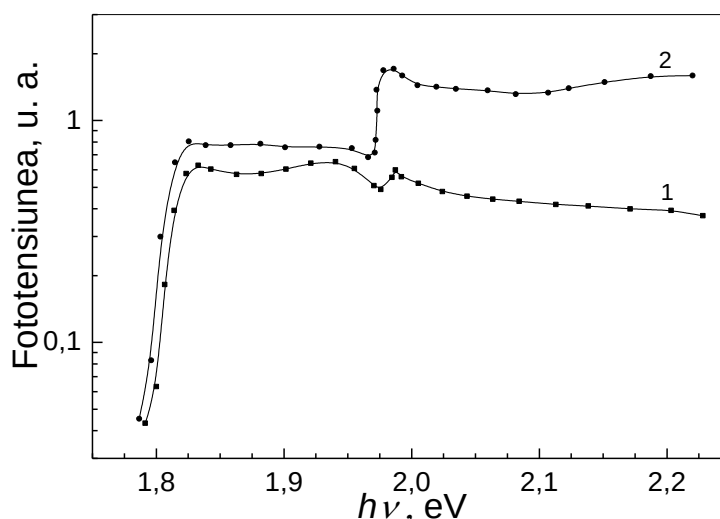


Fig. 4.17. Dependența spectrală a tensiunii de circuit deschis a structurii $GaSe-CdSe$ obținută prin intercalarea lamelor de $GaSe$ cu grosimea de 28,1 μm (curba 1) și 7,6 μm (curba 2) cu Cd din vapori, la temperatura 630 K, timp de 60 ore.

Coeficientul de absorbție a fotonilor cu energia $h\nu \approx 2,0$ eV este $\alpha \approx 10^3$ cm⁻¹ și are tendința de creștere monotonă odată cu mărirea energiei fotonilor. Astfel, prezența tensiunii fotovoltaice la energia $h\nu > 2,0$ eV în structurile cu strat de $GaSe$ cu grosimea 7,6 μm și 28,1 μm

este determinată de dependența spectrală a coeficientului de absorbție în această regiune spectrală. Din Figura 4.16 se vede că structurile *GaSe-CdSe* obținute prin tratament termic a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Cd* pot servi ca fotoreceptori neselectivi spectral cu banda largă de sensibilitate, cât și ca elemente în energetica fotovoltaică solară.

4.4. Concluzii la capitolul 4

1. Ionii de Cd^{+2} intercalați din soluție de $CdCl_2$ între împachetările elementare a monoseleniurii de galiu sunt în stare liberă și influențează mecanismele de trecere a curentului prin structura semiconductor-electrolit, atât în procesul Faraday reversibil și ireversibil, cât și după menținerea de durată lungă a eșantionului în atmosferă normală;
2. Stocarea atomilor de cadmiu la interfața dintre împachetările elementare din regiunea legăturilor polarizaționale în monoseleniura de galiu conduce la crearea centrelor impuritate, care pe de o parte ecranează legăturile electron-gol, iar pe de altă parte formează nivele neionizate adânci în banda interzisă, prin intermediul cărora purtătorii de sarcină recombină, formează structura aripilor de absorbție și respectiv marginea roșie a benzii de fotosensibilitate;
3. S-a demonstrat că monocristalele *GaSe* și Ga_2S_3 intercalate cu atomi de *Cd* pot servi ca materiale primare pentru fabricarea modelelor de laborator a rezistorilor sensibili la radiația Roentgen CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$);
4. În baza semiconductorilor stratificați de *GaSe* și *InSe* cu oxizi de Ga_2O_3 și In_2O_3 au fost fabricate filtre optice cu transmisie înaltă ($T \sim 80\%$) în domeniul spectral 650÷1700 nm;
5. Prin oxidarea lamelelor de *GaSe* la temperatura 753 K se obțin straturi de Ga_2O_3 care prin prezența atomilor de oxigen ca dopant, micșorează concentrația centrelor de recombinare a purtătorilor de sarcină minoritari în regiunea de contact *GaSe-Ga₂O₃*;

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 și prezența fisurii, au 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 vaporilor de *Cd* și durata procesului de intercalare, care a variat în intervalul de la 10 min până la 60 ore;
2. Intercalarea termică cu *Cd* din fază de vapori între împachetările stratificate ale cristalelor de ϵ -*GaSe* formează centre de nucleație pentru compozitele micro- și nanocristaline de *GaSe* și *CdSe*, care determină structura benzilor de absorbție excitonică, fotosensibilitate, fotoluminescență, anizotropia proprietăților optice și absorbția în regiunea vibrației rețelei cristaline a compozitului *GaSe-CdSe*;
3. 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.
4. Micșorarea coeficientului de absorbție a compozitului nanolamelar *GaSe-CdSe* la energiei $h\nu < 1,95 \text{ eV}$ 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 aripei 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*.

Rezultatele cercetărilor incluse în teza de doctorat permit formularea următoarelor recomandări:

1. 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;
2. 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*;
3. 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: Physical Review 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: Journal 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: Computational Materials Science, 2013, Vol. 67, p.73-82.
4. Shun-Ru Zang et al. First-principles study of the elastic, electronic and optical properties of ϵ -GaSe layered semiconductor. In: Physica B, 2013, Vol. 436, p.188-192.
5. Plucinski L. et al. Electronic band structure of GaSe (0001):Angle-resolved photoemission and *ab initio* theory. In: Physical Review B, 2003, Vol. 68, p.125304.
6. Olguin D., Rubio-Ponce A. and Cantarero A. Ab initio electronic band structure study of III-VI layered semiconductors. In: European Physical Journal B, 2013, Vol.86, p.40141-1- 40141-9.
7. 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: Physica Status Solidi (b), 2003, Vol. 235, no. 2, p. 267-276.
8. Le Toullec R., Piccioli N. and Chervin J. C. Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K. In: Physical Review B, 1980, Vol. 22, p. 6162-617.
9. Capozzi V. Direct and indirect excitonic emission in GaSe. In: Physical Review. B, 1981, Vol. 232, p. 836-840.
10. Драпак С. И. и др. Собственный окисел, возникающий на поверхности скола селенида галлия в результате длительного хранения. В: Физика и техника полупроводников, 2008, т. 42, вып. 4, с. 423-430.
11. Capozzi V. and Minafra A. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. In: Journal of Physics. C: Solid State Physics., 1981, Vol. 14, no. 29, p. 4335-4346.
12. Yamada A. et al. Layered compound substrates for GaN growth. In: Journal of Crystal Growth, 1999, Vol. 201-202, p. 332-335.
13. Koma A. Van der Waals epitaxy for highly lattice-mismatched systems. In: Journal of Crystal Growth, 1999, Vol. 201-202, p. 236-241.
14. Allakhverdiev K. et al. Tunable middle infrared radiation generation in a GaSe crystal. In: Journal of Applied Physics., 2003, Vol. 93, no. 6, p. 3336-3339.

15. Shigetomi S., Ikari T. And Nakashima H. Electrical Properties of p- and n-GaSe Doped with As and Ge. In: Japanese Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 39, p. 5083-5084.
16. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Temperature dependence of photoluminescence of layer semiconductor p-GaTe. In: Journal of Luminescence, 1998, Vol.78, no. 2, p.117.
17. Shigetomi S., Ikari T. And Nishimura H. Optical and Electrical Properties of p-GaSe doped with Sb. In: Japanese Journal of Applied Physics, 1993, Vol. 32, no. 6A, p. 2731.
18. Fivaz R. and Mooser E. Mobility of Charge Carriers in Semiconducting Layer Structures. In: Physical Review B, 1967, vol.163, p. 743-755.
19. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Electrical characteristics of layer semiconductor p-GaSe doped with Cd. In: Journal of Applied Physics, 1993, Vol. 73, no.9, p. 4686-4688.
20. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Optical and electrical-properties of layer semiconductor p-GaSe doped with Zn. In: Journal of Applied Physics, 1993, Vol. 74, no. 6, p. 4125-4129.
21. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Impurity levels in layer semiconductor p-GaSe doped with Mn. In: Journal of Applied Physics, 1994, Vol.76, no.1, p. 310-314.
22. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Electrical properties of layer semiconductor p-GaSe doped with Cu. In: Journal of Applied Physics, 1996, vol. 80, no. 8, p. 4779-4781.
23. Balitskii O.A., Savchyn V.P., Yukhymchuk V.O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation. In: Semiconductor Science and Technology, 2002, vol. 17, no. 2, p. L1-L4.
24. Balitskii O.A. et al. Characteristics of phase formation during indium selenides oxidation. In: Materials Chemistry and Physics, 2000, Vol. 65, no. 2, p. 130-135.
25. Iwakuro H., Tatsuyama Ch. and Ichimura Sh. XPS and AES Studies on the Oxidation of Layered Semiconductor GaSe. In: Jpn. Journal of Applied Physics, 1982, Vol. 21, p. 94.
26. Miyake I., Tanpo T. and Tatsuyama Ch. XPS Study on the Oxidation of InSe. In: Japanese Journal of Applied Physics, 1984, Vol. 23, p. 172-178.
27. Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. Characterization of phosphorus in layer semiconductor GaSe. In: Journal of Luminescence, 1998, Vol. 79, p. 79-84.
28. Shigetomi S. and Ikari T. Impurity Effect on Electrical Conduction in n-GaSe Doped with Si, Sn and Ge. In: Japanese Journal of Applied Physics, 2005, Vol.44, no.10, p.7521-7523.
29. Shigetomi S. and Ikari T. Impurity levels in the layered semiconductor p-GaSe doped with group V elements As, Bi and Sb. In: In: Physica Status Solidi (b), 2005, Vol. 242, no. 15, p. 3123-3128.

30. Micocci G., Serra A. and Tepore A. Electrical properties of *n*-GaSe single crystals doped with chlorine. In: Journal of Applied Physics, 1997, vol. 82, no. 5, p. 2365-2369.
31. Sánchez-Royo J. F. et al. Tin-related double acceptors in gallium selenide single crystals. In: Journal of Applied Physics, 1998, Vol. 83, no. 9, p. 4750-4755.
32. Shigetomi S. and Ikari T. Optical properties of GaSe grown with an excess and a lack of Ga atoms. In: Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 94, no. 8, p. 5399-5401.
33. Micocci G., Serra A. and Tepore A. Impurity Levels in Sn-Doped GaSe Semiconductor. In: Physica Status Solidi (a), 1997, Vol. 162, no. 2, p. 649-659.
34. Mozol P. E. et al. Effect of Laser Irradiation on Low-Temperature Photoconductivity and Photoluminescence Spectra of Gallium Selenide. In: Physica Status Solidi (b), 1989, Vol. 153, no. 2, p. 667-673.
35. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Electrical and Optical Characteristics of the Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Ag. In: Physica Status Solidi (a), 1997, Vol. 160, no.1, p. 159-164.
36. Shigetomi S. et al. Deep Levels of Zn-Doped p-GaSe. In: Physica Status Solidi (a), 1991, Vol. 128, no. 2, p. K95-K98.
37. Pajot B., Clerjaud B. Optical Absorption of Impurities and Defects in semiconducting Crystals. In: Springer Series in Optical Sciences, Conference APS, Pittsburgh, 2009, Vol.141, p. 25.
38. Seeger K. Semiconductor Physics : An Introduction, 7th Edition, Springer, 1999, 521 p.
39. Schmid Ph., Voitchovsky J., Mercier A. Impurity effects on low temperature photoluminescence of GaSe. In: Physica Status Solidi (a), 1974, Vol. 21, no.2, p.443-450.
40. Çolakoğlu T., Parlak M. Effect of Cd-doping level on the electrical, structural and photoconductivity properties of GaSe thin films. In: Thin Solid Films, 2005, Vol. 492, no.1-2, p. 52-60.
41. Micocci G., Siciliano P. and Tepore A. Deep level spectroscopy in p-GaSe single crystals. Journal of Applied Physics, 1990, Vol. 67, p. 6581-6582.
42. Cui Yu. et al. Acceptor levels in GaSe:In crystals investigated by deep-level transient spectroscopy and photoluminescence. In: Journal of Applied Physics, 2008, Vol. 103, p. 013710-1 - 013710-4.
43. Lee Soo-Il et al. Optical properties of GaSe: Mn single crystals. Solid State Communications, 1986, Vol. 60, no. 5, p. 453-456.
44. Shigetomi S., Ikari T. Radiative centers in layered semiconductor GaS doped with Zn. In: Journal of Luminescence, 2005, vol. 113, p.137-142.

45. Micocci G., Serra A. and Tepore A. Trapping centres in Cl-doped GaSe single crystals. In: Journal of Applied Physics, 1997, Vol. 81, no. 9, p. 6200-6204.
46. Colakoglu T., Parlak M. Effect of Cd-doping level on the electrical, structural and photoconductivity properties of GaSe thin films. In: Thin Films, 2005, Vol. 492, p. 52- 60.
47. Shigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Photoluminescence spectra of p-GaSe doped with Cd. In: Journal of Applied Physics, 1991, Vol. 69, no. 1, p. 7936-7938.
48. Chung C.H., Hahn S.R., Park H.L. Photoluminescence of Mn-, Cr-doped and undoped ϵ -GaSe. Journal of Luminescence, 1988, Vol. 40-41, p. 405-406.
49. Isik M., Hadibrata W., Gasanly N.M. Annealing effect on the low temperature thermoluminescence properties of GaSe single crystals. Journal of Luminescence, 2014, Vol. 54, p. 131–135.
50. Sánchez-Royo J. F. et al. Transport properties of nitrogen doped p-gallium selenide single crystals. In: Journal of Applied Physics, 1996, Vol. 79, no.1, p. 204-208.
51. Shigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Annealing Behavior of Layered Semiconductor p-GaSe Single Crystal. In: Physica Status Solidi (a), 2001, Vol. 185, no. 2, p. 341–348.
52. Manfredotti C. et al. Deep hole traps in p-type GaSe single crystals. In: Physical Review B, 1974, Vol. 10, no. 15, p. 3387-2293.
53. Shigetomi S., Ikari T., and Nakashima H. Electrical and Optical Characteristics of the Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Ag. In: Physica Status Solidi (a), 2001, Vol. 160, no. 1, p. 160-164.
54. Shigetomi S. and Ikari T. Electrical and photovoltaic properties of Cu-doped p-GaSe / n-InSe heterojunction. In: Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 88, no. 3, p. 1520-1524.
55. Capozzi V. Kinetics of radiative recombinations in GaSe and influence of Cu doping on the luminescence spectra. In: Physical Review B, 1983, Vol. 28, no. 8, p. 4620-4627.
56. Shigetomi S. and Ikari T. Optical and electrical characteristics of p-GaSe doped with Te. In: Journal of Applied Physics, 2004, Vol. 95, no.11, p. 6480-6482.
57. Shigetomi S., Ikari T. and Nakashima H. Radiative Centers in Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Mn. In: Japanese Journal of Applied Physics, 1999, Vol. 38, no. 6A, p. 3506-3507.
58. Ubbelohde A. R. Intercalation Compounds. In: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, 1979, Vol. 6, p. 1-31.
59. Whittingham M.S., Ebert L.B. Applications of intercalation compounds. In: Intercalation Layered Materials. Ed. By Levy F. A., Reidel D. Publishing Company, 1979, Vol. 6, p. 533-562.

60. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений. В: Успехи физических наук, 1975, т. 116, вып. 3, с. 449-483.
61. Кошкин В.М, Катрунов К.А. Сверхрешетка и квантовый размерный эффект (КРЭ) в интеркалированных кристаллах. В: Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, вып. 4, с. 205-209.
62. Thomas J.M. Physico-Chemical Aspects of Intercalation Phenomena. In: Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter NATO ASI, 1984, Vol. 130, p. 521.
63. Kochkin V.M. and Dmitriev Y.N. Preparation, properties, and applications of laser-prepared intercalated structures in nanoelectronics. In: Chemical Reviews, 1994, Vol.19, no.1, p. 1-138.
64. Будзуляк И.М. и др. Получение, свойства и возможности применения в нанoeлектронике лазерных интеркалатов. В: Журнал технической физики, 2002, т. 72, вып. 6, с. 41-43.
65. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Бужук Я.М. Интеркалатные структуры с *delta*-топологической зоной чередующихся полупроводников и магнитоактивных нанослоев и их импедансное поведение в магнитном и электрическом поле. В: Журнал технической физики, 2010, т. 80, вып. 2, с. 77-82.
66. Покладок Н.Т. и др. Структура и физические свойства селенида галлия, лазерно интеркалированного никелем. В: Физика и техника полупроводников, 2007, т. 49, вып. 4, с. 681-684.
67. Ковалюк З.Д. и др. Ферромагнетизм слоистых полупроводников GaSe, интеркалированных кобальтом. В: Физика и техника полупроводников, 2012, т. 46, вып. 8, с. 995-997.
68. Перельман В.И. Краткий справочник химика. Москва: Госхимиздат, 1963, 622 с.
69. Julien M. Lithium intercalated compounds - Charge transfer and related properties. In: Materials Science and Engineering: R, 2003, Vol. 40, p. 47-102.
70. Julien C., Hatzikraniotis E., Balkanski M. Electrical properties of lithium intercalated p-type GaSe. In: Materials Letters, 1986, Vol. 4, no.10, p. 401-403.
71. Brojerdi G. et al. Interface between a III-VI intercalation compound and a solid electrolyte: XPS and RHEED study. In: Applied Surface Science, 1998, Vol. 126, p. 273.
72. Libowitz G.G. and Whittingham M.S. Materials science in energy technology. London: Academic Press, 1979, 559 p.
73. Минтянский И.В. и др. Возникновение электрeтного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe. В: Физика твердого тела, 1986, т. 28, вып. 4, с. 1263-1265.

74. Osman M.A., Othman A.A. Influence of sodium intercalation and temperature on the exciton absorption in GaSe. In: *Physica B: Condensed Matter*, 1997, Vol. 239, no.3-4, p. 231-237.
75. Julien C. M.,Balkanski M. Lithium reactivity with III–VI layered compounds. In: *Materials Science and Engineering: B*, 2003, Vol. 100, no. 3, p. 263-270.
76. Schellenberger A. et al. Electronic structure of in-situ (in UHV) prepared Li/ InSe insertion compounds. In: *Solid State Ionics*, 1994, Vol. 74, no. 3-4, p. 255-262.
77. Schellenberger A. et al. Electronic structure and electrochemical potential of electrons during alkali intercalation in layered materials. In: *Ionics*, 1995, Vol. 1, no. 2, p. 115.
78. Burret P. A., Jouanne M.,Julien C. Theoretical calculations and Raman spectrum of intercalation modes in Li_xInSe . In: *Zeitschrift fur Physik B Condens. Matter*, 1989,Vol. 76, no. 4, p. 451-455.
79. Gomes Da Costa P., Balkanski M.and Wallis R. F. Electronic Energy Bands in $\gamma\text{-InSe}$ with and without Intercalated Lithium. In: *Physical Review B.*, 1991, Vol. 43, no. 9, p. 7066-7069.
80. Balkanski M., Julien C., Jouanne M. Electron and phonon aspects in a lithium intercalated InSe cathode. In: *Journal of Power Sources*, 1987, Vol. 20, no. 3-4, p. 213.
81. Kovalyuk Z. D., Pyrlja M. M., Boledzyuk V. B. Hydrogen intercalation in InSe and GaSe semiconductors. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, Vol.5, no.4, p.869-873.
82. Zhirko Yu.I., Skubenko N.A. and Kovalyuk Z.D. Optical properties of layered GaSe and InSe crystals intercalated with hydrogen-containing molecules of toluene, water and alcohol. Comparative study. In: *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, 2013, Ed. A. Méndez-Vilas, p. 895-902.
83. Zhirko, Y. I., Kovalyuk, Z. D., Pyrlja, M. M., and Boledzyuk, V. B. On the Possibility of Layered Crystals Application for Solid State Hydrogen Storages – InSe and GaSe Crystals. In: *Hydrogen Storage*, INTECH, 2012, ch. 9, p. 211-242.
84. Kovalyuk Z. D. et al. Investigation of the state of an impurity in hydrogen intercalates of gallium selenides by the NMR method. In: *Fizica Tverdogo Tela*, 1987, Vol. 29, no. 7, p. 2191–2193.
85. Zhirko Yu. I. et al. On Wannier exciton 2D localization in hydrogen intercalated InSe and GaSe layered semiconductor crystals. In: *Semiconductor Physics, Quantum.Electronics & Optoelectronics*, 2004, Vol. 7, no. 4, p. 404-410.

86. Untila D. et al. Photoluminescence properties of lamellar nano-composites obtained by Cd intercalation of *GaSe* and *GaSe:Eu* single crystals. In: *Physica Status Solidi (c)*, 2015, Vol. 12, no. 1-2, p. 65-69.
87. Fargues D. et al. Ultra-high vacuum deposition of sodium on indium monoselenide: intercalation or chemical reaction? In: *Surface Science*, 1997, Vol. 370, no. 2-3, p. 201.
88. Friend R.H., Yoffe A.D. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides. In: *Advances in Physics*, 1987, Vol. 36, p. 1-94.
89. Boledzyuk V.B. Electrical and optical properties of Al^{3+} -intercalated *InSe* and *GaSe*. In: *Inorganic Materials*, 2013, Vol. 49, no. 1, p. 22-27.
90. Грыгорчак И.И., Пелехович А.И., Волынская Н.В. Лазерно-стимулированная модификация примесного энергетического спектра селенида галлия, интеркалированного кобальтом. В: *Физика и техника полупроводников*, 2008, т. 42, вып. 4, с. 385-388.
91. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. В: *Успехи физических наук*, 1998, т. 168, вып. 1, с. 55-83.
92. Григорчак И.И. Интеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи. В: *Физика и химия твердого тела*, 2001, т. 2, вып. 1, с. 7-55.
93. Прохорова А.М. *Физическая энциклопедия*. Москва: Советская энциклопедия, 1990, 389 с.
94. Zerrouki M. et al. Thermal stability of a partly Fe- intercalated *GaSe* film. In: *Applied Surface Science*, 2001, Vol. 181, p. 160-165.
95. Khalavka Y.B. et al. Optical properties of *GaSe* semiconducting crystals intercalated by *CdTe* nanoparticles. In: *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2009, Vol. 12, no.3, p. 224-226.
96. Binasch G. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. In: *Physical Review B*, 1989, Vol. 39, no. 7, p. 4828-4830.
97. Berkowitz . A. E. et al. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. In: *Physical Review Letters*, 1992, Vol.68, no. 25, p. 3745-3749.
98. Стахира И.М. и др. Структура и магнитные свойства монокристаллов *InSe*, интеркалированных никелем. В: *Физика и техника полупроводников*, 2011, т. 45, вып. 10, с. 1308-1314.
99. Mora-Seró I. et al. Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells. In: *Nano Letters*, 2006, Vol. 6, no. 4, p. 640.

100. Григорчак И.И. и др. Новые аспекты интеркаляции. В: Письма в ЖТФ, 1989, т. 15, вып. 24, с. 87-91.
101. Grigorchak I. I., Netyaga V. V. and Kovalyuk Z. D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics. In: Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, Vol. 9, no.12, p. L191-L197.
102. Бахтинов А.П. и др. Транспорт носителей заряда в композитных наноструктурах на основе слоистого полупроводника р-GaSe и сегнетоэлектрика KNO₃. В: Физика и техника полупроводников, 2011, т. 45, вып. 3, с. 348-359.
103. Козьмик И.Д. и др. Некоторые закономерности и новые возможности интеркалированных халькогенидных полупроводников. В: Физика и техника полупроводников, 1992, т. 26, вып. 11, с. 1992-1994.
104. Kudrynskyi Z.R., Netyaga V.V. Nanocomposite Material Based on GaSe and InSe Layered Crystals Intercalated by RbNO₃ Ferroelectric. In: Journal of Nano- Electronic Physics, 2013, Vol. 5, no. 3, p. 1-7.
105. Фридкин В.М., Гайнутдинов Р.В., Дюшарм С. Сегнетоэлектрические нанокристаллы и их переключение. В: Успехи физических наук, 2010, т. 180, вып. 2, с. 209-217.
106. Rodriguez B. J. et al. Spatially Resolved Mapping of Polarization Switching Behavior in Nanoscale Ferroelectrics. In: Advanced Materials, 2008, Vol. 20, no. 1, p. 109-114.
107. Barbutsa S.G. et al. Optical and Electrochemical Properties of Layered Crystals GaSe Intercalated by the Nickel. In: Journal of Nano- Electronic Physics, 2013, Vol.5, no.3, p. 1.
108. Bucher E. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures. Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors. Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 1-81.
109. Gao M. et al. Electroluminescence of different colors from polycation / CdTe nanocrystal self-assembled films. In: Journal Applied Physics, 2000, Vol. 87, no. 5, p. 2297-2303.
110. Rogach A. L. Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals. In: Chemistry of Materials, 2000, Vol.12, no. 9, p. 2721-2726.
111. Dean M. Semiconduct. and conventional strain gages. New York: Academic Press, 1962, 381 p.
112. Кудринский З.Р., Ковалюк З.Д. Чувствительные элементы преобразователей давления на основе слоистых интеркалированных кристаллов InSe, GaSe и В₁₂Т_{е3}. В: Журнал технической физики, 2013, т. 83, вып. 12, с.137-140.

113. Cordeta V. L., Moncini A. M., Risso A. E. Melt growth of single crystal ingate of GaSe by Bridgman-Stockbarger a method. In: Journal of Crystal Growth, 1972, Vol. 16, p. 183.
114. Singh. N.B. at al. Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications. In: Materials Science and Engineering B, 1997, Vol. 49, p. 243-246.
115. Чижигов Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. Москва: Госхимиздат, 1962, 627
116. Evtodiev Ig., Petrov M., Caraman M. The photoluminescence of crystals GaSe<Cd> and InSe<Cd>. International Conference Mater Science and Condensed Mater Physics. Chişinău, Moldova, 2001, p. 68.
117. Jouanne M., Julien C., Balkanski M. Polarization Studies of Polar Phonons of InSe. In: Physica Status Solidi (b), 1987, Vol.144, no.2, p. K147-K150.
118. Арнаутов Н.В. и др. Справочные таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск: РИО СО АН СССР, 1965, 167 с.
119. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. Москва: Наука, 1965, 324 с.
120. Blakemore J.S. Semiconductor Statistics. New York: Pergamon Press, 1962, 381 p.
121. Balkanski M. Handbook on semiconductors: Optical properties of semiconductors. Amsterdam: Elsevier, 1994, Vol. 2, 858 p.
122. Kuroda N., Ueno O. and Nishina Y. Supernonlinear Shifts of Optical Energy Gaps in InSe and GaSe under Hydrostatic Pressure. In: Journal of the Physical Society of Japan, 1986, Vol.55, p. 581-589.
123. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. Москва: Мир, 1973, 413 с.
124. Tauc J. Optical properties of semiconductors in the visible and ultra-violet ranges. In: Heywood BOOK, Temple Press books Limited, London, 1965, p.9.
125. Gauthier M. et al. Optical properties of gallium selenide under high pressure. In: Physical Review B, 1989, Vol.40, no.6, p. 3837-3854.
126. Amer N.M., Jackson W.B. Semiconductors and semimetals: Academic Press, Orlando, Florida, 1984, Vol.21 B, p.83-112.
127. Yasa Z.A., Jackson W.B. and Amer N.M. Photothermal spectroscopy of scattering media. In: Applied Optics, 1982, Vol.21, no.1, p. 21-31.
128. Шоль Ж. и др. Приемники инфракрасного излучения. Москва: Мир, 1969, 294 с.
129. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопий. Москва: Наука, 1972, 375 с.
130. Holf R.M., Irwin J.C. Resonant Raman scattering in GaSe. In: Physical Review B, 1974, Vol.8, no.10, p.3464.

131. Байдуллаева А. и др. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения. В: Физика и техника полупроводников, 2005, т. 39, вып. 4, с. 405-408.
132. Leith R.M.A., Ferhell J.C.J.M. Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures. In: R.M.A. Leith, 1977, Reidel, Dordrecht, p. 215.
133. Gasanly N.M. et al. Temperature dependence of the first-order Raman scattering in GaS layered crystals. In: Solid State Communications, 2000, no. 116, p.147-151.
134. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. Москва, Мир, 1985.
135. Лущик Н.Е. Труды ИФА. Москва: АН СССР, 1958, 119 с.
136. Evtodiev I., Cuculescu E. Solubilitatea metalelor de Cu în cristalele GaSe. În: Materialele Colocviului Internațional de Fizică "Evrika", Ediția a IX-a, Chișinău, 2002, p. 97.
137. Benazeth S. et al. Affinement sur monocristal de la structure du polytype 2H du sélénure de gallium GaSe forme β . In: Acta Crystallographica, 1988, Vol.44, no.2, p. 234-236.
138. Gasanly N. M. et al. Special features of first and second-order Raman and infrared spectra of $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ mixed crystals. In: Physica Status Solidi (b), 1986, Vol.135, no.2, p.K107–K112.
139. Helf R.M., Irvin J.C. Resonant Raman scattering in GaSe. In: Physical Review B, 1974, Vol.10, no.8, p. 3464-3471.
140. Le Toullec R. et al. Optical constants of ϵ -GaSe. In: Nuovo Cimento B, 1977, Vol. 38, no.2, pp. 159-167.
141. McMath T. A., Irwin J. C. Indices of refraction of GaS and GaSe. In: Physica Status Solidi (a), 1976, Vol. 38, no.2, pp. 731-738.
142. Vodopyanov K. L., Kulevskii L. A. New dispersion relationships for GaSe in the 0.65–18 μm spectral region. In: Optics Communications, 1995, Vol. 118, no.3-4, pp. 375-378.
143. Mușinschi V. P., Caraman M. I. Proprietățile optice ale calcogenizilor de galiu și indiu. Chișinău: Știința, 1972.
144. Leontie L. et al. Optical and photosensitive properties of lamellar nanocomposites obtained by Cd intercalation of GaTe. In: Journal of Alloys and Compounds, 2014, Vol. 584, p. 542-545.
145. Mamedov G.M. et al. Exciton photoconductivity in Ge-doped GaSe crystals. In: Physica Status Solidi (b), 2005, Vol. 242, p.2885-2891.
146. Pérez León C. Et al. Comparison of the layered semiconductors GaSe, GaS, and $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ by Raman and photoluminescence spectroscopy. In: Journal Applied Physics, 2005, Vol. 98, no.10, p.1013103-1-1013103-5.

147. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica*, 1967, Vol. 34, no.1, p. 149-154.
148. Elliott, R. J. Intensity of optical absorption by excitons. In: *Physical Review B*, 1957, Vol. 108, no. 6, p. 1384-1389.
149. Belen'kii G. L., V. B. Stopachinskii. Electronic and vibrational spectra of III-VI layered semiconductors. In: *Soviet Physics Uspekhi*, 1983, Vol. 26, no. 6, p. 497-517.
150. Forney J. J., Maschke K., Mooser E. Influence of stacking disorder on Wannier excitons in layered semiconductors. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977, Vol. 10, p. 1887-1894.
151. Schwarz U. et al. Effect of pressure on the structural properties and electronic band structure of GaSe. In: *Physica Status Solidi (b)*, 2007, Vol. 244, p. 244-255.
152. Zhang S.-R. et al. First-principles study of the elastic, electronic and optical properties of ϵ -GaSe layered semiconductor. In: *Physica B*, 2014, Vol. 436, p.188-192.
153. Ghalouci L. et al. First principle investigation into hexagonal and cubic structures of Gallium Selenide. In: *Computational Materials Science*, 2013, Vol. 67, p. 73-82.
154. Plucinski L. Electronic band structure of GaSe(0001): Angle-resolved photoemission and ab initio theory. In: *Physical Review. B*, 2003, Vol. 68, p. 125304.
155. Christensen N. E. High pressure in semiconductors physics. *Semiconductors and Semimetals*. New York: Academic Press , 1998, Vol. 54, p. 40.
156. Chang K. J., Froyen S., Cohen M. L. Pressure Coefficients Of Band Gaps In Semiconductors. In: *Solid State Communications*, 1984, Vol. 50, p. 105-107.
157. Errandonea D. et al. Crystal symmetry and pressure effects on the valence band structure of γ -InSe and ϵ -GaSe: Transport measurements and electronic structure calculations. In: *Physical Review B*, 2005, Vol. 71, p. 125206 (1-10).
158. Dong-Wen Z., Feng-Tao J., Jian-Min Y. First-principles calculation of static equation of state and elastic constants for GaSe. In: *Chinese Physics Letters*, 2006, Vol. 23, p. 1876.
159. Nagell S., Baldereschi A., Maschke K. Tight-binding study of the electronic states in GaSe polytypes. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1979, Vol. 12, p. 1625.
160. Fan Y. et al. Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals. In: *Journal of Luminescence*, 2002, Vol. 98, p. 7-13.
161. Kizilyalli M., Bilgin M., Usanmaz A. Synthesis of a new orthorhombic metastable form of CdS through solid-state reactions In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, Vol. 80, p. 75-79.

162. Ateş A., Yıldırım M., Gürbulak B. Absorption measurement and Urbach's rule in InSe and InSe:Ho_{0.0025}, InSe:Ho_{0.025} single crystals. In: Optical Materials, 2006, vol.28, no.5, p.488-493.
163. Moss T. S., Burrell G. J., Ellis B. Semiconductor opto-electronics. London: Butterworths, 1973, p. 67.
164. Urbach F. The long wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids. In: Physical Review B, 1953, Vol. 92, p. 1324.
165. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975, 455 с.
166. Гнатенко Ю. П., Курик М. В. Экспериментальные закономерности правила Урбаха в полупроводниках A^{III}B^{VI}. В: Физика и техника полупроводников, 1971, т. 5, вып. 7, с. 1347-1350.
167. Mahr H. Ultraviolet Absorption of KI Diluted in KCl Crystals. In: Physical Review B, 1962, Vol. 125, p. 1510-1516.
168. Cardona M., Harbeke G. Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-Type Crystals and Rutile. In: Physical Review B, 1965, Vol. 137, p. A1467-A1476.
169. Kuroda N. and Y.Nishina. Near-edge spontaneous photoluminescence in GaSe_{1-x}S_x. In: Physica Status Solidi (b), 1975, Vol.72, no.1, p. 81-89.
170. Boldish S. I., White W. B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. In: American Mineralogist, 1998, Vol. 83, p. 865-871.
171. Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors. London, New York: Plenum Press, 1974, p. 444.
172. Swank R. K. Surface properties of II-VI compounds. In: Physical Review B, 1967, Vol. 153, p. 844-849.
173. Mejatty M. and Balkanski M. Optical constants of ε-GaSe. In: Nuovo Cimento B, Vol. 38, no.2. p. 159-164.
174. Боледзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Пырля М. Н. Оптические и фотоэлектрические свойства InSe и GaSe, интеркалированных барием. В: Неорганические материалы, 2009, т. 45, вып.11, с.1303-1307.
175. Pavia D.L. et al. Introduction to Spectroscopy. Bellingham: Brooks/Cole, 2009, 745 p.
176. Mustafaev Nadir B., Mustafaev Namiq B. Infrared transmission spectra of thin GaS films. In: Thin Solid Films, 1998, Vol. 324, p. 159-161.
177. Jandl S., Brebner I. L., Powell B. M. Lattice dynamics of Gase. In: Physical Review. B, 1976, Vol. 13, p. 686-693.

178. Siciliano T. et al. Thermal oxidation of amorphous GaSe thin films. In: Vacuum, 2013, vol. 92, p. 65-69.
179. Kovalyuk Z. D. et al. A Study of Isotype Photosensitive Heterostructures (Intrinsic Oxide) – n-InSe Prepared by Long-Term Thermal Oxidation. In: Semiconductors, 2007, Vol. 41, no.9, p. 1056-1059.
180. Savchyn V. P., Kytsai V. B. Photoelectric properties of heterostructures based on thermo-oxidated GaSe and InSe crystals. In: Thin Solid Films, 2000, Vol. 361-362, p. 123-125.
181. Kovalyuk Z. D. et al. Intrinsic conductive oxide-p-InSe solar cells. In: Materials Science & Engineering B, 2004, Vol. 109, no. 1-3, p. 252-255.
182. Mergel D., Qiao Z. Dielectric modelling of optical spectra of thin $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, Vol. 35, p. 794-801.
183. Kostlin H., Jost R., Lems W. Optical and Electrical Properties of Doped In_2O_3 Films. In: Physica Status Solidi (a), 1975, Vol. 29, p. 87-93.
184. Orita M. Deep-ultraviolet transparent conductive $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films. In: Applied Physics Letters, 2000, Vol. 77, no. 25, p. 4166-4168.
185. Drapak S. I. et al. Native oxide emerging of the cleavage surface of gallium selenide due to prolonged storage. In: Semiconductors, 2008, Vol. 42, p. 414-421.
186. Balitskii O. A. et al. Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal. In: Materials Science & Engineering B, 1998, Vol. 56, p. 5-10.
187. Kulibekov A. M. et al. Raman scattering under pressure and the phase transition in $\epsilon\text{-GaSe}$. In: Physica Status Solidi (b), 2003, Vol. 235, no. 2, p. 517-520.
188. Hass M. Lattice Reflection. In: Semiconductors and Semimetals, 1967, Vol.3, no. 1, p.13.
189. Isawa S., Balsley L. and Burstein E. In: Proc. 7th Physics of Semiconductors, International Conference, Paris-New York, 1964, p. 1077.
190. Hass M., Hennis B. W. Lattice reflection spectra of III-V compound semiconductors. In: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1962, Vol. 23, p. 1099-1104.
191. Ku S. A. et al. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications. In: Optics Express, 2012, Vol. 20, no. 5, p. 5029-5037.
192. Filippo E. Single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer. In: Materials Research Bulletin, 2013, Vol. 48, p. 1741-1744.
193. Baidullaeva A. Electronic and optical properties of semiconductors Raman Spectra of the Laser-Irradiated GaSe Single Crystals. In: Semiconductors, 2005, Vol. 39, no. 4, p. 381.
194. Allakhverdiev K. et al. Lattice vibrations of pure and doped GaSe. Materials Research Bulletin, 2006, Vol. 41, p. 751-763.

195. Abdullaev G. B. Spontaneous and stimulated emission from electron-beam-excited gallium selenide. In: Soviet Journal of Quantum Electronics, 1974, Vol. 4, p. 80-81.
196. Roosbroeck W., Shockley W. Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium. Physical Review B, 1954, Vol. 94, no. 6, p. 1558-1560.
197. Depeursinge Y., Depeursinge C. Photovoltaic effect in GaSe. In: Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, Vol. 12, p. 4851-4856.
198. Krustok J., Collan H., Hjelt K. Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy? In: Journal of Applied Physics, 1997, Vol. 81, p. 1442-1445.
199. Xu X. et al. Synthesis and optical properties of cadmium selenide quantum dots for white light-emitting diode application. In: Materials Research Bulletin, 2013, Vol. 48, p. 983.
200. Boatman E. M., Lisensky G. C., Nordell K. J. A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals. In: Journal of Chemical Education, 2005, Vol. 82, p. 1697.
201. Valakh M. Ya. et al Low-Temperature Anti-Stokes Photoluminescence in CdSe/ZnSe Nanostructures. In: Semiconductors, 2003, Vol. 37, p. 699-704.
202. Peng X. Green chemical approaches toward high-quality semiconductor nanocrystals. In: Chemistry European. Journal, 2002, Vol. 8, p. 335-339.
203. Eliășevici M. A. Spectroscopia atomică și moleculară. București: Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1966, 585 p.
204. Abdullaev G. B. et al. Interlayer interaction and exciton spectrum of GaSe at low temperatures. In: Nuovo Cimento, 1977, Vol. 38B, no. 159, p. 469-477.
205. Moss T. Photoconductivity. In: Reports on progress in physics, 1965, vol.28, p.15-60.
206. Marfaing I. Photoconductivity photoelectric effects. Handbook on Semiconductors. Elsevier, 1994, 758 p.
207. Kasap S., Capper P. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. s.l.: Springer Science, 2006, 1407 p.
208. Suzuki N. et al. Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal. In: Physica Status Solidi (c), 2007, Vol. 4, p. 2310-2313.
209. Vatavu S., Gașin P. The analysis of current flow mechanism in CdS/CdTe heterojunction. In: Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, p. 6179–6183.
210. Goodman A. M. A Method for the Measurement of Short Minority Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors. In: Journal of Applied Physics, 1961, Vol. 32, p. 2550-2552.
211. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III–VI layer compounds. In: Progress in Crystal Growth and Characterization, 1983, Vol. 7, no.1-4, p. 55-110.

DECLARAȚIA
privind asumarea răspunderii

Subsemnata, declar pe răspundere personală, că materialele prezentate în teza de doctorat sînt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez, că în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

DMITROGLO Liliana



15 ianuarie 2016

CURRICULUM VITAE

Numele, prenumele, patronimicul

DMITROGLO Liliana Ilie

Modul de angajare:

Prin concurs

Studii (anul absolvirii, obținerii gradului științific):

- 2003, USM, doctorat, Facultatea de Fizică
- 2000, USM, masterat, Facultatea de Fizică
- 1999, USM, Facultatea de Fizică

Activitatea profesională:

- 2014- prezent, lector superior, catedra Fizica Aplicată și Informatica, prodecan;
- 2011-2014, lector superior, catedra Meteorologie, Metrologie și Fizica Experimentală, facultatea de Fizică și Inginerie;
- 2003-2011, lector universitar, catedra Meteorologie, Metrologie și Fizica Experimentală, facultatea de Fizică;

Discipline predate:

- Metode statistice de prelucrare a datelor experimentale;
- Planificarea și organizarea experimentului;
- Tehnica măsurării;
- Fizica generală;
- Măsurări termotehnice.

Experiență:

- 12 ani de activitate didactică;
- 15 ani de activitate științifică.

Domenii de cercetare, domenii de interes, specialitatea:

- Fizica și tehnologia materialelor.

Participări la proiecte și granturi:

- Proiect instituțional 11.817.05.12A
- Proiect bilateral 19/RoA: *Convertoare fotovoltaice pe bază de compuși binari cu straturi nanostructurate de TiO₂*.

Cunoașterea limbilor străine:

- Rusă
- Franceză

Date de contact:

069-60-44-11; 22 -57-76-64;

dmitrogloliliana@yahoo.com.



MULTUMIRI

*Sincere mulțumiri le adresez conducătorului științific dlui **Evtodiev Igor**, dr.hab., conf.univ., dlui **Caraman Mihail**, dr.hab., prof.univ., pentru îndrumare, susținere, sprijin și ajutorul acordat. De asemenea, le mulțumesc colegilor din Laboratorul de Cercetări Științifice "Fotonică și Metrologie Fizică" pentru susținere și colaborare fructuoasă.*

*Mulțumiri din suflet le aduc **părinților mei**, pentru așteptare, răbdare, înțelegere și susținere.*

Cu deosebit respect,
DMITROGLO Liliana

15 ianuarie 2016

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

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. Dmitroglu**, 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 Dmitroglu**. Photoluminescent 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.Dmitroglu**, 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. **Dmitroglu L.** Fotoluminescența cristalelor de GaSe intercalate cu Cd din soluție de CdCl₂. 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 Dmitroglu**. 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. **Dmitroglu 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. **Dmitroglu 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. Dmitroglu**, E. Vataavu, 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. Dmitroglu**. 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., **Dmitroglu 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 Dmitroglu**, 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 SiO₂ 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. Dmitroglu**, 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 Dmitroglu**. 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 Dmiloglo**. The photovoltaic properties of lamellar $A^{III}B^{VI}$ semiconductor junctions interspersed with Cd. Second International Conference on Natural and Anthropic Risks, ICNAR 2014, 4-7 June, 2014, Bacău, Romania. In: Conference Program, p. 16;
 15. **Liliana Dmiloglo**, 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. Dmiloglo**, 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. Dmiloglo**, 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., **Dmiloglo L.**, Evtodiev I., Stamate M. UV and X detectors with Ga_2S_3 and GaSe semiconductors intercalated with Zn and Cd. The X^{TH} 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., **Dmiloglo L.**, Evtodiev S., Rotaru, I. Optical and photovoltaic effects in semiconductor layers based on gallium and indium monoselenide. The X^{TH} 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., **Dmiloglo 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., **Dmiloglo 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. **Dmiloglo L.**, Evtodiev S., Luchian E., Caraman Iu., Stamate M., Leontie L. Impurity level in ϵ -GaSe crystals intercalated with Cd from vapor phase. 9th 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 Dmiloglo**, I. Evtodiev, S. Evtodiev, I. Caraman, Adrian Dafinei. Nanolamelare semiconductor structures with applications in environmental engineering. The 9th International Conference OPROTEH - 2011. In: Abstract of papers, Bacău, Romania, May 24-26, 2011;
 24. **L. Dmiloglo**, D. Untila, I. Evtodiev, Iu. Caraman, G. Lazar, V. Nedeff. Nanolamellar structures of $A^{III}B^{VI}$ semiconductors and native oxides for environment enginery. The 9th International Conference OPROTEH -2011. In: Abstract of papers, Bacău, Romania, May 24-26, 2011.

2.2. Conferințe naționale cu participare internațională:

25. **L. Dmiloglo**, 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. Dmiloglo**, Iu. Caraman, S. Evtodiev, M. Caraman, I. Rotaru, E. Luchian, D. Untila. Procese optice on structuri lamelare obținute prin intercalarea compușilor $A^{III}B^{VI}$ 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 Dmiloglo**, 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” ITS-N-2012, 15-17 octombrie, 2012, Chișinău, ULIM, p. 77-82, ISBN 978-9975-124-34-8;
 29. **Dmitroglu L.**, Vatau 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 р-GaSe интеркалированных кадмием из раствора CdCl₂. 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 Dmitroglu**. 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. Dmitroglu**, D. Untila, P. Chetrush, I. Evtodiev, Iu. Caraman, G. Lazar, V. Nedeff. Nanolamellar structures of oxide - A^{III}B^{VI}: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 Vatau (Cuculescu), Igor Evtodiev, **Liliana Dmitroglu**, 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. Dmitroglu**, E. Vatau, 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. Dmitroglu**, 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.