

**INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII
„D. GHIȚU”**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 538.9:537.311.3

UNILA DUMITRU

**STRUCTURI NANOLAMELATE DIN SEMICONDUCTORI
STRATIFICAȚI CU FUNCȚIONALITĂȚI OPTICE ȘI
FOTOELECTRICE AVANSATE**

133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2017

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratorului de Cercetare Științifică ”Fotonică și Metrologie Fizică” al Universității de Stat din Moldova.

Conducător științific:

CANȚER Valeriu doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician

Consultant științific:

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

Referenți oficiali:

SÎRBU Nicolae doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar
VATAVU Sergiu doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

Componența Consiliului Științific Specializat:

URSACHI Veaceslav președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

POSTOLACHI Igor secretar științific, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar

RUSU Emil doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar

IOVU Mihail doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător

POTLOG Tamara doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar

LUPAN Oleg doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar

Susținerea va avea loc la 07 aprilie 2017, ora 15:00, în cadrul ședinței Consiliului Științific Specializat D 24.133.04-01 din cadrul Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu” al AȘM (IEN, aula 118, str. Academiei 3/3, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „A. Lupan”, Academia de Științe a Moldovei (str. Academiei 5a, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 04 martie 2017.

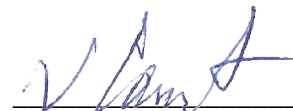
Secretar științific al Consiliului Științific Specializat

POSTOLACHI Igor, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar



Conducător științific

CANȚER Valeriu, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician



Consultant științific

EVTODIEV Igor, doctor habilitat, conferențiar universitar



Autor

UNTILA Dumitru



REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei. Progresul în domeniile detectorilor de radiații electromagnetice, a optoelectronicii și a comunicațiilor prin canal optic necesită elaborarea materialelor și a structurilor cu proprietăți fizice noi, precum și studiul proprietăților materialelor electronicii moderne. Una dintre direcțiile de cercetare și implementare tehnică este studiul și implementarea în practică a structurilor compozite și a materialelor cu dimensiuni reduse (2D, 1D). În acest sens din clasa materialelor în care pot să se realizeze aceste proprietăți sunt semiconductorii stratificați. Reprezentanți tipici ai acestei clase de materiale sunt compușii binari de tipul $A^{III}B^{VI}$. Prin studii experimentale și calcule teoretice în ultimii 10 ani s-a demonstrat posibilitatea obținerii pe baza semiconductoarelor lamelari $A^{III}B^{VI}$ a structurilor nanolamelare cu materiale de tipul $A^{II}B^V$, $A^{III}B^V$, molecule organice ș. a. cu proprietăți magnetice, segnetoelectrice, fotoelectrice, electrooptice, electrice și optice neordinare, care trasează direcții aplicative noi în electronica modernă. Este demonstrată de asemenea, posibilitatea obținerii lamelor cu grosimi nanometrice și proprietăți deosebite față de cele utilizate pe larg în fotonica și optoelectronica modernă. Din aceste considerente este argumentată actualitatea temei de cercetare și importanța elaborării structurilor nanolamelare a materialelor cu proprietăți fizice conjugate și studiul metodelor de obținere a structurilor din elemente nanolamelare, a proprietăților optice și fotoelectrice, a diagramelor nivelelor energetice, inclusiv a nivelelor energetice locale obținute prin doparea cristalelor cu pământuri rare și intercalare cu elemente chimice mono-atomare pe baza compușilor binari *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*.

Printre proprietățile prin care se deosebesc semiconductorii $A^{III}B^{VI}$ de clasele de semiconductori utilizate pe larg în electronica contemporană sunt densitatea mică a stărilor de suprafață, a legăturilor chimice între elementele componente ale împachetărilor elementare, specificul legăturilor chimice dintre împachetări și prezența fisurii cu lățime nanometrică între împachetările elementare în care poate avea loc difuzia atomilor și moleculelor atât în prezența câmpului electric, cât și din fază de vapori. Pentru compușii $A^{III}B^{VI}$ este caracteristică localizarea atomilor impuritari și a surplusului atomilor de bază (suprastoichiometrie) în spațiul dintre împachetări. La temperaturi înalte aceste impurități devin centre de cristalizare pentru noi compuși chimici, iar la concentrații mici creează legături chimice între împachetările elementare. Astfel, prin dopare sau intercalare urmată de tratament termic se obțin materiale compozite cu proprietăți fizice caracteristice pentru compușii componenți ai compozitului. Structura lamelară a semiconductoarelor de bază determină și o creștere de tip 2D a cristalitelor din spațiul dintre împachetările elementare. Materialele compozite conțin odată cu nanolame din calcogenuri $A^{III}B^{VI}$ și nanocristalite orientate planar din calcogenuri a atomilor intercalați, cât și centre de condensare din metale, *Ga* și *In* pentru semiconductorii cercetați în lucrare (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și

InSe). Structurile respective se caracterizează prin anizotropie puternică a proprietăților fizice determinată de structura cristalină, proprietăți dielectrice și optice neliniare de ordinul celor mai promițătoare materiale.

Există diferite metode de intercalare a compușilor lamelari cu atomi și molecule. Cea mai utilizată metodă este intercalarea electrochimică din soluții. Prin această metodă, pe baza semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$ au fost obținute structuri cu proprietăți magnetice cu anizotropie înaltă, materiale segnetoelectrice, electroliți solizi și materiale cu memorie fotoelectrică. La momentul inițierii cercetărilor noastre au lipsit studii accesibile ale metodelor de dopare și cercetare a proprietăților compușilor *GaS*, *GaSe*, cu *Eu*, cât și cercetări fundamentale ale materialelor lamelare intercalate din fază de vapori, precum și metode de obținere și caracterizare a structurilor nanolamelare din calcogenuri $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$.

Teza include rezultatele cercetărilor efectuate în Laboratorul de Cercetare Științifică „Fotonică și Metrologie Fizică”, CCȘ ”Materiale și Dispozitive cu Semiconductori”, Departamentul de Cercetare și Inovare al Universității de Stat din Moldova. Investigațiile structurale și morfologia suprafeței probelor au fost efectuate în centrele de cercetare ale Universității „Al. I. Cuza” din Iași și Universității „V. Alecsandri” din Bacău, România; Universitatea Tehnologică din Talin, Estonia; Institutul de Cercetări Nucleare din Dubna, Federația Rusă în colaborare cu Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu” al Academiei de Științe a Moldovei.

Scopul lucrării Prezenta lucrare are drept scop elaborarea procedeelelor de obținere a materialelor cu proprietăți optice, fotoelectrice și luminescente relevante pe baza structurilor nanolamelare din semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$ și a semiconductorilor lamelari din grupa $A^{III}B^{VI}$ dopați cu *Eu*, și stabilirea direcțiilor aplicative a acestor materiale în domeniul opticii interferențiale, opto-și fotoelectronicii domeniului vizibil și IR apropiat.

Pentru atingerea scopului lucrării, au fost soluționate următoarele probleme:

- Creșterea prin metoda Bridgman-Stockbarger a monocristalelor nedopate ale compușilor binari *GaS(Se, Te)* și *InSe*, precum și a cristalelor de *GaS(Se)* dopate cu *Eu*, cu axă optică orientată de-a lungul lingoului.
- Stabilirea omogenității distribuției dopantului (*Eu*) în monocristalele de *GaS* și *GaSe*, și a modului de aranjare a dopantului în rețeaua cristalină hexagonală a acestor compuși chimici.
- Stabilirea compoziției materialului obținut prin tratament termic al cristalelor de *GaS(Se, Te)* și *InSe*, în vapori de *Cd* și de *Zn*, și a transformărilor structurale și morfologice la suprafața împachetărilor elementare.
- Evidențierea influenței concentrației dopantului *Eu* asupra structurii cristalului, a intensității și a mecanismului de relaxare a fotoluminescenței în cristalele de *GaSe(S)*.

- Studiul spectrelor de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale a monocristalelor de *GaS(Se)* dopate cu *Eu* și stabilirea mecanismelor de interacțiune a excitonilor cu excitațiile ionului de *Eu*.
- Studiul spectrelor de reflexie FTIR și Raman a monocristalelor primare și a compozitelor obținute prin tratament termic, determinarea energiei și tipului fononilor activi în aceste materiale.
- Studiul proprietăților fotoelectrice ale structurilor nanocompozite cu semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$, evidențierea rolului dopantului *Eu* și intercalantului asupra structurii benzii de fotoconductibilitate și a diagramei nivelelor energetice.
- Studiul mecanismelor de generare și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în semiconductorii lamelari dopați cu pământuri rare și în compozitele obținute prin tratament termic la temperaturi înalte în vapori de *Zn* și *Cd* a semiconductorilor *GaS (Se, Te)* și *InSe*.

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

- Din elemente chimice de puritate înaltă (4-6N) au fost crescute monocristale de *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu* și *GaSe:Eu*, cu direcție de creștere orientată. Prin tratament termic la temperatură înaltă în vapori de *Cd* și *Zn*, au fost obținute structuri compozite micro- și nanolamelare formate din cristalite de calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*.
- Structura cristalină, morfologia suprafeței, omogenitatea structurală au fost cercetate prin spectroscopie atomică emisională, spectroscopie FTIR, spectroscopie Raman, EDX, și prin difracție a razelor X.
- Proprietățile optice, fotoelectrice și fotoluminescente ale compozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, au fost studiate prin metoda spectroscopiei optice de absorbție, din măsurări ale transmisiei și a reflexiei în regiunea marginii și în adâncul benzii de absorbție fundamentală.
- Caracterul tranzițiilor optice și energiile benzilor electronice în materialele alcătuite din cristalite cu proprietăți optice și structurale diferite au fost analizate prin spectroscopia reflexiei difuze a luminii.
- Mecanismele de generare – recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalele nedopate și dopate cu *Eu*, și tratate în vapori de *Cd* și *Zn* din fază de vapori, au fost investigate din analiza caracteristicilor spectrale, dependențele acestora de temperatură și intensitatea de excitare, și din analiza proceselor de relaxare a fotoconductibilității și fotoluminescenței.
- Metoda relaxării fotoluminescenței și cea a luminescenței stimulate termic au demonstrat prezența unei diagrame a nivelelor de captură în banda interzisă a calcogenurilor $A^{III}B^{VI}$.
- Metodele spectroscopiei optice de absorbție și a fotoconductibilității au permis determinarea caracteristicilor stărilor de suprafață și dependența acestora de concentrația dopantului în monocristalele de *GaSe:Eu*.

Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:

- Tratamentul termic al cristalelor de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, în vapori de *Zn* și *Cd*, la temperaturi înalte duce la granulara monocristalelor de bază și la formarea structurilor micro- și nanocompozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, cu caracteristici optice și luminescente specifice cristalitelor componente.
- Defectele structurale și vacanțele în straturile planare de atomi de *S*, *Se*, și *Te*, de la suprafața împachetărilor elementare și de la interfața dintre acestea, la temperaturi înalte devin centre de granulare a cristalitelor calcogenurilor de *Cd* și *Zn*.
- Nanostructurarea cristalelor de bază și formarea compozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, formează în benzile interzise a componentelor primare (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) nivele de recombinare și nivele de captură care determină fotocurentul, procesele de recombinare și, respectiv, fotoluminescența acestor materiale. Fotoluminescența anti-Stokes a micro- și nanocompozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, este determinată de prezența în compozite a cristalitelor cu dimensiuni nanometrice.
- s-a demonstrat că atomii de *Eu* localizați în spațiul Van der Waals al cristalelor de *GaSe:Eu* formează legături chimice cu *Se* din planele atomare ale împachetărilor elementare vecine și prin acestea determină anizotropia conductibilității electrice a acestui compus.
- *Eu* în calitate de dopant în cantitate de până la 3% at. formează centre în stare ionizată și compuși care determină proprietățile fotoluminescente în domeniul vizibil al spectrului pentru cristalele de *GaS:Eu* și *GaSe:Eu*.
- Majorarea concentrației atomilor de *Eu* de la 0,025% at. până la 3% at. în cristalele de *GaSe* duce la creșterea densității defectelor structurale atât la suprafața împachetărilor elementare, cât și la interfața dintre împachetări. S-a demonstrat că aceste defecte compoziționale și structurale determină lărgimea benzilor de fotosensibilitate și contribuie la majorarea vitezei de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul stărilor de suprafață.

Problema științifică soluționată constă în prepararea structurilor nanolamelate din semiconductori stratificați (*GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe* și *GaSe:Eu*) și calcogenuri de *Cd* și *Zn*; identificarea mecanismului de formare a compozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, în funcție de regimul tehnologic dirijat prin durata și temperatura tratamentului termic în vapori cu presiuni predefinite; caracterizarea structurii cristaline, formelor polimorfe, morfologiei suprafeței, omogenitatea distribuției dopantului/intercalantului în calcogenurile de *Ga* și *In*; determinarea spectrului energetic și al stărilor localizate în materialele lamelare $A^{III}B^{VI}$ și în compozitele cu calcogenuri de *Cd* și *Zn*, obținute pe baza lor; investigarea mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, caracterului tranzițiilor optice și a

proceselor fotoelectrice, care determină anizotropia proprietăților electrice și optice, și selectarea eșantioanelor cu funcționalități optice și fotoelectrice într-un domeniu larg al spectrului.

Semnificația teoretică a lucrării:

- A fost pus în evidență faptul că defectele structurale și compoziționale localizate la suprafața împachetărilor elementare determinate de concentrația dopantului (*Eu*) în monocristalele de *GaS* și *GaSe*, și de către atomii de *Cd* și *Zn* intercalați prin difuziune termică în spațiul van der Waals al cristalelor de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, servesc ca centre de inițiere a formării cristalitelor din calcogenuri de *Cd* și *Zn*.
- S-a demonstrat că *Eu* ca dopant în cristalele de *GaS* și *GaSe* formează legături chimice între împachetările elementare care determină anizotropia proprietăților electrice a acestor materiale.
- Identificarea mecanismelor de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compușii lamelari și de dirijare controlată a acestui proces în semiconductorii *GaSe* dopați cu *Eu* și în compozitele nano- și microcristaline de *GaTe-ZnTe* și *GaTe-CdTe*.
- Determinarea structurii cristaline și a tipului de vibrații ale rețelei și energiile fononilor activi în dirijarea proceselor optice în cristalele lamelare *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, și în compozitele micro- și nanocristaline obținute prin tratamentul acestor cristale în vapori de *Cd* și *Zn*.
- Studiul mecanismelor de generare – recombinare a purtătorilor de sarcină și a vitezei de recombinare a acestora, din analiza benzilor de fotoconductibilitate și fotoluminescență, și a proceselor de relaxare a fotoconductibilității și fotoluminescenței, precum și din curbele de luminescență stimulată termic.

Valoarea aplicativă a lucrării:

- Structurile nanolamelate din seleniuri de *Ga/In* cu *Cd* și *Zn* acoperite cu oxid propriu pot servi ca elemente cu funcționalități optice pentru receptori selectivi de gaze din atmosferă [1, 2].
- Datorită prezenței clusterelor metalice permitivitatea dielectrică statică ϵ_0 a structurilor obținute (*GaS-ZnS*, *GaS-CdS*, *GaSe-ZnSe*, *GaSe-CdSe*, *GaTe-CdTe*, *GaTe-ZnTe*, *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe*) este de cca două ori mai mare față de cea a cristalelor componente fapt care oferă posibilitatea utilizării acestor materiale în calitate de elemente capacitive, iar structurile *GaTe-CdTe* ($\epsilon_0=17,3$) și *GaTe-ZnTe* ($\epsilon_0=17,1$) în particular, pot fi recomandate pentru utilizare în calitate de interfață între poartă și substrat în tranzistoarele cu efect de câmp în vederea confecționării tranzistoarelor organice pe substrat de plastic.
- Pe baza structurilor compozitelor *GaTe-CdTe* este posibilă elaborarea receptorilor de radiație atât cu bandă largă de fotosensibilitate (300-930 nm), cât și cu bandă îngustă ($\Delta\lambda \sim 30$ nm) [1, 3].

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere. Intercalarea monocristalelor *GaS(Se, Te)* și *InSe* cu *Cd(Zn)* duce la formarea structurilor compozitelor lamelare alcătuite din cristalite de semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$ cu dimensiuni submicrometrice.

- Perfecțiunea structurală a monocristalelor lamelare $GaS(Se, Te)$ și $InSe$, temperatura și durata tratamentului termic ale acestora în vapori de $Cd(Zn)$ determină compoziția materialului obținut, dimensiunile cristalitelor, proprietățile vibraționale ale rețelei cristaline și morfologia suprafeței în compozitele microcristaline din semiconductori $A^{III}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$.
- Transformările structurale generate de dispersarea monocristalelor $GaS(Se, Te)$ și $InSe$, și formarea compozitelor acestora cu semiconductorii $Cd(S, Se, Te)$ și $ZnS(Se, Te)$ determină structura nivelelor energetice din banda interzisă, procesele de relaxare a fotoluminescenței și fotoconductibilitate în compozitele nanolamelare $A^{III}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$.
- Tranzițiile electronilor pe nivelele energetice ale ionilor de Eu formează marginea benzilor de absorbție fundamentală și structura benzii de fotoconductibilitate a monocristalelor de $GaS:Eu$ și $GaSe:Eu$.
- Legăturile de valență ale atomilor de Eu și a atomilor de Cd și Zn intercalați determină anizotropia proprietăților optice și electrice ale semiconductoarelor $GaS(Se)$ dopați cu Eu , și a compușilor $GaS(Se, Te)$ și $InSe$ intercalați cu $Zn(Cd)$ din fază de vapori.
- Nivelele energetice de captură pentru electroni și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru determină atât procesele de relaxare a fotoluminescenței și fotoconductibilității, cât și distribuțiile spectrale ale acestora.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele au fost prezentate și discutate la 23 conferințe internaționale din Franța (EMRS 2014-2016), România (OPROTEH 2015, 2016; ICNAR 2012, 2014; ICPAM 2012, 2014, 2016), Federația Rusă (NANO 2014), Republica Moldova (ICNBME 2011, 2013, 2015; MSCMP 2014, 2016; CFM 2012, 2014; USB 2009, 2015; NANO 2009, 2013; ULIM 2012) și 6 conferințe naționale (USM 2010-2012, 2014, 2016; USB 2011).

Publicații la tema tezei. Rezultatele sunt publicate în 74 lucrări științifice, dintre care 3 *capitole în monografia internațională* „Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices”, Springer International Publishing, 2016; 8 *articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS* (Phys. Status Solidi B, Thin Solid Films, Chalcogenide Letters, Energy Procedia, Environmental Engineering and Management Journal, Phys. Status Solidi C); 10 *articole în reviste naționale* (Moldavian Journal of the Physical Sciences, Studia Universitatis: Seria Științe exacte și economice; Fizică și tehnică: procese, modele, experimente); 8 *articole în culegeri*; 45 *rapoarte/teze ale comunicărilor la congrese, conferințe, simpozioane, în culegeri*. Dintre acestea, 3 articole sunt de un singur autor.

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 361 titluri, 161 pagini text, 89 figuri, 29 tabele, 56 formule. Aceasta conține 6 anexe cu 35 pagini text, 24 figuri, 9 tabele, 4 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 74 materiale științifice.

Cuvinte-cheie: semiconductori lamelari; nanostructuri; dopare; intercalare; tratament termic; absorbție; reflexie; foto- și termoluminescență; fotoconductibilitate

CONȚINUTUL TEZEI

În compartimentul **Introducere** este argumentată actualitatea și importanța teoretică și aplicativă a temei de cercetare, scopul, obiectivele, noutatea științifică a rezultatelor obținute, metodologia cercetării științifice și rezultatele științifice înaintate spre susținere. De asemenea, este prezentată lista conferințelor științifice naționale și internaționale la care au fost discutate și aprobate rezultatele principale ale tezei ce țin de tehnologia obținerii structurilor compozite cu semiconductori lamelari din clasa $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$, caracterizarea structurală și compozițională, proprietățile electrice optice, fotoluminescente și fotoelectrice ale materialelor studiate.

În **Capitolul unu** se face o sinteză a lucrărilor științifice referitoare la tehnologia de creștere a monocristalelor din componente cu presiune înaltă a vaporilor, de obținere a compozitelor prin intercalarea atomilor și moleculelor în semiconductorii binari de tipul $A^{III}B^{VI}$. Sunt analizate metodele de intercalare a compușilor stratificați și proprietățile fizice de bază caracteristice acestor materiale. O atenție deosebită se acordă modului de localizare a atomilor impuritari - a dopantului și a atomilor/moleculelor intercalate. Se analizează influența modului de implementare a dopantului și a intercalantului asupra proprietăților optice și luminescente a materialelor intercalate. Este investigat specificul dopării semiconductoarelor lamelari cu pământuri rare și influența concentrației dopantului asupra proprietăților optice și luminescente ale acestor materiale. Structura lamelară a cristalelor compușilor $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*), specificul legăturilor chimice dintre planele atomare în interiorul împachetărilor elementare, cât și modul de aranjare a împachetărilor una față de alta determină structura benzilor electronice și, prin aceasta, proprietățile fizice ale acestor materiale. Astfel, după cum demonstrează calculele benzilor electronice, structura și intervalul dintre benzi depind de numărul împachetărilor elementare luate în calcul. De exemplu, în funcție de modul de calcul, lățimea benzii interzise în compusul *GaSe* se schimbă de la 1,5 eV până la 1,8 eV, pe când experimental se obține ~2,0 eV.

Pentru compozitele obținute prin diverse metode de intercalare a monocristalelor lamelare sunt analizate diagramele nivelelor de recombinare și mecanismele de fotoluminescență, în particular *GaSe* și *InSe*. Se face o scurtă analiză a spectrelor de absorbție și de emisie a ionilor Eu^{2+} și Eu^{3+} . De asemenea, sunt caracterizate pe scurt legăturile chimice pe care le poate forma *Eu* cu *S*, *Se* și *Te*, și sunt prezentate unele proprietăți ale compușilor europiului cu *S*, *Se* și *Te*.

Atomii de *Cd* și *Zn* difuzați în cristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, în cantități mici preponderent lichidează defectele structurale în subrețeaua metalului, iar surplusul acestora se găsește în spațiul dintre împachetări, creând nivele de recombinare și de captură pentru purtătorii

de sarcină de neechilibru. În acest capitol se analizează tipurile și energiile stărilor energetice formate de atomii intercalați atât în cristalele de bază, cât și în compușii pe care atomii localizați în spațiul dintre împachetări îi formează cu calcogenii împachetărilor vecine.

În baza analizei bibliografice sunt formulate scopul și obiectivele lucrării, orientate spre elaborarea tehnologiei de obținere, dopare și intercalare a monocristalelor, studiul transformărilor structurale care intervin în rezultatul acestor procedee tehnologice. Se argumentează metodologia cercetării structurilor micro și nanolamelare cu semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$, cât și a acestor compuși dopați cu *Eu*. Se evidențiază aportul cercetării proprietăților optice, fotoelectrice și luminescente în scopul identificării direcțiilor aplicative, cât și a cercetării morfologice cu scanare cu fascicul de electroni și AFM, structurale (XRD, Raman, FTIR), cu scopul identificării compoziției și a structurii cristaline a materialelor obținute.

În **Capitolul doi** este descrisă metoda de obținere a monocristalelor din componente cu presiune înaltă a vaporilor, cum sunt compușii $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) nedopați și dopați cu *Eu*. Acești compuși au fost sintetizați din elemente chimice *Ga*, *In*, *S*, *Se* și *Te*, cu puritate înaltă (5N și 6N) luate în cantități stoichiometrice. Monocristalele, cu axa cristalografică perpendiculară pe direcția de creștere a monocristalelor, au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger. Sinteza acestor compuși s-a făcut într-un cuptor cu două sectoare de temperaturi. În sectorul cu temperatură înaltă ($T > T_{top}$. a compusului respectiv) se găsește *Ga/In* îmbogățit cu calcogen, iar în cea de-a doua secție (cu temperatură la care presiunea vaporilor calcogenului nu depășește pragul de distrugere a containerului din cuarț) se găsește calcogenul în stare lichidă. Sinteza se consideră finalizată după ce întreaga cantitate de calcogen a intrat în reacție cu metalul. Au fost crescute monocristale cu masa de 15-20 g și diametrul de 12-14 mm. Au fost obținute monocristale de *GaS*, politipul β , cu concentrația electronilor de ordinul 10^{13} cm^{-3} . Purtătorii de sarcină majoritari în cristalele de ϵ -*GaSe* au fost golurile, concentrația cărora a fost de ordinul 10^{14} cm^{-3} .

Din monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* (Figura 1), prin despicare pe direcție perpendiculară la axa cristalografică C_6 (*GaS*, *GaSe*, *InSe*) și C_2 (*GaTe*), au fost obținute eșantioane cu grosimi micrometrice pentru măsurări ale proprietăților optice și fotoelectrice ale acestor compuși, și plăci cu grosimi milimetrice (1-5 mm) utilizate pentru obținerea compozitelor micro- și nanolamelare (*ZnS*, *CdS*, *ZnSe*, *ZnTe*, *CdTe*). Compozitele au fost



Fig.1. Imagini ale cristalelor de *GaS* și *InSe*.

obținute prin tratament termic al plăcilor monocristaline de semiconductori $A^{III}B^{VI}$ în vapori de Zn și Cd , la temperaturi din intervalul 620-1070 K. Durata tratamentului termic a variat de la 1 oră până la 60 ore și a fost determinată de necesitatea obținerii materialelor cu componenta $A^{III}B^{VI}$ suficientă pentru măsurări structurale, optice și fotoelectrice.

Structura cristalină a compușilor primari și a compozitelor sintetizate prin tratament termic în vapori de Zn și Cd a monocristalelor de GaS , $GaSe$, $GaTe$ și $InSe$, a fost studiată prin metoda difracției razelor X ($Cu_{K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$). Din analiza diagramelor XRD s-a stabilit că monocristalele obținute sunt de tipul β - GaS , ε - $GaSe$, α - $GaTe$ și γ - $InSe$. În diagramele materialului obținut pe baza compusului GaS în urma tratamentului termic în vapori de Cd sunt prezente liniile intense corespunzătoare difracției de la ansamblurile de plane atomare ale cristalelor de bază (GaS) și linii intense de la planele (0 4 0), (2 1 4), (1 0 3) și (1 1 2) a cristalelor de CdS (Figura 2). Totodată, sunt prezente urme ale liniilor de difracție ale compușilor Ga_2S_3 și β - $CdGa_2S_4$.

În calitate de centre în care se acumulează atomii de Cd și de Zn , intercalați între împachetările elementare servesc vacanțele de S și dislocațiile. Analiza compozițională a formațiunilor obținute prin tratament termic a plăcilor de GaS în vapori de Cd demonstrează că odată cu prezența cristalitelor de GaS , între împachetări sunt prezente și clustere metalice (Cd și Ga) (Figura 3, Tabelul 1).

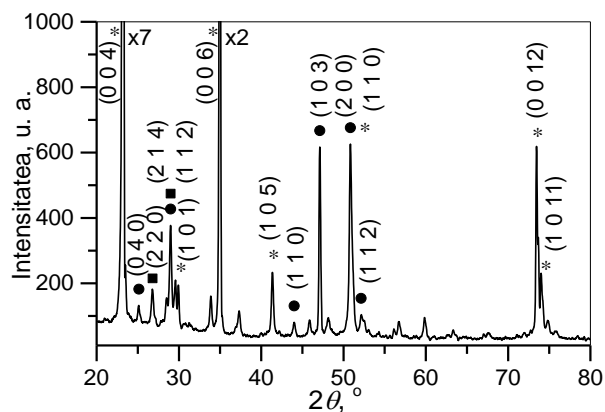


Fig.2. Diagrama XRD a lamelei de GaS tratate în vapori de Cd la temperatura de 750 K, timp de 6 ore. * - GaS ; ● - CdS ; ■ - $CdGa_2S_4$.

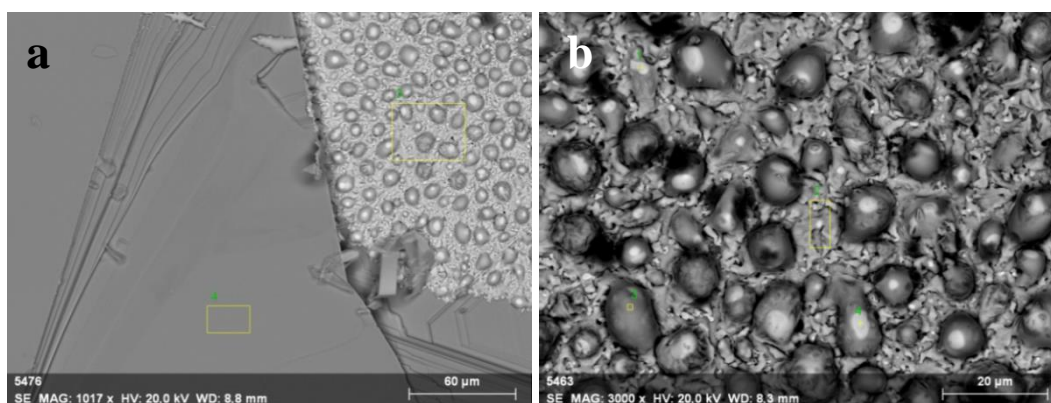


Fig.3. Imaginile SEM a plăcilor de GaS intercalate cu Cd : suprafață (a) și interfață (b) [4].

Studiul imaginilor SEM ale suprafețelor laterale și la interfața dintre împachetările compozitului obținut prin tratament termic al plăcilor de GaS în vapori de Zn demonstrează că la temperaturi 750 K are loc fragmentarea suprafeței, pe când la 870 K, atât pe suprafața laterală a plăcii de GaS , cât și la interfața dintre împachetări se formează noi faze cristaline. Dimensiunile medii ale

crystalitelor nou formate variază de la zeci de nanometri până la unități de micrometri. Totodată, se poate conchide că la temperatura 780 K se rup legăturile dintre atomii de *S* și *Ga* din care la temperaturi înalte de formează cristalite de *ZnS* cu dimensiuni submicrometrice.

Tabelul 1. Distribuția elementelor chimice în diferite regiuni ale plăcilor de *GaS* tratate în vapori de *Cd*

	Spectru	Element	Serie	C atom, % at.
Suprafață	1	<i>Ga</i>	<i>K</i>	31,6
		<i>S</i>	<i>K</i>	27,8
		<i>Cd</i>	<i>L</i>	40,6
	2	<i>Ga</i>	<i>K</i>	52,8
		<i>S</i>	<i>K</i>	46,9
Interfață	1	<i>Ga</i>	<i>K</i>	84,2
		<i>S</i>	<i>K</i>	1,8
		<i>Cd</i>	<i>L</i>	14,0
	2	<i>Ga</i>	<i>K</i>	25,2
		<i>S</i>	<i>K</i>	29,9
		<i>Cd</i>	<i>L</i>	44,9

După cum se observă din diagrama XRD (Figura 4) a materialului obținut prin tratament termic la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor monocristaline de ϵ -*GaSe* în vapori de *Zn*, în aceasta se conțin atât linii de difracție caracteristice cristalelor de ϵ -*GaSe*, cât și linii de la planele (1 1 1), (1 1 0), (3 1 1) și (3 3 1) ale fazei hexagonale de *ZnSe*. Prezența cristalitelor de *ZnCd₂Se₄* în compozit indică despre faptul că inițial are loc ruperea legăturilor *Se-Ga*, după care are loc restructurarea atomilor de *Zn* și *Se* și formarea cristalitelor de *ZnSe* și *ZnGa₂Se₄*. Din analiza semilătimii liniilor de difracție a razelor X s-au determinat dimensiunile medii ale cristalitelor de *GaSe* și *ZnSe* din compozit care sunt egale cu 63 nm și, respectiv, 30 nm [5].

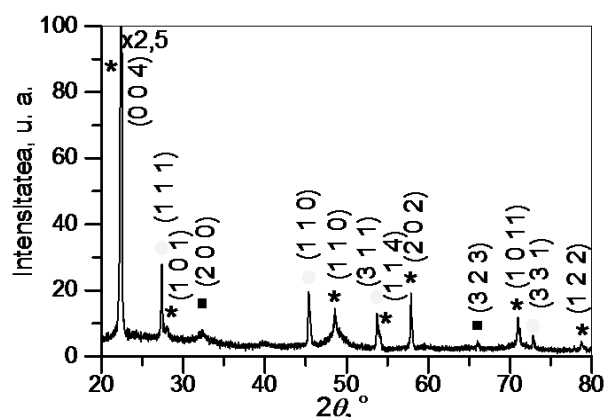


Fig.4. Diagrama XRD de la compozitul obținut prin tratament la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*. * - *GaSe*; ● - *ZnSe*; ■ - *ZnGa₂Se₄*.

Structura cristalină a materialelor compozite obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd* și *Zn* s-a studiat prin difracție a razelor X și din analiza spectrelor Raman de vibrație a rețelelor cristaline. Diagramele XRD ale acestor compozite conțin linii intense de difracție de la cristalitele de *GaTe* și *CdTe*, și respectiv *ZnTe*. Din analiza intensității relative a liniilor de difracție se observă că în compozitul obținut la temperatura 833 K, timp de 3 ore predomină cristalitele de *GaTe* și odată cu majorarea duratei tratamentului termic până la 24 ore ponderea cristalitelor de *CdTe* crește [6]. Compoziția elementară a

formațiunilor de pe suprafața (interfața) împachetărilor elementare studiată prin metoda spectroscopiei emisiei radiației X la excitare cu fascicul de electroni cu energia de 20 keV demonstrează că la temperatura tratamentului de 620 K are loc ruperea legăturilor $Te - Ga$ și formarea cristalitelor de $CdTe$. Aceste cristalite se evidențiază bine în imaginile SEM în probele tratate la temperatura 720 K (Figura 5). Se observă că acestea cresc preponderent pe suprafața plăcilor de $GaTe$ și au dimensiuni medii de la câteva zeci de nanometri până la micrometri.

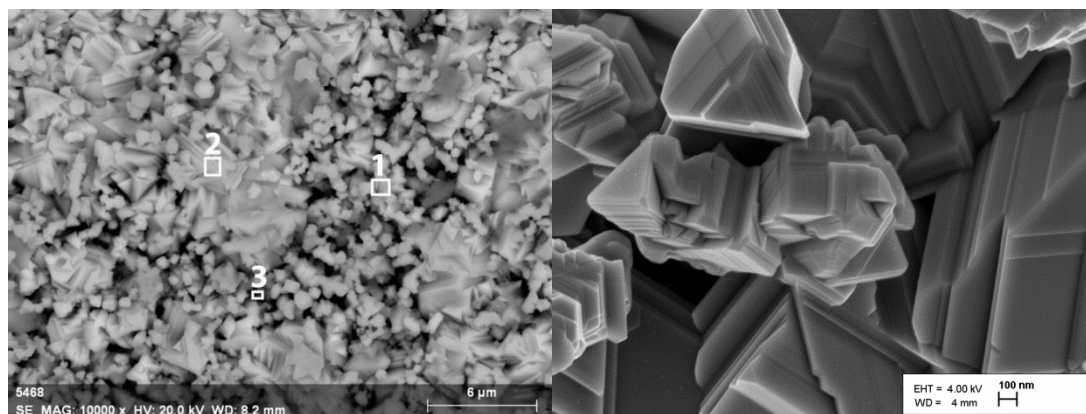


Fig.5. Imaginea SEM a interfeței plăcilor $GaTe$ intercalate cu Cd la temperatura 720 K.

După cum demonstrează diagramele XRD, în compozitul obținut prin tratament termic la temperatura 830 K timp de 3 ore, odată cu cristalitele de $GaTe$ și $ZnTe$ se evidențiază reflexe de la planele rețelei cristaline a compuşilor Ga_2Te_3 și Ga_7Te_{10} . Astfel, se confirmă rezultatul analizei elementare cu raze X, că inițial are loc ruperea legăturilor $Te-Ga$, cu formarea clusterelor dispersate pe suprafața exterioară și la interfața dintre împachetările elementare, iar la temperaturi apropiate de punctul de topire al compusului $GaTe$ se formează compozitul compus din cristalite de $GaTe$, $ZnTe$, Ga_2Te_3 și Ga_7Te_{10} . Dimensiunile medii ale cristalitelor de $GaTe$ și $ZnTe$ sunt de ~ 37 nm și, respectiv, 68 nm [7].

Compoziția materialelor obținute prin tratament termic a cristalelor de $GaTe$ în vapori de Cd s-a studiat cu ajutorul spectroscopiei difuziei combinate a luminii (Raman) (Figura 6).

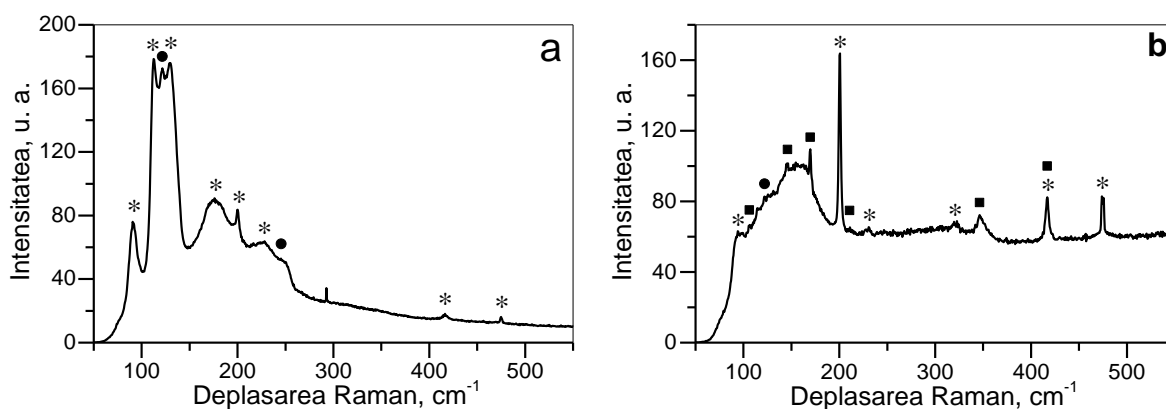


Fig.6. Spectrele Raman înregistrat de la plăcă de $GaTe$ netratată (a) și tratată în vapori de Cd la temperatura 1020 K, timp de 24 ore (b). Zn . * - $GaTe$; ● - Te ; ■ - $CdTe$.

Totodată, s-au determinat energiile fononilor în cristalitele componente ale compozitului. După cum demonstrează structura spectrelor Raman, în cristalele primare de $GaTe$ se conțin și urme

ale cristalitelor de *Te*, linia E(TO) cu număr de undă $139,8 \text{ cm}^{-1}$ indică despre solubilitatea joasă a *Te* în *Ga*. În spectrele Raman ale compozitului obținut prin tratament al cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd* se conțin odată cu modurile de vibrație monofononice (ω_{TO} și ω_{LO}) a cristalitelor de *GaTe* și *CdTe*, și combinațiilor vibrație acestora cu vibrațiile rețelei cu simetrie joasă. Întrucât cristalitele din compozit (*GaTe* și *CdTe*) se caracterizează cu masa redusă mare, în spectrele Raman sunt activi fononi cu energie mică care prin combinație cu fononii optici determină structura spectrelor Raman. *InSe* este un compus care în stare cristalină poate forma rețea hexagonală (forma polimorfă β și γ), precum și romboedrică. Prin metoda Bridgman predomină faza romboedrică (γ). Prin măsurări XRD s-a studiat structura cristalină, iar morfologia suprafeței compozitelor obținute prin tratament termic al monocristalelor de *InSe* în vapori de *Cd* și *Zn* a fost analizată cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM) (Figura 7). Diagramele XRD conțin linii intense de difracție de la planele (1 0 0) și (1 1 1) a compusului *CdSe* odată cu liniile de difracție de la planele atomare ale compusului de bază (*InSe*). Dimensiunile medii ale cristalitelor de *CdSe* și *InSe* sunt egale cu 20 nm și, respectiv, 22 nm [8]. Cristalitele de *CdSe* cu dimensiuni submicrometrice au direcția de creștere perpendiculară pe suprafața plăcilor de *InSe*, pe când în cazul cristalitelor de *ZnSe* se observă o creștere de-a lungul suprafeței plăcilor.

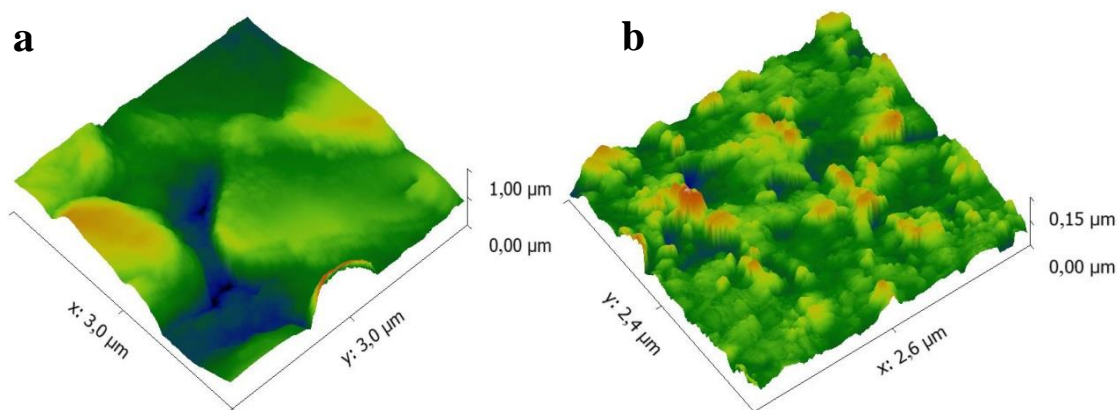


Fig.7. Imaginile AFM ale suprafeței (0 0 0 1) a lamei de *InSe* supuse tratamentului timp de 3 ore, la temperatura 750 K, în vapori de *Cd* (a) și *Zn* (b).

Structura materialelor obținute prin doparea compusului *GaSe* cu *Eu* în concentrații din intervalul 0,025-3% at. a fost cercetată prin metoda difracției razelor X, împrăștiere difuză (Raman), iar morfologia suprafeței și a interfeței dintre împachetările elementare s-a analizat prin microscopie cu scanare cu electroni (SEM), AFM și reflexie 3D. Este stabilit că la concentrații mici de *Eu* (0,025% at. și 0,05% at.) diagramele XRD conțin liniile de difracție caracteristice pentru rețeaua hexagonală de *GaSe*. Prezența transformărilor structurale cu formarea noilor compuși din *Ga* și *Se*, precum și *Eu-Ga-Se* este bine pusă în evidență la concentrații ale dopantului $\geq 1\%$ at. În compusul *GaSe:Eu* 3% at. se formează atât fazele β , γ și δ -*GaSe*, precum și compușii Ga_2Se_3 și EuGa_2Se_4 , și faza metalică EuGa_2 . Structura multifazică a compusului *GaSe:Eu* se vede bine în imaginile de reflexie 3D în câmp de lumină monocromatică, cât și în

imaginile SEM și AFM. Prin metoda difuziei combinate (Raman) s-a stabilit că la concentrații de 0,025% at. și 0,05% at. de *Eu* în cristalele de *GaSe* se evidențiază și faza *EuSe* (Figura 8). Astfel, rezultă că *Eu* localizat în spațiul Van der Waals dintre împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se* formează compuși cu *Se* (*EuSe*, *EuGa₂Se₄*). Fazele nou formate preponderent cresc în direcție perpendiculară la axa C_6 a compusului *GaSe*. Diversitatea fazelor

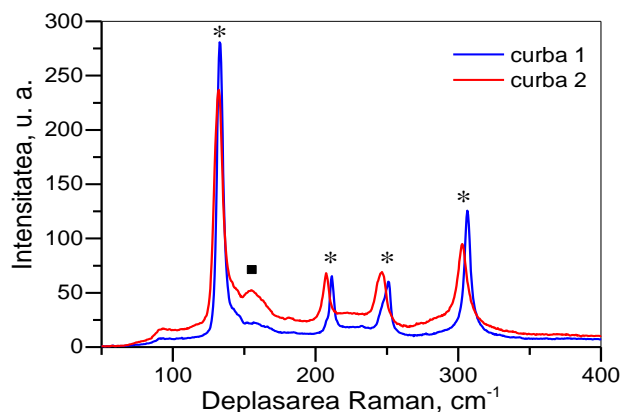


Fig.8. Spectrele Raman de la cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*: 0,025% at. (curba 1) și 0,05% at. (curba 2). * – *GaSe*, ● – *EuSe*.

în cristalele *GaSe:Eu* este confirmată prin distribuția neomogenă a dopantului pe suprafața (0 0 0 1). Astfel, pentru proba de *GaSe:Eu* 0,025% at., pe o arie de $\sim 10^4 \mu\text{m}^2$ selectată arbitrar concentrația *Eu* variază de la 0,01% mol. până la 0,09% mol. De aici, se rezultă că dopantul pe arii microscopice este repartizat neomogen și că această neomogenitate se mărește odată cu concentrația dopantului. În acest capitol sunt descrise de asemenea particularitățile măsurărilor spectrelor de absorbție, indicelui de refracție, fotoconductibilității și a caracteristicilor luminescente (spectrele de fotoluminescență, cinetica FL, luminescența stimulată termic)

În **Capitolul trei** sunt prezentate rezultatele cercetării proprietăților optice într-un interval larg de energii, de la marginea benzii de absorbție fundamentală până în regiunea vibrației rețelei cristaline și a impurităților în cristalele de *GaS*, *GaTe* și *InSe*, și a materialelor compozite obținute prin tratament termic al acestor cristale în vapori de C și Zn. Marginea benzii fundamentale în cristalele de *GaS* este determinată de tranziții optice indirecte cu emisie a fononilor cu energia 44,5 meV la temperaturi joase și emisie și absorbție a acestor fononi la temperatura camerei. Din analiza spectrelor de absorbție a lamelor cu grosimi nanometrice se determină lățimea benzii interzise pentru tranziții optice indirecte și directe egale cu 2,508 eV și, respectiv, 3,00 eV. Prezența cristalitelor de *CdS* în compozitul *GaS-CdS* duce la creșterea rapidă a coeficientului de absorbție la energii $h\nu > 2,44$ eV la 300 K, și $h\nu > 2,58$ eV la 80 K.

GaTe este un compus cu indice de refracție înaltă. În intervalul lungimilor de undă 800-1000 nm indicele de refracție se micșorează de la 3,35 până la 3,22. La marginea benzii de absorbție se găsesc benzile excitonilor direcți cu energia de legătură de 12 meV. Tratamentul în vapori de Cd al cristalelor de *GaTe*, la temperaturi mult mai mici decât temperatura sa de topire, duce la formarea benzilor de absorbție impuritară în regiunea energiilor 1,48-1,61 eV (Figura 9). Natura pragului de absorbție din regiunea 1,48-1,52 eV se interpretează ca absorbție în cristalitele de *CdTe* din compozitul *GaTe-CdTe*. Coeficientul de absorbție în această regiune spectrală crește la majorarea temperaturii, ceea ce indică despre mărirea componentei *CdTe* în compozit.

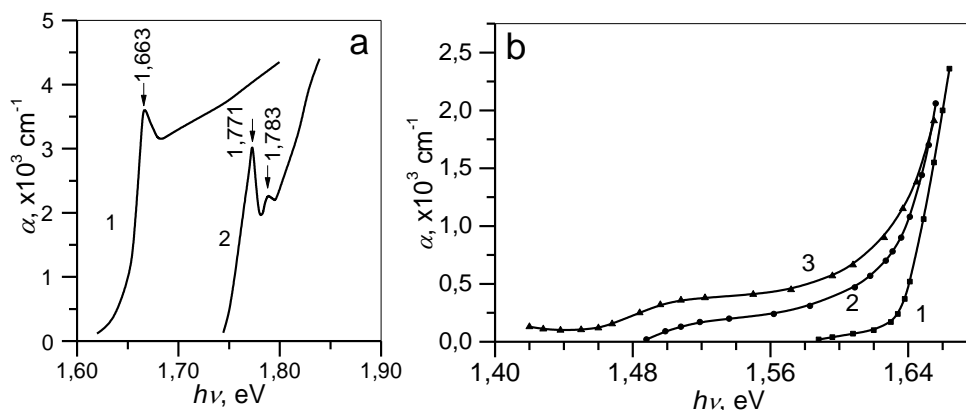


Fig.9. a) Spectrele de absorbție ale straturilor monocristaline de *GaTe* în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală, la $T = 293$ K (curba 1) și $T = 80$ K (curba 2); b) a monocristalelor *GaTe* (curba 1), *GaTe* tratat în vapori de *Cd* la temperatura 620 K (curba 2), 650 K (curba 3), timp de 60 ore.

Cristalitele de *CdTe* având caracteristici optice și coeficient de dilatare termică diferiți de cele ale *GaTe* împrăștie puternic radiația optică în lamele de compozit *GaTe-CdTe*. Absorbția optică în astfel de materiale se analizează cu ajutorul funcției Kubelka-Munk. Cu ajutorul acestei funcții a fost confirmată prezența cristalitelor de *CdTe* în compozitele obținute prin tratament termic la temperaturi apropiate de punctul de topire a compusului *GaTe* în vapori de *Cd*.

Din studiul spectrelor de absorbție a cristalelor de *InSe* la temperaturi din intervalul 80-300 K (Figura 10, a) s-a determinat lățimea benzii interzise și energia de legătură a perechii electron-gol care, la 80 K, sunt egale cu 1,343 eV și, respectiv, 16 meV. Din analiza spectrelor de absorbție în adâncul benzii fundamentale (Figura 10, b) se determină lățimea benzii interzise în punctul *M* al zonei Brillouin, egală cu 2,100 eV la 300 K și 2,155 eV la 80 K [1].

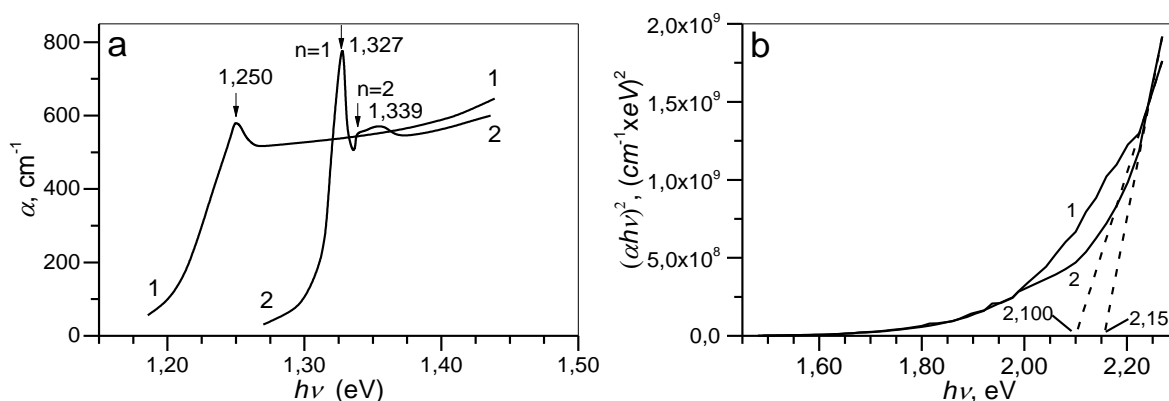


Fig.10. a) Spectrul de absorbție a straturilor monocristaline de *InSe*, la 293 K (curba 1) și 80 K (curba 2), în regiunea marginii (a) și în adâncul benzii de absorbție fundamentală (b).

Se arată că tratamentul termic al lamelor monocristaline de *GaTe* și *InSe* în vapori de *Cd* la temperaturi apropiate de punctele de topire ale acestor compuși duce la granularea acestor monocristale și la formarea compozitelor *GaTe-CdTe* și *InSe-CdSe*. Neomogenitatea compozițională și dimensiunile micro- și nanometrice ale cristalitelor contribuie la difuzia intensă a luminii în aceste materiale. Particularitățile absorbției luminii au fost stabilite din analiza spectrelor de difuzie folosind funcția Kubelka-Munk. S-a stabilit că structura spectrelor

respective este determinată de absorbția în cristalitele componente ale compozitului (*GaTe-CdTe*, *GaTe-ZnTe*, *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe*). Pe baza spectrelor de absorbție se demonstrează că odată cu majorarea duratei tratamentului termic la temperaturi stabilită ca și la majorarea temperaturii densitatea cristalitelor de *CdTe* și *ZnTe* în *GaTe*, a cristalitelor de *CdSe* și *ZnSe* în *InSe*, este în creștere.

Se cercetează dispersia indicilor de refracție n_o și n_e în cristalele de *GaS* nedopate și dopate cu 0,1% at. de *Cd* și *Cu*, și a compozitului *GaS-CdS*. În regiunea de transparență optică dependențele n_o ($n_{||}$) și n_e (n_{\perp}) de lungimea de undă corespunde dispersiei normale. Totodată, se arată că prezența cristalitelor de *CdS* în compozitul *GaS-CdS* duce la majorarea indicelui de refracție normal (n_{\perp}).

În acest capitol se studiază de asemenea spectrele de absorbție ale cristalelor de *GaS* și *GaSe* dopate cu *Eu* în concentrații de la 0,025% at. până la 1% at. (Figura 11). Se observă o creștere a coeficientului de absorbție în cristalele de *GaSe:Eu* în regiunea tranzițiilor optice directe în *GaSe*. O astfel de creștere găsește interpretare ținând seama de absorbția radiației de către ionii Eu^{3+} . Este demonstrat că *Eu* ca dopant ecranează efectiv legăturile excitonice în cristalele *GaSe*, totodată la micșorarea coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii excitonilor $n = 1$ contribuie prezența compușilor Ga_2Se_3 și $EuGa_2Se_4$.

În acest capitol sunt studiate de asemenea spectrele de absorbție și de reflexie în regiunea vibrațiilor mono- și multifononice în cristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, *GaSe:Eu* și a compozitelor obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn*. Spectrul FTIR al lamelor cu grosimi micrometrice de *GaS* în intervalul numerelor de undă 580-6600 cm^{-1} conține benzile multifononice obținute prin combinarea vibrațiilor monofononice LO și TO, și a fononilor corespunzători punctele de simetrie înaltă a zonei Brillouin. Se demonstrează experimental că sunt active modurile de vibrație în polarizația $\vec{E} \perp c$ (Figura 12, Tabelul 2). Benzile de reflexie cu numere de undă mai mari de 1650 cm^{-1} se interpretează ca vibrație a moleculelor de gaze din

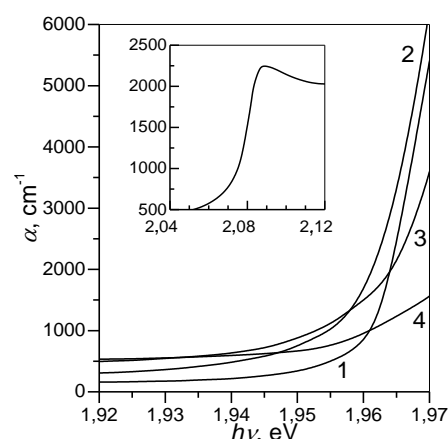


Fig.11. Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii excitonice a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* în cantități de 0,025% at. (curba 1), 0,05% at. (curba 2), 0,5% at. (curba 3), 1% at. (curba 4) la temperatura camerei și 1% at. la 80 K (Inset).

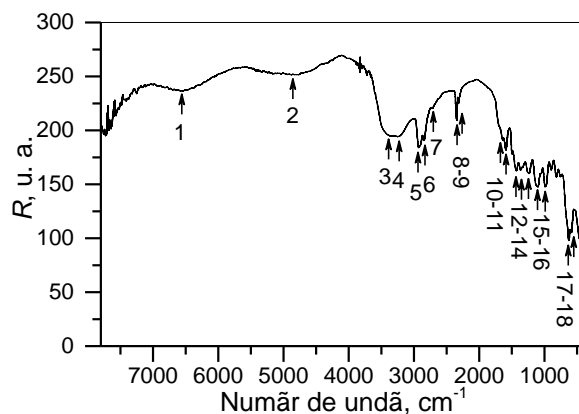


Fig.12. Spectrul de reflexie a lamei de *GaS*, grosimea $\sim 1,1 \mu m$, în regiunea 7800-350 cm^{-1} .

atmosferă adsorbite pe suprafața (0 0 0 1) a cristalelelor β -GaS. Sunt identificate benzile de vibrație monofonice și difonice prezente în intervalul 110-410 cm^{-1} . Totodată, se arată că în lamele de GaS în calitate de impuritate sunt și oxizii Ga_2O_3 formați prin difuzia oxigenului din pereții containerului de cuarț în care s-au crescut monocristalele de GaS.

Tabelul 2. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrul FTIR al monocristalelor de GaS, în regiunea 350-7800 cm^{-1}

Nr.	Valori experimentale, cm^{-1}	Interpretare	Ref.
1	6559,3	Interferență în stratul de GaS	
2	4856,8	Interferență în stratul de GaS	
3	3388,9	Vibrațiile moleculelor de H_2O absorbite	[9]
4	3227,5	Vibrațiile legăturilor C-H	[10]
5	2930,0	Vibrațiile legăturilor C-H, ramura R	[10]
6	2847,9	Vibrațiile legăturilor C-H, ramura P	[10]
7	2719,3	Vibrațiile legăturilor C – H	[10]
8	2344,5	Ramura R de vibrație- rotație a moleculelor CO_2	[10]
9	2311,6	Ramura R de vibrație- rotație a moleculelor CO_2	[10]
10	1652,3	Vibrațiile moleculelor de H_2O absorbite	[9]
11	1592,1	$2(E_{1g}^2 + A_{2u}(TO) + A'_{1g})$, Ga-S ($E \perp c$)	[11]
12	1436,1	$2(E_{1u}(LO) + A_{1g}^2)$, Ga-S ($E \perp c$)	[12]
13	1367,7	$2(E_{2g}^2 + A_{2u}(LO) + B'_{2g})$, Ga-S ($E \perp c$)	[12]
14	1236,4	CO_2	[13]
15	1105,1	CO_2	[13]
16	992,9	$2(E_{1u}(TO) + A'_{1g})$, Ga-S ($E \perp c$)	[14]
17	629,1	$E_{1u} + A_{2u}$, Ga-S ($E \perp c$)	[12]
18	585,3	$E_{1u} + E_{1g}^2$, Ga-S ($E \perp c$)	[12]

Se analizează spectrele FTIR ale cristalelor de GaS tratate în vapori de Cd și în vapori de Zn, totodată se identifică tipul și simetria vibrațiilor (Tabelul 3). Se demonstrează prezența cristalitelor de ZnS sintetizate în rezultatul ruperii legăturilor chimice S-Ga în împachetările elementare. Odată cu formarea cristalitelor de CdS, în cristalele de GaS tratate termic în vapori de Cd, se formează și cristalite de CdGa_2S_4 . Din analiza modurilor de vibrație ale rețelelor cristaline ale componentelor compozitelor GaS-CdS este stabilită reorientarea spațială a microcristalitelor de GaS întrucât se atestă prezența vibrațiilor în polarizația $\vec{E} \perp c$ și $\vec{E} \parallel c$. Structura complexă a spectrelor FTIR a compozitelor GaS-CdS și GaS-ZnS supuse granularii până la dimensiuni micrometrice este interpretată în acest capitol prin deplasări ale împachetărilor elementare una față de alta și prin formarea defectelor structurale.

În acest capitol se compară structura spectrelor FTIR ale compozitelor obținute prin tratament termic al cristalelor de GaSe în vapori de Cd și Zn (GaSe-CdSe și GaSe-ZnSe). Sunt determinate numerele de undă ale modurilor de vibrație active în aceste compozite și în monocristalele respective (ZnSe și CdSe). Se demonstrează că în cristalitele compuşilor din compozit sunt active atât modurile de vibrație monofonice, cât și combinații ale acestora cu vibrațiile optice și

acustice. Sunt identificate simetriile și tipurile vibrațiilor care formează benzile FTIR monofonice în aceste compozite. Sunt analizate și spectrele de reflexie FTIR ale cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* din care se demonstrează prezența cristalitelor de *EuSe* în cristalele *GaSe:Eu* 0,5% at., cât și a cristalitelor de *CdSe* și *ZnSe* în materialele obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaSe* în vapori de *Cd* și în vapori de *Zn*.

Tabelul 3. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrele FTIR ale monocristalelor și pulberilor de *GaS*, netratate (NT) și tratate (T) în vapori de *Cd* și *Zn* (Toate valorile sunt în cm^{-1})

Monocristal			Pulbere			Interpretări			
NT	T _{Zn}	T _{Cd}	NT	T _{Zn}	T _{Cd}	<i>GaS</i> [11, 12, 15-19]	<i>ZnS</i> [20-22]	<i>CdS</i> [22, 23]	<i>CdGa₂S₄</i> [24]
188,5			186,0			188 A_{1g} <i>Ga-Ga(L)</i> în fază	183		
206,5	204,4	205,4	211,0			210 (E \perp c) B_{3g} - B_{1u}			
216,5	217,0			216,0	217,0	215 (E \perp c) $E_{1g}^2 - E_{2u}^1$	218		
		224,0			224,0	227 (E \perp c) $E_{2u}^2 - E_{1g}^1$			
	228,5			233,0	231,0		228	228 Γ_1 (T)	
		239,4						240 Γ_5	
	245,9	245,9			247,0		242		247 E
250,0	255,2	256,5	255,0		258,0	250 A_g , punctul M		257 Γ_6	
		279,6	279,0	282,0	279,0		279	279 K_1	
	289,0				288,0	292 E_{2g} <i>Ga-L</i>			
297,0	299,0	298,0				296 (E \perp c) $\tilde{\nu}_{TO}$	297 $\tilde{\nu}_{TO_2}$		
305,0	305,0		303,0	304,0		305 E_{1u} <i>Ga-L</i>	304		
	317,0	316,0	314,0		316,0	319 $E\parallel c$ $\tilde{\nu}_{TO}$	318 $\tilde{\nu}_{TO_1}$		
336,0	329,8	329,8	335,6	336,0	336,5	336 $E\parallel c$ $\tilde{\nu}_{LO}$ <i>Ga-L</i>			329 E
367,0	370,2	372,2	374,1	367,0	378,0	360 A_{2u} <i>Ga-L</i>			
				380,0			380		
			393,0		399,0	394 (E \perp c) $E_{1g}^1 + A_{2u}(TO)$			
406,0				412,0		410 A_{2u}			
				422,0			424		
			428,0	429,0	428,0	426 (E \perp c) $B_{3u}(2) + A_g$			
			442,0	436,0	437,0	433 $E\parallel c$ $E_{1g}^1 + E_{1u}(LO)$			
	453,0	451,0	455,0	454,0	452,0	451 $E\parallel c$ $B_{1u}(1) + A_g(4)$			
		461,0			460,0	460 (E \perp c)			
	475,0	475,0		478,0	482,0	477 (E \perp c) $E_{1u}(TO) + A_{1g}^1$			
				497,0	497,0	496 (E \perp c) <i>Mod local</i>			
	500,0	501,0	504,0			500 E_{1u}			
					507,0	507 (E \perp c) <i>Mod local</i>			
		530,0			530,0			533 LO+ TO_2	
	541,0	544,0	541,0	548,0			545		
					551,0	555 (E \perp c) $E_{2g}^2 + B_{1u}^1 + A_{1g}^2$			
					564,0	561 (E \perp c) $E_{2g}^2 + B_{1u}^1 + A_{1g}^2$			
585,3	583,0	583,0	581,0	582,0		$E_{1u} + E_{1g}^2$ (E \perp c)	583 $2TO_2$		
					588,0	588 $E\parallel c$ $E_{1g}^2 + E_{1u}(LO)$			
				595,0			595		
	607,0	607,0		607,0	605,0	603 $E_{1g}^1 + A_{2u}(LO) + A_{1g}^1$			
	623,0	626,0	628,0	625,0	623,0	624 (E \perp c) $E_{1g}^2 + A_{2u}(LO)$			

Sunt determinate de asemenea energiile și simetria modurilor de vibrație ale rețelei monoclinice *GaTe*. Odată cu vibrațiile monofonice (TO) active în centrul zonei Brillouin. Sunt identificate tipurile vibrațiilor rețelei α -*GaTe* active în spectrul Raman. În calitate de impurități în cristalele de *GaTe*, după cum se demonstrează prin spectrele de difuzie Raman sunt clusterelor de Te și oxizi a telurului. Mai sunt cercetate și spectrele de reflexie FTIR ale compozitului *InSe-CdSe* din care rezultă că în acest compozit sunt active atât modurile de vibrație monofonice (LO și TO) ale rețelei cristaline romboedrice *InSe*, cât și modurile de vibrație ale rețelei cristaline hexagonale *CdSe*.

Din analiza benzilor de vibrație monofonice se determină sarcina efectivă macroscopică Szigeti, iar valorile acesteia conduc la concluzia referitoare la superioritatea legăturilor covalente față de cele ionice în cristalele lamelare *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*. Totodată, se arată că permitivitatea dielectrică statică ϵ_0 în compozitele *GaS-ZnS*, *GaS-CdS*, *GaSe-ZnSe*, *GaSe-CdSe*, *GaTe-CdTe*, *GaTe-ZnTe*, *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe*, este mai mare de două ori și mai mult față de cea a cristalelor componente (Tabelul 4). Această diferență se motivează prin prezența clusterelor metalice în compozitele respective.

Tabelul 4. Caracteristicile dielectrice ale semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$ și a compozitelor $A^{III}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ studiate

Compus/ compozit	Frecvențele fononilor, cm^{-1}		Permitivitatea dielectrică			Masa redusă a perechii de ioni, u. a. m.	Sarcina efectivă e_s/e	n	
	ν_{LO}	ν_{TO}	ϵ_0 (cond.)	ϵ_0 (optic)	ϵ_∞				\perp
<i>GaS</i> [12, 25]	337 () 360 (\perp)	319 () 295 (\perp)	6,3	5,9 () 10,0 (\perp)	5,3 () 6,7 (\perp)	21,96	0,82		
<i>GaSe</i> [25-27]	245 () 254 (\perp)	237 () 212 (\perp)	7,1	7,6 () 9,8 (\perp)	7,1 () 7,45 (\perp)	37,03	0,76	2,8	2,95
<i>GaTe</i> [25, 28]	205	173	7,8	10,58 () 9,66 (\perp)	7,29 () 6,97 (\perp)	45,09	0,72		
<i>InSe</i> [25, 28, 29]	198 () 210 (\perp)	189 () 178 (\perp)	5,8	5,4 () 8,6 (\perp)	4,9 () 6,2 (\perp)	46,79	0,76		
<i>CdS</i> [30]	306	241		8,5	5,3	24,95	0,88		
<i>CdSe</i> [30]	213	168		9,4	5,8	46,39	0,88		
<i>CdTe</i> [30]	169	141		10,2	7,1	59,76	0,74		
<i>ZnS</i> [30]	356	274		9,6	5,7	21,51	0,88		
<i>ZnSe</i> [30]	246	207		7,6	5,4	35,77	0,70		
<i>ZnTe</i> [30]	206	177		9,1	6,7	43,22	0,65		
<i>GaS-CdS</i>			12,5						
<i>GaS-ZnS</i>			12,8						
<i>GaSe-CdSe</i>			14,2						
<i>GaSe-ZnSe</i>			11,1						
<i>GaTe-CdTe</i>			17,3						
<i>GaTe-ZnTe</i>			17,1						
<i>InSe-CdSe</i>			12,3						
<i>InSe-ZnSe</i>			11,8						

În **Capitolul patru** se cercetează proprietățile fotoluminescente și fotoconductibilitatea semiconductorilor *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, a materialelor obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn*, precum și a cristalelor de *GaS* și *GaSe* dopate cu *Eu*. Spectrul de FL a compusului *GaS* este compus din două benzi, una cu structură complexă localizată la marginea benzii de absorbție și alta de natură donor-acceptor în regiunea verde a spectrului. Se demonstrează că banda de FL de margine se obține în rezultatul suprapunerii benzilor de emisie a excitonilor indirecti localizați, cu energia de legătură 14 meV și a repetărilor fononice la care participă fononii cu energiile 21 meV, 58 meV și 88 meV. Totodată, se demonstrează că spectrul de FL, la temperatura 80 K, a compozitului *GaS-ZnS* conține benzi de FL atât a cristalelor de *GaS*, cât și de *ZnS* din compozit, și că granularea și doparea cristalelor de *GaS* cu *Ga* și *Zn* duc la formarea unei diagrame noi de nivele de recombinare în banda interzisă a acestuia.

Din analiza structurii spectrului de FL rezultă că prin tratament termic a cristalelor de *GaS* în vapori de *Zn* are loc formarea compozitului din cristalite de *GaS* și *ZnS*, și totodată are loc doparea cristalitelor de *GaS* cu *Zn*. Se cercetează spectrele de FL a cristalelor de *GaS* intercalate cu *Cd* din fază de vapori, la temperatura 750 K. Spectrele de FL ale acestui material se deosebesc de spectrele monocristalului de *GaS* după structura și energia maximelor. Banda de FL din regiunea verde a spectrului se interpretează ca fotoluminescență impuritară în cristalitele de *CdS* din compozit, pe când banda de emisie din regiunea oranj se atribuie recombinării donor-acceptor în cristalitele de *GaS*. Spectrul de FL, la $T = 80$ K, a compozitului *GaSe-ZnSe* conține două benzi în domeniul spectral 1,80-2,62 eV. Benzile de FL din regiunea energiilor mai mari decât lățimea benzii interzise în *GaSe* sunt determinate de recombinarea radiativă a purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul nivelelor energetice în cristalitele de *ZnSe* ale compozitului.

GaTe la temperaturi joase este un compus fotoluminescent în domeniul roșu al spectrului (Figura 13). Odată cu banda de emisie a excitonilor liberi, cu maxim la 1,711 eV este prezentă banda de emisie donor-acceptor cu maxim la 1,684 eV. De asemenea, se analizează structura spectrului de FL a compozitelor obținute prin tratament termic la temperaturi înalte în vapori de *Cd* și de *Zn*. Tratamentul cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd* duce la ecranarea (dispariția) benzii de FL excitonice și la apariția a trei benzi noi cu maxime la energiile 1,755 eV, 1,600 eV și 1,45 eV. Structura spectrului de FL se interpretează luându-se în considerare că odată cu formarea cristalitelor de *CdTe* are loc doparea cristalelor de *GaTe* cu *Ga* și *Cd*. Este determinată energia nivelului donor format în banda interzisă a compusului *GaTe*, totodată se demonstrează natura donor-acceptor a benzii cu maxim la energia 1,600 eV. Benzile de FL ale compozitului *GaTe-ZnTe*, localizate în regiunea marginii benzii de absorbție a compusului *GaTe*, se interpretează ca recombinare radiativă în cristalitele de *GaTe* prin intermediul nivelelor de

recombinare formate de defectele structurale induse de granulara monocristalelor și de impuritățile de Zn ionizat.

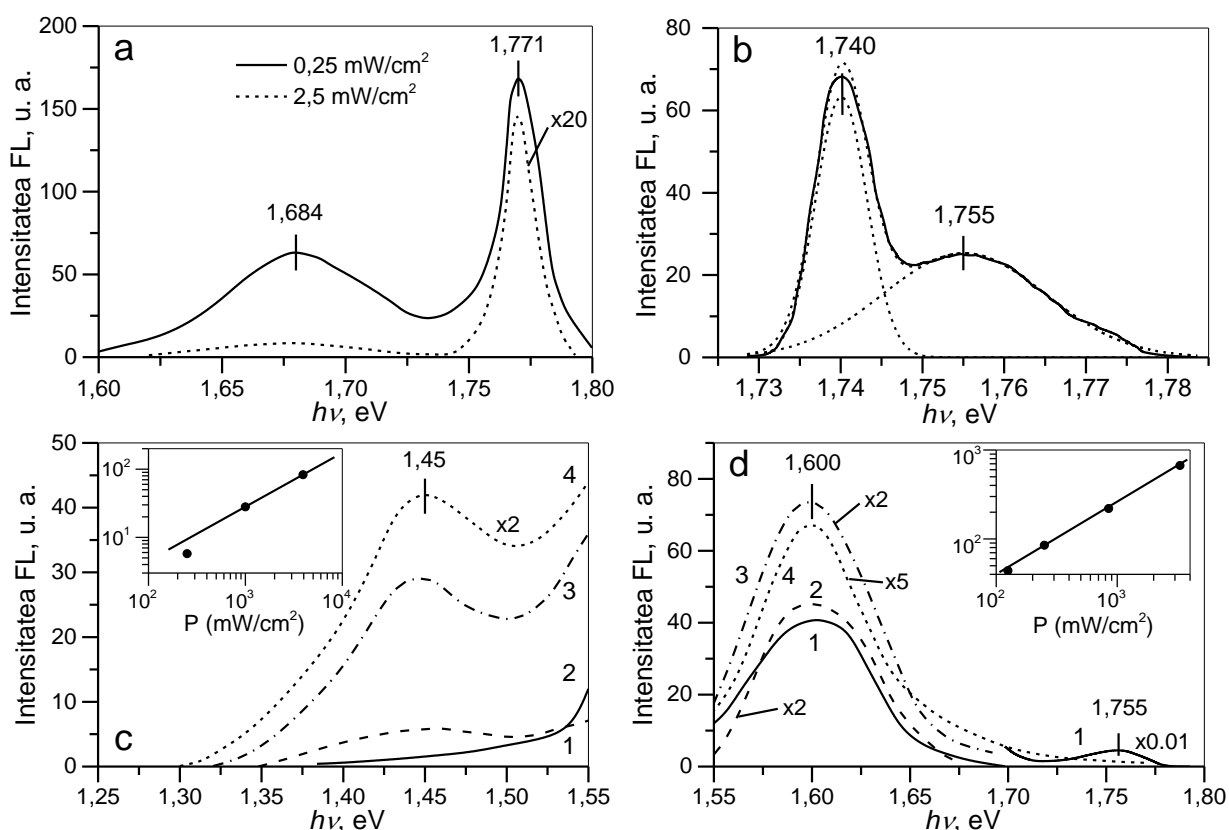


Fig.13. Spectrul de FL la 80 K a monocristalelor de *GaTe* netratate (a) ($P = 0,25 \text{ kW/cm}^2$ și $2,5 \text{ kW/cm}^2$), tratate termic în vid la temperatura 1070 K, timp de 4 ore (b) ($P = 0,25 \text{ kW/cm}^2$) și a compozitului *GaTe-CdTe* (c, d) ($P = 0,125 \text{ kW/cm}^2$ (curba 1), $0,25 \text{ kW/cm}^2$ (curba 2), $0,85 \text{ kW/cm}^2$ (curba 3) și $3,3 \text{ kW/cm}^2$ (curba 4)).

În acest capitol sunt de asemenea analizate spectrele de FL a monocristalelor de *InSe* și a compozitului *InSe-CdSe*, la temperaturi din intervalul 80-300 K. Structura cu două benzi a spectrului de *InSe* se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor direcți în starea $n = 1$ și prima repetare fononică a acestuia. Spectrul de FL al compozitului *InSe-CdSe* este deplasat la energii mai mari decât marginea benzii de absorbție a cristalelor de *CdSe* din compozit. O astfel de deplasare a benzii de FL se explică prin prezența în compozit a cristalitelor de *CdSe* cu dimensiuni submicrometrice. În domeniul benzii de absorbție a cristalelor de *InSe* se găsește și spectrul de FL la temperatura 80 K a compozitului *InSe-ZnSe*.

Monocristalele de *GaS:Eu* sunt surse de fotoluminescență intensă în domeniul verde-oranj. Se analizează compoziția elementară a benzii de FL la temperatura 80 K a acestui compus. Este demonstrat că conturul benzii de FL poate fi obținut prin suprapunerea a cinci curbe Gauss cu energii în maximele de intensitate din domeniul 1,853-2,22 eV. Prin comparația energiilor maximelor benzilor elementare de FL cu energiile tranzițiilor radiative pe nivelele electronice ale ionilor Eu^{3+} s-au determinat perechile de nivele energetice ale electronilor în ion, tranzițiile electronice dintre care formează benzile de FL elementare.

Se cercetează FL monocristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* în concentrații de la 0,025% at. până la 1% at. (Figura 14). Prin descompunerea conturului benzilor de FL în curbe elementare s-a stabilit că FL acestui compus este determinată de tranzițiile radiative în centrul ionizat Eu^{3+} .

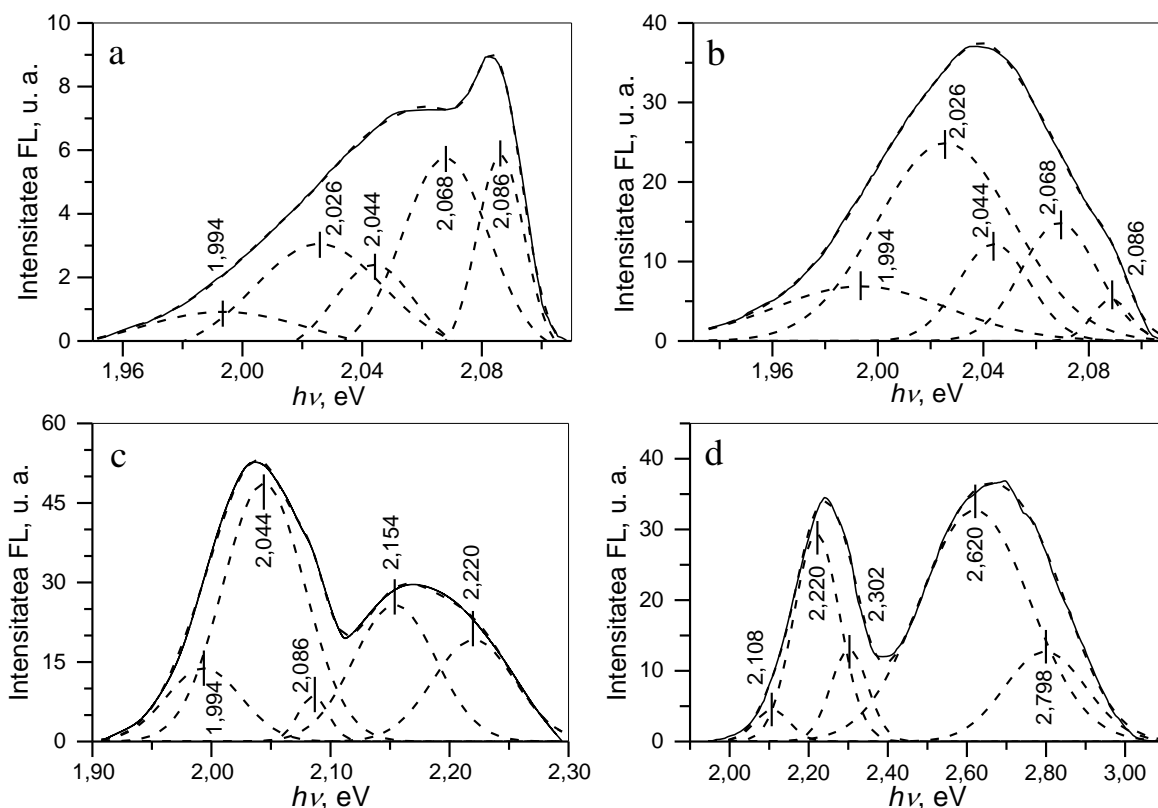


Fig.14. Spectrele de FL la 80 K a cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. (a), 0,05% at. (b), 1% at. (c) și 3% at. de *Eu* (d).

La temperatura camerei, la concentrații mari ale dopantului (1% at.), odată cu banda de margine care se interpretează ca tranziție radiativă dintre nivelele ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ ale ionului Eu^{3+} , este prezentă o nouă bandă cu maxim la 1,55 eV. Conturul benzilor de emisie FL la temperatura 80 K depinde de concentrația europiului. Este stabilit că la concentrații mici (0,025% at. și 0,05% at.) banda de FL este compusă din benzile de emisie ale ionului Eu^{3+} și benzile de emisie ale excitonilor în *GaSe*. La concentrații mai mari de 0,5% at. în spectrul de FL se manifestă două benzi localizate în adâncul benzii de absorbție fundamentală în monocristalele de *GaSe*. Se demonstrează că aceste benzi se obțin prin suprapunerea benzilor de emisie ale ionului Eu^{3+} .

Din analiza curbelor de relaxare a fotoluminescenței s-a stabilit mecanismul liniar de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compozitele obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaS* în vapori de *Cd* și *Zn*, prin intermediul nivelelor cu doi și trei timpi de viață. Procesul de relaxare a fotocurentului cu timp de viață de câteva zeci de milisecunde este determinat de prezența nivelelor de captură pentru electroni în cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*.

În acest capitol este cercetată anizotropia conductibilității electrice în cristalele de *GaSe* în funcție de temperatură și de concentrația europiului. În intervalul de temperaturi de la 290 K până la 430 K conductibilitatea electrică crește odată cu temperatura în cristalele de *GaSe:Eu* 0,025-1% at. și este determinată de tranzițiile electronilor din banda de valență în banda de conducție. În cazul cristalelor dopate cu 3% at. în banda interzisă a compusului *GaSe* se formează două nivele acceptoare care se manifestă asupra transportului purtătorilor de sarcină de-a lungul suprafeței (0 0 0 1), și un nivel acceptor – în direcția axei optice. Aceste rezultate se datorează proprietăților de stocare a atomilor impurități între împachetările elementare cu formarea legăturilor de valență între împachetări. S-a demonstrat că la majorarea concentrației europiului în *GaSe* se micșorează raportul conductibilităților σ_{\perp} și σ_{\parallel} (Tabelul 5) datorită legăturilor dintre împachetările elementare formate de atomii de *Eu*.

Tabelul 5. Valorile σ_{\parallel} și σ_{\perp} la temperatura camerei în funcție de concentrația dopantului.

C_{Eu} , % at.	$\sigma, 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$
	\parallel	\perp	
0,025	17	3800	222
0,050	3	121	42
0,500	50	1010	20
1,000	100	921	9,2
3,000	1600	13800	8,6

Sunt analizate dependențele spectrale ale fotoconductibilității compozitelor *GaTe-CdTe* de-a lungul suprafeței împachetărilor de *GaTe* și pe direcția de propagare a luminii perpendicular pe structură [6] (Figura 15). Prin aceste studii se demonstrează posibilitatea elaborării receptorilor de radiație cu bandă largă de fotosensibilitate (300-930 nm), precum și cu bandă îngustă ($\Delta\lambda \sim 30$ nm) pe baza structurii compozitelor *GaTe-CdTe*.

Se studiază influența stărilor de suprafață asupra distribuției spectrale a fotoconductibilității cristalelor de *GaSe*. Densitatea stărilor de suprafață a lamelor de *GaSe* este de ordinul 10^{10} cm^{-2} [31] și se poate majora prin tratament termic a plăcilor monocristaline în atmosferă normală. Se demonstrează că plăcile monocristaline de *GaSe* pot servi ca element fotorezistiv cu bandă largă de fotosensibilitate în domeniul spectral UV-vizibil. Densitatea stărilor de suprafață se mărește în rezultatul adsorbției pe suprafață a moleculelor polare din atmosferă. Din analiza spectrelor de fotoconductibilitate s-a

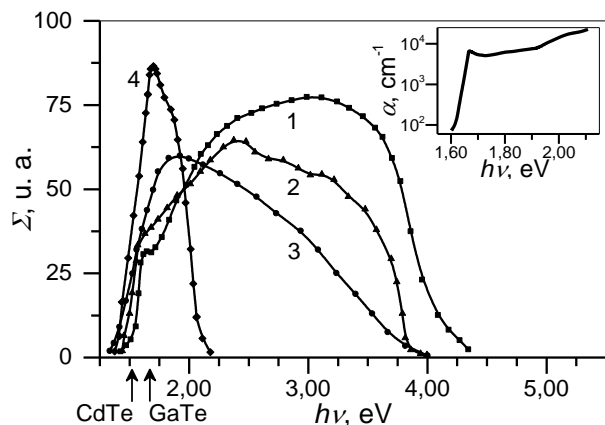


Fig.15. Distribuțiile spectrale ale densității fotocurentului în geometrie transversală pentru *GaTe* monocristalin (curba 1) și pentru compozitul *GaTe-CdTe* (curba 2), și în geometrie longitudinală pentru compozitul *GaTe-CdTe*, la iluminarea suprafeței exterioare (curba 3) și la iluminarea suprafeței interioare (curba 4). Spectrul de absorbție a monocristalelor de *GaTe* la temperatura camerei.

determinat viteza de recombinare raportată la coeficientul de difuzie ambipolară în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu* (Figura 16). Totodată, se demonstrează că particularitățile dependențelor spectrale a fotocurentului la energii mai mari decât lățimea benzii interzise a compusului *GaSe* sunt determinate de absorbția luminii de către ionii Eu^{3+} . Se demonstrează că structura cu praguri a distribuției spectrale a fotosensibilității cristalelor de *GaS* dopate cu 0,5% at. de *Eu*, de asemenea este determinată de absorbția radiației de către ionul Eu^{3+} .

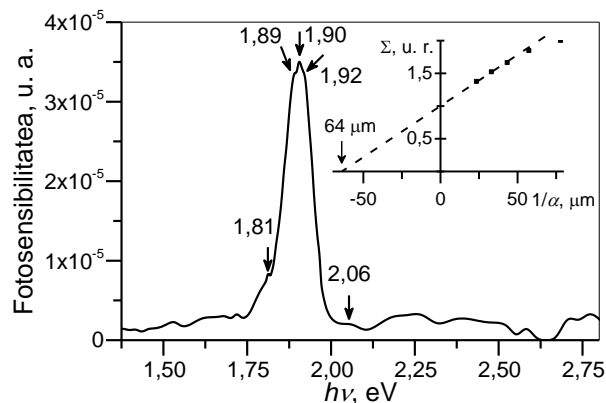


Fig.16. Fotoconductibilitatea cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu*.

În acest capitol prin intermediul luminescenței stimulate termic se determină diagrama nivelelor de captură în monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*. *GaS* și *GaSe* dopate cu *Eu* și a compozitelor obținute prin tratament termic a acestor monocristale în vapori de *Zn* și *Cd*.

Curbele de LST sunt analizate în aproximația absenței captărilor repetate. Este demonstrat că atât prin doparea cristalelor respective cu *Eu*, cât și prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn*, în acestea se formează un spectru larg de nivele de captură pentru electroni cu energii mult mai mari decât energiile nivelelor acceptoare și donoare care determină proprietățile luminescente și fotoconductibilitatea compozitelor studiate.

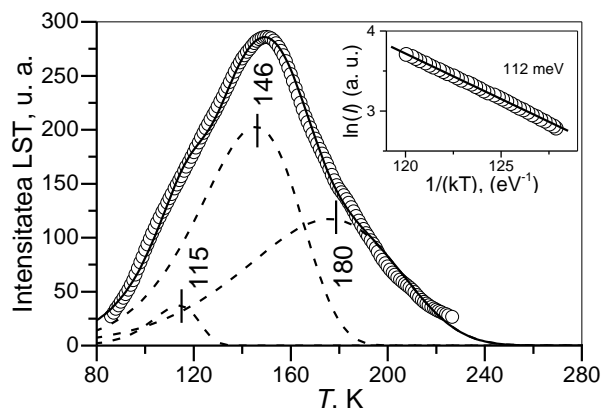


Fig.17. Curba LST a cristalelor de *GaTe-CdTe*, obținute prin tratament al plăcilor de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperatura 1070 K, timp de 4 ore. [6]

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Legăturile deschise și defectele localizate la suprafața cristalului servesc ca centre de condensare a ionilor din mediul înconjurător și de formare a oxizilor proprii, iar impuritățile necontrolabile, dopanții și intercalanții localizați la interfața dintre împachetări servesc ca centre de formare a noilor compuși chimici. Densitatea centrelor pe suprafața monocristalelor de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* cercetate este de ordinul 10^{10} cm^{-2} [1, 8, 32, 33].

2. Prin măsurări XRD, Raman, FL, s-a demonstrat că prin tratament termic la temperaturi din intervalul 670 K-1070 K în vapori de *Cd* al plăcilor monocristaline de *GaSe*, *GaS*, *GaTe* și *InSe* se obțin materiale compozite alcătuite din cristalite ale compusului de bază și din cristalite ale

sulfurilor, seleniurilor și telururilor de *Cd* cu dimensiuni de la nanometri până la micrometri. Nano- și microcompozite *GaS-ZnS*, *GaSe-ZnSe*, *GaTe-ZnTe* și *InSe-ZnSe* se obțin prin tratament termic a plăcilor monocristaline de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* în vapori de *Zn* la temperaturi din intervalul 620 K-1070 K, cu durata de la 1 oră până la 60 ore [1, 3-5, 7, 8, 32-36].

3. Prin tratament termic la temperatura 870 K, a plăcilor monocristaline de *GaTe* în vapori de *Zn* s-a obținut un compozit din cristalite de *GaTe* și de *ZnTe*, cu dimensiunile medii de 37 nm și, respectiv, 68 nm. Spectrele de absorbție la temperatura 300 K a compozitului conțin două pante de creștere pronunțată a absorbției luminii în cristalitele de *GaTe* și *ZnTe* localizate în regiunea energiilor 1,65-1,75 eV și, respectiv, 2,15-2,25 eV [7].

4. Materialele nanocompozite cu calcogenurile de *Ga* și *Cd* sunt materiale în care are loc împrăștierea luminii la frontiera de separare dintre cristalite. Spectrele de absorbție ale nanocompozitelor *GaSe-CdSe*, *GaTe-CdTe* și *GaTe-ZnTe* calculate din spectrele de reflexie difuză cu ajutorul funcției Kubelka-Munk conțin marginile benzilor de absorbție caracteristice cristalitelor din compozit [1, 5, 7, 34].

5. Defectele structurale generate de deplasările planelor atomare ale împachetărilor elementare una față de alta slab influențează procesele de absorbție a luminii în regiunea fotonilor cu energia $h\nu < E_g$. Totodată, acestea contribuie la stabilitatea proceselor de generare recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru și, respectiv, la stabilitatea caracteristicilor dispozitivelor fotoelectronice (fotorezistori, heterojoncțiuni) la radiații ionizante [1].

6. Atomii de *Eu* din spațiul van der Waals al cristalelor de *GaSe:Eu* creează legături *Eu-Se* și translează împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se* generând formarea cristalitelor de *Ga₂Se₃*. Cristalitele de *Ga₂Se₃* se combină cu *EuSe* formând compusul stabil *EuGa₂Se₄*. Atomii de *Eu* și condensatul din cristalite de *EuGa₂Se₄* duc la lărgirea benzilor monofonice de difuziune Raman și, totodată, sunt active vibrațiile optice longitudinale ale subrețelei *EuSe* [31].

7. Spectrele de FL a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* luat în concentrații de la 0,025% at. până la 0,5% at. la temperatura 293 K și la 78 K sunt compuse din benzile de anihilare radiativă a excitonilor direcți localizați și din benzile de emisie a ionului Eu^{3+} . În spectrul de FL sunt prezente benzile obținute în rezultatul tranzițiilor $^5D_0 - ^7F$. În concentrații de 0,5% at. și 1% at. *Eu* ecranează legăturile excitonice în cristalele de *GaSe:Eu*, prin amplificarea FL în rezultatul tranzițiilor de pe nivelele 5D_0 , 5D_1 și 5D_2 în starea fundamentală 7F_0 , precum și pe nivelele 7F_2 , 7F_4 și 7F_6 a ionului Eu^{3+} . La concentrația *Eu* de 3% at. în *GaSe* suplimentar la tranzițiile observate la energii mai mici devin active și tranzițiile de la energii mai mari dintre nivelele 5D_1 , 5D_2 și 5D_3 și nivelele 7F_1 și 7F_3 [31].

8. Structurile nanolamelate din seleniuri de *Ga/In* cu *Cd* și *Zn* acoperite cu oxid propriu pot servi ca elemente cu funcționalități optice pentru receptori selectivi de gaze din atmosferă [1, 2].

9. Datorită prezenței clusterelor metalice permitivitatea dielectrică statică ϵ_0 a structurilor obținute (*GaS-ZnS*, *GaS-CdS*, *GaSe-ZnSe*, *GaSe-CdSe*, *GaTe-CdTe*, *GaTe-ZnTe*, *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe*) este de cca două ori mai mare față de cea a cristalelor componente fapt care oferă posibilitatea utilizării acestor materiale în calitate de elemente capacitive, iar structurile *GaTe-CdTe* ($\epsilon_0=17,3$) și *GaTe-ZnTe* ($\epsilon_0=17,1$) în particular, pot fi recomandate pentru utilizare în calitate de interfață între poartă și substrat în tranzistoarele cu efect de câmp în vederea confecționării tranzistoarelor organice pe substrat de plastic.

10. Pe baza structurilor compozitelor *GaTe-CdTe* este posibilă elaborarea receptorilor de radiație atât cu bandă largă de fotosensibilitate (300-930 nm), cât și cu bandă îngustă ($\Delta\lambda \sim 30$ nm) [1, 3].

BIBLIOGRAFIE

1. Evtodiev I., et al. Optical and photoelectric properties of *GaS*, *GaSe*, *GaTe* and *InSe* semiconductors and nanocomposites obtained by heat treatment in *Cd* and *Zn* vapor, in Nanostructures and thin films for multifunctional applications. 2016, Springer. p. 381-413.
2. Dmitroglu L., et al. Nanolamellar structures of oxide- $A^{III}B^{VI}:Cd$ semiconductors type for use as detectors of radiation in the UV spectral region. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2011. Chișinău, Moldova.
3. Caraman I., et al. Photoelectric and photoluminescence properties of *CdTe-GaTe* composite. In: Phys. Status Solidi B, 2016, vol. 253, no. 12, p. 2515-2522.
4. Caraman I., et al. Crystalline structure and optical properties of *GaS-CdS* nanocomposite. In: Phys. Status Solidi C, 2015, vol. 12, no. 1-2, p. 70-75.
5. Caraman M., et al. Preparation and optical properties of lamellar *GaSe-ZnSe* nano-composites. In: Mold. J. Phys. Sci., 2015, vol. 14, no. 1-2, p. 61-68.
6. Caraman I., et al. Photoelectric and photoluminescent properties of *CdTe-GaTe* composite. In: Phys. Status Solidi B, 2016, vol. 253, no. 12, p. 2515-2522.
7. Spalatu N., et al. Optical properties of *GaTe-ZnTe* nanolamellae composite. In: Energy Procedia, 2015, vol. 84, p. 176-182.
8. Untila D., et al. 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.
9. Bertie J. E., Lan Z. Infrared intensities of liquids XX: the intensity of the *OH* stretching band of liquid water revisited, and the best current values of the optical constants of *H₂O* (l) at 25°C between 15,000 and 1 cm^{-1} . In: Appl. Spectrosc., 1996, vol. 50, p. 1047-1057.
10. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. II: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. New York, Toronto, London: D. Van Nostrand Company Inc., 1956.
11. Lucazeau G. Vibrational spectra of a *GaS* single crystal. In: Solid State Commun., 1976, vol. 18, no. 7, p. 917-922.
12. Riede V., et al. Polarization-dependent infrared optical properties of *GaS*. In: Physica B+C, 1980, vol. 100, no. 3, p. 355-363.
13. Li C., et al. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—Formation of carbonate species on dehydroxylated *CeO₂*, at room temperature. In: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F, 1989, vol. 85, no. 4, p. 929-943.
14. Kuroda N., Nishina Y., Fukuroi T. Phonon structures in optical spectra of layer compounds *GaSe* and *GaS*. In: J. Phys. Soc. Jpn., 1970, vol. 28, no. 4, p. 981-992.

15. Мушинский В. П., Караман М. И. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинёв: Штиинца, 1972.
16. Taylor M. J. Raman and infrared spectra and vibrational assignments of gallium (II) sulphide. In: J. Raman Spectrosc., 1973, vol. 1, no. 4, p. 355-358.
17. Giorgianni U. Mondio G., Perillo P., Saitta G., Vermiglio G. Infrared and UV-visible spectra of layer semiconductors *GaS*, *GaSe* and *GaTe*. In: J. Phys., 1977, vol. 38, no. 10, p. 1293-1299.
18. Mustafaev N. B., Mustafaev N. B. Infrared transmission spectra of thin *GaS* films. In: Thin Solid Films, 1998, vol. 324, p. 159-161.
19. Kuroda N., Nishina Y. Davydov splitting of degenerate lattice modes in the layer compound *GaS*. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1979, vol. 19, no. 2, p. 1312-1315.
20. Shamir J., Larach S. Concentration dependence of Raman scattering from mixed zinc cadmium sulfide polycrystallites. In: Spectrochim. Acta, Part A, 1971, vol. 27, no. 10, p. 2105-2108.
21. Kwasniewski E. A., Koteles E. S., Datars W. R. Far-infrared absorption in cubic *ZnS*. In: Can. J. Phys., 1976, vol. 54, no. 10, p. 1053-1060.
22. Marshall R., Mitra S. S. Optically active phonon processes in *CdS* and *ZnS*. In: Phys. Rev., 1964, vol. 134, no. 4A, p. A1019-A1025.
23. Nusimovici M. A., Birman J. L. Lattice dynamics of wurtzite: *CdS*. In: Phys. Rev., 1967, vol. 156, no. 3, p. 925-938.
24. Julien C., et al. Vibrational studies of solid solutions formed in the gallium-cadmium-sulphur system. In: Mater. Res. Bull., 1994, vol. 29, no. 7, p. 785-794.
25. Gupta V. P., Srivastava V. K. Opto-electronic properties of gallium chalcogenides. In: J. Phys. Chem. Solids, 1981, vol. 42, no. 12, p. 1071-1077.
26. Allakhverdiev K. R., et al. Lattice vibrations of pure and doped *GaSe*. In: Mater. Res. Bull., 2006, vol. 41, p. 751-763.
27. Leung P. C., et al. Dielectric constants and infrared absorption of *GaSe*. In: J. Phys. Chem. Solids, 1966, vol. 27, no. 5, p. 849-855.
28. Allakhverdiev K. R., et al. Angular behaviour of the polar optical phonons in A^{III}B^{VI} layered semiconductors. In: Phys. Status Solidi B, 1979, vol. 96, no. 1, p. 177-182.
29. Gauthier M., et al. Optical properties of gallium selenide under high pressure. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1989, vol. 40, no. 6, p. 3837-3854.
30. Manabe A., Mitsuishi A., Yoshinaga H. Infrared lattice reflection spectra of II-VI compounds. In: Jpn. J. Appl. Phys., 1967, vol. 6, no. 5, p. 593-600.
31. Untila D., et al. Photoluminescence properties of lamellar nano-composites obtained by *Cd* intercalation of *GaSe* and *GaSe:Eu* single crystals. In: Phys. Status Solidi C, 2015, vol. 12, no. 1-2, p. 65-69.
32. Evtodiev I., et al. Crystalline structure and surface morphology of A^{III}B^{VI} type lamellar semiconductor nanocomposites obtained by heat treatment in *Cd* and *Zn* vapor, in Nanostructures and thin films for multifunctional applications. 2016, Springer. p. 333-379.
33. Evtodiev I., et al. Photoluminescence of nanocomposites obtained by heat treatment of *GaS*, *GaSe*, *GaTe* and *InSe* single crystals in *Cd* and *Zn* vapor, in Nanostructures and thin films for multifunctional applications. 2016, Springer. p. 415-446.
34. Caraman I., et al. Analysis of optical properties and structure of *GaTe-CdTe* nanocomposite. In: Chalcogenide Lett., 2015, vol. 12, no. 12, p. 683-692.
35. Caraman I., et al. Structure and optical properties of *GaSe-CdSe* composites driven by *Cd* intercalation in *GaSe* lamellar crystals. In: Mold. J. Phys. Sci., 2015, vol. 14, no. 1-2, p. 51-60.
36. Dmitroglu L., et al. Crystalline structure and photoluminescence of *GaSe-CdSe* nanocomposite. In: Mold. J. Phys. Sci., 2015, vol. 14, no. 3-4, p. 167-176.

ADNOTARE

La teza de doctorat “**Structuri nanolamelate din semiconductori stratificați cu funcționalități optice și fotoelectrice avansate**”, prezentată de către **Untila Dumitru**, în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice, specialitatea **133.04 – Fizica stării solide**, Chișinău, 2017.

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 361 titluri, 161 pagini text, 89 figuri, 29 tabele, 56 formule. Aceasta conține 6 anexe cu 35 pagini text, 24 figuri, 9 tabele, 4 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 74 materiale științifice.

Cuvinte cheie: semiconductori lamelari; nanostructuri; dopare; intercalare; tratament termic; absorbție; reflexie; foto- și termoluminescență; fotoconductibilitate.

Domeniul de studiu: 1.13. Științe fizice

Scopul lucrării: elaborarea procedeeilor de obținere a materialelor cu proprietăți optice, fotoelectrice și luminescente relevante pe baza semiconductoarelor lamelari din grupa $A^{III}B^{VI}$ nedopați și dopați cu *Eu* și a compozitelor nanolamelare cu semiconductori $A^{II}B^{VI}$.

Obiectivele lucrării: creșterea monocristalelor *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu*, *GaSe:Eu*; stabilirea omogenității distribuției europiului în monocristalele *GaS(Se)* și influenței concentrației dopantului asupra intensității și mecanismelor de relaxare a fotoluminescenței și fotoconductibilității; stabilirea compoziției materialului obținut prin tratament termic al cristalelor $A^{III}B^{VI}$, în vapori de *Cd* și de *Zn*, și a transformărilor structurale și morfologice la suprafața împachetărilor elementare; studiul spectrelor de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale a monocristalelor de *GaS(Se)* dopate cu *Eu* și stabilirea mecanismelor de interacțiune a excitonilor cu excitațiile ionului de *Eu*; studiul spectrelor FTIR și Raman a monocristalelor primare și a compozitelor cu semiconductori $A^{II}B^{VI}$, determinarea energiei și tipul fononilor fundamentali; studiul proprietăților fotoelectrice și a mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru ale structurilor nanocompozite cu semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$, și stabilirea diagramei nivelelor energetice formate în rezultatul dopării și intercalării.

Noutatea și originalitatea științifică: Tratamentul termic al cristalelor de $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*), în vapori de *Zn* și *Cd*, la temperaturi înalte duce la granulara monocristalelor de bază și la formarea micro- și nanocompozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, cu caracteristici optice și luminescente specifice cristalitelor componente. Fotoluminescența anti-Stokes a compozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, este determinată de prezența cristalitelor cu dimensiuni nanometrice. Nanostructurarea și formarea compozitelor duce la crearea nivelelor de recombinare și de captură care determină fotosensibilitatea și cinetica FL. S-a demonstrat că atomii de *Eu* localizați în spațiul Van der Waals al cristalelor de *GaSe* formează legături *Eu-Se* și prin acestea determină anizotropia conductibilității electrice. Majorarea concentrației *Eu* de la 0,025% at. până la 3% at. în *GaSe* duce la creșterea densității defectelor structurale atât la suprafața împachetărilor elementare, cât și la interfața dintre împachetări. S-a demonstrat că defectele compoziționale și structurale determină structura benzilor de fotosensibilitate și fotoluminescență.

Problema științifică soluționată: Prepararea structurilor nanolamelate din semiconductori stratificați $A^{III}B^{VI}$ și calcogenuri de *Cd* și *Zn*. Identificarea mecanismului de formare a compozitelor din calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*. Caracterizarea structurii cristaline, formelor polimorfe, morfologiei suprafeței, omogenitatea distribuției dopantului/intercalantului în calcogenurile de *Ga* și *In*. Determinarea spectrului energetic și al stărilor localizate în materialele lamelare $A^{III}B^{VI}$ și în compozitele cu calcogenuri de *Cd* și *Zn*. Investigarea mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, caracterului tranzițiilor optice și a proceselor fotoelectrice, prin care se determină anizotropia proprietăților electrice și optice.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: Intercalantul *Cd* și *Zn*, și *Eu* ca dopant în cristalele de *GaS* și *GaSe* formează legături chimice între împachetările elementare care determină anizotropia proprietăților electrice a acestor materiale. Identificarea mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compoziții lamelari și de dirijare controlată a acestui proces în semiconductorul *GaSe:Eu* și în compozitele nano- și microcristaline de *GaTe-ZnTe* și *GaTe-CdTe*. Determinarea structurii cristaline și a tipului de vibrații ale rețelei compozitelor nano- și microcristaline obținute prin tratamentul cristalelor lamelare $A^{III}B^{VI}$ în vapori de *Cd* și *Zn*. S-a stabilit diagrama nivelelor de recombinare și de captură, din analiza benzilor de fotoconductibilitate și fotoluminescență, și a proceselor de relaxare a lor, precum și din curbele LST. Obținerea materialelor luminescente în regiunea UV apropiat – IR apropiat a spectrului pe baza cristalelor de *GaSe:Eu* și a compozitelor calcogenurilor de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*. Obținerea materialelor compozite cu permitivitate dielectrică înaltă pe baza semiconductoarelor $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$.

SUMMARY

of the thesis “Nanolamellate structures of layered semiconductors with advanced optical and photoelectric functionalities”, presented by Untila Dumitru for scientific degree of Doctor in Physics, specialty 133.04 – Solid State Physics, Chisinau, 2017.

The thesis consists of introduction, four chapters, general conclusions including recommendations, and bibliography. The thesis includes 161 text pages, 89 figures, 29 tables, 56 formulas, and 361 references. It also contains 6 annexes with 35 text pages, 24 figures, 9 tables, 4 formulas. The obtained results are published in 74 scientific materials.

Keywords: layered semiconductors; nanostructures; doping; intercalation; annealing; absorption; reflection; photo- (PL) and thermally stimulated luminescence (TSL); photoconductivity.

Research field: 1.13 Physical Sciences.

The main aim of the thesis consist of elaboration of technological procedures for obtaining materials, based on undoped and *Eu*-doped $A^{III}B^{VI}$ layered semiconductors and nanolamellar composites with $A^{II}B^{VI}$ semiconductors, with relevant optical, photoelectrical and luminescent properties.

The objectives of the thesis are: the growth of *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu*, and *GaSe:Eu* single crystals; the determination of homogeneity of europium distribution in *GaS(Se)* crystals and the influence of dopant concentration on the PL and TSL (intensity and relaxation mechanisms); the compositional studies for materials obtained by thermal annealing of $A^{III}B^{VI}$ crystals in *Cd*, and *Zn* vapors, as well as investigations of structural and morphological changes on the surface of elementary packing; the study of absorption spectra in the fundamental absorption edge region for *Eu*-doped *GaS(Se)* crystals and determination of interaction mechanisms between excitons and different *Eu* ion (different ionization states); the study of FTIR and Raman spectra for primary single crystals and their composites with $A^{II}B^{VI}$ semiconductors; the investigation of phonons' spectra; the study of photoelectrical properties and generation-recombination mechanisms for nonequilibrium charge carriers in composite nanostructures containing $A^{III}B^{VI}$ and $A^{II}B^{VI}$ semiconductors; and determination of the energy diagram influenced by doping and intercalation.

Novelty and scientific originality: thermal annealing of $A^{III}B^{VI}$ single crystals (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* and *InSe*), in *Zn*, and *Cd* vapors, at temperatures of 670-1070 K, results in modification of primary crystals and forming of *Ga*, *In*, *Cd*, and *Zn*, micro- and nanocomposites with optical and luminescent characteristics specific to the contained crystallites; the anti-Stokes photoluminescence of the composites containing *Ga*, *In*, *Cd* and *Zn* chalcogenides, is determined by the presence of the nanometric crystallites; the nanostructuration and composites formation lead to the creation of recombination and trapping levels which determine the photosensitivity and PL kinetics; it has been proven that *Eu* atoms localized in the Van der Waals space of *GaSe* crystals, form *Eu-Se* bonds and determine the electrical conductivity; in *GaSe*, *Eu* concentration increase from 0.025 at.% up to 3 at.%, results in structural defects density increase at both elementary packings surface and interface; it was demonstrated that structural and compositional defects determine the photoluminescence and photosensitivity bands structure.

The scientific problem - solved: the preparation of lamellar nanostructures consisting of $A^{III}B^{VI}$ layered semiconductors and *Cd*, and *Zn* chalcogenides; the identification of the composites consisting of *Ga*, *In*, *Cd*, and *Zn* chalcogenides forming mechanism; the characterization of crystal structure, polymorphic forms, surface morphology, dopant/intercalant distribution homogeneity in *Ga* and *In* chalcogenides; the determination of the localized states energy in the $A^{III}B^{VI}$ layered structures and in the composites with *Cd*, and *Zn* chalcogenides; the investigation of generation-recombination mechanism for nonequilibrium charge carriers, optical transitions, and photoelectrical processes behavior, which determine the anisotropy of optical and electric properties.

The theoretical and practical significance of the thesis: the *Cd* and *Zn* intercalant, and *Eu* as a dopant for *GaS*, and *GaSe* crystals, form chemical bonds between elementary packings which determine the electrical anisotropy of these materials. Identification of the generation-recombination mechanisms of nonequilibrium charge carriers in the layered compounds and the controlling of this process in the *GaSe:Eu* crystals, and in *GaTe-ZnTe*, and *GaTe-CdTe*, nano- and microcomposites. The determination of crystal structure and lattice vibrations type for nano- and microcomposites obtained by thermal annealing of $A^{III}B^{VI}$ layered compounds in *Cd*, and *Zn* vapors. The recombination and trapping levels diagram was established by the analysis of photoconductivity and photoluminescence bands, their relaxation curves, and also TSL. The preparation of materials having high PL output in the NUV – NIR region of the spectrum based on *GaSe:Eu* crystals and composites of *Ga*, *In*, *Cd* and *Zn* chalcogenides. The preparation of composite materials, based on $A^{III}B^{VI}$ and $A^{II}B^{VI}$ semiconductors, having high dielectric permittivity.

АННОТАЦИЯ

к диссертации “Наноламелярные структуры слоистых полупроводников с расширенной оптической и фотоэлектрической функциональностью”, представленной Унгилы Думитру, на соискание ученой степени доктора физических наук, специальность 133.04 – Физика твердого тела, Кишинев, 2017.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций. Содержит 161 страниц текста, 89 рисунков, 29 таблиц, 56 формул, библиография с 361 названием, 6 приложений. Приложения содержат 35 страниц текста, 24 рисунков, 9 таблиц, 4 формулы. Полученные результаты опубликованы в 74 научных работах.

Ключевые слова: слоистые полупроводники; наноструктуры; легирование; интеркаляция; отжиг; поглощение; отражение; фото- и термолюминесценция; фотопроводимость.

Область исследования: 1.13 Физические науки.

Цель работы: разработка технологии получения материалов с эффективными оптическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами на основе слоистых полупроводниках типа $A^{III}B^{VI}$ легированными европием и слоистых наноструктур с полупроводниками типа $A^{II}B^{VI}$.

Задачи исследования: Выращивание монокристаллов *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu* и *GaSe:Eu*; определение однородности распределения европия в монокристаллах *GaS(Se)* и влияния концентрации допанта на интенсивность и на механизмы релаксации фотолюминесценции и фотопроводимости; установление состава материала полученного путем отжига слоистых кристаллов типа $A^{III}B^{VI}$ в парах *Cd* и *Zn*, структурные и морфологические изменения на поверхности элементарных слоёв; изучение спектров поглощения в область края основной полосы монокристаллов *GaS(Se)* легированных с *Eu* и определение механизмов взаимодействия экситонов с электронными возбуждениями иона *Eu*; исследование спектров FTIR и КР первичных монокристаллов и композитов с полупроводниками типа $A^{II}B^{VI}$, и определение типа и энергии основных фононов; исследование фотоэлектрических свойств и механизмов генерации-рекомбинации неравновесных носителей заряда в наноструктурах с полупроводниками типа $A^{III}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$, и установление диаграммы уровней энергии образованными в результате легирования и интеркаляции.

Новизна и научная оригинальность: отжиг кристаллов типа $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* и *InSe*), в парах *Zn* и *Cd*, при высоких температур приводит к грануляции основных монокристаллов и образованию микро- и нанокомпозитов из халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*, с оптическими и люминесцентными характеристиками свойственными кристаллитов входящих в их состав. Антисктоковая фотолюминесценция композитов из халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*, обусловлено наличием наноразмерных кристаллитов. Структурирование и формирование нанокомпозитов приводит к созданию уровней рекомбинации и захвата, определяющих фоточувствительность и кинетику фотолюминесценции. Показано, что атомы *Eu* расположенные в Ван-дер-Ваальсовое пространство кристаллов *GaSe* образуют соединения *Eu-Se* которые определяют анизотропию электропроводности. Увеличение концентрации *Eu* с 0,025% до 3% в *GaSe* приводит к увеличению плотности структурных дефектов так на поверхности, как и на границе раздела между элементарными слоями. Показано, что композиционные и структурные дефекты определяют структуру полос фоточувствительности и фотолюминесценции.

Решенная научная проблема: Получение слоистых наноструктур из слоистых полупроводниках типа $A^{III}B^{VI}$ и халькогениды *Cd* и *Zn*. Определение механизма образования композитов из халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*, их кристаллическую структуру, полиморфных форм, морфологии поверхности, однородности распределения легирующей примеси и интеркаланта в халькогенидов *Ga* и *In*. Составление энергетической диаграммы состояний локализованных в запрещённой зоны слоистых материалах типа $A^{III}B^{VI}$ и в композитах с халькогенидами *Cd* и *Zn*. Исследование механизмов генерации-рекомбинации неравновесных носителей заряда, характера оптических переходов, фотоэлектрических процессов и механизмов анизотропии электрических и оптических свойств.

Теоретическое и практическое значение работы: Интеркалянты *Cd* и *Zn*, и *Eu* как легирующая примесь в кристаллах *GaS(Se)* образует химические связи между элементарными слоями, которые определяют анизотропию электрических свойств этих материалов. Определение механизмов генерации-рекомбинации неравновесных носителей заряда в слоистых соединений и управлении этими процессами в *GaSe:Eu* и в нано- и микро композитах *GaTe-ZnTe* и *GaTe-CdTe*. Определение кристаллической структуры и типа колебания кристаллической решетке нано- и микрокомпозитах полученными путем отжига слоистых кристаллов типа $A^{III}B^{VI}$ в парах *Cd* и *Zn*. Определена диаграмма уровней рекомбинации и захвата, из анализа полос фотопроводимости и фотолюминесценции, и их релаксационных процессах, а так же и из кривых термически стимулированной люминесценции. Получены люминесцентные материалы в ближней УФ – ближней ИК области спектра на основе кристаллов *GaSe:Eu* и композитов халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*. Получены композитные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на основе полупроводников типа $A^{III}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$.

UNILA DUMITRU

**STRUCTURI NANOLAMELATE DIN SEMICONDUCTORI
STRATIFICAȚI CU FUNCȚIONALITĂȚI OPTICE ȘI
FOTOELECTRICE AVANSATE**

133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 03.03.2017

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar: 2,0

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 50 ex.

Comanda nr. 28/17

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
Str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău