

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

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 538.9:537.311.3

UNȚILA DUMITRU

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

133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE

Teză de doctor

Conducător științific:



Canțer Valeriu
academician, dr. habil., prof. univ.

Consultant științific:



Evtodiev Igor
dr. habil., conf. univ.

Autorul:



Untila Dumitru

CHIȘINĂU, 2017

© Untila Dumitru, 2017

CUPRINS

ADNOTARE	5
LISTA ABREVIERILOR.....	8
INTRODUCERE	9
Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare	10
Scopul și obiectivele lucrării.....	11
Metodologia cercetării științifice	12
Noutatea științifică a lucrării constă în următoarele:.....	13
Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:	14
Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:	14
Aprobarea rezultatelor științifice.....	15
Publicații la tema tezei.....	15
Volumul și structura tezei	16
Conținutul de bază al lucrării	16
1. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SEMICONDUCTORILOR STRATIFICAȚI <i>GaS</i>, <i>GaSe</i>, <i>GaTe</i> ȘI <i>InSe</i> NEDOPAȚI ȘI DOPAȚI	
1.1. Tehnologii de obținere a monocristalelor și structura cristalină	27
1.2. Structura benzilor electronice, proprietăți optice și fotoelectrice.....	32
1.3. Procese de intercalare	43
1.4. Unele proprietăți ale materialelor dopate cu <i>Eu</i> și ale compușilor acestuia cu calcogenii	49
1.5. Concluzii la Capitolul 1	54
2. METODICA EXPERIMENTULUI, PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA EȘANTIOANELOR	
2.1. Sinteza și creșterea monocristalelor de <i>GaS</i> , <i>GaTe</i> , <i>InSe</i> și <i>GaSe:Eu</i>	56
2.2. Structura cristalină și morfologia suprafeței și a interfeței structurilor obținute prin tratament termic în vapori de <i>Cd</i> și <i>Zn</i> a cristalelor de <i>GaS</i> , <i>GaSe</i> , <i>GaTe</i> și <i>InSe</i>	65
2.3. Măsurări optice.....	84
2.4. Concluzii la Capitolul 2	88
3. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR A^{III}B^{VI} PRIMARE ȘI A STRUCTURILOR NANOLAMELATE OBȚINUTE PE BAZA LOR	
3.1. Absorbția radiației optice în semiconductorii stratificați <i>GaS</i> , <i>GaSe</i> , <i>GaTe</i> și <i>InSe</i> și în structurile nanolamelate obținute pe baza lor	91
3.2. Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală a structurilor compozite obținute prin tratament termic al cristalelor de <i>GaTe</i> și <i>InSe</i> în vapori de <i>Cd</i> și <i>Zn</i> la temperaturi înalte.....	102
3.3. Dispersia indicelui de refracție a cristalelor de <i>GaS</i> și a compozitului <i>GaS-CdS</i>	105
3.4. Absorbția și reflexia radiației cu $h\nu < E_g$ în cristale și structuri cu semiconductori A ^{III} B ^{VI} și A ^{II} B ^{VI}	106
3.4.1. Sulfura de galiu	107
3.4.2. Seleniura de galiu	115
3.4.3. Telurura de galiu	120
3.4.4. Seleniura de indiu.....	122
3.5. Analiza tipurilor de vibrații ale rețelei cristaline a compușilor primari <i>GaS</i> , <i>GaSe</i> , <i>GaTe</i> și <i>InSe</i> , și a structurilor obținute prin tratament termic în vapori de <i>Zn</i> și <i>Cd</i>	123
3.6. Concluzii la Capitolul 3	126

4. PROCESE DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN COMPUȘII LAMELARI A^{III}B^{VI} ȘI ÎN STRUCTURILE NANOLAMELATE OBȚINUTE PE BAZA LOR PRIN TRATAMENT ÎN VAPORI DE Cd ȘI Zn

4.1. Proprietăți fotoluminescente	128
4.1.1. Sulfura de galiu	128
4.1.2. Seleniura de galiu	132
4.1.3. Telurura de galiu	135
4.1.4. Seleniura de indiu.....	139
4.2. Stingerea fotoluminescenței compușilor <i>GaS</i> , <i>GaS:Eu</i> și <i>GaSe:Eu</i> și a structurilor obținute prin tratament termic al cristalelor de <i>GaS</i> în vapori de <i>Cd</i> și <i>Zn</i>	141
4.3. Luminescența stimulată termic a compușilor <i>GaS</i> , <i>GaSe</i> , <i>GaTe</i> , <i>InSe</i> și a structurilor nanolamelare obținute prin tratament termic al acestor compuși în vapori de <i>Cd</i> și <i>Zn</i>	144
4.4. Anizotropia conductibilității electrice a cristalelor de <i>GaSe</i> dopate cu <i>Eu</i>	150
4.5. Fotoconductibilitatea structurilor nanolamelare obținute pe baza compușilor <i>GaTe</i> , <i>InSe</i> și <i>GaSe</i>	152
4.6. Concluzii la Capitolul 4	157
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	160
BIBLIOGRAFIE.....	162
ANEXE.....	178
Anexa 1. Structura cristalină a seleniurii de galiu dopate cu europiu	178
Anexa 2. Absorbția și reflexia radiației în cristale și structuri compozite ale seleniurii și sulfurii de galiu dopate cu europiu	186
Anexa 3. Proprietăți fotoluminescente ale seleniurii și sulfurii de galiu dopate cu europiu ...	192
Anexa 4. Luminescența stimulată termic a cristalelor de seleniură și sulfură de galiu dopate cu europiu	197
Anexa 5. Fotoconductibilitatea cristalelor de seleniură și sulfură de galiu dopate cu europiu	200
Anexa 6. Lista publicațiilor	207
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	212
CURRICULUM VITAE	213
MULȚUMIRI.....	215

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, 35 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 procedeelor 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 compușii 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 cristalele 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, speciality 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 Унтила 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 $A^{III}B^{VI}$ легинированными 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 нанокompозитов из халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*, с оптическими и люминесцентными характеристиками свойственными кристаллитов входящих в их состав. Антистоксовая фотолюминесценция композитов из халькогенидов *Ga*, *In*, *Cd* и *Zn*, обусловлено наличием наноразмерных кристаллитов. Структурирование и формирование нанокompозитов 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 $A^{II}B^{VI}$.

LISTA ABREVIERILOR

$\vec{E} \parallel \vec{C}$	geometrie longitudinală
$\vec{E} \perp \vec{C}$	geometrie transversală
AFM	microscopul cu forță atomică
BC	banda de conducție
BV	banda de valență
E_a	poziția energetică a nivelului acceptor
E_A	energia de activare
E_C	poziția energetică a minimumului benzii de conducție
E_d	poziția energetică a nivelului donor
EDX	spectroscopie de raze X cu energie dispersivă
E_t	poziția energetică a nivelului impuritar/de captură
E_V	poziția energetică a maximumului benzii de valență
FL	fotoluminescență
FME	fotomultiplicator electronic
FTIR	spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier
IPR	ioni de pământuri rare
IR	domeniul infraroșu
LO	longitudinal optic
LST	luminescența stimulată termic
N_A	concentrația acceptorilor
N_D	concentrația donozilor
NIR	domeniul infraroșu apropiat
NT	netratat
N_V	densitatea de stări în banda de valență
PR	pământuri rare
R	reflectanță
SEA	spectroscopie atomică emisională
SEM	microscopul electronic cu scanare
SFL	stingerea fotoluminescenței
T	transmitanță
T_{Cd}	tratament în vapori de Cd
TO	transversal optic
T_{Zn}	tratament în vapori de Zn
UV	domeniul ultraviolet
V_{me}	vacanțele din subrețeaua metalului
VIS	domeniul vizibil
XRD	difracția razelor X

INTRODUCERE

Materialele monocristalele cărora sunt alcătuite din împachetări atomare stratificate prezintă un interes deosebit atât pentru cercetări fundamentale, cât și pentru aplicații în dispozitivele fotonice și optice interferențiale. Un rol deosebit în clasa materialelor stratificate aparține semiconductorilor de tipul $A^{III}B^{VI}$. Aceste materiale au structura cristalină compusă din împachetări planare de atomi, cu grosimi nanometrice. Lățimea benzii interzise acoperă un interval larg de energii, de la $\sim 1,3$ eV (*InSe*) până la $\sim 2,6$ eV (*GaS*). Din această clasă fac parte semiconductorii în care se realizează tranziții electronice indirecte (*GaS*), cu formarea excitonilor indirecti, precum și semiconductorii în care se realizează tranziții optice directe cu formarea, la temperaturi joase, a seriilor excitonice (*GaSe*, *GaTe*). Prezența legăturilor de valență închise la suprafața împachetărilor elementare clasează aceste materiale ca materiale efective pentru dispozitive optoelectronice și fotoelectronice. În clasa semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$ sunt prezenți și compuși monocristalele cărora nu posedă centru de inversie, iar anizotropia structurală determină o anizotropie puternică a proprietăților optice și, în particular, a indicelui de refracție. Datorită acestor proprietăți, compusul *GaSe* se clasează ca material pentru optica neliniară și transformator de frecvențe în diapazonul THz. Compusul *GaTe*, odată cu anizotropia puternică a constantelor optice (n și κ), având lățimea benzii interzise de 1,6 eV și benzi directe, este un material ce se clasează printre primii 10 compuși pentru dispozitive utilizate în energetica solară. Acesta, datorită prezenței atomilor cu masă mare (*Te*) manifestă proprietăți favorabile pentru utilizare în calitate de detector de radiații ionizante. Un alt material de perspectivă pentru energetica fotovoltaică este și compusul *InSe*. Interesul deosebit pentru cercetarea acestui material este datorat și faptului că prin tratament termic în atmosferă normală sau îmbogățită cu oxigen, suprafața plăcilor de *InSe* se acoperă cu un strat de oxid In_2O_3 transparent într-un interval larg de lungimi de undă, de la frontiera UV vid până la frontiera domeniului spectral IR apropiat.

Legăturile de valență închise de la suprafața împachetărilor elementare, cât și proprietatea acestor materiale de autocurățire de impurități, contribuie la formarea legăturilor chimice între împachetări. Aceste completări structurale duc la formarea unei diagrame noi de nivele energetice în banda interzisă și, totodată, influențează anizotropia proprietăților electrice fără modificarea anizotropiei optice. Astfel, prin dopare dirijată se obțin materiale cu proprietăți principial noi (cum ar fi fotoconducția, fotoluminescența) și, totodată, se amplifică anizotropia proprietăților refractive și, respectiv, are loc lărgirea domeniului de aplicare în optica neliniară, electrooptică și electronică cuantică.

Semiconductorii stratificați capătă proprietăți principial noi și datorită faptului că între împachetările elementare se formează fisuri cu lățimea comensurabilă cu dimensiunile multor

atomi și molecule polare. Studiile recente demonstrează că prin intercalarea ionilor și a moleculelor în spațiul dintre împachetările semiconductorilor, aceștia din urmă devin buni electroliți solizi, nanocompozite lamelare cu proprietăți electrooptice și magnetooptice distincte de cele ale materialelor primare.

Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare

Progresul în domeniile detectorilor de radiații energetice, 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 semiconductorilor 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 semiconductorilor 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 și obiectivele lucrării

Prezenta lucrare are drept scop elaborarea procedeeleor de obținere a materialelor cu proprietăți optice, fotoelectrice și luminescente relevante pe baza structurilor nanolamelare din semiconductorii $A^{III}B^{VI}$ 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

- 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 – recombinație 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 lucrării 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*.
- 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.
- 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 recombinație și nivele de captură care determină fotocurentul, procesele de recombinație și, respectiv, fotoluminescența acestor materiale.
- 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.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- 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.
- S-au obținut materiale pentru surse de emisie luminescentă în regiunea violet – oranj a spectrului pe baza cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* și a compozitelor obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaS* și *GaSe* în vapori de *Cd* și *Zn*.
- S-a demonstrat 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*.
- Identificarea mecanismelor de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compoziții 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.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- Intercalarea monocristalelor *GaS(Se, Te)* și *InSe* cu *Cd(Zn)* duce la formarea structurilor compozite 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 $CdS(Se, Te)$ și $ZnS(Se, Te)$ determină structura nivelelor energetice din banda interzisă, procesele de relaxare a fotoluminescenței și fotoconductibilitate în compozitele nanolamelare $A^{III}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$.
- Europiul ca dopant determină procesele radiative în semiconductori lamelari alcătuite din împachetări stratificate legate cu forțe polarizaționale a compușilor galiului cu sulfurul și seleniul.
- 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 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, 35 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.

Conținutul de bază al lucrării

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*, 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 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 $A^{II}B^{VI}$ 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*. 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*, sunt prezente și clustere metalice (*Cd* și *Ga*) între împachetări. 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 de 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 cristalitelor nou formate variază de la zeci de nanometri până la unități de micrometri. Totodată, se poate concluziona că la temperatura 780 K se rup legăturile dintre atomii de *Ga* și *S* care la temperaturi înalte se formează cristalite de *ZnS* cu dimensiuni submicrometrice.

După cum se observă din diagrama XRD 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 $ZnCd_2Se_4$ 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 $ZnGa_2Se_4$. Din analiza semilățimii 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.

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 concluzionăm că în compozitul obținut la temperatura 830 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. 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 clusterelor respective. Cristalitele de $CdTe$ în compozit se evidențiază bine în imaginile SEM în probele tratate la temperatura 720 K. Acestea cresc preponderent pe suprafața plăcilor de $GaTe$ și au dimensiuni medii de la câteva zeci de nanometri până la micrometri.

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 compușilor 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 exterioră și la interfața dintre împachetările elementare, iar la temperaturi apropiate de punctul de topire al compusului $GaTe$ se formează compozitul alcătuit 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.

Compoziția materialelor obținute prin tratament termic a cristalelor de $GaTe$ în vapori de Cd s-a studiat cu ajutorul spectroscopiei difuziunii combinate a luminii (Raman). 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). 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 [1]. 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.

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 *Ga₂Se₃* și *EuGa₂Se₄*, și faza metalică *EuGa₂*. 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 difuziunii 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*. Astfel, se concluzionează 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 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 concluzionează 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 *Cd* și *Zn*. Marginea benzii fundamentale în cristalele de *GaS* este determinată de tranziții optice indirecte cu emisia 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 temperatura camerei, și $h\nu > 2,58$ eV la $T = 80$ 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. Tratatamentul cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperaturi mult mai mici decât temperatura de topire, duce la formarea benzilor de absorbție impuritară în regiunea energiilor 1,48-1,61 eV. 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. 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 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 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.

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 granulara 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 difuziune folosind funcția Kubelka-Munk. S-a stabilit că structura spectrelor respective este determinată de absorbția în cristalitele ce intră în componența 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 stabilite, precum 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. 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 multifonice în cristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaSe:Eu* și a compozitelor obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn*. Spectrul FTIR al lamelor de *GaS* cu grosimi micrometrice, în intervalul numerelor de undă $580-6600\text{ cm}^{-1}$, conține benzi multifonice obținute prin combinarea vibrațiilor monofonice LO și TO, și a fononilor corespunzători punctelor de simetrie înaltă a zonei Brillouin. Se demonstrează experimental că sunt active modurile de vibrație în polarizația $\vec{E} \perp c$. Benzile de reflexie cu numere de undă mai mari de 1650 cm^{-1} se interpretează ca vibrație a moleculelor de gaze din atmosferă adsorbite pe suprafața (0 0 0 1) a cristalelor β -*GaS*. Sunt identificate benzile de vibrație monofonice și difonice prezente în intervalul $110-410\text{ cm}^{-1}$. 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*. 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. 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* (compozitele *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 compușilor din compozit sunt active atât modurile de vibrație monofononice, cât și combinații ale acestora cu vibrațiile optice și acustice. Sunt identificate simetriile și tipurile vibrațiilor care formează benzile FTIR monofononice 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*.

Sunt determinate de asemenea energiile și simetria modurilor de vibrație ale rețelei monoclinice *GaTe*. Odată cu vibrațiile monofononice (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 difuziune 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 monofononice (LO și TO) ale rețelei cristaline romboedrice *InSe*, cât și modurile de vibrație ale rețelei cristaline hexagonale *CdSe*.

Din analiza benzilor de vibrație monofononice 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. Această diferență se motivează prin prezența clusterelor metalice în compozitele respective.

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 se concluzionează că prin tratament termic al 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* tratate în vapori de *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. 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 granularea monocristalelor și de impuritățile de *Zn* ionizat.

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 acesteia. 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. 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+} . 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 impuritari 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} datorită legăturilor dintre împachetările elementare formate de atomii de *Eu*.

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. 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 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 determinat viteza de recombinare raportată la coeficientul de difuziune ambipolară în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu*. 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⁺. În acest capitol prin intermediul luminescenței stimulate termic se determină diagrama nivelelor de captură în monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* și a compozitelor obținute prin tratament termic al acestor monocristale în vapori de *Zn* și *Cd*. Curbele 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.

1. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SEMICONDUCTORILOR STRATIFICAȚI *GaS*, *GaSe*, *GaTe* ȘI *InSe* NEDOPAȚI ȘI DOPAȚI

1.1. Tehnologii de obținere a monocristalelor și structura cristalină

Compușii chimici ai elementelor din grupele III și VI din sistemul periodic, din punct de vedere cristalografic, formează două clase de cristale, cunoscute sub denumirea de cristale cu defecte ale rețelei ($A_2^{III}B_3^{VI}$) și cristale de tip pachet pelicular ($A^{III}B^{VI}$). Spre deosebire de semiconductorii de tipul $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^V$, a căror proprietăți fizice și, respectiv, domeniile aplicative sunt determinate preponderent de structura benzilor electronice, tipul și cantitatea dopantului [2, 3], pentru compușii $A^{III}B^{VI}$ aceste proprietăți sunt în mare măsură determinate de anizotropia structurală, tipurile legăturilor chimice și de structura benzilor electronice. Monocristalele compușilor *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* sunt compuse din împachetări elementare de tipul Calc. – Met. – Met. – Calc. [2] legate între ele cu forțe polarizaționale de tip Van der Waals. În interiorul împachetărilor elementare între atomi predomină legături puternice de tip ionic-covalente [4]. În continuare, pentru acești compuși, vom analiza metodele de obținere a monocristalelor, starea suprafeței plăcilor, structura cristalină și structura benzilor electronice.

Monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, în mod tradițional se obțin prin metoda Bridgman, cu unele modificări ale regimului termic, aranjarea și construcția cuptorului [5-8]. Monocristalele sunt crescute utilizând drept materie primă compusul inițial sintetizat din componente elementare *Ga/In* și *S/Se/Te*, cu grad de puritate 6-9N. După cum a fost demonstrat prin difracție a razelor X monocristalele obținute astfel au perfecțiune înaltă. Pentru aceasta, temperatura inițială a topiturii este cu 50-60 K mai mare decât punctul de topire al compusului sintetizat. Substanța topită se trece prin gradient de temperaturi de la 30 K/cm până la 50 K/cm, cu viteze de 5-20 mm/zi [5, 7, 9-11]. Au fost obținute monocristale cu diametre de 10-26 mm și lungimi de 7-25 cm. În [7] au fost obținute monocristale de *GaSe* cu transmitanță optică de ~63% în regiunea ~650-2500 nm. Monocristalele obținute în containere cilindrice din cuarț conțin cantități mari de defecte, deformații ale plăcilor monocristaline ș. a., determinate de diferența coeficienților de dilatare termică a compusului și a containerului. Pentru a micșora concentrația acestor defecte în lucrarea [12] în creuzete verticale au fost obținute monocristale de *GaTe* în care sunt vizibile clar deformări și despicări ale lamelor. Monocristalele de *GaTe* obținute prin această metodă sunt de tip *p* și rezistivitatea este determinată de nivelul acceptor cu energia 370 meV. Acest nivel energetic poate fi determinat de defectele proprii, cum sunt vacanțele în subrețeaua de galiu (V_{Ga}), precum și *Ga* interstițial [3]. De asemenea, au fost efectuate încercări de a crește monocristale de *InSe* prin metoda Czochralsky [13] folosind germeni monocristalini. S-a stabilit că prin această metodă nu se păstrează stoichiometria

compusului pe lungimea lingoului. În particular se observă o micșorare până la 43-45% a seleniului în lingou.

Defectele de orice natură (vacanțe, atomi interstițiali, deformații, dislocații) împrăștie puternic lumina ce trece prin probă. Acest efect influențează calitatea dispozitivelor de generare a armonicilor, transformatoarelor de frecvență, dispozitivelor ce au la bază efecte optice neliniare. Așadar, studiul dinamicii creșterii monocristalelor și elaborarea tehnologiilor de micșorare a concentrației acestor defecte este un domeniu de importanță majoră. În lucrarea [14] teoretic sunt studiate defectele în *GaTe*. În rezultatul studiului sunt determinate distanțele dintre atomi și tipul vacanțelor din rețeaua monoclinică de *GaTe*. Este determinată distanța dintre atomii de *Te* și vacanța de *Ga* (2,23 Å), vacanța de *Te* (4,07 Å). Distanța dintre atomii de *Te* este egală cu 3,64 Å. După cum se demonstrează în [15] în lingourile de *GaSe* crescute din fază lichidă, sub control al presiunii vaporilor, sunt prezente macrodefecte de tipul concreșteri în direcții arbitrare a cristalitelor, incluziuni nestoichiometrice ș. a. Astfel, putem concluziona că prezența legăturilor slabe dintre împachetările stratificate și stocarea atomilor impuritari în spațiul dintre împachetări sunt factori dominanți la formarea defectelor proprii în semiconductorii $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*).

În lucrarea [6] sunt studiate monocristale de *GaSe* și *GaS* crescute în containere cilindrice din cuarț, aranjate orizontal, fiind obținute monocristale cu lungimea de 5-8 cm, transparente optic până la 14 μm (*GaS*) și 19 μm (*GaSe*). După cum se observă din Figura 1.1, pe suprafața policristalelor de *GaSe* [7] există defecte care indică despre prezența impurităților în spațiul Van der Waals, impurități care crează legături chimice cu calcogenii din împachetările vecine.



Fig.1.1. Imaginea unui policristal de *GaSe* [7].

Calitatea înaltă și paralelismul suprafețelor plăcilor este demonstrată prin tabloul de interferență în domeniul IR apropiat. Dinamica formării și creșterii politipurilor ϵ -, β - și γ -*GaSe* este studiată în lucrarea [16]. După cum se vede din Figura 1.2 se inițiază lame cu grosimi nanometrice, de formă triunghiulară, cu suprafață netedă (politipii ϵ și γ -*GaSe*) și figuri rotite cu 180° (politipul β -*GaSe*). Prezența microfoliilor atât pe suprafața plăcilor monocristaline de *GaS*,

GaSe, *GaTe* și *InSe*, cât și pe direcție paralelă la axa *C*, obținute prin tăierea monocristalelor limitează posibilitățile folosirii acestor monocristale în dispozitivele opticii neliniare, întrucât aceste defecte puternic difuzează fasciculele de lumină care trec prin monocristal.

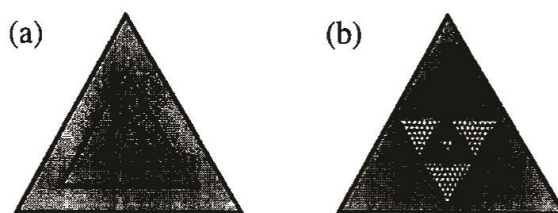


Fig.1.2. Imaginile schematice ale straturilor epitaxiale de *GaSe*. a) împachetare de tipul ϵ sau γ , și b) împachetare de tipul β [16].

După cum au demonstrat cercetările efectuate în lucrările [8, 9, 17, 18], doparea monocristalelor cu metale contribuie la mărirea densității legăturilor chimice dintre împachetări, ceea ce conduce la creșterea durității materialelor și fac dificilă desplicarea monocristalelor în microfolii. Astfel, monocristalele pot fi tăiate pe direcția necesară, iar suprafețele pot fi șlefuite după necesitate. Din analiza acestor lucrări rezultă că coeficientul de segregare este influențat de natura dopantului. În lucrarea [8] este studiată solubilitatea *Cr* în monocristalele de *GaSe* obținute prin metoda Bridgman. Prin spectroscopie de emisie atomică (SEA) s-a stabilit că cu toate că în lichid concentrația *Cr* era de 0,2-0,3% masă în monocristale aceasta nu depășea 0,006% masă. În lucrările [9, 18] sunt prezentate rezultatele măsurărilor optice polarizaționale și neliniare pentru monocristale de *GaSe*, *GaTe* și *InSe* dopate cu *In*, *Al*, *Te* și *Er*. În rezultatul dopării cu *In*, concentrația golurilor a crescut de la $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ la concentrația dopantului de 0,1% masă, până la $\sim 4,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ la concentrația de 3,0% masă. Concentrația golurilor în cristalele de *GaSe* nedopate este de $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, iar în unele monocristale $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. După cum rezultă din aceste cercetări *In* în cantități mici are efect de compensare a golurilor. Omogenitatea distribuției *Al* în cristalele de *GaSe* a fost investigată în lucrarea [18], în care concluziile sunt efectuate reieșind din influența concentrației dopantului asupra absorbției în banda excitonilor direcți ($n = 1$). Majorarea intensității benzii excitonice la concentrație de 0,01% at. de *Al* se explică prin faptul că atomii de *Al* lichidează vacanțele V_{Ga} contribuind astfel la micșorarea concentrației defectelor care ecranează legăturile excitonice. La concentrații ale *Al* de 0,02% at. și 0,5% at. coeficientul de absorbție în maximum benzii excitonice se micșorează datorită faptului că o parte din atomii de *Al* creează defecte structurale. La concentrații de 1% at. defectele induse de *Al* ecranează complet legăturile excitonice, și totodată creează centre de difuziune a luminii în eșantion. Totodată, se demonstrează că gradul de dopare al cristalelor de *GaSe* cu *Al* poate fi determinat și prin măsurări ale transmitanței în regiunea frecvențelor THz.

Legăturile slabe dintre împachetările elementare permit obținerea prin despicare mecanică [19] a lamelor de *GaSe* cu grosimi nanometrice. Pe baza acestor nanolame s-a confecționat fotodetector sensibil în regiunea 250-600 nm cu caracteristici flux energetic – fotocurent liniare la lungimi de undă din domeniul spectral UV. Filme de *InSe* cu grosimi nanometrice și arii de ~1 cm² au fost obținute prin electrodepunere [20]. Compoziția acestora este analizată prin metoda XRD. Din fază de vapori se obțin filme micrometrice de *GaTe*, compoziția cărora s-a demonstrat prin difracție de raze X și măsurări ale absorbției în regiunea spectrală 200-2500 nm [21]. Din cele menționate mai sus, în ultimii 5 ani o atenție sporită este acordată obținerii pe baza compușilor lamelari A^{III}B^{VI} atât a filmelor cu grosimi nanometrice, cât și a fotoreceptorilor pentru regiunea UV.

Modul de aranjare a atomilor în interiorul împachetărilor elementare, cât și a împachetărilor una față de alta determină tipul structurii și multitudinea politipurilor compușilor A^{III}B^{VI} [22-24]. Acești compuși pot forma structuri cristaline de tip hexagonal, monoclinic și romboedric (Figura 1.3 [25]).

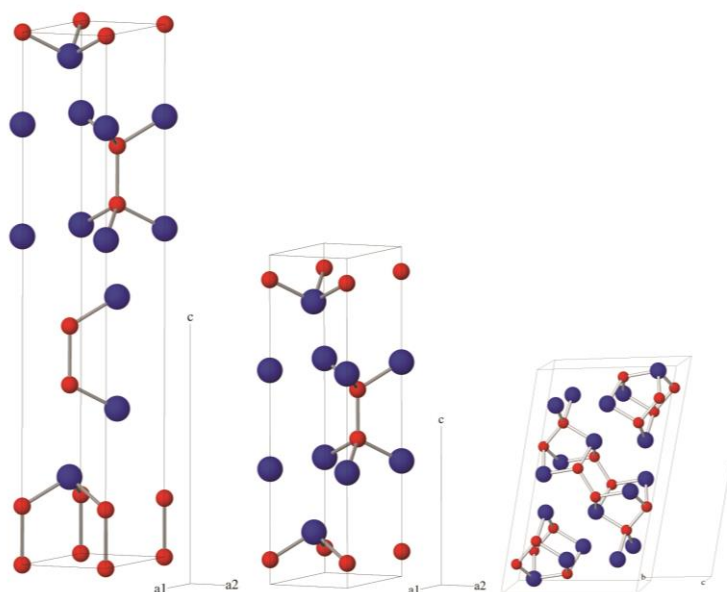


Fig.1.3. Structuri cristaline de tip romboedric γ -*InSe* (stânga), hexagonală ϵ -*GaSe* (centru) și monoclinică *GaTe* (dreapta). Sferele mari (albastre) reprezintă anionii (*Se* sau *Te*), iar cele mici (roșii) - cationii (*In* sau *Ga*) [25].

Celulele elementare ale monoseleniurii de indiu, monosulfurii de galiu și telururii de galiu sunt alcătuite din două până la patru împachetări atomice, iar aranjarea spațială a unui strat față de altul determină politipul compusului respectiv. Planele atomare ale metalului (*Ga*, *In*) și calcogenului (*S*, *Se*, *Te*) sunt orientate perpendicular la axa cristalografică *C*. La suprafața împachetărilor stratificate, legăturile de valență sunt închise, fapt care determină o densitate mică de stări de suprafață. Calculele efectuate de noi, după densitatea centrelor de adsorbție a

ionilor/moleculelor din atmosferă, arată că densitatea stărilor de suprafață este de ordinul 10^{10} cm^{-2} [26]. După cum este arătat în lucrarea [27] energia interacțiunii Van der Waals dintre împachetări pentru politipul ε -*GaSe* la temperatura camerei nu depășește valoarea -0,227 eV. În lucrarea [28] sunt studiate vibrațiile proprii ale rețelei monocristalelor de *GaS* nedopate, prin măsurări ale spectrelor Raman, la temperaturile de 4 K și 300 K. Rezultatele cercetării demonstrează că frecvențele fononilor cu energie mică (22 cm^{-1} și 74 cm^{-1}) nu depind de temperatură, fapt care indică despre stabilitatea termică a constantelor de elasticitate, iar prin acestea și independența de temperatură a interacțiunii dintre împachetările stratificate ale compusului *GaS*.

Structura cristalină, politipii și constantele rețelei cristaline pentru compușii *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* sunt incluse în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Parametrii rețelei cristaline ai compușilor *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* [29]

Compus	Politip	Singonie	Grupa spațială	Constantele rețelei				Ref.
				<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	
<i>GaS</i>	β	Hexagonală	$C6/mmc - D_{6h}^4$	3,578	-	15,47	-	[30]
			$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	3,586	-	15,50	-	[31]
<i>GaSe</i>	β	Hexagonală	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	3,755	-	15,94	-	[32]
	ε	Hexagonală	$P\bar{6} - D_{3h}^1$	3,742	-	15,92	-	[33]
	γ	Romboedrică	$R3m - C_{3v}^5$	3,755	-	23,92	-	[33]
	δ	Hexagonală	$P6_3mc - C_{6v}^4$	3,755	-	31,99	-	[34]
<i>GaTe</i>	α	Hexagonală (metastabil)	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	4,06	-	16,96	-	[35, 36]
	β	Monoclinică	$C2/m - C_{2h}^3$	17,404	4,077	10,456	104,44	[37]
<i>InSe</i>	α	Romboedrică	$R\bar{3}m; R\bar{3}m - D_{3d}^5$	4,023	-	25,05	-	[38]
	β	Hexagonală	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	4,005	-	16,640	-	[39]
	ε	Hexagonală	$P\bar{6}m2$	4,00	-	16,70	-	[24]
	γ	Romboedrică	$R3m$	4,00	-	25,3	-	[24]
	δ	Hexagonală	$P6_3mc$	4,00	-	33,4	-	[24]
			Romboedrică	$R3m$	4,00	-	76	-

În cazul politipului β împachetările elementare sunt rotite una față de alta cu 180° astfel încât perechile de atomi *Ga* – *Ga* ai unei împachetări sunt aranjați coliniar cu perechea de atomi *Ga* – *Ga* ai celeilalte împachetări. Celula elementară a politipului ε conține de asemenea două împachetări elementare, ca și politipul β , doar că planele atomare ale calcogenului sunt deplasate față de planele atomare ale metalului cu $a/2$. Celula elementară a politipului γ conține 3 împachetări elementare inversate cu 180° și deplasate una față de alta cu $a/3$ și, respectiv, $2a/3$.

În cristalele de *GaTe* obținute prin metoda Bridgman cel mai răspândit politip este politipul β , cu structură monoclinică, cu parametrii rețelei cristaline $a = 17,404\text{Å}$; $b = 4,077\text{Å}$; $c = 10,456\text{Å}$, $\beta = 104,44^\circ$ [37]. Celula elementară este compusă din două împachetări aranjate în ordinea *Te* – *Ga* – *Ga* – *Te*, cu legături ionic-covalente în interiorul împachetării elementare și legături

polarizaționale între împachetări. Structura cristalină a politipului α -*GaTe* a fost studiată în lucrările [35, 36].

1.2. Structura benzilor electronice, proprietăți optice și fotoelectrice

Structura benzilor electronice

Proprietățile electronice ale compușilor lamelari $A^{III}B^{VI}$ prezintă un interes deosebit pentru cercetări datorită perspectivelor aplicative [18, 40-45] și cu toate că aceste materiale sunt puternic anizotrope [46, 47] în unele efecte se comportă ca materiale izotrope. Structura benzilor electronice în cristalele lamelare de tipul $A^{III}B^{VI}$ a fost calculată pe baza măsurărilor spectrelor de absorbție și de reflexie, aranjării atomilor în rețeaua cristalină, configurației stărilor electronice și a legăturilor chimice ale atomilor [25, 48-50].

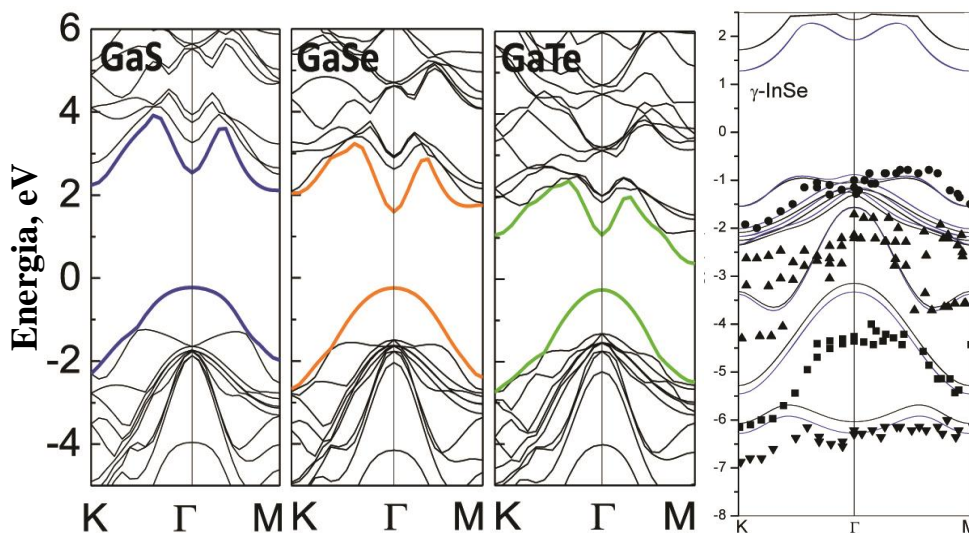


Fig.1.4. Structura benzilor de energie pentru monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* calculate prin teoria densității funcționale (DFT) [25, 51].

Conform structurii benzilor electronice, în cazul politipului β -*GaS* (*GaSe*) minimul absolut al benzii de conducție se găsește în punctul *M*, iar maximul benzii de valență - în centrul zonei Brillouin, punctul Γ [52, 53]. Deci, politipii β ai semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$ (β -*GaS*, β -*GaSe*) sunt materiale indirecte. La marginea benzii de absorbție fundamentale a compușilor *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, sunt prezente benzile de absorbție a excitonilor din centrul zonei Brillouin. Pentru acești compuși este specific faptul că energia de legătură a perechii electron-gol (Rydbergul excitonic) este mai mare (*GaSe*) și mai mică de 30-50 meV (*GaTe*, *InSe*), față de diferența dintre energiile minimului BC în punctul Γ și *K* (Figura 1.4 [25, 51]). Această proprietate a structurii benzilor electronice determină proprietățile optice ale acestor compuși în regiunea marginii benzii de absorbție intrinseci.

Proprietăți optice și fotoelectrice

GaS este un semiconductor cu bandă interzisă largă, marginea benzii de absorbție fundamentală este formată de tranziții optice indirecte. Lățimea benzii interzise indirecte este egală cu 2,5 eV, la $T = 300$ K și 2,591 eV la 77 K [54, 55]. Extremitatea benzii de valență se găsește în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), iar minimul absolut al benzii de conducție se găsește în punctul M [53]. Lățimea benzii interzise directe este deplasată spre energii mari cu $\sim 0,45$ eV [56]. *GaS* este un semiconductor de tip n , concentrația electronilor la temperatura camerei în funcție de metoda de obținere și calitatea cristalelor variază în limitele $8,2 \cdot 10^{13}$ - $2,3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} [57, 58]. Defectele proprii și impuritățile necontrolabile formează în banda interzisă a compusului *GaS* nivele impuritate care pot îndeplini funcția de nivele de recombinare și de captură a electronilor. Din măsurări ale efectului Hall în funcție de temperatură, autorii lucrărilor [57, 58] au stabilit prezența în *GaS* nedopat a câtorva nivele impuritate cu energiile 0,17 eV, 0,45 eV, 0,52 eV și 0,56 eV de la minimul benzii de conducție. Totodată, în aceste cristale din măsurări stimulate termic (CST și LST) sunt puse în evidență nivele de captură cu energiile 0,05 eV, 0,06 eV, 0,12 eV, 0,63 eV, 0,71 eV și 0,75 eV de la banda de valență [59]. O structură complexă o are banda de emisie fotoluminescentă de margine, a cristalelor de *GaS* dopate cu 0,1% at. și 1,0% at. de *Zn*, care la 77 K este localizată în domeniul 2,5-2,6 eV [60]. În această regiune energetică se găsesc cinci benzi de FL cu maxime la 2,570 eV, 2,555 eV, 2,534 eV, 2,521 eV și 2,480 eV. După cum s-a menționat mai sus, marginea absorbției fundamentale este determinată de tranziții indirecte ale electronilor cu formarea excitonilor indirecti. Energia de legătură a excitonilor indirecti este egală cu 14 meV [61]. Întrucât lățimea benzii interzise indirecte este egală cu 2,591 eV la 77 K [55] după energiile benzilor de FL se determină energiile fononilor prin intermediul cărora se formează benzile de FL excitonică. Așadar, anihilarea radiativă a excitonilor indirecti în cristalele de *GaS* dopate cu 0,1% at și 1,0% at. de *Zn*, are loc cu emisia fononilor cu energiile 7 meV, 22 meV, 43 meV, 56 meV și 97 meV.

În lucrarea [62] se cercetează spectrele de FL și cele de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale a compusului *GaS* dopat cu *Zn*. Cristalele de *GaS:Zn* au fost crescute prin transport în atmosferă de vapori de iod. Iodul a fost luat în cantități de la 1,29% mol. până la 8,27% mol. Marginea benzii de absorbție se deplasează slab spre energii mari la majorarea concentrației *Zn*. Această deplasare, odată cu micșorarea densității optice, servesc drept indicator despre micșorarea concentrației defectelor proprii în cristalele de *GaS*. Totodată, se evidențiază amplificarea intensității FL în banda albastră și se formează o bandă cu contur larg în regiunea galben-oranj a spectrului. Se consideră că vacanțele de *Ga* se completează cu *Zn* care formează

împreună cu iodul centre de luminescență ($Zn^{-1} - I^1$) în regiunea albastră. Prezentarea schematică a proceselor de FL este prezentată în Figura 1.5 [62].

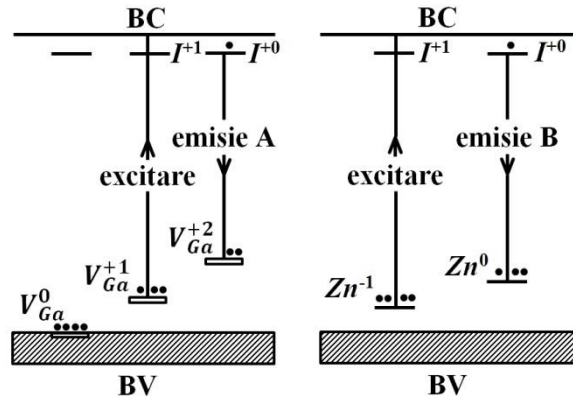


Fig.1.5. Procesul de fotoluminescență în cristalele de GaS nedopate (a) și dopate cu Zn (b). Electronii captați sunt prezentați prin puncte[62].

GaS este un material optic transparent în intervalul de la marginea benzii de absorbție (2,5 eV) până la frecvențele de vibrație monofononice. Modurile de vibrație a rețelei cristaline în centrul zonei Brillouin (punctul Γ) sunt egale cu 295 cm^{-1} ($\omega_{TO}, \vec{E} \perp \vec{c}$), 319 cm^{-1} ($\omega_{TO}, \vec{E} \parallel \vec{c}$), 337 cm^{-1} ($\omega_{LO}, \vec{E} \parallel \vec{c}$) și 360 cm^{-1} ($\omega_{LO}, \vec{E} \perp \vec{c}$) [63]. Anizotropia structurală a cristalelor β -GaS se manifestă și asupra spectrelor optice ale acestui material și anume asupra structurii benzilor de reflexie monofononice. Dacă în polarizația $\vec{E} \perp \vec{c}$ coeficientul de reflexie a radiației bine se descrie cu formula unui oscilator amortizat [64] cu minim al coeficientului de reflexie la 375 cm^{-1} , atunci în polarizația $\vec{E} \parallel \vec{c}$ acest minim se deplasează spre numere de undă mici cu $\sim 32 \text{ cm}^{-1}$.

O diagramă largă de nivele de recombinare și de captură se obține în rezultatul iradierii cristalelor lamelare cu radiații ionizante (X, γ) și cu particule energetice și ioni. Studiile efectuate în lucrarea [65] demonstrează că iradierea cristalelor nedopate de GaS cu raze γ conduce la formarea nivelelor acceptoare localizate la 0,23 eV de la maximul benzii de valență, care compensează nivelele donoare adânci ce acționează ca centre de recombinare pentru purtătorii de sarcină de neechilibru. Intensitatea FL este în creștere odată cu doza de radiație γ , fapt care indică despre posibilitatea folosirii cristalelor de GaS ca receptori de radiații ionizante. Doparea cu erbiu (0,1% at., 0,15% at., 0,20% at.) duce la creșterea semnificativă a intensității FL în cristalele de GaS. Cel mai probabil, erbiul substituie pozițiile galiului. Iradierea cu doze mici de radiație γ crește fotosensibilitatea și intensitatea FL, și de asemenea lărgeste spectrul de FL, totodată are loc deplasarea maximelor de FL spre lungimi de undă mari. Defectele structurale și vacanțele, care pot fi vacanțe de Ga și Er neutru, generate de radiația γ conduc la slăbirea forțelor de legătură atât în interiorul împachetărilor elementare, cât și între împachetări. Dacă prin iradiere a cristalelor de GaS cu radiație γ se obțin vacanțe în planele atomare de Ga și de S,

atunci prin tratament termic la temperaturi apropiate de punctul de solidificare odată cu V_{Ga} și V_S , se formează și defecte structurale.

În lucrarea [66] se cercetează transformările de fază care intervin în rezultatul tratamentului termic la temperaturile 700°C și 900°C, în atmosferă de *Ar*, timp de 4 ore, a cristalelor β -*GaS*. Se face o analiză a diagramelor XRD, morfologiei suprafeței și spectrelor de difuziune Raman. În diagramele XRD ale probelor cercetate sunt prezente odată cu reflexele de la sistemele de plane ale compusului *GaS* (0 0 4) ($2\theta = 23,1^\circ$), (0 0 6) ($2\theta = 34,8^\circ$), (0 0 8) ($2\theta = 47,0^\circ$), (0 0 12) ($2\theta = 73,3^\circ$), și linii de difracție la unghiurile 2θ de 29,8°, 31,8°, 38,5° și 57,5°, care sunt identificate ca reflexe de la planele (0 0 2), (-3 1 1), (-1 1 3) și (-6 2 4) ale structurii monoclinice Ga_2S_3 . Totodată, în diagramele XRD se conțin și linii de difracție de la planele atomare ale oxidului Ga_2O_3 . În calitate de confirmare suplimentară a rezultatelor obținute prin difracție de raze X, sunt cercetate spectrele de difuziune Raman de la cristalele de *GaS* netratate și tratate termic în atmosferă de *Ar*. Caracteristic pentru spectrele Raman ale cristalelor de β -*GaS* este prezența modurilor de vibrație monofonică ale rețelei hexagonale *GaS*, cu numerele de undă 189 cm^{-1} , 235 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{TO}$), 360 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{LO}$). În spectrele Raman ale eșantioanelor supuse tratamentului termic la temperaturile 700°C și 900°C, sunt prezente liniile caracteristice compusului Ga_2S_3 , cu numere de undă 148 cm^{-1} , 233 cm^{-1} , 330 cm^{-1} și 389 cm^{-1} , cât și linii cu numerele de undă 116 cm^{-1} , 142 cm^{-1} , 173 cm^{-1} , 202 cm^{-1} și 416 cm^{-1} , atribuie fazei cristaline Ga_2O_3 .

Aria proprietăților fizice ale materialelor semiconductoare de lărgeste substanțial prin doparea materialului [67], în mod deosebit cu metale din grupa de tranziție și cu pământuri rare. Vom analiza în cele ce urmează unele proprietăți optice ale cristalelor de *GaS* dopate cu *Zn*, *Cd*, pământuri rare și a cristalelor intercalate cu ioni de Na^+ . Semiconductorul *GaS* nedopat este de tip *n*, iar pentru a fi transformat în *p-GaS* este necesar de a fi dopat cu elemente chimice care formează nivele acceptoare. Astfel, în lucrarea [68] este menționat că atomii de *Zn* și *Cd* posibil acționează ca impurități acceptoare în *GaS*, iar după doparea compusului conductibilitatea electrică se modifică din *n* în *p*. Conductibilitatea de tip *p* indică despre faptul că în banda interzisă a acestui compus au fost create nivelele acceptoare. Cel mai probabil *Zn* și *Cd* lichidează vacanțele de sulf (V_S). Întrucât atomii impuritari se acumulează în spațiul Van der Waals al semiconductorilor lamelari, iar legăturile de valență la suprafața atomilor de sulf sunt închise, este posibil că vacanțele sunt localizate pe dislocații și defecte de împachetare. Se demonstrează că la temperatura 77 K banda de FL cu maxim la 1,85 eV (*GaS:Zn*) se obține în rezultatul recombinării purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul nivelelor acceptoare de *Zn*, iar banda de FL cu maxim la 1,95 eV (*GaS:Cd*) se obține în rezultatul tranziției electronilor de neechilibru pe nivelul acceptor format de atomii impuritari de *Cd*.

În lucrarea [62] se studiază FL cristalelor de *GaS:Zn* obținute prin metoda transportului în vapori de iod. Spectrul de FL la temperatura 97 K conține două benzi cu maxime la 2,47 eV și 2,17 eV. Intensitatea FL în banda 2,17 eV se micșorează la majorarea concentrației *Zn*, dar creștere în cazul benzii 2,47 eV. Sunt propuse următoarele interpretări. Vacanțele de *Ga* (V_{Ga}) formează un nivel donor adânc prin intermediul căruia se formează banda 2,17 eV. *Zn* completează vacanțele V_{Ga} și, astfel, micșorează concentrația nivelelor donoare, dar formează nivele acceptoare și, respectiv, amplifică banda 2,47 eV. Autorii lucrării conchid că *Zn* este un dopant promițător în *GaS* pentru dispozitive ce emit lumină din regiunea albastru apropiat a spectrului.

GaS având banda interzisă largă și margine a benzii de absorbție în care coeficientul de absorbție crește monoton la creșterea energiei fotonilor, este un material bun pentru obținerea surselor de lumină laser în regiunile albastru-verde și roșu ale spectrului. Această proprietate, odată cu posibilitatea obținerii monocristalelor perfecte, stimulează cercetările acestui material dopat cu pământuri rare.

În lucrarea [69] este efectuată o analiză cristalo-chimică a modului de distribuție a atomilor de pământuri rare și, în particular, praseodim în structura β -*GaS*. Ionii de pământuri rare (IPR) pot să își schimbe ușor coordonarea spațială. Poliedrele tipice pentru IPR sunt octaedru, plasmă trigonală, dodecaedru, cuburi Thomson sau prisme tetragonale. Prin urmare, IPR greu substituie galiul din interiorul împachetării elementare întrucât legăturile galiului formează o configurație de tip tetraedru. Totodată, diametrul cationului IPR^{3+} este mult mai mare decât cel al ionului Ga^{3+} (Tabelul 2.1), iar ca urmare are loc deformarea rețelei cristaline și, în final, apariția dislocațiilor. În spațiul dintre împachetările stratificate ale compușilor lamelari $A^{III}B^{VI}$ există doar spații de tip octaedru cu simetrie C_{3i} , adică, nu există poliedre de ordin superior. Așadar, unica posibilitate este aranjarea atomilor de pământuri rare, și în particular *Pr*, în aceste octaedre. Dacă ținem seama că distanța intermetalică *Ga-Pr* este mare, centrele cu legături trigonale de Pr^{3+} pot apărea atunci când atomii de *Pr* se așează în pozițiile Ga^{3+} care se învecinează cu vacanțele de galiu. O astfel de aranjare a ionului de *Pr* este posibilă întrucât în cristalele de *GaS* obținute prin metoda Bridgman se conține o cantitate considerabilă de vacanțe de *Ga* ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [70]. Astfel, pe baza datelor raportate autorii au ajuns la concluzia că în *GaS* există două tipuri de centre Pr^{3+} cu simetrie trigonală, localizați în interiorul împachetărilor stratificate și între împachetări. Din cele menționate mai sus se poate concluziona că PR, și în particular *Nd*, *Ho*, *Tm*, *Er*, *Yb*, formează în cristalele hexagonale $A^{III}B^{VI}$ stări triplu ionizate (3+), care se manifestă ca centre de luminescență cu benzi de emisie într-un diapazon larg de lungimi de undă [65, 71-74].

PR sunt elemente chimice slab solubile în compușii stratificați. Unul dintre motive ar fi legăturile chimice puternice dintre atomi în interiorul împachetărilor stratificate și legăturile de valență închise la suprafața împachetării. Aceste particularități influențează asupra modului de localizare al atomilor de *Er*, *Yb* ș. a. în cristalele stratificate de *GaS*. La concentrații mici, atomii dopantului lichidează vacanțele V_{Ga} , iar surplusul se acumulează în locul defectelor structurale din spațiul Van der Waals, pe dislocații și defectele rețelei. Astfel, atomii dopantului formează preponderent nivele energetice adânci care pot îndeplini funcții de nivele de captură pentru electroni. În lucrarea [74] din măsurări ale proprietăților electrice (conductibilitate, curent stimulat termic ș. a.) s-a stabilit prezența unui nivel de captură localizat la 0,9 eV de la maximum benzii de valență în cristalele de *GaS* nedopate și un ansamblu de nivele de captură pentru goluri localizate în această regiune energetică în cristalele de *GaS* dopate cu 0,5% at. de *Er*.

După cum se descrie în lucrările [72, 75], doparea monocristalelor de *GaS* cu *Yb* poate conduce la substituirea atomilor de *Ga*, formând centre de luminescență de tipul Yb^{3+} . Se consideră că FL are loc la tranziții electronice între stările $F_{5/2} - F_{7/2}$ ale ionului Yb^{3+} , iar banda dominantă cu maxim la 1,2 eV este formată în rezultatul tranzițiilor de tipul ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$.

În lucrarea [76] este studiată luminescența la 300 K a cristalelor de *GaS* dopate cu Er^{3+} și a celor co-dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Autorii au demonstrat că doparea cristalelor de *GaS* cu Er^{3+} sau co-doparea acestora cu Er^{3+} și Yb^{3+} contribuie la creșterea luminescenței anti-Stokes. Luminescența anti-Stokes este datorată absorbției consecutive a doi fotoni ($\lambda = 976$ nm în cristalele de $GaS:Er^{3+}$ și sensibilizării consecutive cu ioni Yb^{3+} în cristalele $GaS:Er^{3+}, Yb^{3+}$, deci ionul Yb^{3+} acționează ca un sensibilizator.

Proprietăți fizice deosebite capătă semiconductorii lamelari intercalați cu atomi și molecule. Atomii intercalantului preponderent ocupă gropile potențiale din spațiul dintre împachetările stratificate. Atomii intercalați formează preponderent centre de captură în banda interzisă a semiconductorului. În lucrarea [77] au fost studiate dependența de temperatură a conductibilității electrice a cristalelor de *GaS* intercalate cu *Na*. Analiza acestei dependențe indică despre prezența a două nivele de captură pentru goluri localizate la energiile $0,68 \pm 0,02$ eV și $0,53 \pm 0,02$ eV de la banda de valență. Se presupune că primul nivel este determinat de prezența atomilor neutri (Na^0) în spațiul Van der Waals, iar cel de-al doilea nivel este atribuit atomilor de *Al* prezenți în calitate de impurități necontrolabile. Din analiza dependenței factorului de captură (θ) de temperatură s-a determinat concentrația centrelor de captură a golurilor $N = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ de-a lungul axei *c* și $9,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ perpendicular pe aceasta.

Conform autorilor lucrării [78], *GaTe* este un semiconductor de tip *p*, cu banda interzisă directă egală cu 1,66 eV la temperatura camerei, și mobilitatea golurilor de 25-40 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

Analogic cu *GaS* și *GaSe*, monocristalele de *GaTe* sunt compuse din împachetări de tipul *Te–Ga–Ga–Te*, cu legături puternice ale atomilor din interiorul împachetărilor. La suprafața planelor atomare de *Te*, legăturile de valență sunt închise. Densitatea stărilor de suprafață determinată de defectele structurale, cât și de atomii impuritari, este de ordinul 10^{10} cm^{-2} . Aceste proprietăți, odată cu prezența atomilor cu masă mare (*Te*), clasează acest semiconductor în grupa materialelor energeticii solare și, totodată, permit utilizarea acestuia în calitate de material pentru receptori de radiație din domeniul vizibil, UV, radiații ionizante [40, 79, 80]. Pe baza împachetărilor lamelare de *GaTe* în lucrarea [80] a fost confecționat fotorezistor fotosensibil în regiunea vizibilă a spectrului. Tranzistorii obținuți pe baza câtorva împachetări elementare de *GaTe* au demonstrat o sensibilitate de 10^4 A/W , cu peste un ordin de mărime mai mare decât fotoreceptorii pe structuri nanometrice grafen-*MoS*₂. Datorită structurii benzilor electronice directe și vitezei de recombinare prin intermediul stărilor de suprafață mică, *GaTe* se clasează în primele zece materiale ale energeticii solare [81]. Marginea benzii de absorbție fundamentală în *GaTe* este formată de benzile excitonilor direcți cu energia de legătură electron-gol egală cu 18 meV la $T = 4,2 \text{ K}$ [37].

Autorii lucrării [82], prin metoda răcirii direcționate, au crescut monocristale de *GaTe*, cu concentrația golurilor cuprinsă în intervalul $9 \cdot 10^{15}$ - $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitatea de $4,8$ - $21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, la 300 K. Din măsurări electrice (conductibilitate, efect Hall) într-un interval larg de temperaturi au fost determinate concentrațiile donatorilor și acceptorilor, și gradul de compensare (N_D/N_A) al materialului egal cu 0,39-0,69. S-a demonstrat că atât conductibilitatea electrică, cât și gradul de compensare depind de viteza de creștere a monocristalelor. Astfel, la micșorarea vitezei de creștere a monocristalelor de la 0,5 mm/h până la ~0,11 mm/h, concentrația golurilor se micșorează de ~2,5 ori. Această micșorare a concentrației golurilor este datorată creșterii de ~2 ori a gradului de compensare. Din măsurări electrice, s-a determinat energia nivelului acceptor egală cu ~130 meV. Odată cu nivelele acceptoare în cristalele de *GaTe* nedopate, obținute prin metoda Bridgman, se formează nivele de captură pentru electroni. După cum se demonstrează în lucrarea [14], defectele structurale și deplasările planelor atomare și a împachetărilor elementare una față de alta, duc de asemenea la formarea nivelelor de recombinare și de captură pentru electroni. Prin diferite modificări ale metodei Bridgman, din componente elementare luate în cantități stoichiometrice, se obțin atât monocristale de *GaTe* cu deficit de *Ga*, cât și cu *Ga* interstițial. Astfel, în lucrarea [83], prin metoda XPS și EDX a fost studiată cantitatea de *Ga* și *Te* în probe. Ambele metode au arătat că în cristalele obținute prin metoda Bridgman, *Ga* și *Te* constituie ~49,2% at. și, respectiv, 50,8% at.

Temperatura și viteza de trecere a topiturii prin gradientul de temperatură sunt unii dintre factorii care determină calitatea monocristalelor de *GaTe*. În lucrarea [84] monocristalele de *GaTe* au fost crescute trecând topitura stoichiometrică prin gradient de temperatură cu viteza 2-6 mm/zi. Morfologia cristalelor obținute a fost studiată cu ajutorul microscopiei SEM, iar compoziția elementală s-a determinat prin spectroscopie EDX. În cazul cristalelor implantate cu *Cd* este stabilit un deficit mare de *Ga* și a fost pus în evidență faptul că sunt prezente cristalite cu dimensiuni nanometrice (49-98 nm). Odată cu *Ga* (36,49% at.) și *Te* (58,14% at.), în aceste cristale se conține *Cd* (0,97% at.), precum și oxigen (0,05% at.). Atât prezența deficitului de *Ga*, cât și surplusul de atomi de *Te* formează un șir de nivele de captură cu energiile de la 0,28 eV până la 0,45 eV. Concentrația acestor stări energetice este în limitele $1,7 \cdot 10^{13}$ - $3,6 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ [83]. Anizotropia structurală a cristalelor de *p-GaTe* determină și anizotropia proprietăților electrice. Studiile efectuate în lucrarea [83] arată că raportul conductibilității paralele și, respectiv, perpendiculare la suprafața împachetărilor lamelare, la 300 K, este de ~9, pe când raportul mobilității golurilor este de ~3. Nivelele de captură cu energie mare se formează în cristalele de *GaTe* supuse tratamentului termic în vid [85]. Astfel, prin tratament la temperatura 673 K, timp de 1 oră, în *GaTe* se formează un nivel de captură pentru electroni cu energia 0,83 eV. Formarea acestui nivel probabil se datorează ruperii legăturilor *Ga-Te* și formarea cristalitelor *Ga₂Te₃* sau a altor compuși binari. În Figura 1.6 este prezentată o schemă orientativă a nivelelor energetice în cristalele de *GaTe* propusă în lucrarea [86] pe baza măsurărilor fotoluminescenței cristalelor într-un interval larg de temperaturi, de la 10 K până la 300 K.

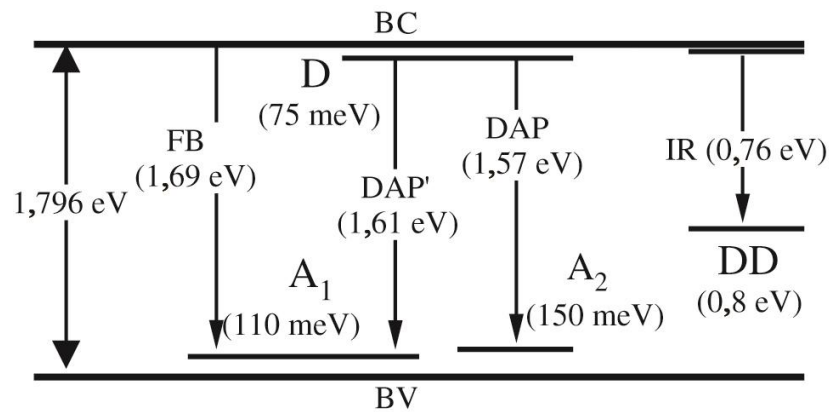


Fig.1.6. Schema orientativă a nivelelor energetice în cristalele de *GaTe* [86].

Schimbări mult mai pronunțate în diagramele nivelelor energetice în banda interzisă a semiconductorilor se obțin în rezultatul dopării și intercalării. În continuare sunt descrise unele proprietăți ale compusului *GaTe* dopat cu diferite elemente chimice.

În lucrarea [87] sunt investigate proprietățile electrice ale compuşilor *GaTe* și *GaTe:Cu*. Prin măsurări ale efectului Hall și ale rezistivității, în domeniul de temperaturi 77-320 K, sunt

determinate energiile de ionizare ale acceptorilor, densitățile acceptorilor și donatorilor, fiind obținute valorile 128 meV, $1,78 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și $8,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pentru cristalele de *GaTe*, și 63 meV, $2,60 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ și $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pentru cristalele de *GaTe:Cu*.

Din analiza rezultatelor experimentale referitoare la structura cristalină a materialelor cu anizotropie structurală s-a determinat că acestea sunt predispuse la defecte intrinseci [41]. Structura cristalină puternic anizotropă poate cauza defecte în diferite poziții, ducând astfel la un comportament electronic semnificativ diferit. Ca urmare, diferite stări electronice din banda interzisă identificate experimental pot fi asociate ca tranziție a unui defect în medii cu simetrie diferită a cristalului. Cele mai frecvente defecte native în cristalele de *GaTe* sunt substituțiile Ga_{Te} , Ga interstițial, vacanțele $V_{Ga}^{2-/-}$ și $V_{Te}^{+/-}$. În cristalele crescute cu surplus de *Te* pot să se formeze defecte de tipul V_{Ga} și Te_{Ga} , defectele Te_{Ga} fiind cele mai frecvente. În cristalele îmbogățite cu *Ga*, se formează defecte de tipul Ga_{Te} . *Ga* având raza ionică mai mică decât cea a *Te*, influențează slab asupra mecanismului de împrăștiere a purtătorilor de sarcină. Mai mult, cristalele îmbogățite cu *Ga* au o concentrație mai înaltă a defectelor de tip galiu interstițial (Ga_i). Este stabilit că aceste defecte formează nivele donoare care contribuie la mecanismul de transport a purtătorilor de sarcină proprii.

Cu toate că *In* este în cea mai mare parte inactiv electronic în *GaTe*, prezența sa poate fi benefică pentru a obține *GaTe* cu conductibilitate electrică joasă, care este un factor important la funcționarea detectorilor de radiații energetice. Indiul poate forma câțiva compuși cu atomii de *Te* (*InTe*, *In₂Te₃* ș. a.). Astfel, odată cu creșterea lingoului soluția lichidă devine îmbogățită cu *Ga*. Surplusul de *Ga* duce la lichidarea defectelor de tipul V_{Ga} , Te_{Ga} și Te_i . Mai mult ca atât, vacanțele de *Ga* în cristalele de *GaTe* nedopate formează acceptori cu energia 140 meV de la maximul benzii de valență. Doparea cristalelor cu *In* duce la lichidarea acestor defecte, iar defectele formate de acest dopant formează alte două nivele acceptoare, cu energiile 74 meV și 123 meV. Astfel, *Ge* ca dopant poate forma două tipuri de nivele în banda interzisă a compusului *GaTe* și anume, nivele acceptoare dacă este amplasat în pozițiile atomilor de *Te* și nivele donoare - în pozițiile atomilor de *Ga*. *In* în cantități suficient de mici se manifestă bine prin amplificarea intensității benzii de emisie excitonică la temperatura 9 K [3].

Doparea cu *Ge* duce la majorarea durității cristalelor de *GaTe* [88]. Încorporarea germaniului, precum și încorporarea indiului, nu micșorează semnificativ transportul sarcinilor în cristal prin introducerea împrăștierii sarcinilor [41]. Conform studiilor teoretice efectuate în lucrarea [14] atât Ge_{Ga} , cât și Sn_{Ga} , sunt donori adânci cu nivelele $\varepsilon(+2/+1)$ localizate la 0,01 eV și 0,06 eV și, respectiv, $\varepsilon(+1/0)$ localizate la 0,75 eV și 0,78 eV deasupra maximului benzii de valență.

Cristalele de *GaTe* dopate cu *Ge* au demonstrat rezistivități mari $\geq 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Măsurări Hall au confirmat conductivitate de tip *p* pentru cristalele de *GaTe* și au arătat că doparea cu *Sn* sau *Ge* micșorează concentrația purtătorilor de sarcină [89].

Anizotropia structurală permite diverse posibilități de aranjare a împachetărilor elementare *Se – In – In – Se* care determină structura polimorfă a compusului *InSe*. În lucrarea [10] sunt studiate structurile obținute din soluții ne-stoichiometrice de *InSe*. Acest studiu a fost necesar întrucât în literatura de specialitate se întâlneau diferiți parametri ai rețelei cristaline. Mai mult de atât, forma polimorfă determină astfel de proprietăți precum sunt conductibilitatea termică și electrică, parametrii optici (lățimea benzii interzise și structura benzilor electronice), dar în deosebi particularitățile vibrației rețelei cristaline ale fiecărui politip. S-a stabilit că *InSe*, în funcție de metoda de obținere a compusului și de compoziția elementară, se întâlnește în câteva forme polimorfe romboedrice și hexagonale (Tabelul 1.1). Astfel, prin metoda Bridgman, în cazul compoziției stoichiometrice se obțin monocristale cu structură romboedrică.

InSe este un semiconductor de tip *n*, cu concentrația electronilor, în cristalele crescute din componente elementare luate în cantități stoichiometrice prin metoda Bridgman, de $\sim 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [90]. Lățimea benzii interzise indirecte, la 295 K, este egală cu 1,270 eV, iar lățimea benzii interzise directe reprezintă 1,324 eV [91]. Marginea benzilor de absorbție (directe/indirecte) este formată de absorbția excitonică. Energia de legătură a excitonilor direcți (Rydbergul excitonic) este egală cu 17 meV, iar a excitonilor indirecti – 13 meV. Astfel, intervalul energetic dintre marginile benzilor de absorbție directe și a celei indirecte este de 50 meV, mărime mai mare decât energia fononilor optici. Dacă ținem cont de interacțiunea excitonilor direcți cu fononii și de faptul că tranzițiile optice indirecte se realizează cu participarea a trei „cvasi-particule” (exciton, fonon și electron), coeficientul de absorbție la tranziții indirecte este mult mai mic față de tranzițiile optice directe. Așadar, la generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru se poate admite că participă numai tranzițiile optice directe. Conform calculelor structurii benzilor energetice, intervalul minim dintre maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție în politipul γ -*InSe* se găsește în apropierea punctului *Z* [48]. Menționăm că atât lățimea benzii interzise indirecte, cât și energia de legătură a excitonilor variază în funcție de politipul cristalului. Mai mult ca atât, valorile numerice ale acestor mărimi prezentate în lucrările din ultimii ani diferă una de alta. Această diferență poate fi cauzată de faptul că prin diverse metode de obținere a monocristalelor se obțin diferiți politipi și nu este exclus faptul că lingourile pot conține câțiva politipi.

Anizotropia structurală a compusului *InSe* determină și anizotropia proprietăților fizice. Acest fenomen se evidențiază bine în cazul masei efective a electronilor și golorilor ($m_{n\parallel C} = 0,143 m_0$,

$m_{n\perp C} = 0,156 m_0$, $m_{p\parallel C} = 1,54 m_0$, $m_{p\perp C} = 0,50 m_0$ [92]), indicelui de refracție ($n_{\perp} = 2,71$, $n_{\parallel} = 2,65$ [93]). În regiunea marginii benzii de absorbție a cristalelor *InSe*, la temperaturi joase ($T \leq 160$ K) în lucrarea [94] este pusă în evidență o bandă de absorbție care se interpretează ca bandă excitonică. În această lucrare este arătat că Ag ca și dopant deformează rețeaua cristalină, fapt care conduce la deplasarea maximului benzii excitonilor $n = 1$ cu ~ 16 meV ($T = 160$ K) spre energii mari. Anizotropia se manifestă bine în regiunea spectrală în care este prezentă absorbția indirectă [95]. În această lucrare spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție optice este studiat prin metoda modulării lungimii de undă. Banda corespunzătoare tranzițiilor optice cu formarea excitonilor direcți ($n = 1$) este deplasată cu 8 meV spre energii mici în polarizarea $\vec{E} \parallel \vec{c}$ față de polarizarea $\vec{E} \perp \vec{c}$. Totodată, se determină energia fononilor care participă la tranziții optice indirecte este egală cu 25 meV.

La temperaturi joase (15 K) în spectrul de FL predomină banda cu maxim la energia 1,323 eV, iar banda de emisie FL a excitonilor liberi se evidențiază doar sub forma unui prag [96]. Maximul acestei benzi este deplasat cu 12 meV de la banda excitonilor liberi. Conturul acestei benzi a fost descompus în câteva curbe elementare. Autorii interpretează benzile observate ca repetări fononice cu participarea fononilor cu energia 14,3 meV, cât și prin prezența donozilor cu energie mică.

Doparea compusului *InSe* cu 0,1% at. de *Sn* mărește concentrația electronilor de $\sim 1,7$ ori față de cristalele nedopate, fapt care se datorează prezenței unui nivel donozor cu energia ~ 60 meV de la minimul benzii de conducție [97]. Prezența acestui nivel energetic se evidențiază prin formarea unei benzi de recombinare luminescentă donozor-BV, cu maxim localizat la energia 1,275 eV ($T = 77$ K). Diferența dintre energia acestui maxim și energia benzii interzise a compusului *InSe* (1,343 eV la 77 K [98]) este de 68 meV.

Spectrul de FL al poltipului γ -*InSe*, în intervalul de temperaturi 12-47 K a fost studiat în lucrarea [99]. Din analiza acestor spectre a fost determinată diagrama nivelelor energetice responsabile de proprietățile radiative ale compusului *InSe* (Figura 1.7). Conform acestei diagrame, conductibilitatea electrică de tip *n* este cauzată de nivelul donozor localizat la energia 41 meV de la banda de conducție, iar cele trei benzi de FL observate în lucrare sunt determinate de recombinarea cu participarea acestui nivel.

Schimbări mult mai pronunțate se observă în spectrele de FL ale cristalelor de *InSe* implantate cu ioni de *Sn*, cu energia 100 keV și 200 keV. Spectrul de FL la temperatura 265 K conține două benzi localizate în adâncul benzii fundamentale. Intensitatea maximă a acestei benzi este la 1,8 eV și 2,2 eV. Menționăm că la energia $\sim 2,2$ eV se observă o a doua bandă de absorbție determinată de includerea în procesul de absorbție a celei de-a doua subbenzi de valență. Aceste

transformări ale structurii spectrului de FL se interpretează admitând că în rezultatul implantării ionilor de *Sn* se formează un nivel impuritar de captură, localizat la 0,6 eV de la banda de valență [100].

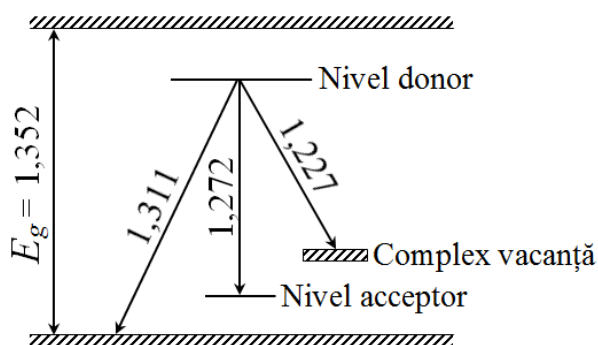


Fig.1.7. Diagrama nivelelor energetice ale compusului *InSe* [99].

Este cunoscut că conductibilitatea electrică a compusului *InSe* nedopat este dominată de prezența unui nivel donor la energia 0,025 eV de la minimul benzii de conducție [101]. Doparea cristalelor de *InSe* cu *Cd* duce la formarea în banda interzisă a unui nivel acceptor adânc, localizat la 0,45 eV de la banda de valență [102]. Din dependența de temperatură a proprietăților electrice s-a determinat energia fononilor egală cu 23 meV [103], prin intermediul căroră are loc împrăștierea puternică a purtătorilor de sarcină liberi. Din analiza dependenței concentrației golurilor de temperatură în lucrarea [104] s-a stabilit că energia nivelului acceptor în banda de conducție a compusului *InSe:Cd* depinde de concentrația dopantului și este egală cu $0,47 \pm 0,02$ eV la concentrația *Cd* de 1% at. *Zn* analogic cu *Cd* formează în banda interzisă a compusului *InSe* nivele energetice adânci. În lucrarea [105] din analiza curenților stimulați termic s-a determinat energia nivelului format de prezența *Zn* în concentrații de la 0,2% at. până la 1,0% at, egală cu $\sim 0,59$ eV.

1.3. Procese de intercalare

După cum s-a menționat mai sus, legăturile de valență la suprafața împachetărilor stratificate Cal. – Met. – Met. – Calc. sunt închise, iar modul de aranjare a împachetărilor elementare în monocristal determină politipia acestor compuși. Totodată, împachetările elementare sunt aranjate astfel încât între acestea se formează fisuri comensurabile cu dimensiunile moleculelor poliatomice [106]. Inițial în calitate de material pentru intercalare a atomilor din soluții au servit dicalcogenizii metalelor din grupa de tranziție (*Ti*, *V*, *Mo*, *Ta*), grafitul și o clasă mare de oxizi lamelari [107, 108].

Reacția de transfer reversibil ion-electron are loc după schema [108]:



unde (H) este materialul în care se intercalează materialul A . În această reacție un rol important aparține mecanismului de transport al electronilor. Dimensiunile fisurilor permit difuzia la temperaturi înalte a atomilor și moleculelor în spațiul Van der Waals al unui număr mare de compuși lamelari, și în particular în cristalele de tipul $A^{III}B^{VI}$ (GaS , $GaSe$, $GaTe$ și $InSe$).

Întrucât legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare sunt închise, între planele atomilor de calcogen (S , Se , Te) ale împachetărilor elementare vecine are loc procesul de stocare a atomilor neutri în spațiul dintre împachetări (regiunea legăturilor Van der Waals). În unele cazuri, prin intercalare se realizează o schimbare cardinală a proprietăților caracteristice pentru cristalele stratificate [109, 110]. Sunt cunoscute câteva procedee de intercalare, printre care sunt tratamentul termic, implementarea selectivă a elementelor chimice și metode electrochimice [111]. În lucrările [112-114] procesul de intercalare este stimulat cu impulsuri laser. În lucrarea [115] stimularea procesului de intercalare a ionilor de Co^{2+} s-a petrecut în regim de curent constant (galvanostatic) din soluție de $CoSO_4$.

Este cunoscut că în elementele galvanice cu electrolit solid ca transportori de sarcină electrică servesc ionii de Li . Distanța dintre planele atomare ale seleniului în regiunea forțelor Van der Waals este mult mai mare decât diametrul ionilor de Li ($d_{Li} = 1,36 \text{ \AA}$ [116]). Datorită activității chimice a ionilor metalelor din grupa I, o atenție sporită s-a acordat studiului procesului de intercalare electrochimică a ionilor de Li^+ în $GaSe$ și $InSe$ [108, 117, 118]. Acest interes a fost stimulat de aplicațiile tehnice ale semiconductorilor stratificați în calitate de electrolit solid și în calitate de colectori de hidrogen [119]. În rezultatul intercalării are loc transferul de sarcini electrice de la intercalant la compusul stratificat și invers.

Procesul chimic de intercalare a unui intercalant I în semiconductorul lamelar $M^{III}X^{VI}$ are loc prin reacția (1.1). Reacțiile de intercalare au loc în cele mai multe cazuri cu absorbție de căldură. Li^+ este ionul a cărui rază covalentă este mică față de alți ioni din grupa I. Astfel, ionul de Li^+ și protonul H^+ sunt cei mai preferabili purtători de sarcină electrică în electroliții solizi pe bază de semiconductor lamelari. Utilizarea acestor ioni în transportul de energie electrică este determinată de entalpia înaltă a acestora față de alți ioni ai metalelor din grupa I. Astfel, pentru ionul Li^+ entalpia de deplasare este de $\sim 35 \text{ kJ/mol}$, iar pentru ionii de Ag^+ este de $\sim 15 \text{ kJ/mol}$ [120]. Intercalarea compușilor $A^{III}B^{VI}$ cu ioni ai metalelor din grupa I (Li , Na , K) în [121, 122] a fost efectuată prin metoda electrochimică din soluții a clorurilor acestor metale. Intensitatea curentului fiind de $10\text{-}30 \text{ \mu A}$. Durata procesului de intercalare nu depășea 50 min . S-a stabilit, că eșantioanele intercalate se polarizează electric în direcția axei cristalografice C_6 .

În lucrarea [42] procesul de intercalare a litiului între planele atomare ale compusului *InSe* prin metoda electrochimică s-a studiat prin metodele XRD și XPS. Reacția de intercalare a litiului în *InSe* este [123]:



În lucrarea [124] efectul incorporării litiului este analizat prin difuziune combinată (Raman) a luminii. În spectrele Raman, la concentrația *Li*_{0,5}*InSe* se evidențiază noi moduri de vibrație a rețelei cristaline, la 96 cm⁻¹ și 218 cm⁻¹, atribuite modurilor de vibrației ale *Li*. Totodată, se observă o mică deplasare a vibrației 181,5 cm⁻¹ spre energii mici. Această deplasare poate fi datorată influenței legăturilor pe care le face *Li* cu *Se* din împachetările elementare vecine. Așadar, în rezultatul intercalării cu *Li* are loc deformarea rețelei cristaline a compusului *InSe*, formându-se compusul chimic *Li*₂*Se* și clustere de *InSe* metalic îmbogățite cu *In*.

În lucrarea [125] s-a analizat influența *Li* ca dopant asupra valorii lățimii benzii interzise și a liniilor de absorbție excitonice în compusul *InSe*. La majorarea concentrației molare a litiului de la 0,1 până la 0,6 energia celei mai mici benzi interzise directe *E*₁ (punctul *Γ*, între banda de valență *s*, *p_z* și banda de conducție *s*) crește de la 1,351 eV până la 1,355 eV, iar energia benzii interzise directe largi *E*₂ (punctul *Γ*, între banda de valență *p_x*, *p_y* și banda de conducție *s*) se micșorează de la 2,562 eV până la 2,552 eV.

Prezența gropilor potențiale în spațiul Van der Waals fac semiconductorii lamelari drept buni acumulatori de protoni *H*⁺. Hidrogenul, având raza atomică mică, este considerat un bun intercalant, nu numai în semiconductorii stratificați, dar și în materiale cu structura cristalină cubică. Dinamica intercalării compusului *InSe* cu hidrogen este studiată într-un șir de lucrări, printre care sunt lucrările [126-128]. Concentrația hidrogenului intercalat a fost determinată după cantitatea de electricitate transportată prin eșantionul plasat în celula electrochimică. Perfecțiunea înaltă a cristalelor compușilor A^{III}B^{VI} contribuie la formarea excitonilor cu rază mare (excitoni Vanier-Mott). Raza excitonilor în *InSe* este mult mai mare decât constanta rețelei cristaline, fapt care duce la o sensibilitate înaltă de detectare a defectelor și a impurităților în semiconductorii stratificați.

În lucrările [126] se studiază dependența intensității absorbției în banda excitonilor direcți *n* = 1 în cristalele de *GaSe* în funcție de concentrația hidrogenului intercalat prin metoda electrochimică din soluție de acid clorhidric. S-a stabilit legătura dintre energia maximă a benzii excitonice (*n* = 1) la temperatura 77 K și 293 K, și concentrația hidrogenului în *H_xGaSe*. În intervalul 0 < *x* ≤ 0,4 maximul benzii excitonice la temperatura camerei se deplasează spre energii mari cu 7 meV.

În lucrarea [127] se studiază spectrele de fotoluminescență la $T = 4,2$ K în funcție de concentrația molară x a hidrogenului din trei tipuri de molecule (toluen, apă și alcool) în *GaSe* și *InSe*. S-a stabilit că prezența acestor molecule (C_7H_8 , H_2O , C_2H_5OH) influențează asupra intensității benzilor de fotoluminescență, excitonilor liberi și celor legați la defectele aranjării împachetărilor stratificate, precum și a excitonilor legați la defectele proprii și cele induse de intercalant. Trebuie menționat că intensitatea radiației legate cu tranzițiile din banda de conducție directă și din banda de conducție indirectă pe nivel acceptor crește atât la creșterea duratei intercalării (de la 35 până la 165 zile), cât și la modificarea compoziției intercalantului în direcția toluen \rightarrow apă \rightarrow alcool. În materialele intercalate timp de 35 zile are loc intensificarea procesului de localizare a excitonilor la defectele generate de intercalant, iar dacă procesul de intercalare durează mai mult de 165 zile, ponderea excitonilor legați la defectele proprii este în creștere.

Perspectiva utilizării semiconductorilor din grupa $A^{III}B^{VI}$ în calitate de electroliți solizi depinde de procesul de difuziune în interiorul împachetărilor stratificate și a compușilor metalelor alcaline cu *Ga/In* și *Se*. În reacțiile electrochimice atomii și ionii intercalantului se găsesc în spațiul Van der Waals, inițial atomii metalelor din grupa de tranziție lichidează defectele din subrețeaua de *Ga/In* a materialului neintercalat și numai după completarea acestor vacanțe se acumulează în spațiul dintre împachetări. Pentru a investiga mecanismele de implementare a sodiului în împachetările stratificate au fost obținute structuri intercalate de tipul Na_xInSe prin metoda epitaxiei cu fascicul molecular a stratului de *InSe* cu grosimea de ~ 20 nm pe substrat de *Si* pasivizat cu sodiu [129]. Distribuția elementelor în structură a fost analizată prin spectroscopie XPS și prin reflexie de electroni cu energie înaltă (RHEED). S-a stabilit că concentrația sodiului în stratul de *InSe* este în creștere și depinde atât de timpul de păstrare, cât și de temperatură. La temperatura de 375 K timp de 40 min sodiul impurifică omogen stratul de *InSe*, formând compusul Na_2Se și *In/Ga* metallic. Sodiul intercalat în *InSe* formează două faze ($Na_aIn^0Se_\beta$) și $Na_a(InSe)$. În faza I are loc transferul de sarcină electrică în rezultatul căreia se obține o structură metalică cu indiu covalent. În faza a doua transferul de sarcină electrică contribuie la formarea indiumului în stare ionică și, respectiv, a structurii pe bază de *InSe*.

Ionii Al^{3+} au fost intercalați electrochimic în cristalele nestoichiometrice de *InSe* folosind soluție din $AlCl_3$ în carbonat de propilenă ($C_4H_6O_3$) în regim de curent constant [130]. Prezența ionilor de Al^{3+} în rețeaua cristalină a compușilor γ -*InSe* a fost stabilită prin analiza difracției razelor X și microanaliză, spectroscopie Auger și prin analiza spectrelor de absorbție în regiunea IR. Din analiza spectrelor de absorbție IR s-a stabilit că odată cu intercalarea ionilor de Al^{3+} are loc și implementarea grupei *CH* în fisura dintre împachetările stratificate. Ionul Al^{3+} intercalat în *GaSe* formează o bandă de absorbție în domeniul numerelor de undă $1155-1184$ cm^{-1} și

deplasează banda 1136 cm^{-1} spre numere de undă mici (1127 cm^{-1}). Concentrația ionilor de Al^{3+} în *InSe* are tendință de creștere prin salt până la $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, iar la concentrații mai mari, până la $\sim 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ se observă o descreștere monotonă a potențialului electrodului (ϕ), acesta fiind practic constant. De asemenea, se confirmă rezultatele experimentale obținute în cristalele de *GaSe* și *InSe* intercalate cu *Li* și *Na* în care se vede că intercalantul influențează asupra intensității benzii de absorbție excitonică și anume la concentrații $N_{Al} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ coeficientul de absorbție în maximul benzii excitonilor direcți se micșorează de $\sim 1,3$ ori în cazul compusului *InSe*.

Printre varietățile metodelor de intercalare un loc deosebit îi revine intercalării stimulate cu fascicul laser. În lucrarea [112] a fost demonstrată experimental posibilitatea obținerii compozitelor pe baza semiconductorilor stratificați *GaSe* și *InSe* prin intercalare prin această metodă cu radiație laser cu lungimea de undă $1,06 \mu\text{m}$. La densități mari ale radiației incidente pe suprafața (0 0 0 1) a plăcilor *InSe* și de *GaSe*, acestea își schimbă conductibilitatea electrică. Fenomenul are tendința de saturație la iluminările repetate.

Atomii eterogeni în stare neutră, intercalați în spațiul Van der Waals, slăbesc legăturile dintre împachetările elementare, fapt care ușurează difuzia atomilor și a moleculelor între împachetări. Astfel, semiconductorii stratificați de tipul $A^{III}B^{VI}$ pot fi intercalați nu numai cu atomi și molecule, dar și cu particule cu dimensiuni mult mai mari decât fisura dintre planele calcogenului. În lucrarea [131] monocristalele de *GaSe* au fost intercalate cu nanoparticule de *CdTe* cu dimensiunile particulelor intercalate de până la $3,5 \text{ nm}$. Totodată, plăci monocristaline au fost intercalate cu ioni de Cd^{2+} din soluție de *CdCl₂*. Prezența intercalantului influențează intensitatea și energia excitonilor. Din analiza spectrelor de absorbție în regiunea excitonilor direcți, la temperatura 77 K , s-a observat că nanoparticulele de *CdTe* cu dimensiuni mai mici de $2,5 \text{ nm}$ influențează slab energia benzii excitonilor liberi, însă la creșterea duratei intercalării de la 7 zile până la 50 zile are loc creșterea absorbției în banda excitonilor $n = 1$.

Susceptibilitatea magnetică a monocristalelor de *InSe* intercalate cu *Ni* în procesul de sinteză și creștere a monocristalelor este cercetată în lucrarea [132]. Selectarea metodei de intercalare este argumentată prin faptul că *Ni* se dizolvă în *In* până la concentrația de 10% și, totodată, la temperaturi $T \leq 960 \text{ K}$ nu există compuși cu seleniul. S-a stabilit că compozitul Ni_xInSe are proprietăți super-paramagnetice. Apariția paramagnetismului se consideră ca rezultat al formării în cristale a grupelor cvasiferomagnetice care se comportă analogic cu atomii cu moment magnetic propriu.

Structuri din straturi nanometrice de *InSe* și *Cr* aranjate ordonat și orientate perpendicular la axa cristalografică C_6 au fost obținute prin intercalarea atomilor de *Cr* cu fascicul laser [113].

Dacă în câmp magnetic exterior cu intensitatea de până la 1,75 kOe conductibilitatea eșantioanelor intercalate cu *Cr* depinde slab de intensitate, atunci în câmp magnetic cu intensitatea de 2,75 kOe apare un efect magnetorezistiv gigantic.

Intercalarea cristalelor de *InSe* și *GaSe* cu macromolecule (C_{60} , KNO_2 , $NaNO_2 + CuSO_4$, $NaNO_2$, $KNO_2 + CuSO_4$, $RbNO_3$ și KNO_3) este studiată în câteva lucrări [133-137]. În lucrarea [134] monocristalele *InSe* și *GaSe* au fost intercalate cu $NaNO_2$ și KNO_2 prin expunere directă în aceste săruri. S-a stabilit că conductivitatea electrică a compozitelor obținute prin intercalare pe direcție perpendiculară la suprafața straturilor *InSe* și *GaSe* crește cu mai mult de două ordine de mărime în intervalul de temperaturi de la 233 K până la 333 K. Pentru materialele intercalate cu $NaNO_2 + CuSO_4$ și $KNO_2 + CuSO_4$ este caracteristică o creștere mai pronunțată atât a conductibilității electrice, cât și a permitivității dielectrice relative, fapt care demonstrează că în structurile sintetizate sunt prezente straturi ordonate din împachetări *InSe/GaSe* și molecule feroelectrice. Atenția sporită în cercetarea materialelor intercalate cu segnetoelectrice este determinată de aplicațiile acestor materiale în sistemele de memorie cu densitate mare și a efectului de dirijare a polarizării cu câmp electric exterior [138]. Transformările structurale care intervin în structurile lamelare ale semiconductorilor *InSe* și *GaSe* intercalate cu segnetoelectrice se cercetează în lucrările [135, 138]. Astfel, în lucrarea [135], prin analiza XRD, se demonstrează prezența noilor stări cristaline care se obțin în rezultatul formării compușilor chimici eterogeni. În lucrarea [137] intercalarea cu macromolecule de segnetoelectric $RbNO_3$ s-a efectuat prin difuzia moleculelor intercalantului în stare de soluție lichidă la temperatura 365°C și 411°C. Dinamica majorării grosimii și masei plăcilor este funcție de temperatura la care are loc procesul și are caracter neliniar.

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

Autorii lucrării [139] au cercetat proprietățile optice și electrice ale cristalelor de *GaSe* intercalate cu *Ni* prin metoda electrochimică din soluție de $Ni(NO_3)_2$ în apă. Dacă plăcile de semiconductor sunt polarizate cu sarcini negative, atunci are loc intercalarea ionilor de *Ni*, între planele atomilor de *Se* ale împachetărilor elementare. Concentrația ionilor de *Ni* intercalați depinde de potențialul aplicat la electrozi și atinge valoarea de 10^{22} cm^{-3} pentru potențialul de 0,55 V. Prezența straturilor de *Ni* între împachetările stratificate, practic nu ecranează legăturile

excitonice în *GaSe* la temperatura 77 K, dar pune în evidență deplasarea benzii excitonice spre energii mari. Astfel, la concentrații ale ionilor de *Ni* până la $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ maximul benzii excitonice se deplasează spre energii mari, atingând o deplasare de $\sim 6 \text{ meV}$.

Datorită legăturile slabe dintre împachetările elementare, monocristalele de *GaSe* și *InSe* se deformează mecanic ușor ceea ce duce la schimbarea mecanismelor de transport. Această proprietate clasează semiconductorii $A^{III}B^{VI}$ ca materiale efective pentru traductorii de presiune [140]. Sensibilitatea la detectarea presiunii poate fi în creștere în structurile cu semiconductori *InSe*, *GaSe* intercalați. În lucrarea [141] se studiază sensibilitatea la presiuni mici a traductorilor pe bază de *GaSe* și *InSe* intercalați în soluții apoase și organice ale sărurilor metalelor din grupa I (*LiCl*, *Li₂Co₃*, *NaCl*, *Na₂SO₃*, *KCl*) și II (*Ba(ClO₄)₂*, *MgCl₂*, *Mg₂SO₄*).

După cum s-a menționat mai sus, în spațiul dintre împachetările stratificate ale compușilor studiați în prezenta lucrare (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*), prin diferite metode, pot intercala atât atomi cu raza mică (*H*, *Li* ș. a.), precum și ioni ai elementelor cu rază mare. S-a demonstrat că atomii eterogeni de *Cd*, *Na*, *Co* și, în deosebi, iodul intercalează din fază de vapori. La temperaturi înalte atomii intercalați interacționează cu atomii din planele atomare ale calcogenilor (*S*, *Se*, *Te*) formând noi compuși chimici (semiconductori), cristalitele cărora manifestă proprietăți fizice individuale.

În Tabelul 1.2 sunt prezentate caracteristicile de bază ale compușilor $A^{II}B^{VI}$ [2, 142], care se pot forma în stare micro- și nano-cristalină atât pe suprafața, cât și la interfața lamelor semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$.

Tabelul 1.2. Caracteristicile de bază ale compușilor $A^{II}B^{VI}$

Compus	Singonie	Grupa spațială	Constantele rețelei, Å		Temperatura, K		E_g , eV	
			<i>a</i>	<i>c</i>	Topire	Debye (T = 298 K)	0 K	300 K
<i>CdS</i>	Cubic			-				2,50
	Hexagonal		4,1348	6,7490	1405	219,32	2,568	2,501
<i>CdSe</i>	Cubic	$F\bar{4}3m - T_d^2$	6,077	-	1537	181,7 (la 0 K)	1,764	1,664
	Hexagonal	$P6_3mc - C_{6v}^4$	4,2999	7,0109			1,849	1,757
<i>CdTe</i>	Cubic	$F\bar{4}3m - T_d^2$	6,46	-	1366,6	140	1,608	1,531
<i>ZnS</i>	Cubic	$F\bar{4}3m - T_d^2$	5,4053	-	1991	352 (la 77 K)	3,836	3,729
	Hexagonal	$P6_3mc - C_{6v}^4$	3,820	6,260		351	3,929	3,772
<i>ZnSe</i>	Cubic	$F\bar{4}3m - T_d^2$	5,667	-	1799	339	2,818	2,698
	Hexagonal						2,87	2,83
<i>ZnTe</i>	Cubic	$F\bar{4}3m - T_d^2$	6,0882	-	1563	180	2,390	2,295

1.4. Unele proprietăți ale materialelor dopate cu *Eu* și ale compușilor acestuia cu calcogenii

Eu se evidențiază printre elementele chimice din grupa lantanidelor ca fiind un bun activator al proceselor luminescente în regiunea vizibilă a spectrului. În calitate de dopant, *Eu* se întâlnește

cel mai des în materialele oxizilor metalici [143, 144]. Sunt studiate atât cristale masive dopate cu *Eu*, cât și straturi subțiri, nanoparticule și nanofire [145-147]. Întrucât *Eu* este un element chimic trivalent, acesta face compuși cu structură tetraedrică. În Figura 1.8 [148] este prezentată aranjarea atomilor de *Eu* și *O* în cristalul Eu_3O_4 . Printre elementele chimice din grupa lantanidelor, *Eu* se caracterizează ca element chimic cu solubilitate scăzută, în deosebi acesta se evidențiază în semiconductorii *ZnS*, *ZnSe* și unele materiale oxidice.

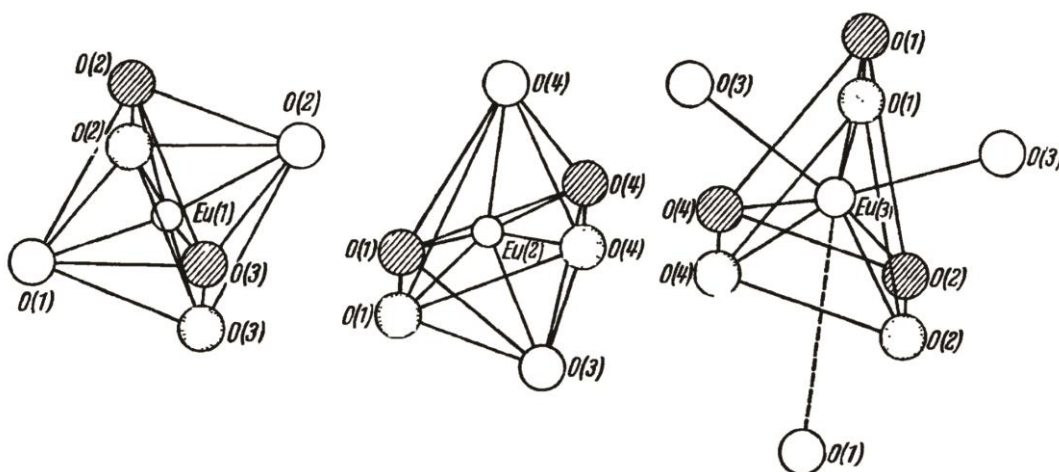


Fig.1.8. Poliedrele coordonării europiului în Eu_3O_4 : a) *Eu* (1) trivalent; *Eu* (2) trivalent; *Eu* (3) bivalent [148].

În diferite matrici cristaline *Eu* se poate afla atât în stare neutră (Eu^0), cât și în stările ionizate Eu^{1+} , Eu^{2+} sau Eu^{3+} [148]. Din analiza spectrelor optice au fost determinate energiile termenilor atomici pentru Eu^0 (*Eu* I), și anume $^{10}P-^6P$ și $^{10}D-^6D$. Astfel, termenii *P* se găsesc în intervalul $14068 - 21761 \text{ cm}^{-1}$, iar termenii *D* – în intervalul $12924-19794 \text{ cm}^{-1}$. Diagrama energetică a ionului Eu^{1+} (*Eu* II) a fost stabilită de asemenea din măsurări ale spectrelor optice și s-a determinat că energiile nivelelor energetice secundare sunt cuprinse în intervalul de la 23774 cm^{-1} până la 27256 cm^{-1} . Spectrul energetic al ionului Eu^{2+} (*Eu* III) a fost cercetat în multiple lucrări și s-a stabilit că nivelele energetice ale stării fundamentale a ionului Eu^{2+} se găsesc în intervalul de energii $23774-27256 \text{ cm}^{-1}$. În regiunea UV a spectrului ionul Eu^{2+} are două benzi de absorbție cu maxime la numerele de undă 40320 cm^{-1} și 31200 cm^{-1} . Energiile maximelor acestor benzi se schimbă în funcție de rețeaua cristalină în care sunt incluse. Astfel, în matricea CaF_2 aceste benzi de absorbție se găsesc la 45050 cm^{-1} și 27150 cm^{-1} , pe când în *KCl* acestea se deplasează la 40130 cm^{-1} și, respectiv, 29150 cm^{-1} .

Stările energetice ale ionului Eu^{2+} în compușii chimici $A^{II}B^{VI}$, cum sunt *CdSe*, *ZnS*, au fost cercetate prin măsurări ale spectrelor optice în regiunile UV și VIS ale spectrului [149-154]. Nivelele $^6P_{7/2}$ și $^8S_{7/2}$ ale ionului Eu^{2+} în cristalele *CdSe* și *CdTe* sunt separate unul față de altul de un interval energetic de $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ [154].

Excitarea FL în complexul Eu^{3+} are loc în două etape. Dacă absorbția radiației excitante are loc în banda 31200 cm^{-1} , atunci într-un interval de $\sim 10^{-7}\text{ s}$ starea excitată se transferă pe primul nivel excitat al ionului Eu^{3+} (5D_1) din care electronii excitați trec radiativ în starea fundamentală 7F și, totodată, are loc transferul electronilor pe nivelul cu energie mai mică (5D_0) din care, de asemenea, se realizează tranziții ale electronilor în starea fundamentală 7F . Deci, tranziții electronice cu emisie luminescentă au loc simultan de pe ambele subnivele 5D_0 și 5D_1 . Spectrele respective de FL se găsesc în regiunea verde-roșu a spectrului (Figura 1.9 [148]).

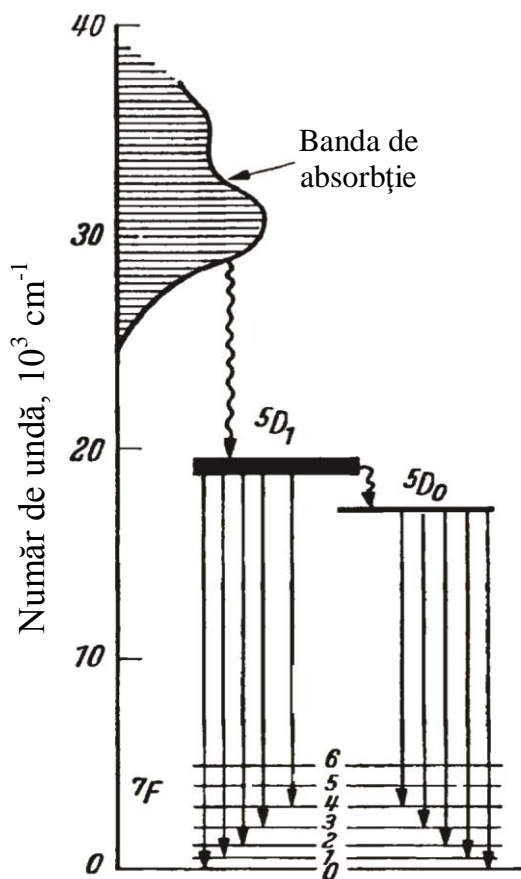


Fig.1.9. O prezentare schematică a procesului de transfer intramolecular de energie în complexul Eu^{3+} [148].

În rețelele cristaline cubice, Eu se întâlnește în două stări de ionizare, Eu^{2+} și Eu^{3+} . Starea fundamentală a ionului Eu^{3+} este 7F , iar prima stare excitată este 5D . În Figura 1.10 este prezentată diagrama nivelelor ionului Eu^{3+} , precum și a altor ioni trivalenți de lantanide, în rețeaua $LaCl_3$. În Tabelul 1.3 sunt prezentate nivelele energetice ale ionului Eu^{3+} [148].

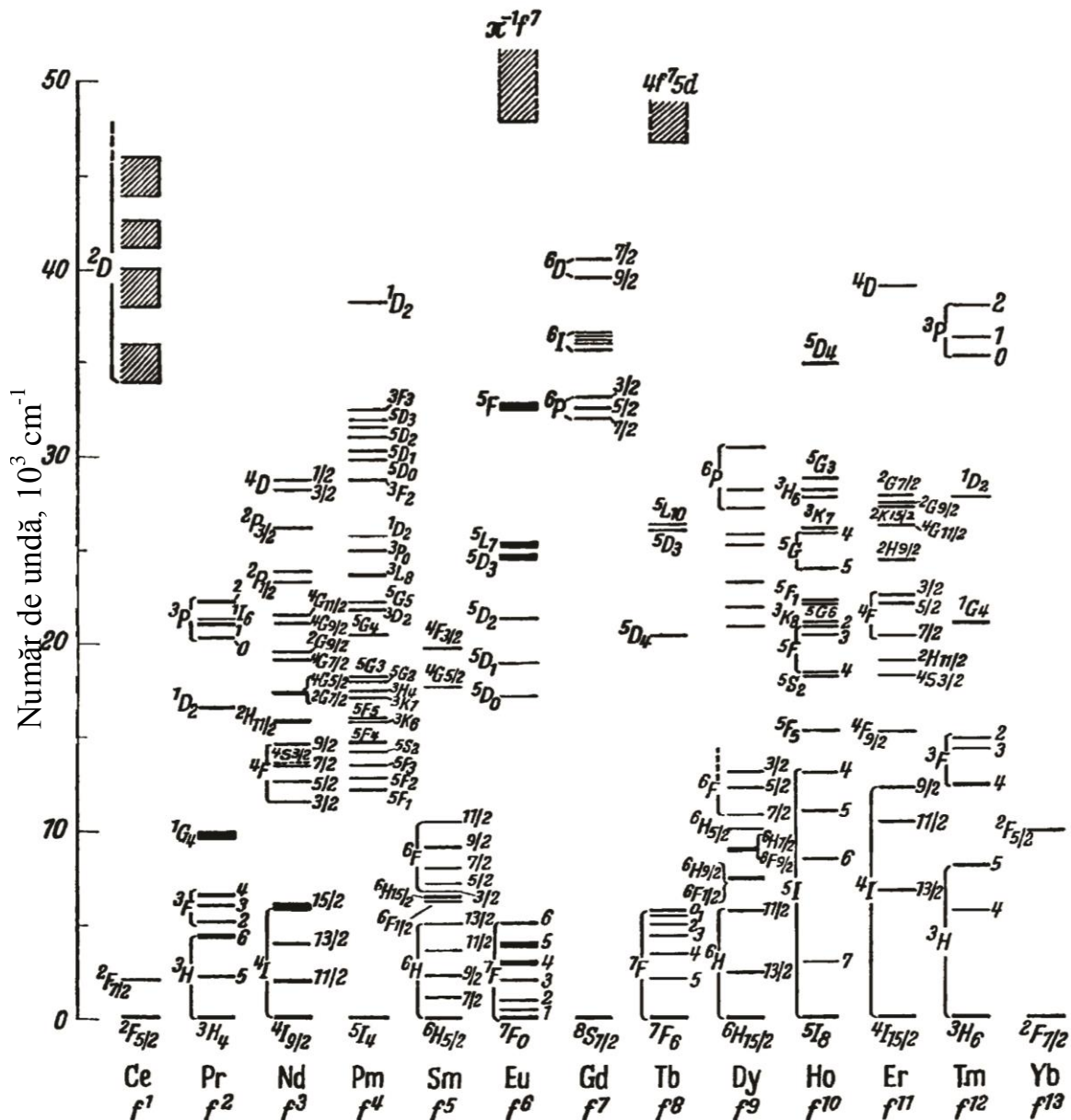


Fig.1.10. Nivelele energetice ale ionilor triplu ionizați de pământuri rare observate în cristalele de $LaCl_3$.

Tabelul 1.3. Nivelele energetice ale ionului Eu^{3+}

Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Nivel	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}
7F_0	0	5D_1	18945	5G_3	26600	5H_3	30489	5F_2	33871	5F_5	34932
7F_1	374	5D_2	21508	5G_4	26725	5H_7	30729	5F_3	33955	5I_7	34947
7F_2	1036	5D_3	24456	5G_5	26733	5H_4	30941	5F_1	34085	5K_5	36179
7F_3	1888	5D_6	24489	5L_9	26959	5H_5	30964	5F_4	34440	3P_1	37040
7F_4	2866	5L_7	25340	5G_6	27065	5H_6	31248	3P_0	34457	5K_6	37573
7F_5	3921	5L_8	26220	$^5L_{10}$	27386	5I_5	33616	5I_8	34805	5K_7	38809
7F_6	5022	5G_2	26564	5D_4	27747	5I_4	33870	5I_6	34919	5K_8	39508
5D_0	17374										

În semiconductorii $A^{III}B^{VI}$ o parte din atomii dopantului sunt stocați în spațiul dintre planele atomare ale calcogenilor (S , Se , Te). La temperaturi înalte, atomii neutri sau ionizați de Eu pot interacționa cu calcogenii respectivi și forma compuși chimici cu aceștia, iar ca urmare între

împachetările elementare pot apărea faze cu proprietăți magnetice ale europiului cu sulf, seleniul și telurul. La temperaturi joase calcogenurile europiului (*EuO*, *EuS*, *EuSe* și *EuTe*) sunt materiale cu proprietăți feromagnetice, iar la temperaturi înalte - paramagnetice [155]. Proprietățile acestor materiale sunt sistematizate în lucrarea [156], iar unele proprietăți optice sunt prezentate în Tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Unele proprietăți optice ale compușilor *EuO*, *EuS*, *EuSe* și *EuTe* [156]

Compușul	E_g 300 K, eV	$\epsilon_{stat.}$	$\epsilon_{opt.}$
<i>EuO</i>	1,12	26,5	4,6
<i>EuS</i>	1,65	11,1	4,7
<i>EuSe</i>	1,80	9,5	5,35
<i>EuTe</i>	2,00	6,9	5,75

În rezultatul tratamentului termic la temperaturi înalte a cristalelor de *GaS*, *GaSe* și *InSe*, este posibilă formarea compușilor Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 și, respectiv, In_2Se_3 . Prezența acestor faze este demonstrată din analiza diagramelor XRD. În cristalele de *GaS* și *GaSe* dopate cu *Eu*, după lichidarea vacanțelor din subrețeaua metalului, surplusul dopantului se acumulează la interfața dintre împachetări. Astfel cele mai apropiate plane sunt cele de calcogen (*S* în *GaS* și, respectiv, *Se* în *GaSe*).

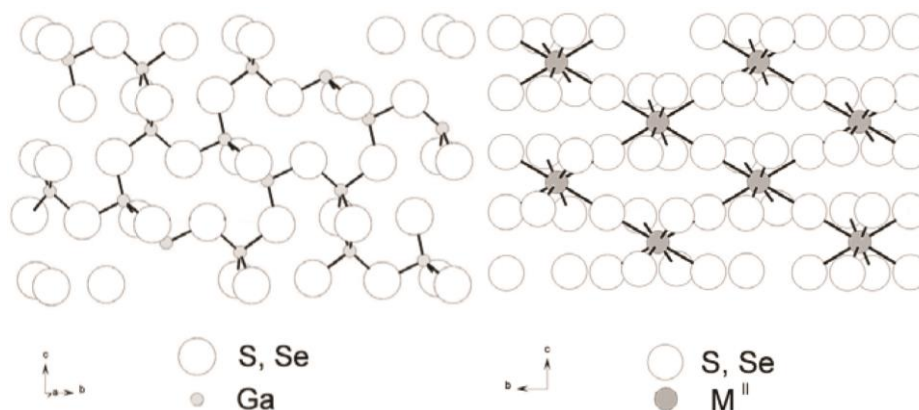


Fig.1.11. Simetria mediului atomilor de *Ga* și M^{II} în compușii ortorombici $M^{II}Ga_2(S, Se)_4$ ($M^{II} = Pb, Sr, Eu, Yb, Ca$) [157].

Raza ionului de *Eu* este egală cu $\sim 1,2$ Å [157, 158]. Această configurație a localizării europiului, împreună cu transformările de fază, poate contribui la formarea micro- și nanocristalitelor de $EuGa_2(S, Se)_4$. La formarea acestui compus cu rețea cristalină cu constantele rețelei $a = 20,716$, $b = 20,404$ și $c = 12,2$ [157] contribuie și structura cristalină hexagonală a compusului *GaS(Se)*. Legăturile chimice ale ionului de Eu^{3+} cu perechile de atomi de *S(Se)* din planele atomare ale împachetărilor elementare și aranjarea acestor atomi sunt prezentate în Figura 1.11. Întrucât faza *EuSe₂* cristalizează în grupa spațială tetragonală I_4/mcm , cu constantele rețelei $a = 6,391$ Å și $c = 7,848$ Å [159], probabilitatea formării acesteia este mult mai mică decât probabilitatea formării fazei $EuGa_2(S, Se)_4$.

Formularea problemei de cercetare, direcții de soluționare, scopul și obiectivele lucrării

Reieșind din aspectele științifice abordate mai sus, problema științifică soluționată constă în obținerea și caracterizarea structurilor micro- și nanolamelare formate din cristalite de calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, nedopate și dopate cu *Eu*, fapt care a lărgit spectrul de aplicații a materialelor cu dimensiuni reduse pentru utilizarea lor în domeniul optoelectronicii.

Direcțiile de soluționare a problemei de cercetare sunt centrate pe studiul morfologiei suprafeței, structurii cristaline, compoziției de fază, proprietăților optice (fotoluminescență, transmitanță optică, dispersia indicilor de refracție n_o și n_e , moduri de vibrație ale rețelei cristaline), diagramei nivelelor de captură (măsurări LST), anizotropiei proprietăților electrice fotoelectrice (distribuție spectrală, cinetica fotoconductibilității și dependențe de temperatură) pentru structurile obținute prin tratament termic al cristalelor lamelate de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* în vapori de *Cd* și *Zn*.

În scopul lărgirii domeniului de funcționalități optice și fotoelectrice a semiconductorilor stratificați și stabilirii direcțiilor aplicative a acestor materiale în domeniul opticii interferențiale, opto- și fotoelectronicii domeniului vizibil și IR apropiat, au fost elaborate procedee de obținere a structurilor nanolamelare din semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$ nedopate și dopate cu *Eu*.

Pentru atingerea scopului lucrării au fost stabilite următoarele obiective: creșterea monocristalelor de *GaS(Se, Te)*, *InSe* și a cristalelor de *GaS(Se):Eu*; stabilirea distribuției atomilor de *Eu* în monocristalele de *GaS* și *GaSe*; determinarea compoziției materialului obținut prin tratament termic al cristalelor de *GaS(Se, Te)* și *InSe*, în vapori de *Cd* și de *Zn*, și stabilirea transformărilor structurale și morfologice la suprafața împachetărilor elementare; evidențierea influenței concentrației dopantului *Eu* asupra structurii cristalului, spectrelor de FL și de absorbție a monocristalelor de *GaS(Se)* dopate cu *Eu* și, respectiv, stabilirea mecanismelor de interacțiune a excitonilor cu excitațiile ionului de *Eu*; determinarea energiei și tipului fononilor activi în monocristalele primare și în structurile obținute prin tratament termic, prin spectroscopiile FTIR și Raman; studiul proprietăților fotoelectrice ale structurilor nanolamelate cu semiconductori $A^{III}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ și determinarea diagramei nivelelor energetice, mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru; determinarea stărilor localizate prin metoda luminescenței stimulate termic.

1.5. Concluzii la Capitolul 1

1. Compușii *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* sunt materiale care cristalizează sub formă de straturi atomare de tipul Calc. – Met. – Met. – Calc. Legăturile de valență la suprafața planului de calcogen sunt închise, fapt care determină o densitate mică a stărilor de suprafață. În interiorul

împachetării elementare atomii sunt legați cu forțe ionic-covalente, iar între împachetări acționează forțe slabe de tip Van der Waals. Legăturile slabe dintre împachetările elementare permit obținerea prin despicare a lamelor cu grosimi de câteva împachetări elementare. Prin doparea/intercalarea acestor filme pot fi confecționați receptori de radiații UV cu sensibilitate la nivelul receptorilor nano-dimensionali.

2. Specificul proprietăților structurale ale nanolamelor determină o anizotropie puternică a proprietăților mecanice, electrice, optice și fotoelectrice. Datorită anizotropiei indicelui de refracție compușii *GaSe* și *GaTe* sunt materiale de perspectivă pentru optica cuantică neliniară. Pe baza acestor compuși au fost elaborați modulatori electrooptici, transformatori de frecvențe și generatori de oscilații în domeniul THz.

3. Densitatea mică a stărilor de suprafață determină sensibilitatea acestor compuși la radiații ionizante (X , protoni, γ), precum și posibilitatea utilizării în calitate de receptori pentru domeniile UV și VIS ale spectrului. Stabilitatea caracteristicilor acestor dispozitive este determinată în primul rând de posibilitatea deplasării împachetărilor elementare una față de alta și, totodată, de prezența atomilor cu masă mare (*Se* și *Te*).

4. Una dintre proprietățile caracteristice ale semiconductorilor studiați este proprietatea de autocurățire de impurități. Majoritatea atomilor impuritari se acumulează la interfața dintre împachetări. În anumite condiții de temperatură, atomii metalelor din spațiul dintre împachetări formează legături chimice cu atomii calcogenilor din planele atomare ale împachetărilor vecine. Aceste punți duc la micșorarea anizotropiei proprietăților electrice, dar nu influențează anizotropia proprietăților optice, în particular a indicelui de refracție.

5. Prezența fisurilor cu lărgimea comensurabilă cu diametrele macromoleculelor este unul dintre factorii datorită cărora compușii *GaSe*, *GaTe* și *InSe* intercalați cu ioni de *Li* sunt buni electroliți solizi. Totodată, acești compuși pot servi în calitate de materiale de bază pentru obținerea structurilor nanolamelare cu proprietăți optice, magnetooptice, cât și ca materiale cu permitivitate dielectrică înaltă.

2. METODICA EXPERIMENTULUI, PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA EȘANTIOANELOR

2.1. Sinteza și creșterea monocristalelor de *GaS*, *GaTe*, *InSe* și *GaSe:Eu*

Proprietățile fizice ale semiconductorilor lamelari din clasa materialelor $A^{III}B^{VI}$ au fost cercetate pe parcursul multor ani, dar studii intense cu scopul determinării direcțiilor aplicative prioritare în optoelectronică se atestă în ultimii 10-15 ani [18, 40-45, 160]. Printre particularitățile care deosebesc compușii *Ga*, și ai *In*, cu calcogenii (*S*, *Se*, *Te*) și care determină proprietățile aplicative ale acestora sunt:

- lățimea benzii interzise care acoperă intervalul de energii 1,1-3,5 eV;
- structura stratificată a cristalelor care sunt compuse din împachetări atomice planare de tipul B-A-A-B cu legături puternice (ionic-covalente) în interiorul împachetărilor elementare și legături slabe (de natură polarizațională) între acestea;
- absorbția și emisia radiativă a excitonilor;
- densitate mică a stărilor de suprafață;
- polimorfismul și anizotropia puternică care se răsfrânge asupra proprietăților electrice, optice și fotoelectrice.

Legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare (planele atomare de *S* în *GaS*, de *Te* în *GaTe*, de *Se* în *GaSe* și *InSe*) sunt închise [161], fapt care indică o densitate mică a stărilor de suprafață. Stările ionizate pe suprafață și defectele de împachetare servesc ca centre de formare a clusterelor eterogene.

Compușii $A^{III}B^{VI}$ sunt materiale cu temperatură înaltă de topire și, totodată, conțin elemente cu presiune înaltă a vaporilor, fapt care determină particularitățile sintezei acestora. Din clasa materialelor $A^{III}B^{VI}$ pentru cercetare au fost selectați compușii binari ai galiului (*Ga*) cu sulful (*S*), seleniul (*Se*) și telurul (*Te*), și ai indiului (*In*) cu seleniul. Unii parametri fizico-chimici ai materialelor primare utilizate pentru obținerea lor sunt prezentați în Tabelul 2.1.

Metoda Bridgman (menționată de asemenea ca metoda Bridgman–Stockbarger) este una dintre cele mai vechi tehnici utilizate pentru creșterea cristalelor. Creșterea cristalului poate fi efectuată atât într-o configurare verticală a sistemului (metoda Bridgman verticală), cât și într-o configurare orizontală (metoda Bridgman orizontală).

Temperatura de topire înaltă (≥ 1000 K) a compușilor *GaS*, *GaSe* și *GaTe* impune anumite cerințe față de tehnologia de sinteză și creștere a monocristalelor. De asemenea, se impun anumite cerințe pentru obținerea monocristalelor cu o distribuție omogenă a dopanților, ținând seama de gradul redus de solubilitate a acestora. Pentru selectarea metodelor experimentale de

sinteză a materialelor propuse pentru cercetare este necesară o analiză completă a proprietăților termice și termodinamice a elementelor chimice componente.

Tabelul 2.1. Unii parametri fizico-chimici ai materialelor primare utilizate

Elementul chimic	<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Eu</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
Masa atomică relativă [162]	69,723	114,818	32,06	78,971	127,60	151,964	112,414	65,38
Temperatura de topire, °C	29,7646	156,5985	115,21	221	449,51	826	321,07	419,53
Temperatura de fierbere, °C	2400	2072	444,6	685	988	1529	767	907
Densitatea la temperatura 20°C, g/cm ³	5,91	7,31	α : 2,07 β : 1,96 Γ : 1,92	sur: 4,81 α : 4,39 vitros: 4,28	6,24	5,264	8,65	7,14
Electronegativitatea (Scara Pauling)	1,81	1,78	2,58	2,55	2,1	1,2	1,69	1,65
Raza, pm								
- ionică [158]								
legătură simplă			104	117	137			
legătură dublă			94	107	127	117	95	74
legătură triplă	62	80	87			95		
- covalentă	122±3	142±5	105±3	120±4	138±4	198±6	144±9	122±4
- atomică (empirică)	135	167	-	120	140	180	151	134
- van der Waals	187	193	180	190	206	-	158	139

Ga având o temperatură joasă de topire 29,76°C este un material cu presiune joasă a vaporilor. Presiunea vaporilor de *Ga* deasupra lichidului crește de la $\sim 10^{-9}$ Torr ($1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa), la 800 K, până la ~ 1 Torr (133,3 Pa) la 1500 K [163]. Întrucât cea mai înaltă temperatură de topire a compușilor propuși de a fi sintetizați corespunde monosulfurii de galiu (*GaS*) și monoseleniurii de galiu (*GaSe*) cu temperaturi de solidificare de 1238 K și, respectiv, 1233 K, iar sinteza compușilor are loc la temperaturi cu cel puțin 50° mai mari decât temperatura de topire [9], atunci la temperatura de sinteză presiunea vaporilor de *Ga* nu depășește valoarea de 40 mPa. Presiunea vaporilor de *Se* la temperatura de creștere (*T*) a cristalelor de *GaSe* calculată din ecuația [164]:

$$P(\text{at}) = 10^{(5,265-5043/T)}, \quad (2.1)$$

este egală cu 1,48 at ($1,45 \cdot 10^5$ Pa). Mult mai mare va fi presiunea vaporilor de *S* la temperatura de creștere a cristalelor de *GaS*. Ținând seama de aceste presiuni putem concluziona că compușii *GaS* și *GaSe* nu pot fi obținuți în fază de vapori, datorită concentrației mici a atomilor de *Ga*. Totodată, sinteza și creșterea cristalelor la presiuni mari (1-1,5 MPa) impune anumite riscuri, omiterea cărora impune temperaturi nu mai mari de 650 K pentru compușii seleniului și ~ 460 K pentru compușii sulfurii. La aceste temperaturi presiunea vaporilor deasupra topiturii va fi de ~ 1 at (98·kPa) [163], presiune la care rezistă bine fiolele din cuarț cu grosimea pereților de ~ 5 mm. Așadar, pentru obținerea compușilor binari *GaS* și *GaSe* a fost necesar ca elementele chimice

componente să fie plasate în cuptorul de sinteză astfel ca suprafața *Ga* lichid și a amestecului *GaS(Se)* să fie la temperatura ~1370 K, iar sulful (seleniul) și în materiale ce sublimă ușor să fie plasate în sectorul cuptorului cu temperatura de ~650 K pentru *GaSe* și *GaS*, și ~460 K pentru *InSe*.

După cum s-a menționat mai sus, datorită presiunii mici a vaporilor de *Ga* deasupra topiturii probabilitatea sintezei compușilor *GaSe* și *GaS* în stare de vapori este mică. Astfel, sinteza acestor compuși are loc la suprafața fazei lichide. Așadar, fiola cu componentele primare și, respectiv, cuptorul se fixează sub un unghi de 15-20° față de orizont. Întrucât compușii *GaS*, *GaSe* și *InSe* se obțin într-un strat de la suprafața lichidului cu grosime mică, este necesar ca acesta să fie distrus periodic prin vibrații sau rotirea fiolei. Menționăm că presiunea vaporilor de *In* și *Te* la temperatura sintezei compușilor *InSe* (~1000 K) și *GaTe* (~1200 K) este egală cu 0,5 Pa ($4 \cdot 10^{-3}$ Torr) și, respectiv, $1,6 \cdot 10^4$ Pa (120 Torr). Așadar, pentru sinteza compusului *GaTe* se păstrează cerințele tehnologice propuse pentru sulfura și seleniura de *Ga*.

Fiolele din cuarț cu diametrul intern de 12-14 mm și grosimea pereților de 1,7-2,0 mm, au fost spălate bine cu apă distilată, apoi uscate într-un cuptor la temperatura 750 K. După aceasta pereții fiolelor au fost corodați timp de 3 ore cu soluție de *HCl* și *HNO₃* în proporție de 1:1. În continuare au fost spălate cu apă dublu distilată și uscate la temperatura 1000 K. Elementele primare *Ga*, *In*, *S*, *Se*, *Te*, cu puritatea 5N luate în cantități stoichiometrice, astfel ca să se obțină un compus cu masa de 15 g, au fost introduse în fiole din cuarț. În cazul compușilor *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* dopantul (3N) a fost introdus împreună cu elementele primare.

Tipul și concentrația elementelor chimice existente ca mici impurități în materialele utilizate la sinteza monocristalelor propuse pentru cercetare au fost determinate prin spectroscopie de emisie atomică (SEA). Spectrele atomice de emisie au fost înregistrate la o instalație spectrală asamblată pe baza spectrografului DFS-8. Înregistrarea spectrelor a fost efectuată în regiunea 250-350 nm, pe plăci fotografice de tipul spectral III (Pancrom I), cu puterea de rezoluție de 0,001 Å pentru liniile spectrale fine și ~0,005 Å pentru liniile cu sateliți. Impuritățile au fost identificate după ultimele linii cu ajutorul „Atlasului de linii spectrale” (Carl Zeiss Jena) și cu „Tabelul de linii spectrale” [165]. Concentrația elementelor chimice în probă a fost determinată cu ajutorul formulei empirice Lomakin-Shaibe [166]:

$$I = aC^b, \quad (2.2)$$

unde *I* este intensitatea relativă a liniei spectrale, *a* și *b* – constante determinate prin metoda analizei spectrale semicantitative cu probe etalon [166]. Lungimile de undă analitice și concentrația procentuală a impurității determinate din spectrele atomice de emisie sunt incluse în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Concentrația relativă a impurităților în elementele chimice utilizate la fabricarea compușilor A^{III}B^{VI}

Elementul chimic	Lungimea de undă corespunzătoare liniei spectrale analizate, Å	Concentrația impurității în elementele chimice analizate, %			
		Ga	In	Se	Te
Al	3082,16	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$
Cd	3261,06	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	-	-
Cu	3247,54	$\sim 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-4}$
Fe	3020,64	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 8 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Pb	2833,07	$2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Si	2881,58	-	-	-	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$
Sn	3034,12	$\leq 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$	-	-
Tl	2767,87	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	-	-
Zn	3345,02	-	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	-

După evacuarea până la presiunea remanentă de 6,7 mPa fiolele au fost ermetizate și introduse într-un cuptor cu trei intervale de temperaturi. Reprezentarea schematică a instalației în care s-a petrecut sinteza compușilor și creșterea cristalelor este prezentată în Figura 2.1.

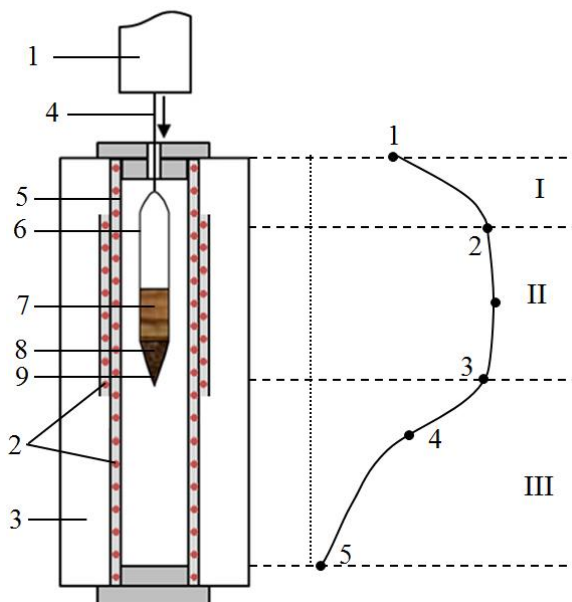


Fig.2.1. Schema cuptorului utilizat pentru creșterea cristalelor și amplasarea materialului. Părțile componente ale acestuia sunt: mecanism de coborâre (1), încălzitor (2), izolare termică (3), fir de wolfram (4), tub de ceramică (5), container (6), topitură (7), solid (8), germene (9).

Monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, au fost crescute prin metoda Bridgman descrisă bine în lucrările [5, 15]. Creșterea cristalului poate fi efectuată atât într-o configurare verticală, cât și într-o configurare orizontală a sistemului. După efectuarea sintezei compușilor (distribuția termică A) cuptorul se trece în poziție verticală și în cuptor se stabilește distribuția termică B. În Tabelul 2.3 este prezentat regimul termic în sectoarele cuptorului pe parcursul procesului de sinteză (A) și creștere (B) a cristalelor de *GaS* și *GaSe*. Pe parcursul sintezei fiola a fost rotită în jurul axei cu 2 rot/min, cu ajutorul unui motor electric de tipul CД-54. Fiola suspendată cu un fir

de W cu diametrul de 100 μm de axa rotitoare a unui reductor se trece prin gradientul de temperaturi dintre sectoarele II și III cu viteza de 2,5 mm/oră.

Tabelul 2.3. Regimul termic al cuptorului utilizat la creșterea cristalelor de GaS și $GaSe$

Regiunea	Regimul termic, °C	
	A	B
I (punctele 1-2)	500-1050	450-970
II (punctele 2-3)	1050-1100-1050	970-1000-970
III (punctele 3-5)	1050-600-100	970-550-80

După ce topitura a trecut prin gradientul de temperaturi timp de 40-45 ore, temperatura în sectoarele cuptorului se micșorează cu $\sim 40^\circ\text{C/oră}$, iar la temperatura lingoului de $\sim 70^\circ\text{C}$, cuptorul se deconectează. Fotografii ale lingourilor monocristaline obținute sunt prezentate în Figura 2.2.

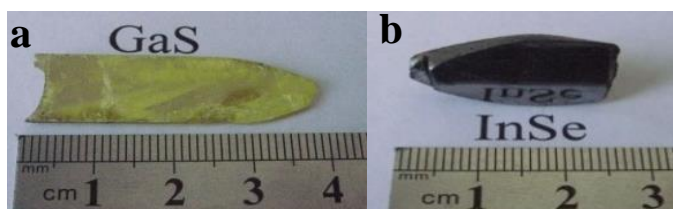


Fig.2.2. Imagini ale cristalelor de GaS (a) și $InSe$ (b).

Prin metoda descrisă mai sus pot fi obținute unul sau mai multe monocristale cu orientare haotică a axei cristalografice. Obiectivul cercetării impune folosirea monocristalelor cu anumite direcții de creștere față de axa C_6 . Principiul creșterii cristalului într-o anumită direcție cristalografică, prin metoda Bridgman se bazează pe solidificarea orientată prin translarea topiturii din regiunea fierbinte a cuptorului, în regiunea rece, după cum este prezentat în Figura 2.1. Prezența unui germene în vârful fiolei asigură creșterea monocristalului de-a lungul unei anumite direcții cristalografice. Procesul de creștere a monocristalului utilizând un germene de monocristal decurge în următoarea ordine. La începutul experimentului containerul cu încărcătura policristalină și germenele este amplasat în interiorul incintei de creștere, apoi camera este evacuată cu o pompă de vid și reumplută cu un gaz inert. Mai apoi temperatura cuptorului este ridicată. Temperatura dorită este menținută de către un dispozitiv de control de tip $BPT-3$. Dispozitivul de control dirijează de asemenea puterea în timpul etapelor de încălzire și răcire a cuptorului. Pentru a evita interacțiunea chimică a topiturii cu pereții interiori ai containerului, pe aceștia din urmă înaintea încărcării substanței, se depune un strat subțire de carbon [6, 167].

După ce cuptorul este încălzit până la o temperatură mai înaltă decât temperatura de topire a încărcăturii policristaline, containerul este trasat ușor în regiunea fierbinte pentru a topi încărcătura policristalină complet și a o aduce în contact cu germenele. După ce topitura atinge

germenele o parte din germene se topește formând o interfață proaspătă. Topitura este amestecată complet prin rotirea containerului. Omogenizarea topiturii poate decurge de asemenea prin convecție naturală și difuziune în topitură fără careva convecție forțată. Prin urmare topitura poate fi omogenizată pur și simplu păstrând topitura mai mult timp la temperaturi mai mari decât punctul de topire.

După amestecarea completă a topiturii creșterea cristalului este inițiată prin răcirea topiturii din partea capătului la care se află germenele. Aceasta se efectuează prin translarea lentă a containerului spre regiunea mai rece a cuptorului. Pe măsură ce containerul este tras, temperatura în partea de jos a containerului atinge valori mai mici decât temperatura de solidificare (punctul de topire a materialului) și prin urmare topitura începe să se solidifice în partea de jos a containerului (la interfața germene - topitură). După ce topitura a fost trasată complet mai jos de punctul de topire al materialului întreaga încărcătură topită, se transformă într-un lingou solid.

Rata de creștere pentru diferite cristale trebuie optimizată astfel încât să fie obținute monocristale cu calitate înaltă a cristalinității. De exemplu, rata de creștere tipică pentru semiconductorii binari III–V reprezintă 0,5–3 mm/h, pe când pentru cristalele ternare - reprezintă 0,1–1,0 mm/h [11]. În cazul semiconductorilor studiați (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) această rată a fost de 2,5 mm/h. După ce întreaga topitură este solidificată, temperatura cuptorului se micșorează lent până la temperatura camerei. După creșterea cristalului rata de răcire a fost controlată pentru a evita șocul termic (datorat răcirii rapide) a lingoului solid care poate conduce la apariția fisurilor mecanice în cristal. Ratele tipice de răcire reprezintă 10–50°C/h. La sfârșitul procesului de răcire cristalele au fost scoase din container și despicate pentru efectuarea măsurărilor și pentru efectuarea tratamentelor de mai departe.

Pentru analiza SEA au fost colectate probe a câte 25 mg de substanță din trei regiuni ale cristalului (vârf, mijloc, sfârșit). Spectrele de emisie a atomilor au fost excitate în arc electric al electrozilor de grafit. În calitate de linie spectrală analitică a fost luată linia de emisie a atomilor de *Eu* cu $\lambda = 2906,68 \text{ \AA}$. În calitate de linie spectrală de comparare s-a luat linia obținută prin emisia atomilor de *Ga* cu $\lambda = 2943,64 \text{ \AA}$. La determinarea concentrației *Eu* variația acesteia în cele trei regiuni ale monocristalului nu depășea 3% pentru compușii cercetați.

Cu toate că conceptul metodelor Bridgman verticală și Bridgman orizontală este similar, există câteva avantaje și dezavantaje ale acestor două metode. Avantajele primare ale cristalelor crescute prin metoda Bridgman orizontală sunt calitatea cristalină înaltă (densitatea mică a dislocațiilor) și controlul stoichiometric de-a lungul întregii lungimi a cristalului. În metoda Bridgman orizontală cristalul este supus unei presiuni mai mici datorită suprafeței libere în

partea de sus a topiturii. Pe durata creșterii solidul nu atinge containerul în partea de sus și astfel este liber să se extindă. Un alt avantaj al procesului de creștere orizontal este amestecarea îmbunătățită în topitură datorită convecției termice (fluxurilor datorate gradientului de temperatură) în fiecare punct al topiturii de-a lungul direcției de creștere a cristalului. Acest fapt ajută la asigurarea stoichiometriei (compoziției cristalului) de-a lungul cristalului prin menținerea unei suprapresiuni a speciilor volatile.

Specificul legăturilor chimice între împachetările elementare a compuşilor $A^{III}B^{VI}$ permit de a obține prin desplicare plăci plan paralele, cu suprafețe netede și grosimi care satisfac cerințele măsurărilor optice, luminescente și fotoelectrice. Grosimea acestor plăci poate varia de la zeci de nanometri până la câțiva milimetri, în funcție de dimensiunile cristalului și direcția de creștere.

Presiunea vaporilor proprii deasupra materialelor neorganice este în creștere odată cu temperatura. La temperaturi până la temperatura de topire se formează vapori presiunea cărora crește odată cu temperatura. Printre semiconductorii utilizați pe larg în optoelectronică și fonică, sunt compuşii *Zn* și *Cd* cu calcogenii (*S*, *Se*, *Te*) [168-171]. Totodată, aceste materiale sublimă la temperaturi mult mai mici decât temperatura de solidificare formându-se astfel atomi s-au molecule libere. Printre materialele în care ușor intercalează molecule și atomi din fază de vapori sunt materialele neorganice stratificate în care legăturile dintre straturi sunt realizate cu forțe slabe de natură polarizațională. Printre materialele intercalate cu atomi și molecule, cel mai des se întâlnește grafitul [172], calcogenurile metalelor de tranziție [173] și semiconductorii din clasa calcogenurilor elementelor din grupa IIIB [141] ș.a.

Specificul legăturilor chimice dintre atomi în semiconductorii de tipul $A^{III}B^{VI}$ și multiplele posibilități de aranjare ale împachetărilor elementare una față de alta duc la formarea între împachetări a fisurilor cu lățimi comensurabile cu dimensiunile diferitor atomi și molecule (Figura 2.3).

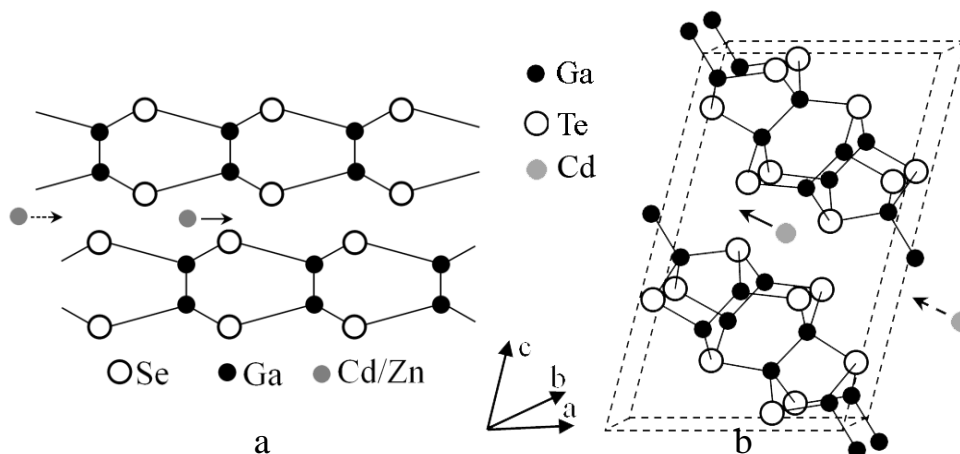


Fig.2.3. Aranjarea planelor atomare în rețeaua *GaSe* (a) și *GaTe* (b) [174].

În calitate de materiale pentru intercalarea semiconductorilor A^{III}B^{VI} am luat Zn și Cd. În Figura 2.4 este prezentată dependența de temperatură a presiunii vaporilor de Cd și Zn [163]. După cum se vede din această prezentare, la temperatura de ~670 K presiunea vaporilor de Cd și Zn în containerele cu plăci monocristaline de GaS, GaSe, GaTe și InSe este de ~133 Pa și, respectiv, ~26 Pa. Atomii de Zn și Cd se încorporează ușor prin fisura dintre împachetările stratificate. Totuși, legăturile covalente puternice și aranjarea densă a atomilor sunt doi factori care limitează încorporarea atomilor eterogeni în interiorul împachetărilor elementare.

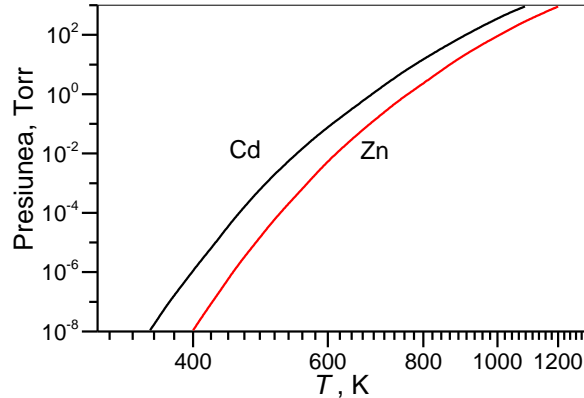


Fig.2.4. Presiunea vaporilor de Cd și Zn în funcție de temperatură [163].

După estimările făcute în lucrarea [175] lărgimea fisurii dintre planele atomilor de Se din împachetările vecine în cristalele de ϵ -GaSe este de ~4 Å, mărime suficientă pentru inițierea procesului de intercalare nu numai a atomilor cu diametru mic, dar și a macromoleculilor, cum sunt moleculele fulerenului C₆₀ [176, 177], moleculele de materiale organice și feroelectrice [44, 115].

Procesele legate de intercalarea ionilor metalelor în semiconductorii lamelari sunt analizate în lucrările [178, 179]. Coeficientul efectiv de difuziune a ionilor ca funcție de vectorul de undă q este dat de relația [179]:

$$D^*(q) = D \left(1 + \frac{N_0 W(q)}{kT} \right). \quad (2.3)$$

Aici N_0 - densitatea ionilor difuzați în unitatea de volum a semiconductorului; k - constanta Boltzman; T - temperatura.

Pentru $q \ll \kappa$, unde $\kappa = \frac{8\pi^2 m^* e^2}{\epsilon_0 \hbar^2}$.

$$W(q) = \frac{1}{4v} = \frac{\pi \hbar^2}{4m^*}. \quad (2.4)$$

Atunci:

$$D^*(q) = D \left(1 + \frac{N_0 \pi \hbar^2}{4m^* kT} \right), \quad (2.5)$$

Pentru *GaSe* κ este de ordinul 10^{10} m, respectiv, lungimea de ecranare a gazului electronic 2D ($l_e = \frac{1}{\kappa}$) este de ordinul Ångstromilor.

La temperaturi de ordinul 1000 K (temperaturi la care se realizează procesul de intercalare a atomilor de *Cd/Zn*) al doilea termen din relația (2.5) poate fi neglijat față de unitate. În acest caz coeficientul efectiv de difuziune a ionilor/atomilor în semiconductorii studiați coincide cu coeficientul de difuziune determinat din ecuația lui Einstein:

$$D = \frac{\mu kT}{e}, \quad (2.6)$$

unde μ este mobilitatea ionilor/atomilor.

Astfel, la temperaturi înalte atomii de *Cd/Zn* în stare de vapori pot intercala în spațiul Van der Waals al semiconductorilor lamelari $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) în lipsa câmpului electric exterior.

La fabricarea structurilor lamelare din compozite micro și nanocristaline de semiconductori $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) și $A^{II}B^{VI}$ (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnSe* și *ZnTe*) au fost folosite plăci monocristaline, optic transparente, fără defecte microscopice, din *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger. Caracteristicile fizice ale materialelor primare sunt incluse în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Parametrii electrici și optici, la $T = 300$ K, ai monocristalelor *GaSe*, *InSe* și *GaTe*

Compusul semiconductor	Tip	Concentrația purtătorilor de sarcină, cm^{-3}	Mobilitatea μ_p/μ_n , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\rho_{\perp C}$, $\Omega\cdot\text{cm}$	E^{ex} , eV	α_{\perp} , cm^{-1} $n = 1$	E_g , eV
<i>GaS</i>	<i>n</i>	$2 \cdot 10^{13}$	-	-	-	-	2,44
<i>GaSe</i>	<i>p</i>	$5,6 \cdot 10^{14}$	25÷40	30÷50	2,020	$8 \cdot 10^3$	1,995
<i>GaTe</i>	<i>p</i>	$4 \cdot 10^{15}$	30÷40	8÷10	1,667	$7,8 \cdot 10^3$	1,650
<i>InSe</i>	<i>n</i>	$2,3 \cdot 10^{16}$	520	3÷5	1,320	$1,4 \cdot 10^3$	1,300

Din plăci cu grosimi de la zeci de μm până la mm au fost tăiate paralelipede cu două fețe naturale. Plăcile respective odată cu 2 mg/cm^3 de *Cd* (*Zn*) au fost introduse în fiole din cuarț cu diametrul intern 12-14 mm. Fiolele se evacuează până la presiunea remanentă de 6,7 mPa, se sudează și introduc în cuptor pentru tratament termic. Temperatura și durata tratamentelor efectuate au variat de la 620 K până la 1070 K și, respectiv de la 1 oră până la 60 ore. În urma tratamentului plăcile se acoperă cu un strat compus din formațiuni microscopice care difuzează puternic radiația incidentă.

2.2. Structura cristalină și morfologia suprafeței și a interfeței structurilor obținute prin tratament termic în vapori de Cd și Zn a cristalelor de GaS, GaSe, GaTe și InSe

Sulfura de galiu

Diagrama XRD a plăcilor de GaS tratate în vapori de Cd la temperatura 750 K, timp de 6 ore, este prezentată în Figura 2.5. Identificarea planelor de difracție după indicii Miller și a compusului chimic respectiv s-au făcut cu ajutorul cardurilor ICDD-JCPDS.

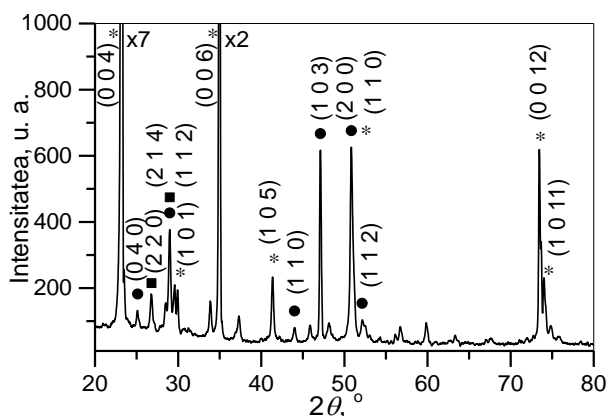


Fig.2.5. Diagrama XRD a lamelei de GaS tratate în vapori de Cd la temperatura de 750 K, timp de 6 ore. * - GaS; ● - CdS; ■ - CdGa₂S₄.

Tabelul 2.5. Analiza diagramei XRD înregistrate pentru GaS intercalat cu Cd la temperatura de 750 K, timp de 6 ore

Valori experimentale		Carduri ICDD-JCPDS				
2θ, °	I, u. a.	Compus	PDF	2θ, °	I, u. a.	h k l
1	2	3	4	5	6	7
23,22	7148	GaS	08-0417	23,082	700	0 0 4
		Ga ₂ S ₃	43-0918	23,021	1000	
25,14	132	CdS	47-1179	25,281	700	0 4 0
26,80	182	CdGa ₂ S ₄	37-1131	26,897	340	2 2 0
29,00	377	CdS	47-1179	28,530	900	2 1 4
		CdGa ₂ S ₄	75-1780	28,723	999	1 1 2
29,58	210	GaS	08-0417	29,355	800	1 0 1
29,92	194	Ga ₂ S ₃	15-0104	29,679	600	1 1 2
33,92	161	GaS	84-0499	33,622	479	1 0 3
		Ga ₂ S ₃	15-0104	33,956	150	2 0 2
34,96	2081	GaS	08-0417	34,826	300	0 0 6
37,30	115	GaS	08-0417	37,072	400	1 0 4
41,36	233	GaS	08-0417	41,166	600	1 0 5
		Ga ₂ S ₃	15-0104	41,181	600	1 1 6
44,00	81	CdS	77-2306	43,737	4190	1 1 0
45,88	88	GaS	08-0417	45,594	500	1 0 6
47,12	617	CdS	77-2306	47,893	3940	1 0 3
48,12	95	CdS	47-1179	47,941	850	7 2 2
50,84	626	GaS	08-0417	50,946	800	1 1 0
		CdS	77-2306	50,948	600	2 0 0
52,14	104	CdS	77-2306	51,889	2960	1 1 2

1	2	3	4	5	6	7
56,72	83	<i>GaS</i>	49-1362	56,240	400	1 1 6
59,86	95	<i>GaS</i>	08-0417	59,767	100	2 0 1
73,46	619	<i>GaS</i>	08-0417	73,327	60	0 0 12
73,68	341	<i>GaS</i>	08-0417	73,726	300	1 0 11
74,00	230	<i>GaS</i>	84-0499	73,921	1000	1 0 11
74,76	86	<i>GaS</i>	08-0417	74,608	400	2 0 7

După cum poate fi observat din datele prezentate în Tabelul 2.5, odată cu reflexele caracteristice pentru compusul *GaS*, sunt prezente și reflexele de la planele (0 4 0), (1 0 3), (2 0 0) ș. a. caracteristice pentru cristalele de *CdS* (modificăția hexagonală) și reflexele cu intensitate mai joasă, de la planele (2 2 0) și (1 1 2) ale compusului *CdGa₂S₄*.

Morfologia suprafeței exterioare și a interfeței plăcilor de *GaS* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 750 K, timp de 6 ore, se evidențiază bine în imaginile SEM prezentate în Figura 2.6.

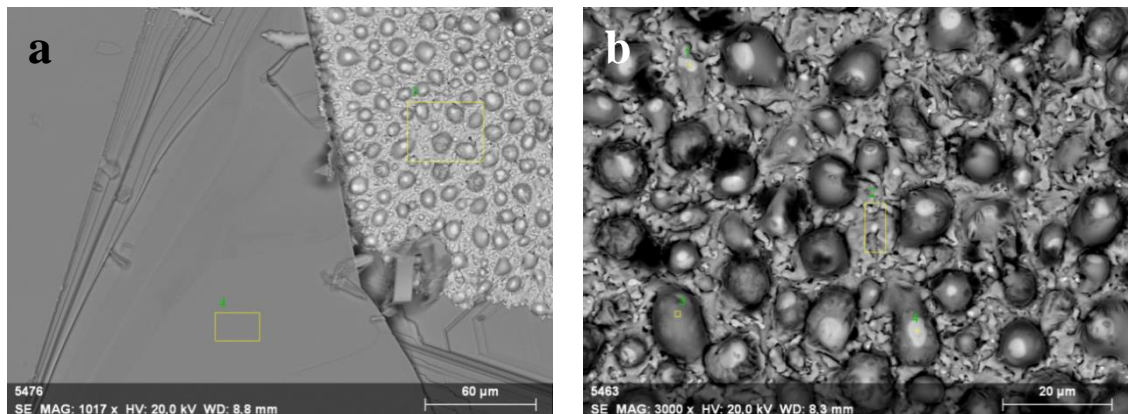


Fig.2.6. Imaginile SEM a plăcilor de *GaS* tratate în vapori de *Cd*: suprafață (a) și interfață (b).

După cum se vede din Figura 2.6 suprafața exterioară a plăcii este netedă la scară micrometrică, în timp ce la interfața împachetărilor sunt prezente două tipuri de formațiuni noi, sub formă de picături. Unele formațiuni au dimensiuni mari 3-8 μm și suprafață netedă, iar altele au dimensiuni submicronice și reprezintă centre de difuziune a luminii [180]. Repartiția elementelor chimice în formațiunile formate în rezultatul tratamentului plăcilor de *GaS* în vapori de *Cd* obținută din intensitatea radiației X caracteristice, emise de atomii de *Ga*, *Cd* și *S*, este prezentată în Tabelul 2.6. Din acesta se vede că picăturile micrometrice prezintă un amestec de *Cd* și *Ga* cu mici concentrații de *S*, pe când formațiunile submicrometrice reprezintă un amestec de microcristalite de *GaS* și *CdS*.

După cum se vede din Figura 2.4 presiunea vaporilor de *Zn* în fiolă la temperatura tratamentului plăcilor de *GaS* din intervalul de temperaturi 700-1000 K este de la 8 Pa ($6 \cdot 10^{-2}$ Torr) până la $1,3 \cdot 10^4$ Pa (10^2 Torr). Întrucât atomii de *S* de la suprafața împachetărilor stratificate *S-Ga-Ga-S* sunt legați în împachetare cu forțe mult mai slabe decât atomii metalului (*Ga*) la aceste temperaturi se rup legăturile *S-Ga* formându-se cristale de *ZnS* și *Ga* în stare liberă.

Tabelul 2.6. 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
		<i>Cd</i>	<i>L</i>	0,3
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>Cd</i>	<i>L</i>	44,9
		<i>S</i>	<i>K</i>	29,9

În Figura 2.7 sunt prezentate imagini SEM ale suprafeței lamelor de *GaS* tratate în vapori de *Zn*, timp de 24 ore, la temperatura de 750 K (a) și 870 K (b). Pe suprafața (0 0 0 1) și la interfața dintre împachetările stratificate la temperatura 750 K se formează condensate cu suprafețe caracteristice fazelor eterogene, pe când în urma tratamentului la ~870 K, pe această suprafață se văd figuri cu contur mărginit de segmente liniare caracteristice fazelor cristaline. Dimensiunile geometrice ale acestor cristalite depășesc unități de micrometri. După cum se vede din Figura 2.7, a, cristalitele nou formate au preponderent formă planară caracteristică pentru structurile hexagonale. La tratament ~870 K se manifestă și faza cubică a compusului *ZnS*, care este prezentă prin figuri piramidale cu baza triunghiulară sau patrulater, care sunt caracteristice pentru astfel de rețele cristaline. Se poate admite că pe suprafața hexagonală a compusului *GaS*, la etapa inițială cresc straturi de *ZnS* cu faza hexagonală, iar mai apoi pe suprafața plăcilor de *ZnS* se formează cristalite de *ZnS* cu rețea cubică.

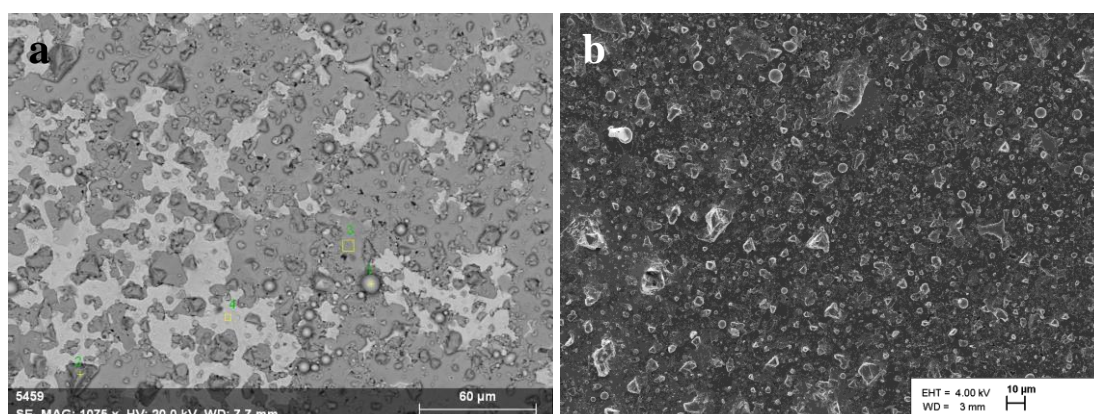


Fig.2.7. Imaginile SEM ale suprafeței lamelor de *GaS* tratate în vapori de *Zn*, timp de 24 ore, la temperatura de 750 K (a) și 870 K (b).

Seleniura de galiu

În diagrama XRD a compusului *GaSe* nedopat (Figura 2.8, a) se conțin liniile de difracție de la sistemele de plane perpendiculare la axa cristalografică C_6 . Intensitatea relativă maximă corespunde difracției razelor X de la sistemul de plane cu indicii Miller (0 0 4). Compoziția materialului obținut prin tratament termic la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*, a fost stabilită din măsurări XRD, în intervalul $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. În Figura 2.8, b este prezentată diagrama XRD de la compozitul obținut prin tratament la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*. În această diagramă odată cu liniile de difracție de la ansamblurile de plane caracteristice pentru cristalele hexagonale de *GaSe* sunt prezente un șir de reflexe suplimentare. Unghiurile 2θ ale liniilor de difracție XRD și intensitatea relativă a lor, identificarea compusului și a planelor de difracție după indicii Miller a acestora sunt incluse în Tabelul 2.7.

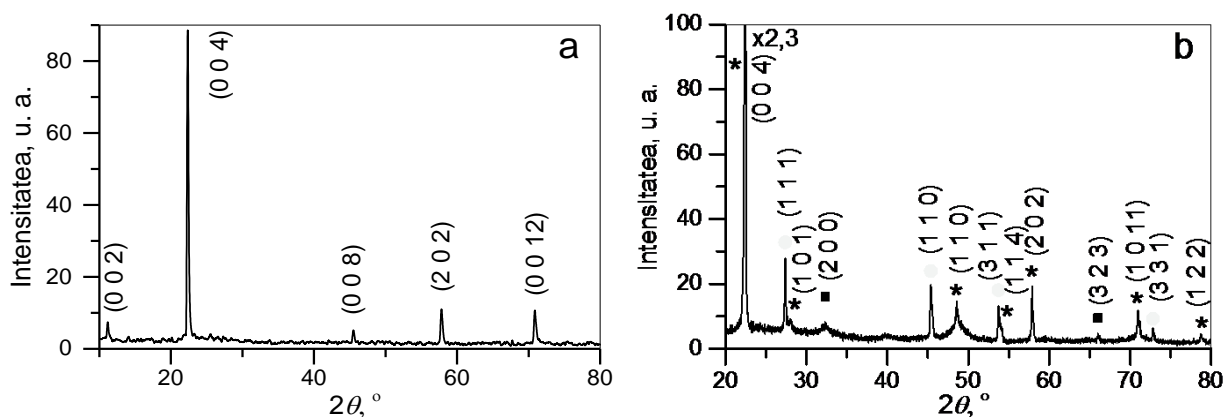


Fig.2.8. Diagramele XRD ale cristalului de *GaSe* nedopat (a) și a plăcilor de *GaSe* tratate în vapori de *Zn* la temperatura 830 K, timp de 24 ore. * - *GaSe*; ● - *ZnSe*; ■ - *ZnGa₂Se₄* (b).

Tabelul 2.7. Parametrii structurali ai plăcii de *GaSe* tratate în vapori de *Zn*, la temperatura 830 K, timp de 24 ore

Valori experimentale			Carduri ICDD-JCPDS				
Nr.	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	hkl
1	22,44	227,9	<i>GaSe</i>	81-1971	22,338	99,9	0 0 6
2	27,38	27,8	<i>ZnSe</i>	70-0777	27,402	99,9	1 1 1
3	28,02	9,1	<i>GaSe</i>	78-1927	28,013	6,5	1 0 1
4	32,34	8,0	<i>ZnGa₂Se₄</i>	47-1590	32,339	5	2 0 0
5	45,38	19,6	<i>ZnSe</i>	15-0105	45,378	100	1 1 0
6	48,56	14,6	<i>GaSe</i>	78-1927	48,514	17	1 1 0
7	53,72	13,1	<i>ZnSe</i>	05-0522	53,645	44	3 1 1
8	53,86	9,7	<i>GaSe</i>	78-1927	53,969	28,0	1 1 4
9	57,88	19,2	<i>GaSe</i>	78-1927	57,902	3	2 0 2
10	66,02	4,7	<i>ZnGa₂Se₄</i>	47-1590	66,016	2	3 2 3
11	70,96	11,9	<i>GaSe</i>	78-1927	70,961	7,4	1 0 11
12	71,18	8,5	<i>GaSe</i>	78-1927	71,178	21,9	2 0 7
13	72,80	6,4	<i>ZnSe</i>	05-0522	72,731	13	3 3 1
14	78,72	4,5	<i>GaSe</i>	81-1971	78,722	3,2	1 2 2

În rezultatul tratamentului termic al plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*, se obține un material compus din cristalite unde *GaSe*, *ZnSe* și *ZnGa₂Se₄*. Intensitatea mică a liniilor XRD de la planele cu indicii Miller (2 0 0) și (3 2 3) este un criteriu de concentrație mică a compusului *ZnGa₂Se₄* în compozit. Totodată, semilățimea liniilor XRD de la planele atomare ale acestui compus indică asupra dimensiunilor nanometrice ale cristalitelor din compozit.

În Figura 2.9 sunt prezentate contururile liniilor de difracție de la ansamblul de plane (2 2 0) ale compusului *ZnSe* (a) și de la ansamblul de plane (2 0 2) ale compusului *GaSe* (b) din compozitul *GaSe-ZnSe*.

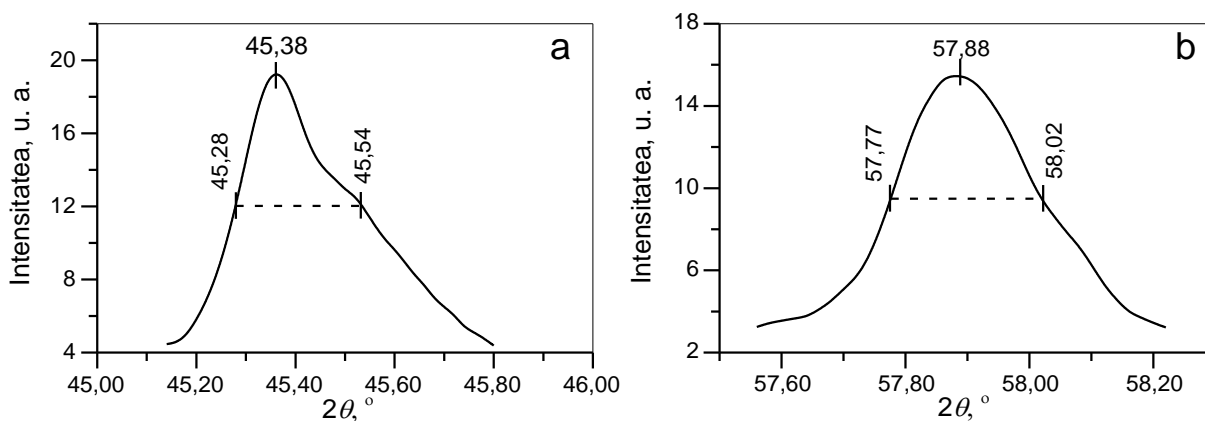


Fig.2.9. Conturul liniei de difracție de la ansamblul de plane (2 2 0) al compusului *ZnSe* (a) și de la ansamblul de plane (2 0 2) al compusului *GaSe* (b).

Dimensiunile medii *d* ale cristalitelor din compozit au fost determinate din analiza semilățimii liniilor de difracție folosind formula Debye-Scherrer [181]:

$$d_m = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}, \quad (2.7)$$

unde *k* este constanta Scherrer egală cu 0,94, λ – lungimea de undă a radiației X; θ_{hkl} - unghiul de difracție Bragg, β – semilățimea liniei XRD de la planele cu indicii Miller (*h k l*).

Pentru $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$, $2\theta = 45,38^\circ$ și $\beta = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ (Figura 2.9, a) s-a obținut dimensiunea medie a cristalitelor de *ZnSe* egală cu ~30 nm. Dimensiunea medie a cristalitelor de *GaSe* din compozit, determinată din analiza semilățimii liniei înregistrate la $2\theta = 57,88^\circ$ (Figura 2.9, b), este de ~ 63 nm, iar dimensiunea cristalitelor de *ZnGa₂Se₄* calculată după lărgimea liniei de difracție de la planele cu indicii Miller (2 0 0) și $2\theta = 32,40^\circ$ este egală cu ~18 nm.

Studiul structurii cristaline a cristalelor de *GaSe:Eu* este prezentat în Anexa 1.

Telurura de galiu

În Figura 2.10 este prezentată diagrama XRD a compozitului obținut prin tratarea plăcii de *GaTe*, în vapori de *Cd*, la temperatura 650 K, timp de 60 ore. După cum se vede din această prezentare, odată cu liniile de difracție caracteristice compusului *GaTe* sunt prezente linii intense

de la planele atomare a cristalitelor $CdTe$. Prezența liniilor de difracție de la cristalitele de Te confirmă că în rezultatul tratamentului plăcilor de $GaTe$ în vapori de Cd la temperatura de 650 K, are loc ruperea legăturilor $Ga-Te$. În rezultat se formează cristalite de Te și clusteri de Ga în stare lichidă, întrucât lipsesc liniile de difracție caracteristice cristalitelor de Ga . Aceste transformări compoziționale sunt favorizate de faptul că la temperatura 650 K, presiunea vaporilor de Cd la această temperatură este de ~ 133 Pa și este cu un ordin de mărime mai mare decât a vaporilor de Te . Așadar, prin tratament al lamelor monocristaline de $GaTe$ în vapori de Cd la temperatura de ~ 650 K se obține un material compus din cristale de $GaTe$, $CdTe$ și Te . Prezența cristalitelor Ga_7Te_{10} în compozit indică asupra faptului că procesul de transformare $GaTe \rightarrow CdTe$ are loc prin intermediul fazei Ga_7Te_{10} în mod analog cu tranziția $GaSe \rightarrow CdSe$ în care participă faza Ga_2Se_3 .

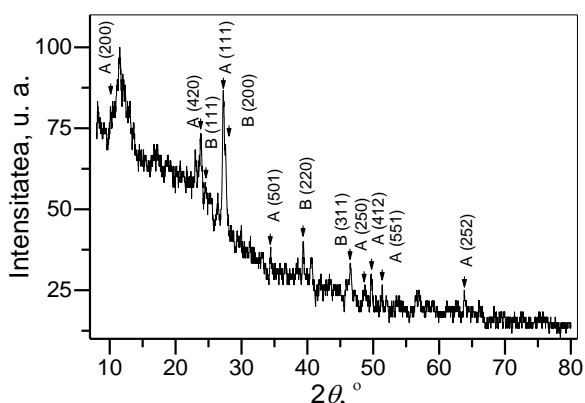


Fig.2.10. Diagramele XRD a compozitului obținut prin tratament termic al monocristalelor $GaTe$ în vapori de Cd , la temperatura 650 K, timp de 60 ore. A – $GaTe$; B – $CdTe$.

Temperatura de solidificare a telurului la presiune normală este de 725 K. Întrucât temperatura tratamentului termic este mult mai mică decât temperatura de cristalizare a telurului metalic, rezultă că cristalitele de Te se formează prin restructurarea rețelei cristaline a compusului de $GaTe$. Această restructurare are loc cu formarea fazelor intermediare Ga_2Te_3 , Ga_7Te_{10} transformări care au finalitate în formarea compusului $CdTe$ pe suprafața exterioară a plăcii de $GaTe$ și, totodată, la interfața dintre împachetările elementare $Te-Ga-Ga-Te$.

La mărirea temperaturii tratamentului de la 650 K până la 830 K presiunea vaporilor de Cd crește mai mult de 50 ori. La această temperatură se intensifică procesul de rupere a legăturii $Te-Ga$, ceea ce favorizează formarea compusului $CdTe$. Reacția de formare a compusului $CdTe$ prin descompunere cristalelor de $GaTe$ la temperaturi mai mici decât temperaturile de topire este asigurată energetic întrucât căldura de formare a compusului $CdTe$ ($\Delta H = -24$ kcal/mol) [182], este mai mică decât căldura de formare a compusului $GaTe$ ($\Delta H = -28,6$ kcal/mol) [183]. În diagrama XRD a compozitului obținut prin tratament termic al plăcii monocristaline de $GaTe$ în vapori de Cd la temperatura de 830 K, timp de 3 ore (Figura 2.11) sunt prezente liniile de

difracție de la planele atomare a cristalitelor de *GaTe* și *CdTe* din compozit. În Tabelul 2.8 sunt prezentate unghiurile 2θ , intensitatea liniilor de difracție a razelor X și identificarea lor conform cardurilor PDF. După cum se vede din Tabelul 2.8, în diagrama XRD predomină liniile de difracție de la planele atomare de *GaTe*. La mărirea duratei tratamentului termic de la 3 ore până la 24 ore (Figura 2.12) ponderea cristalelor de *CdTe* în compozit crește, fapt care confirmat prin prezența planelor atomare cu indicii Miller (4 1 0), (4 0 0) ș. a. și indirect prin mărirea intensității reflexelor XRD de la cristalitele de *CdTe*.

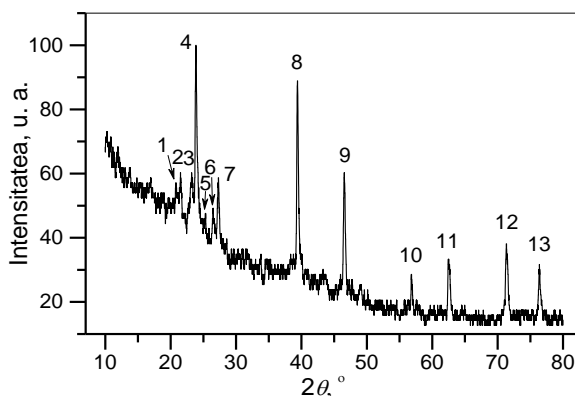


Fig.2.11. Diagrama XRD a compozitului obținut prin tratament termic al plăcii de *GaTe* în vapori de *Cd*, la temperatura de 830 K, timp de 3 ore.

Tabelul 2.8. Identificarea compoziției materialului obținut prin tratament termic al plăcii de *GaTe* în vapori de *Cd*, la temperatura de 830 K, timp de 3 ore

Valori experimentale			Carduri ICDD-JCPDS				
Nr.	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	$h k l$
1	20,79	57,1	<i>GaTe</i>	44-1127	20,673	10	2 0 1
2	21,50	60,3	<i>GaTe</i>	44-1127	21,045	10	4 0 0
3	23,22	60,3	<i>CdTe</i>	19-0193	23,707	100	0 0 2
4	23,82	100	<i>GaTe</i>	44-1127	23,849	20	0 0 2
5	25,31	47,6	<i>CdTe</i>	19-0193	25,281	80	1 0 1
6	26,51	49,2	<i>GaTe</i>	33-0571	26,425	40	0 3 0
7	27,31	58,7	<i>GaTe</i>	44-1127	27,14	10	1 1 1
8	39,39	58,9	<i>CdTe</i>	19-0193	39,222	100	1 1 0
9	46,55	60,3	<i>GaTe</i>	33-0571	46,551	8	7 1 1
10	56,83	28,6	<i>GaTe</i>	71-0620	56,845	4	7 3 1
11	62,49	33,3	<i>GaTe</i>	71-0620	62,479	18	-6 4 2
12	71,35	38,1	<i>GaTe</i>	71-0620	71,347	56	3 0 3
13	76,39	31,7	<i>CdTe</i>	19-0193	76,154	20	0 0 6

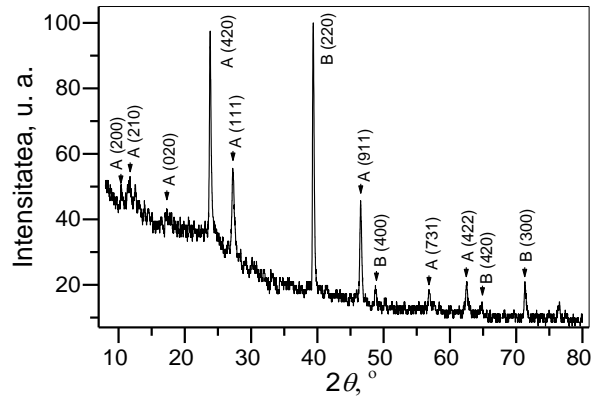


Fig.2.12. Diagramele XRD a compozitului obținut prin tratament termic al monocristalelor *GaTe* în vapori de *Cd*, la temperatura 830 K, timp de 24 ore. A – *GaTe*; B – *CdTe*.

În continuare prin spectroscopie SEM vom analiza morfologia interfeței plăcilor *GaTe* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 720 K (Figura 2.13). În Tabelul 2.9 sunt prezentate datele referitoare la compoziția elementară în trei puncte determinată prin metoda EDX.

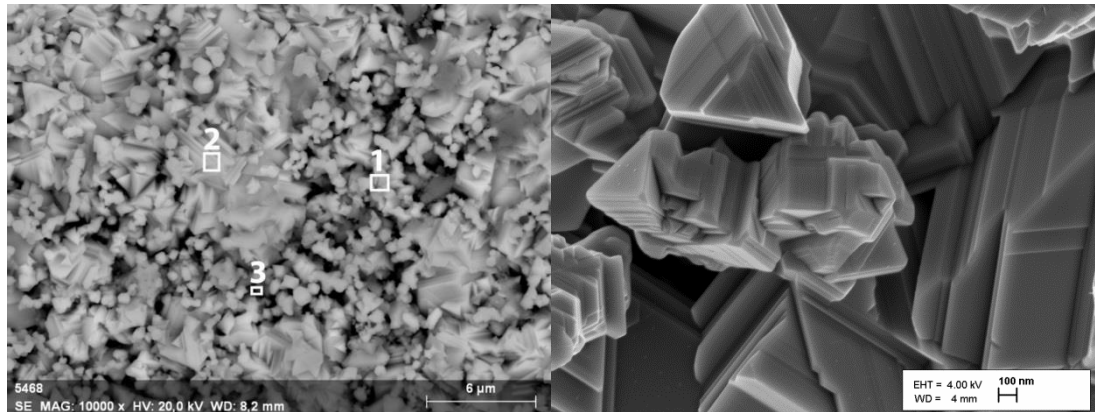


Fig.2.13. Imaginea SEM a interfeței plăcilor *GaTe* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 720K.

Tabelul 2.9. Compoziția elementară a compozitului *GaTe-CdTe* obținut la $T = 720$ K

Spectru	Element	Serie	C% at.
1	<i>Ga</i>	<i>K</i>	3,0
	<i>Cd</i>	<i>L</i>	42,0
	<i>Te</i>	<i>L</i>	55,0
2	<i>Ga</i>	<i>K</i>	1,6
	<i>Cd</i>	<i>L</i>	49,3
	<i>Te</i>	<i>L</i>	49,1
3	<i>Ga</i>	<i>K</i>	1,9
	<i>Cd</i>	<i>L</i>	52,9
	<i>Te</i>	<i>L</i>	45,2

Se observă că la interfața împachetărilor elementare sunt prezente formațiuni cu arii de la unități până la zeci de μm^2 . Reieșind din rezultatele analizei EDX se observă că are loc și modificarea compoziției elementare. În urma tratamentului plăcilor de *GaTe* în vapori de *Cd*, la temperatura 720 K, la interfața împachetărilor elementare de *GaTe* se formează cristalite de

CdTe, aranjate sub formă de straturi monocristaline orientate paralel la suprafața lamei de *GaTe*. Figurile de creștere caracteristice pentru cristalitele de *CdTe* sunt vizibile în Figura 2.13.

Compoziția materialului obținut prin tratament termic al plăcilor monocristaline de *GaTe*, în vapori de *Zn*, la temperatura 830 K și 870 K, s-a studiat prin difracție a razelor X cu $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$, în intervalul unghiurilor $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Presiunea vaporilor de *Zn* la aceste temperaturi este egală cu $\sim 1 \text{ kPa}$ și, respectiv, $\sim 2,6 \text{ kPa}$. În Figura 2.14 este prezentată diagrama XRD obținută de la materialul tratat termic timp de 3 ore la temperatura 830 K. Unghiurile 2θ , intensitatea liniilor de difracție, indicii Miller (*h k l*) și compoziții cărora le corespund acestea sunt incluse în Tabelul 2.10.

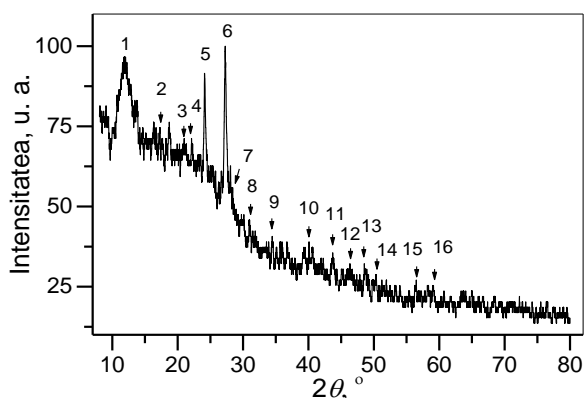


Fig.2.14. Diagrama XRD a compozitului obținut prin tratament termic al plăcii de *GaTe* în vapori de *Zn*, la temperatura de 830 K, timp de 3 ore.

Tabelul 2.10. Identificarea compoziției materialului obținut prin tratament termic al plăcii de *GaTe* în vapori de *Zn*, la temperatura de 830 K, timp de 3 ore

Nr.	Valori experimentale		Carduri ICDD-JCPDS				
	$2\theta, ^\circ$	<i>I</i> , u. a.	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	<i>I</i> , u. a.	<i>h k l</i>
1	11,89	96,6	<i>GaTe</i>	65-2208	11,86	7,4	2 1 0
2	17,24	74,6	<i>Ga₇Te₁₀</i>	85-0007	17,397	9	2 0 2
3	21,00	71,2	<i>GaTe</i>	44-1127	21,04	10	4 0 0
4	22,12	71,2	<i>Ga₂Te₅</i>	31-0549	22,418	1	2 0 0
5	24,11	91,5	<i>ZnTe</i>	80-0022	24,028	999	1 0 0
6	27,27	100,0	<i>ZnTe</i>	80-0022	27,246	932	1 0 1
7	28,40	62,7	<i>Ga₂Te₅</i>	31-0549	28,407	100	2 1 1
8	30,95	45,8	<i>GaTe</i>	44-1127	30,86	80	-8 0 3
9	34,46	40,7	<i>GaTe</i>	44-1127	34,48	10	5 1 0
10	40,11	37,3	<i>Ga₇Te₁₀</i>	85-0007	40,217	3,6	2 1 7
11	43,71	35,6	<i>Ga₇Te₁₀</i>	85-0007	43,752	3,0	6 0 0
12	46,28	32,2	<i>Ga₇Te₁₀</i>	85-0007	46,293	3,9	4 2 5
13	48,54	32,2	<i>Ga₇Te₁₀</i>	85-0007	48,586	16,7	3 1 8
14	50,29	28,8	<i>ZnTe</i>	80-0022	50,000	35,9	3 1 1
15	56,49	27,1	<i>ZnTe</i>	80-0022	56,206	7,1	2 0 2
16	59,12	25,4	<i>GaTe</i>	65-3511	59,144	2	2 0 5

Din Tabelul 2.10 se vede că materialul obținut prin tratament la temperatura 830 K, timp de 3 ore, este compus din cristalite de *GaTe* (material inițial), *ZnTe*, *Ga₇Te₁₀* și mici cantități de

Ga_2Te_5 . Majorarea temperaturii tratamentului de la 830 K până la 870 K duce la micșorarea intensității liniilor de difracție de la cristalitele Ga_7Te_{10} și nu se evidențiază reflexe ale cristalitelor Ga_2Te_5 (Figura 2.15 și Tabelul 2.11). Totodată, are loc o micșorare pronunțată a intensității difracției de la planele cu indicii Miller (1 0 1) și se amplifică intensitatea liniei cu $2\theta = 24,11^\circ$ corespunzătoare difracției de la planele (1 0 0). O astfel de restructurare a diagramei XRD, la majorarea temperaturii tratamentului de la 830 K până la 870 K poate fi determinată de orientarea direcției de creștere a cristalelor de $ZnTe$ pe suprafața împachetărilor $Te-Ga-Ga-Te$. Din cele descrise mai sus se poate admite că în rezultatul tratamentului plăcilor monocristaline de $GaTe$ în vapori de Zn la temperatura 870 K se obține un compozit din lamele de $ZnTe$ și $GaTe$ [184].

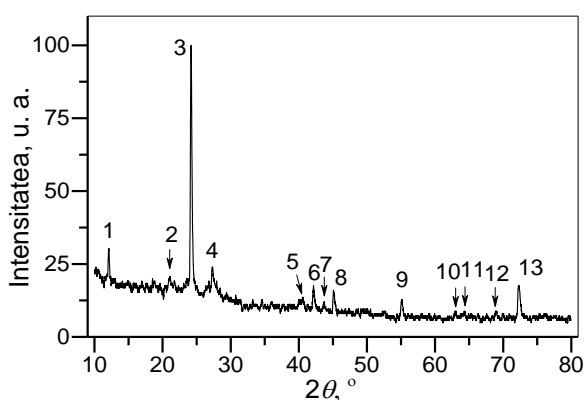


Fig.2.15. Diagrama XRD a compozitului obținut prin tratament termic al plăcii de $GaTe$ în vapori de Zn , la temperatura de 870 K, timp de 6 ore.

Tabelul 2.11. Identificarea compoziției materialului obținut prin tratament termic al plăcii de $GaTe$ în vapori de Zn , la temperatura de 870 K, timp de 6 ore

Nr.	Valori Experimentale		Carduri ICDD-JCPDS				
	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	$h k l$
1	12,11	30,4	Ga_7Te_{10}	85-0007	12,205	8,8	0 1 2
2	21,09	20,8	$GaTe$	44-1127	21,04	10	4 0 0
3	24,18	100,0	$ZnTe$	80-0022	24,028	99,9	1 0 0
4	27,31	24,0	$ZnTe$	80-0022	27,246	93,2	1 0 1
5	40,53	13,6	$GaTe$	44-1127	40,32	10	-10 0 2
6	42,16	17,6	$ZnTe$	80-0022	42,266	71,6	1 1 0
7	43,74	12,0	Ga_7Te_{10}	85-0007	43,752	20,9	6 0 0
8	45,09	16,0	Ga_7Te_{10}	85-0007	45,250	17,0	1 4 6
9	55,11	12,8	$GaTe$	44-1127	55,01	50,0	4 2 1
10	62,95	8,8	$GaTe$	44-1127	62,87	10,0	4 2 2
11	64,37	8,8	$ZnTe$	80-0022	64,232	20,1	2 0 3
12	68,98	8,8	$ZnTe$	80-0022	68,339	8,8	2 1 1
13	72,28	17,6	$ZnTe$	80-0022	72,182	12,7	1 0 5

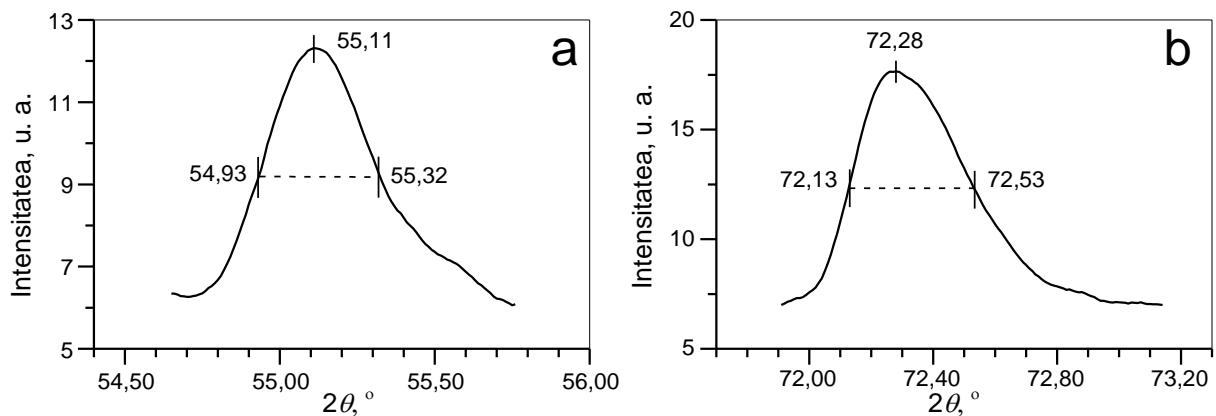


Fig.2.16. Conturul liniei de difracție de la ansamblul de plane (4 2 1) al compusului *GaTe* (a) și de la ansamblul de plane (1 0 5) al compusului *ZnTe* (b).

Conturul larg al liniilor de difracție de la cristalitele de *GaTe* ($2\theta = 55,11^\circ$) și *CdTe* ($2\theta = 72,28^\circ$) indică despre dimensiuni nanometrice ale componentelor compozitului (Figura 2.16). Dimensiunile medii ale cristalelor de *GaTe* și *ZnTe* din compozit determinate din formula Debye-Scherrer (2.7) sunt egale cu aproximativ 37 nm și, respectiv, 68 nm.

Monocromaticitatea înaltă și paralelismul razelor în fasciculul emis de sursele laser permit focalizarea acestuia cu ajutorul condensoarelor, într-un disc pe un plan perpendicular la direcția de propagare a radiației. Diametrul minim al discului obținut prin focalizarea cu un condensor cu apertura D_0 și distanța focală f se dă prin egalitatea [185]

$$d_0 = \frac{M^2 4\lambda f}{\pi D_0}, \quad (2.8)$$

unde coeficientul M^2 pentru sursele laser cu o singură modă este egal cu 1; λ – lungimea de undă a radiației laser.

Pentru radiația laserului cu *Ar* ($\lambda = 488$ nm) și un condensor microscopic cu apertura de 10 mm și distanța focală 19 mm, fasciculul focalizat pe probă va avea ~ 1 μm . Așadar, folosind surse laser de excitare, pot fi înregistrate cu grad înalt de localizare spectrele de difuziune Raman, fotoluminescență, reacții foto-electrochimice [186].

Compoziția structurală și omogenitatea compozițională cu grad înalt de localizare (diametrul fasciculelor laser 1-2 μm) a fost studiată pentru eșantioanele de *GaTe* și compozitele obținute prin tratament termic al plăcilor monocristaline de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperatura 1020 K, timp de 24 ore.

În Figura 2.17 sunt prezentate spectrele de difuziune Raman pe lungimea unei lame de *GaTe* despicate de-a lungul monocristalului. Numerele de undă ale maximelor și intensitățile respective sunt incluse în Tabelul 2.12. După cum se vede din Figura 2.17 și Tabelul 2.12, în spectrele Raman înregistrate în diferite puncte ale lamei de *GaTe*, după intensitate predomină benzile din regiunea numerelor de undă 112 cm^{-1} și 122 cm^{-1} . După forma și repartiția liniilor

Raman se evidențiază spectrul înregistrat dintr-un punct cu diametrul $\sim 2 \mu\text{m}$ localizat în apropierea marginii monocristalului. Intensitatea liniilor și poziția lor în spectru depinde atât de simetria modului de vibrație a rețelei cristaline, cât și de defectele rețelei. Variațiile poziției liniei Raman de $1\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$ sunt posibile datorită prezenței în regiunea sondării a defectelor de tipul vacanțelor și dislocațiilor, sau prezenței impurităților eterogene.

Numărul de undă al vibrațiilor optice transversale ale rețelei cristaline se dă prin egalitatea [187]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.9)$$

unde k este constanta forței de legătură a perechii de atomi care vibrează, iar μ – masa redusă a acestei perechi. Astfel, prezența centrelor ionizate în celula elementară pot duce la majorarea constantei forței (k) și, respectiv, la o variație spre energii mari a benzii de vibrație. Totodată, completarea vacanțelor cu atomi eterogeni cu masa mai mare decât a elementului chimic propriu duce la o deplasare a benzilor spre numere de undă mici.

În continuare vom analiza natura principalelor benzi de vibrație în ordinea creșterii numărului de undă (Figura 2.17 și Tabelul 2.12). După cum se vede din Tabelul 2.12, structura spectrului Raman depinde de regiunea analizată. În regiunea mijlocului monocristalului se evidențiază un număr mai mare de benzi de vibrație ale rețelei cristaline. Intensitatea mică a benzilor cu număr de undă mai mare de 250 cm^{-1} indică despre natura multifonică a acestora.

După cum se vede din Figura 2.17, banda centrată la numărul de undă $\sim 91 \text{ cm}^{-1}$, are intensitate comensurabilă cu intensitatea benzilor bifononice la numerele de undă mai mari de 250 cm^{-1} . În lucrarea [188] spectrul Raman al cristalului de *GaTe* a fost înregistrat în într-un interval larg al numerelor de undă. În regiunea numerelor de undă mai mici de 90 cm^{-1} sunt prezente cinci benzi, la numerele de undă 41 cm^{-1} , 52 cm^{-1} , 58 cm^{-1} , 67 cm^{-1} și 76 cm^{-1} . Luând în considerare aceste rezultate, putem admite că banda de la 91 cm^{-1} este suma fononilor cu energie mică 41 cm^{-1} și 52 cm^{-1} . Totodată, o bandă de vibrație cu numărul de undă $91,3 \text{ cm}^{-1}$ (spectrul Raman) [189] și 92 cm^{-1} (spectrul IR) [190] se atribuie simetriei E (transversale) în cristalele de *Te*.

Din spectre și din Tabelul 2.12 se vede că în regiunea centrală a lamei sunt prezente moduri de vibrație ale rețelei cristaline atât în polarizația $\vec{E} \parallel \vec{c}$, cât și $\vec{E} \perp \vec{c}$, fapt care indică despre prezența cristalitelor de *GaTe* crescute paralel și perpendicular la suprafața lamei. În această regiune probabil se formează dislocații cauzate de deformarea monocristalului în timpul procesului de răcire. De asemenea, variațiile numerelor de undă a benzii monofononice de la $\sim 126 \text{ cm}^{-1}$, la începutul monocristalului, până la $\sim 129 \text{ cm}^{-1}$ la mijlocul acestuia, pot fi cauzate de faptul că în procesul de creștere a cristalitelor cu axa cristalografică b , orientată aleatoriu față de

suprafața lamei, se formează defecte structurale ale rețelei (De ex: vacanțe, atomi interstițiali). Aceste defecte duc la schimbarea atât a constantei forței, cât și a masei reduse a perechilor *GaTe*, care vibrează sub acțiunea câmpului electric al undei electromagnetice. Cu prezența acestor tipuri de defecte este probabil legată și prezența modurilor de vibrație ale rețelei *GaTe* cu numerele de undă 121-123 cm^{-1} , din regiunea centrală a monocristalului.

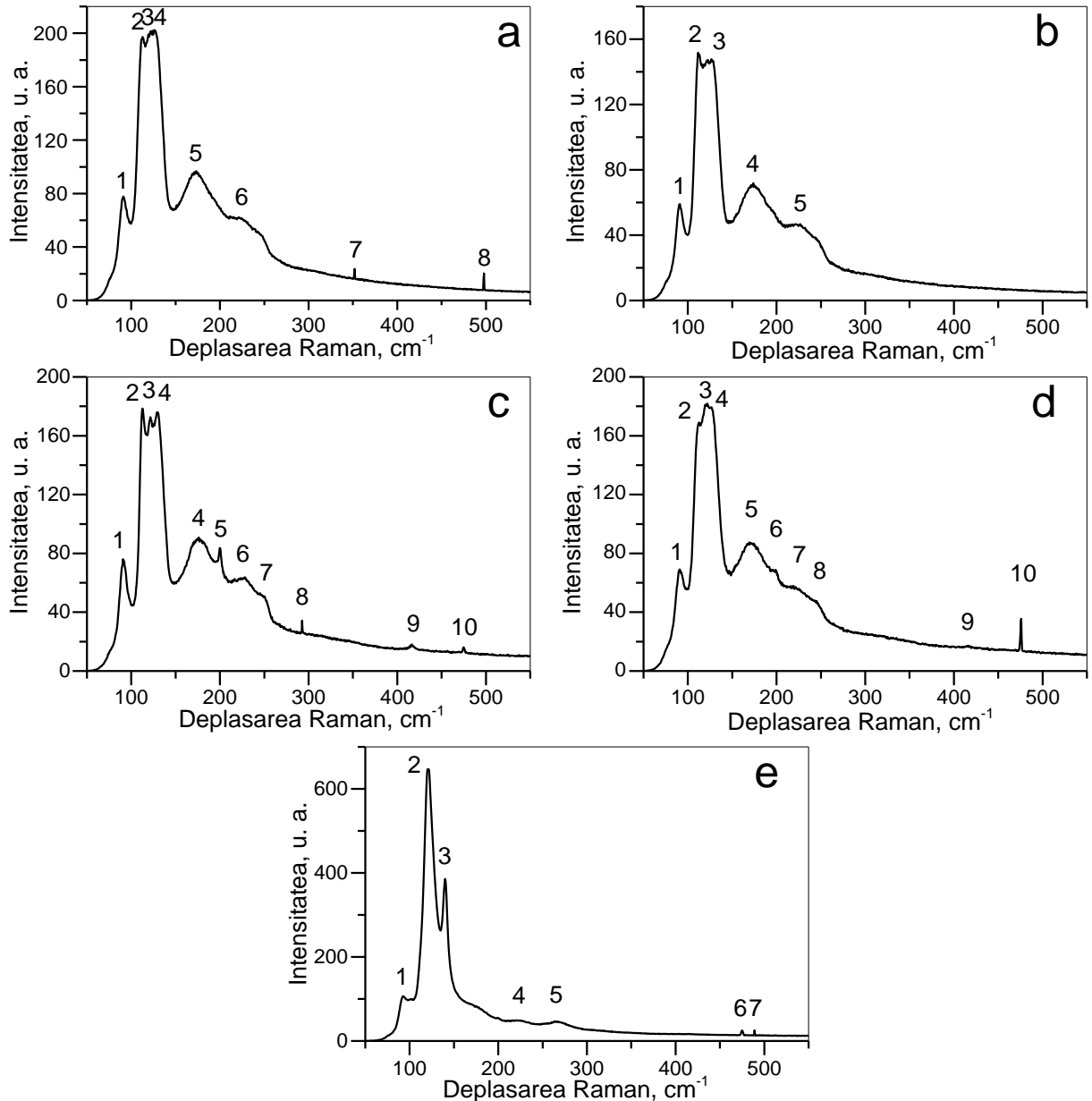


Fig.2.17. Spectrele Raman înregistrate în diferite puncte ale unei lame de *GaTe*. a) Regiunea 1, b) Regiunea 2, c) Regiunea 3, d) Regiunea 4, e) Regiunea 5.

În spectrul Raman înregistrat în punctul 5, localizat în apropierea sfârșitului monocristalului, predomină două maxime cu numerele de undă 121,1 cm^{-1} și 139,8 cm^{-1} și, totodată, sunt prezente suplimentar benzi de vibrație la numerele de undă 264,7 cm^{-1} și 489,1 cm^{-1} care nu se manifestă în celelalte regiuni. Modul de vibrație cu numărul de undă 139,8 cm^{-1} , de asemenea lipsește în

spectrele înregistrate în celelalte punctele ale cristalului și conform lucrării [189] poate fi interpretat ca vibrații TO în cristalele de *Te*. Totodată, în această lucrare este prezentat că vibrațiile LO în aceste cristale se manifestă $102,2 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelul 2.12. Identificarea benzilor observate în spectrele Raman ale lamei de *GaTe*

Regiunea										Interpretare	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Ref.	
1 (a)		2 (b)		3 (c)		4 (d)		5 (e)					
$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I, u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I, u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I, u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I, u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I, u. a.				
91,1	78	91,1	59	90,6	76	90,6	69	93,1	106	<i>GaTe</i>	$2A_g$	93	[188]
										<i>Te</i>		91,3	[189]
113,3	192	111,4	152	112,4	178	112,4	169			<i>GaTe</i>	A_g	111,3	[37]
121,7	202	122,6	145	121,6	173	122,1	182	121,1	647	<i>Te</i>	A_1	119,7	[189]
126,2	202	126,6	148	129,2	176	127,2	179			<i>GaTe</i>	A_g+B_g	125	[188]
								139,8	386	<i>Te</i>	E(TO)	139,5	[189]
173,2	97	173,8	72			171,3	87			<i>GaTe</i>	B_g	171,8	[37]
				175,9	91					<i>GaTe</i>	ω (TO) (E b)	176	[191]
				200,3	84	199,2	69			<i>GaTe</i>	ω (TO) (E⊥b)	196	[191]
221,2	62	226,6	47	228,2	64	219,0	58	221,1	49	<i>GaTe</i>	$2A_g$	222,6	[37]
						243,9	48			<i>Te</i>	$2A_1$		
				250,5	50								
								264,7	46				
				292,6	34								
351,8	24												
				416,4	18	417,0	17						
				474,9	16	475,9	35	474,9	25				
								489,1	26				
497,7	20												

După cum se vede din Tabelul 2.12 intensitatea liniilor este în descreștere odată cu majorarea numărului de undă, fapt care indică despre combinarea câtorva tipuri de vibrație. Astfel, banda $221,1 \text{ cm}^{-1}$ poate fi obținută fie în rezultatul combinării fononilor cu numărul de undă $121,1 \text{ cm}^{-1}$ și $102,2 \text{ cm}^{-1}$ caracteristici cristalelor de *Te*. Banda $264,7 \text{ cm}^{-1}$ poate fi identificată ca suma fononului transversal optic $139,8 \text{ cm}^{-1}$ și $121,1 \text{ cm}^{-1}$. Banda $489,1 \text{ cm}^{-1}$ poate fi interpretată ca suma a patru fononi, și anume $102,2 \text{ cm}^{-1}$, $2 \times 121,1 \text{ cm}^{-1}$ și $139,8 \text{ cm}^{-1}$. Așadar, putem considera că în regiunea sfârșitului monocristalului de *GaTe* se găsesc și microcristalite de *Te*. Prezența acestor cristalite este probabil cauzată de faptul că topitura de *GaTe* în această regiune este îmbogățită cu *Te* datorită presiunii înalte a vaporilor de *Te*.

Spectrele de difuziune Raman în diferite regiuni ale plăcii de *GaTe* supuse tratamentului termic în vapori de *Cd*, la temperatura 1020 K , timp de 24 ore, sunt prezentate în Figura 2.18.

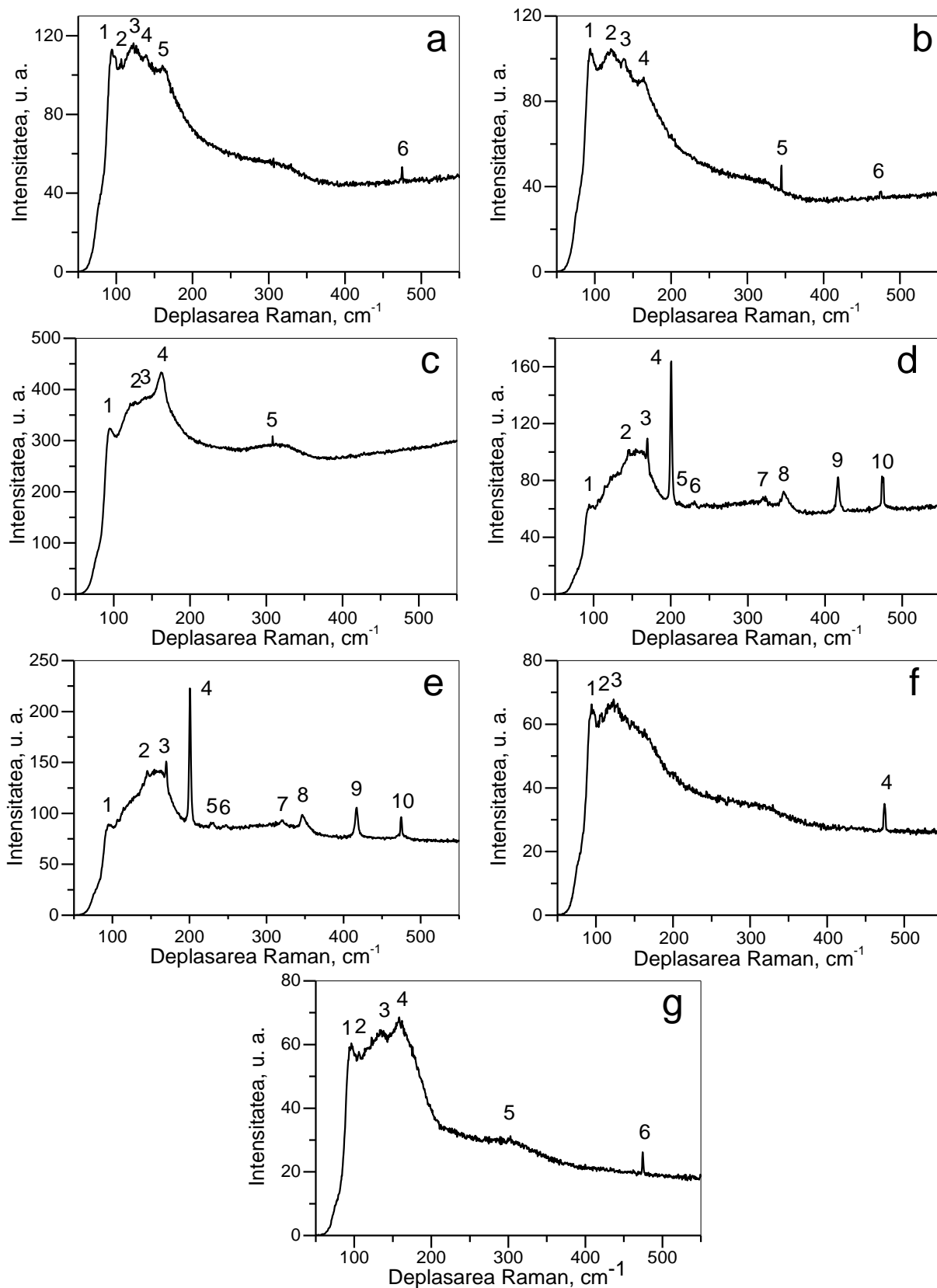


Fig.2.18. Spectrele Raman înregistrate în diferite puncte ale unei lame de *GaTe* tratate în vapori de *Cd*.

După cum se vede din această figură banda cu număr de undă din regiunea 94 cm⁻¹, poate fi considerată ca mod de vibrație bifononic în cristalitele de *GaTe* deformate în rezultatul formării

compozitului *GaTe-CdTe*. Putem admite că banda $\sim 106 \text{ cm}^{-1}$, prezentă în spectrele Raman înregistrate în patru puncte diferite de pe suprafața compozitului corespunde vibrațiilor LA în punctul *L* al primei zone Brillouin a monocristalelor de *CdTe* [192]. După cum se vede din Tabelul 2.13, banda $122,6 \text{ cm}^{-1}$ este prezentă în cinci puncte de pe suprafața compozitului *CdTe-GaTe*. Această bandă este prezentă și în spectrele Raman ale compusului *GaTe* (Tabelul 2.12).

Tabelul 2.13. Identificarea benzilor observate în spectrele Raman înregistrate de la suprafața lamei de *GaTe* tratate în vapori de *Cd*

Regiunea														Interpretare	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	Ref.	
1 (a)		2 (b)		3 (c)		4 (d)		5 (e)		6 (f)		7 (g)					
$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	<i>I</i> , u. a.				
94,2	113	94,2	105	94,7	324	94,2	63	95,0	89	94,0	66	96,0	60	<i>GaTe</i>	$2A_g$	93	[188]
106,3	108					106,3	67	106,4	94			105,9	57	<i>CdTe</i>	LA	108	[192]
122,6	116	121,1	105	121,6	372					122,7	68	122,2	62	<i>Te</i>	A_1	119,7	[189]
138,8	110	138,9	100	141,4	386	145,9	102	145,0	142	145,9	61	134,6	65	<i>CdTe</i>	TO	140	[193]
160,7	104	164,2	91	162,2	433					162,8	58	158,3	69	<i>GaTe</i>	B_g	163	[194]
						169,8	109	169,7	151					<i>CdTe</i>	LO	170	[195]
						200,8	164	200,4	223					<i>GaTe</i>	ω (TO)	196	[191]
						210,9	65							<i>GaTe</i> <i>CdTe</i>		208	[188] [196]
						230,7	66	230,6	91					<i>GaTe</i>	$2A_g$	230	[188]
				308,4	309							302,8	31	<i>GaTe</i>	$2A_g$	310	[188]
						322,6	69	319,6	93					<i>GaTe</i>	$2B_g$	326	[194]
		344,9	50			346,4	72	346,4	99					<i>CdTe</i>	2LO	340	[195] [188]
						417,0	82	417,1	106					<i>CdTe</i> <i>GaTe</i>	$2A_g$	416	[196] [188]
474,9	53	475,3	38			473,9	83	475,0	96	474,5	35	474,5	26	<i>GaTe</i>	$3A_g$	471	[188]

De asemenea, putem admite că benzile cu numerele de undă cuprinse în intervalul $138-146 \text{ cm}^{-1}$, corespund vibrațiilor optice transversale, în centrul primei zone Brillouin a cristalitelor de *CdTe* [193, 197]. Benzile cu maxime la numerele de undă din intervalul $161-164 \text{ cm}^{-1}$ corelează bine cu banda 163 cm^{-1} din spectrul Raman al cristalelor de *GaTe* [194]. Benzile de vibrație cu numere de undă $169,7-169,8 \text{ cm}^{-1}$ prezente în punctele 4 și 5 (centrul eșantionului) coincid cu vibrația monofonică LO în punctul Γ al zonei Brillouin a cristalitelor de *CdTe* [195]. Prezența benzilor de vibrație multifonice (230 cm^{-1} , $303-308 \text{ cm}^{-1}$, 346 cm^{-1} și 417 cm^{-1}) bine confirmate în lucrarea [188] indică asupra calității înalte a cristalitelor de *GaTe* din compozit. Variațiile de $2-3 \text{ cm}^{-1}$ la trecerea de la o regiune la alta atât pentru benzile de vibrație atribuite cristalelor de *GaTe*, cât și a celor atribuite cristalitelor de *CdTe*, indică despre prezența defectelor structurale, cum ar fi vacanțele în microcristalitele compozitului. După cum a fost menționat anterior, sursa de excitare a rețelei cristaline a probelor cercetate avea diametrul de $\sim 2 \mu\text{m}$, de

unde putem admite că atât cristalitele din compozit, cât și defectele puse în evidență au dimensiuni micrometrice.

Seleniura de indiu

Compozitele *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe* a fost obținut prin tratament termic al plăcilor de *InSe* în vapori de *Cd* și *Zn* la temperaturi din intervalul 670-870 K. După tratament suprafața exterioară a plăcilor de *InSe* capătă o culoare roșie-întunecată. Structura insulară a suprafeței clar se evidențiază în reflexie. Procesul de formare a compozitului *InSe-CdSe*, prin intercalare în spațiul van de Waals a atomilor de *Cd*, din vapori posibil are loc în câteva etape: 1) ruperea legăturilor *Se-In* cu formarea fazei intermediare *In₂Se*; 2) formarea moleculelor și a cristalitelor de *CdSe* și *In* în stare liberă; 3) tratamentul termic de lungă durată, de la 3 până la 24 ore, la temperaturi $T = 670$ K, contribuie la formarea cristalelor de *CdSe* și, totodată, are loc disocierea moleculelor *In₂Se* și îmbogățirea cu *In* a eutecticii, *In₂Se+In*. *Cd* având raza atomică (1,51 Å) mai mică decât a atomilor de indiu (1,67 Å) ușor îi înlocuiește pe aceștia în moleculele de *InSe*. Astfel, în rezultatul difuziunii atomilor de *Cd*, în spațiul van der Waals al cristalelor de *InSe*, în rețeaua cristalină a acestuia are loc o deformare de contractare, analogică cu formarea oxidul de indiu (*In₂O₃*). În consecință se generează defecte structurale, care servesc ca centre de germinare a cristalitelor de *CdSe*.

Structura cristalină a compozitelor obținute prin intercalarea plăcilor monocristaline de *InSe*, cu *Cd* și *Zn* din fază de vapori, a fost studiată prin difracția razelor X. Compoziția elementară și morfologia suprafeței exterioare a plăcilor, cât și a interfețelor dintre împachetări, a fost cercetată prin microscopie SEM și spectroscopie EDX. Diagrama XRD a materialului compozit obținut prin tratament termic la temperatura 750 K a plăcilor monocristaline de *InSe* în vapori de *Cd* conține atât linii de difracție de la planele atomare ale cristalitelor de *InSe*, cât și de la cele de *CdSe* (Figura 2.19). Identificarea cristalitelor din componența compozitului este prezentată în Tabelul 2.14.

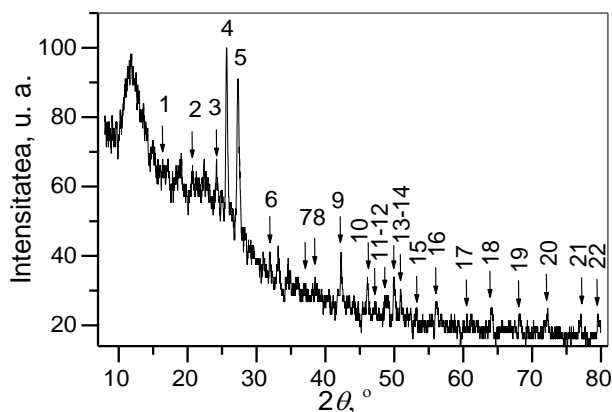


Fig.2.19. Diagrama XRD a compusului *InSe* intercalat cu *Cd* la temperatura 750 K.

Dimensiunile cristalitelor de *CdSe* și *InSe* din compozit au fost determinate folosind formula Debye-Scherrer (2.7), din analiza semilățimii liniilor de difracție de la $2\theta = 27,31^\circ$ de la planele cu indicii Miller (1 1 1) în *CdSe* (Figura 2.20, a) și $2\theta = 68,21^\circ$ de la planele cu indicii Miller (8 0 0) în *InSe* cu (Figura 2.20, b).

Tabelul 2.14. Identificarea compoziției materialului obținut prin tratament la temperatura 750 K a plăcilor de *InSe* în vapori de *Cd*

Nr.	Valori experimentale		Carduri ICDD–JCPDS				
	$2\theta, ^\circ$	<i>I</i> , u. a.	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	<i>I</i> , u. a.	<i>h k l</i>
1	16,37	67,9	<i>InSe</i>	44-1007	16,102	6	0 0 2
2	20,72	66,1	<i>InSe</i>	44-1007	20,523	6	0 1 1
3	24,19	67,9	<i>CdSe</i>	08-0459	23,901	100	1 0 0
4	25,69	100,0	<i>CdSe</i>	19-0191	25,375	100	1 1 1
5	27,31	91,1	<i>CdSe</i>	08-0459	27,080	75	1 1 1
6	31,88	41,1	<i>InSe</i>	80-2272	31,886	25	-4 0 1
7	36,88	32,1	<i>InSe</i>	75-1008	36,867	243	1 0 5
8	38,50	33,9	<i>InSe</i>	71-0354	38,496	621	0 1 8
9	42,26	41,1	<i>CdSe</i>	77-2307	41,999	712	1 1 0
10	46,10	33,9	<i>InSe</i>	34-1431	46,034	28	1 0 7
11	47,30	26,8	<i>InSe</i>	71-0354	47,379	211	0 1 11
12	48,61	28,6	<i>CdSe</i>	65-3415	48,767	111	2 0 0
13	49,92	33,9	<i>CdSe</i>	19-0191	49,740	25	3 1 1
14	50,88	30,4	<i>InSe</i>	80-2272	50,842	166	1 1 2
15	53,16	25,0	<i>InSe</i>	71-0447	53,292	78	2 0 2
16	56,08	26,8	<i>InSe</i>	71-0354	56,071	39	2 0 5
17	60,55	22,3	<i>InSe</i>	80-2272	60,441	14	-2 0 3
18	64,08	25,0	<i>InSe</i>	71-0354	64,101	47	1 1 12
19	68,21	23,2	<i>InSe</i>	80-2272	68,088	54	8 0 0
20	72,26	25,0	<i>CdSe</i>	08-0459	72,292	6	2 1 2
21	77,04	23,2	<i>CdSe</i>	65-2891	77,181	151	4 2 2
22	79,49	23,2	<i>CdSe</i>	08-0459	79,430	18	2 1 3

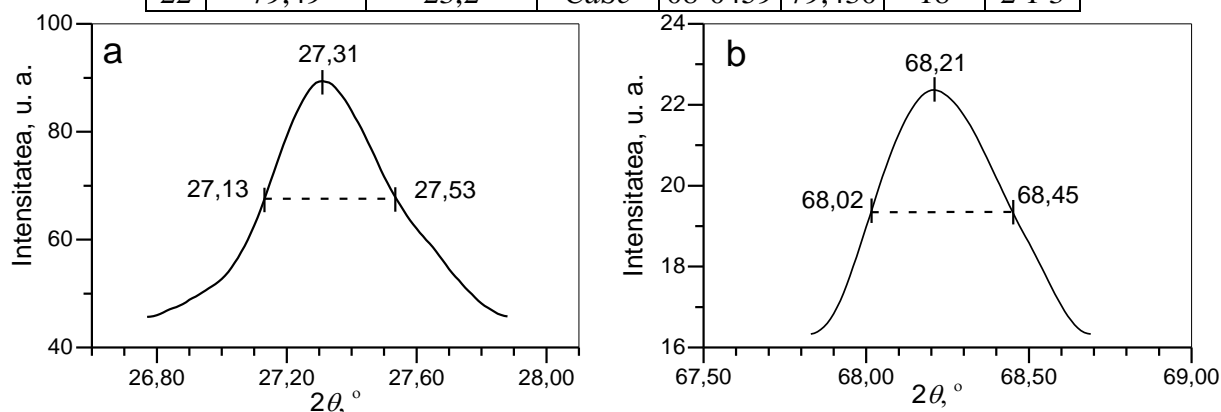


Fig.2.20. Conturul liniilor de difracție de la ansamblul de plane (1 1 1) al compusului *CdSe* (a) și de la ansamblul de plane (8 0 0) al compusului *InSe* (b).

Densitatea dislocațiilor (δ) definită ca numărul de linii de dislocații în unitate de volum a cristalului s-a calculat folosind formula [198] $\delta = \frac{1}{D^2}$. Dimensiunile cristalitelor și densitatea

dislocațiilor, calculate după parametrii liniilor XRD, pentru *InSe* sunt egale cu 22 nm și $3,7 \times 10^{14}$ lin/m², iar pentru *CdSe* cu 20 nm și, respectiv, $18,3 \times 10^{14}$ lin/m² [1].

În Figura 2.21 este prezentată imaginea AFM a unui fragment al suprafeței (0 0 0 1) a plăcilor de *InSe* păstrate timp de 60 zile în atmosfera normală. Dacă gradul de granulare a suprafeței proaspăt despicate (media aritmetică a neomogenităților) a fost de ~0,08 nm, atunci după 60 zile acest parametru a crescut mai mult de 100 ori (~14 nm). Ținând seama de gradul înalt de formare a nanoformațiunilor pe suprafață pentru intercalare s-au folosit lame de *InSe* proaspăt despicate.

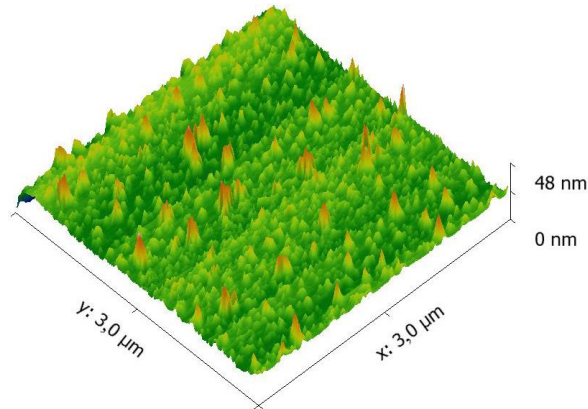


Fig.2.21. Imaginea AFM a suprafeței (0 0 0 1) a plăcilor de *InSe* păstrate în atmosferă normală timp de 60 zile.

În Figura 2.22 sunt prezentate imaginile AFM ale suprafeței (0 0 0 1) a lamelor de *InSe* supuse tratamentului în vapori de *Cd* (a, b) și *Zn* (c, d), timp de 3 ore, la temperatura 750 K.

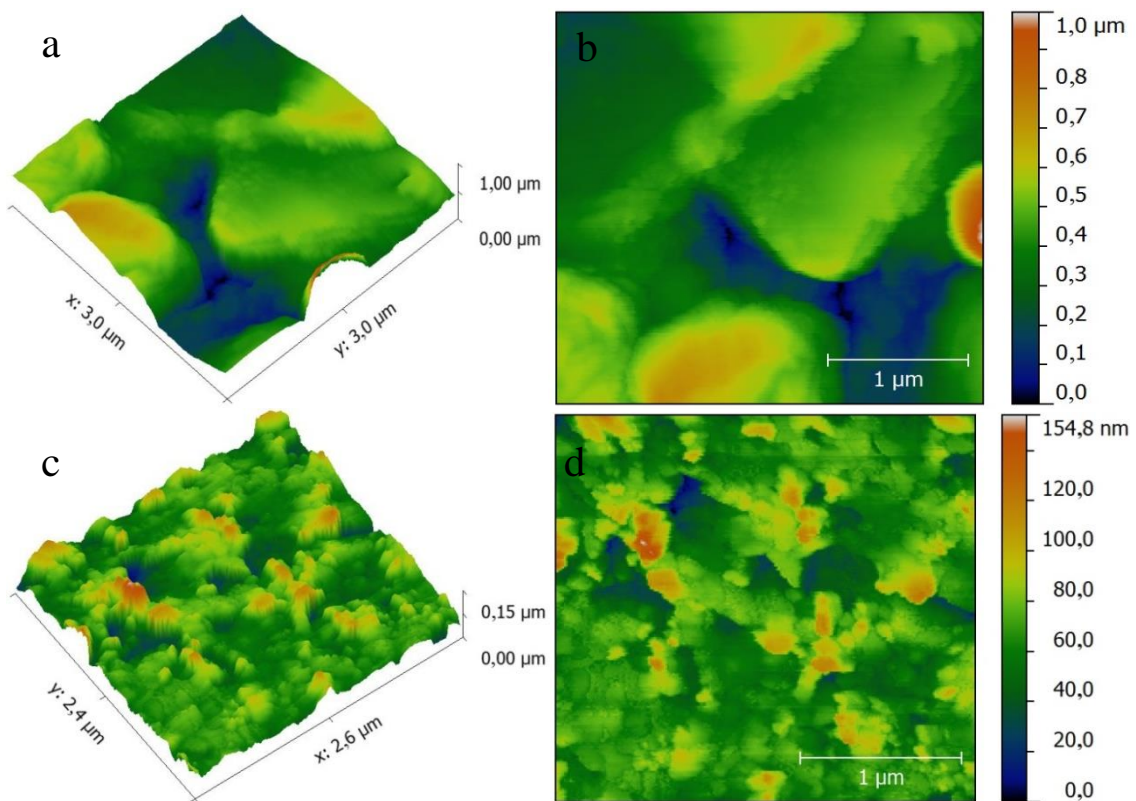


Fig.2.22. Imaginea AFM a suprafeței (0 0 0 1) a lamei de *InSe* supuse tratamentului în vapori de *Cd* (a, b) [1] și *Zn* (c, d), timp de 3 ore, la temperatura 750 K.

Ținând seama că în rezultatul formării cristalitelor de $CdSe$, de asemenea și de $ZnSe$ suprafața (0 0 0 1) a plăcilor de $InSe$ se contractează formând valori cu dimensiuni micrometrice. După cum se vede din Figura 2.22 microformațiunile formate pe suprafața plăcilor de $InSe$ tratate în vapori de Cd , și de Zn , se deosebesc după formă și dimensiuni. Dacă microformațiunile de $CdSe$ au dimensiuni pe suprafață de 1-2 μm^2 și înălțimi de $\sim 1,0 \mu m$, atunci formațiunile de $ZnSe$ sunt de arii submicrometrice și înălțimi de zecimi de micrometrice. O astfel de morfologie este caracteristică pentru suprafețele deformate ale cristalelor stratificate cu structura cristalină hexagonală. Formațiuni analogice se obțin după oxidarea plăcilor monocristaline de $GaSe$ [199] și $InSe$ [200], a cristalelor stratificate VSe_2 după depunere pe suprafața prin vaporizare termică a stratului din Cu [201], și a cristalelor de $GaSe$ tratate termic în vapori de sulf [202].

2.3. Măsurări optice

Coefficientul de absorbție

După cum s-a menționat mai sus, prin despicarea monocristalelor lamelare se obțin plăci plan paralele cu suprafețe perfecte. Indicii de refracție normali (n_0) în banda de transparență a cristalelor de GaS , $GaSe$, $GaTe$ și $InSe$ este cuprins în intervalul 2,6-3,3 [47, 203-205]. Aceste valori determină coeficienți de reflexie (r) a suprafeței de $\sim 0,2-0,3$. Straturile monocristaline din aceste materiale obținute prin despicare pe direcția suprafeței Van der Waals îndeplinesc funcția de interferometre Fabry-Perot în care raportul dintre intensitățile de maxim (I_{max}) și minim (I_{min}) ale benzilor de interferență se dă prin egalitatea [206]:

$$\gamma = \frac{I_{max}}{I_{min}} = \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2. \quad (2.10)$$

Așadar, din (2.10) obținem că γ se găsește în intervalul de valori 2,25-3,5, ceea ce indică despre faptul că la calculul coeficientului de absorbție trebuie să se țină cont de factorii interferențiali. În acest caz calculele sunt destul de complicate și, totodată, sunt mari erorile la determinarea coeficientului de absorbție. Această situație poate fi ocolită folosind pentru calculele coeficientului de absorbție formulele clasice fără termenii interferențiali. Reieșind din acest aspect, pentru măsurări trebuie utilizate plăci cu grosimi care satisfac condiția $\alpha d \geq 1$. De exemplu, pentru $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (mărime caracteristică materialelor cercetate) grosimea plăcilor va fi de $d \geq 10 \mu m$.

Coefficientul de absorbție a fost calculat din măsurări ale coeficientului de reflexie (R) de la suprafața plăcii și coeficientul de transmisie t a eșantionului folosind formula:

$$t = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (2.11)$$

La incidență normală din (2.11) obținem:

$$t = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2+R^2} + \frac{1}{R^2} \right]^{1/2} - \frac{(1-R)^2}{2+R^2} \right\}. \quad (2.12)$$

Spectrele de transmisie $t(\lambda)$ și de reflexie $R(\lambda)$ au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului Specord M-40, completat cu accesorii pentru măsurări și la temperaturi joase a transmisiei t și reflexiei R . În regiunea benzilor de absorbție a excitonilor spectrele de transmisie $t(\lambda)$ și de reflexie $R(\lambda)$ au fost înregistrate la o instalație cu monocromator de tipul MДP-2, care a permis efectuarea măsurărilor cu rezoluția de ~ 1 meV. Spectrele optice $t(h\nu)$, $R(h\nu)$ și $\alpha(h\nu)$ au fost cercetate la temperaturi din intervalul 78-300 K.

Indicele de refracție (n_0)

Una dintre cele mai simple metode experimentale de determinare a indicelui de refracție este din măsurări ale coeficientului de reflexie a suprafeței probei R_s , aplicând relația [207]:

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}, \quad (2.13)$$

unde χ este coeficientul de extincție și este legat cu α prin relația $\alpha = 2\omega\chi/c$; n este indicele real de refracție. În regiunea spectrală cu absorbție redusă ($h\nu < E_g$) $\chi \ll n$ și χ poate fi neglijat și atunci:

$$R_s = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (2.14)$$

Indicele de refracție (n) a eșantioanelor sub formă de straturi subțiri se determină din structura interferențială a transmitanței $t(\lambda)$ sau a coeficientului de reflexie $R(\lambda)$, din măsurări ale lungimilor de undă a două maxime (minime) consecutive λ_k și λ_{k+1} folosind relația [207]:

$$n = \frac{1}{2d} \frac{\lambda_k \lambda_{k+1}}{\lambda_{k+1} - \lambda_k}. \quad (2.15)$$

Din (2.15) se obține valoarea medie a indicelui de refracție în intervalul de lungimi de undă λ_k și λ_{k+1} . În regiunea marginii benzii de absorbție precizia determinării lungimilor de undă λ_k este mică, ceea ce implică erori majore în determinarea lui n . În acest interval spectral se determină mult mai exact transmitanța t_k și t_{k+1} , mărimi care permit determinarea lui n prin metoda elaborată de Swanepoel [208]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - 1}}, \quad (2.16)$$

unde

$$N = 2 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} \cdot T_{min}} + 1. \quad (2.17)$$

T_{max} și T_{min} sunt punctele de pe înfășurătoarea corespunzătoare maximelor și minimelor de interferență. Prin metoda (2.15) de asemenea se obțin valori medii ale lui n pe un interval de lungimi de undă dintre maximumul de ordinul k și minimumul de ordinul $k \pm 1/2$.

Valori ale indicelui de refracție la o lungime de undă arbitrară λ_a pot fi obținute din analiza tabloului de interferență în funcție de unghiul de incidență i . Ordinul k al extremității intensității luminii reflectate (max./min.) se dă prin relația [205]:

$$k^2 = \frac{4n^2d^2}{\lambda^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i_k}{n_{o,e}} \right), \quad (2.18)$$

unde i_k este unghiul de incidență pentru care se obține intensitatea $I_{max}(I_{min})$, d – grosimea plăcii, n – indicele de refracție la lungimea de undă λ , $n_{o,e}$ – indicele ordinar sau extraordinar pentru polarizare perpendiculară sau paralelă la planul de incidență.

Tabloul de interferență la incidență normală a fasciculului de lumină pe placa plan paralelă a fost înregistrat la o instalație pe baza monocromatorului МДР-2, completat cu rețele de difracție 1200 mm^{-1} , 600 mm^{-1} și 300 mm^{-1} . Unghiul de incidență s-a determinat cu precizia de 1", cu ajutorul goniometrului ГС-5. Radiația transmisă a fost înregistrată cu fotomultiplicatorul ФЭУ-51 și înregistrat cu ajutorul dispozitivului КСН-4.

În regiunea de transparență optică ($\lambda > \lambda_g$, λ_g – lungimea de undă la marginea absorbției fundamentale) dependența spectrală a indicelui de refracție normal ($n(\lambda)$ pentru compușii studiați poate fi prezentată sub forma unui polinom [205]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6}, \quad (2.19)$$

unde λ este lungimea de undă prezentată în μm , iar A, B, C, D – coeficienți obținuți prin fitarea dependenței experimentale $n(\lambda)$.

Fotoconductibilitatea

Dependența spectrală a fotocurentului a fost înregistrată în regim de curent alternativ. Fasciculul de radiație incidentă a fost modulată sub formă dreptunghiulară cu frecvența 22 Hz. În calitate de sursă de radiație cu spectru continuu în regiunea UV-NIR s-au folosit lămpile ДBC-25, ДКСIII 500 și lampa cu filament conic din wolfram, K-100. Fasciculul de lumină a fost dispersat în spectru cu ajutorul monocromatorului МДР-2 cu puterea de rezoluție $\sim 20 \text{ \AA/mm}$. Precizia determinărilor spectrale nu depășea 1 meV.

Pentru măsurarea fotoconductibilității (FC) în geometrie transversală (direcția curentului electric și direcția radiației incidente sunt reciproc perpendiculare) (Figura 2.23, a) din plăci de *GaTe* netratate termic și de compozit *GaTe-CdTe* au fost tăiate probe cu formă de paralelipiped cu dimensiunile suprafeței de $6 \times 4 \text{ mm}^2$ și grosimi de $\sim 30 \mu\text{m}$. În calitate de electrozi s-au folosit straturi subțiri de *In* depuse în vid la presiunea 6,7 mPa. Eșantioanele utilizate la măsurarea FC în geometrie longitudinală (direcția curentului electric este paralelă la direcția radiației incidente) au fost obținute prin despicarea plăcilor de compozit cu grosimea de ~ 500

μm , obținându-se paralelipipede cu aria de $6 \times 4 \text{ mm}^2$ și grosimea $200\text{-}300 \mu\text{m}$, pe care au fost depuși electrozi transparenți optic din oxid de indiu (Figura 2.23, b). După depunerea electrozilor probele au fost supuse tratamentului termic în vid la temperatura $420\text{-}450 \text{ K}$, timp de 1 oră.

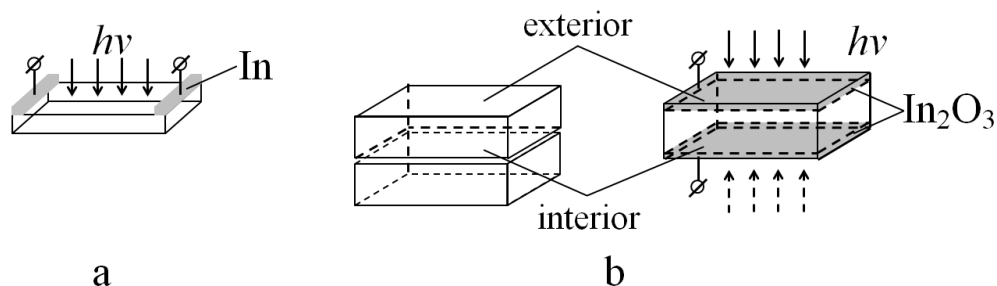


Fig.2.23. Geometria eșantioanelor pentru măsurarea FC: transversală (a) și longitudinală (b).

Fotocurentul a fost raportat la unitate de energie incidentă, fapt care a impus gradarea instalației după fluxul de fotoni incidenti pe probă. La lungimi de undă $\lambda > 600 \text{ nm}$ s-a gradat instalația cu ajutorul unui termoelement de tipul BTX-1, cu fereastră din cuarț cu sensibilitatea constantă în intervalul lungimilor de undă $600\text{-}3800 \text{ nm}$. La lungimi de undă din regiunea vizibilă și UV instalația a fost gradată indirect. S-a înregistrat intensitatea totală a fotoluminescenței Rodaminei 6G în funcție de lungimea de undă. Este cunoscut că randamentul cuantic al soluției Rodaminei 6G în alcool etilic (concentrația $0,5\text{-}1,0\%$ mol.) este constant (legea Vavilov) la lungimi de undă a fasciculului excitante al fotoluminescenței cu lungimea de undă $\lambda < 600 \text{ nm}$ [209].

Fotoluminescența

Fotoluminescența cristalelor de GaS , GaS:Eu și a compozitelor GaS-CdS , GaS-ZnS , a fost excitată cu radiația laserului N_2 , cu lungimea de undă $337,4 \text{ nm}$ ($\sim 3,7 \text{ eV}$), puterea medie 50 mW . Fotoluminescența compozitelor pe baza cristalelor GaSe , GaTe și GaSe:Eu a fost excitată cu radiația laserului $Nd:YAG$, cu $\lambda = 532 \text{ nm}$ și putere medie $\sim 500 \text{ mW}$. Eșantioanele sub formă de plăci plan paralele au fost plasate într-un criostat cu ferestre din sticlă $K-8$. Răcirea eșantionului s-a efectuat cu vapori de azot la temperatura de fierbere ($77,3 \text{ K}$). Temperatura eșantionului s-a măsurat cu termocuplu Cu-constantan . Temperatura minimă a eșantionului a fost de $78\text{-}80 \text{ K}$. Fasciculul FL a fost dispersat în spectru cu un monocromator cu rețea de difracție $MIP-2$, completat cu rețele de difracție 600 mm^{-1} și 1200 mm^{-1} . Fasciculul de radiație emis de eșantion și dispersat în spectru a fost înregistrat cu fotomultiplicatorul cu fotocatod multialcalin cu sensibilitate în intervalul lungimilor de undă $200\text{-}900 \text{ nm}$. Instalația pentru măsurări ale FL, ca și instalația pentru măsurarea distribuției spectrale a fotocurentului, a fost gradată după numărul de fotoni emiși.

Relaxarea FL a fost cercetată în intervalul de temperaturi de la 80 K până la 300 K. Intensitatea FL emise de eșantion după finalizarea excitării a fost înregistrată cu un FME cu constanta timpului $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ s și s-a înregistrat cu oscilograful cu memorie C8-2. Rezoluția temporală a instalației a fost de 8 ns. Benzile spectrale de FL au fost selectate din fasciculul total cu ajutorul unui set de sticle colorate.

Energiile de captură pentru electroni/goluri în cristalele *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* nedopate, și în cristalele de *GaS* și *GaSe* dopate cu *Eu*, și în compozitele obținute prin tratament termic al acestor monocristale în vapori de *Cd* și *Zn* au fost determinate din măsurări ale luminescenței stimulate termic (LST). Eșantioanele au fost plasate pe un suport din *Cu*, temperatura căruia putea fi variată cu viteză constantă în intervalul de la 80 K până la temperatura camerei. În calitate de sursă de căldură s-a folosit o lampă cu balon din cuarț și cu filament din *W*. Puterea maximală a sursei de căldură a fost de ~ 150 W. Dimensiunile suportului din *Cu* și tensiunea de alimentare a cuptorului au fost selectate astfel încât să se păstreze viteza constantă de încălzire a probei. FL eșantioanelor a fost excitată cu radiația selectată din spectrul de emisie a lămpii cu Xe (ДКСШ-1000) cu filtre optice. Eșantionul se excita odată cu răcirea de la temperatura camerei până la 80 K. După atingerea temperaturii minime excitarea a fost continuată pentru încă 5 min. După întreruperea excitării are loc relaxarea FL până se ajunge la nivelul fonului termic sau la nivelul de $\sim 2-5\%$ din intensitatea maximală. Intensitatea luminii emise de eșantion a fost înregistrată cu un FME cu fotocatod multialcalin și amplificată cu un amplificator de curent continuu de tipul B2-11, cu rezistența la intrare de $\sim 10^8 \Omega$. Înregistrarea semnalului în funcție de temperatură s-a efectuat cu ajutorul interfeței universale Pasco, 850 *Universal Interface* (UI-5000) și softului *Pasco Capstone Software*, precum și pe banda imprimantei *KCII-4*.

2.4. Concluzii la Capitolul 2

1. Compușii *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* nedopați, și *GaS* și *GaSe* dopați cu *Eu* în concentrații de 0,025-3% at, au fost sintetizați din componente elementare *Ga*, *In*, *S*, *Te*, *Se*, cu puritatea 5-6N, luate în cantități stoichiometrice. Monocristalele acestor compuși au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger verticală. Au fost obținute monocristale cu diametrul de 12-14 mm și masa de 15-20 g.

2. Plăcile monocristaline plan paralele de compuși *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, au fost obținute prin despicarea monocristalelor masive și supuse tratamentului termic în vapori de *Cd* (cu presiunea $20 \cdot 10^5$ Pa) și *Zn* ($1,6 \cdot 3 \cdot 10^4$ Pa), la temperaturi din intervalul 620-1070 K, cu durata de la 1 oră până la 60 ore.

3. Morfologia suprafeței cristalelor până la și după tratamentul termic în vapori de *Cd* și *Zn* a fost studiată prin microscopiile AFM și SEM. Impuritățile necontrolabile și dopanții după lichidarea V_{me} se localizează la interfața dintre împachetări și servesc ca centre de condensare a ionilor din mediul înconjurător și ca centre de formare a oxizilor proprii, iar prin intercalare - a noilor compuși chimici. Densitatea centrelor de formare a oxizilor proprii pe suprafața monocristalelor de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* folosite pentru cercetări este de ordinul 10^{10} cm^{-2} .
4. Studiile diagramelor XRD, a spectrelor Raman, analiza EDX au arătat că prin tratament termic al plăcilor monocristaline ale compușilor cercetați se obțin compozite ce conțin cristalite atât ale materialului de bază, cât și calcogenuri de *Cd* și *Zn* (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnS*, *ZnSe*, *ZnTe*). În funcție de durata și temperatura tratamentului, dimensiunile structurilor nanolamelate obținute variază de la zeci de nanometri până la micromeri.
5. Studiul prin metodele SEM și EDX a morfologiei și compoziției suprafeței/interfeței plăcilor monocristaline de *GaS* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 750 K, timp de 6 ore demonstrează că formațiunile sub formă de picături prezente la interfața împachetărilor elementare conțin atomi de *Cd* și *Ga*, și de asemenea o mică cantitate de atomi de *S*.
6. În diagramele XRD ale compozitului obținut prin tratament termic al plăcilor de *GaTe*, în vapori de *Zn*, la temperatura 830 K timp de 3 ore, odată cu reflexele de la planele rețelei cristaline a compușilor *GaTe* și *ZnTe* se evidențiază și reflexe de la planele rețelei cristaline a compușilor Ga_2Te_3 și Ga_7Te_{10} , ceea ce corelează cu rezultatul analizei elementare EDX, conform căreia inițial are loc ruperea legăturilor *Te-Ga*, cu formarea clusterelor dispersate pe suprafața exterioară și la interfața dintre împachetările elementare.
7. Conform studiului prin microscopie AFM a morfologiei suprafeței compozitelor obținute prin tratament termic al monocristalelor de *InSe* în vapori de *Cd* și *Zn* s-a determinat că 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.
8. Prin analiză spectrală a emisiei atomice s-a studiat distribuția dopantului (*Eu*) pe lungimea lingourilor de *GaS* și *GaSe*. Variația concentrației dopantului în diferite regiuni ale lingourilor (vârf, mijloc și sfârșit) nu depășește 3%. La concentrații mari ale *Eu* (0,5-3% at.) în eșantion se formează dislocații și centre de condensare a dopantului.
9. În cristalele de *GaSe:Eu* obținute prin metoda Bridgman din componente elementare atomii de *Eu* localizați între împachetările elementare formează cristalite de $EuGa_2Se_4$ puse în evidență prin difracție de raze X. Procesul de formare a acestor cristalite probabil se petrece în câteva etape. Inițial sub influența atomilor de *Eu* din spațiul van der Waals are loc formarea legăturilor

EuSe și, totodată, translarea împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* astfel încât se formează cristalite de Ga_2Se_3 . Cristalitele de Ga_2Se_3 se combină cu perechea *EuSe* formând compusul stabil $EuGa_2Se_4$. Totodată, prezența acestor cristalite deformează rețeaua cristalină hexagonală a compusului *GaSe*, fapt care se manifestă prin deplasarea și lărgirea benzilor monofonice de difuziune Raman. Aranjarea planelor atomare în cristalele $EuGa_2Se_4$ este în așa mod încât în spectrele Raman sunt active vibrațiile longitudinale optice ale subrețelei *EuSe*.

10. Sunt descrise instalațiile și procedeele de măsurare a absorbției luminii în regiunea marginii benzii fundamentale, a dispersiei indicelui de refracție în domeniul vizibil și IR apropiat, a spectrelor de fotoluminescență, a cineticii fotoluminescenței, a fotoconductibilității și a luminescenței stimulate termic.

3. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR A^{III}B^{VI} PRIMARE ȘI A STRUCTURILOR NANOLAMELATE OBȚINUTE PE BAZA LOR

Proprietățile fizice de bază ale semiconductorilor sunt determinate de structura extremităților benzilor electronice de valență și de conducție odată cu lățimea benzii interzise și de diagrama nivelelor energetice ale electronilor din banda interzisă. Structura benzilor electronice bine se evidențiază din analiza spectrelor de reflexie și absorbție. Cercetările anterioare ale spectrelor de absorbție ale monocristalelor de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, arată că posibilitatea analizei structurii benzilor electronice a acestor materiale depinde de calitatea materialelor studiate și de tehnologia de obținere a monocristalelor. În cele ce urmează va fi studiată structura benzilor electronice în monocristalele A^{III}B^{VI} și a micro- și nanocompozitelor acestor materiale cu compuşii A^{II}B^{VI} (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnS*, *ZnSe*, *ZnTe*) din analiza spectrelor de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale.

3.1. Absorbția radiației optice în semiconductorii stratificați *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe* și în structurile nanolamelate obținute pe baza lor

Sulfura de galiu

Structura benzilor electronice ale compusului *GaS* este calculată prin metoda standard semiempirică a electronilor strâns legați TB [52, 53]. Conform acestor calcule maximul benzii de valență se găsește în punctul Γ (centrul zonei Brillouin), iar minimul benzii de conducție în punctul M la marginea primei zone. Întrucât tranzițiile electronilor din banda de valență în banda de conducție se realizează prin absorbție/emisie a fononilor, coeficientul de absorbție în regiunea marginii benzii indirecte poate avea valori mici ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Deoarece ordinul de mărime a coeficientului de absorbție este dat de grosimea eșantionului (2.11), pentru a avea erori minime în determinarea acestuia sunt necesari măsurări ale transmitanței (t) a eșantioanelor cu grosimi diferite. Totodată, în spectrele de transmisie și de reflexie la grosimi dintr-un anumit interval de mărimi sunt prezente efecte interferențiale care se manifestă prin maxime și minime periodice de intensitate. Contrastul tabloului de interferență depinde de mărimea coeficientului de reflexie a suprafeței plăcii. În regiunea marginii benzii de absorbție a probei de *GaS* coeficientul de reflexie determinat din expresia (2.14) scade de la 0,22 pentru $\lambda = 490 \text{ nm}$ până la 0,14 la $\lambda = 800 \text{ nm}$. Întrucât plăcile de *GaS* sunt plan paralele eșantioanele pentru măsurări optice sunt niște interferometre Fabry-Perot pentru care conform [206] contrastul interferențial este dat de relația (2.10). Pentru $r = 0,2$, $\gamma \approx 2,25$, mărime care duce la o variație a coeficientului de absorbție mai

mare de 10% față de valoarea medie. Așadar, pentru a omite astfel de erori pentru măsurarea coeficientului de absorbție sunt necesare plăci monocristaline cu grosimi în care efectele interferențiale să poată fi neglijate. Acestea vor fi grosimi submicrometrice pentru măsurări în adâncul benzii fundamentale, și grosimi de câțiva milimetri pentru măsurări ale transmitanței în regiunea tranzițiilor electronice indirecte.

În Figura 3.1 sunt prezentate spectrele de absorbție a plăcilor monocristaline de *GaS* la temperatura 293 K (curba 1) și 80 K (curba 2).

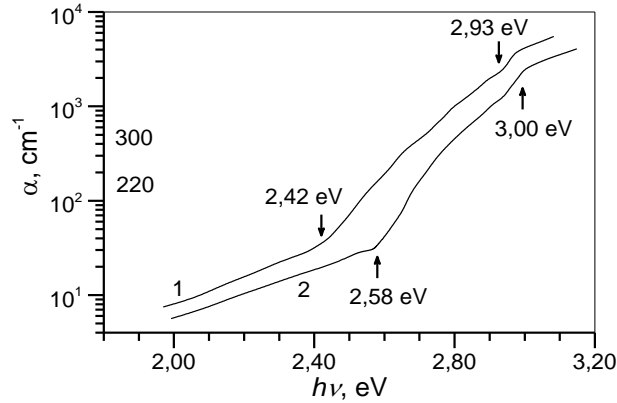


Fig.3.1. Spectrele de absorbție a plăcilor monocristaline de *GaS*, la temperatura 293 K (curba 1) și 80 K (curba 2).

Caracteristic pentru dependențele $\alpha(h\nu)$ ale acestor eșantioane la temperatura 293 K și 80 K este prezența pragului de absorbție corespunzător tranzițiilor indirecte ale electronilor din maximul benzii de valență (punctul *T*) și minimul absolut al benzii de conducție în punctul *M* al zonei Brillouin. În regiunea marginii benzii de absorbție a cristalelor de *GaS* nedopate la temperaturi joase ($T \leq 77$ K) se formează benzile de absorbție a excitonilor indirecti [210]. Energia de legătură a excitonilor la centre de impuritate este de $\sim 1,2$ meV, energia fononilor prin intermediul cărora se formează benzile de FL de margine la temperaturi joase, determinată în lucrarea [211] este egală cu 22 meV.

În cazul excitonilor indirecti permiși dependența spectrală a coeficientului de absorbție se descrie cu expresia [212]:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_{gi} \pm \hbar\omega_k + R)^{1/2}, \quad (3.1)$$

unde E_{gi} este lățimea benzii interzise indirecte, $\hbar\omega_k$ – energia fononului k , iar R – energia de legătură a perechilor electron-gol (Rydbergul excitonic). Dacă se neglijează efectele excitonice, această dependență are forma:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_{gi} \pm \hbar\omega_k)^2. \quad (3.2)$$

După cum se vede din (3.2) coeficientul de absorbție nu are particularități clare în regiunea marginii benzii de absorbție indirecte. Excitonii pot fi evidențiați în spectrele obținute prin derivarea relației (3.1) [213]. În regiunea absorbției excitonilor direcți particularitatea oscilatorie

bine conturată se obține în derivata $d\alpha(h\nu)/d\lambda$, iar după cum se vede din ecuația (3.1) excitonii indirecti se evidențiază clar în derivata de ordinul doi a coeficientului de absorbție după lungimea de undă [214]. Caracteristicile excitonilor indirecti permiși, energiile fononilor și lățimea benzii interzise indirecte la temperaturi mai mici de 10 K pentru cristalele de *GaS* și soluțiile solide *GaS_xSe_{1-x}* sunt analizate în lucrările [56, 215, 216]. După cum au arătat cercetările noastre [54], excitonii indirecti în cristalele de *GaS* la temperaturi mai mari de 80 K sunt ionizați, fapt care ne permite să analizăm spectrele de absorbție a cristalelor de *GaS* utilizând formula (3.2). Așadar, tranzițiile optice indirecte se realizează cu absorbția sau emisia fononilor cu anumită energie $\hbar\omega_f$.

În spectrele de absorbție a plăcilor monocristaline de *GaS* cu grosimi submicrometrice (Figura 3.1) se evidențiază al doilea prag de absorbție la energii 2,93 eV (293 K) și 3,00 eV (80 K). Această particularitate corespunde tranzițiilor optice directe între benzile de valență și conducție în punctul *M* al zonei Brillouin. Lățimea benzii interzise indirecte în *GaS* este egală cu 2,595 eV, la 77 K [217] și, așadar, pragul de absorbție cu marginea la 2,582 eV (80 K) poate fi considerat drept absorbție a fotonilor în rezultatul căreia se formează excitonii indirecti ($n = 1$) cu energia de legătură egală cu 13 meV.

Coeficientul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție indirecte este de $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ la temperatura camerei și se micșorează până la $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ la temperatura 80 K. În regiunea marginii benzii de absorbție directe coeficientul de absorbție este de $2000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$. Menționăm că coeficientul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție directe în centrul zonei Brillouin în cristalele de *GaSe* și *InSe* este de $1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$, iar la tranziții optice directe la marginea primei zone Brillouin, în punctul *M* coeficientul de absorbție este de $\sim (1\text{-}3) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. În Figura 3.2 sunt prezentate spectrele $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ în monocristalele de *GaS* la temperatura 80 K (curba 1) și 300 K (curba 2).

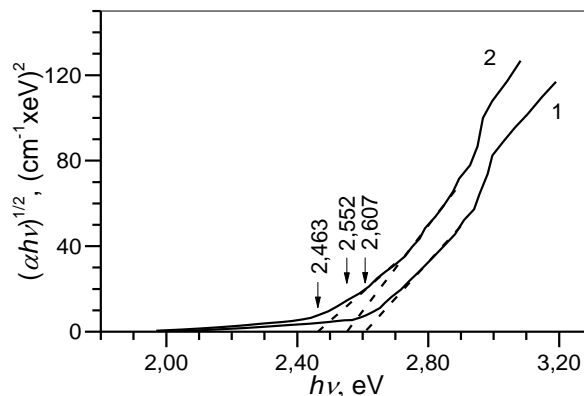


Fig.3.2. Dependența $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pentru monocristalele de *GaS*, la 80 K (curba 1) și 300 K (curba 2).

Prin extrapolarea segmentelor liniare ale dependenței $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ la $\alpha = 0$ s-a determinat energia medie a fononilor și lățimea benzii interzise indirecte egale cu 44,5 meV și, respectiv, 2,508 eV, la $T = 300$ K. La $T = 80$ K (curba 1) în regiunea tranzițiilor indirecte se obține un singur segment linear care corespunde procesului de absorbție cu emisia fononilor cu energia 44,5 meV. Menționăm că energia fononilor optici în cristalele de *GaS* determinată din măsurări ale spectrelor Raman este egală cu 36,6 meV pentru fononii optici transversali și 44,6 meV pentru fononii optici longitudinali [63].

După cum a fost prezentat mai sus, *GaS* este un semiconductor cu benzi electronice indirecte în care maximum benzii de valență se găsește în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), iar minimum benzii de conducție în punctul M . Marginea benzii de absorbție în semiconductorii indirecti, în particular *GaSe*, *GaS*, este formată de tranziții electronice cu emisia și absorbția fononilor. Interacțiunea cu trei particule, electron, foton și fonon se realizează cu probabilitate mică, fapt care determină valori relativ mici ale coeficientului de absorbție. În spectrele de absorbție ale cristalelor *GaS*, intervalul de energii în care au loc tranziții electronice cu participarea fononilor este destul de larg, și după cum se vede din Figura 3.3 acoperă intervalul de la 2,0 eV până la 2,4-2,5 eV. În acest interval de energii coeficientul de absorbție nu depășește 100 cm^{-1} la temperaturi din intervalul 80-300 K.

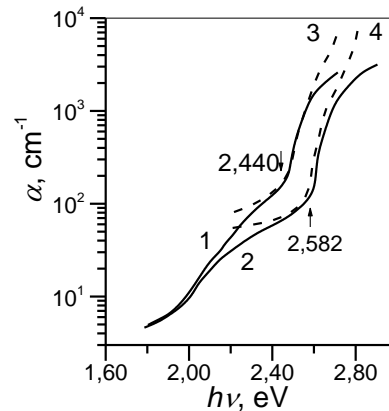


Fig.3.3. Spectrele de absorbție ale plăcilor de *GaS*, la 293 K (curba 1) și 80 K (curba 2), și ale plăcilor de *GaS* tratate în vapori de *Cd*, la 293 K (curba 3) și 80 K (curba 4).

După cum se poate observa din Figura 3.3, la energii mai mari de 2,55 eV la 293 K și 2,65 eV la 80 K, în cristalele de *GaS* tratate în vapori de *Cd* se observă o creștere mai abruptă a coeficientului de absorbție față de cristalele proaspăt despicate. O creștere abruptă a coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală este tipică pentru compușii $A^{II}B^{VI}$ și, în particular pentru cristalele de *CdS*. Putem admite că caracteristicile spectrale ale coeficientului de absorbție la energii mai mari de 2,5 eV (293 K) și 2,58 eV (80 K) sunt determinate de tranziții optice indirecte în cristalele de *GaS* și tranziții optice directe în cristalele de *CdS* din compozit. Valorile relativ înalte ale coeficientului de absorbție ($\sim 70-90$

cm^{-1}) pentru $h\nu < 2,40$ eV (293 K) și $h\nu < 2,50$ eV (80 K) pot fi datorate diferenței dintre constantele rețelei compușilor *CdS* și *GaS* precum și prezenței incluziunilor metalice din probă [180].

Studiile absorbției radiației în plăcile de *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* sunt prezentate în Anexa 2.

Seleniura de galiu

Impuritățile de *Zn* în *GaSe* măresc concentrația purtătorilor de sarcină majoritari (golurilor) cu mai mult de două ordine de mărime și, totodată formează nivele acceptoare la 0,12 eV, 0,34 eV și 0,59 eV de la banda de valență [218, 219]. Nivelele acceptoare determină structura spectrului optic și în particular spectrele de FL. După cum s-a demonstrat în Capitolul 2, prin tratament termic de lungă durată (24 ore) a plăcilor monocristaline de *GaSe*, la temperatura 830 K în vapori de *Zn* se obține un material compus din cristalite de *ZnSe* și *GaSe* (compozit *GaSe-ZnSe*). În calitate de centre de inițiere a cristalitelor de *ZnSe* servesc defectele atât de pe suprafața plăcii de *GaSe*, cât și de la interfața dintre împachetările elementare. Densitatea acestor defecte este de ordinul 10^{10} cm^{-2} . Întrucât indicii de refracție ai cristalelor de *GaSe* și de *ZnSe* în regiunea vizibilă a spectrului, se deosebesc cu $\sim 0,2-0,3$, lumina se reflectă intens de la frontiera de separare a cristalitelor din compozit. Astfel, microcristalele de pe suprafața exterioară a compozitului *ZnSe-GaSe* servesc ca centre de difuziune a luminii, fapt care nu permite efectuarea măsurărilor directe ale reflexiei liniare și a transmitanței optice a plăcilor de compozit. Dependența spectrală a absorbției plăcilor de compozit *ZnSe-GaSe* a fost stabilită din măsurări ale reflexiei difuze utilizând funcția Kubelka –Munk $F(R_\infty)$ [220]:

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (3.3)$$

unde α este coeficientul de absorbție, S – factorul de difuziune a luminii, R_∞ - coeficientul de reflexie difuză. Tipul tranzițiilor optice, cât și lățimea benzii interzise a semiconductorului pot fi determinate din analiza funcției:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu) = B(h\nu - E_g)^n. \quad (3.4)$$

unde B este o constantă care nu depinde de energie, E_g este lățimea benzii interzise, n factorul care determină tipul tranzițiilor optice ($n = 2$ pentru tranziții optice indirecte și $n = 1/2$ pentru tranziții optice directe permise).

În Figura 3.4 este prezentată dependența $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$ de energia $h\nu$ pentru compozitul obținut prin tratament la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*. În această prezentare clar se evidențiază două segmente de dreaptă, unul în regiunea 1,9-2,2 eV și altul în regiunea 2,5-3,0 eV. Extrapolarea acestor segmente de dreaptă până la $(F(R_\infty) \cdot h\nu) = 0$ ne permite să determinăm lățimea benzii interzise egală cu 1,99 eV, care corespunde energiei lățimii

benzii interzise a cristalelor de *GaSe*, și 2,56 eV mărime care bine corelează cu lățimea benzii interzise a compusului *ZnSe* [220].

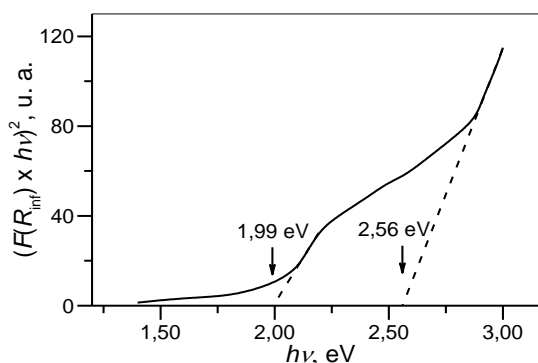


Fig.3.4. Dependenta $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$ de energia fotonilor pentru compozitul obținut prin tratament la temperatura 830 K, timp de 24 ore, a plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*.

Marginea benzii de absorbție a cristalelor *GaSe* este formată de excitonii direcți în starea $n = 1$. Energia de legătură a perechii electron-gol este de 20 meV [221], mărime comensurabilă cu energia termică la temperatura camerei. Acest fapt asigură prezența benzii excitonice nu numai la temperaturi joase, dar și la temperatura camerei. Panta benzii de absorbție excitonică este formată de interacțiunea excitonilor cu fononii și cu defectele rețelei cristaline generate de impurități.

Studiile absorbției radiației în plăcile de *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* sunt prezentate în Anexa 2.

Telurura de galiu

Doparea compușilor $A^{III}B^{VI}$ cu elemente din grupa II, duce la formarea nivelelor acceptoare care determină proprietățile electrice și fotoluminescente ale acestor materiale. Defectele proprii în *GaTe* (V_{Ga}) formează un nivel acceptor cu energia 130 meV de la banda de valență [14]. Doparea acestui compus cu atomi de *Cu* duce la creșterea concentrației golurilor care este determinată de nivelul acceptor cu energia 63 meV [87].

După cum se vede din Figura 3.5 monocristalele de *GaTe* folosite pentru obținerea compozitului monocristalin sunt transparente optic, la lungimi de undă mai mari decât cea a pragului optic [222]. *GaTe* este un semiconductor cu indice de refracție înalt, fapt care determină valori mari ale coeficientului de reflexie *R* în regiunea IR apropiat.

În regiunea spectrală 800-1000 nm indicele de refracție variază de la 3,35 până la 3,22 mărime care corespund coeficientului de reflexie total de la 0,45 până la 0,43. Astfel, coeficientul de transmisie nu poate depăși în acest interval spectral valorile de 0,55 și 0,58. Diferența dintre rezultatele experimentale (Figura 3.5) și cele calculate este determinată de probabilitatea exfolierii împachetărilor elementare cu apariția reflexiei multiple, cât și de absorbția luminii la purtătorii de sarcină liberi. După tratamentul termic al plăcilor de *GaTe* în vapori de *Zn*, acestea

sunt netransparente optic la lungimi de undă din regiunea vizibilă și IR apropiat, totodată lumina incidentă este puternic împrăștiată.

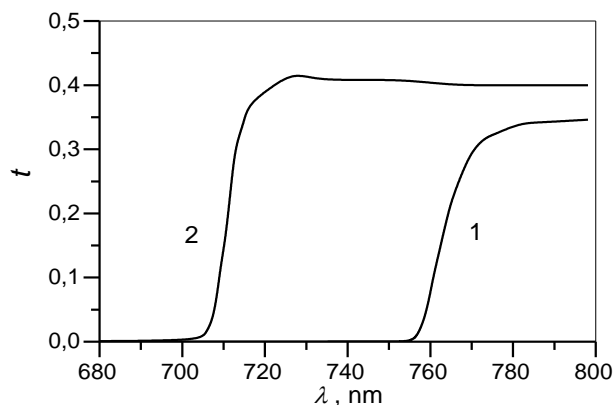


Fig.3.5. Spectrul de transmisie a plăcilor de $GaTe$, la $T = 293$ K (1) și 80 K (2).

Pentru cristalele din clasa semiconductorilor lamelari $A^{III}B^{VI}$, și pentru monocristalele de $GaTe$ în particular, este specifică prezența legăturilor de valență închise la suprafața împachetărilor elementare ceea ce determină o densitate mică de stări de suprafață, sensibilitate înaltă și stabilitate a caracteristicilor receptorilor de radiații energetice [40, 41].

Pentru determinarea coeficientului de absorbție s-au folosit lame plan-paralele cu grosimea 5,2 μm , 28 μm , 136 μm și 210 μm . În Figura 3.6 sunt prezentate spectrele de absorbție la temperatura 293 K (curba 1) și 80 K (curba 2) la incidență normală a luminii pe suprafața plăcilor.

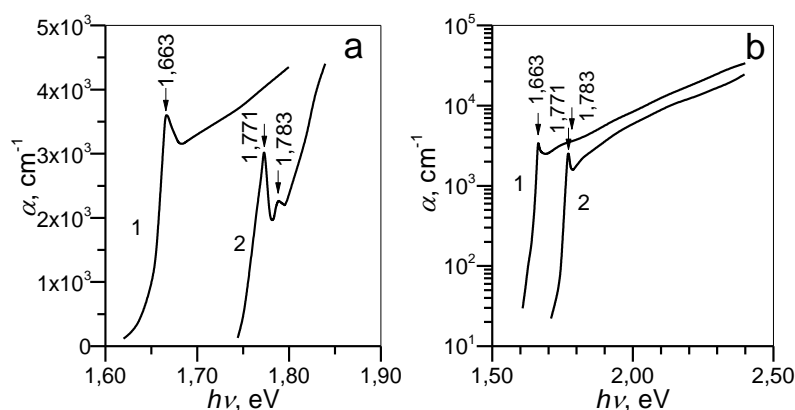


Fig.3.6. Spectrele de absorbție ale straturilor monocristaline de $GaTe$, în regiunea marginii (a) și în adâncul benzii de absorbție fundamentală (b), la $T = 293$ K (curba 1) și $T = 80$ K (curba 2).

Într-un interval îngust de energii ($\sim 0,05$ eV) coeficientul de absorbție crește cu mai mult de două ordine de mărime, proprietate caracteristică semiconductorilor cu tranziții optice directe. În adâncul benzii de absorbție intrinseci coeficientul de absorbție atât la temperatura 80 K, cât și la 293 K, este în creștere odată cu energia fotonilor, și atingând mărimea de $\sim 3 \cdot 10^4$ cm^{-1} , la energia 2,4 eV. La temperatura 293 K marginea benzii de absorbție este formată de benzile excitonilor liberi cu maxim la energia de 1,663 eV. La temperatura 80 K, maximum benzii excitonilor direcți

În stare $n = 1$ se găsește la energia 1,771 eV, iar la energia 1,783 eV este localizat maximum benzii de absorbție a excitonilor în starea $n = 2$. Energia de legătură a perechii electron-gol, calculată pe baza modelului excitonilor cu rază mare (excitonii Vanier-Mott), este de ~ 12 meV. Astfel, intervalul energetic dintre maximum benzii de valență și minimum benzii de conducție în centrul zonei Brillouin a semiconductorului *GaTe* este egală cu 1,783 eV la 80 K. Dacă admitem că energia de legătură a excitonului (Rydberg excitonic) nu se schimbă în intervalul de temperaturi 80-300 K, lățimea benzii interzise directe, la temperatura 293 K, va fi egală cu 1,675 eV.

În regiunea de transparență optică a compusului *GaTe* la energii mai mici de 1,62 eV, în spectrele de absorbție a eșantioanelor obținute prin tratament termic în vapori de *Cd*, a acestui material, se formează o bandă de absorbție evidențiată la 1,50 eV (Figura 3.7, curbele 2 și 3).

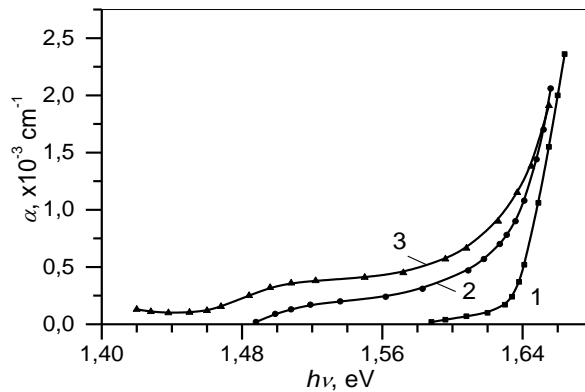


Fig.3.7. Spectrele de absorbție a monocristalelor *GaTe* (curba 1), *GaTe* tratat în vapori de *Cd* la temperatura 620 K (curba 2) și 650 K (curba 3), timp de 60 ore.

Este cunoscut că marginea benzii de absorbție a straturilor subțiri de *CdTe* în stare policristalină se găsește în regiunea 1,50-1,54 eV [223, 224]. Prezența pragului de absorbție din regiunea 1,5 eV servește drept criteriu pentru admiterea faptului că în rezultatul tratamentului cristalelor *GaTe* în vapori de *Cd* la temperatura 650 K, atomii de *Te* din planele de la suprafața împachetărilor stratificate *Te-Ga-Ga-Te*, combină cu *Cd*, formând compozitul *CdTe-GaTe* și *Ga* liber. Din Figura 3.7, se vede că majorarea temperaturii tratamentului de la 620 K până la 650 K, conduce la creșterea coeficientului de absorbție în intervalul de energii $1,46 \text{ eV} \leq hv < 1,52 \text{ eV}$ (Figura 3.7, curbele 2 și 3), fapt care indică obținerea straturilor similare de *CdTe* și la interfața împachetărilor stratificate *Te-Ga-Ga-Te*.

Marginea benzii de absorbție a probelor obținute prin tratament la temperatura 720 K timp de 12 ore a fost analizată cu ajutorul funcției Kubelka-Munk (3.3). Tipul tranzițiilor optice și lățimea benzii interzise a compozitului obținut pe suprafața exterioară a plăcii de *GaTe* s-a determinat folosind relația (3.4).

În Figura 3.8 este prezentată dependența funcției $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2$ de energie hv în regiunea pragului de absorbție la $\sim 1,5$ eV (Figura 3.7, curba 3). După cum se vede din figură, la energii mai mari de $\sim 1,58$ eV, se obține o dependență liniară a acetei funcții. Prin extrapolarea segmentului liniar al funcției $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^2 = f(hv)$ la zero s-a determinat lățimea benzii interzise directe a compozitului *GaTe-CdTe*, care este egală cu 1,546 eV.

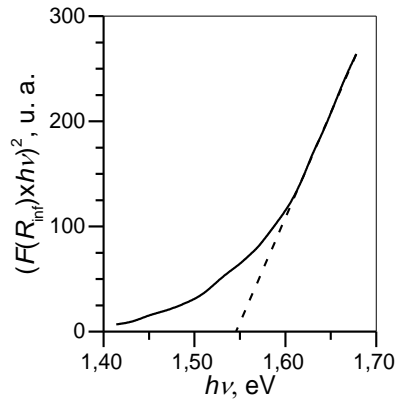


Fig.3.8. Determinarea energiei benzii interzise a compozitului obținut prin tratament la temperatura 650 K, timp de 24 ore a plăcilor *GaTe* în vapori de *Cd*.

Așadar, putem conclud că prin tratament al plăcilor de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperatura 650 K timp de 24 ore suprafața exterioară a plăcilor de *GaTe* se acoperă cu un strat policristalin de *CdTe* în care marginea benzii de absorbție este determinată de tranziții optice directe, lățimea benzii interzise fiind 1,546 eV la $T = 300$ K. Această valoare a lățimii benzii interzise bine corelează cu lățimea benzii interzise în straturi subțiri de *CdTe* obținute prin pulverizare cu piroliză pe substrat din sticlă [225].

Seleniura de indiu

InSe este un semiconductor de tip *n*. Elementele chimice din grupele I și III, fiind introduse în cantități mici formează nivele acceptoare adânci. Aceste nivele pot îndeplini funcția de nivele de recombinare luminescentă, totodată se formează și nivele de captură pentru electroni. Astfel, *Zn* formează în banda interzisă a compusului *InSe* nivele acceptoare cu energia 0,16 eV, determinate din spectrele de FL [226], 0,28 eV determinate din măsurări ale efectului Hall [227] și un nivel de captură adânc cu energia 0,6 eV de la banda de valență [226]. Nivelul de captură este format de *Zn* localizat între împachetările stratificate *Se-In-In-Se*. *Cd* de asemenea formează în banda interzisă a compusului *InSe* un nivel acceptor la 0,17 eV de la banda de valență [228]. Atomii intercalați formează legături cu *Se* din planele atomare ale împachetărilor vecine, care servesc ca centre de cristalizare ale compușilor *ZnSe* și *CdSe*.

Legăturile slabe dintre împachetările atomare *Se-In-In-Se* permit obținerea prin despicare a lamelor monocristaline de *InSe* cu grosimi necesare pentru măsurări ale coeficienților de

absorbție de ordinul 10^5 cm^{-1} . Legăturile de valență, închise la suprafața straturilor, determină densități mici ale stărilor de suprafață care nu influențează asupra mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Spectrul de transmisie în regiunea marginii benzii fundamentale a unei lame de *InSe* cu grosimea $11,2 \mu\text{m}$, la $T = 80 \text{ K}$, este prezentat în Figura 3.9. Odată cu structura de benzi interferențiale este prezentă banda de absorbție a excitonilor direcți cu minim de transmisie la energia $1,328 \text{ eV}$.

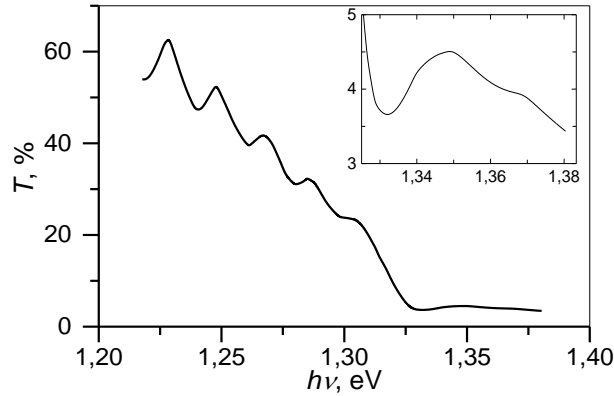


Fig.3.9. Spectrul de transmisie în regiunea marginii benzii fundamentale a unei lame de *InSe* cu grosimea $11,2 \mu\text{m}$, la $T = 80 \text{ K}$.

În Figura 3.10 este prezentat spectrul de absorbție a cristalelelor de *InSe* la temperatura 80 K și 293 K .

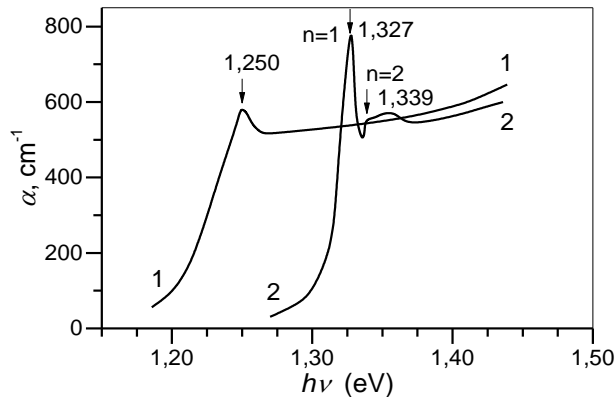


Fig.3.10. Spectrele de absorbție a plăcilor monocristaline de *InSe* în regiunea marginii benzii fundamentale, la $T = 293 \text{ K}$ (curba 1) și 80 K (curba 2).

După cum se vede din această prezentare marginea benzii spectrului de absorbție este determinat de tranziții electronice cu formarea excitonilor. Energia de legătură a perechii electron-gol (Rydberg excitonic) poate fi determinată din formula [229]:

$$E_n = E_{go} - \frac{R_{ex}}{n^2} = E_{go} - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2 \varepsilon^2}, n = 1, 2, 3 \quad (3.5)$$

unde E_n este energia excitonilor în starea $n = 1, 2, 3$, μ este masa efectivă redusă a perechii electron-gol; ε_0 este constanta dielectrică statică, E_{go} – lățimea benzii interzise la temperatura dată; R_{ex} – energia de legătură a perechii electron-gol. Astfel, Rydbergul excitonic determinat

după energiile maximelor benzilor $n = 1$ și $n = 2$ este egal cu 16 meV, respectiv lățimea benzii interzise a plăcilor de *InSe* la $T = 80$ K este de 1,343 eV.

La temperatura 293 K banda de absorbție de margine localizată la 1,250 eV are un contur larg și intensitatea relativ mică, fapt care arată că energia de legătură a perechii electron-gol (exciton) este mai mică decât energia termică la $T = 293$ K. La temperatura 80 K marginea benzii de absorbție se deplasează spre energii mari. Lățimea benzii interzise, determinate după deplasarea marginii spectrelor de absorbție bine se descrie cu egalitatea [98]:

$$E_g = 1352,5 - \frac{65}{e^{162/T} - 1}. \quad (3.6)$$

Coeficientul de absorbție în banda de absorbție fundamentală la $T = 80$ K este în creștere de la $8 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$, în apropierea nemijlocită a liniei excitonilor $n = 1$ (Figura 3.10), până la $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, la energia fotonilor de 2,25 eV (Figura 3.11).

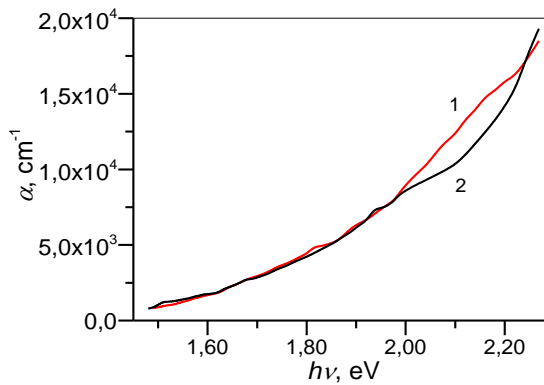


Fig.3.11. Spectrele de absorbție a plăcilor monocristaline de *InSe* în adâncul benzii fundamentale, la $T = 293$ K (curba 1) și 80 K (curba 2).

Creșterea bruscă a coeficientului de absorbție la energia fotonilor $\gtrsim 2,2$ eV este determinată de tranzițiile optice ale electronilor din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) în punctul M al zonei Brillouin [53].

În Figura 3.12 sunt prezentate dependențele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru lamele monocristaline de *InSe* la $T = 300$ K (curba 1) și 80 K (curba 2).

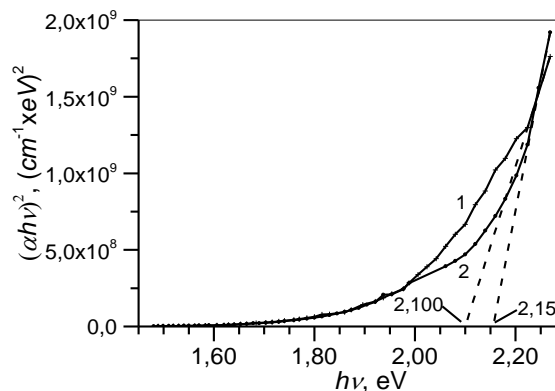


Fig.3.12. Dependențele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru lamele monocristaline de *InSe* la $T = 300$ K (curba 1) și 80 K (curba 2).

După cum se vede din acestea, la energii mai mari de 2,0 eV punctele experimentale ale funcției $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ se aranjează pe linie extrapolarea căreia către $\alpha = 0$ ne indică intervalul energetic dintre extremitățile benzii de valență și a benzii de conducție în punctul M al zonei Brillouin egal cu 2,100 eV la $T = 300$ K și 2,155 eV la 80 K. Coeficientul deplasării termice a benzii interzise în punctul M este egal cu $2,6 \cdot 10^{-4}$ eV. Deplasarea termică a liniei de absorbție a excitonilor direcți în intervalul de temperaturi 100-300 K este egal cu $3,6 \cdot 10^{-4}$ eV/K [98]. Menționăm că în această regiune spectrală se observă o creștere pronunțată, nu numai a coeficientului de absorbție, dar și a coeficientului de reflexie [230].

3.2. Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală a structurilor compozite obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaTe* și *InSe* în vapori de *Cd* și *Zn* la temperaturi înalte

După cum a fost demonstrat mai sus, în rezultatul tratamentului termic de lungă durată (24 ore și mai mult) la temperaturi apropiate de temperatura de topire a monocristalelor $A^{III}B^{VI}$, suprafața eșantioanelor se acoperă cu cristalite cu dimensiuni micrometrice care difuzează efectiv radiația incidentă. Absorbanța acestor materiale poate fi determinată din măsurări ale coeficientului de reflexie difuză R_∞ utilizând formula Kubelka-Munk (3.3). Calculele absorbției utilizând această formulă, necesită selectarea factorului S pentru micșorarea absorbției de fond. Valori ale α care satisfac marginea benzii fundamentale compușii ternari ai sulfului, precum și pentru semiconductorii $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, se obțin din raportul [220]:

$$\alpha(u. a.) = \log \left(\frac{I_{rd}(BaSO_4)}{I_{rd}(eșantion)} \right). \quad (3.7)$$

Deosebirea dintre spectrele absorbției calculate din formulele (3.3) și (3.7) se vede în Figura 3.13, a. În Figurile 3.13-3.16 sunt prezentate dependențele spectrale ale absorbției compușilor obținuți prin tratament termic al cristalelor de *GaTe* și *InSe*, în vapori de *Cd* și *Zn*, la temperaturile 1070 K (*GaTe*) și 870 K (*InSe*), cu durata de 1 oră și 6 ore. Prin extrapolarea segmentelor de dreaptă spre $F(R_\infty) = 0$ s-au determinat energiile corespunzătoare lățimii benzii interzise a compozitelor *GaTe-CdTe*, *GaTe-ZnTe*, *InSe-CdSe* și *InSe-ZnSe*.

În Figura 3.13, sunt prezentate dependențele funcției Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ de energie, pentru compozitul obținut prin tratament termic al cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd*, la temperatura 1070 K, timp de 1 oră (a) și 6 ore (b). Micșorarea valorilor numerice ale funcției $F(R_\infty)$ reprezintă după cum rezultă din formulele (3.3) și (3.7), dependența spectrală a absorbției în regiunea marginii benzilor de absorbție a compușilor din componența materialului.

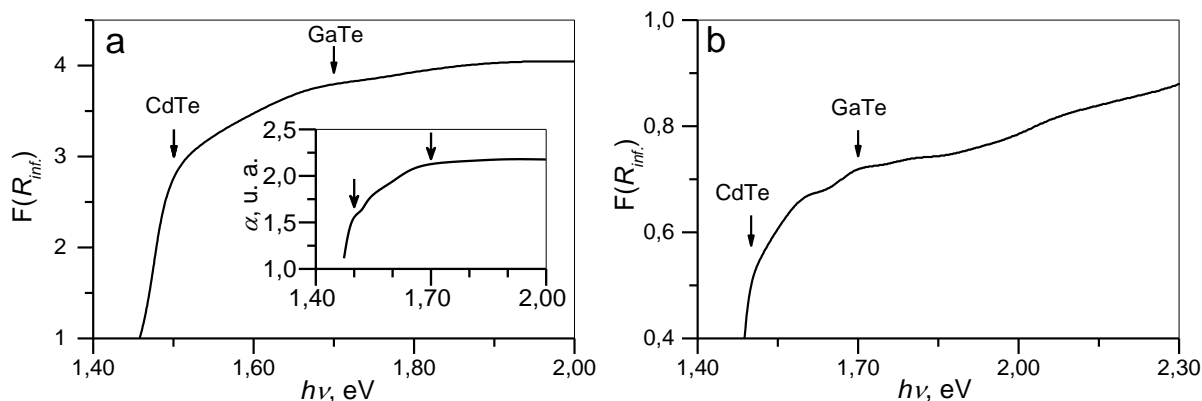


Fig.3.13. Dependențele $F(R_{\infty}) = f(h\nu)$ pentru compozitele obținute prin tratament termic al cristalelor de $GaTe$ în vapori de Cd , la temperatura 1070 K, timp de 1 oră (a) și 6 ore (b). Inset: Absorbanta compozitului obținut prin tratament termic al cristalelor de $GaTe$ în vapori de Cd , la temperatura 1070 K, timp de 1 oră, calculată din formula (3.7).

Punctul în care începe micșorarea funcției $F(R_{\infty})$ corespunde lățimii benzilor interzise a cristalitelor de $GaTe$ din compozit, iar marginea benzii spectrului corelează cu lățimea benzii interzise a compusului $CdTe$. Conturul acestor două particularități se amplifică la majorarea duratei tratamentului termic de la 1 oră (Figura 3.13, a) până la 6 ore (Figura 3.13, b). Influența slab pronunțată a cristalitelor de $GaTe$ din compozitul $GaTe-CdTe$ în spectrul $F(R_{\infty}) = f(h\nu)$ este determinată de absorbția înaltă a radiației în banda fundamentală a compusului $CdTe$.

Dependența spectrală a funcției Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ în regiunea marginii benzilor de absorbție a cristalelor de $GaTe$ și $ZnTe$ din compozitul obținut prin tratament termic la temperatura 1070 K a cristalelor de $GaTe$ în vapori de Zn , conține două platouri (Figura 3.14).

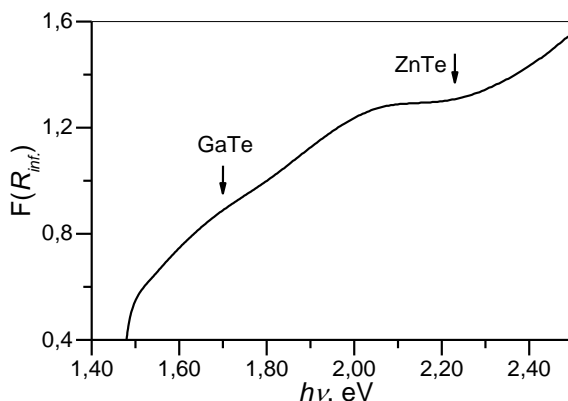


Fig.3.14. Dependența $F(R_{\infty}) = f(h\nu)$ pentru compozitul obținut prin tratament termic al cristalelor de $GaTe$ în vapori de Zn , la temperatura 1070 K, timp de 1 oră.

Minimul funcției $F(R_{\infty})$ la energia $\sim 2,26$ eV corelează bine cu lățimea benzii interzise a compusului $ZnTe$. Prin extrapolarea dependenței $F(R_{\infty})$ până la nivelul de fond s-a obținut valoarea de 2,23 eV, valoarea care corelează cu lățimea benzii interzise a cristalelor de $ZnTe$ la temperatura camerei (2,25 eV [220]). Panta de la energii mai mici de 2,0 eV poate fi cauzată de absorbția în cristalitele de $GaTe$ din compozit.

Dependența spectrală a funcției Kubelka-Munk calculată din spectrele de reflexie difuză a luminii de la suprafața compozitului *InSe-CdSe* obținut prin tratament termic al cristalelor de *InSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 870 K, timp de 1 oră, este prezentată în Figura 3.15.

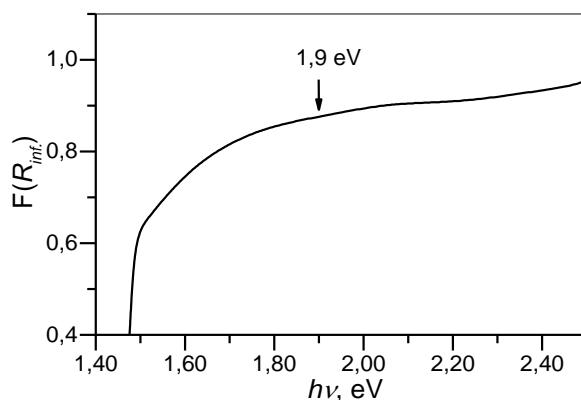


Fig.3.15. Dependența $F(R_{\infty}) = f(h\nu)$ pentru compozitul obținut prin tratament termic al cristalelor de *InSe* în vapori de *Cd*, la temperatura 870 K, timp de 1 oră.

Micșorarea absorbției în acest compus începe la energia $\sim 1,9$ eV, mărime care corelează cu lățimea benzii interzise a cristalitelor de *CdSe* din compozitul *InSe-CdSe*. Platoul de la energii mai mari de 2,0 eV poate fi determinat de valorile mari ale coeficientului de absorbție caracteristic pentru absorbția fundamentală atât a cristalitelor de *CdSe*, cât și de *InSe* din compozit, care duce la reflexia luminii de la un strat subțire de la suprafața compozitului.

În Figura 3.16 este prezentată dependența spectrală a funcției Kubelka-Munk pentru compozitul *InSe-ZnSe* obținut prin tratament termic al cristalelor de *InSe* în vapori de *Zn*, la temperatura 870 K, timp de 1 oră.

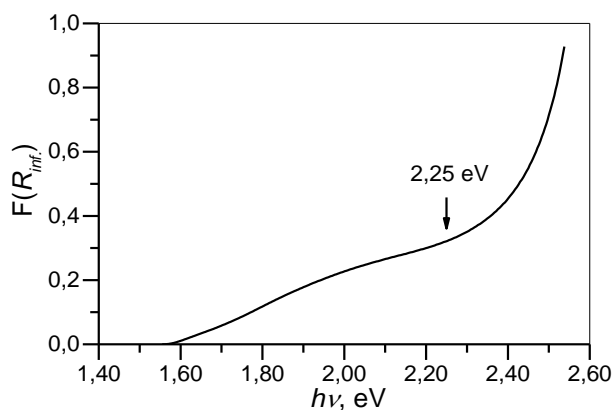


Fig.3.16. Dependența $F(R_{\infty}) = f(h\nu)$ pentru compozitul obținut prin tratament termic al cristalelor de *InSe* în vapori de *Zn*, la temperatura 870 K, timp de 1 oră.

Valorile funcției $F(R_{\infty})$ sunt în creștere monotonă la energii din intervalul 1,6 – 2,3 eV. În această regiune spectrală absorbția radiației are loc în cristalele de *InSe* din compozit, pe când creșterea rapidă a funcției la energii mai mari de 2,3 eV este datorată probabil absorbției radiației în cristalitele de *ZnSe*. Punctul de trecere de la creștere lentă la creștere rapidă a funcției $F(R_{\infty})$ corespunde energiei 2,28 eV și corelează bine cu lățimea benzii interzise a cristalelor *ZnSe* [220].

3.3. Dispersia indicelui de refracție a cristalelor de *GaS* și a compozitului *GaS-CdS*

Dependența spectrală a indicelui de refracție $n_0(\lambda)$ a monocristalelor de *GaS* și a compozitului lamelar *GaS-CdS* au fost determinate din analiza structurii de benzi interferențiale de transmisie, folosind plăci plan paralele cu grosimi cuprinse în intervalul 3-50 μm . Întrucât metoda experimentală utilizată (descrisă în Capitolul 2) permite determinarea din spectrul de transmisie a valorii medii a indicelui de refracție în intervalul dintre două extremități (maxime/minime), mărimea numerică a lui n_0 la trei lungimi de undă (630 nm, 1,15 μm și 3,39 μm) s-a determinat prin metoda prisme.

Folosind germeni de cristalizare cu suprafețe orientate paralel la axa C_6 au fost crescute monocristale din care prin despicare a fost obținută prismă cu unghiul dintre două suprafețe egal cu $17,125^\circ$. Unghiul prisme A și abaterea minimă φ au fost determinate cu Goniometrul $\Gamma C-5$. Indicele de refracție n al primei de *GaS* și din compozit *GaS-CdS* a fost calculat utilizând următoarea formulă [206]:

$$n = \frac{\sin \frac{A+\varphi}{2}}{\sin \frac{A}{2}}. \quad (3.8)$$

Spectrele de transmisie a lamelelor de *GaS* cu grosimi $d \leq 70 \mu\text{m}$ este compus din benzi interferențiale aranjate ordonat până la lungimea de undă $\lambda \approx 20 \mu\text{m}$. La lungimi de undă $\lambda > 20 \mu\text{m}$ are loc suprapunerea benzilor interferențiale cu benzile de absorbție fononice și impuritate.

În Figura 3.17 este prezentată dependența spectrală $n_{\perp}(\lambda)$ a lamelelor de *GaS* nedopate (curba 1) și dopate cu cantități mici (0,1% at.) de *Cd* (curba 2) și *Cu* (curba 3). Pentru comparare s-au prezentat măsurări ale dispersiei indicelui de refracție $n_o(\lambda)$ din lucrarea [205].

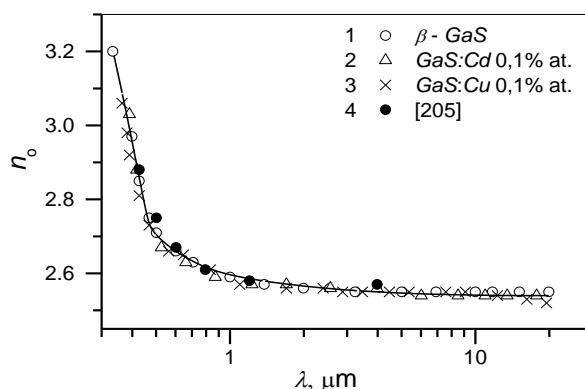


Fig.3.17. Dependenta spectrală a indicelui de refracție n_{\perp} a monocristalelor de *GaS* nedopate (1), dopate cu 0,1% at. *Cd* (2), și cu 0,1% at. de *Cu* (3) și (4) din lucrarea [205].

Caracteristica $n(\lambda)$ în intervalul lungimilor de undă de la 330 nm până la 20 μm atât pentru lamele de *GaS* nedopate, cât și dopate cu atomi de *Cu* (0,1% at.) și *Cd* (0,1% at.) bine se descrie cu un polinom de putere de tipul (2.19), unde $A = 2,548$; $B = 0,0279$; $C = 3,321 \cdot 10^{-3}$ și $D =$

$4,213 \cdot 10^{-4}$ pentru λ în μm . O abatere mică de la funcția (2.19), la $\lambda < 0,390 \mu\text{m}$ poate fi cauzată de influența tranzițiilor optice din apropierea punctului M al zonei Brillouin [231].

Coeficientul de absorbție a luminii incidente normal pe suprafață s-a determinat din ecuația [232]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1-R)(1-R_0) + \sqrt{(1-R)^2(1-R_0)^2 + 4R_0t^2}}{2R_0t} \right], \quad (3.9)$$

unde d - grosimea lamei de semiconductor, t - transmitanța optică a eșantionului, R - coeficientul de reflexie.

Indicele de refracție s-a măsurat în polarizația paralelă n_{\parallel} și perpendiculară n_{\perp} la axa C_6 . În calitate de sursă de lumină cu flux de raze paralele s-a utilizat radiația laserului JGH-126 cu descărcare în gaze *He-Ne*. Valorile numerice ale indicilor de refracție n_{\parallel} și n_{\perp} sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Indicele de refracție în polarizațiile n_{\parallel} și n_{\perp} la axa C_6 pentru cristalele de *GaS* și pentru compozitul *GaS-CdS*

$\lambda, \text{ nm}$	<i>GaS</i>		<i>GaS-CdS</i>
	n_{\perp}	n_{\parallel}	n_{\perp}
632,7	2,684	2,532	2,788
1150	2,593	2,411	2,703
3900	2,511	2,383	2,692

Compozitul *GaS-CdS* a fost preparat din prisma de *GaS*, pentru care s-a efectuat măsurarea indicilor n_{\parallel} și n_{\perp} , prin tratament termic în vapori de *Cd* la temperatura 870 K, timp de 1 oră. În rezultatul tratamentului coeficientul de transmisie pentru cele trei lungimi de undă (632,7 nm, 1150 nm și 3900 nm) s-a micșorat de 3 ori (de la 0,62 până la 0,21), 2,3 ori (de la 0,64 până la 0,28) și, respectiv, 1,4 ori (de la 0,63 până la 0,45). Creșterea transmitanței (t) a compozitului de la 0,21, pentru $\lambda = 632,7 \text{ nm}$, până la 0,45, pentru $\lambda = 3900 \text{ nm}$, indică despre formarea cristalitelor de *CdS* și *GaS* cu dimensiuni submicrometrice.

3.4. Absorbția și reflexia radiației cu $h\nu < E_g$ în cristale și structuri cu semiconductori $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$

La energii $h\nu < E_g$ pot exista trei mecanisme de absorbție și anume:

- La purtători de sarcină liberi;
- La excitarea vibrației rețelei cristaline;
- La excitarea vibrației impurităților.

Concentrația purtătorilor de sarcină liberi în materialele studiate este cuprinsă în intervalul 10^{13} - 10^{15} cm^{-3} , fapt care determină valori mici ale coeficientului de absorbție. Mecanismul

dominant de interacțiune a radiației cu rețeaua cristalină și cu impuritățile se manifestă atât în spectrele de absorbție, cât și în spectrele de reflexie.

3.4.1. Sulfura de galiu

În Figura 3.18 este prezentată diagrama orientării vectorilor de deplasare a atomilor în interiorul împachetărilor și între împachetări pentru cristalele de tipul $A^{III}B^{VI}$ cu centru de inversie (β -GaS) pentru vibrațiile simetrice ale planelor atomare.

tipul β	A_{2u}^1	E_{1u}^1	A_{2u}^2	E_{1u}^2	B_{1u}^1	E_{2u}^1	B_{1u}^2	E_{2u}^2
tipul ϵ	$A_{2u}^{\prime\prime 1}$	$E^{\prime 1}$	$A_2^{\prime\prime 3}$	$E^{\prime 3}$	$A_1^{\prime 1}$	$E^{\prime\prime 1}$	$A_1^{\prime 3}$	$E^{\prime\prime 3}$
tipul β	B_{2g}^2	E_{2g}^2	B_{2g}^1	E_{2g}^1	A_{1g}^1	E_{1g}^1	A_{1g}^2	E_{1g}^2
tipul ϵ	$A_2^{\prime\prime 2}$	$E^{\prime 2}$	$A_2^{\prime\prime 4}$	$E^{\prime 4}$	$A_1^{\prime 2}$	$E^{\prime\prime 2}$	$A_1^{\prime 4}$	$E^{\prime\prime 4}$
un strat	$A_{2-1}^{\prime\prime}$	E'_{-1}	$A_{2-2}^{\prime\prime}$	E'_{-2}	A_{1-1}^{\prime}	E''_{-1}	A_{1-2}^{\prime}	E''_{-2}

Fig.3.18. Modurile normale de vibrație a atomilor în celula elementară a compușilor $A^{III}B^{VI}$ hexagonali (A – Ga, In; B – S, Se). Diferența în coordonarea atomilor pentru tipul β față de tipul ϵ este neglijată în această figură. Săgețile indică doar direcțiile de deplasare a atomilor [233, 234].

GaS are structură cristalină hexagonală și aparține la grupa spațială D_{6h}^4 cu 24 moduri de vibrație în centrul zonei Brillouin. Această grupă spațială are centru de inversie și se descrie cu reprezentările ireductibile [235]:

$$\Gamma \equiv 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2E_{2u}. \quad (3.10)$$

Dintre aceste 24 moduri de vibrație șase sunt active în spectrele Raman ($2A_{1g}$, $2E_{2g}$ și $2E_{1g}$) și două active în IR (E_{1u} și A_{2u}). Modul de vibrație E_{1u} este activ în polarizația $E \perp c$, pe când modul de vibrație A_{2u} este activ în polarizația $E \parallel c$ [236].

În Figura 3.19 este prezentat spectrul de reflexie a lamei de GaS cu grosimea de $\sim 1,1 \mu\text{m}$, în regiunea $7800\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$.

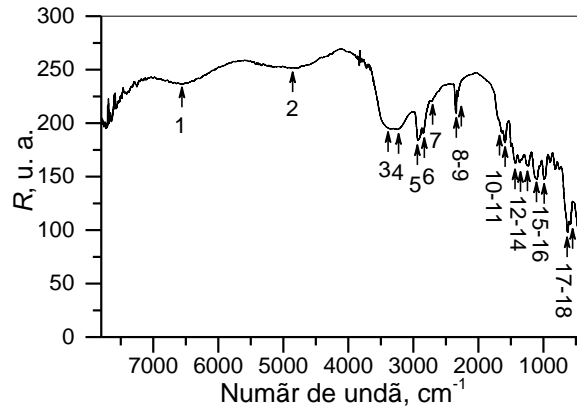


Fig.3.19. Spectrul de reflexie a lamei de *GaS* cu grosimea de $\sim 1,1 \mu\text{m}$.

În această regiune sunt prezente un șir de benzi cu contur îngust. Unele benzi de absorbție au forma caracteristică benzilor vibrație- rotație a moleculelor diatomice (benzile 5, 6, 10). Din ecuația (2.9) se vede clar că numerele de undă mari ($\tilde{\nu} > 1000 \text{ cm}^{-1}$) corespund vibrației perechilor de atomi pentru care unul dintre atomi are masă mică (De ex.: *H*, *O*, *C*).

Numerele de undă ale benzilor de absorbție și interpretarea probabilă a vibrațiilor corespunzătoare sunt incluse în Tabelul 3.2. Tot aici sunt incluse și rezultatele studiilor în domeniu publicate în literatura de specialitate.

Tabelul 3.2. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrul FTIR al monocristalelor de *GaS*, în regiunea $350\text{-}7800 \text{ cm}^{-1}$

Nr.	Valori experimentale, cm^{-1}	Interpretare	Ref.
1	6559,3	Interferență în stratul de <i>GaS</i>	
2	4856,8	Interferență în stratul de <i>GaS</i>	
3	3388,9	Vibrațiile moleculelor de <i>H₂O</i> absorbite	[239]
4	3227,5	Vibrațiile legăturilor <i>C-H</i>	[240]
5	2930,0	Vibrațiile legăturilor <i>C-H</i> , ramura R	[240]
6	2847,9	Vibrațiile legăturilor <i>C-H</i> , ramura P	[240]
7	2719,3	Vibrațiile legăturilor <i>C-H</i>	[240]
8	2344,5	Ramura R de vibrație- rotație a moleculelor <i>CO₂</i>	[240]
9	2311,6	Ramura R de vibrație- rotație a moleculelor <i>CO₂</i>	[240]
10	1652,3	Vibrațiile moleculelor de <i>H₂O</i> absorbite	[239]
11	1592,1	$2(E_{1g}^2 + A_{2u}(TO) + A'_{1g})$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[28]
12	1436,1	$2(E_{1u}(LO) + A_{1g}^2)$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[63]
13	1367,7	$2(E_{2g}^2 + A_{2u}(LO) + B'_{2g})$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[63]
14	1236,4	<i>CO₂</i>	[241]
15	1105,1	<i>CO₂</i>	[241]
16	992,9	$2(E_{1u}(TO) + A'_{1g})$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[236]
17	629,1	$E_{1u} + A_{2u}$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[63]
18	585,3	$E_{1u} + E_{1g}^2$, <i>Ga-S</i> ($E \perp c$)	[63]

După cum se vede din acest tabel, benzile de absorbție din intervalul 1000-7000 cm^{-1} corespund modurilor de vibrație ale moleculelor vaporilor și gazelor moleculare care există în atmosferă. În acest interval sunt prezente de asemenea și trei benzi atribuite vibrației legăturilor *Ga-S*. Este cunoscut că cristalele de *GaS*, sunt compuse din împachetări elementare distanța între care este de 3,72-3,81 Å [237, 238]. În aceste fisuri ușor intercalează moleculele gazelor înconjurătoare ale căror vibrațiile atomice se manifestă bine la numere de undă mai mari de 1000 cm^{-1} .

Rezultatul cercetării spectrelor de absorbție în intervalul 350-7000 cm^{-1} ne permit să concluzionăm că compusul *GaS* mono și policristalin poate servi ca bun colector de gaze în stare moleculară. La numere de undă $\tilde{\nu} \leq 630 \text{ cm}^{-1}$ se manifestă vibrațiile rețelei cristaline și a legăturilor *S-Ga*. Astfel, banda cu număr de undă 629,1 cm^{-1} corespunde sumei modurilor de vibrație E_{1u} și A_{2u} . Aceste tipuri de vibrație în *GaS* sunt bine studiate în [63]. După cum se vede din Tabelul 3.2 în spectrele de absorbție IR a cristalelor *GaS* în polarizația $E \perp c$ sunt prezente vibrații combinate ce confirmă calitatea înaltă a cristalelor folosite la prepararea compozitelor *GaS-ZnS* și *GaS-CdS*.

Din Figura 3.19 se vede ca radiația EM este puternic absorbită la numere de undă $< 500 \text{ cm}^{-1}$. Spectrul de reflexie de la suprafața plăcii de *GaS* cu grosimea 35 μm , în regiunea de la 400 cm^{-1} până la 100 cm^{-1} este prezentat în Figura 3.20.

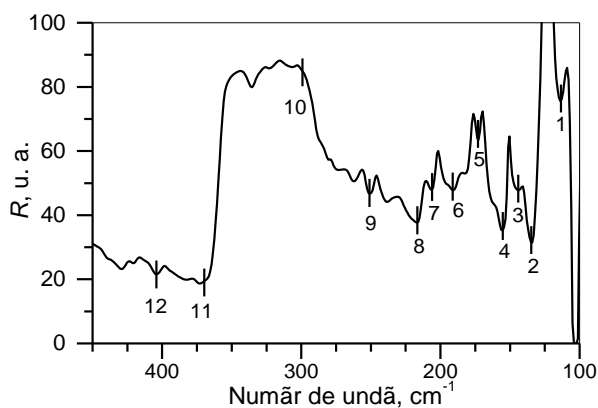


Fig.3.20. Spectrul de reflexie de la suprafața (0 0 1) a filmului monocristalin de *GaS* cu grosimea 35 μm .

Numerele de undă a minimelor de reflexie și identificarea modurilor de vibrație corespunzătoare sunt incluse în Tabelul 3.3. După cum se vede din Tabelul 3.3 în eșantioanele de *GaS* netratate termic, odată cu modurile de vibrație caracteristice cristalelor β -*GaS*, sunt prezente benzi de vibrație a rețelei cristaline a oxidului β - Ga_2O_3 . Datorită fisurilor dintre împachetările elementare în cristalele *GaS* și *GaSe*, păstrate în atmosferă normală, intercalează oxigenul, cu formarea cristalitelor din oxid β - Ga_2O_3 .

Tabelul 3.3. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrul FTIR al monocristalelor de *GaS*, regiunea 100-500 cm^{-1}

N/o	Valori experimentale, cm^{-1}	Interpretare	Modul de vibrație	Ref.
1	113,5	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	B_g	[242]
2	133,8	<i>GaS</i>		[236]
3	143,0	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	B_g	[242]
4	154,0	<i>Ga</i> ₂ <i>S</i> ₃		[243]
5	173,0	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	A_g	[242]
6	188,5	<i>GaS</i>	A_{1g}^1	[63]
7	206,5	<i>GaS</i>	$B_{3g}\text{-}B_{1u}$	[63]
8	216,5	<i>GaS</i>	$E_{1g}^2 - E_{2u}^1$	[63]
9	250,0	<i>GaS</i>	A_g , punctul M	[63]
10	297,0	<i>GaS</i>	E_{1u} (TO)	[63]
11	367,0	<i>GaS</i>	E_{1u} (LO)	[63]
12	406,0	<i>GaS</i>	$B_{3g}\text{+}B_{1u}(1)$	[63]

În Figura 3.21 este prezentat spectrul FTIR de reflexie a compozitului obținut prin tratament termic la temperatura 870 K a cristalelor de *GaS* în vapori de *Zn*. După cum s-a menționat în Capitolul 2, în rezultatul tratamentului termic se obține un material compus din cristalite de *ZnS* și *GaS*. Spectrul de reflexie înregistrat în regiunea 180-630 cm^{-1} (Figura 3.21), conține un șir de benzi cu intensitate mică (>20 benzi) și o bandă intensă.

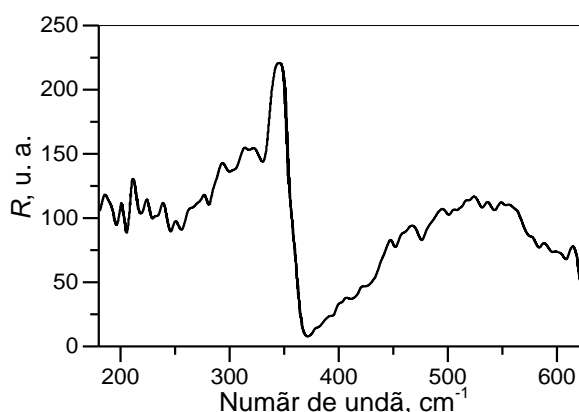


Fig.3.21. Spectrul de reflexie difuză a monocristalului de *GaS* tratat termic în vapori de *Zn*.

Atât minimul absolut al coeficientului de reflexie de la numărul de undă 368,2 cm^{-1} , cât și maximul dominant cu centrul la $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$, sunt caracteristice compusului *GaS* [63]. Conform [244] minimul absolut din spectrul $R(\tilde{\nu})$, localizat la numărul de undă 368,2 cm^{-1} , se identifică ca mod de vibrație monofonic longitudinal al legăturilor *Ga-L* (*L* - rețea) în cristalele de *GaS* din compozit. Deplasarea cu 1-2 cm^{-1} a energiei vibrațiilor longitudinale ale rețelei cristalelor de *GaS* din compozit este probabil determinată de majorarea constantei forței de interacțiune *Ga-L*, obținută în rezultatul lichidării vacanțelor de *Ga* de către atomii de *Zn*. Raza covalentă a atomilor de *Ga* este comensurabilă cu cea a atomilor de *Zn*, acestea având valori de 1,35 Å, și respectiv, 1,34 Å.

Tabelul 3.4. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrele FTIR ale monocristalelor și pulberilor de GaS netratate (NT) și tratate în vapori de Cd (T_{Cd}) și Zn (T_{Zn}) (valorile sunt în cm^{-1})

Monocristal			Pulbere			Interpretări			
NT	T_{Zn}	T_{Cd}	NT	T_{Zn}	T_{Cd}	GaS [28, 63, 244-248]	ZnS [249-251]	CdS [251, 252]	CdGa_2S_4 [253]
188,5			186,0			188 A_{1g} Ga-Ga(L) 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} Ga-L			
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} Ga-L	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 $\tilde{\nu}_{LO}$ Ga-L			329 E
367,0	370,2	372,2	374,1	367,0	378,0	360 A_{2u} Ga-L			
				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) Mod local			
	500,0	501,0	504,0			500 E_{1u}			
					507,0	507 (E \perp c) Mod local			
		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		$E_{1u} + E_{1g}^1$ (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) $E_{1g}^2 + A_{2u}(LO)$			

Acest fapt presupune că în rezultatul lichidării vacanțelor de Ga nu apar deformări majore ale rețelei. Totodată, valoarea frecvenței vibrațiilor optice longitudinale, 367 cm^{-1} pentru cristalele netratate și $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ pentru cristalele tratate în vapori de Zn, este în bună concordanță cu datele prezentate în lucrarea [63]. Următorul minim din Figura 3.21, se află la $329,8 \text{ cm}^{-1}$. În polarizația

$E \perp c$ intervalul energetic $\Delta\tilde{\nu}$ dintre numerele de undă $\tilde{\nu}_{LO} - \tilde{\nu}_{TO}$ este egal cu 65 cm^{-1} , pe când în polarizația $E \parallel c$ este de doar 18 cm^{-1} [63] și după cum este arătat în această lucrare în acest interval nu există alte particularități. După cum se vede din Tabelul 3.4 această particularitate este caracteristică și pentru compozitul $GaS-CdS$. Minimul de la $329,8 \text{ cm}^{-1}$ poate fi asociat vibrației $Ga-L$ pe suprafața stratului elementar, prezentă la $\tilde{\nu}_{LO} = 336 \text{ cm}^{-1}$ (polarizația $E \parallel c$) în cristalele de GaS [247]. Banda de reflexie de la 317 cm^{-1} corelează bine cu numărul de undă al vibrațiilor TO în cristalitele de ZnS din compozit. În cristalele de ZnS cu rețea hexagonală sunt active câteva moduri de vibrație transversale TO_1 și TO_2 , cu numerele de undă 318 cm^{-1} și, respectiv, 297 cm^{-1} [251]. Intensitatea mică a acestor benzi de reflexie indică despre concentrația mică a cristalitelor de ZnS din compozit.

Buna coincidență a benzilor de reflexie din Figura 3.21 cu benzile de vibrație în cristalele de ZnS determinate din spectrele de reflexie și absorbție în lucrările [249-251] este o confirmare despre prezența cristalitelor de ZnS cu rețea cristalină perfectă în compozitele obținute prin tratament termic la temperatura 870 K a cristalelor hexagonale de GaS în vapori de Zn .

În Figura 3.22 este prezentat spectrul de reflexie, în regiunea $180-630 \text{ cm}^{-1}$, al compozitului $GaS-CdS$ obținut prin tratament termic la temperatura 870 K a cristalelor de GaS în vapori de Cd . În acest spectru, la fel ca în spectrul de reflexie al compozitului $GaS-ZnS$, predomină banda de reflexie monofonică localizată în regiunea numerelor de undă $270-380 \text{ cm}^{-1}$. Minimul absolut se află la $372,2 \text{ cm}^{-1}$ și se identifică ca mod de vibrație LO. Intensitatea mare a benzii de reflexie din acest interval spectral indică despre concentrația mare a componentei GaS în compozit.

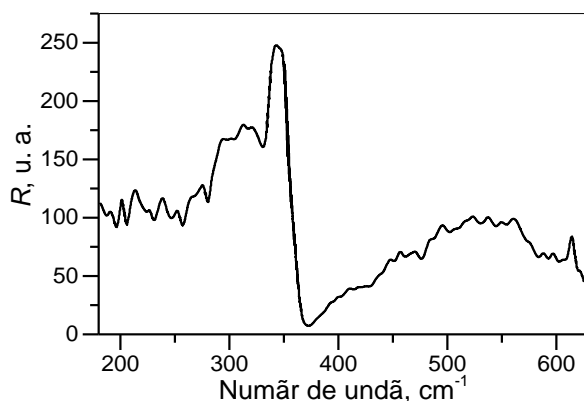


Fig.3.22. Spectrul de reflexie difuză a monocristalului de GaS tratat termic în vapori de Cd .

Din analiza benzilor de vibrație ale compozitului $GaS-CdS$, odată cu benzile de vibrație a planelor atomare și a legăturilor $Ga-Ga$, $Ga-S$ și $Ga-L$, în cristalul de bază (GaS), sunt prezente și benzile de vibrație ale rețelei CdS cu numere de undă $239,4 \text{ cm}^{-1}$, $256,5 \text{ cm}^{-1}$, $279,6 \text{ cm}^{-1}$, 530 cm^{-1} , precum și o bandă la $329,8 \text{ cm}^{-1}$ ce poate fi atribuită modului E caracteristic cristalitelor de

$CdGa_2S_4$ [253]. Prezența acestor cristalite a fost dovedită și prin analiza XRD, prezentată în capitolul anterior.

Atomii de Zn și Cd au masă atomică de 2 și, respectiv, 3,5 ori mai mare decât atomul de S . Astfel, în legăturile $Zn-S$ și $Cd-S$ amplitudinea de vibrație a atomilor de Cd și Zn este mult mai mare decât cea a atomului de S . În aceste legături fiecare pereche are câte două legături de valență, iar constanta forței are același ordin de mărime [254]. Din aceste considerente putem admite că raportul dintre valorile frecvențelor $\tilde{\nu}_1$ (299 cm^{-1} pentru ZnS și 298 cm^{-1} pentru CdS) va fi determinat de raportul dintre masele reduse ale perechilor atomilor respectivi. După cum se vede din Figura 3.21 și Figura 3.22 spectrele de reflexie FTIR ale compozitelor $GaS-ZnS$ și $GaS-CdS$ conțin mult mai multe benzi de reflexie decât cristalele netratate în vapori de Zn și Cd . Cristalele lamelare $A^{III}B^{VI}$ sunt compuse din împachetări elementare legate cu forțe slabe, astfel pozițiile lamelor una față de alta poate să se schimbe datorită tratamentului termic, deformațiilor mecanice, dopării cu diverse elemente chimice care duc la apariția a noi moduri de vibrație.

În continuare vom analiza influența dispersării compozitului asupra modurilor de vibrație a rețelei cristaline. În Figura 3.23 este prezentat spectrul de reflexie FTIR de la pulbere de GaS cu dimensiuni micrometrice.

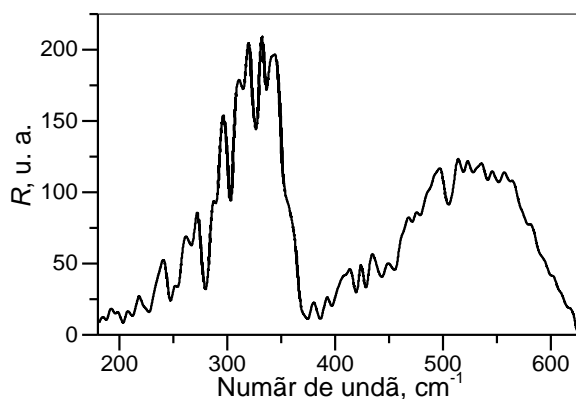


Fig.3.23. Spectrul de reflexie difuză a pulberii de GaS .

Se observă că spectrul de reflexie de la această pulbere conține mai multe benzi de vibrație față de monocristalele primare (Figura 3.20). Acest lucru se datorează faptului că structura spectrelor de reflexie IR depinde de polarizarea luminii și, respectiv, de orientarea axei C_6 față de unda de lumină incidentă. Totodată, în rezultatul dispersării atât în cristalitele de GaS , cât și în cristalitele de ZnS și CdS din compozit, se păstrează deformațiile mecanice și deplasările dintre planele atomare, care duc la apariția a noi moduri de vibrație. În primul rând se vede că sunt atenuate vibrațiile cu frecvență mică (186 cm^{-1} și 195 cm^{-1}). Schimbări în limitele de $1-4\text{ cm}^{-1}$ a frecvențelor de vibrație optice monofonice transversale sunt determinate de interacțiunea perechii de atomi care vibrează cu rețeaua cristalină. Vibrațiile TO au loc în planele atomare ale

împachetărilor elementare. În aceste plane se implementează atomii intercalantului *Cd* și *Zn*, și are loc inițierea formării cristalitelor de *CdS* și *ZnS*. Probabil aceste defecte influențează asupra frecvențelor de vibrație. Menționăm că deplasări ale frecvențelor vibrațiilor proprii (mărire/micșorare) bine se observă în spectrele IR de reflexie a soluțiilor solide [216, 255].

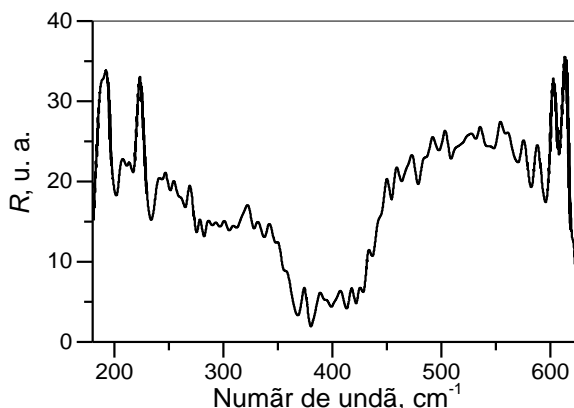


Fig.3.24. Spectrul de reflexie difuză a pulberii de *GaS* tratat termic în vapori de *Zn*.

După cum se vede din Figurile 3.23-3.25 și Tabelul 3.4, în spectrele FTIR de reflexie a pulberilor de *GaS*, cât și a compozitelor *GaS-CdS* și *GaS-ZnS*, obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn* al acestor pulberi, sunt prezente benzi de vibrație a compușilor *GaS*, *CdS*, *ZnS*, precum și benzi de vibrație neidentificate. Natura acestor benzi este legată de orientarea arbitrară a axei de simetrie C_6 (în *GaS*) și a axelor de simetrie de ordin superior în cristalitele hexagonale de *ZnS*, față de polarizarea luminii incidente, precum și de politipia cristalelor de *GaS*, *CdS* și *ZnS*.

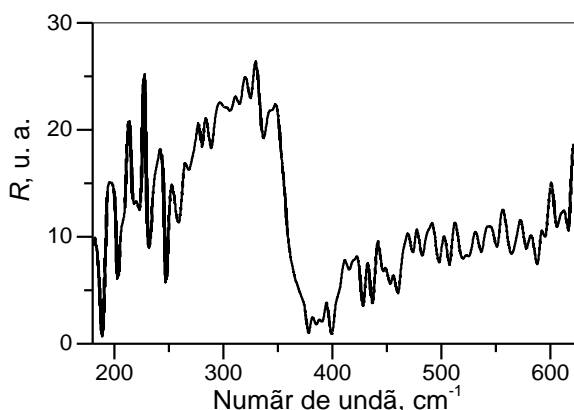


Fig.3.25. Spectrul de reflexie difuză a pulberii de *GaS* tratat termic în vapori de *Cd*.

Așadar, prin tratament termic al monocristalelor de β -*GaS* în vapori de *Cd* și de *Zn*, la temperatura 870 K, cu durată de la 1 oră până la 24 ore se obțin compozite ce conțin microcristale de *CdS* (*ZnS*) și din materialul inițial (*GaS*). Cristalele de *GaS* nou formate au preponderent rețea cristalină hexagonală, dar în unele probe se găsesc și cristale cubice de *CdS*. Anizotropia legăturilor chimice între elementele componente ale împachetării elementare din

cristalele de *GaS* determină multitudinea modurilor de vibrație în cristalitele componente ale compozitelor *GaS-CdS* și *GaS-ZnS*.

3.4.2. Seleniura de galiu

Celula elementară a compusului ε -*GaSe* este formată din trei împachetări elementare aranjate în ordinea *Se-Ga-Ga-Se*. În grupa spațială D'_{3h} se descompun, în punctul $k = 0$, în 24 moduri de vibrație. Conform reprezentării ireductibile aceste moduri sunt:

$$\Gamma \equiv 4A'_1 + 4A''_2 + 4E' + 4E'' \quad (3.11)$$

Dintre acestea, modurile A''_2 și E' sunt moduri acustice, 11 moduri sunt nedegenerate active Raman ($4A'_1$, $3E'$ și $4E''$), iar 6 moduri sunt active în IR ($3A''_2$ și $3E'$) [256].

Spectrul FTIR al compusului ε -*GaSe* conține benzi de reflexie intense care se identifică ca benzi monofonice longitudinal optice (LO) $\tilde{\nu} = 246,8 \text{ cm}^{-1}$ și transversal optice $\tilde{\nu}_{\text{TO}}=214 \text{ cm}^{-1}$. Acesta mai conține și combinații bi- și trifonice ale modurilor de vibrație acustice cu numere de undă (60 cm^{-1} și 134 cm^{-1} [256]) și ale modurilor de vibrație optice LO și TO.

Spectrul de reflexie a compozitului *GaSe-ZnSe* este prezentat în Figura 3.26, a. Pentru comparație în Figura 3.26, b, este prezentat spectrul FTIR al monocristalului de *GaSe* cu mici impurități de *GaS* (0,01). În acest spectru (b) se evidențiază bine banda de vibrație monofonică cu minim absolut la frecvența $261,3 \text{ cm}^{-1}$, care se identifică ca mod de vibrație optic longitudinal și o bandă la 211 cm^{-1} , identificată ca vibrație optică transversală fundamentală [256, 257]. Totodată, în banda de reflexie monofonică se găsesc două benzi centrate la frecvența $\tilde{\nu}_1 = 226,6 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_2 = 246,8 \text{ cm}^{-1}$. Banda $\tilde{\nu}_2$ în lucrarea [258] se identifică ca vibrație de tipul A''_2 . În cristalele de *GaSe* crescute prin metoda Bridgman, odată cu faza ε -*GaSe* se întâlnește o mică concentrație de γ -*GaSe*. Contribuția acestei faze în spectrul de reflexie IR poate să se manifeste prin formarea benzilor de vibrație suplimentare.

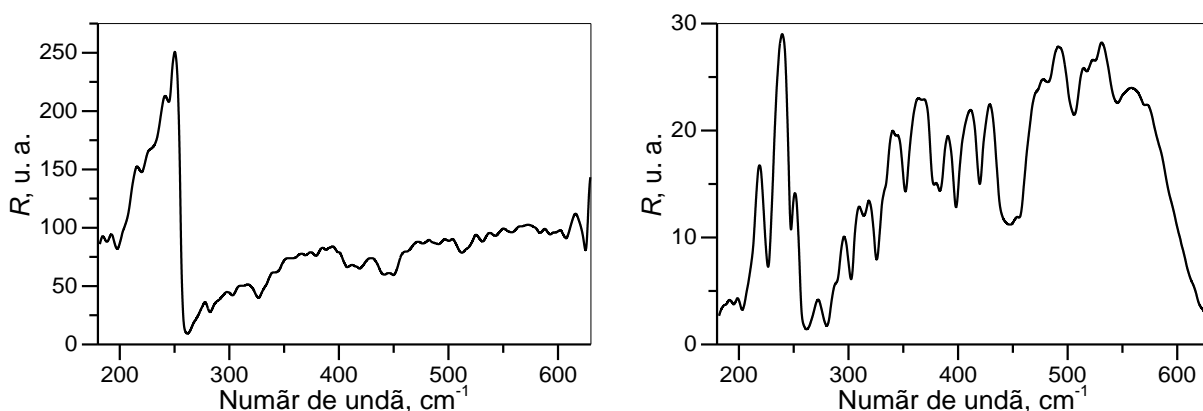


Fig.3.26. Spectrul de reflexie difuză a monocristalului de *GaSe* tratat termic în vapori de *Zn* (a) și monocristalului de *GaSe* cu mici impurități de *GaS* (0,01) (b).

Tabelul 3.5. Interpretarea benzilor de vibrație observate în spectrele FTIR ale monocristalelor de *GaSe* netratate (NT) și tratate (T) în vapori de *Cd* și *Zn*, și a pulberii (PB) de *GaSe* tratate în vapori de *Zn*

Valori experimentale, cm ⁻¹				Interpretări			
Monocristal			PB				
NT	T _{Cd}	T _{Zn}	T _{Zn}	<i>GaSe</i>	<i>CdSe</i> [259]	<i>ZnSe</i>	<i>GaSe:Zn</i> [256]
187,1	185,1	188,0	191,9	$\tilde{\nu}_1$			
194,8	194,8	196,7	198,6	193 $A_1^{(2)} + E^{(2)}$ [257]			
202,5	205,4	204,4			202	$\tilde{\nu}_{TO_1}$ 200 [260]; 203 [261]	
211			212,1	213 E' (TO) [256, 257]	213 LO [187]	$\tilde{\nu}_{TO_r}$ 210 [260]; 213 [262]	213
	219,8	219,8	223,7		215 TO+TA	223 $\tilde{\nu}_{LO_2}$ [260]	
226,6	229,5	229,5	238,2	227 E' [263] 234 A_1' [256]		237 $\tilde{\nu}_{LO_1}$ [260]	233
246,8	244,9	244,9	246,8	247 A_2'' [258]		246 LO [187]	244
261,3	259,4	261,3	254,6	253 E' (LO) [256, 257]	262 LO+TA	253 LO [262]	253
279,6	279,6	281,6	282,5	282 E' (TO)+ $E^{(2)}$ [257]	280 TA+2LA		
303	302	303		307 A_1' [256]			305
314	312		318,2		312 LO+LA		
326	324,9	326	325,9		322 LO+2TA		
352	357		358		357 LO+TO		
377	378	378	377		377 TO+2LA		
397	407	407			404 2LO	406 2LO	
420	414	420	415	418 $2E^{(4)}$ [257]		420 $2\tilde{\nu}_{TO_r}$ [260]	
	427		428		430 2TO+2TA	$2\tilde{\nu}_{TO_r}$	
445	444,5	440,3	441	445 [246]	2TO+2TA	$2\tilde{\nu}_{LO_2}$	
456	452	450	450	$2E'$ [263]			
	464			$2A_1'$ [256]	464 2LO+TA		
505	510	512		2LO	512 LO+2TO		
	528						
545	554				559 2LO+TO		
			606,5				
			617,1				
			625,8				

Din [175, 264] este cunoscut că prezența politipurilor γ -*GaSe*, precum și β -*GaSe*, în mici cantități în faza ϵ -*GaSe* duc la deplasarea benzii de absorbție fundamentală spre energii mari. Întrucât rețeaua cristalină hexagonală a politipurii β -*GaSe* are centru de inversie, rezultă că structura spectrului IR de reflexie/absorbție poate fi mult mai complexă în moduri de vibrație decât faza γ . Această admitere este confirmată experimental prin măsurări ale difuziunii Raman. În intervalul numerelor de undă de la 134 cm⁻¹ până la 309 cm⁻¹, în lucrările [233, 235] sunt analizate două benzi (LO și TO), iar în lucrarea [258] au fost puse în evidență 7 moduri de vibrație.

Această varietate de rezultate este motivată nu numai de precizia măsurărilor, dar și de faptul că impuritățile se acumulează preponderent în regiunea Van der Waals dintre împachetări. Defectele structurale și impuritățile din spațiul Van der Waals influențează modul de vibrație a straturilor atomare din interiorul împachetărilor elementare, iar odată cu formarea modurilor de vibrație proprii, influențează și asupra modurilor de vibrație determinate de deplasarea împachetărilor una față de alta. Această influență se observă bine atât în spectrele de reflexie ale compusului *GaS* în stare cristalină, ale compozitelor *GaSe-ZnSe* (Figura 3.26) și *GaSe-CdSe* (Figura 3.27), cât și ale compozitului sub formă de pulbere cu granule submicrometrice (Figura 3.24, Figura 3.25).

În spectrul compozitului *GaSe-CdSe* este prezentă o bandă la frecvența $185,1 \text{ cm}^{-1}$. Înlocuirea *Cd* cu *Zn* duce la majorarea acestei frecvențe până la 188 cm^{-1} . În spectrele FTIR ale cristalului de *GaSe*, acest mod de vibrație se găsește la frecvența $\tilde{\nu}_1(\text{GaSe}) = 187,1 \text{ cm}^{-1}$. Raza covalentă a atomului de *Cd* este mai mare cu $\sim 18\%$ decât cea a atomilor de *Ga*, iar lățimea fisurii Van der Waals este de $\sim 4 \text{ \AA}$ [175].

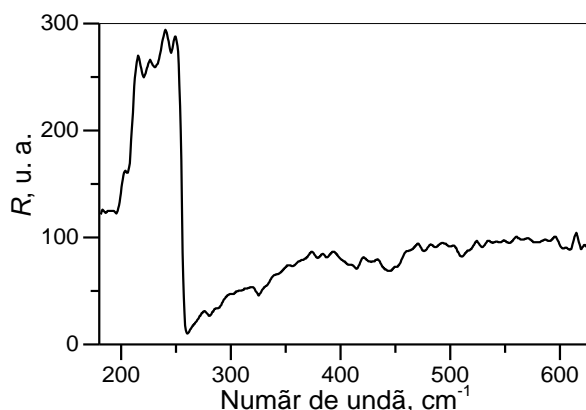


Fig.3.27. Spectrul de reflexie difuză a monocristalului de *GaSe* tratat termic în vapori de *Cd*.

Atomii de *Cd* intercalați în spațiul dintre împachetări întăresc legăturile dintre împachetările elementare vecine. Acest fapt conduce la majorarea constantei forței de legătură a împachetărilor elementare în *GaSe* și, respectiv la majorarea frecvenței vibrațiilor cu frecvență mică, cum sunt modurile de vibrație E' [265]. Efectul de creștere a durtății cristalelor lamelare *GaSe*, *InSe*, se obține la doparea acestor compuși cu *Te*, *In*, *Al* [18, 45]. Modul de vibrație $\tilde{\nu}_1$ este în creștere, ajungând la valoarea de $191,9 \text{ cm}^{-1}$ în spectrele FTIR a pulberii din compozitul *GaSe-ZnSe* (Figura 3.28). În rezultatul dispersării în granule cu dimensiuni micrometrice materialul este supus acțiunii anumitor presiuni, în rezultatul cărora împachetările elementare se aranjează una față de alta astfel încât energia de legătură dintre ele să fie minimă [266]. Aceeași dinamică de majorare o are și modul de vibrație cu frecvența $194,8 \text{ cm}^{-1}$ evidențiat în spectrele FTIR ale cristalelor de *GaSe* netratate. Modurile de vibrație LO din regiunea benzii de reflexie

monofonice în *GaSe*, sunt influențate slab de prezența cristalitelor de *ZnSe* în compozitul *GaSe-ZnSe*. Prezența cristalitelor de *ZnSe* și *CdSe* în compozit influențează mai intens asupra vibrațiilor TO.

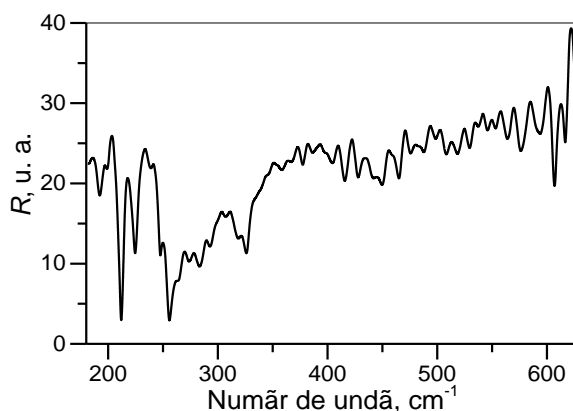


Fig.3.28. Spectrul de reflexie difuză a pulberii de *GaSe* tratat termic în vapori de *Zn*.

Pentru materialul compozit *GaSe-ZnSe* (Figura 3.28) sunt caracteristice benzile de vibrație cu frecvența $198,6 \text{ cm}^{-1}$, $428,0 \text{ cm}^{-1}$, $606,5 \text{ cm}^{-1}$ și 617 cm^{-1} . În lucrările [261, 267] este studiat spectrul fononic al compusului *ZnSe* în care banda cu maxim la 200 cm^{-1} se identifică ca vibrație optică transversală fundamentală în cristalele *ZnSe*. Benzile corespunzătoare frecvențelor $428,0 \text{ cm}^{-1}$, $606,5 \text{ cm}^{-1}$ și 617 cm^{-1} sunt benzi multifononice în care se includ vibrațiile LO cu energie mare. Așadar, frecvențele $\tilde{\nu}_{t1} = 198,6 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_{t2} = 210 \text{ cm}^{-1}$ sunt frecvențele fononilor optici transversali TO_1 și, respectiv, TO_2 , iar $\tilde{\nu}_{l1} = 254,6 \text{ cm}^{-1}$ este frecvența fononului optic longitudinal ν_{LOr} în centrul zonei Brillouin a cristalelor de *ZnSe* din compozit [262]. Modul de vibrație cu frecvența $219,8 \text{ cm}^{-1}$ se identifică ca LO_2 ($\tilde{\nu}_{LO_2}$), iar modul $229,4 \text{ cm}^{-1}$ poate fi fononul LO_1 ($\tilde{\nu}_{LO_1}$). Frecvențele fononilor fundamentali (zero-fononi) au fost determinate în multiple lucrări. Astfel, în lucrarea [260] se prezintă următoarele valori $\tilde{\nu}_{TA_1} = 69 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TA_2} = 95 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{LA_1} = 160 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TO_1} = 200 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TO_2} = 207 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TOr} = 210 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{LO_2} = 223 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{LO_1} = 237 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_{LOr} = 247 \text{ cm}^{-1}$. Comparând frecvențele vibrațiilor rețelei *GaSe* cu cele ale rețelei de *ZnSe*, observăm că există benzi destul de apropiate (237 cm^{-1} și 234 cm^{-1} , 210 cm^{-1} și 213 cm^{-1}). De asemenea, se observă o majorare a frecvenței vibrațiilor rețelei compozitului obținut pe baza pulberii față de compozitul obținut pe baza monocristalelor ($198,6 \text{ cm}^{-1}$ față de $196,7 \text{ cm}^{-1}$). Dacă în spectrul IR de reflexie a pulberii din compozitul *ZnSe-GaSe* se vede clar banda cu maxim la $212,1 \text{ cm}^{-1}$, identificata în [260] ca vibrație TO în centrul zonei Brillouin, atunci în spectrul IR al compozitului *GaSe-ZnSe* se observă numai un prag slab. O astfel de manifestare a modului de vibrație TO în spectrul IR de reflexie se observă și în spectrul IR de la suprafața monocristalelor $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ și $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Frecvențele benzilor de vibrație, în intervalul 180-630 cm^{-1} , ale compozitului obținut prin tratament termic al monocristalelor de *GaSe* în vapori de *Cd*, este prezentat în Figura 3.27. Banda dominantă (monofonică) se găsește în intervalul de numere de undă 200-260 cm^{-1} . La numere de undă $>260 \text{ cm}^{-1}$ se evidențiază un șir de benzi cu intensitate mai mică decât în spectrul compozitului *GaSe-ZnSe*. Frecvențele caracteristice din acest spectru sunt incluse în Tabelul 3.5. În continuare, vom analiza particularitățile prezente în banda monofonică. Minimul absolut din spectrul de reflexie cu frecvența $\tilde{\nu}_{11} = 259,4 \text{ cm}^{-1}$, este deplasat cu 6 cm^{-1} , spre energii mici față de frecvența vibrațiilor LO în centrul zonei Brillouin în *GaSe* (253 cm^{-1}). Această deplasare poate fi obținută dacă ținem cont de faptul că cristalitele de *CdSe* se formează în regiunea fisurii Van der Waals și deformează planele atomare din împachetările elementare vecine. Aceste defecte vor influența mai puternic vibrațiile longitudinale ale rețelei cristaline, păstrându-și valorile frecvențelor optice transversale. Efectul de influență a defectelor induse în rețeaua cristalină hexagonală asupra frecvențelor de vibrație longitudinale și transversale bine se observă în soluțiile solide pe baza compusului *GaSe*. Frecvențele vibrațiilor LO în cristalele din soluțiile solide *GaS_xSe_{1-x}* au fost studiate în [268]. Astfel, pentru $x = 0$ frecvența vibrațiilor optice longitudinale este $\tilde{\nu}_{LO} = 254 \text{ cm}^{-1}$, pentru $x = 0,2$, $\tilde{\nu}_{LO} = 241 \text{ cm}^{-1}$, pe când, frecvența vibrațiilor optice transversale a rămas aceeași, $\tilde{\nu}_{TO_1} = 211 \text{ cm}^{-1}$.

În intervalul de frecvențe de la 210 cm^{-1} până la 260 cm^{-1} , se găsesc trei minime de reflexie, la frecvențele 219,8 cm^{-1} , 229,5 cm^{-1} și 244,9 cm^{-1} . În spectrele de difuziune Raman [269] odată cu benzile caracteristice vibrațiilor fundamentale monofonice se găsește și banda localizată la $\tilde{\nu} = 246,1 \text{ cm}^{-1}$ identificată ca mod de vibrație E' a rețelei hexagonale *GaSe*. Acest mod de vibrație în lucrarea [270] se atribuie vibrației A_2'' în γ -*GaSe*. Banda FTIR cu maxim la 229,5 cm^{-1} , se observă atât în compozitul *CdSe-GaSe* și în compozitul *ZnSe-GaSe* obținut pe baza monocristalelor de *GaSe*. Totodată, în cristalele de *GaSe* a fost identificată banda cu frecvența 226,6 cm^{-1} . În lucrarea [263] această bandă de reflexie se identifică ca mod de vibrație dublu degenerat E' . Banda cu frecvența 219,8 cm^{-1} nu are analog în spectrele FTIR ale cristalelor de *GaSe*. Această bandă probabil reprezintă un mod de vibrație bifonic în cristalitele de *CdSe* din compozitul *GaSe-CdSe*. Frecvența acestei benzi corelează bine cu suma frecvențelor de vibrație ale modurilor TO și TA în *CdSe* care sunt egale cu 155 cm^{-1} și, respectiv, 60 cm^{-1} [259].

Banda 279,6 cm^{-1} poate fi interpretată ca mod de vibrație multifonică în cristalele de *CdSe* din compozit și anume prin suma frecvențelor $2\tilde{\nu}_{LA} (2 \times 110 \text{ cm}^{-1}) + \tilde{\nu}_{TA} (60 \text{ cm}^{-1}) = 280 \text{ cm}^{-1}$. De asemenea, și banda cu frecvența 324,9 cm^{-1} poate fi prezentată drept combinație a vibrațiilor $\tilde{\nu}_{LO} (202 \text{ cm}^{-1}) + 2\tilde{\nu}_{TA} (120 \text{ cm}^{-1}) = 322 \text{ cm}^{-1}$ în cristalitele de *CdSe*. La formarea benzilor de vibrație

cu frecvența 414 cm^{-1} participă trei fononi, și anume $2\tilde{\nu}_{\text{TO}} + \tilde{\nu}_{\text{LA}} = 2 \times 155 \text{ cm}^{-1} + 110 \text{ cm}^{-1} = 420 \text{ cm}^{-1}$. În această regiune se manifestă o bandă de vibrație și în cristalele de *GaSe* (418 cm^{-1}) ce poate fi interpretată ca mod de vibrație $2E''$ [257].

Probabilitatea interacțiunii fononilor se micșorează odată cu majorarea numărului acestora. Astfel, banda cu intensitate mică de la 427 cm^{-1} poate fi interpretată ca suma frecvențelor a patru moduri de vibrație ale rețelei hexagonale de *CdSe*, și anume $2\tilde{\nu}_{\text{TO}} + 2\tilde{\nu}_{\text{TA}} = 310 \text{ cm}^{-1} + 120 \text{ cm}^{-1} = 430 \text{ cm}^{-1}$. Prin suma a trei fononi ($2\tilde{\nu}_{\text{TO}} + \tilde{\nu}_{\text{LO}} = 310 \text{ cm}^{-1} + 213 \text{ cm}^{-1} = 523 \text{ cm}^{-1}$) poate fi interpretată banda de reflexie FTIR cu maxim la 528 cm^{-1} . Banda cu $\tilde{\nu} = 409 \text{ cm}^{-1}$ poate fi obținută prin suma a doi fononi LO ($2 \times 202 \text{ cm}^{-1} = 404 \text{ cm}^{-1}$). De asemenea, spectrul de reflexie FTIR a compozitului *CdSe-GaSe*, odată cu benzile zero-fononice, conține și benzi de vibrație difononice ale rețelei hexagonale de *GaSe*. Astfel, prin suma a doi fononi optici longitudinali ai rețelei hexagonale *GaSe* (2 LO) se interpretează bine banda de la 505 cm^{-1} din spectrul FTIR al compusului *GaSe*, precum și benzile de la 510 cm^{-1} și 512 cm^{-1} din compozitul *GaSe-CdSe* și, respectiv, *GaSe-ZnSe*.

Studiul absorbției și reflexiei radiației cu $h\nu < E_g$ în cristale și compozite ale compusului *GaSe:Eu 0,5%* at este prezentat în Anexa 2.

3.4.3. Telurura de galiu

Monocristalele de *GaTe* se cristalizează în rețea monoclinică, care se descrie cu grupa de simetrie C_{2h}^3 cu centru de inversie. În conformitate cu principiul autoselectării modurilor de vibrație în spectrele IR de reflexie sau absorbite sunt active și în spectrele Raman. Modurile normale de vibrație în centrul zonei Brillouin se descriu cu 36 transformări ireductibile ale grupei punctuale C_2 :

$$\Gamma \equiv 12A_g + 6B_g + 6A_u + 12B_u. \quad (3.12)$$

Dintre aceste 18 sunt simetrice față de planul împachetărilor elementare (*Te-Ga-Ga-Te*) și 18 antisimetrice. Dintre cele 36 moduri de vibrație, 33 sunt optice și 33 acustice [271]. Modurile $12A_g + 6B_g$ sunt active Raman, iar modurile $5A_u$ și $10B_u$ sunt active IR [272].

În Figura 3.29 este prezentat spectrul de difuziune Raman a cristalului de *GaTe* utilizat la obținerea compozitului *GaTe-CdTe*. Numerele de undă ale benzilor Raman sunt prezentate în Tabelul 3.6. După cum se vede din acest tabel pe lângă benzile de vibrație ale compusului *GaTe*, în spectrul Raman se conțin atât benzi de vibrație ale cristalelor trigonale de *Te*, cât și benzi de vibrație ale compusului TeO_3^{2-} . Benzile de difuziune Raman a cristalelor de *Te* au fost identificate în lucrarea [189]. Așadar, în cristalele primare de *GaTe* se conțin cristalite de *Te* care se manifestă prin prezența benzilor Raman cu numere de undă $91,1 \text{ cm}^{-1}$ și $122,1 \text{ cm}^{-1}$.

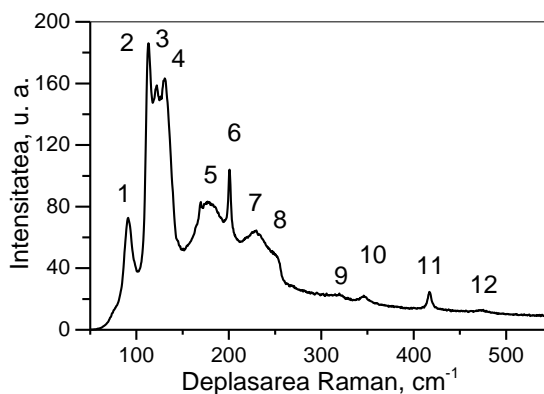


Fig.3.29. Spectrul de difuziune Raman a cristalului de *GaTe* utilizat la obținerea compozitului *GaTe-CdTe*.

Tabelul 3.6. Interpretarea benzilor din spectrul de difuziune Raman a cristalului de *GaTe*, utilizat la obținerea compozitului *GaTe-CdTe*

Valori experimentale		Literatură			
Număr de undă, cm ⁻¹	<i>I</i> , u. a.	Interpretare		Număr de undă, cm ⁻¹	Ref.
91,1	72,8	E(TO)	<i>Te</i>	91,3	[189]
112,9	186,0	A _g	<i>GaTe</i>	111,3	[37]
122,1	158,7	A ₁	<i>Te</i>	119,7	[189]
130,7	163,2	2A	<i>GaTe</i>	132	[271]
176,9	83,2	ω _{TO} (E b)	<i>GaTe</i>	176	[191]
200,8	104,0	ω _{TO} (E⊥b)	<i>GaTe</i>	196	[191]
227,2	64,1	2 A _g	<i>GaTe</i>	222,6	[37]
250,5	49,0	A ₁ (<i>Te</i>) + 2A (<i>GaTe</i>)			
319,5	23,6		<i>TeO</i> ₃ ²⁻	314	[273]
345,9	22,2	2 ω _{TO} (E b)			
417,0	24,6				
472,3	12,9				

Banda cu maxim centrat la numărul de undă 250,5 cm⁻¹ poate fi obținută prin interacțiunea modului de vibrație cu frecvența $\tilde{\nu}_{Te} = 122,1$ cm⁻¹, cu vibrația rețelei cristaline a compusului *GaTe* cu numărul de undă 130,7 cm⁻¹ [271]. Acest proces de însumare a frecvențelor poate interveni dacă ținem seama că surplusul de atomi în compușii A^{III}B^{VI} se acumulează preponderent în spațiul Van der Waals. Odată cu benzile de vibrație monofonice a rețelei monoclinice de *GaTe*, cu numerele de undă 112,9 cm⁻¹ (A_g), 176,9 cm⁻¹ (ω_{TO} (E||b)) și 200,8 cm⁻¹ (ω_{TO} (E⊥b)), spectrul Raman al compusului conține și benzi de vibrație bifonice ale rețelei cristaline de *GaTe*. Astfel, banda cu numărul de undă 227,2 cm⁻¹ poate fi obținută în rezultatul însumării vibrației a doi fononi cu numărul de undă 112,9 cm⁻¹. În același mod, banda din spectrul Raman cu numărul de undă 345,9 cm⁻¹ poate fi considerată ca suma a doi fononi ω_{TO} (E||b). Banda cu acest număr de undă a fost identificată ca vibrație optică transversală antisimetrică pară. Aceasta este prezentă la 170 cm⁻¹ în spectrele IR de reflexie și în spectrele Raman analizate în lucrarea [188].

Te metallic se oxidează în atmosferă, formând compusul TeO_2 [274]. Astfel, este de așteptat ca în compusul $GaTe$ sintetizat din componente elementare să se formeze cristalitele oxizilor respectivi. După cum s-a demonstrat prin măsurări ale spectrelor de absorbție, reflexie IR și difuziune Raman, pe suprafața cristalelor de $CdTe$ supuse acțiunii radiației laser se formează oxidul TeO_3^{2-} [273]. Acest oxid este prezent și în cristalele $GaTe$ sintetizat din componente elementare. Oxigenul în fiolele în care se efectuează sinteza compusului și creșterea monocristalului cel mai probabil este absorbit inițial pe pereții fiolei, iar la temperaturi înalte de ~1000 K are loc desorbția. Prezența oxidului TeO_3^{2-} este determinată după prezența modurilor de vibrație cu numere de undă $319,5\text{ cm}^{-1}$ (314 cm^{-1} [273]). Banda $472,5\text{ cm}^{-1}$ poate prezenta suma modurilor $345,9\text{ cm}^{-1}$ și $130,7\text{ cm}^{-1}$ ($GaTe$). Așadar, putem concluziona că în cristalele de $GaTe$ obținute din componente elementare Ga și Te (5N) se obțin cristale de $GaTe$ monoclinic, ce conține un surplus de cristalite de Te și impurități de TeO_3^{2-} .

3.4.4. Seleniura de indiu

Spectrul FTIR de reflexie, în regiunea $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, a compozitului $InSe\text{-}CdSe$ obținut prin tratament termic al cristalelor de $InSe$ în vapori de Cd la 770 K, timp de 24 ore, este prezentat în Figura 3.30. Frecvențele minimelor funcției $R(\tilde{\nu})$ sunt incluse în Tabelul 3.7.

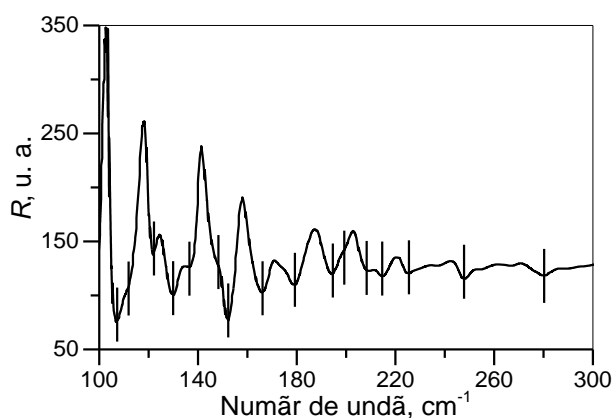


Fig.3.30. Spectrul FTIR de reflexie a compozitului $InSe\text{-}CdSe$ obținut prin tratament termic al cristalelor de $InSe$ în vapori de Cd la 770 K, timp de 24 ore.

În acest tabel pentru comparație sunt introduse frecvențele modurilor de vibrație ale compușilor $InSe$ și $CdSe$. În $InSe$ modurile de vibrație nepolare au frecvențele 117 cm^{-1} , 177 cm^{-1} și 225 cm^{-1} [275]. Aceste moduri de vibrație sunt active atât în spectrele de absorbție, cât și în cele de reflexie IR. După cum se vede din Tabelul 3.7, compozitul obținut prin tratament termic al cristalelor de $InSe$ în vapori de Cd , conține cristalite bine formate (contururi înguste ale benzilor de vibrație de $CdSe$ și cristalitele de bază, $InSe$). În spectrul FTIR din Figura 3.30 se conțin și benzi de vibrație active în spectrele de difuziune Raman. Conform regulilor de selecție, modurile polare de vibrație sunt interzise în spectrele de absorbție și reflexie.

Tabelul 3.7. Interpretarea benzilor din spectrul de reflexie a compozitului *InSe-CdSe*

Valori experimentale, cm^{-1}	<i>InSe</i> [92, 275, 276]	<i>CdSe</i> [259]
108		110 $\tilde{\nu}_{\text{LA}}$
112	114	
122		120 $2\tilde{\nu}_{\text{TA}}$
130		
136		
148		
153		155 $\tilde{\nu}_{\text{TO}}$
166		166 ω_o
179	174	$3\tilde{\nu}_{\text{TA}}$
194	190	
199	199 $E_1(\text{TO})$	
208		207 $\tilde{\nu}'_{\text{LO}}$
214	210 $E(\text{LO})$	210 $\tilde{\nu}_{\text{LO}}$
225	225	
247		$4\tilde{\nu}_{\text{TA}}$
280		$\tilde{\nu}_{\text{TO}}+2\tilde{\nu}_{\text{TA}}$

După cum se vede din Figura 3.30, benzile respective (199 cm^{-1} și 210 cm^{-1}) sunt benzi cu intensitate mică. Banda FTIR de reflexie cu frecvența 210 cm^{-1} se evidențiază ca un prag slab datorită interzicerii acestora conform regulilor generale de selecție în spectrele IR și Raman [277]. La fel sub formă de prag pe conturul benzii de reflexie a cristalelor de *CdSe* se evidențiază și banda 199 cm^{-1} .

Astfel, în rezultatul analizei spectrelor de reflexie FTIR a compozitului *InSe-CdSe* putem concluziona că acesta conține benzi de vibrație caracteristice atât compusului *InSe*, cât și compusului *CdSe*.

3.5. Analiza tipurilor de vibrații ale rețelei cristaline a compușilor primari *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, și a structurilor obținute prin tratament termic în vapori de *Zn* și *Cd*

Legăturile dintre ionii cristalelor primare de tipul $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, cât și a celor obținute prin tratament termic în vapori de *Cd* și *Zn* (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnS*, *ZnSe*, *ZnTe*) sunt legături puternice de tip ionic-covalent. Frecvențele vibrațiilor optice monofonice ($\tilde{\nu}_{\text{LO}}$, $\tilde{\nu}_{\text{TO}}$) și permitivitatea dielectrică (la frecvențe joase ϵ_0 și la frecvențe înalte ϵ_∞) sunt legate prin relația Lyddane-Sachs-Teller [278]:

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{LO}}}{\tilde{\nu}_{\text{TO}}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}}. \quad (3.13)$$

Totodată, permitivitățile dielectrice, ϵ_0 și ϵ_∞ , și frecvența vibrațiilor longitudinale sunt legate prin egalitatea [279]:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + 4\pi\rho \frac{1}{\tilde{\nu}_{LO}^2}, \quad (3.14)$$

unde

$$\rho = \frac{N}{M}(e^*)^2 \frac{1}{\omega_{LO}^2}. \quad (3.15)$$

Pe lângă parametrii care derivă din dependența coeficientului de reflexie, în regiunea vibrațiilor monofonice ale rețelei de numărul de undă, un parametru important care determină intensitatea în spectre (reflexie/absorbție) este sarcina efectivă macroscopică Szigeti e_S [280]:

$$\frac{e_S}{e} = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{M}}{N}\right)^{1/2} \frac{3\omega_{TO}}{\varepsilon_\infty + 2}. \quad (3.16)$$

Aici, \bar{M} este masa redusă a perechii de ioni:

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}, \quad (3.17)$$

iar N este numărul de perechi de ioni în unitatea de volum ($N = k/V$, $V = a^2c\sqrt{3/2}$),

$\varepsilon_\infty = n^2$ (indicele de refracție în regiunea IR mediu).

Constanta dielectrică ε_0 la frecvențe joase a fost determinată din măsurări ale capacității electrice a condensatorului umplut cu substanța activă:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_0^* S}{d}, \quad (3.18)$$

unde $\varepsilon_0^* = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m este permitivitatea dielectrică a vidului.

Pentru efectuarea măsurărilor au fost confecționate structuri Met.-SC-Met. cu electrozi metalici de In . Aria suprafeței condensatoarelor a variat în intervalul 15-50 mm². Grosimea plăcilor de semiconductor a fost de la 10 μm, pentru plăcile de GaS și $GaSe$, până la ~100 μm, în cazul compozitelor A^{III}B^{VI}- A^{II}B^{VI}. Capacitatea electrică a condensatoarelor a fost măsurată cu ajutorul punții de curent alternativ de tip E8-4A. Rezultatele măsurărilor sunt incluse în Tabelul 3.8.

Constanta dielectrică ε_∞ a fost calculată din ecuația (3.13) fiind mășurați parametrii ε_0 , $\tilde{\nu}_{LO}$ și $\tilde{\nu}_{TO}$. Totodată, constanta forței care acționează între perechea de ioni (k^*) depinde de frecvența vibrațiilor optice transversale $\tilde{\nu}_{TO}$ și de masa redusă μ a perechii de ioni care vibrează:

$$k^* = 4\pi^2 \tilde{\nu}_{TO}^2 \mu. \quad (3.19)$$

Masele reduse ale dipolilor din celula elementară pentru compuşii studiați sunt introduse în Tabelul 3.8. În compuşii lamelari frecvența vibrațiilor optice transversale $\tilde{\nu}_{TO}$ este dată de vibrația atomului de Ga cu deformația de întindere a rețelei, adică putem considera că $\mu \equiv M_{Ga}$ (M_{Ga} – masa atomului de Ga). Așadar, din măsurări ale spectrului de reflexie IR s-au determinat frecvențele de vibrațiilor monofonice ($\tilde{\nu}_{LO}$, $\tilde{\nu}_{TO}$) și permitivitatea electrică statică ε_0 . Din formulele (35-41) s-au determinat permitivitatea electrică ε_∞ , constanta forței și sarcina efectivă

Szigeti (e_s) pentru cristalele primare de *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*. Pentru comparație, în Tabel sunt incluși parametrii respectivi pentru compușii $A^{II}B^{VI}$ (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*, *ZnS*, *ZnSe* și *ZnTe*)

Sarcina electrică efectivă Szigeti, e_s , mărime care reprezintă sarcina microscopică a dipolului respectiv, pentru cristalele ionice este de $\sim 0,8 e$ (e – sarcina electronului). Valorile sarcinii electrice efective Szigeti pentru compușii $A^{II}B^{VI}$ (Tabelul 3.8) variază de la 0,88 pentru *ZnS* și *CdSe*, până la 0,65 pentru *ZnTe* [187]. Valori și mai mici sunt caracteristice compușilor $A^{III}B^V$, astfel pentru *GaSb* $e_s = 0,30$, iar pentru *GaAs* – 0,43 [281]. În acești compuși între atomi acționează preponderent forțe puternice – covalente. Sarcina efectivă Szigeti în cristalele studiate (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) este cuprinsă în intervalul 0,6-0,72, ceea ce indică despre superioritatea legăturilor covalente față de cele ionice.

În Tabelul 3.8 sunt incluse de asemenea valorile permitivității electrice ϵ_0 măsurate la frecvență joasă (1 kHz), a semiconductorilor *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, și a compozitelor obținute prin tratament termic în vapori de *Zn* și *Cd*.

Tabelul 3.8. Caracteristicile dielectrice ale semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$ și a structurilor $A^{III}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ studiate

Compus/ compozit	Frecvențele fononilor, cm^{-1}		Permitivitatea dielectrică			Masa redusă a perechii de ioni, u. a. m.	Sarcina efectivă e_s/e	n	
	$\tilde{\nu}_{LO}$	$\tilde{\nu}_{TO}$	ϵ_0 (cond.)	ϵ_0 (optic)	ϵ_∞				\perp
<i>GaS</i> [63, 282]	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> [256, 282, 283]	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> [282, 284]	205	173	7,8	10,58 () 9,66 (\perp)	7,29 () 6,97 (\perp)	45,09	0,72		
<i>InSe</i> [257, 282, 284]	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> [187]	306	241		8,5	5,3	24,95	0,88		
<i>CdSe</i> [187]	213	168		9,4	5,8	46,39	0,88		
<i>CdTe</i> [187]	169	141		10,2	7,1	59,76	0,74		
<i>ZnS</i> [187]	356	274		9,6	5,7	21,51	0,88		
<i>ZnSe</i> [187]	246	207		7,6	5,4	35,77	0,70		
<i>ZnTe</i> [187]	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						

Este ușor de observat că permitivitatea dielectrică ϵ_0 măsurată prin metoda condensatorului (1 kHz) are valori medii față de ϵ_0 și ϵ_∞ - optice și se găsesc în intervalul de la 11,1, pentru

compozitul *GaSe-ZnSe*, până la 17,3 pentru *GaTe-CdTe*. Din acest tabel se vede că permitivitatea electrică statică $\epsilon_{0\ opt}$ atât pentru cristalele *GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*, cât și pentru compușii *CdS*, *ZnS*, *CdSe*, *ZnSe*, are valori mai mici decât pentru compozite.

Dacă admitem că permitivitatea electrică statică a cristalitelor compușilor $A^{III}B^{VI}$ și a compușilor $A^{II}B^{VI}$ din compozit se schimbă liniar de la valori mici spre valori mari în funcție de ponderea componentei cu ϵ_0 mai mare. Valorile pentru ϵ_0 obținute experimental sunt mult mai mari. Astfel, permitivitatea electrică statică a compusului *GaTe* măsurată la frecvența 1 kHz este egală cu 7,8, iar cea a compusului *CdTe* – 10,2, pe când pentru compozitul *GaTe-CdTe* este de 17,1. Valorile mărite ale permitivității electrice statice pot fi obținute dacă în materialul măsurat se găsesc cristalite metalice. Adică odată cu cristalitele de *GaTe* și *CdTe* se găsesc microcristalite metalice. Prezența incluziunilor metalice (*Ga*, *Cd*) în compozitele studiate de noi, în deosebi în compozitul *CdTe-GaTe*, a fost demonstrată prin analiza EDX. Astfel, în rezultatul formării legăturilor *Cd-Te* se eliberează *Ga* metalic care se coagulează în microsferă în interiorul compozitului, conducând astfel la obținerea unui material cu permitivitate electrică înaltă.

3.6. Concluzii la Capitolul 3

1. Marginea benzii fundamentale în cristalele de *GaS* la temperatura camerei este determinată de tranziții optice indirecte cu emisia și absorbția fononilor cu energia 44,5 meV, iar la temperaturi joase doar cu emisia acestor fononi. Lățimea benzii interzise indirecte determinată din analiza spectrelor de absorbție este 2,508 eV la 300K și 2,562 eV la 80 K. Prezența cristalitelor de *CdS* în structurile nanolamelate *GaS-CdS* duce la creșterea rapidă a coeficientului de absorbție la energii $h\nu > 2,44$ eV la temperatura camerei, și $h\nu > 2,58$ eV la $T = 80$ K.

2. Tratatamentul cristalelor de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperaturi mult mai mici (620 K) decât temperatura de topire (1097 K), duce la formarea benzilor de absorbție impuritară în regiunea energiilor 1,48-1,61 eV, interpretate ca absorbție în cristalitele de *CdTe* din compozitul *GaTe-CdTe*. Creșterea coeficientului de absorbție în această regiune spectrală indică indirect despre mărirea componentei *CdTe* din compozit la majorarea temperaturii tratamentului.

3. Din studiul spectrelor de absorbție a cristalelor de *InSe* la temperaturi din intervalul 80-300 K 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 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.

4. Tratatamentul termic al lamelor monocristaline de *GaTe* și *InSe* în vapori de *Cd* la temperaturi apropiate de punctele de topire ale acestor compuși duce la granulara 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. Din analiza spectrelor de difuziune, folosind funcția Kubelka-Munk, s-a stabilit că structura spectrelor de absorbție este determinată preponderent de absorbția în cristalitele ce intră în componența 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 stabilite, precum și la majorarea temperaturii, densitatea cristalitelor de *CdTe* și *ZnTe* în *GaTe*, a cristalitelor de *CdSe* și *ZnSe* în *InSe*, este în creștere.

5. Creșterea coeficientului de absorbție în regiunea tranzițiilor optice directe a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu*, probabil este datorată absorbției radiației de către ionii Eu^{3+} .

6. Spectrele de absorbție și reflexie FTIR în regiunea vibrațiilor mono- și multifononice în cristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaSe:Eu* și în compozitele obținute prin tratament termic a acestor cristale în vapori de *Cd* și *Zn*, conțin benzi multifononice obținute prin combinarea vibrațiilor monofononice LO și TO, și a fononilor corespunzători punctelor de simetrie înaltă a zonei Brillouin. Totodată, se pune în evidență prezența oxidului Ga_2O_3 în calitate de impuritate în lamele de *GaS*. La numere de undă mai mari de 1100 cm^{-1} se pun în evidență benzi de reflexie a moleculelor de gaze din atmosferă.

7. 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 atât în polarizația $\vec{E} \perp$, cât și în polarizația $\vec{E} \parallel c$.

8. În compozitele obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaSe* în vapori de *Cd* și *Zn* sunt active atât modurile de vibrație monofononice, cât și combinații ale acestora cu vibrațiile optice și acustice. Spectrele de reflexie FTIR ale cristalelor de *GaSe:Eu* 0,5% at. tratate în vapori de *Cd* și *Zn* demonstrează prezența atât a cristalitelor de *CdSe* și *ZnSe* cât și a cristalitelor de *EuSe*.

9. 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 de cca două ori mai mare față de cea a cristalelor componente, diferență datorată prezenței clusterelor metalice în compozite.

4. PROCESE DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN COMPUȘII LAMELARI A^{III}B^{VI} ȘI ÎN STRUCTURILE NANOLAMELATE OBTINUTE PE BAZA LOR PRIN TRATAMENT ÎN VAPORI DE Cd ȘI Zn

Domeniile aplicative ale semiconductorilor în dispozitive optoelectronice și fotoelectronice sunt determinate de compoziția și structura cristalină, de structura benzilor energetice, și de diagrama nivelelor energetice din banda interzisă a materialului. Dacă structura benzilor energetice poate fi studiată prin intermediul măsurărilor optice într-un interval larg de lungimi de undă, atunci caracteristicile stărilor energetice din banda interzisă proprie și acele induse prin dopare și intercalare pot fi caracterizate prin cercetări ale fotoluminescenței și a efectelor fotoelectrice.

4.1. Proprietăți fotoluminescente

4.1.1. Sulfura de galiu

Spectrul de fotoluminescență a lamelor de *GaS*, la $T = 80$ K, conține două benzi A și B în regiunea vizibilă (Figura 4.1).

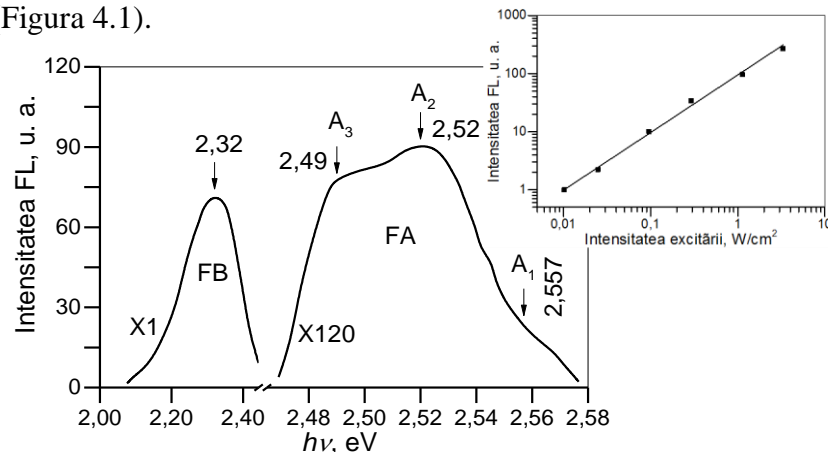


Fig.4.1. Spectrul de FL, la $T = 80$ K, a lamelor de *GaS*. Inset: Dependența intensității benzii cu maxim la energia 2,32 eV de intensitatea de excitație.

Banda A este formată prin suprapunerea a cel puțin trei benzi cu maxime la 2,557 eV (A_1), 2,520 eV (A_2) și 2,490 eV (A_3). Banda de emisie a excitonilor liberi indirecti este localizat la marginea benzii fundamentale de absorbție cu maxim la energia 2,571 eV [55, 217].

Procesul de emisie luminescentă în rezultatul anihilării excitonilor indirecti se realizează simultan cu emisia fononilor. Autorii lucrării [55] consideră că procesul de emisie excitonică a radiației are loc cu emisia și absorbția fononilor cu energia $\hbar\omega_f = 10$ meV. Lățimea benzii interzise indirecte a cristalelor *GaS*, la temperatura 80 K, este egală cu suma:

$$E_{gi} = E_{ex i} + R_{ex} + \hbar\omega_f, \quad (4.1)$$

unde R_{ex} – energia de legătură a excitonilor liberi indirecti.

Pentru $E_{ex\ i} = 2,571$ eV, $R_{ex} = 14$ meV obținem $E_{gi} = 2,595$ eV. Astfel, banda A_1 (Figura 4.1) poate fi interpretată ca recombinare luminescentă a excitonilor indirecti localizați, cu energia de legătură 14 meV. Benzile A_2 și A_3 , cu contur larg care predomină după intensitate în regiunea albastru a spectrului pot fi asociate recombinării de tip donor-acceptor. Aceste benzi sunt deplasate spre energii mici, față de banda de emisie a excitonilor indirecti liberi cu 71 meV și 64 meV. Energiile acestor benzi nu depind de prezența dopanților, precum *Mn* [217], *Zn* [60], *Cu* [285] și sunt deplasate de la linia excitonilor indirecti spre energii mult mai mari decât energia fononilor optici fundamentali în cristalele β -*GaS* a căror energii sunt egale cu 36,6 meV (fononul transversal optic) și 44 meV (fononul longitudinal optic) [286]. Fononii longitudinali optici nu participă în procesele de generare-recombinare a luminescenței.

Atenuarea termică pronunțată a intensității benzilor A_1 și A_2 intensitatea cărora la temperatura 120 K este la nivelul fondului măsurărilor servesc drept indicator despre natura excitonică. Întrucât banda de emisie a excitonilor indirecti liberi este localizată la energia 2,571 eV și are loc cu emisia fononilor de ordinul 7-10 meV, rezultă că benzile de emisie A_1 (2,557 eV), A_2 (2,520 eV) și A_3 (2,49 eV), pot fi considerate ca anihilare luminescentă a excitonilor indirecti cu emisia fononilor cu energiile 21 meV, 58 meV și, respectiv, 88 meV. Astfel de energii ale fononilor au fost obținute din măsurări ale absorbției luminii modulate cu câmp electric [55]. Întrucât energia de legătură electron-gol a excitonilor indirecti este de ~ 14 meV, rezultă că suma energiilor nivelelor donoare și acceptoare, datorită cărora se formează benzile de emisie fotoluminescentă în regiunea albastru a spectrului este egală cu 65 meV (A_2) și, respectiv, 95 meV (A_3).

Banda B cu maxim la energia 2,32 eV este dominantă în spectrul de FL și după cum se vede din Figura 4.1 are un contur fără structură fină caracteristic benzilor impuritate [60, 287]. Energia benzii din regiunea verde a spectrului depinde de natura și concentrația impurităților introduse în material prin dopare. În [61] din analiza dependenței intensității de temperatură și de intensitatea de excitare se concluzionează că această bandă se formează în rezultatul recombinării donor-acceptor. În Figura 4.1, Inset este prezentată variația intensității FL de intensitatea de excitare cu radiația din adâncul benzii fundamentale a compusului *GaS*, a benzii cu energia 2,32 eV, la temperatura 80 K. Întrucât intensitatea FL crește liniar odată cu intensitatea de excitare, putem considera că această bandă satisface cerința cineticii mono-moleculare [288] caracteristice pentru centrele de luminescență.

Tratarea lamelor monocristaline de *GaS* în vapori de *Zn*, la temperatura 750 K, duce la schimbarea structurii spectrului de FL la temperatura 80 K. După cum se vede în Figura 4.2 în regiunea marginii benzii fundamentale de absorbție a cristalelor *GaS* este prezentă o bandă de

FL, îngustă, cu maxim de intensitate la 2,84 eV, o bandă, de intensitate mică, cu maxim la 2,48 eV și o bandă dominantă, după intensitate, cu maxim la 2,12 eV. Intercalarea atomilor de Zn între împachetările *S-Ga-Ga-S* duce la slăbirea până la nivelul de fond a benzii cu maxim de intensitate la 2,32 eV (Figura 4.1).

Lățimea benzii interzise indirecte în semiconductorul *GaS* nedopat, la temperatura 77 K, este egală cu 2,591 eV [55]. În spectrele de FL ale cristalelelor de *GaS* dopate cu Zn, la 77 K, sunt active patru benzi de emisie a excitonilor indirecti cu emisia fononilor cu maxime de intensitate la 2,570 eV, 2,555 eV, 2,534 eV, 2,521 eV și 2,480 eV [60]. După cum s-a prezentat mai sus, benzile de FL cu energia 2,555 eV și 2,521 eV, sunt active și în spectrele de FL a monocristalelelor *GaS* nedopate. Totodată, în cristalele dopate cu Zn în cantități de 1% at. se formează o bandă cu intensitate dominantă în regiunea 1,6-2,2 eV, cu maxim la energia 1,85 eV [60].

După cum se vede din Figura 4.2, în spectrul de FL, la $T = 293$ K, al lamelor de *GaS* tratate în vapori de Zn este prezentă o bandă de emisie complexă, localizată în regiunea 1,86-2,30 eV, cu maxim la energia $\sim 2,12$ eV. Această bandă este compusă din cel puțin cinci subbenzi, cu maxime la $\sim 2,24$ eV, 2,19 eV, 2,12 eV, 2,04 eV și 1,87 eV. Privitor la natura particularității 1,87 eV în [60] prin măsurări ale variației intensității FL cu temperatura și cu intensitatea de excitare se demonstrează mecanismul de emisie a centrului format din complexe acceptor-vacanțe. După cum s-a demonstrat prin măsurări XRD în rezultatul intercalării atomilor de Zn se formează un material compus din cristalite de *ZnS* și de *GaS*. Astfel, banda de FL cu maxim la 2,84 eV este legată cu prezența cristalitelor de *ZnS*. Structura spectrului de FL a cristalelelor de *ZnS* depinde de natura dopantului și conține câteva benzi de emisie maximele cărora depind de tipul dopantului.

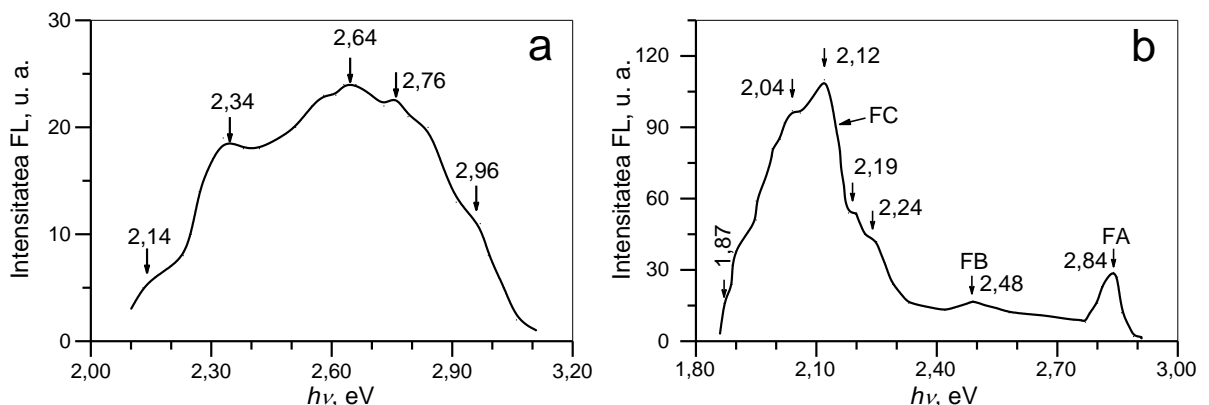


Fig.4.2. Spectrul de FL, la 293 K (a) și 80 K (b), al plăcilor de *GaS* tratate în vapori de Zn, la temperatura 750 K, timp de 6 ore.

Spectrul de FL a cristalelelor de *ZnS* conține o bandă largă, care acoperă intervalul de energii 2,2-3,0 eV, maximul căreia variază în funcție de dopant. Maximul benzii de FL în cristalele de *ZnS* dopate cu Ga este localizat la 2,64 eV [289]. Lățimea benzii interzise directe în cristalele

ZnS, la $T = 80$ K, este egală cu 3,82 eV [290]. Astfel, banda de FL cu maxim la 2,84 eV poate fi considerată ca nivel de recombinare radiativă în cristalitele de *ZnS* din compozit. Natura benzii 2,48 eV și 2,12 eV este legată de procesele de recombinare în cristalele *GaS* dopate cu *Zn*. Spectrul de FL al cristalelor *GaS* dopate cu *Zn*, la temperatura 80-100 K, este compus din două benzi cu maxime la energia 2,47 eV și 2,17 eV. Vacanțele de *Ga* formează în cristalele de *GaS* trei tipuri de nivele acceptoare. Electric aceste vacanțe se găsesc în trei stări de ionizare V_{Ga}^{+2} , V_{Ga}^{+1} și V_{Ga}^0 . Atomii de *Zn* substituind vacanțele de *Ga* pentru păstrarea neutralității electrice se găsesc în stările Zn^{-1} și Zn^0 . Banda de emisie cu maxim la energia 2,47 eV în lucrarea [62] se consideră ca tranziție electronică în complexul *Zn* localizat în vacanța V_{Ga}^{+2} – donor.

Banda de emisie FL cu maxim la energia 2,12 eV poate fi considerată ca emisie radiativă a complexului format de către donorul V_{Ga}^{+2} cu acceptorul de *Zn* în cristalele *GaS*. Substituirea vacanței *Ga* cu *Zn* duce la formarea legăturii chimice *Zn-S* în interiorul împachetării stratificate. Totodată, *Zn* intercalat între planele calcogenului (*S*) a două împachetări stratificate la temperaturi suficiente, formează legătura de valență cu atomii de *S*. Astfel, prin intercalarea cristalelor de *GaS* cu *Zn* din fază de vapori, se obțin două tipuri de centre de luminescență, unul în interiorul împachetării elementare, iar altul între împachetările elementare.

Spectrele de FL ale plăcilor monocristaline de *GaS* tratate în vapori de *Cd* la temperatura 750 K, timp de 6 ore, sunt prezentate în Figura 4.3, la temperatura 293 K (a) și 80 K (b).

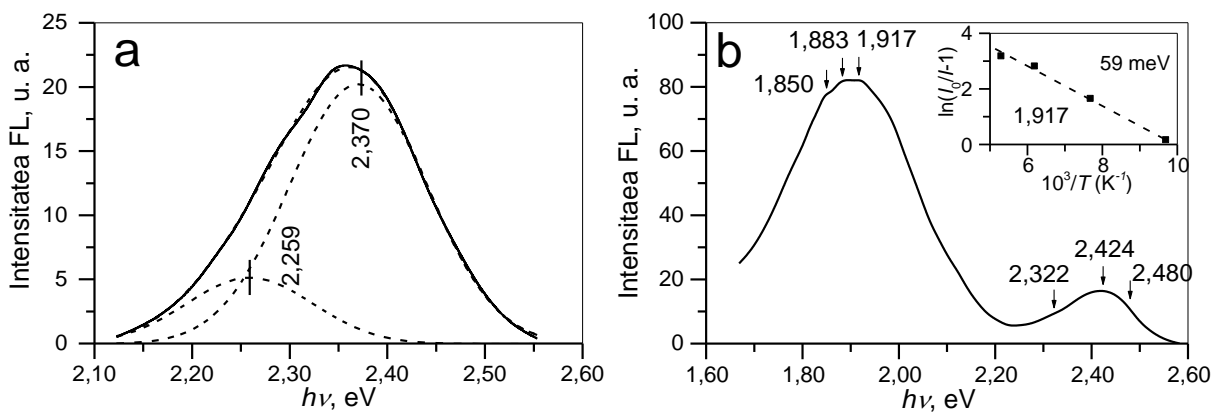


Fig.4.3. Spectrul de FL, la 293 K (a) și 80 K (b), a plăcilor de *GaS* tratate în vapori de *Cd*, la temperatura 750 K, timp de 6 ore. Inset: Dependența de temperatură a intensității benzii 1,917 eV (80 K).

Compozitul *GaS-CdS* își manifestă proprietățile fotoluminescente în intervalul de temperaturi 80-293 K. Spectrul de fotoluminescență la 293 K constă dintr-o singură bandă, relativ largă (0,2 eV) cu intensitate maximă la 2,35 eV. Ținând cont de faptul că atât *GaS*, cât și *CdS*, sunt semiconductori de tip *n*, și de faptul că la 293 K banda interzisă directă a compusului *CdS* este egală cu 2,53 eV [291], iar cea indirectă a compusului *GaS* determinată din marginea benzii de absorbție este 2,44 eV, atunci fotoluminescența compozitului *GaS-CdS*, la 293 K, este

determinată de către tranzițiile donor-acceptor în *CdS*. Banda de la 2,35 eV lipsește în compusul *GaS*. Descrescerea temperaturii de la 293 K până la 80 K duce la o restructurare a spectrului de FL. Acesta este compus din două benzi (Figura 4.3, b) cu intensități maxime în regiunile spectrale 1,89-1,92 eV și 2,37-2,43 eV. Prezența fotoluminescenței în regiunea verde, cu o structură formată din două benzi (maximele de la 2,37 eV și 2,40 eV) este caracteristică pentru compusul *CdS* policristalin. Formarea compusului *CdS* duce la apariția unei cantități mari de *Ga* care poate crea, în banda interzisă a acestuia, nivele acceptoare adânci. Aceste nivele pot fi responsabile pentru formarea benzilor de emisie donor-acceptor în regiunea 1,89-1,92 eV. Energia de activare a acestei benzi este 59 meV (Figura 4.3, Inset).

În Figura 4.4 este prezentată dependența de temperatură a poziției energetice a benzii de FL cu maxim la $h\nu = 2,424$ eV (80 K), iar în Inset este prezentată dependența de temperatură a intensității acestei benzi.

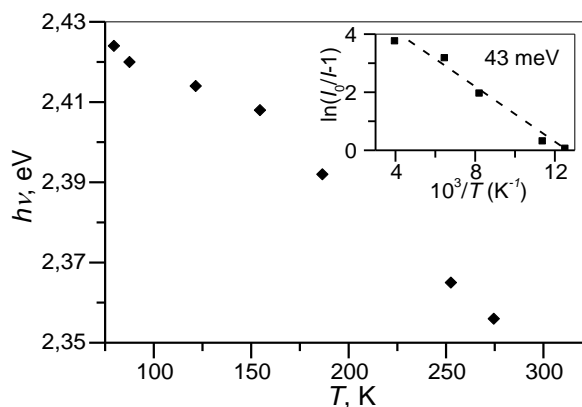


Fig.4.4. Dependența de temperatură a poziției energetice a benzii de FL cu maxim la $h\nu = 2,424$ eV (80 K). Inset: dependența de temperatură a intensității acestei benzi.

Coeficientul termic de deplasare a benzii 2,424 eV (80 K) este de $4,2 \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$. Coincidența coeficientului termic de micșorare a lățimii benzii indirecte la creșterea temperaturii, cu coeficientul termic de deplasare a benzii de FL de margine este un criteriu ce permite clasificarea acestei benzi la categoria tranzițiilor radiative cu participarea fononilor.

Studiul proprietăților fotoluminescente ale cristalelor de *GaS:Eu* 0,05% at. este prezentat în Anexa 3.

4.1.2. Seleniura de galiu

În Capitolul 2, prin analiza XRD a fost stabilită prezența cristalitelor de *ZnSe* în materialul obținut prin tratament termic al plăcilor monocristaline de *GaSe* în vapori de *Zn*. Monocristalele au fost crescute cu un surplus de ~0,1% at. de *Ga* pentru a micșora concentrația vacanțelor (V_{Ga}) în subrețeaua metalului. Fotoluminescența materialului obținut a fost excitată cu radiația laserului

N_2 ($\lambda = 337,4$ nm) și cu a doua armonică a laserului $Nd:YAG$ ($\lambda = 532$ nm). La temperatura 80 K, materialul emite radiație luminescentă în regiunea roșu-oranj a spectrului.

În Figura 4.5 sunt prezentate spectrele de FL ale cristalelelor de $GaSe$ până la (curba 1) și după tratamentul termic în vapori de Zn , la temperatura 830 K, timp de 24 ore (curba 2) la excitare cu radiația laserului N_2 ($\lambda = 337,4$ nm).

După cum se vede din această figură, spectrul cristalelelor de $GaSe$ netratate se manifestă în regiunea 1,8-2,2 eV și conține trei benzi bine conturate (A_1 , A_2 și C) și un platou (B). În această regiune FL este determinată de emisia excitonilor indirecti cu emisia fononilor. Maximul benzii A_1 (2,092 eV) se interpretează ca anihilare luminescentă a excitonilor localizați la acceptori, cu energia de legătură de ~ 6 meV. Banda A_2 cu maxim la 2,073 conform lucrării [292] poate fi interpretată ca prima repetare fononică a excitonilor direcți cu emisia fononilor cu energia 19 meV. Fononul cu energia 18,8 meV [292-294] reprezintă vibrație a împachetărilor elementare $Se-Ga-Ga-Se$ ca un întreg una față de alta în rețeaua hexagonală a politipului $\epsilon-GaSe$. Platoul B, cu intensitate maximă la energia $\sim 2,05$ eV în lucrarea [294] este interpretat ca anihilare luminescentă a excitonilor indirecti. Banda C cu maxim la energia 1,920 eV este prezentă și în cristalele de $GaSe:Cu$ și se interpretează ca emisie a excitonilor indirecti prin centrul localizat în vecinătatea benzii de valență [292]. Prezența dopanților (Zn , Cd) în cantități de până la 0,5% at. stinge FL excitonică și formează benzi de FL impuritate în regiunea 1,25-1,80 eV [295, 296].

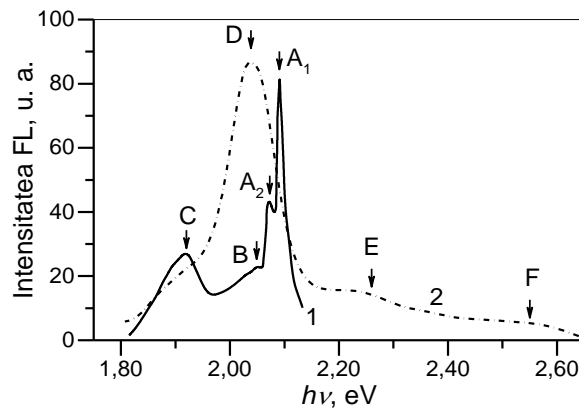


Fig.4.5. Spectrele de FL, la 80 K, ale cristalelelor de $GaSe$ până la (curba 1) și după tratamentul termic în vapori de Zn (curba 2) la excitare cu radiația laserului N_2 ($\lambda = 337,4$ nm).

Spectrul de FL al compozitului $GaSe-ZnSe$ prezentat în Figura 4.5, curba 2, acoperă un interval larg de energii de la 1,80 eV până la 2,65 eV. Acesta conține o bandă cu intensitate dominantă la 2,04 eV (D) și trei benzi de intensitate mică la energiile 1,92 eV (C), 2,26 eV (E) și 2,55 eV (F). Această structură a spectrului de FL găsește interpretare dacă ținem seamă că la suprafața plăcii de $GaSe$ tratat termic în vapori de Zn se formează un strat policristalin de $ZnSe$, care servește ca sursă de emisie FL. În regiunea benzii D se găsește banda de emisie a excitonilor indirecti în $GaSe$ [292] și banda de emisie autoactivată în cristalitele de $ZnSe$ [297, 298]. Benzile

E (2,26 eV) și F (2,55 eV) se găsesc la energii mult mai mari decât lățimea benzii interzise în *GaSe* (2,123 eV), dar au energie mai mică decât lățimea benzii interzise în cristalele *ZnSe* (2,812 eV, la $T = 78$ K [299]), și deci cel mai probabil sunt generate în cristalitele de *ZnSe* a compozitului *GaSe-ZnSe*.

O confirmare indirectă a acestei admiteri este lipsa acestor benzi în spectrul de FL la excitarea compozitului cu radiația primei armonici a laserului *Nd* ($\lambda = 532$ nm, $W = 100$ mW) (Figura 4.6). La excitarea FL cu fotoni cu energia mai mică (2,330 eV, 532 nm) decât lățimea benzii interzise în *ZnSe* evident că se generează purtători de sarcină de neechilibru în cristalitele de *GaSe* ale compozitului.

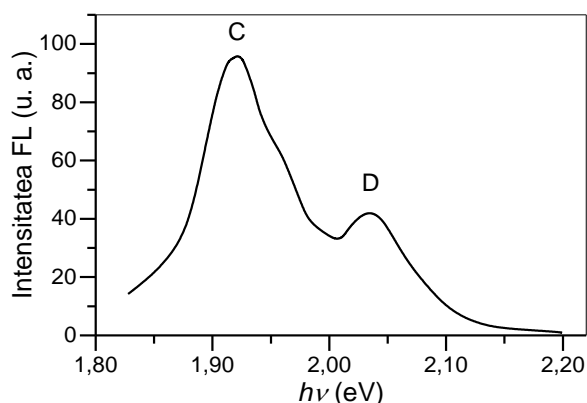


Fig.4.6. Spectrul de FL, la $T = 80$ K, a compozitului *GaSe-ZnSe* la excitare cu lungimea de undă 532 nm, $P = 100$ mW.

Spectrul de FL a cristalelor *ZnSe* nedopate, la $T = 78$ K, este compus din trei benzi: banda de margine cu maxim la 2,707 eV, banda verde – 2,26 eV și banda oranj – 2,042 eV. În spectrul de FL (Figura 4.6) predomină, după intensitate, banda C, cu maxim la energia 1,92 eV. Banda D are intensitatea mai mică decât banda C, fapt care confirmă că banda D din spectrul de FL excitat cu radiația laserului N_2 (Figura 4.5, curba 2) este formată prin suprapunerea benzii oranj (2,042 eV) din spectrul de FL al cristalitelor *ZnSe* cu banda de anihilare luminescentă a excitonilor indirecti în cristalitele de *GaSe* din compozitul *GaSe-ZnSe*.

Structura spectrului de FL a compozitului *GaSe-ZnSe* la excitarea FL cu fotoni cu energia (2,330 eV), cât și buna coincidență a benzii D cu spectrul de FL al cristalelor de *ZnSe* nedopat sunt factorii care indică că benzile E și F se obțin prin recombinare luminescentă a purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalele de *ZnSe* din compozit. Este cunoscut că prezența cantităților mici ($\leq 0,01\%$ at.) de impurități de *Cu*, *Cd* [292, 296] în *GaSe* duce la formarea benzii PL în regiunea 1,90 eV, fapt care ne permite să asociem banda de la 1,92 eV, din spectrul de PL a compozitului *ZnSe-GaSe*, la emisie impuritară în cristalitele de *GaSe*.

Studiul proprietăților fotoluminescente ale cristalelor de *GaSe:Eu* este prezentat în Anexa 3.

4.1.3. Telurura de galiu

Spectrele de FL, la $T = 80$ K, a plăcii de $GaTe$, la excitare cu flux de radiație de $0,25$ kW/cm² și $2,5$ kW/cm², conțin o bandă îngustă cu maxim la $1,771$ eV și o bandă cu intensitate mică, cu maxim slab conturat la $\sim 1,68$ eV (Figura 4.7, a). Maximul benzii de FL dominante coincide cu linia de absorbție a excitonilor direcți în starea $n = 1$ [222], la temperatura 80 K, și poate fi considerată ca anihilare radiativă a excitonilor liberi. La temperatura camerei banda de absorbție a excitonilor în starea $n = 1$ este centrată la energia $1,662 \pm 0,002$ eV. Energia Rydberg a excitonului a cristalele de $GaTe$ la temperatura 80 K este egală cu 19 meV [300]. Astfel, lățimea benzii interzise a cristalele $GaTe$ studiate la temperatura 300 K și 80 K este egală cu $1,681 \pm 0,002$ eV și $1,790 \pm 0,002$ eV. Aceste rezultate bine corelează cu rezultatele publicate în lucrările [47, 78, 301]. Benzile de FL cu contur larg prezente în regiunea energiilor mai mici decât banda de emisie a excitonilor au fost analizate în [302, 303]. În aceste lucrări este stabilită natura D-A a benzilor din regiunea $1,4$ - $1,7$ eV.

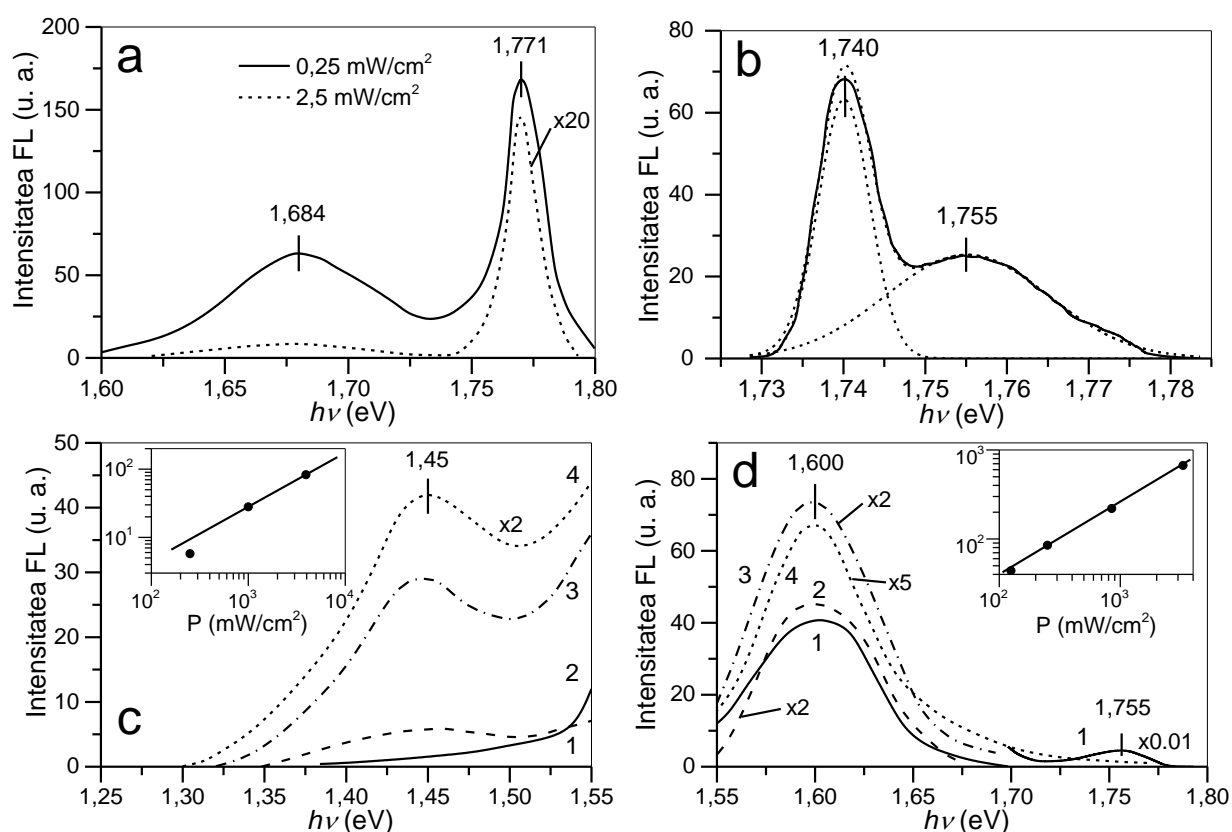


Fig.4.7. Spectrul de FL la 80 K a monocristalele de $GaTe$ netratate (a) ($P = 0,25$ kW/cm² și $2,5$ kW/cm²), tratate termic în vid la temperatura 1070 K, timp de 4 ore (b) ($P = 0,25$ kW/cm²) și a compozitului $GaTe-CdTe$ (c, d) ($P = 0,125$ kW/cm² (curba 1), $0,25$ kW/cm² (curba 2), $0,85$ kW/cm² (curba 3) și $3,3$ kW/cm² (curba 4)).

După cum se vede din Figura 4.7, a, la mărirea fluxului excitant de ~ 10 ori, de la $0,25$ kW/cm² până la $\sim 2,5$ kW/cm², intensitatea în maximum acestei benzi se mărește după o funcție de putere de tipul

$$L \sim P^\alpha. \quad (4.2)$$

cu factorul de putere $\alpha \sim 0,8$, mărire caracteristică benzilor de emisie donor-acceptor [304]. Analogic putem considera că banda cu maxim la 1,684 eV este recombinare a perechii donor cu energia 0,030 eV, determinată în [14] și acceptorul cu energia 75 meV. Menționăm că prezența nivelului acceptor cu energia 74 meV a fost stabilită din măsurări ale conductibilității electrice și a efectului Hall în cristalele de *GaTe* crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger, pe când în cristalele crescute din fază de vapori este prezent un nivel acceptor cu energia de 152 meV de la banda de valență [305].

Structura spectrului de FL se schimbă în rezultatul tratamentului termic al cristalelor de *GaTe* în vid la temperatura 1070 K, timp de 4 ore (Figura 4.7, b). Banda de emisie a excitonilor liberi (FE) este puternic atenuată și apare la energii 1,771 eV. Totodată, se formează două benzi cu maxime la energiile 1,755 eV și 1,740 eV. Banda de FL cu maxim la 1,740 eV are semilățimea de ~12 meV, mărime comensurabilă cu semilățimea benzii de emisie a excitonilor liberi în *GaTe* netratat termic (Figura 4.7, a). Benzile de FL cu astfel de semilățime sunt caracteristice pentru emisia radiativă a excitonilor și proceselor de emisie cu participarea excitonilor, care pot fi repetări LO fononice a excitonilor liberi sau a excitonilor localizați la centre neutre și ionizate. După cum s-a demonstrat în [302, 306] la formarea benzilor de FL în cristalele de *GaTe* participă fononi optici cu energia 14-23 meV.

Întrucât intervalul energetic dintre maximul benzii de FL a excitonilor liberi și banda de FL cu maxim la 1,740 eV este egal cu 31 meV și este mai mare decât energia fononilor optici, această bandă o putem considera ca emisie radiativă a excitonilor localizați, cu energia de legătură la centrul impuritar egal cu 31 meV. Benzile de emisie luminescentă la $T = 10$ K a excitonilor localizați în cristalele de *GaTe* au fost studiate în [307]. În acest studiu s-a demonstrat că banda de emisie FL cu maxim la 1,73 eV reprezintă anihilare radiativă a excitonilor localizați la acceptorii cu energia de legătură ~38 meV.

Particularitatea care s-a evidențiat la energia 1,755 eV de asemenea poate fi de natură excitonică, și anume ca emisie radiativă a excitonilor localizați la defecte ale rețelei cristaline în cristalele de *GaTe* supuse călirii la temperatură înaltă (1020 K). În [85, 86] s-a studiat influența defectelor formate în cristalele de *GaTe* tratate termic la temperaturi mult mai mici decât temperatura de solidificare asupra structurii spectrelor de FL și a diagramei nivelelor adânci. Călire de scurtă durată (~1 oră) la temperatura 470 K și 670 K duce la atenuarea emisie FL a excitonilor localizați și formează noi nivele donoare și acceptoare, cât și nivele energetice adânci prin care are loc emisia radiativă în regiunea NIR.

Tratamentul termic al calcogenurilor de *Ga* duce la schimbări structurale majore, cu formarea a noi faze care modifică nu numai diagrama nivelelor energetice în banda interzisă, dar și structura benzilor electronice [66, 308]. Tratamentul termic al cristalelor de *GaTe* la temperatură înaltă (670 K) după cum a fost stabilit în [85] duce la formarea defectelor structurale și a stărilor energetice adânci, care influențează asupra mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în materialele semiconductoare.

Spectrul de FL la 80 K a compozitului *GaTe-CdTe*, la excitare cu flux de radiație ~ 125 mW/cm², este prezentat în Figura 4.7, c, curba 1. În acest spectru se evidențiază o bandă intensă complexă cu maxim la energia 1,608 eV, aripa căreia se întinde până la $\sim 1,37$ eV, și o bandă cu intensitatea mică cu maxim la energia 1,755 eV. A doua bandă a fost observată în spectrele de FL a cristalelor de *GaTe* tratate termic în vid la temperatura ~ 1020 K (Figura 4.7, b).

Banda de FL cu maxim la 1,600 eV acoperă intervalul spectral în care se include banda impuritară prezentă în cristalele de *GaTe* nedopate (Figura 4.7, a) și benzile de emisie a excitonilor (liberi și localizați) în *CdTe* [309]. Lățimea benzii interzise în *CdTe* la 80 K, egală cu 1,595 eV [310]. Energia Rydberg a excitonilor în cristalele de *CdTe* este egală cu ~ 10 meV la temperatura 77 K [311] și este comensurabilă cu energia termică, fapt care duce la atenuarea puternică a emisiei excitonice și totodată la amplificarea intensității FL benzii impuritare (1,600 eV). Întrucât această bandă acoperă un interval de energii din banda de absorbție a compusului *CdTe* la 80 K, prezența acesteia poate fi determinată de mecanismul de recombinare luminescentă în cristalitele de *GaTe*. Pentru stabilirea naturii acestor benzi s-a cercetat dependența intensității FL (L) de densitatea fluxului de radiație (Figura 4.7, d, Inset). La majorarea fluxului de excitare de la 125 mW/cm² până la 250 mW/cm² în regiunea aripii la energii mici a FL compozitului se formează o bandă cu maxim la energia 1,45 eV. Intensitatea FL a benzilor cu maxim la energiile 1,605 eV și 1,450 eV crește odată cu densitatea fluxului excitant (P). Această creștere bine se descrie cu funcția de putere (4.2). După cum se vede din Figura 4.7, c, Inset, factorul de putere α este egal cu 0,80 și 0,82 pentru benzile 1,608 eV și, respectiv, 1,450 eV. În [304] se arată că valorile factorului de putere $\alpha < 1$ sunt caracteristice pentru benzile de FL de tip D-A. Natura impuritară a benzii de FL cu maxim la 1,600 eV este demonstrată prin măsurări ale FL cristalelor de *GaTe* la 10 K [300, 303] și la $T \geq 97$ K în [302]. Prezența vacanțelor de *Ga* și a impurităților necontrolabile contribuie la formarea în banda interzisă telururii de galiu a două nivele acceptoare cu energia 110 meV și 150 meV de la banda de valență și a unui nivel donor plasat la 75 meV de la banda de conducție [307]. Dacă ținem seama că lățimea benzii interzise în *GaTe* la 80 K este egală cu 1,790 eV, atunci banda de FL a compozitului *GaTe-CdTe* cu maxim la 1,608 eV bine se interpretează ca recombinare radiativă

D-A prin intermediul nivelului donor cu energia 75 meV de la minimumul benzii de conducție și a nivelului acceptor cu energia $E_V+0,110$ eV în cristalele de *GaTe* din compozit.

Banda cu maxim la energia 1,45 eV este greu de interpretat ca recombinare luminescentă a electronilor din banda de conducție cu golul de pe nivelul acceptor. În lucrările [14, 307] sunt determinate energiile nivelelor donoare (30 meV și 75 meV) și a nivelelor acceptoare (110 meV și 150 meV). Studiile efectuate în [312, 313] demonstrează că banda de FL cu maxim la energia ~1,4 eV este de natură impuritară și se interpretează ca tranziție radiativă D-A în complexul ($V_{Cd}D$).

Întrucât procesul de formare a compozitului *GaTe-CdTe* are loc la temperaturi înalte (1020 K) atunci este posibilă formarea soluțiilor solide $Cd_xGa_{1-x}Te$ cu proprietăți luminescente. În lucrarea [314] se studiază catodoluminescența (CL) soluțiilor solide obținute prin călire la temperatura 1010 K a mixturii din *CdTe* și mici concentrații de *GaTe* (<0,2% mol.). La concentrații de 0,05% mol. de *GaTe* spectrul de CL la 80 K al soluției solide conține două benzi la energia 1,560 eV și 1,420 eV. Banda cu maxim la energia 1,560 eV se atenuază odată cu majorarea componentei *GaTe* în soluție și dispare din spectru la concentrație de 0,2% mol. de *GaTe* în soluția solidă. Totodată, are loc o deplasare de la 1,420 eV până la 1,400 eV în soluția solidă de *CdTe* cu 0,23% mol. de *GaTe*. La concentrații mari de *GaTe* se obține un amestec din două faze de *GaTe* și *CdTe*. După cum se vede din Figura 4.7, c și d, energiile benzilor de FL a compozitului *GaTe-CdTe* nu coincid cu benzile de CL a soluțiilor solide de *GaTe-CdTe*.

În lucrarea [315] sa demonstrat că vacanțele de *Te* formează în banda interzisă a compusului *CdTe* un nivel donor plasat la $E_C-0,04$ eV, iar defectele de *Cd* formează nivele acceptoare cu energia $E_V+0,115$ eV. Ținând seama că lățimea benzii interzise a compusului *CdTe* la temperatura 80 K este egală cu $1,605\pm 0,002$ eV, banda de FL cu maxim la energia 1,450 eV poate fi considerată ca tranziție electronică între nivelul donor (V_{Te}) și nivelul acceptor (defect de Cd_{Te}). La confirmarea acestei concluzii contribuie și dependența intensității FL a benzii 1,45 eV de densitatea fluxului de radiație excitantă care după cum se vede din Figura 4.7, Inset, este o funcție de tipul (4.2), cu factorul de putere $\alpha = 0,82$.

Conturul spectrului de FL, la 80 K, a compozitului *GaTe-ZnTe* obținut la temperatura 1073K (Figura 4.8) se descrie bine cu trei curbe de tip Gauss cu maxime la energiile 1,750, 1,950 și 2,145 eV. După cum s-a menționat mai sus, particularitatea evidențiată la energia 1,750 eV poate fi de natură excitonică, și anume ca emisie radiativă a excitonilor localizați la defecte ale rețelei cristaline în cristalele de *GaTe* supuse călirii la temperatură înaltă. Benzile cu maxim la 1,950 eV și 2,145 eV pot fi considerate ca benzi impuritate în cristalitele de *ZnTe* din compozit.

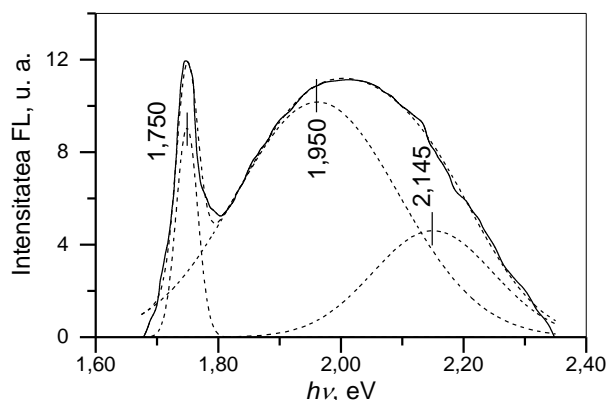


Fig.4.8. Spectrul de FL, la $T = 80\text{K}$, a compozitului GaTe-ZnTe obținut la temperatura 1073K .

4.1.4. Seleniura de indiu

Spectrele de emisie FL, la temperatura 300 K și 80 K , a compozitului InSe-CdSe la excitare cu radiația laser He-Ne ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) sunt prezentate în Figura 4.9, a și b.

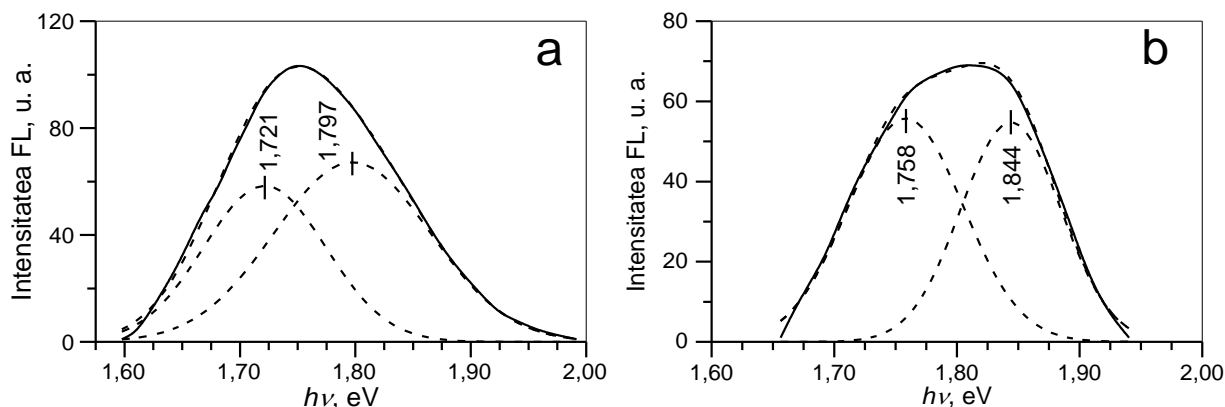


Fig.4.9. Spectrele de FL, la $T = 300\text{ K}$ (a) și 80 K (b), a compusului microcristalin InSe-CdSe obținut prin tratament termic a plăcii de InSe , în vapori de Cd , la temperatura de 750 K , timp de 24 ore .

Pentru comparare în Figura 4.10 este prezentat spectrul de FL a plăcilor primare de InSe la $T = 80\text{ K}$ (curba 1) și a stratului policristalin de CdSe la $T = 80\text{ K}$ (curba 2) și $T = 300\text{ K}$ (curba 3).

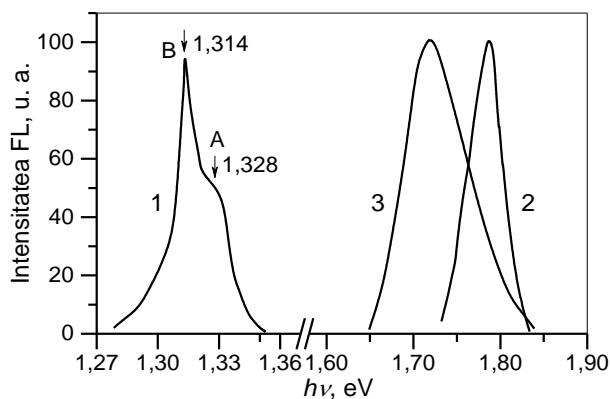


Fig.4.10. Spectrul de FL a plăcilor primare de InSe la $T = 80\text{ K}$ (curba 1) și a stratului policristalin de CdSe la $T = 80\text{ K}$ (curba 2) și $T = 300\text{ K}$ (curba 3).

Spectrul de FL a plăcilor monocristaline de *InSe* utilizate pentru fabricarea compozitului *InSe-CdSe* (Figura 4.10, curba 1) reprezintă o bandă structurată cu maxim la 1,314 eV și un platou larg cu prag la 1,328 eV. Dacă comparăm spectrele de FL și de absorbție se vede că particularitatea 1,328 eV bine corelează cu banda de absorbție a excitonilor în starea $n = 1$. Prezența ramurii de FL la energii mai mari de 1,328 eV probabil este determinată de tranziții luminescente bandă de conducție-bandă de valență. Banda de emisie FL cu maxim la 1,314 eV poate fi asociată primei repetări fononice a anihilării radiative a excitonilor liberi (stare $n = 1$). Spectrul de emisie FL a stratului policristalin de *CdSe* atât la $T = 300$ K, cât și la $T = 80$ K, se prezintă printr-o bandă cu contur slab asimetric cu maxim la 1,720 eV ($T = 300$ K) și 1,790 eV ($T = 80$ K).

Este ușor de observat că spectrul de FL al compozitului *InSe-CdSe* la temperatura 300 K (Figura 4.9, a) și 80 K (Figura 4.9, b) se găsește în regiunea anti-Stokes față de spectrul de FL a plăcii de *InSe*, dar bine corelează cu spectrele policristalelor de *CdSe* crescute sub formă de strat subțire pe suport din sticlă (Figura 4.10). Benzile de FL largi ale compozitului *InSe-CdSe* la temperatura 300 K și, respectiv, 80 K bine pot fi compuse din câte două curbe Gauss cu maxime la 1,721 eV și 1,797 eV (la temperatura 300 K), și respectiv 1,758 eV și 1,844 eV (la temperatura 80 K). Aceste două benzi de FL se găsesc la energii mai mari decât lățimea benzii interzise a cristalelor de *CdSe* la temperatura respectivă. Totodată, din comparația Figura 4.9 și Figura 4.10 benzile de FL cu maxim la 1,797 eV și 1,844 eV se găsesc la energii mai mari decât benzile de FL în cristalele *InSe* și *CdSe*.

După cum am stabilit din analiza semilățimii liniilor XRD în compozitul sintetizat se găsesc cristalite de *InSe* și *CdSe* cu dimensiuni nanometrice. Forma și energia maximului benzilor de FL ale cristalelor cu dimensiuni submicrometrice depind de dimensiunile cristalitelor. Aceste benzi se deplasează spre energii mari la micșorarea dimensiunilor cristalitelor [316, 317]. Dimensiunea D a nanoparticulelor poate fi determinată după deplasarea ΔE spre energii mari a lățimii benzii interzise, folosind formula lui Brus [318]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon \epsilon_0 D}, \quad (4.3)$$

unde, m_e și m_h sunt masele efective a electronilor și golurilor, egale pentru *CdSe* cu $0,13 m_0$ și, respectiv, $0,45 m_0$ [319], ϵ – permitivitatea dielectrică statică egală cu 9,6, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Dacă admitem că banda de FL a compozitului *InSe-CdSe* (Figura 4.9) este compusă din banda de FL a microcristalitelor (banda cu maxim la 1,721 eV, la $T = 300$ K și 1,758 eV, la $T = 80$ K) și a nanocristalitelor de *CdSe* din compozit (banda 1,797 eV, la $T = 300$ K și 1,844 eV, la $T = 80$ K), atunci dimensiunea medie a nanocristalitelor de *CdSe* calculată din (4.3) este cuprinsă în

intervalul 2-4 nm. Această valoare a dimensiunii nanoparticulelor de *CdSe* din compozit este cu un ordin de mărime mai mică decât mărimea clusterelor de *CdSe* calculată după semilățimea liniei XRD (~20 nm). Abaterea mărimii dimensiunii clusterelor de *CdSe* de la valorile calculate după formula (4.3) pot fi cauzate de faptul că masa redusă a perechii electron-gol și permitivitatea dielectrică depind atât de dimensiunile particulelor, cât și de mediul în care se găsesc acestea [316, 320].

Spectrul de FL al compozitului *InSe-ZnSe* la temperatura 80 K sunt prezentate în Figura 4.11.

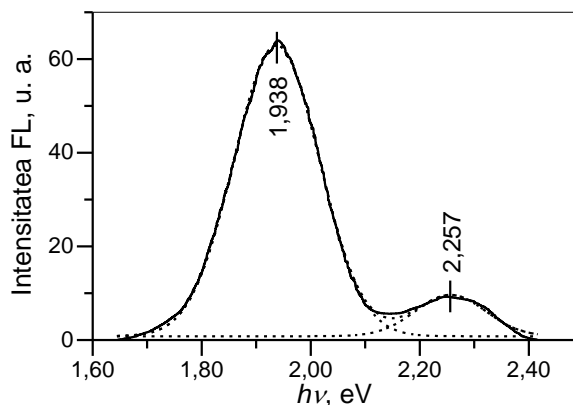


Fig.4.11. Spectrul de FL al compozitului *InSe-ZnSe* la temperatura 80 K.

Întrucât benzile de emisie FL a compozitului *InSe-ZnSe* sunt deplasate în adâncul benzii fundamentale a cristalelor de *InSe*, acestea pot fi cauzate de prezența nivelelor de recombinare de *ZnSe* din compozit. La temperatura camerei spectrul compozitului se descrie bine cu o curbă Gauss cu maxim la energia 1,923 eV și semilățimea de ~240 meV. La temperatura 80 K odată cu banda de FL dominantă cu maxim la 1,938 eV este prezentă o bandă cu contur Gauss cu intensitate mică și maxim la energia 2,257 eV. Poziția energetică și forma conturului indică despre natura donor-acceptor a acestor două benzi. Nivelele de recombinare prin intermediul cărora se obțin benzile de FL cu maxime la energia 1,938 eV și 2,257 eV probabil sunt determinate de surplusul de *In* din compozit.

4.2. Stingerea fotoluminescenței compușilor *GaS*, *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* și a structurilor obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaS* în vapori de *Cd* și *Zn*

Curbele de stingere a fotoluminescenței (SFL) conține informație despre mecanismele de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru și, totodată, despre stările energetice localizate în banda interzisă a materialului. Caracterul SFL depinde de mecanismul de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Astfel, SFL în cazul recombinării electronilor din banda de conducție cu golurile din banda de valență se descrie bine cu legea exponențială [212]:

$$L(t) = L_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.4)$$

unde L_0 și $L(t)$ sunt intensitățile fotoluminescenței în momentul inițial de timp (întreruperea excitării eșantionului) și momentul t ; τ – timpul de relaxare a FL. În acest model, τ este totodată și timpul de viață a purtătorilor de sarcină de neechilibru.

Dacă purtătorii de sarcină de neechilibru recombina prin centre de recombinare, atunci intensitatea luminescenței în timp $I(t)$ se descrie cu legea hiperbolică de ordinul doi [321]:

$$L(t) = \frac{a}{(1+bt)^2}, \quad (4.5)$$

unde a și b sunt proporționali cu pătratul concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru în momentul inițial $t = 0$, și respectiv cu concentrația acestora. Dependența exponențială a stingerii luminescenței inițiale se păstrează și în cazul prezenței nivelelor de captură pentru electroni sau goluri. Pentru timpi mari de relaxare intensitatea luminescenței se micșorează liniar cu timpul după întreruperea excitării [321].

În Figura 4.12 sunt prezentate curbele de SFL la temperatura 300 K (a) și 80 K (b) a compozitului obținut prin tratament termic al cristalelor de *GaS*, în vapori de *Zn*, la temperatura 870 K, timp de 24 ore.

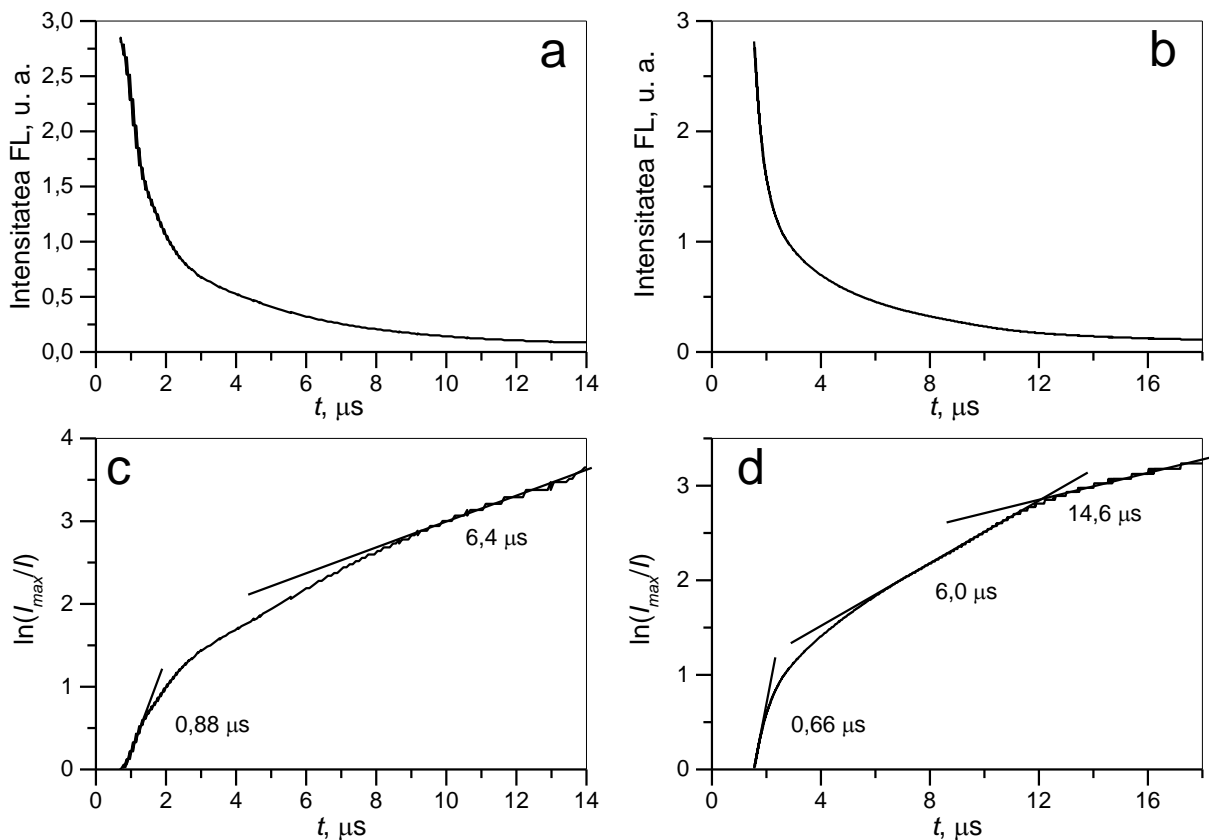


Fig.4.12. Curbele de SFL la temperatura 300 K (a, c) și 80 K (b, d) a compozitului obținut prin tratament termic al cristalelor de *GaS*, în vapori de *Zn*, la temperatura 870 K, timp de 24 ore.

După cum se vede din Figura 4.12, c și d, stingerea temporală a intensității fotoluminescenței $L(t)$ la temperatura 300 K (c) și 80 K (d), bine se prezintă sub forma unei funcții exponențiale de tipul (4.4). SFL pentru compozitele obținute prin tratament termic, în vapori de Cd și Zn , al cristalelor de GaS , $GaS:Eu$ și $GaSe:Eu$, satisfac relația (4.4) în intervale de timp de la 10^{-7} s până la 200-300 s. Timpii de viață a purtătorilor de sarcină de neechilibru determinați după panta dependenței $\ln \frac{L(0)}{L(t)} = f(t)$, pentru compozitele $GaS-CdS$, $GaS-ZnS$, $GaS:Eu$, $GaSe:Eu$ și $GaSe:Eu$ 0,5% at. tratat termic în vapori de Cd și Zn , sunt incluși în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Cinetica fotoluminescenței pentru $GaS-CdS$, $GaS-ZnS$, $GaS:Eu$, $GaSe:Eu$, și $GaSe:Eu$ 0,5% at. tratat termic în vapori de Cd și Zn

Denumirea probei	Temperatura probei, K	Timpul SFL, μs		
		τ_1	τ_2	τ_3
GaS , tratat în vapori de Cd , 600°C, 24 ore	300	1,1	4,6	-
	80	0,6	-	14,2
GaS , tratat în vapori de Zn , 600°C, 24 ore	300	<0,9	6,4	-
	80	<0,7	6,0	14,6
$GaS:Eu$ 0,5% at.	300	<0,3	1,6	7,3
	80	<0,1	-	21
$GaSe:Eu$ 0,025% at.	300	<0,8	-	11,4
	80	1,1	4	20
$GaSe:Eu$ 0,05% at.	300	1	7,3	-
	80	2	7,7	24
$GaSe:Eu$ 0,5% at.	300	1,5	7,4	18
	80	<0,6	10	-
$GaSe:Eu$ 0,5% at., tratat în vapori de Cd , 600°C, 24 ore	300	<0,9	-	15
	80	<1	-	10
$GaSe:Eu$ 0,5% at., tratat în vapori de Zn , 600°C, 24 ore	300	2,7	3,7	15,3
	80	2	-	16,5
$GaSe:Eu$ 1% at.	300	<0,5	5,5	31
	80	<0,5	8,4	-
$GaSe:Eu$ 3% at.	300	-	-	10,4
	80	<1	-	11,4

Pentru cristalele de $GaSe$ dopate cu Eu în concentrații de la 0,025% at. până la 3% at. procesul de SFL în intervalul de timp de la 10^{-7} s până la $(2-3) \cdot 10^{-5}$ s bine se prezintă cu funcția (4.4) cu două tipuri de timpi de relaxare, și anume o SFL rapidă cu timp caracteristic de ordinul 1 μs și o stingere lentă cu timpi de până la câteva zeci de microsecunde. Caracterul SFL nu suferă mari schimbări în intervalul de temperaturi de la 80 K până la temperatura camerei. Prezența câtorva sectoare în curbele de relaxare a FL cu timpi caracteristici care se deosebesc unul de altul cu mai mult de un ordin de mărime, poate fi interpretată prin prezența nivelelor energetice de recombinare, caracterizate de timpii de viață respectivi. Întrucât la micșorarea temperaturii de la 300 K până la 80 K are loc micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină majoritari și,

respectiv, deplasarea cvasi-nivelului Fermi spre centrul benzii interzise. În rezultatul acestei deplasări unele nivele de captură pentru electroni pot trece în nivele de recombinare cu timp mare de viață. La concentrații mari de *Eu* în *GaSe* (3% at.) numai sectoarele curbelor de relaxare cu $t > 10 \mu\text{s}$ pot fi prezentate prin formula (4.4). Astfel, putem considera că la aceste concentrații ale dopantului (*Eu*) în cristalele de *GaSe* se formează o densitate volumică mare de defecte structurale și, respectiv, o varietate mare de stări energetice în banda interzisă, prin intermediul cărora are loc relaxarea FL.

În Figura 4.13 sunt prezentate curbele de relaxare tipică a FL la timp lung de relaxare ($t > 10 \text{ s}$) a compusului *GaS* tratate în vapori de *Cd* (curba 1) și *Zn* (curba 2), și *GaSe* dopat cu *Eu* 0,025% at. (curba 3) și 3% at. (curba 4). După cum se vede din această prezentare, odată cu SFL rapidă ($t < 10 \mu\text{s}$) în cristalele de *GaS* tratate în vapori de *Cd* și *Zn* este prezentă și o stingere cu durată de 200-300 s și mai mare. Timpii lungi de relaxare sunt probabil condiționați de prezența nivelurilor de recombinare adânci, cât și a nivelurilor de captură pentru electroni.

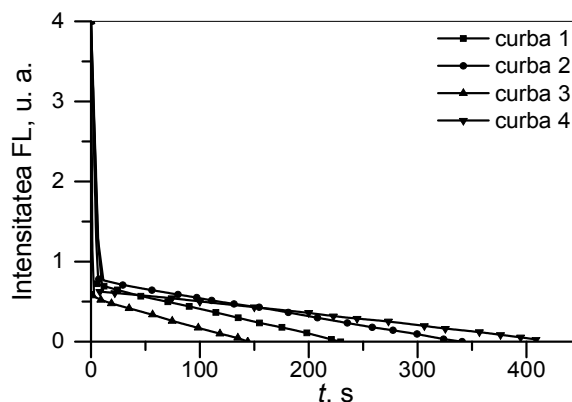


Fig.4.13. Curbele de relaxare a cristalelor de *GaS* tratate în vapori de *Cd* (curba 1) și *Zn* (curba 2), și *GaSe* dopat cu *Eu* 0,025% at. (curba 3) și 3% at. (curba 4).

4.3. Luminescența stimulată termic a compușilor *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe* și a structurilor nanolamelare obținute prin tratament termic al acestor compuși în vapori de *Cd* și *Zn*

Procesul de luminescență stimulată termic (LST) poate fi prezentat prin diagrama din Figura 4.14.

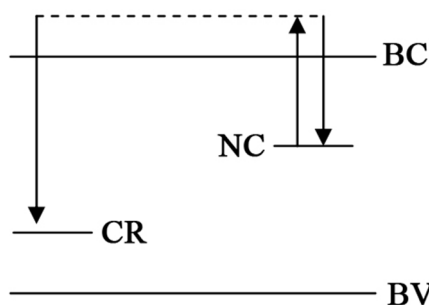


Fig.4.14. Modelul simplu al procesului de termoluminescență cu două nivele [322].

În această diagramă prin CR sunt reprezentate centrele de recombinare. Purtătorii de sarcină de neechilibru generați cu un fascicul de fotoni cu energia $h\nu_f \geq E_g$ sunt captați pe nivelul de captură NC.

Sub acțiunea energiei termice electronii captați trec în banda de conducție de unde recombină prin intermediul nivelelor de recombinare cu emisia fotonilor. Intensitatea LST în formă generală se dă prin relația [323]:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^\alpha s^\beta \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right), \quad (4.6)$$

unde n este concentrația electronilor eliberați termic de pe nivelul de captură în intervalul de timp t , s – o constantă cu sens de frecvență a salturilor electronilor (s^{-1}), E_t – energia de activare a nivelului de captură, T – temperatura, k – constanta Boltzmann, α – ordinul procesului de captare.

Dacă se neglijează captările repetate ale electronilor, prin integrarea formulei (4.6) se obține [324]:

$$I(T) = cn_0 s \exp\left[-\int_0^T \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E_t}{kT}} dT\right] e^{-\frac{E_t}{kT}}. \quad (4.7)$$

Parametrul α la sectorul inițial al LST este egal cu unitatea, iar produsul $n \cdot S$ este proporțional cu intensitatea radiației la temperatura T_0 . Astfel, formula (4.6) poate fi scrisă:

$$I(T) \sim I(T_0) \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right). \quad (4.8)$$

Dacă se neglijează captările de ordinul 2 și 3 (aproximația Randall-Wilkins) prin integrarea componentelor exponențiale ale formulei (4.6) obținem conturul curbei elementare al LST [325]:

$$I(T) = I_M \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{T_M}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) - \frac{2kT_M}{E}\right]. \quad (4.9)$$

unde I_M este intensitatea maximală a radiației emise, T_M – temperatura corespunzătoare maximului LST, E_t – energia nivelului de captură.

După Bube [326] energia nivelului de captură și T_M sunt legate prin expresia

$$E_T = kT_M \ln\left(\frac{N_c}{n}\right), \quad (4.10)$$

unde N_c este densitatea de stări în banda de conducție, iar n – concentrația electronilor pe nivelul de captură. După cum au prezentat autorii lucrării [327], pentru valoarea factorului de frecvență $s = 2,9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\ln(N_c/n)$ este aproximat 25, pe când în lucrarea [328] pentru $s = 10^9 \text{ s}^{-1}$ se dă $\ln(N_c/n) = 23$. În continuare, pentru calculul energiilor nivelelor de captură E_t din compozite am utilizat formula empirică Urbach cu $\ln(N_c/n) = 25$ și respectiv:

$$E_T = 25 kT_M. \quad (4.11)$$

În rezultatul degradării rețelei cristaline monoclinice a cristalului de $GaTe$, determinată de prezența atomilor intercalantului (Zn) și a cristalitelor de $ZnTe$, în banda interzisă a

componentelor compozitului (*ZnTe* și *GaTe*) se formează atât nivele suplimentare de recombinare pentru purtătorii de sarcină de neechilibru, cât și nivele de captură pentru electroni.

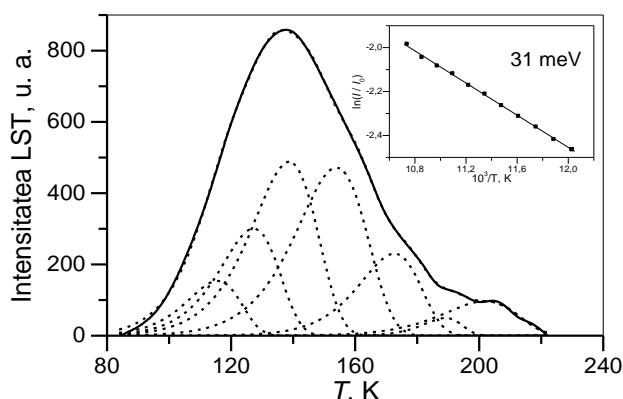


Fig.4.15. Curba LST a compozitului *GaTe-ZnTe* și descompunerea în curbe elementare. Inset: dependența intensității relative a LST de inversul temperaturii pentru sectorul inițial al curbei.

În Figura 4.15, b, este prezentată dependența intensității relative a LST de inversul temperaturii pentru sectorul inițial (80-110 K) al curbei LST a compozitului *GaTe-ZnTe*. După cum se vede din figură, sectorul inițial se descrie bine cu formula (4.8) pentru valoarea energiei nivelului egală cu 31 meV. Nivelele de captură pentru electroni care formează conturul LST pot fi determinate prin descompunere în curbe elementare. După cum se vede din Figura 4.15 conturul curbelor LST al compozitului *GaTe-ZnTe* se descrie bine cu suma a șapte curbe elementare Randall-Wilkins. Temperaturile corespunzătoare maximelor curbelor LST elementare T_M și nivelelor de captură calculate conform formulei empirice Urbach sunt incluse în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Energiile nivelelor de captură în structurile compozite *GaSe-ZnSe*, *InSe-ZnSe* și *GaTe-ZnTe* determinate din spectrele de TL

<i>GaSe-ZnSe</i>		<i>InSe-ZnSe</i>		<i>GaTe-ZnTe</i>	
T_M , K	E, meV	T_M , K	E, meV	T_M , K	E, meV
115	248	104	224	116	250
120	259	112	241	127	274
137	295	120	259	139	299
161	347	134	289	154	332
212	457	151	325	173	373
		167	360	189	407
		182	392	202	435
		212	457		
		228	491		

După cum se vede din acest tabel, în rezultatul formării compozitului *GaTe-ZnTe* pe baza rețelei cristaline monoclinice a compusului *GaTe* în cristalitele compozitului se formează o diagramă de nivele de captură pentru electroni, cu energii cuprinse în intervalul

În Figura 4.16 este prezentată curba LST a compozitului *GaTe-CdTe* înregistrată după 5 min de la întreruperea excitării. După cum se vede din spectrul de FL (Figura 4.7, c și d) ponderea intensității benzii 1,45 eV în intensitatea FL totale a compozitului nu depășește 10%. Astfel putem admite că LST are loc în cristalitele de *GaTe* a compozitului, iar FL a cristalelor de *CdTe* duce la unele abateri ale formei conturului LST.

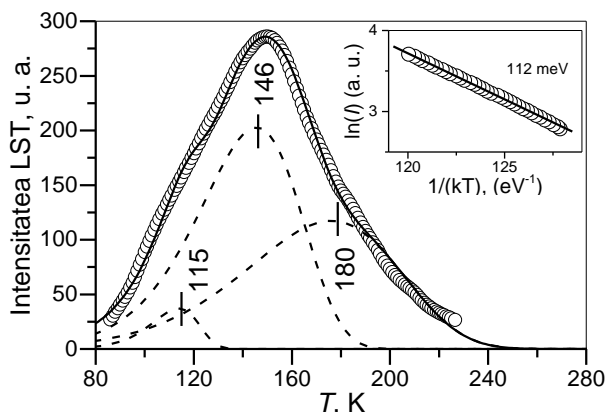


Fig.4.16. Curba LST a compozitului *GaTe-CdTe* obținut prin tratament al plăcilor de *GaTe* în vapori de *Cd* la temperatura 1070 K, timp de 4 ore.

După cum se vede din această prezentare conturul LST are o formă complexă care constă din câteva curbe LST elementare. Pentru a determina energiile nivelelor de captură care formează conturul, acesta a fost descompus în 3 curbe elementare Randall-Wilkins cu maxime la temperaturile 115 K, 146 K și 180 K. Valorile aproximative ale energiilor nivelelor de captură calculate după temperatura maximelor curbelor elementare utilizând formula Urbach sunt 0,25 eV, 0,32 eV și 0,39 eV. Nivele de captură cu energia 0,28 eV și 0,40 eV au fost determinate în cristalitele de *GaTe* prin metoda DLTS [3, 83]. Energia nivelului de captură determinat după panta funcției exponențiale $\ln(L(T_0)/L(T)) = f(10^3/T)$ (Figura 4.16, Inset) este egală cu ~ 112 meV, mărime care bine corelează cu nivelul acceptor care formează banda de FL cu maxim la 1,605 meV a compozitului *GaTe-CdTe*.

În Figura 4.17, sunt prezentate contururile LST ale compozitelor *GaSe-ZnSe* (a) și *InSe-ZnSe* (b). Viteza de încălzire a eșantionului în intervalul de temperaturi de la 80 K până la 260 K a fost de $1,0^\circ/\text{s}$. Curba LST a fost înregistrată peste 3 min după întreruperea excitării eșantionului. Dependența intensității relative a LST pe sectorul inițial al curbei LST a compozitului *GaSe-ZnSe*, care cuprinde intervalul de temperaturi 80-100 K este prezentată în Figura 4.17, a, Inset. În acest interval dependența $\ln(L(T_0)/L(T)) = f(10^3/T)$ satisface formula (4.6) pentru un nivel de captură cu energia 76 meV. Curba LST bine se descompune în cinci curbe elementare. Temperaturile T_M corespunzătoare maximelor acestor curbe, cât și energiile nivelelor de captură calculate sunt incluse în Tabelul 4.2. În acest tabel sunt incluse și energiile nivelelor de captură

pentru compozitele *InSe-ZnSe* (Figura 4.17, b) determinate după temperatura corespunzătoare maximelor curbelor elementare.

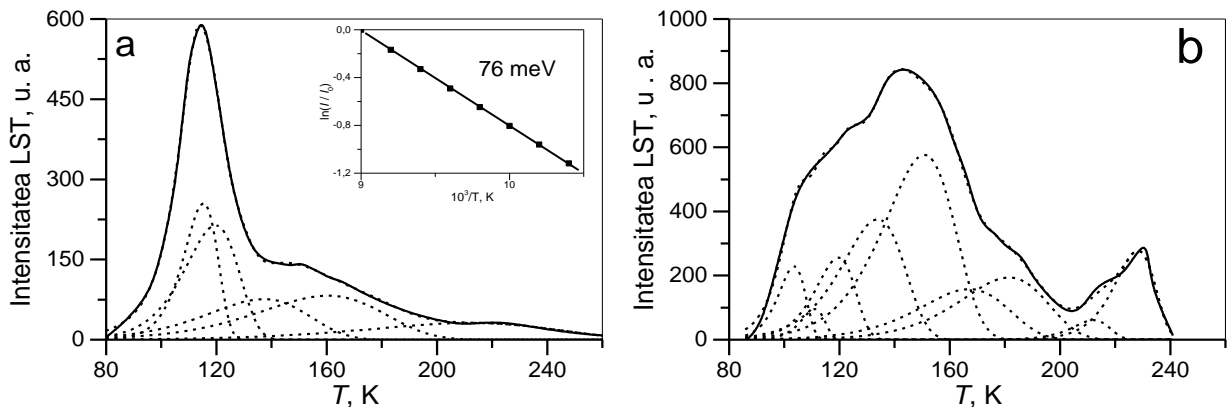


Fig.4.17. Curba LST a compozitelor *GaSe-ZnSe* (a) și *InSe-ZnSe* (b).

Curba LST a compusului *GaSe* nedopat acoperă intervalul de temperaturi de la 80 K până la 280 K (Figura 4.18).

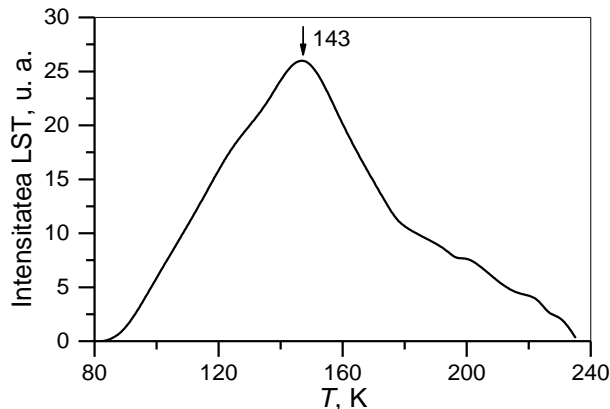


Fig.4.18. Curba LST a compusului *GaSe*.

Această curbă conține un maxim principal la temperatura 143 K. Energia nivelului de captură E_T corespunzătoare acestui maxim calculată cu ajutorul formulei Urbach (4.11) este egală cu 308 meV. Totodată, pe ramura temperaturilor înalte se evidențiază un platou cu maxim centrat la temperatura ~200 K. Energia nivelului de captură corespunzător este egală cu 431 meV.

În Figura 4.19 este prezentată curba LST înregistrată de la cristalele de *GaS* supuse tratamentului în vapori de gaz inert la temperatura 220°C, timp de 3 ore. După cum se vede din această prezentare curba LST conține patru benzi: una intensă cu maxim la 118 K, și trei cu intensitate mai mică și maxime la temperaturile 90 K, 230 K și, respectiv, 280 K. Energiile nivelurilor de captură calculate cu ajutorul formulei empirice a lui Urbach sunt egale cu 194 meV, 254 meV, 495 meV și 603 meV. Energia nivelului de captură care formează sectorul inițial al curbei LST a fost determinată din panta segmentului liniar al dependenței $\ln(L(T_0)/L(T)) = f(10^3/T)$ (Figura 4.19, Inset) este egală cu 313 meV.

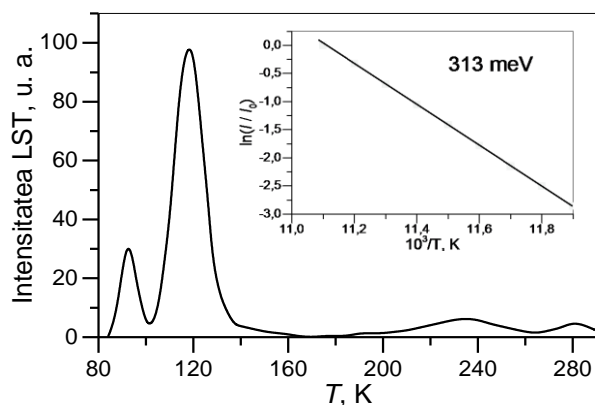


Fig.4.19. Curba LST a cristalelelor *GaS* supuse tratamentului în vapori de gaz inert la temperatura 220°C, timp de 3 ore.

Curbele LST ale compozitelor obținute prin tratament termic a cristalelelor de *GaS* în vapori de *Cd* la temperatura 790 K, timp de 1 oră și 870 K, timp de 3 ore, sunt prezentate în Figura 4.20, curbele a și, respectiv, b.

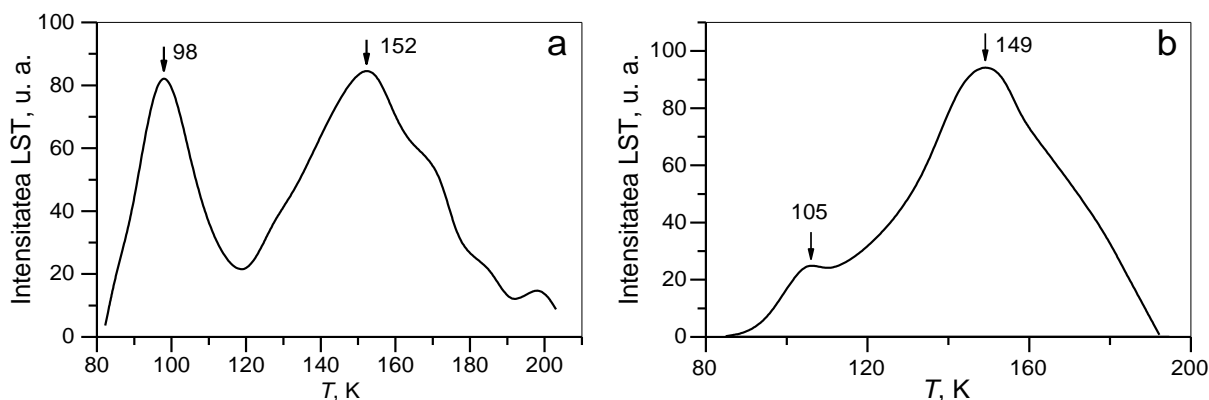


Fig.4.20. Curbele LST ale compozitelor obținute prin tratament termic a cristalelelor de *GaS* în vapori de *Cd* la temperatura 790 K, timp de 1 oră (a) și 870 K, timp de 3 ore (b).

După cum se vede din aceste prezentări odată cu majorarea duratei tratamentului și a temperaturii are loc amplificarea benzii LST cu maxim la temperatura ~150 K. Totodată, are loc deplasarea benzii LST cu maxim la 98 K până la temperatura 105 K. Energiile nivelelor de captură pentru electroni determinate cu ajutorul formulei Urbach sunt egale cu 211 meV (98 K), 226 meV (105 K) și 323 meV (150 K). Din compararea curbelor LST ale cristalelelor *GaS* primare și a compozitului obținut la temperatura 790 K se observă că în compozit se păstrează nivelul de captură cu energia de ~200 meV caracteristic compusului primar. Totodată, se constată că prin formarea compozitului *GaS-CdS*, diagrama energetică a stărilor de captură pentru electroni se modifică formându-se un ansamblu de nivele de captură adânci. Astfel, nivelul de la 254 meV nu se mai observă, în schimb se evidențiază un nivel la 323 meV (150 K). Conturul larg al benzii LST cu maxim la ~150 K, probabil este determinat de faptul că nivelele de captură adânci se formează atât în cristalitele de *GaS*, cât și de *CdS* din compozit.

Studiul LST a cristalelelor de *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* este prezentat în Anexa 4.

4.4. Anizotropia conductibilității electrice a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu*

După cum s-a menționat anterior, compușii $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *GaTe* și *InSe*) formează monocristale compuse din împachetări atomice planare, fiecare împachetare elementară fiind formată din patru plane atomare aranjate în ordinea B-A-A-B. La suprafața împachetărilor legăturile de valență sunt închise. Totodată, distanța medie dintre planele calcogenului (*S*, *Se*, *Te*) sunt mai mari decât distanțele medii dintre atomii din interiorul împachetărilor elementare. Anizotropia structurală determină la rândul său anizotropia proprietăților fizice (optice, fotoelectrice, electrice).

Din lamele de *GaSe* dopat cu *Eu* în concentrații din intervalul 0,025-3% at, au fost pregătite paralelipede cu grosimi de 20-100 μm și aria suprafeței de $3 \times 6 \text{ mm}^2$. Pe fiecare eșantion au fost depuși electrozi din *In* astfel încât să se măsoare conductibilitatea electrică pe direcția paralelă (σ_{\parallel}) și pe direcție perpendiculară (σ_{\perp}) la axa cristalografică C_6 . Dependențele $\sigma_{\parallel}(10^3/T)$ și $\sigma_{\perp}(10^3/T)$ pentru lamele de *GaSe* dopate cu *Eu* (0,025-3% at.) sunt prezentate în Figura 4.21. După cum se vede din această figură dependențele $\sigma_{\parallel}(10^3/T)$ și $\sigma_{\perp}(10^3/T)$ se descriu bine cu o funcție exponențială de tipul

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (4.12)$$

unde σ_0 este conductibilitatea electrică la temperatura joasă, E_t – energia de activare termică a conductibilității.

Din dependențele prezentate se vede că conductibilitatea electrică în direcție perpendiculară la axa C_6 este mai mare decât în direcție paralelă la axa C_6 . Acest rezultat este în bună concordanță cu structura cristalină a acestor materiale. Totodată, din Figurile 4.21-4.22 și Tabelul 4.3 se vede că raportul $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ se micșorează la majorarea concentrației dopantului (*Eu*) de la 0,025% at. până la 3% at.

După cum s-a menționat anterior, materialele $A^{III}B^{VI}$ posedă proprietatea de autocurățire, care se manifestă prin stocarea surplusului de impurități în spațiul Van der Waals. Astfel, atomii de *Eu*, dintre împachetările elementare la temperaturi înalte ($\sim 1000 \text{ K}$) formează legături chimice *Eu-Se*. Aceste legături servesc drept punți de legătură între împachetările elementare, iar prezența lor duce la majorarea valorilor conductibilității electrice și, totodată, la micșorarea anizotropiei acesteia (Figura 4.22 și Tabelul 4.3).

Majorarea conductibilității electrice în intervalul de temperaturi 293-430 K, pentru cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025-1% at. de *Eu*, este determinată de tranziții electronice inter-bandă atât pentru σ_{\perp} , cât și pentru σ_{\parallel} . În aceste eșantioane energia de activare termică este în bună corelație

cu lățimea benzii interzise a cristalele de *GaSe* (2,0 eV din măsurări optice). Energia de activare termică este egală cu 0,68 eV în cristalele dopate cu 0,5% at.

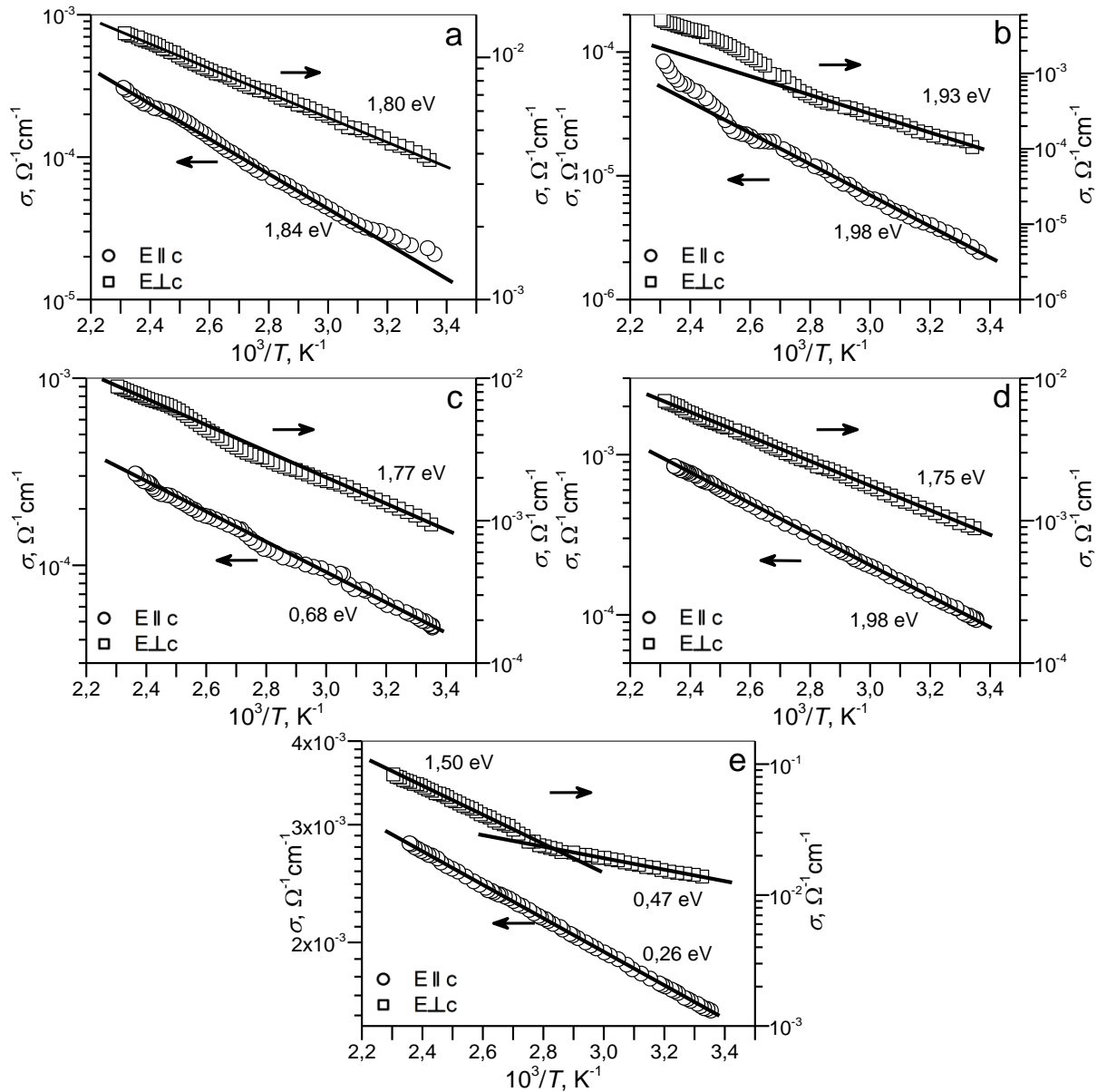


Fig.4.21. Dependențele $\sigma_{\parallel}(10^3/T)$ și $\sigma_{\perp}(10^3/T)$ pentru lamele de *GaSe* dopate cu *Eu*: a) 0,025% at., b) 0,05% at., c) 0,5% at., d) 1% at. și e) 3% at.

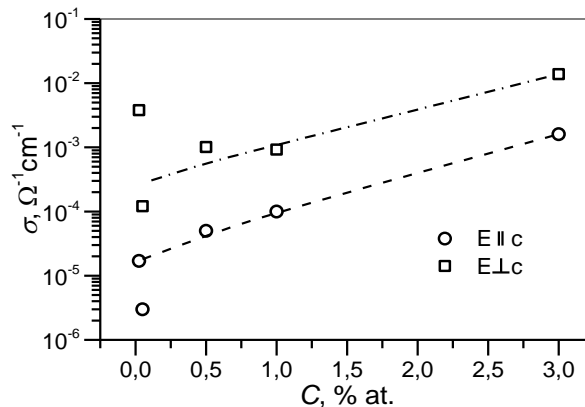


Fig.4.22. Dependențele σ_{\parallel} și σ_{\perp} de concentrația dopantului, la temperatura camerei.

Această valoare poate fi determinată de prezența punților de legătură formate de atomii de *Eu* localizați între planele învecinate ale atomilor de *Se*.

Tabelul 4.3. 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
0,05	3	121	42
0,5	50	1010	20
1	100	921	9,2
3	1600	13800	8,6

Odată cu formarea cristalitelor de $EuGa_2Se_4$ (puse în evidență în diagramele XRD), la concentrații mari (3% at.) *Eu* formează nivele acceptoare cu energia 0,26 eV. Aceste nivele energetice determină conductibilitatea electrică înaltă în intervalul de temperaturi 300-420 K pentru purtătorii de sarcină care se deplasează pe direcția legăturilor *Se-Eu-Se*. După cum se vede din Figura 4.21, e, energia de activare termică a conductibilității electrice de-a lungul împachetărilor elementare este de $\sim 1,8$ ori mai mare decât în direcție transversală pe împachetări. Așadar, putem concluziona că structura stratificată a cristalelor $A^{III}B^{VI}$, și în particular *GaSe*, determină odată cu anizotropia proprietăților electrice și anizotropia stărilor energetice, respectiv mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină majoritari.

4.5. Fotoconductibilitatea structurilor nanolamelare obținute pe baza compușilor *GaTe*, *InSe* și *GaSe*

În rezultatul tranzițiilor inter-bandă are loc generarea perechilor electron-gol, concentrația cărora determină fotoconductibilitatea materialului. Viteza de generare a purtătorilor de sarcină de neechilibru depinde de mecanismul de absorbție a fotonilor, prin coeficientul de absorbție α , adâncimea de pătrundere a radiației, randamentul cuantic η . Pentru grosimi ale probei în care poate fi neglijată interferența, viteza de generare a purtătorilor de sarcină de neechilibru este funcție de adâncimea de pătrundere (x) a radiației în probă. Pentru grosimi ale eșantionului la care are loc absorbția completă a radiației în probă aceasta este dată prin relația [25]:

$$g(x) = \eta\alpha(1 - r) \frac{\exp(-\alpha x)}{1 - r^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (4.13)$$

În regiunea benzii fundamentale de absorbție $\alpha L \gg 1$ (L – parcursul liber al purtătorilor de sarcină) și pentru grosimi d ale eșantionului care satisfac inegalitatea $d < L$, la viteze de recombinare S prin intermediul stărilor de suprafață mari, ecuația (4.13) se simplifică și pentru fotoconductibilitate se obține expresia [329]:

$$\Sigma \sim I_0(1 - r)\eta \left(\frac{1}{\alpha L} + \frac{1}{S} \right). \quad (4.14)$$

În plăci groase ($d \gg L$) în regiunea spectrală din adâncul benzii de absorbție $d \gg 1/\alpha$ fotoconductibilitatea raportată la un foton absorbit este proporțională cu [330]:

$$\Sigma \sim 1 + \frac{S}{D} \frac{L}{1 + \alpha L}, \quad (4.15)$$

unde D este coeficientul de difuziune ambipolară.

Telurura de galiu

În Figura 4.23 sunt prezentate distribuțiile spectrale ale densității fotocurentului în geometrie transversală pentru *GaTe* monocristalin (curba 1) și a compozitului *GaTe-CdTe* (curba 2), și în geometrie longitudinală pentru compozitul *GaTe-CdTe*, la iluminarea suprafeței exterioare (curba 3) și la iluminarea prin suprafața interioară (curba 4) [331].

Marginea benzii de fotosensibilitate a cristalelor planare de *GaTe* la temperatura camerei (Figura 4.23, curba 1) măsurată în geometrie transversală corespunde marginii benzii de absorbție pentru acest compus (Figura 4.23, Inset). Pragul de fotosensibilitate din regiunea 1,61-1,68 eV este determinat de prezența benzii de absorbție excitonică și a continuumului excitonic. La temperatura camerei excitonii în *GaTe* sunt parțial ionizați întrucât energia de legătură a perechii electron-gol (16 meV [37]) este mai mică decât energia termică (kT). Creșterea lentă a densității fotocurentului o dată cu energia fotonilor în intervalul energetic de la 1,7 eV până la 3,2 eV este legată cu majorarea coeficientului de absorbție la tranziții optice bandă de valență – bandă de conducție, în punctul P al zonei Brillouin [37]. Micșorarea densității fotocurentului la energia fotonilor $h\nu > 3,2$ eV poate fi cauzată de creșterea mult mai pronunțată a coeficientului de absorbție în această regiune spectrală [332, 333]. Coeficientul de absorbție în această regiune spectrală este determinat de tranzițiile optice nu numai în punctul P , dar și în alte puncte de simetrie înaltă a zonei Brillouin, cum ar fi punctul Z .

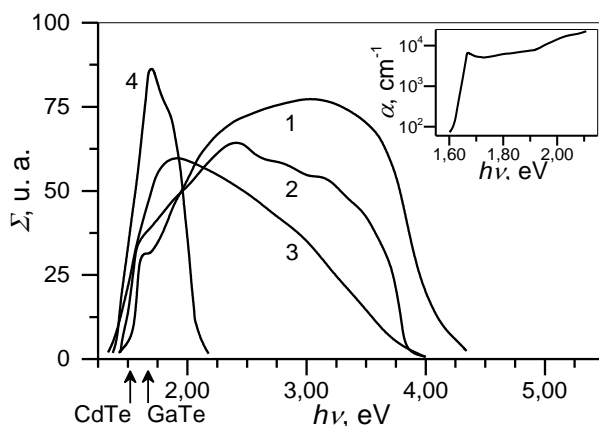


Fig.4.23. Distribuțiile spectrale ale densității fotocurentului în geometrie transversală pentru *GaTe* monocristalin (curba 1) și pentru compozitul *GaTe-CdTe* (curba 2), și în geometrie longitudinală pentru compozitul *GaTe-CdTe*, la iluminarea suprafeței exterioare (curba 3) și la iluminarea suprafeței interioare (curba 4). Inset: Spectrul de absorbție a monocristalelor de *GaTe* la temperatura camerei [222].

Distribuția spectrală a densității fotocurentului (DSDF) în eșantionul din compozit *GaTe-CdTe* cu grosimea 30 μm, măsurată în geometrie transversală, este prezentată în Figura 4.23, curba 2. După cum se vede din Figura 4.23, marginea benzii DSDF a compozitului este deplasată spre energii mici față de aceasta în *GaTe*. Această deplasare poate fi cauzată de recombinarea prin nivelele impuritate din cristalitele de *GaTe* a compozitului.

Maximul distribuției spectrale a densității fotocurentului măsurată în geometrie transversală în compozitul *GaTe-CdTe* se găsește în adâncul benzii de absorbție a cristalelor din compozit (~1,9 eV) (Figura 4.23, curba 2). Marginea benzii de fotosensibilitate a acestor eșantioane este deplasată spre energii mici față de marginea benzii de absorbție a cristalelor de *GaTe* și se găsește în apropierea nemijlocită a marginii benzii de absorbție a cristalelor de *CdTe* (1,5 eV [334]). Astfel, se poate admite că fotoconductibilitatea compozitului *GaTe-CdTe* este determinată de mecanismul de generare-recombinație a purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalitele compozitului.

În Figura 4.23, curba 3, este prezentată distribuția spectrală a densității fotocurentului în aranjarea longitudinală pentru compozitul *GaTe-CdTe* la iluminare prin suprafața interioară a eșantioanelor. După cum se vede din această prezentare, marginea benzii distribuției spectrale a densității fotocurentului se găsește în regiunea marginii de absorbție fundamentală a compusului *CdTe* (1,5 eV [334]). Micșorarea fotosensibilității la energii mai mari de 2,4 eV (Figura 4.23, curba 3) indică despre faptul că parcursul liber al purtătorilor de sarcină este mai mic decât mărimea inversă a coeficientului de absorbție în cristalele de *GaTe* în această regiune spectrală. La iluminarea eșantionului de *GaTe-CdTe* prin fața exterioară a eșantionului (Figura 4.23, curba 4) maximul fotosensibilității acestor eșantioane se găsește în regiunea marginii benzii de absorbție a compusului *GaTe*, după care urmează o micșorare bruscă a fotocurentului. Această micșorare indică despre prezența stărilor energetice prin intermediul cărora recombinați purtătorii de sarcină de neechilibru. Astfel de stări pot fi la interfața dintre cristalitele *CdTe* și *GaTe*, cât și la incluziunile și dislocațiile formate de către atomii de *Cd* implementați în cristalele de *GaTe*. Prezența acestor defecte în *GaTe* dopat cu *Cd* este demonstrată în lucrarea [84].

Seleniura de indiu

În rezultatul tratamentului plăcilor de *InSe* în vapori de *Cd* la temperatura 630 K, timp de 60 ore suprafața acestei plăci de acoperire cu un strat microcristalin de *CdSe* cu grosimea ~1,0 μm. Totodată pe suprafață se formează microzone în care este concentrat *Ga* metalic cu cantități mici (< 10 %) de *Cd*. În Figura 4.24 sunt prezentate spectrele de fotosensibilitate a două heterojuncțiuni cu grosimea stratului de *InSe* de 5,1 μm (curba 1) și 12,4 μm (curba 2). Marginea

roșie a acestor spectre coincide cu marginea benzii de absorbție a materialului de bază *InSe*. Saltul tensiunii la energia 1,76 eV indică despre generarea purtătorilor de sarcină în ambele straturi semiconductoare ale heterojoncțiunii (*InSe* și *CdSe*).

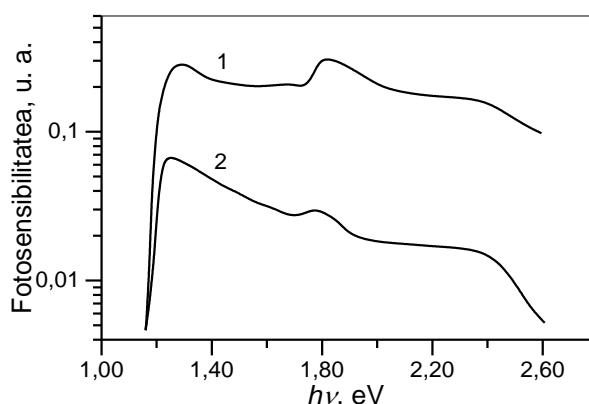


Fig.4.24. Fotosensibilitatea plăcilor de *InSe*, cu grosimea de 5,1 μm (curba 1) și 12,4 μm (curba 2), supuse tratamentului în vapori de *Cd* la temperatura 630 K, timp de 60 ore.

Micșorarea tensiunii FV (fotovoltice) la energii $h\nu > 1,9$ eV poate fi condiționată de prezența stărilor de suprafață în stratul de *CdSe* cât și în *InSe* generate prin tratament la temperatura 630 K de lungă durată. Caracteristicile spectrale prezentate în Figura 4.24 indică despre faptul că heterojoncțiunile *InSe-CdSe* pot servi ca elemente fotosensibile în convertoarele de energie solară cu eficacitate mai înaltă decât acelea cu elemente fotosensibile pe *Si* și *GaAs*.

Seleniura de galiu

În Figura 4.25 este prezentată distribuția spectrală a fotocurentului raportat la un foton incident al plăcii de *GaSe*, cu grosimea ~ 42 μm , proaspăt despicată din monocristal. Au fost aplicați electrozi din strat subțire de *In*, obținut prin evaporare termică în vid. După cum se vede din Figura 4.25, curba 1, banda de sensibilitate acoperă intervalul spectral de la $\sim 1,6$ eV până la $\sim 5,0$ eV, cu maxim larg în intervalul $\sim 3,5$ - $4,3$ eV și un maxim suplimentar la $\sim 2,0$ eV.

Energia de legătură a perechii electron-gol este de 20 meV [221], mărime comensurabilă cu energia termică la temperatura camerei (~ 24 meV). Maximul cu contur îngust de la energia ~ 2 eV poate fi asociat fotosensibilității datorate ruperii legăturii excitonice cu formarea unui supliment de electroni liberi în banda de conducție. Această particularitate din spectrul fotosensibilității coincide cu energia excitonului în starea $n = 1$, care se evidențiază clar în spectrele de absorbție a plăcilor de *GaSe* cu grosimi micrometrice. O parte din excitoni anihilează, formând banda de margine A în spectrul de FL la temperatura 80 K (Figura 4.5, curba 1). Creșterea monotonă a fotosensibilității în intervalul energetic 2,1-4,3 eV, după cum se vede din formula (4.13), este determinată de majorarea coeficientului de absorbție odată cu energia fotonilor. Coeficientul de absorbție α crește mult mai mare în această regiune spectrală, decât

fotosensibilitatea. În intervalul de energii de la 2,2 eV până la 2,7 eV coeficientul de absorbție se mărește cu ~1 ordin de mărime, pe când fotosensibilitatea se mărește cu ~12%. Aceste rezultate indică despre prezența stărilor de suprafață prin intermediul cărora recombina purtătorii de sarcină de neechilibru. După cum am demonstrat în lucrarea noastră [26] prin măsurări AFM, densitatea defectelor pe suprafața plăcilor de *GaSe* proaspăt despicate este de $\sim 10^{10}$ cm⁻². Aceste defecte probabil determină creșterea monotonă a fotosensibilității în adâncul benzii fundamentale a plăcii de *GaSe*. Micșorarea fotosensibilității în intervalul energiilor 4,3-5,0 eV este datorată atât prezenței stărilor de suprafață, cât și de majorarea coeficientului de reflexie în această regiune spectrală [245]. Menționăm că în această regiune spectrală se includ tranziții electronice în punctele *M* și *K* ale zonei Brillouin, fapt care duce la micșorarea adâncimii de pătrundere a radiației în lama de *GaSe*, și respectiv, la majorarea vitezei de recombinare prin stările de suprafață și, în conformitatea cu formula (4.15), la micșorarea fotosensibilității.

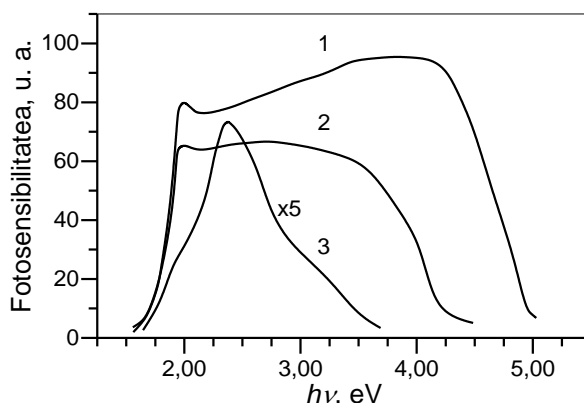


Fig.4.25. Fotosensibilitatea plăcilor de *GaSe* ($\vec{E} \parallel \vec{c}$) la temperatura 293 K: lamela de *GaSe*, cu grosimea 42 μm , proaspăt despicată (curba 1) și păstrată în atmosferă normală timp de 72 ore (curba 2); placa de *GaSe* cu grosimea 34 μm tratată în atmosferă normală la temperatura 1000 K, timp de 60 min.

Defectele structurale, precum vacanțele, în planul atomilor de calcogen (*S*, *Se*, *Te*) și atomii impuritari localizați la interfața dintre împachetările elementare (spațiul Van der Waals) servesc ca centre de adsorbție a atomilor din atmosferă și, respectiv, stimulează multiplicarea stărilor de suprafață. Păstrarea eșantionului de *GaSe* în atmosferă normală, după cum se vede din Figura 4.25, curba 2, contribuie la majorarea vitezei de recombinare la suprafața plăcii de *GaSe*, fapt care se manifestă prin micșorarea fotosensibilității odată cu majorarea energiei fotonilor, începând cu energia 2,7 eV. Întrucât maximul fotosensibilității de la energii a fotonilor ~ 2 eV este atenuat în aceeași probă păstrată 72 ore în atmosfera normală (Figura 4.25, curba 2) față de placa proaspăt despicată (curba 1) rezultă că defectele de pe suprafața plăcii de *GaSe* formate prin adsorbția oxigenului contribuie la ecranarea legăturilor excitonice. Totodată, din această

prezentare se observă o mică deplasare a marginii benzii de fotosensibilitate spre energii mici a fotonilor.

Cu toate că legăturile de valență în stratul de calcogen de la suprafața împachetării elementare sunt închise, centrele de pe această suprafață devin centre de inițiere a cristalitelor din oxizi proprii. După cum este arătat în lucrarea [199] în rezultatul păstrării plăcilor de *GaSe* în atmosfera normală suprafața (0 0 0 1) a acestora se acoperă cu un ansamblu de micro- și nanocristalite de oxizi ai galiului și seleniului (Ga_2O_3 , SeO_2 , SeO_3 , Se_2O_5 , $Ga_2(SeO_4)_3$ ș. a.). Aceste formațiuni generează atât în stratul de la suprafața plăcilor, cât și în interiorul plăcilor (preponderent în spațiul Van der Waals), stări care determină proprietățile optice și fotoelectrice ale acestor materiale [335].

Procesul de formare a stărilor de suprafață prin intermediul cărora recombina purtătorii de sarcină de neechilibru se amplifică în rezultatul tratamentului termic al plăcii de *GaSe* în atmosferă normală. În rezultatul tratamentului termic în eșantion se formează defecte atât la suprafața (0 0 0 1) a plăcii de *GaSe*, cât și în interiorul plăcii. Aceste defecte servesc drept centre de formare a clusterelor de oxizi.

După cum se vede din Figura 4.25, curba 3, în rezultatul tratamentului termic în atmosferă normală la temperatura 1000 K, timp de 60 min atât la suprafața exterioară, cât și în interiorul plăcii se formează centre impuritate care ecranează efectiv legăturile excitonice. În spectrul de fotosensibilitate în regiunea benzii excitonice pe conturul curbei 3 se observă un prag slab evidențiat. Totodată, micșorarea rapidă a fotosensibilității la energii a fotonilor mai mari de 2,4 eV indică despre prezența stărilor de suprafață cu viteză mare de recombina.

Studiul fotoconductibilității cristalelor *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* este prezentat în Anexa 5.

4.6. Concluzii la Capitolul 4

1. Prin tratament termic al plăcilor monocristaline de *GaS* în vapori de *Zn*, la temperatura 750 K, se obține un material compus din nanocristalite de *GaS* și *ZnS* fotoluminescent în regiunea violet-oranj a spectrului. Spectrul de FL a nanocompozitului *GaS-ZnS* este format prin suprapunerea benzilor individuale ale cristalitelor de *ZnS* și celor de *GaS*.

2. Spectrul de FL a compozitului *GaSe-ZnSe* obținut prin tratamentul plăcilor de *GaSe* în vapori de *Zn*, la temperatura 833 K, timp de 24 ore, conține benzile de emisie prin recombina bandă-bandă precum și benzi din regiunea energiilor mai mari decât lățimea benzii interzise în *GaSe*, determinate de recombina radiativă a purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul nivelelor energetice în cristalitele de *ZnSe* ale compozitului.

3. Spectrele de FL a compozitului *GaTe-ZnTe* obținut prin tratament termic al plăcilor monocristaline de *GaTe* în vapori de *Zn* la temperatura 1070 K, este compus din banda de emisie excitonică în cristalitele de *GaTe*, și două benzi de natură impuritară în cristalitele de *ZnTe* din compozit.
4. Nanocompozitele *InSe-ZnSe* și *InSe-CdSe* obținute prin tratarea plăcilor de *InSe*, în vapori de *Cd(Zn)*, la temperatura de 750 K, timp de 24 ore sunt materiale fotoluminescente în regiunea roșu-IR apropiat a spectrului. Prezența luminescenței anti-Stokes este determinată de dimensiunile nanometrice ale cristalitelor de *CdSe* și *InSe* din compozit.
5. Spectrele de FL, la temperatura 293 K și la 80 K, a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* luat în concentrații de la 0,025% at. până la 0,5% at. sunt compuse din benzile de anihilare radiativă a excitonilor direcți localizați și din benzile de emisie a ionului Eu^{3+} în rezultatul tranzițiilor 5D_0 - 7F . Prezența *Eu* în cantitate de 0,5% at. și 1% at. duce la ecranarea legăturile excitonice în cristalele de *GaSe:Eu*, iar amplificarea FL se datorează 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 .
6. Spectrul de FL a compusului *GaS* dopat cu 0,5% at. *Eu* conține o bandă intensă cu structură complexă și maxim la 2,18 eV și o bandă de intensitate mică cu maxim la 1,85 eV. Banda 1,85 eV se interpretează ca emisie de tip D-A. Banda cu maxim la 2,18 se descompune bine în trei benzi elementare energiile cărora corespund tranzițiilor electronice pe nivelele ionului Eu^{3+} .
7. Prin metoda relaxării fotoluminescenței în compozitele obținute prin tratament termic al cristalelor de *GaS* în vapori de *Cd* și *Zn*, se pune în evidență mecanismul liniar de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul nivelelor cu doi și trei timpi de viață. Procesul de relaxare a fotoluminescenței 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*.
8. În domeniul de temperaturi de la 290 K până la 430 K în cristalele de *GaSe:Eu* 0,025-1% at. conductibilitatea electrică crește odată cu temperatura 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 C_6 a cristalului.
9. Majorarea concentrației europiului în *GaSe*, de la 0,025% at. până la 3% at., atenuază anizotropia conductibilității electrice, așa încât raportul conductibilităților σ_{\perp} și σ_{\parallel} se micșorează de cca 25 ori datorită legăturilor dintre împachetările elementare formate de atomii de *Eu*.

10. Din analiza dependenței spectrale a fotoconductibilității compozitelor *GaTe-CdTe* de-a lungul suprafeței împachetărilor de *GaTe* și pe direcția de propagare a luminii perpendicular pe structură s-a demonstrat posibilitatea elaborării receptorilor de radiație cu bandă largă de fotosensibilitate (300-930 nm), precum și cu bandă îngustă ($\Delta\lambda \sim 30$ nm). Plăcile monocristaline de *GaSe* pot servi ca element fotorezistiv cu bandă largă de fotosensibilitate în domeniul spectral UV-vizibil.

11. Din analiza spectrelor de fotoconductibilitate s-a determinat viteza de recombinare raportată la coeficientul de difuziune ambipolară în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu*. Totodată, 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+} . 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+} .

12. Creșterea concentrației europiului în *GaSe*, de la 0,025% at. până la 1% at. duce la descreșterea raportului dintre coeficientul de difuziune ambipolară D și viteza de recombinare S de la 64 μm până la 23 μm , cu viteza de 42 $\mu\text{m}/\%$ at.

13. Energiile stărilor localizate determinate din luminescența stimulată termic formează un spectru larg de nivele de captură pentru electroni cu energii de până la 500 meV, mai mari decât energiile nivelelor acceptoare/donoare, și determină proprietățile luminescente și de fotoconductibilitate pentru monocristalele de *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InSe*, *GaS:Eu* și *GaSe:Eu* și a structurilor nanolamelate obținute prin tratament termic al acestor monocristale în vapori de *Zn* și *Cd*.

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, 336-338].
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, 180, 184, 331, 336-342].
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 [184].
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 [184, 337, 339, 341].
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 [337].
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*.

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 [26].
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 [337, 343].
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 compozite *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) [331, 337].

Problema științifică principală soluționată în cadrul tezei

Problema științifică principală soluționată constă în *obținerea structurilor micro- și nanolamelare* formate din cristalite de calcogenuri de *Ga*, *In*, *Cd* și *Zn*, nedopate și dopate cu *Eu*, *fapt care a lărgit spectrul de aplicare* față de cel al materialelor primare, *pentru utilizarea* lor în domeniul opticii interferențiale, opto- și fotoelectronicii domeniului vizibil și IR apropiat, și *demonstrarea posibilității elaborării* receptorilor de radiație atât cu bandă largă de fotosensibilitate (300-930 nm), cât și cu bandă îngustă ($\Delta\lambda \sim 30$ nm) pe baza structurilor compozite *GaTe-CdTe*.

BIBLIOGRAFIE

1. 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, no. p. 149-155.
2. Madelung O. Semiconductors: Data handbook. 3rd ed. Berlin, New York: Springer, 2004.
3. Cui Y., et al. Deep levels in *GaTe* and *GaTe:In* crystals investigated by deep-level transient spectroscopy and photoluminescence. In: J. Appl. Phys., 2009, vol. 105, no. 5, p. 053709.
4. Fielding P., Fischer G., Mooser E. Semiconductors of the type $A^{III}B^{VI}$. In: J. Phys. Chem. Solids, 1959, vol. 8, no. p. 434-437.
5. Singh N. B., et al. Bridgman growth of *GaSe* crystals for nonlinear optical applications. In: Mater. Sci. Eng., B, 1997, vol. 49, no. 3, p. 243-246.
6. Kokh K. A., et al. Growth of *GaSe* and *GaS* single crystals. In: Cryst. Res. Technol., 2011, vol. 46, no. 4, p. 327-330.
7. Ni Y., et al. Growth and quality of gallium selenide (*GaSe*) crystals. In: J. Cryst. Growth, 2013, vol. 381, no. p. 10-14.
8. Atuchin V. V., et al. Growth, chromium distribution and electrical properties of *GaSe:Cr* single crystals. In: Mater. Chem. Phys., 2014, vol. 146, no. p. 12-17.
9. Voevodin V. G., et al. Large single crystals of gallium selenide: growing, doping by *In* and characterization. In: Opt. Mater., 2004, vol. 26, no. p. 495-499.
10. Chevy A., Kuhn A., Martin M. S. Large *InSe* monocrystals grown from a non-stoichiometric melt. In: J. Cryst. Growth, 1977, vol. 38, no. 1, p. 118-122.
11. Dhanaraj G., et al. Crystal growth techniques and characterization: An overview, in Springer handbook of crystal growth, K.B. Govindhan Dhanaraj, Vishwanath Prasad, Michael Dudley, Editor. 2010, Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, New York.
12. Mandal K. C., et al. Layered *GaTe* crystals for radiation detectors. In: IEEE Trans. Nucl. Sci., 2011, vol. 58, no. 4, p. 1981-1986.
13. Sakhnovsky M. Y., Timofeev V. B., Yakimova A. S. Fundamental absorption spectra and optical transitions in *InSe* single crystals. In: Sov. Phys. Semicond., 1968, vol. 2, no. 2, p. 168.
14. Rak Zs., et al. Theoretical studies of defect states in *GaTe*. In: J. Phys.: Condens. Matter, 2009, vol. 21, no. p. 015504.
15. Onai T., et al. Liquid phase growth of bulk *GaSe* crystal implemented with the temperature difference method under controlled vapor pressure. In: J. Cryst. Growth, 2013, vol. 380, no. p. 18-22.
16. Ueno K., et al. Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor *GaSe*. In: Appl. Surf. Sci., 1997, vol. 113-114, no. p. 38-42.
17. Guo J., et al. Characterization of Bridgman grown *GaSe:Al* crystals. In: Cryst. Eng. Comm., 2013, vol. 15, no. 32, p. 6323-6328.
18. Andreev Y. M., et al. Optimal doping of *GaSe* crystals for nonlinear optics applications. In: Russ. Phys. J., 2014, vol. 56, no. 11, p. 1250-1257.
19. Hu P. A., et al. Synthesis of few-layer *GaSe* nanosheets for high performance photodetectors. In: ACS Nano, 2012, vol. 6, no. 7, p. 5988-5994.
20. Igasaki Y., Fujiwara T. The preparation of highly oriented *InSe* films by electrodeposition. In: J. Cryst. Growth, 1996, vol. 158, no. 3, p. 268-275.
21. Kunjomana A. G., Teena M., Chandrasekharan K. A. Synthesis, growth mechanism and physical properties of vapour-deposited *GaTe* platelets. In: J. Appl. Crystallogr., 2014, vol. 47, no. 6, p. 1841-1848.
22. Basinski Z. S., Dove D. B., Mooser E. Relationship between structures and dislocation in *GaS* and *GaSe*. In: Helv. Phys. Acta, 1961, vol. 34, no. p. 373-378.
23. Belenkii G. L., Stopachinskii V. B. Electronic and vibrational spectra of III-VI layered semiconductors. In: Sov. Phys. Usp., 1983, vol. 26, no. 6, p. 497-517.

24. De Blasi C., Manno D., Rizzo A. Study of the polytypism in melt grown *InSe* single crystals by convergent beam electron diffraction. In: J. Cryst. Growth, 1990, vol. 100, no. 3, p. 347-353.
25. Olguin D., Rubio-Ponce A., Cantarero A. Ab initio electronic band structure study of III–VI layered semiconductors. In: Eur. Phys. J. B., 2013, vol. 86, no. p. 350 (1-9).
26. 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.
27. Махтиев Т. Р., Радионов В. П., Алиев А. М. Ван-Дер-Ваальсовские дисперсионные силы между пластинками из селенида галлия. In: ПЖТФ, 1991, vol. 17, no. 2, p. 65-67.
28. Lucazeau G. Vibrational spectra of a *GaS* single crystal. In: Solid State Commun., 1976, vol. 18, no. 7, p. 917-922.
29. Новоселова А. В., et al. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. Москва: Наука, 1979.
30. Hahn H., Frank G. Uber die kristallstruktur des *GaS*. In: Z. Anorg. Allg. Chem., 1955, vol. 278, no. p. 340-348.
31. Terhell J. C. J. M., Lieth R. M. A. Preparation and crystallography of gallium sulfide-selenide solid solutions. In: Phys. Status Solidi A, 1971, vol. 5, no. p. 719-724.
32. Jellinek F., Hahn H. Zur polytypie des galliummonoselenids, *GaSe*. In: Z. Naturf. B, 1961, vol. 16, no. 11, p. 713-715.
33. Schubert K., Dorre E., Kluge M. Zur kristallchemie der *B*-metalle. 3. kristallstruktur von *GaSe* und *InTe*. In: Z. Metallkd., 1955, vol. 46, no. 3, p. 216-224.
34. Kuhn A., Chevalier R., Rimsky A. Atomic structure of a 4H *GaSe* polytype named δ -type. In: Acta Crystallogr., 1975, vol. B31, no. p. 2841-2842.
35. Semiletov S. A., Vlasov V. A. The hexagonal polymorph is a metastable phase. In: Sov. Phys. Crystallogr., 1964, vol. 8, no. p. 704.
36. Ohuchi F. S., Olmstead M. A. Semiconductors, III–VI, in Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. 1999.
37. Yamamoto A., et al. Excitons and band structure of highly anisotropic *GaTe* single crystals. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2001, vol. 64, no. p. 035210.
38. Schubert K., Dorre E., Gunzel E. Kristallchemische ergebnisse an phasen aus *B*-elementen. In: Naturwiss., 1954, vol. 41, no. p. 448.
39. Semiletov S. A. Electronografic determination of the *InSe* structure. In: Kristallografiya, 1958, vol. 3, no. 3, p. 288-292.
40. Reshmi P. M., et al. Structural, electrical and mechanical properties of *GaTe* for radiation detector applications. In: Int. J. Soft Comput. Eng., 2011, vol. 1, no. 5, p. 228–232.
41. Rocha Leao C., Lordi V. Ab initio guided optimization of *GaTe* for radiation detection applications. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2011, vol. 84, no. p. 165206.
42. Julien C. M., Balkanski M. Lithium reactivity with III–VI layered compounds. In: Mater. Sci. Eng. B, 2003, vol. 100, no. 3, p. 263-270.
43. Seyhan A., et al. Optical anisotropy in *GaSe*. In: Cryst. Res. Technol., 2005, vol. 40, no. 9, p. 893-895.
44. Ivashchishin F. O., Grygorchak I. I. Intercalated heterostructured nanohybrids of the semiconductor–nematic configuration: Preparation, properties, and applications. In: Phys. Solid State, 2010, vol. 52, no. p. 2026-2032.
45. Kang Z. H., et al. Tellurium and sulfur doped *GaSe* for mid-IR applications. In: Appl. Phys. B, 2012, vol. 108, no. 3, p. 545-552.
46. Evans B. L. Optical properties of layer compounds, in Physics and chemistry of materials with layered structures, P.A. Lee, Editor. 1976, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht-Holland/Boston - U.S.A. p. 1-144.

47. Sanchez-Royo J. F., Segura A., Munoz V. Anisotropy of the refractive index and absorption coefficient in the layer plane of gallium telluride single crystals. In: Phys. Status Solidi A, 1995, vol. 151, no. p. 257-265.
48. Brudnyi V. N., Sarkisov S. Y., Kosobutsky A. V. Electronic properties of *GaSe*, *InSe*, *GaS* and *GaTe* layered semiconductors: charge neutrality level and interface barrier heights. In: Semicond. Sci. Technol., 2015, vol. 30, no. 11, p. 115019.
49. Ferlat G., et al. Ab initio studies of structural and electronic properties of solid indium selenide under pressure. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2002, vol. 66, no. 8, p. 085210 (1-6).
50. Rybkovskiy D. V., et al. Size-induced effects in gallium selenide electronic structure: The influence of interlayer interactions. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2011, vol. 84, no. 8, p. 085314.
51. Cai H., et al. Exciton pumping across type-I gallium chalcogenide heterojunctions. In: Nanotechnology, 2016, vol. 27, no. 6, p. 065203.
52. Bassani F., Parravicini G. P. Band structure and optical properties of graphite and of the layer compounds *GaS* and *GaSe*. In: Il Nuovo Cimento B, 1967, vol. 50, no. 1, p. 95-128.
53. Doni E., et al. Electronic properties of the III-VI layer compounds *GaS*, *GaSe* and *InSe*. I: Band structure. In: Il Nuovo Cimento B, 1979, vol. 51, no. 1, p. 154-180.
54. Karaman M. I., Mushinskii V. P. Investigation of the structures of the edge absorption of *GaS* and *GaSe* crystal. In: Sov. Phys. Semicond., 1975, vol. 9, no. 7, p. 934-936.
55. Sasaki Y., Hamaguchi C., Nakai J. Electroabsorption of *GaS* around the indirect edge. In: J. Phys. Soc. Jpn., 1975, vol. 38, no. p. 1698-1702.
56. Aulich E., Brebner J. L., Mooser E. Indirect energy gap in *GaSe* and *GaS*. In: Phys. Status Solidi B, 1969, vol. 31, no. 1, p. 129-131.
57. Micocci G., et al. Investigation of electronic properties of gallium sulfide single crystals grown by iodine chemical transport. In: J. Appl. Phys., 1990, vol. 68, no. 1, p. 138-142.
58. Manfredotti C., et al. Hall effect in *n*-type *GaS*. In: Solid State Commun., 1976, vol. 19, no. p. 339-342.
59. Gasanly N. M., et al. Trapping centers in undoped *GaS* layered single crystals. In: Appl. Phys. A, 2003, vol. 77, no. 3-4, p. 603-606.
60. Shigetomi S., Ikari T. Radiative centers in layered semiconductor *GaS* doped with *Zn*. In: J. Lumin., 2005, vol. 113, no. p. 137-142.
61. Belenkii G. L., Godzhaev M. O. Excitons in gallium sulphide. In: Phys. Status Solidi B, 1978, vol. 85, no. p. 453-458.
62. Aono T., Kase K., Kinoshita A. Nearblue photoluminescence of *Zn* doped *GaS* single crystals. In: J. Appl. Phys., 1993, vol. 74, no. p. 2818-2820.
63. Riede V., et al. Polarization-dependent infrared optical properties of *GaS*. In: Physica B+C, 1980, vol. 100, no. 3, p. 355-363.
64. Hass M. Lattice reflection, in Semiconductors and Semimetals, A.C.B. R. K. Willardson, Editor. 1967. p. 13-27.
65. Madatov R. S., et al. Optical and photoelectric properties of gamma-irradiated *GaS:Er³⁺* layered crystals. In: Inorg. Mater., 2008, vol. 44, no. 4, p. 333-336.
66. Filippo E., et al. Phase and morphological transformations of *GaS* single crystal surface by thermal treatment. In: Appl. Surf. Sci., 2012, vol. 261, no. p. 454-457.
67. McCluskey M. D., Haller E. E. Dopants and defects in semiconductors. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2012.
68. Shigetomi S., Ikari T. Radiative centers in *GaS* doped with *Zn* and *Cd*. In: Rev. Sci. Instrum., 2005, vol. 76, no. 6, p. 066108.
69. Aidaev F. S. Luminescence centers of *Pr³⁺* in gallium sulfide single crystals. In: J. Appl. Spectrosc., 2002, vol. 69, no. 3, p. 484-486.

70. Lieth R. M. A., Van der Maesen F. A model for *n*-type and *p*-type gallium sulphide. In: Phys. Status Solidi A, 1972, vol. 10, no. 1, p. 73-81.
71. Tagiev B. G., et al. Photo-and electroluminescence of neodymium in *GaS*. In: Phys. Status Solidi A, 1985, vol. 89, no. 2, p. K191-K196.
72. Tagiev B. G., Aidaev F. S., Abbasova T. M. Energy transfer to Ln^{3+} in $GaS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1$) crystals. In: Solid State Commun., 1988, vol. 66, no. 2, p. 233-235.
73. Jin M. S., Kim C. D., Kim W. T. Optical properties of $GaS:Ho^{3+}$ and $GaS:Tm^{3+}$ single crystals. In: J. Korean Phys. Soc., 2004, vol. 44, no. p. 920-924.
74. Tagiev B. G., Niftiev G. M., Aidaev F. S. Injection and thermodepolarization currents in $GaS:Er$ single crystals. In: Phys. Status Solidi A, 1985, vol. 89, no. 2, p. 639-645.
75. Tagiev B. G., Niftiev G. M., Abushov S. A. Intrashell Yb^{3+} transitions in gallium sulphide single crystals. In: Phys. Status Solidi B, 1983, vol. 118, no. 1, p. K13-K16.
76. Georgobiani A. N., et al. Luminescence of $GaS:Er^{3+}$ and $GaS:Er^{3+}, Yb^{3+}$ layered crystals. In: Inorg. Mater., 2008, vol. 44, no. 1, p. 1-5.
77. Osman M. A. Trapping levels and anisotropy of electrical conductivity of *Na*-intercalated *GaS* single crystals. In: Physica B, 1999, vol. 269, no. 3, p. 386-394.
78. Pal S., Bose D. N. Growth, characterisation and electrical anisotropy in layered chalcogenides *GaTe* and *InTe*. In: Solid State Commun., 1996, vol. 97, no. 8, p. 725-729.
79. Katerinchuk V. N., Kovalyuk M. Z. Gallium telluride heterojunctions. In: Tech. Phys. Lett., 1999, vol. 25, no. 1, p. 54-55.
80. Liu F., et al. High-sensitivity photodetectors based on multilayer *GaTe* flakes. In: ACS Nano, 2014, vol. 8, no. 1, p. 752-760.
81. Bucher E. Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures, in Photoelectrochemistry and photovoltaics of layered semiconductors, A. Aruchamy, Editor. 1992, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London. p. 1-81.
82. Efeoglu H., et al. Electrical transport properties of *p-GaTe* grown by directional freezing method. In: Semicond. Sci. Technol., 2004, vol. 19, no. 3, p. 523-530.
83. Pal D., Pal S., Bose D. N. Deep level transient spectroscopy of anisotropic semiconductor *GaTe*. In: Bull. Mater. Sci., 1994, vol. 17, no. 4, p. 347-354.
84. Gurbulak B., et al. Structural and electrical properties of *Cd* implanted *GaTe* single crystals grown by Bridgman technique. In: Int. J. Thales Eng. Sci., 2016, vol. 2, no. 2, p. 12-21.
85. Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. Annealing behavior of deep trap level in *p-GaTe*. In: Jpn. J. Appl. Phys., 1998, vol. 37, no. 6R, p. 3282-3383.
86. Zubiaga A., et al. Thermal creation of defects in *GaTe*. In: Jpn. J. Appl. Phys., 2008, vol. 47, no. 12R, p. 8719-8722.
87. Guder H. S., et al. Electrical characterization of *GaTe* and *GaTe:Cu* semiconductor compounds. In: Turk. J. Phys., 2001, vol. 25, no. 6, p. 523-528.
88. Mandal K. C., et al. *GaSe* and *GaTe* anisotropic layered semiconductors for radiation detectors. in Proc. of SPIE. 2007.
89. Mandal K. C., et al. Layered III-VI chalcogenide semiconductor crystals for radiation detectors. In: Opt. Eng. + Appl., 2008, vol. no. p. 707900.
90. Shigetomi S., Ikari T. Electrical and photovoltaic properties of *Cu*-doped *p-GaSe/n-InSe* heterojunction. In: J. Appl. Phys., 2000, vol. 88, no. 3, p. 1520-1524.
91. Katerynchuk V. M., Kovalyuk M. Z., Tovarnitskii M. V. Radiative recombination in *InSe* layered crystal. In: J. Optoelectron. Adv. Mater., 2007, vol. 9, no. 5, p. 1310-1313.
92. Kuroda N., Nishina Y. Resonance Raman scattering study on exciton and polaron anisotropies in *InSe*. In: Solid State Commun., 1980, vol. 34, no. 6, p. 481-484.
93. Piccioli N., et al. Constantes optiques de *InSe* entre $10\ 500\ \text{cm}^{-1}$ (1, 30 eV) et $22\ 500\ \text{cm}^{-1}$ (2, 78 eV). In: Journal de Physique, 1981, vol. 42, no. 8, p. 1129-1135.

94. Gurbulak B., et al. Structural characterizations and optical properties of *InSe* and *InSe:Ag* semiconductors grown by Bridgman-Stockbarger technique. In: *Physica E*, 2014, vol. 64, no. p. 106-111.
95. Karaman M. I., Mushinskii K. M., Mushinskii V. P. Structure of the absorption edge of *InSe* crystals. In: *J. Appl. Spectrosc.*, 1977, vol. 26, no. 1, p. 108-111.
96. Homs A. A., Mari B. Photoluminescence of undoped and neutron-transmutation-doped *InSe*. In: *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, no. 8, p. 4654-4659.
97. Shigetomi S., Ikari T. Electrical and optical properties of *n*- and *p-InSe* doped with *Sn* and *As*. In: *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 4, p. 2301-2303.
98. Camassel J., et al. Excitonic absorption edge of indium selenide. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1978, vol. 17, no. p. 4718-4725.
99. Warriar A. V. R. Photoluminescence studies on the layer semiconductor *InSe*. In: *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, no. 7, p. 5169-5171.
100. Gridin V. V., et al. Temperature dependent photoluminescence of the *Sn*-implanted *InSe*. In: *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, no. 12, p. 6069-6072.
101. Shigetomi S., et al. Annealing behavior of electrical properties of *n-InSe* single crystals. In: *Phys. Status Solidi A*, 1984, vol. 86, no. 1, p. K69-K72.
102. Shigetomi S., et al. Electrical properties of *Cd*-doped *p-InSe*. In: *Phys. Status Solidi A*, 1988, vol. 108, no. 1, p. K53-K57.
103. Shigetomi S., et al. Photoconductivity and photo-Hall effect of *p*-type *InSe* single crystals. In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 20, no. 5, p. L343-L346.
104. Micocci G., et al. Investigation of the electrical properties of *Cd*-doped indium selenide. In: *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. p. 6847-6853.
105. Micocci G., et al. Investigation of deep levels in *Zn*-doped *InSe* single crystals. In: *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, no. p. 2274-2279.
106. Ubbelohde A. R. Intercalation compounds, in *Intercalated layered materials*, F. Levy, Editor. 1979, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht : Holland / Boston: U.S.A / London: England. p. 1-31.
107. Rao G. V. S., Shafer M. W. Intercalation in layered transition metal dichalcogenides, in *Intercalated layered materials*, F. Levy, Editor. 1979, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht : Holland / Boston: U.S.A / London: England. p. 99-199.
108. Julien C. M. Lithium intercalated compounds: Charge transfer and related properties. In: *Mater. Sci. Eng. R*, 2003, vol. 40, no. p. 47-102.
109. Koshkin V. M., Katrunov K. A. Superlattice and quantum-size effect (QSE) in the intercalated crystals. In: *JETP Lett.*, 1979, vol. 29, no. 4, p. 183-186.
110. Bulaevskiy L. N. Superconductivity and electronic properties of layered compounds. In: *Physics-Uspekhi*, 1975, vol. 18, no. 7, p. 514-532.
111. Thomas J. M. Physico-chemical aspects of intercalation phenomena, in *Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter*, J.V. Acrivos, N.F. Mott, A.D. Yoffe, Editors. 1984, Springer. p. 521-543.
112. Budzulyak I. M., et al. Preparation, properties, and applications of laser-prepared intercalated structures in nanoelectronics. In: *Tech. Phys.*, 2002, vol. 47, no. 6, p. 695-697.
113. Pokladok N. T., Grigorochak I. I., Buzhuk Y. M. Intercalated structures with a δ topological zone of alternating semiconductors and magnetoactive nanolayers and behavior of their impedance in magnetic and electric fields. In: *Tech. Phys.*, 2010, vol. 55, no. 2, p. 236-241.
114. Pokladok N. T., et al. Structure and physical properties of gallium selenide laser-intercalated with nickel. In: *Phys. Solid State*, 2007, vol. 49, no. 4, p. 718-718.
115. Kovalyuk Z. D., et al. Ferromagnetism of layered *GaSe* semiconductors intercalated with cobalt. In: *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 8, p. 971-974.
116. Перельман В. И. Краткий справочник химика. Москва: Госхимиздат, 1963.

117. Julien C., Hatzikraniotis E., Balkanski M. Electrical properties of lithium intercalated *p*-type *GaSe*. In: Mater. Lett., 1986, vol. 4, no. 10, p. 401-403.
118. Brojerdi G., et al. Interface between a III–VI intercalation compound and a solid electrolyte: XPS and RHEED study. In: Appl. Surf. Sci., 1998, vol. 126, no. 3-4, p. 273-280.
119. Zhirko Y. I., et al. Optical investigation of hydrogen intercalation-deintercalation processes in layered semiconductor γ -*InSe* crystals, in Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials. 2004, Springer: Netherlands. p. 519-530.
120. Libowitz G. G., Whittingham M. S. Materials science in energy technology. London: Academic Press, 1979.
121. Mintyanskii I. V., et al. The creation of the electret state in layered intercalated *GaSe* single-crystals. In: Fiz. Tverd. Tela, 1986, vol. 28, no. 4, p. 1263-1265.
122. Osman M. A., Othman A. A. Influence of sodium intercalation and temperature on the exciton absorption in *GaSe*. In: Physica B, 1997, vol. 239, no. 3-4, p. 231-237.
123. Schellenberger A., et al. Electronic structure of in-situ (in UHV) prepared *Li/InSe* insertion compounds. In: Solid State Ionics, 1994, vol. 74, no. 3-4, p. 255-262.
124. Burret P. A., Jouanne M., Julien C. Theoretical calculations and Raman spectrum of intercalation modes in *Li_xInSe*. In: Z. Phys. B: Condens. Matter, 1989, vol. 76, no. 4, p. 451-455.
125. Da Costa P. G., Balkanski M., Wallis R. F. Electronic energy bands in γ -*InSe* with and without intercalated lithium. in MRS Proceedings. 1990. Cambridge Univ. Press.
126. Kovalyuk Z. D., Pyrlya M. M., Boledzyuk V. B. Hydrogen intercalation in *InSe* and *GaSe* semiconductors. In: J. Optoelectron. Adv. Mater., 2003, vol. 5, no. 4, p. 869-873.
127. Zhirko Y. I., et al. Optical properties of layered *GaSe* crystals intercalated with hydrogen - containing molecules of toluene, water and alcohol. in International Conference „Nanomaterials: Applications and Properties”. 2012.
128. Zhirko Y., Trachevsky V., Kovalyuk Z. On the possibility of layered crystals application for solid state hydrogen storages - *InSe* and *GaSe* crystals, in Hydrogen Storage. 2012, INTECH. p. 211-242.
129. Fargues D., et al. Ultra-high vacuum deposition of sodium on indium monoselenide: intercalation or chemical reaction? In: Surf. Sci., 1997, vol. 370, no. p. 201-208.
130. Boledzyuk V. B., et al. Electrical and optical properties of Al^{3+} -intercalated *InSe* and *GaSe*. In: Inorg. Mater., 2013, vol. 49, no. 1, p. 22-27.
131. Khalavka Y. B., et al. Optical properties of *GaSe* semiconducting crystals intercalated by *CdTe* nanoparticles. In: Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., 2009, vol. 12, no. 3, p. 224-226.
132. Stakhira I. M., et al. Structure and magnetic properties of *InSe* single crystals intercalated by nickel. In: Semiconductors, 2011, vol. 45, no. p. 1258-1263.
133. Grygorchak I. I., et al. New aspects of intercalation. In: Tech. Phys. Lett., 1989, vol. 15, no. 24, p. 87-90.
134. Grigorchak I. I., Netyaga V. V., Kovalyuk Z. D. On some physical properties of *InSe* and *GaSe* semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics. In: J. Phys. Condens. Matter, 1997, vol. 9, no. 12, p. L191-L195.
135. Bakhtinov A. P., et al. Carrier transport in layered semiconductor (*p-GaSe*)–ferroelectric (*KNO₃*) composite nanostructures. In: Semiconductors, 2011, vol. 45, no. 3, p. 338-349.
136. Kozmik I. D., et al. Some characteristics and new capabilities of intercalated chalcogenide semiconductors. In: Sov. Phys. Semicond., 1992, vol. 26, no. 11, p. 1120-1121.
137. Kudrynskyi Z. R., Netyaga V. V. Nanocomposite material based on *GaSe* and *InSe* layered crystals intercalated by *RbNO₃* ferroelectric. In: J. Nano Electron. Phys., 2013, vol. 5, no. 3, p. 03028.
138. Fridkin V. M., Gaynutdinov R. V., Ducharme S. Ferroelectric nanocrystals and their switching. In: Physics-USpekhi, 2010, vol. 53, no. 2, p. 199-207.

139. Barbutsa S. G., et al. Optical and electrochemical properties of layered crystals *GaSe* intercalated by the nickel. In: J. Nano Electron. Phys., 2013, vol. 5, no. 3, p. 03053.
140. Dean M. Semiconductor and conventional strain gauges. Academic Press, 1962.
141. Kudrynskyi Z. R., Kovalyuk Z. D. Sensitive elements of pressure transducers made of layered intercalated *InSe*, *GaSe*, and *Bi₂Te₃* crystals. In: Tech. Phys., 2013, vol. 58, no. p. 1840-1843.
142. O'Donnell K. P., Middleton P. G. Bandgaps of widegap II-VIs, temperature dependence, in Properties of wide bandgap II-VI semiconductors, R. Bhargava, Editor. 1997, INSPEC: London. p. 33-36.
143. Feldmann C., et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. In: Adv. Funct. Mater., 2003, vol. 13, no. 7, p. 511-516.
144. Santos N. F., et al. Optical properties of LFZ grown β -*Ga₂O₃:Eu³⁺* fibres. In: Appl. Surf. Sci., 2012, vol. 258, no. 23, p. 9157-9161.
145. Nazarov M. V., et al. Luminescence properties of europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor. In: Solid State Commun., 2004, vol. 131, no. 5, p. 307-311.
146. Mesaros A., et al. A valence states approach for luminescence enhancement by low dopant concentration in *Eu*-doped *ZnO* nanoparticles. In: J. Mater. Sci., 2015, vol. 50, no. 18, p. 6075-6086.
147. Bihari B., Eilers H., Tissue B. M. Spectra and dynamics of monoclinic *Eu₂O₃* and *Eu³⁺:Y₂O₃* nanocrystals. In: J. Lumin., 1997, vol. 75, no. 1, p. 1-10.
148. Sinha S. P. Europium. New York: Springer-Verlag, 1967.
149. Xu S. J., et al. Luminescence characteristics of impurities-activated *ZnS* nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment. In: Appl. Phys. Lett., 1998, vol. 73, no. 4, p. 478-480.
150. Chen W., et al. Energy structure and fluorescence of *Eu²⁺* in *ZnS:Eu* nanoparticles. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2000, vol. 61, no. 16, p. 11021-11024.
151. Swiatek K., Godlewski M. Deactivation of the photoionization excitation mechanism of rare-earth intraion emission in *ZnS*. In: Appl. Phys. Lett., 1990, vol. 56, no. 22, p. 2192-2194.
152. Xu X., et al. Synthesis and luminescence properties of *Eu²⁺*-doped *CdSe* nanocrystals. In: RSC Advances, 2013, vol. 3, no. 46, p. 24593-24596.
153. Liu S. M., et al. Photoluminescence of *Eu²⁺* doped *ZnS* nanocrystals. In: Chin. Phys. Lett., 2000, vol. 17, no. 8, p. 609-611.
154. Title R. S. Paramagnetic resonance spectra of *Eu⁺⁺* in *CdSe* and *CdTe*. In: Phys. Rev., 1964, vol. 133, no. 1A, p. A198-A202.
155. Dresselhaus G. Optical properties of the europium chalcogenide magnetic semiconductors, in Theoretical aspects and new developments in magneto-optics. 1980, Springer. p. 315-335.
156. Wachter P. Europium chalcogenides: *EuO*, *EuS*, *EuSe* and *EuTe*, in Handbook on the physics and chemistry of rare earths, K.A. Gschneidner, L. Eyring, Editors. 1979, North Holland Publishing Company. p. 507-574.
157. Chartier C., et al. Raman investigation of orthorhombic *MIIGa₂(S,Se)₄* compounds. In: J. Phys.: Condens. Matter, 2002, vol. 14, no. 49, p. 13693-13703.
158. Паулинг Л. Природа химической связи. ed. Я.К. Сыркин. Москва, Ленинград: Химтехиздат, 1947.
159. Aitken J. A., Cowen J. A., Kanatzidis M. G. Metamagnetic transition in *EuSe₂*: a new, metastable binary rare-earth polychalcogenide. In: Chem. Mater., 1998, vol. 10, no. 12, p. 3928-3935.
160. Nassary M. M. Peculiarities of the electric and thermoelectric properties of *GaTe*. In: Turk. J. Phys., 2006, vol. 30, no. p. 95-102.
161. Lang O., et al. Single crystalline *GaSe/WSe₂* heterointerfaces grown by van der Waals epitaxy. I. Growth conditions. In: J. Appl. Phys., 1994, vol. 75, no. 12, p. 7805-7813.

162. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Vol. 6. Металлургия, 1974.
163. Honig R. E., Kramer D. A. In: RCA Rev., 1969, vol. 30, no. p. 285.
164. Baker E. H. The vapour pressure and resistivity of selenium at high temperatures. In: J. Chem. Soc. A, 1968, vol. no. p. 1089-1092.
165. Арнаутов Н. В., et al. Справочные таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск: АН СССР, 1965.
166. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. Москва: Наука, 1965.
167. Schmid P., Voitchovsky J. P., Mercier A. Impurity effects on low temperature photoluminescence of *GaSe*. In: Phys. Status Solidi A, 1974, vol. 21, no. 2, p. 443-450.
168. Okamoto T., et al. Characterization of highly efficient *CdTe* thin film solar cells by low-temperature photoluminescence. In: Jpn. J. Appl. Phys., 1998, vol. 37, no. p. 3894-3899.
169. Ishikawa M., Nakayama T. First-principles study on atom order and stability of *GaInS₃(CdS)_m* natural superlattices. In: Phys. Status Solidi B, 2005, vol. 242, no. p. 1179-1182.
170. Dharmadasa I. M., et al. New ways of developing glass/conducting glass/*CdS*/*CdTe*/metal thin-film solar cells based on a new model. In: Semicond. Sci. Technol., 2002, vol. 17, no. p. 1238-1248.
171. Burger A., et al. Preparation conditions of chromium doped *ZnSe* and their infrared luminescence properties. In: J. Cryst. Growth, 2001, vol. 225, no. p. 249-256.
172. Fischer J. E. Electronic properties of graphite intercalation compounds, in Intercalated layered materials, F. Levy, Editor. 1979, D. Reidel Publishing company: Dordrecht, Holland / Boston, USA / London, England. p. 481-533.
173. Clark W. B., Williams P. M. Charge density waves in intercalated 1T-*TaS₂*. In: Philos. Mag., 1977, vol. 35, no. p. 883-899.
174. Pearson W. B. The crystal structures of semiconductors and a general valence rule. In: Acta Cryst., 1964, vol. 17, no. p. 1-15.
175. Ghalouci L., et al. First principle investigation into hexagonal and cubic structures of gallium selenide. In: Comput. Mater. Sci., 2013, vol. 67, no. p. 73-82.
176. Evtodiev I., Lozovanu P., Cuculescu E. Excitonic and radiative effects in *GaSe-C₆₀* structures. In: M. J. Phys. Sci., 2007, vol. 6, no. 2, p. 180-184.
177. Herold A. Crystallo-chemistry of carbon intercalation compounds, in Intercalated layered materials, F. Levy, Editor. 1979, D. Reidel Publishing Company Dordrecht - Holland / Boston - U.S.A / London - England. p. 323-421.
178. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation, in Modern aspects of electrochemistry, R.E. White, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, Editors. 1983, Springer. p. 235-304.
179. Dugaev V. K. Mechanism of bipolar diffusion of intercalated ions in layered crystals. In: Phys. Status Solidi B, 2000, vol. 219, no. 1, p. 31-38.
180. 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.
181. Cullity B. D. Elements of X-ray diffraction. Reading, Massachusetts - Menlo Park, California, London - Amsterdam - Don Mills, Ontario - Sydney: Addison-Wesley Publishing Company INC., 1972.
182. Abbasov A. S., Nikolaev A. V., Gerasimov Y. I. In: Reports the Academy of Sciences of the USSR, 1964, vol. 156, no. 5, p. 1140-1142.
183. Glushko P. Thermal constants of substances. Vol. 6. Moscow: Viniti, 1972.
184. Spalatu N., et al. Optical properties of *GaTe-ZnTe* nanolamellae composite. In: Energy Procedia, 2015, vol. 84, no. p. 176-182.
185. Kubacki E., Abbott L. M. Optics designed for fiber laser applications. In: Photonik, 2005, vol. 3, no. -, p. 102.

186. Eriksson S., et al. Laser spot scanning in photoelectrochemical systems, relation between spot size and spatial resolution of the photocurrent. In: *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, no. 4, p. 2324-2327.
187. 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.
188. Irwin J. C., Clayman B. P., Mead D. G. Long-wavelength phonons in *GaTe*. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1979, vol. 19, no. 4, p. 2099-2105.
189. Torrie B. H. Raman spectrum of tellurium. In: *Solid State Commun.*, 1970, vol. 8, no. 22, p. 1899-1901.
190. Lucovsky G., Keezer R. C., Burstein E. Infra-red lattice bands of trigonal tellurium and selenium. In: *Solid State Commun.*, 1967, vol. 5, no. 6, p. 439-445.
191. Mead D. G. The far infrared complex reflectivity of *GaTe*. In: *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, 1980, vol. 1, no. 2, p. 309-317.
192. Rowe J. M., et al. Lattice dynamics of cadmium telluride. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1974, vol. 10, no. 2, p. 671-675.
193. Perkowitz S., Thorland R. H. Far-infrared study of free carriers and the plasmon-phonon interaction in *CdTe*. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1974, vol. 9, no. 2, p. 545-550.
194. Abdullaev G. B., et al. Raman spectra of α -*GaTe* single crystals. In: *Solid State Commun.*, 1979, vol. 31, no. 11, p. 851-855.
195. Dzhagan V., et al. Resonant Raman study of phonons in high-quality colloidal *CdTe* nanoparticles. In: *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, no. 24, p. 243101.
196. Drews D., et al. Molecular-beam-epitaxy growth of *CdTe* on *InSb* (110) monitored in situ by Raman spectroscopy. In: *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 6, p. 4060-4065.
197. Gilic M., et al. Optical properties of *CdTe/ZnTe* self-assembled quantum dots: Raman and photoluminescence spectroscopy. In: *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 579, no. p. 330-335.
198. Williamson G. K., Smallman R. E. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. In: *Philos. Mag.*, 1956, vol. 1, no. 1, p. 34-46.
199. Drapak S. I., et al. Native oxide emerging of the cleavage surface of gallium selenide due to prolonged storage. In: *Semiconductors*, 2008, vol. 42, no. 4, p. 414-421.
200. Bakhtinov A. P., et al. Formation of nanostructure on the surface of layered *InSe* semiconductor caused by oxidation under heating. In: *Phys. Solid State*, 2007, vol. 49, no. 8, p. 1572-1578.
201. Adelung R., et al. Self-assembled nanowire networks by deposition of copper onto layered-crystal surfaces. In: *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 15, p. 1056-1061.
202. Bakhtinov A. P., Kudrynskiy Z. R., Litvin O. S. Morphology of nanostructures formed on the Van der Waals surface of *GaSe* layered crystals annealed in sulfur vapor. In: *Phys. Solid State*, 2011, vol. 53, no. 10, p. 2154-2159.
203. Kato K., Mikami T. Set of Sellmeier equations for *GaS* and *GaSe* and its applications to the nonlinear optics in GaS_xSe_{1-x} . In: *Appl. Opt.*, 2014, vol. 53, no. 10, p. 2177-2179.
204. Kato Kiyoshi, Tanno Fumihito, Umemura Nobuhiro. Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for *GaSe* (Revisited). In: *Appl. Opt.*, 2013, vol. 52, no. 11, p. 2325-2328.
205. McMath T. A., Irwin J. C. Indices of refraction of *GaS* and *GaSe*. In: *Phys. Status Solidi A*, 1976, vol. 38, no. 2, p. 731-738.
206. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. Москва: Наука, 1972.
207. Moss T. S., Burrell G. J., Ellis B. *Semiconductor opto-electronics*. London: Butterworths, 1973.
208. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, vol. 16, no. 12, p. 1214-1222.

209. Константинова-Шлезингер М. А. (ред). Люминесцентный анализ. Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961.
210. Razbirin B. S., et al. Indirect excitons and phononless transitions in *GaS*. In: *Sov. Phys. Semicond.*, 1973, vol. 7, no. 6, p. 753-755.
211. Razbirin B. S., et al. Differential indirect exciton spectra of layer *GaS* crystals. In: *Sov. Phys. Semicond.*, 1978, vol. 1, no. 2, p. 19-21.
212. Gribkovskii V. P. Theory of absorption and emission of light in semiconductors. Minsk: Science and Technology, 1975.
213. Cardona M. Modulation spectroscopy. New York: Academic Press, 1969.
214. Pollak F. H. Modulation spectroscopy of semiconductors and semiconductor microstructures, in *Handbook on semiconductors*. 1994, Elsevier Science: Amsterdam. p. 527-635.
215. Mercier A., Voitchovsky J. P. Donor-acceptor pair recombination and phonon replica in GaS_xSe_{1-x} . In: *J. Phys. Chem. Solids*, 1975, vol. 36, no. 12, p. 1411-1417.
216. Gasanly N. M., et al. Optical phonons in $GaS_{1-x}Se_x$ layer mixed crystals. In: *Phys. Status Solidi B*, 1983, vol. 120, no. 1, p. 137-147.
217. Shigetomi S., Sakai K., Ikari T. Photoluminescence of layered semiconductor *GaS* doped with *Mn*. In: *Phys. Status Solidi B* 2004, vol. 241, no. 11, p. 2607-2612.
218. Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. Optical and electrical properties of layer semiconductor *p-GaSe* doped with *Zn*. In: *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 74, no. 6, p. 4125-4129.
219. Shigetomi S., et al. Deep levels of *Zn*-doped *p-GaSe*. In: *Phys. Status Solidi A*, 1991, vol. 128, no. 2, p. K95-K98.
220. Boldish S. I., White W. B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. In: *Am. Mineral.*, 1998, vol. 83, no. p. 865-871.
221. Capozzi V., Pavesi L., Staehli J. L. Exciton-carrier scattering in gallium selenide. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1993, vol. 47, no. 11, p. 6340-6349.
222. Gramatsky V. I., Karaman M. I., Mushinsky V. P. Optical absorption of gallium monotelluride (in Russian). In: *Phys. Tech. Semicond.*, 1972, vol. 6, no. 3, p. 550-552.
223. Cardona M., Weinstein M., Wolff G. A. Ultraviolet reflection spectrum of cubic *CdS*. In: *Phys. Rev.*, 1965, vol. 140, no. p. A633-A637.
224. Wei K., et al. Optical properties of $CdTe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$): Experiment and modeling. In: *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 85, no. p. 7418-7425.
225. Feldman B. J., Boone J. L., Van Doren T. Photoluminescence in spray-pyrolyzed *CdTe*. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 38, no. p. 703-704.
226. Shigetomi S., et al. *Zn*-induced impurity levels in layer semiconductor *InSe*. In: *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, no. 8, p. 3647-3650.
227. Segura A., Wunstel K., Chevy A. Investigation of impurity levels in *n*-type indium selenide by means of Hall effect and deep level transient spectroscopy. In: *Appl. Phys. A*, 1983, vol. 31, no. 3, p. 139-145.
228. Shigetomi S., Ohkubo H., Ikari T. Photoluminescence of *Cd*-doped *p-InSe*. In: *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, vol. 51, no. 1, p. 91-92.
229. Elliott R. J. Intensity of optical absorption by excitons. In: *Phys. Rev.*, 1957, vol. 108, no. 6, p. 1384-1389.
230. Grasso V., Perillo P. Optical constants and interband transitions in the layer compound *InSe*. In: *Solid State Commun.*, 1977, vol. 21, no. p. 323-325.
231. Schluter M., et al. Optical properties of *GaSe* and GaS_xSe_{1-x} mixed crystals. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1976, vol. 13, no. 8, p. 3534-3547.
232. Gerber D. S., Maracas G. N. A simple method for extraction of multiple quantum well absorption coefficient from reflectance and transmittance measurements. In: *J. Quant. Electron*, 1993, vol. 29, no. 10, p. 2589-2595.

233. Yoshida H., Nakashima S., Mitsuishi A. Phonon Raman spectra of layer compound *GaSe*. In: *Phys. Status Solidi B*, 1973, vol. 59, no. 2, p. 655-666.
234. Wieting T. J., Verble J. L. Interlayer bonding and the lattice vibrations of β -*GaSe*. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1972, vol. 5, no. 4, p. 1473-1479.
235. Irwin J. C., et al. Long wavelength lattice vibrations in *GaS* and *GaSe*. In: *Solid State Commun.*, 1973, vol. 13, no. 9, p. 1531-1536.
236. 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.
237. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Refinement of the 2H *GaS* β -type. In: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1976, vol. 32, no. 3, p. 983-984.
238. d'Amour H., et al. Crystal structure of a new high pressure polymorph of *GaS*. In: *Solid State Commun.*, 1982, vol. 44, no. 6, p. 853-855.
239. 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, no. p. 1047-1057.
240. 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.
241. 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.
242. Siciliano T., et al. Thermal oxidation of amorphous *GaSe* thin films. In: *Vacuum*, 2013, vol. 92, no. p. 65-69.
243. Ahamad T., Alshehri S. M. Green synthesis and characterization of gallium (III) sulphide (α -*Ga₂S₃*) nanoparticles at room temperature. In: *Nano Hybrids*, 2014, vol. 6, no. p. 37-46.
244. 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.
245. Мушинский В. П., Караман М. И. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинёв: Штиинца, 1972.
246. 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.
247. Mustafaev N. B., Mustafaev N. B. Infrared transmission spectra of thin *GaS* films. In: *Thin Solid Films*, 1998, vol. 324, no. p. 159-161.
248. 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.
249. 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.
250. 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.
251. Marshall R., Mitra S. S. Optically active phonon processes in *CdS* and *ZnS*. In: *Phys. Rev.*, 1964, vol. 134, no. 4A, p. A1019-A1025.
252. Nusimovici M. A., Birman J. L. Lattice dynamics of wurtzite: *CdS*. In: *Phys. Rev.*, 1967, vol. 156, no. 3, p. 925-938.
253. 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.

254. Artus L., et al. Lattice dynamics of $AgGaSe_2$. II. Theoretical aspects. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1990, vol. 41, no. 9, p. 5727-5734.
255. Riede V., et al. Infrared reflectivity spectra of $GaS_{1-x}Se_x$ mixed crystals. In: Solid State Commun., 1980, vol. 34, no. 4, p. 229-231.
256. Allakhverdiev K. R., et al. Lattice vibrations of pure and doped $GaSe$. In: Mater. Res. Bull., 2006, vol. 41, no. p. 751-763.
257. 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.
258. Hoff R. M., Irwin J. C., Lieth R. M. A. Raman scattering in $GaSe$. In: Can. J. Phys., 1975, vol. 53, no. 17, p. 1606-1614.
259. Geick R., Perry C. H., Mitra S. S. Lattice vibrational properties of hexagonal $CdSe$. In: J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, no. 5, p. 1994-1997.
260. Langer D. W., Richter H. J. Zero-phonon lines and phonon coupling of $ZnSe:Mn$ and $CdS:Mn$. In: Phys. Rev., 1966, vol. 146, no. 2, p. 554-557.
261. Hattori T., et al. Indices of refraction of ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdS , and $CdTe$ in the far infrared. In: Opt. Commun., 1973, vol. 7, no. 3, p. 229-232.
262. Hennion B., et al. Normal modes of vibrations in $ZnSe$. In: Phys. Lett. A, 1971, vol. 36, no. 5, p. 376-378.
263. Altshul V. Y. Bashenov V. K. Long-wavelength phonons and elastic constants in layer compounds GaS , $GaSe$, and $InSe$. In: Phys. Status Solidi B, 1980, vol. 98, no. 1, p. K5-K8.
264. Parlak M., Qasrawi A. F., Ercelebi C. Growth, electrical and structural characterization of β - $GaSe$ thin films. In: J. Mater. Sci., 2003, vol. 38, no. p. 1507-1511.
265. Altshul V. Y., et al. Lattice dynamics and elastic properties of $GaSe$. In: Phys. Status Solidi B, 1980, vol. 98, no. p. 715-725.
266. Schwarz U., et al. Effect of pressure on the structural properties and electronic band structure of $GaSe$. In: Phys. Status Solidi B, 2007, vol. 244, no. p. 244-255.
267. Perna G., et al. Temperature dependence of the optical properties of $ZnSe$ films deposited on quartz substrate. In: Appl. Phys. A, 2006, vol. 83, no. 1, p. 127-130.
268. Abdullaev G. B., et al. Neutron diffraction, infrared, and raman scattering investigations of the layered GaS_xSe_{1-x} system. In: Phys. Status Solidi A, 1979, vol. 53, no. 2, p. 549-555.
269. Allakhverdiev K. R., et al. Davydov doublets in Raman spectra of ϵ - $GaSe$. In: Solid State Commun., 1986, vol. 59, no. 3, p. 133-136.
270. Hoff R. M., Irwin J. C. Resonant Raman scattering in $GaSe$. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1974, vol. 10, no. p. 3464-3470.
271. Cerdeira F., Meneses E. A., Gousskov A. Splittings and correlations between the long-wavelength optical phonons in the layer compounds $GaSe$, $GaTe$, and $GaSe_{1-x}Te_x$. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1977, vol. 16, no. p. 1648-1654.
272. Gasanly N. M., et al. Vibrational spectra of a $GaTe$ layer crystal. In: Phys. Status Solidi B, 1980, vol. 100, no. 1, p. K53-K57.
273. Rai B. K., et al. Controlled micro oxidation of $CdTe$ surface by laser irradiation: A micro-spectroscopic study. In: J. Appl. Phys., 1996, vol. 80, no. 1, p. 477-481.
274. Milch A., Tasaico P. The stability of tellurium films in moist air; a model for atmospheric corrosion. In: J. Electrochem. Soc., 1980, vol. 127, no. 4, p. 884-891.
275. Zolfaghari M., et al. Raman investigation of $InSe$ doped with GaS . In: Mater. Sci. Eng. B, 1996, vol. 38, no. 1, p. 161-170.
276. Kuroda N., Nishina Y. Resonant Raman scattering at higher M_0 exciton edge in layer compound $InSe$. In: Solid State Commun., 1978, vol. 28, no. 6, p. 439-443.
277. Eliașevici M. A. Spectroscopia atomică și moleculară. București: Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1966.

278. Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E. On the polar vibrations of alkali halides. In: Phys. Rev., 1941, vol. 59, no. 8, p. 673-676.
279. Seeger K. Semiconductor physics: An introduction. ed. 9. Vol. 40. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Vienna, 2004.
280. Szigeti B. Polarisability and dielectric constant of ionic crystals. In: Trans. Faraday Soc., 1949, vol. 45, no. p. 155-166.
281. Picus G., et al. Infrared lattice vibration studies of polar character in compound semiconductors. In: J. Phys. Chem. Solids, 1959, vol. 8, no. p. 282-285.
282. 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.
283. 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.
284. 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.
285. Chiricenco V., et al. On the luminescence of *GaS(Cu)* single crystals. In: J. Lumin., 2003, vol. 101, no. p. 71-77.
286. Gasanly N. M., et al. Temperature dependence of the first-order Raman scattering in *GaS* layered crystals. In: Solid State Commun., 2000, vol. 116, no. p. 147-151.
287. Shigetomi S., Ikari T. Radiative transitions of layered semiconductor *GaS* doped with *P*. In: J. Lumin., 2006, vol. 118, no. p. 106-110.
288. Landsberg P. T. Recombination in semiconductors. Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, Great Britain: Cambridge University Press, 1991.
289. Van Gool W., Cleiren A. P. Self-activated and *Cu*-activated fluorescence of zinc sulfides. In: Phil. Res. Rep., 1960, vol. 15, no. p. 238.
290. Catalano I. M., Cingolani R., Tepore M. Frequency dependence of interband two-photon absorption mechanisms in *ZnS* and *CdI₂*. In: Solid State Commun., 1986, vol. 60, no. p. 385-388.
291. Cardona M., Harbeke G. Optical properties and band structure of wurtzite-type crystals and rutile. In: Phys. Rev., 1965, vol. 137, no. 5A, p. A1467-A1476.
292. Capozzi V., Minafra A. Photoluminescence properties of *Cu*-doped *GaSe*. In: J. Phys. C: Solid State Phys., 1981, vol. 14, no. p. 4335-4346.
293. Depeursinge Y., Depeursinge C. Photovoltaic effect in *GaSe*. In: J. Phys. C: Solid State Phys., 1979, vol. 12, no. p. 4851-4856.
294. Capozzi V. Kinetics of radiative recombinations in *GaSe* and influence of *Cu* doping on the luminescence spectra. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1983, vol. 28, no. 8, p. 4620-4627.
295. Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. Electrical characteristics of layer semiconductor *p-GaSe* doped with *Cd*. In: J. Appl. Phys., 1993, vol. 73, no. 9, p. 4686-4688.
296. Shigetomi S., Ikari T., Nishimura N. Photoluminescence spectra of *p-GaSe* doped with *Cd*. In: J. Appl. Phys., 1991, vol. 69, no. 11, p. 7936-7938.
297. Stringfellow G. B., Bube R. H. Photoelectronic properties of *ZnSe* crystals. In: Phys. Rev., 1968, vol. 171, no. 3, p. 903-915.
298. Iida S. Edge and self-activated emissions in zinc selenide. In: J. Phys. Soc. Japan, 1968, vol. 25, no. 1, p. 177-184.
299. Colibaba G. V., Nedeoglo D. D. Photoluminescence of the *ZnSe* single crystals doped by thermal diffusion of nitrogen. In: Physica B, 2009, vol. 404, no. 2, p. 184-189.
300. Zubiaga A., et al. Near band edge recombination mechanisms in *GaTe*. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2003, vol. 68, no. 24, p. 245202.
301. Camassel J., et al. Near-band-edge optical properties of *GaSe_xTe_{1-x}* mixed crystals. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1979, vol. 19, no. p. 1060-1068.
302. Shigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Temperature dependence of photoluminescence of layer semiconductor *p-GaTe*. In: J. Lumin., 1998, vol. 78, no. 2, p. 117-120.

303. Guder H. S., et al. Photoluminescence characterization of *GaTe* single crystals. In: *J. Lumin.*, 2001, vol. 93, no. 3, p. 243-248.
304. Schmidt T., Lischka K., Zulehner W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, vol. 45, no. 16, p. 8989-8994.
305. Manfredotti C., et al. Electrical properties of *GaTe* grown by various methods. In: *Phys. Status Solidi A*, 1975, vol. 29, no. 2, p. 475-480.
306. Wan J. Z., et al. Temperature dependence of free-exciton photoluminescence in crystalline *GaTe*. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1993, vol. 48, no. 8, p. 5197-5201.
307. Zubiaga A., et al. Recombination processes in unintentionally doped *GaTe* single crystals. In: *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, no. 12, p. 7330-7336.
308. Al-Ghamdi A. A., et al. Annealing and laser irradiation effects on optical constants of *Ga₁₅Se₈₅* and *Ga₁₅Se₈₃In₂* chalcogenide thin films. In: *Curr. Appl Phys.*, 2011, vol. 11, no. 3, p. 315-320.
309. Vatavu S., et al. Photoluminescence studies of *CdTe* films and junctions. In: *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, no. p. 6107-6111.
310. Fonthal G., et al. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline *CdTe*. In: *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, vol. 61, no. 4, p. 579-583.
311. Collins S., et al. Radiative recombination mechanisms in *CdTe* thin films deposited by elemental vapor transport. In: *Thin Solid Films*, 2015, vol. 582, no. p. 139-145.
312. Vatavu S., et al. Photoluminescence studies of *CdTe/SnO₂* and *CdTe/CdS* heterojunctions: The influence of oxygen and the *CdCl₂* heat treatment. In: *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, no. p. 7176-7179.
313. Song S. H., et al. Photoluminescence characterization of *Cd*-annealing effects on high purity *CdTe* single crystals. In: *J. Cryst. Growth*, 2003, vol. 252, no. 1, p. 102-106.
314. Odin I. N., et al. Luminescence properties of *CdTe*-based solid solutions in the *CdTe-Ga₂Te₃* and *CdTe-GaTe* systems. In: *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47, no. 6, p. 588-591.
315. Mathew X., et al. Shallow levels in the band gap of *CdTe* films deposited on metallic substrates. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, vol. 70, no. p. 379-393.
316. Hodes G., et al. Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1987, vol. 36, no. 8, p. 4215-4221.
317. Boatman E. M., Lisensky G. C., Nordell K. J. A safer, easier, faster synthesis for *CdSe* quantum dot nanocrystals. In: *J. Chem. Educ.*, 2005, vol. 82, no. p. 1697-1699.
318. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters experiment and theory. In: *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, no. p. 2555-2560.
319. Duong P. H., Itoh T., Lavallard P. Polariton time of flight measurement in a thin crystal of *CdSe*. In: *Solid State Commun.*, 1982, vol. 43, no. 12, p. 879-881.
320. Rabani E., et al. Electronic properties of *CdSe* nanocrystals in the absence and presence of a dielectric medium. In: *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 110, no. 11, p. 5355-5369.
321. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Москва: Наука, 1966.
322. Pagonis V., Kitis G., Furetta C. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer Science & Business Media, 2006.
323. May C. E., Partridge J. A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. In: *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, no. 5, p. 1401-1409.
324. Grossweine L. I. A note on the analysis of first-order glow curves. In: *J. Appl. Phys.*, 1953, vol. 24, no. 10, p. 1306-1307.
325. Chen R., Kirsh Y. Analysis of thermally stimulated processes. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1981.
326. Bube R. H. Photoconductivity of solids. New York, London: John Wiley & Sons, 1960.

327. Randall J. T., Wilkins M. H. F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. In: Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1945, vol. 184, no. 999, p. 365-389.
328. Urbach F. Messmethoden and ergebnisse: Der theorie der thermolumineszenz. In: Akademie der Wissenschaften, Weiner, Berlin (IIA), 1930, vol. 139, no. p. 363.
329. DeVore H. B. Spectral distribution of photoconductivity. In: Phys. Rev., 1956, vol. 102, no. 1, p. 86-91.
330. Равич Ю. И. Фотомагнитный эффект в полупроводниках и его применение. Москва: Сов. радио, 1967.
331. 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.
332. Grasso V., et al. Modulation of optical constants of *GaTe* single crystals. In: J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, vol. 8, no. 1, p. 80-88.
333. Leveque G. Interpretation of *GaTe* and *GaSe* optical spectra in the 2 to 50 eV range. In: J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10, no. 22, p. 4645-4653.
334. Horodysky P., Hlidek P. Free-exciton absorption in bulk *CdTe*: temperature dependence. In: Phy. Status Solidi B, 2006, vol. 243, no. 2, p. 494-501.
335. Katerynychuk V. N., Kudrynskyi Z. R., Kovalyuk Z. D. Structure of oxidized and unoxidized end faces of *GaSe* layered crystals. In: Inorg. Mater., 2014, vol. 50, no. 4, p. 339-343.
336. 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, P.T. Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki, Editor. 2016, Springer International Publishing. p. 333-379.
337. 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, P.T. Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki, Editor. 2016, Springer International Publishing. p. 381-413.
338. 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, P.T. Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki, Editor. 2016, Springer International Publishing. p. 415-446.
339. 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.
340. 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.
341. Caraman M., et al. Preparation and optical properties of lamellar *GaSe-ZnSe* nanocomposites. In: Mold. J. Phys. Sci., 2015, vol. 14, no. 1-2, p. 61-68.
342. 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.
343. 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. Chişinău, Moldova.
344. Hsu Y. K., et al. Erbium doped *GaSe* crystal for mid-IR applications. In: Opt. Express, 2006, vol. 14, no. 12, p. 5484-5491.
345. Ousaka Y., Sakai O., Tachiki M. Theory of Raman scattering in magnetically ordered phases of *EuSe* and *EuTe*. In: Solid State Commun., 1977, vol. 23, no. 8, p. 589-592.
346. Evtodiev I. Anisotropy of the exciton processes in *GaSe* crystals with low *S* and *Te* concentrations. In: J. Nanoelectron. Optoelectron., 2009, vol. 4, no. p. 76-88.
347. Kokh K. A., et al. Growth and optical properties of solid solution crystals *GaSe_{1-x}S_x*. In: Mater. Chem. Phys., 2015, vol. 154, no. p. 152-157.

348. Anand K., et al. Effect of terbium doping on structural, optical and gas sensing properties of In_2O_3 nanoparticles. In: Mater. Sci. Semicond. Process., 2015, vol. 39, no. p. 476-483.
349. Arora A. K., et al. Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials. In: J. Raman Spectrosc., 2007, vol. 38, no. 6, p. 604-617.
350. Singh J. P., et al. Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and fluence of irradiation. In: J. Raman Spectrosc., 2010, vol. 42, no. 7, p. 1510-1517.
351. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение. Киев: АН СССР, 1984.
352. Balitskii O. A. Self-organised nanostructures, obtained by oxidation of III–VI compounds. In: Mater. Lett., 2006, vol. 60, no. 5, p. 594-599.
353. Cicek V., Ozdemir M. Synthesis, characterization and alignment of Mn^{2+} and/or Eu^{3+} doped cadmium telluride nanowires. In: Int. J. Eng. Res. Appl., 2013, vol. 3, no. p. 147-157.
354. Deng L., et al. Electrochemiluminescence behaviors of Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals film in aqueous solution. In: Nanoscale, 2012, vol. 4, no. 3, p. 831-836.
355. Nazarov M., Noh D. Y. New generation of europium-and terbium-activated phosphors: From syntheses to applications. Boca Raton: CRC Press, 2011.
356. Ray R. K., et al. Raman scattering from europium chalcogenides. In: Phys. Lett. A, 1971, vol. 37, no. 2, p. 129-131.
357. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. ed. G. Liu, B. Jacquier. Vol. 83. Springer Science & Business Media, 2006.
358. DeShazer L. G., Dieke G. H. Spectra and energy levels of Eu^{3+} in $LaCl_3$. In: J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, no. 9, p. 2190-2199.
359. Laff R. A., Fan H. Y. Carrier lifetime in indium antimonide. In: Phys. Rev., 1961, vol. 121, no. 1, p. 53-62.
360. Субашиев В. К. In: ФТТ, 1964, vol. 6, no. p. 1956.
361. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва: Физматгиз, 1963.

ANEXE

Anexa 1. Structura cristalină a seleniurii de galiu dopate cu europiu

Diagrama XRD a cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu* (Figura A1.1, a) conține atât liniile intense de difracție de la planele cristalografice caracteristice fazei ε -*GaSe*, cât și un ansamblu de linii, cu intensitate slabă, corespunzătoare politipurilor β și δ -*GaSe* și compusului Ga_2Se_3 . Întrucât raza atomilor de *Eu* este de $\sim 1,4$ ori mai mare decât raza atomilor de *Ga*, completarea vacanțelor de *Ga* cu *Eu* conduce la deformarea rețelei cristaline și, respectiv, la lărgirea liniilor de difracție a razelor X. O lărgire de $0,005^\circ$ a liniilor de difracție a razelor X de la sistemul de plane cristalografice cu indicii Miller (0 0 4) cu a fost observată la doparea cristalelor de *GaSe* cu 0,5% at. de *Er* [344]. În diagramele XRD ale cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,05% at. de *Eu* (Figura A1.1, b) se păstrează reflexele de la politipurile β și δ -*GaSe* prezenți în cristalele de *GaSe* dopat cu 0,025% at. de *Eu*.

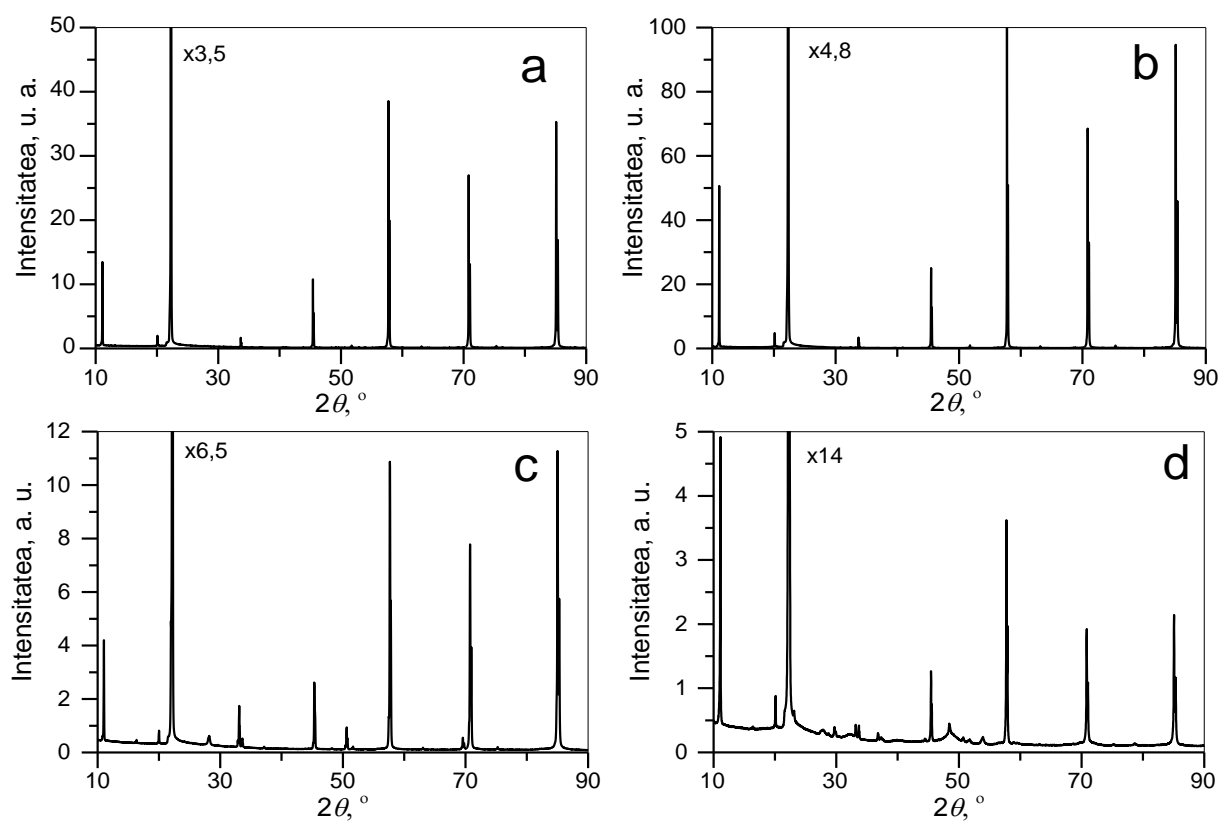


Fig.A1.1. Diagramele XRD de la cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*: 0,025% at. (a), 0,05% at. (b), 1% at. (c) și 3% at. (d).

După cum se vede din compararea Figura A1.1, c cu b, la mărirea concentrației *Eu* de 20 de ori se evidențiază noi linii de difracție la unghiuri $2\theta = 33,18^\circ$ și $51,78^\circ$, identificate ca difracție de la planele (8 0 0) și (6 10 2) ale cristalelor de $EuGa_2Se_4$. Totodată, sunt prezente în continuare linii de intensitate mică în apropierea nemijlocită a reflexiilor cu $2\theta = 22,30$ și $71,06^\circ$, determinate de apariția politipurilor β și δ -*GaSe*. După cum s-a menționat mai sus suplinirea vacanțelor de *Ga* cu *Eu* duce la deformarea (mărirea) celulei elementare, fapt care poate

contribui la deplasarea planelor atomare și formării configurațiilor pentru modificările β și δ a cristalelor de *GaSe*.

Mult mai bine se observă transformările în diagrama XRD a cristalelor de *GaSe* dopate cu 3% at. de *Eu* (Figura A1.1, d). Odată cu ansamblurile de plane caracteristice cristalelor de ϵ -*GaSe* în această diagramă se evidențiază linii caracteristice politipului β -*GaSe* și ansamblurilor de plane ale cristalelor de *EuGa₂Se₄* cu celula elementară ortorombică. Rezultate sistematizate ale analizei XRD sunt prezentate în Tabelul A1.1.

Tabelul A1.1. Interpretarea reflexelor XRD observate de la cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at., 0,05% at., 1% at. și 3% at. de *Eu*.

$2\theta, ^\circ$				Carduri ICDD-JCPDS				
0,025	0,05	1	3	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	<i>I</i> , u. a.	<i>h k l</i>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
11,12	11,12	11,02	11,12	<i>GaSe</i>	00-037-0931	11,10	62,0	0 0 2
		22,20		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	22,21	71,7	0 0 4
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	22,217	100	0 0 8
22,30	22,30	22,30		<i>GaSe</i>	00-037-0931	22,26	100,0	0 0 4
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	22,34	6,6	1 5 1
			23,14		01-070-2524	23,14	75,2	4 2 2
			27,86	<i>GaSe</i>	00-037-0931	27,60	4,0	1 0 0
		28,20		<i>GaSe</i>	00-037-0931	28,00	6,0	1 0 1
			29,70	β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	29,67	2,0	1 0 2
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	29,71	51,9	6 2 2
			29,90	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	29,92	57,0	2 6 2
			32,24	<i>GaSe</i>	00-037-0931	32,30	5,0	1 0 3
				β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	32,25	100,0	1 0 3
		32,86		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	32,73	8,9	0 4 4
		33,10		<i>Ga₂Se₃</i>	76-0975	33,074	23	$\bar{2}$ 0 2
		33,18	33,18	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	33,19	32,2	8 0 0
				<i>EuGa₂</i>	01-072-5487	33,19	27,2	0 2 2
		33,62		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	33,57	13,1	0 8 0
			33,70	<i>GaSe</i>	00-037-0931	33,80	2,0	0 0 6
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	33,79	6,8	4 2 4
			36,82	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	36,83	100,0	5 7 1
		37,16		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	37,14	8,4	8 2 2
				<i>EuGa₂</i>	01-072-5487	37,20	19,5	0 3 1
			37,34	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	37,33	15,1	8 4 0
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	37,460	8	1 0 9
			37,60	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	37,59	24,5	4 8 0
33,78	33,70			<i>GaSe</i>	00-037-0931	33,8	2,0	0 0 6
		45,16		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	45,13	1,0	2 8 4
45,32		45,34		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	45,321	7	0 0 8
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	45,320	1	0 0 16
45,46	45,48	45,44		<i>GaSe</i>	81-1971	45,587	18	0 0 12
				β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	45,32	0,7	0 0 8
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	45,320	1	0 0 16

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	45,60		45,58	<i>GaSe</i>	00-037-0931	45,62	10,0	0 0 8
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	45,58	1,2	3 9 3
		48,18		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	48,21	3,5	3 7 5
		48,30	48,44	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	48,5	0,3	9 5 3
			48,56	<i>GaSe</i>	00-037-0931	48,54	17,0	1 1 0
				β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	48,51	61,4	1 1 0
		50,64		<i>GaSe</i>	81-1971	50,651	40,2	0 1 11
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	50,62	20,2	6 2 6
		50,76	50,72	<i>Ga₂Se₃</i>	33-0568	50,716	<1	1 1 6
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	50,76	19,3	12 0 0
51,46		51,46		<i>Ga₂Se₃</i>	20-0437	51,204	10	0 1 6
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	51,35	2,6	0 12 0
		51,66		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	51,53	11,7	10 6 2
	51,78		51,78	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	51,81	18,6	6 10 2
			53,90	<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	53,75	8,2	12 4 0
				β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	53,97	28,1	1 1 4
57,50		57,50		<i>GaSe</i>	81-1971	57,537	51	2 0 2
57,68		57,66		<i>Ga₂Se₃</i>	76-0975	57,686	4	4 2 1
57,74				<i>GaSe</i>	81-1971	57,725	48	1 0 13
57,90	57,94	57,82	57,92	<i>GaSe</i>	00-037-0931	57,92	27,0	2 0 2
				<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	57,87	7,8	0 0 8
		63,08		<i>EuGa₂Se₄</i>	01-070-2524	63,16	0,3	7 5 7
		69,38		<i>GaSe</i>	81-1971	69,352	53	1 0 16
		69,58		<i>Ga₂Se₃</i>	76-0975	69,549	15	1 5 4
70,58		70,76		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	70,60	1,3	0 0 12
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	70,620	2	0 0 24
70,76				<i>Ga₂Se₃</i>	76-0975	70,745	2	1 7 3
70,82	70,86			<i>Ga₂Se₃</i>	33-0568	70,847	<1	6 14 4
70,96		70,96		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	70,96	7,7	1 0 11
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	70,963	9	1 0 22
71,02	71,06		71,04	<i>GaSe</i>	00-037-0931	71,02	17	0 0 12
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	71,099	20	2 0 14
75,30	75,36	75,24		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	75,34	0,1	2 0 8
84,82				β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	84,79	1,7	0 0 14
				δ - <i>GaSe</i>	29-0628	84,779	2	0 0 28
85,06	85,12	85,02		β - <i>GaSe</i>	01-078-1927	85,06	0,8	2 0 10
85,32	85,38	85,28	85,34	<i>GaSe</i>	00-037-0931	85,36	20,0	0 0 14

Așadar, în rezultatul dopării cu *Eu* a compusului *GaSe* în rețeaua hexagonală a acestuia se formează cristalite de *EuGa₂Se₄*. Urmele acestei faze sunt prezente începând cu concentrația 0,05% at. de *Eu*. Prezența acestor cristalite se mărește odată cu concentrația atomilor de *Eu*. Este cunoscut că impuritățile atomare lichidează defectele în subrețeaua de *Ga*, iar suplimentele se acumulează în spațiul van der Waals. *Eu* din fisura van der Waals aflându-se între planele atomilor de seleniu a celor două împachetări elementare vecine formează clustere ale cristalului de *EuGa₂Se₄*. Procesul de formare a acestor cristalite probabil se petrece în câteva etape. Inițial

sub influența atomilor de *Eu* din spațiul van der Waals are loc formarea legăturilor *EuSe* și, totodată, translarea împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* astfel încât se formează cristalite de Ga_2Se_3 , care combinându-se cu perechea *EuSe* formează compusul stabil $EuGa_2Se_4$.

Modurile de vibrație a rețelei cristaline și în particular spectrele de difuziune Raman a cristalelor ϵ -*GaSe* sunt bine studiate în multiple lucrări [256-258]. Întrucât în celula elementară a politipului ϵ -*GaSe* lipsește centrul de simetrie unele moduri de vibrație ale rețelei cristaline active în spectrele de absorbție/reflexie FTIR sunt prezente și în spectrele de difuziune Raman. La temperatura camerei în spectrele de difuziune Raman a cristalelor ϵ -*GaSe* sunt prezente benzile de difuziune combinată la numerele de undă $19,3\text{ cm}^{-1}$ (E'), $59,1\text{ cm}^{-1}$ (E''), $133,8\text{ cm}^{-1}$ (A_1'), $212,8\text{ cm}^{-1}$ (E'_{TO}), $253,2\text{ cm}^{-1}$ (E'_{LO}), $307,8\text{ cm}^{-1}$ (A_1') [257]. Spectrul Raman de la cristalul de *GaSe* dopat cu 0,025% at. *Eu* (Figura A1.2) conține patru linii intense cu maxime la numerele de undă $132,7\text{ cm}^{-1}$, $211,9\text{ cm}^{-1}$, $251,0\text{ cm}^{-1}$ și $306,9\text{ cm}^{-1}$, care se identifică ca vibrații de bază a rețelei cristaline a politipului ϵ -*GaSe*. Totodată, în acest spectru la $\sim 156\text{ cm}^{-1}$ se evidențiază o bandă cu intensitate mică. Această bandă în lucrarea [345] este atribuită vibrațiilor optice longitudinale monofonice ($\tilde{\nu}_{LO}$) a cristalelor ortorombice *EuSe*.

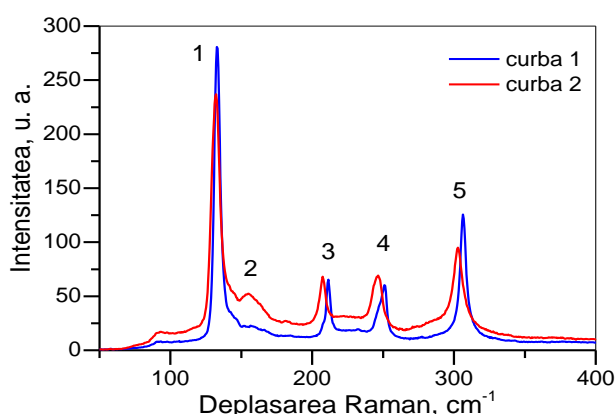


Fig.A1.2. Spectrele Raman de la cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*: 0,025% at. (curba 1) și 0,05% at. (curba 2)

Tabelul A1.2. Interpretarea maximelor observate în spectrele Raman de la cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at. și 0,05% at. de *Eu*.

C_{Eu}	0,025% at.		0,05% at.		Interpretare	Număr de undă, cm^{-1}	Ref.	
	Nr.	Număr de undă, cm^{-1}	I , u. a.	Număr de undă, cm^{-1}				I , u. a.
	1	132,7	280,8	132,2	237,0	<i>GaSe</i> A_1'	133,8	[257]
	2	156,6	22,8	155,1	52,5	<i>EuSe</i> LO	156	[345]
	3	211,9	65,4	207,4	68,2	<i>GaSe</i> E'_{TO}	212,8	[257]
	4	251,0	60,3	246,4	69,2	<i>GaSe</i> E'_{LO}	253,2	[257]
	5	306,9	125,7	302,8	94,9	<i>GaSe</i> A_1'	307,8	[257]

Atomii metalelor, îndeosebi din grupele II și III în cantități suficient de mici lichidează defectele rețelei cristaline a monoseleniurii de galiu, fapt care se manifestă prin amplificarea benzii de absorbție a excitonilor în starea $n = 1$ [346]. La creșterea concentrației, surplusul

atomilor de impuritate se acumulează în spațiul van der Waals și în anumite concentrații și condiții de temperatură duc la generarea legăturilor chimice cu atomii de *Se* din împachetările elementare vecine. Astfel, la creșterea concentrației atomilor de *Eu* de la 0,025% at. până la 0,05% at. în spectrul Raman (Figura A1.2) se observă creșterea intensității benzii de vibrație monofonică atribuită legăturii *EuSe*, de unde putem concluziona despre formarea compusului *EuGa₂Se₄*, fapt confirmat și prin măsurări XRD. Despre formarea cristalitelor de *EuGa₂Se₄* ne vorbesc și lărgirea benzilor Raman și deplasarea maximului acestora cu 4-5 cm⁻¹ spre numere de undă mici. Un astfel de comportament a fost observat și în cristalele de *GaSe* dopate cu *S* [347] și *In₂O₃* dopat cu *Tb³⁺* [348]. În lucrarea [348] acest fenomen este explicat pe baza modelului combinării fononilor [349, 350].

Structura și compoziția suprafeței exterioare și a interfeței împachetărilor elementare ale compusului *GaSe* dopat cu *Eu* (0,025% at., 0,05% at. și 0,5% at.) au fost analizate prin măsurări SEM și EDX (Figurile A1.3-A1.5).

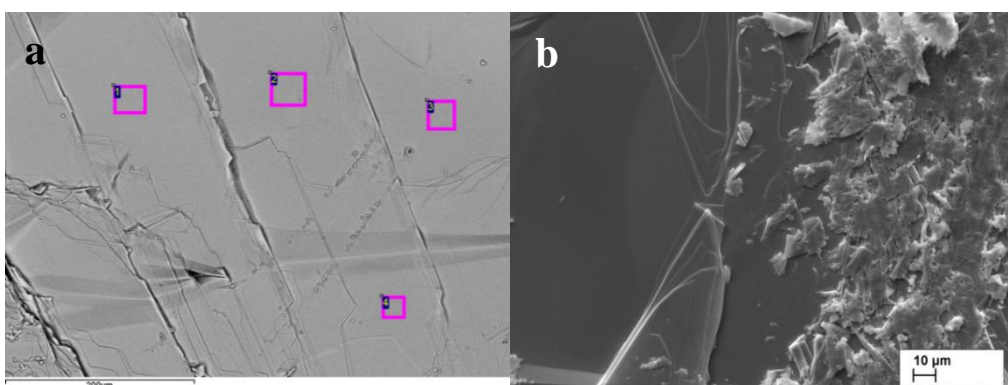


Fig.A1.3. Imaginile SEM ale cristalului de *GaSe* dopat cu 0,025% at. de *Eu*.

Întrucât plăcile monocristaline de *GaSe:Eu* au fost despicate astfel încât să fie de grosimi diferite, în imaginile SEM se observă și interfața de la diferite împachetări (Figura A1.3, b). Marginile lamelor sunt segmente de dreaptă cu contur clar (Figura A1.3, a). După cum se vede din Figura A1.3 pe suprafețele lamelor nu se observă o concentrație mare de defecte structurale. Este bine cunoscut [351] că surplusul atomilor proprii și a atomilor eterogeni se acumulează la interfața dintre împachetări. Suprafețele lamelor obținute prin despicarea cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu* conțin o cantitate mică de centre de granulare, fapt care indică că *Eu* în cantități mici (0,025% at.) lichidează vacanțele de *Ga* în interiorul împachetărilor stratificate. Compoziția microelementară a cristalelor de *GaSe:Eu* 0,025% at. la diferite adâncimi ale plăcii este prezentată în Tabelul A1.3. Se observă că suprafața lamelor de la diferite adâncimi este îmbogățită cu *Se*. Acest surplus de seleniu se poate datora faptului că la suprafața eşantioanelor se găsește planul atomilor de *Se*. Pe aceeași secțiune transversală (perpendiculară la axa *C₆*)

concentrația *Eu* este practic constantă (regiunile 1 și 3), dar mai mult se deosebesc pe suprafața aceleiași lame pe secțiunea longitudinală a cristalului (Figura A1.3, d), punctul 2.

Tabelul A1.3. Compoziția micro elementară a cristalelor de *GaSe:Eu* 0,025% at. în diferite regiuni

Spectru	<i>Ga</i> , % m.	<i>Se</i> , % m.	<i>Eu</i> , % m.
1	49,46	50,47	0,07
2	49,81	50,11	0,09
3	49,68	50,26	0,06

Vedem că concentrația minimă a atomilor de *Eu* este pe direcția transversală a lingoului. Putem concluziona că *Eu* se repartizează neomogen pe lungimea lingoului, având o concentrație mărită în regiunea inițierii cristalului. Lipsa centrelor de condensare a impurităților indică despre faptul că atomii dopantului la concentrație de 0,025% at. lichidează defectele structurale în subrețeaua metalului (*Ga*).

La majorarea concentrației dopantului de 2 ori o parte din atomii de *Eu* lichidează defectele structurale în împachetarea elementară, iar surplusul formează centre de condensare a impurităților la interfața dintre împachetările elementare. După cum se vede din Figura A1.4 concentrația acestor centre este mai mare în regiunea dislocațiilor.

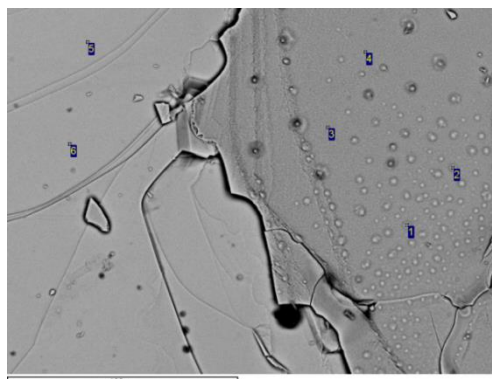


Fig.A1.4. Imaginea SEM a cristalului de *GaSe* dopat cu 0,05% at. de *Eu*.

Tabelul A1.4. Compoziția micro elementară a cristalelor de *GaSe:Eu* 0,05% at. în diferite regiuni

Spectru	<i>Ga</i> , % m.	<i>Se</i> , % m.	<i>Eu</i> , % m.
1	41,86	57,91	0,22
5	48,71	51,19	0,1
6	48,85	51,08	0,07

Din analiza concentrației elementelor în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu* (Tabelul A1.4), pe suprafața plăcilor densitatea centrelor de condensare și concentrația atomilor de *Eu* se găsesc în bună corelație. Cea mai mare densitate a defectelor este în Sectorul 1, în care concentrația *Eu* este de 0,22%, iar cea mai mică în sectorul 6 unde concentrația *Eu* este minimă 0,07. Întrucât în Sectorul 1 odată cu surplusul de *Eu* se observă o concentrație a seleniului superioară față de compoziția stoichiometrică, putem admite că centrele de condensare de la

interfața împachetărilor stratificate reprezintă cristalite de $EuGa_2Se_4$, pus în evidență în diagramele XRD.

La majorarea concentrației de Eu până la 0,5% at. în $GaSe$, la interfața dintre împachetări este prezentă o concentrație mare de defecte cu dimensiuni micrometrice, totodată sunt prezente cristalite de formă triunghiulară caracteristice pentru faza cubică a compusului $EuSe$ (Figura A1.5).

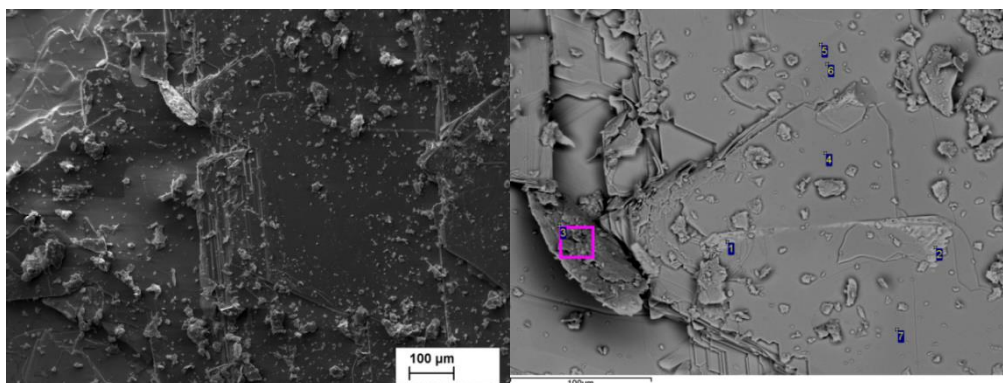


Fig.A1.5. Imaginile SEM ale cristalului de $GaSe$ dopate cu 0,5% at. de Eu .

După cum se vede din Figura A1.5, sectorul 3, și din Tabelul A1.5, faza formată în rezultatul dopării cristalelor de $GaSe$ cu 0,5% at. acoperă suprafața (0 0 0 1) a cristalului $GaSe$. În această regiune concentrația de Eu este de 0,46%. Totodată, această regiune este sărăcită în atomi de Se , dar este îmbogățită cu Ga . Așadar, putem concluziona că atomii de Eu în cantități mici lichidează vacanțele V_{Ga} , iar surplusul localizat la interfața dintre împachetări formează compuși ai europiului cu Se din planele atomare ale calcogenului. Totodată, în această regiune se concentrează Ga liber.

Tabelul A1.5. Compoziția micro elementară a cristalelor de $GaSe:Eu$ 0,5% at. în diferite regiuni

Spectru	Ga , % m.	Se , % m.	Eu , % m.
1	27,77	50,04	22,19
2	28,82	48,01	23,17
3	68,58	30,96	0,46
4	50,15	49,72	0,12

În rezultatul analizei imaginilor SEM și a compoziției elementare a cristalelor de $GaSe$ dopate cu 0,025% at., 0,05% at. și 0,5% at. Eu , putem concluziona că dopantul la scară microscopică este repartizat neomogen în lingou. Eu localizat în spațiul Van der Waals dintre împachetări formează legături chimice cu atomii de Se din planele atomare ale împachetărilor elementare, iar la concentrații de 0,05% at. și mai mari, formează microcristalite la interfața dintre împachetări.

Prezența microdefectelor generate de compușii europiului cu Ga și Se în cristalele de $GaSe$ este demonstrată în imaginea 2D prezentată în Figura A1.6. Din aceste imagini se vede că formațiunile noi generate de prezența atomilor de Eu formate la interfața dintre împachetările stratificate formează ansambluri insulare cu arii micrometrice. După cum s-a văzut în Figura

A1.3, germenii de formare a noilor compuși se găsesc pe lângă dislocațiile și defectele de pe suprafața (0 0 0 1) a cristalelor de *GaSe*. La majorarea concentrației dopantului, germenii de cristalizare separați formează macroclustere.

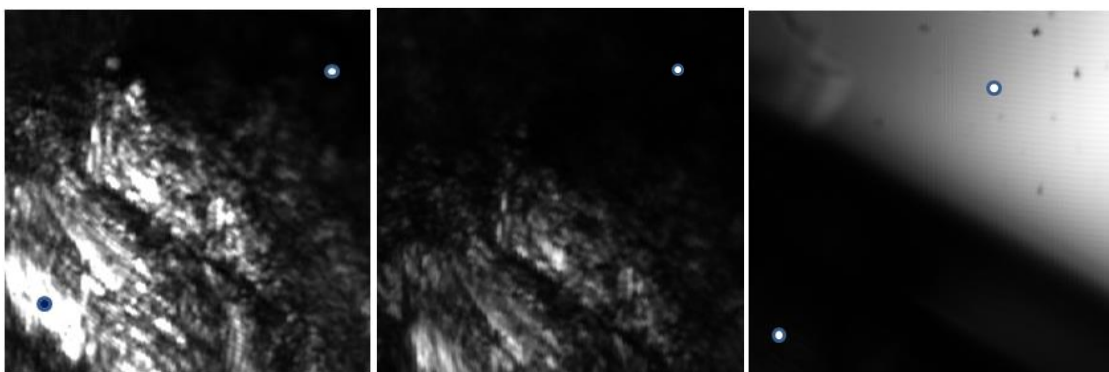


Fig.A1.6. Imagini 2D în câmp catodoluminescent ale suprafeței (0 0 0 1) a cristalului de *GaSe* dopat cu 0,05% at. de *Eu* (aria 48x48 μm).

Defectele formate de atomii dopantului în lama de *GaSe:Eu* 0,05% at. se văd bine în imaginea 3D în reflexie (Figura A1.7). Din imagine se vede că germenii de cristalizare a formațiunilor noi se adâncesc cu câteva zeci de împachetări elementare. Astfel, în cristalul de *GaSe* se formează macrodefecte insulare cu arii de câteva sute de μm^2 , și adâncime de 10 μm și mai mult. Așadar, din analiza imaginilor SEM și în canal de reflexie a luminii, se observă că atomii de *Eu* inițiază formarea cristalitelor *EuSe*, care în timp își măresc aria și se adâncesc până la câteva sute de μm .

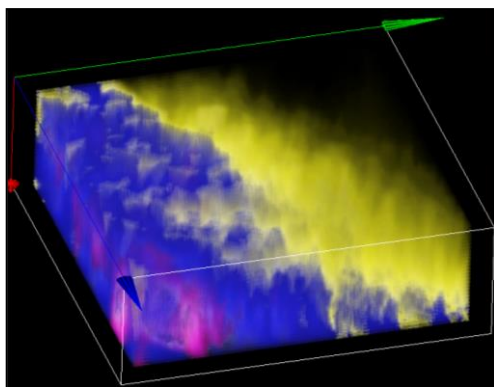


Fig.A1.7. Imaginea 3D în reflexie a cristalului de *GaSe* dopat cu 0,05% at. de *Eu* (aria scanată 48x48 μm ; adâncimea scanării – 13 μm , cu pasul 0,5 μm).

Concentrația defectelor la interfața împachetărilor elementare *Se-Ga-Ga-Se* este mult mai mică față de suprafața exterioară a lamei. Suprafața exterioară a lamei de *GaSe* păstrată în atmosfera normală se acoperă cu un strat granular de oxizi ai galiului. Astfel, pe suprafața plăcilor de *GaSe* păstrate în atmosferă normală se formează atât centre de compuși ai europiului cu seleniul, cât și oxizi de *Ga* și *Se*. Prezența stratului granular de oxid de *Ga* și *Se* a fost demonstrată prin măsurări XRD în lucrarea [352].

Anexa 2. Absorbția și reflexia radiației în cristale și structuri compozite ale seleniurii și sulfurii de galiu dopate cu europiu

Spectrul de absorbție la temperatura camerei a plăcilor de *GaS* dopate cu *Eu* este prezentat în Figura A2.1, curba 2. Pentru comparare aici este inclus spectrul plăcii de *GaS* nedopate (curba 1). După cum se vede din această prezentare, în regiunea pragului tranzițiilor electronice indirecte ($h\nu \approx 2,6$ eV) coeficientul de absorbție crește de $\sim 1,3$ ori, pe când în adâncul benzii fundamentale, în regiunea tranzițiilor electronice directe ($h\nu \sim 3,0$ eV) acesta crește mai mult de 4 ori. O majorare mult mai mică a absorbției ($\sim 1,4$ ori) la $h\nu \sim 3,0$ eV a fost stabilită în cristalele de *GaS* dopate cu *Zn* [62].

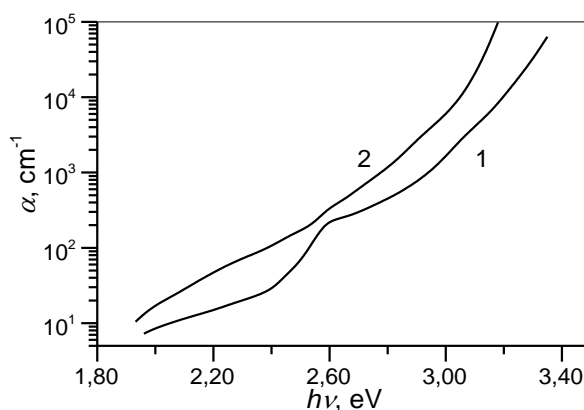


Fig.A2.1. Spectrele de absorbție, la temperatura camerei, a plăcilor de *GaS* (curba 1) și *GaS:Eu* 0,5% at (curba 2).

În rețelele cristaline ale compușilor $A^{II}B^{VI}$ (*CdS*, *CdSe*, *CdTe*) *Eu* formează atât centre ionizate Eu^{2+} [154], cât și Eu^{3+} [353, 354]. Acest grad de ionizare se obține și în compușii tiogalaților cu structură cristalină de tip ortorombic (De ex: *SrGa₂S₄:Eu²⁺* și *CaGa₂S₄:Eu²⁺* [355]). Dacă banda de absorbție a centrelor de Eu^{3+} se găsește la $h\nu \gtrsim 4,0$ eV, atunci tranzițiile electronice de absorbție a ionului Eu^{2+} în cristale oxidice și semiconductori se evidențiază clar la $h\nu \gtrsim 3,0$ eV. Aceste rezultate experimentale ne permit să admitem că creșterea rapidă a absorbției la $h\nu > 2,6$ eV în cristalele de *GaS:Eu* față de cristalele nedopate este cauzată de faptul că în procesul de absorbție, odată cu tranzițiile dintre BV și BC în *GaS*, se includ și tranzițiile electronice în ionii Eu^{2+} și Eu^{3+} din acest semiconductor. Centre de luminescență de tipul Eu^{3+} pot să se formeze dacă atomii de *Eu* ocupă vacanțele de *Ga* din rețeaua hexagonală a compusului *GaS*, pe când la plasarea între planele atomare ale sulfurii din două împachetări elementare vecine acesta poate fi atât atom neutral, cât și ion Eu^{2+} .

O absorbție mult mai mare, față de cristalele de *GaS*, se observă în spectrele cristalelor de *GaS:Eu* la energii din intervalul 2,0-2,5 eV. În acest interval spectral se găsesc atât benzile de excitare a fotoluminescenței ionilor de Eu^{2+} , cât și a ionilor Eu^{3+} în cristale cubice și ortorombice [355]. Astfel, putem admite că absorbția luminii în regiunea $h\nu \lesssim 2,5$ eV poate fi cauzată de

defectele structurale ale eșantioanelor, precum defecte cauzate de legăturile $S-Eu-S$, cât și de absorbția radiației de către ionii Eu^{2+} și Eu^{3+} în GaS .

În Figura A2.2 sunt prezentate spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii excitonice a cristalelelor de $GaSe$ dopate cu Eu în cantități de 0,025% at. (curba 1), 0,05% at. (curba 2), 0,5% at. (curba 3) și 1% at. (curba 4). Majorarea concentrației dopantului de la 0,025% at. până la 1% at. duce la micșorarea pantei benzii și, totodată, și la creșterea coeficientului de absorbție în banda de transparență a cristalelelor de $GaSe$ nedopate la valori $h\nu < 1,94$ eV. Defectele structurale și impuritățile ecranează legăturile electron-gol fapt care contribuie la micșorarea coeficientului de absorbție în banda excitonilor $n = 1$ la temperaturi joase. Această influență este bine evidențiată în spectrul de absorbție a cristalului $GaSe$ dopat cu 1% at. de Eu (Figura A2.2, Inset). La temperatura 80 K maximul benzii de absorbție de margine se găsește la energia $\sim 2,088$ eV și poate fi asociat excitonilor liberi în starea $n = 1$.

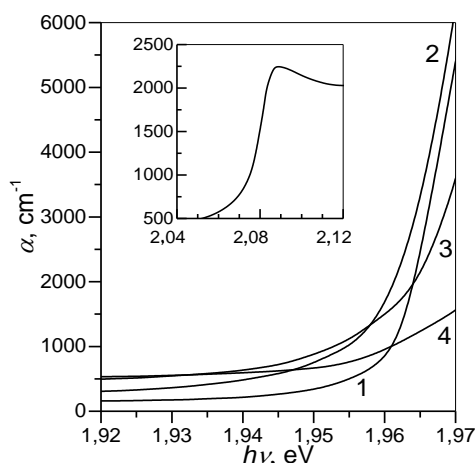


Fig.A2.2. Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii excitonice a cristalelelor de $GaSe$ dopate cu Eu în cantități de 0,025% at. (curba 1), 0,05% at. (curba 2), 0,5% at. (curba 3), 1% at. (curba 4) la temperatura camerei și 1% at. la 80 K (Inset).

În Figura A2.3 este prezentat spectrul de reflexie FTIR a compusului $GaSe$ dopat cu 0,5% at. de Eu . Numerele de undă ale benzilor de reflexie FTIR sunt indexate în ., din care se vede că odată cu benzile caracteristice vibrațiilor rețelei cristaline a compusului $\epsilon-GaSe$, sunt prezente și benzile cu numerele de undă 188 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , $341,3\text{ cm}^{-1}$, 353 cm^{-1} , 384 cm^{-1} și 493 cm^{-1} .

Din analiza diagramelor XRD a cristalelelor $GaSe$ dopate cu Eu au fost identificate un șir de benzi de reflexie caracteristice compusului $EuGa_2Se_4$. Prezența unor noi formațiuni în regiunea Van der Waals a compusului $GaSe$ dopat cu Eu în concentrații mai mari de 0,5% at. este demonstrată și în imaginile SEM și de reflexie 3D. Formațiunile nou-formate în rezultatul dopării cristalelelor de $GaSe$ cu Eu sunt insulare și sunt dispersate la interfața dintre împachetări.

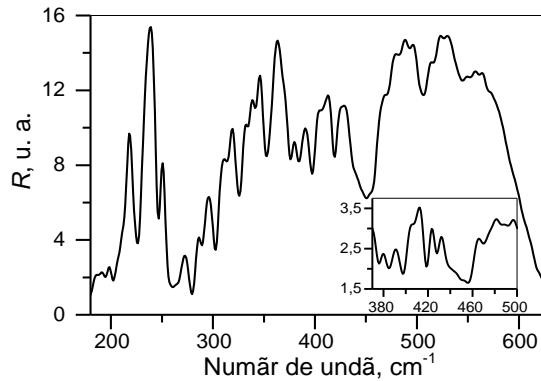


Fig.A2.3. Spectrul de reflexie FTIR de la monocristalele de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu*.

Tabelul A2.1. Interpretarea benzilor de vibrație observate în cristalele nedopate de *GaSe* și în cristalele dopate cu 0,5% at. *Eu*, netratate și tratate în vapori de *Cd* și *Zn*

<i>GaSe:Eu 0,5% at.</i>			<i>GaSe</i>	<i>EuSe</i>	<i>CdSe</i> [259]	<i>ZnSe</i>
NT	TT _{Cd}	TT _{Zn}				
1	2	3	4	5	6	7
188	188,0	186,1	$\tilde{\nu}_1$	182 ω_{LO} [345]		
195	195,7	195,7	193 $A_1^{(2)} + E^{(2)}$ [257]			
202,5	205,4	202,5		207 [155]	202 LO	ν_{TO_1} 203 [261]
		210,2				ν_{TO_T} 210 [260]
215	214	215	213 E' (TO) [256, 257]		215 TO+TA	
		218,9				223 ν_{LO_2} [260]
226,6	224,7	227,6	227 E' [263]			
	232,4	233	234 A_1' [256]	230 [155]		
		235,3				237 ν_{LO_1} [260]
246	246,8	248,8	247 A_2'' [258]	248 [155]		246 LO [187]
260	260,3	257,4	253 E' (LO) [256, 257]	260 [155]	262 LO+TA	253 LO [262]
279,6	277,7	282,5	282 E' (TO)+ $E^{(2)}$ [257]		280 TA+2LA	
290		293,1				
302,9		306,0	307 A_1' [256]		312 LO+LA	
326				324 [356]	322 LO+2TA	
341,3						
353	355,8	356,8			357 LO+TO	
376	377,0	376,1			377 TO+2LA	
384				388 [356]		
397	393,4					
	404,1	407,9			404 2LO	$2\nu_{TO_1}$
419		416,5	418 $2E^{(4)}$ [257]			$2\nu_{TO_T}$ 420 [260]
		427,2	422 [268]		430 2TO+2TA	
		441,6	445 [246]			$2\nu_{LO_2}$
450		452,2	$2E'$ [263]			
		462,8	$2A_1'$ [256]		464 2LO+TA	
	466,7	473,4			464 2LO+TA	$2\nu_{LO_1}$

1	2	3	4	5	6	7
		485,0	482 [268]			
493		497,5	494 $2A_2''$ [258]			
506	510,1	509,1	512 [268]	2LO	512 LO+2TO	
526		519,7				
545			540 [268]			
	554,4		550 [268]		559 2LO+TO	
		570,8	578 [268]			
	582,4					
	597,8					
	609,4	605,5				
	618,1	621,0				
	626,8					

În spectrele IR de reflexie ale cristalelor de *EuSe* sunt active modurile de vibrație $\omega_{LO} = 182 \text{ cm}^{-1}$ și $\omega_{TO} = 127 \text{ cm}^{-1}$. În aceste spectre sunt prezente un șir de benzi, cea mai intensă dintre care se află la numărul de undă 176 cm^{-1} [345]. Totodată, este cunoscut că în funcție de gradul de puritate al materialului, precum și valoarea temperaturii, numărul de undă la care se manifestă benzile monofonice variază cu $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$. Astfel, în lucrările [256, 257] este arătat că în cristalele de $\epsilon\text{-GaSe}$ modul LO se manifestă la 253 cm^{-1} , iar în soluția solidă $\text{GaS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ aceasta se manifestă la 241 cm^{-1} [268]. Așadar, banda FTIR de la numărul de undă 188 cm^{-1} , corelează bine cu vibrația ω_{LO} a rețelei cristalitelor de *EuSe* [345].

Banda cu numărul de undă 290 cm^{-1} probabil reprezintă combinația fononilor cu numerele de undă 130 cm^{-1} și 153 cm^{-1} , activi în spectrele de difuziune Raman [155]. După cum s-a menționat mai sus, în spectrele IR ale cristalelor de *EuSe* este activ și un mod $\omega_{LO'} = 176 \text{ cm}^{-1}$, astfel banda cu număr de undă 353 cm^{-1} poate fi prezentată ca vibrație bifononică $2\omega_{LO} = 2 \times 176 \text{ cm}^{-1}$, în cristalitele de *EuSe*. După cum s-a demonstrat în lucrarea [356] în spectrele de vibrație IR a compusului *EuSe* insular sunt prezente și două benzi cu numere de undă 324 cm^{-1} și 388 cm^{-1} . Astfel, putem admite că banda de reflexie FTIR (Figura A2.3) cu număr de undă 384 cm^{-1} este formată în rezultatul vibrației rețelei cristaline insulare de *EuSe*. Așadar, formațiunile evidențiate în imaginile SEM de la interfața împachetărilor stratificate a cristalelor *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu* pot reprezenta cristalite de *EuSe* în fisura Van der Waals a cristalelor *GaSe*.

În Figura A2.3, Inset, este prezentat un fragment al spectrului de reflexie FTIR a pulberii cu dimensiuni micrometrice de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu*. După cum se vede din această prezentare în rezultatul dispersării cristalului *GaSe:Eu* (0,5% at.) în spectrul FTIR se formează noi benzi de reflexie cu numărul de undă la $428,8 \text{ cm}^{-1}$ și 469 cm^{-1} . Aceste benzi sunt probabil cauzate de faptul că în procesul de dispersare mecanică a cristalului primar are loc deplasarea împachetărilor *Se-Ga-Ga-Se* una față de alta, și respectiv vor avea loc tranziții de fază $\epsilon - \gamma$ sau $\epsilon - \delta$.

În Figura A2.4 este prezentat spectrul de reflexie FTIR de la suprafața compozitului obținut prin tratament termic în vapori de *Zn* la temperatura 870 K, timp de 6 ore, a cristalului de *GaSe* dopat cu 0,5% at. de *Eu*. Banda de reflexie monofononică a cristalelor de *GaSe* nedopate se găsește în intervalul numerelor de undă 210-253 cm^{-1} . În această regiune spectrală se vede bine conturul puternic deformat al reflexiei monofononice a cristalelor de *GaSe*. Benzile monofononice de vibrație a rețelei hexagonale *GaSe* se găsesc la numerele de undă $\omega_{\text{TO}} = 213 \text{ cm}^{-1}$ și $\omega_{\text{LO}} = 253 \text{ cm}^{-1}$ [256, 257]. După cum se vede din Figura A2.4 minimul absolut al reflexiei corespunde numărului de undă 257,4 cm^{-1} . Este evident că această bandă se interpretează ca vibrație monofononică optică longitudinală, în centrul zonei Brillouin a cristalelor de ϵ -*GaSe*. Fononilor optici transversali le poate fi asociată particularitatea de la 211-213 cm^{-1} .

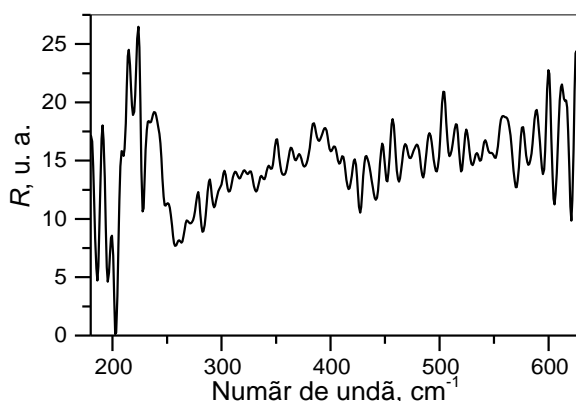


Fig.A2.4. Spectrul de reflexie FTIR al compozitului obținut prin tratament termic în vapori de *Zn* la temperatura 870 K, timp de 6 ore, a cristalului de *GaSe* dopat cu 0,5% at. de *Eu*.

Conturul monofononic este puternic deformat de un șir de benzi de vibrație intense cu numerele de undă 202,5 cm^{-1} , 210,2 cm^{-1} , 218,9 cm^{-1} , 227,6 cm^{-1} , 235,3 cm^{-1} , 248,8 cm^{-1} și 257,4 cm^{-1} . Benzii 202,5 cm^{-1} îi pot corespunde atât vibrațiile ω_{TO_1} ale compusului *ZnSe* [261], cât și cele ale legăturilor *Eu-Se* 207 cm^{-1} [155]. Banda prezentă pe conturul benzii monofononice de reflexie a cristalului ϵ -*GaSe*, cu numărul de undă 210,2 cm^{-1} corespunde vibrațiilor ω_{TO_T} (*ZnSe*) [260]. Banda 218,9 cm^{-1} poate fi asociată vibrațiilor LO_2 (*ZnSe*) 223 cm^{-1} [260]. Banda 227,6 cm^{-1} bine corelează cu frecvența benzii E' în *GaSe* [263]. Banda cu intensitate mică centrată la numărul de undă 235,6 cm^{-1} coincide cu banda de vibrație ν_{LO_1} (*ZnSe*) [260]. Totodată, se evidențiază clar și benzile de vibrație difononice ale rețelei *ZnSe* la numerele de undă 407,9 cm^{-1} , 416,5 cm^{-1} , 441,6 cm^{-1} și 473,4 cm^{-1} , care pot fi interpretate ca combinații $2\omega_{\text{TO}_1}$, $2\omega_{\text{TO}_T}$, $2\omega_{\text{LO}_2}$ și, respectiv, $2\omega_{\text{LO}_1}$. Așadar, în rezultatul analizei spectrelor FTIR de reflexie putem concluziona că în rezultatul tratamentului termic al cristalelor *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu* la temperatura 870 K, timp de 6 ore, se obține un material compozit din cristalite de *GaSe*, *EuSe* și *ZnSe*.

Spectrul de reflexie FTIR în regiunea $180\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ de la suprafața compozitului obținut prin tratament termic în vapori de *Cd* la temperatura 870 K , timp de 6 ore, a cristalului de *GaSe* dopat cu $0,5\%$ at. de *Eu* este prezentat în Figura A2.5. În acest spectru se deosebește banda monofonică a compusului *GaSe* care se găsește în intervalul numerelor de undă $205\text{-}260\text{ cm}^{-1}$.

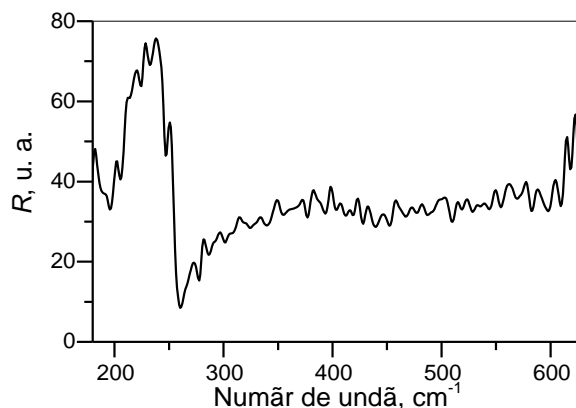


Fig.A2.5. Spectrul de reflexie FTIR al compozitului obținut prin tratament termic în vapori de *Cd* la temperatura 870 K , timp de 6 ore, a cristalului de *GaSe* dopat cu $0,5\%$ at. de *Eu*.

Odată cu benzile de reflexie FTIR a compușilor *GaSe* și *EuSe*, în Figura A2.5 se conțin un șir de benzi care pot fi interpretate ca vibrații ale cristalelor de *CdSe* din compozit. Numerele de undă ale benzilor de reflexie ale cristalelor *CdSe* este bine cunoscut și conține benzile de vibrație monofonică cu numere de undă $\omega_{\text{TO}} = 155\text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 202\text{ cm}^{-1}$ și $\omega_{\text{TA}} = 60\text{ cm}^{-1}$ [259]. După cum vedem din Figura A2.5, minimul absolut al spectrului de reflexie se găsește la numărul de undă $260,3\text{ cm}^{-1}$ și este deplasat spre energii mari cu $\sim 7\text{ cm}^{-1}$ față de valoarea frecvenței ω_{LO} în cristalele *GaSe* (253 [256, 257]). În această regiune de numere de undă poate fi și banda de vibrație bifonică ($\omega_{\text{LO}} + \omega_{\text{TA}}$) a cristalitelor de *CdSe* din compozit. Astfel se poate admite că minimul absolut al spectrului FTIR cu numărul de undă $260,3\text{ cm}^{-1}$ se obține în rezultatul suprapunerii benzii monofonice optice longitudinale în *GaSe* cu banda difonică $\omega_{\text{LO}} + \omega_{\text{TA}}$ a rețelei cristaline a compusului *CdSe*. Particularitatea cu număr de undă $355,8\text{ cm}^{-1}$ poate fi obținută în rezultatul sumei a trei fononi ai rețelei compusului *CdSe*, și anume $2\text{TO} + \text{TA}$. Banda cu minim centrat la $404,1\text{ cm}^{-1}$ corelează bine cu numărul de undă $2\omega_{\text{LO}}$ al rețelei hexagonale *CdSe*. De asemenea, și banda slab pronunțată de la numărul de undă 464 cm^{-1} poate fi prezentată ca vibrație obținută în urma combinării a trei moduri de vibrație ale rețelei *CdSe* ($2\text{LO} + \text{TA}$). Trebuie menționat că benzile bi- și trifononice analizate mai sus corelează bine cu spectrul de reflexie IR al cristalelor de *CdSe* cu rețea cristalină hexagonală [259]. Banda cu număr de undă 554 cm^{-1} se interpretează ca suma $2\omega_{\text{LO}} + \omega_{\text{TO}} = 404 + 155 = 559\text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

Astfel, în rezultatul analizei spectrelor de reflexie FTIR a compozitului *CdSe-GaSe:Eu* putem concluziona că acesta conține benzi de vibrație monofonice, di- și trifononice ale compușilor *GaSe*, *EuSe* și *CdSe*.

Anexa 3. Proprietăți fotoluminescente ale seleniurii și sulfurii de galiu dopate cu europiu

Spectrul de FL, la 80 K, al cristalelor de *GaS* dopate cu 0,5% at. este prezentat în Figura A3.1. Se observă că în urma excitării cu fascicul de radiație cu energia mai mare de 2,6 eV aceste cristale emit radiație fotoluminescentă intensă în regiunea verde-oranj.

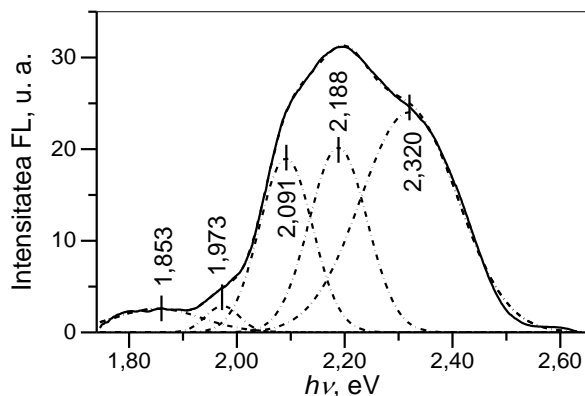


Fig. A3.1. Spectrul de FL, la 80 K, al cristalelor de *GaS* dopate cu 0,5% at.

Conturul complex al acestei benzi indică asupra faptului că aceasta este constituită din câteva subbenzi. Din comparația spectrelor de FL, la 80 K, a cristalelor de *GaS* nedopate (Figura 4.1) și a celor dopate cu 0,5% at. *Eu*, observăm că *Eu* în cantitate de 0,5% at. în *GaS* duce la stingerea până la nivelul de fond a benzii de emisie a excitonilor indirecti din regiunea spectrală 2,46-2,55 eV și la apariția a patru benzi noi.

Din cele expuse mai sus se poate concluziona că conturul complex al benzii de FL a cristalelor de *GaS:Eu* este determinat de stările energetice induse de dopant (*Eu*). *Eu* localizat în vacanțele V_{Ga} are aceeași configurație ca și atomii de *Ga* (trei legături) una cu atomul de *Ga* și două cu atomii de *S*. *Eu* localizat în spațiul Van der Waals (între împachetările *S-Ga-Ga-S*) poate fi dublu și triplu ionizat (Eu^{2+} și Eu^{3+}). Conform [148] nivelele energetice ale electronilor în ionul Eu^{2+} se găsesc la energii corespunzătoare regiunii UV, în adâncul benzii fundamentale de absorbție a compusului *GaS*, la numere de undă din intervalul 39648-42543 cm^{-1} .

Spectrul de emisie FL a ionului Eu^{2+} în rețeaua ortorombică a compusului $SrGa_2S_4$ reprezintă o bandă cu contur slab asimetric cu maxim în regiunea verde ($\lambda = 539$ nm). În dependență de câmpul cristalin al rețelei, maximul acestei benzi se deplasează cu 12-20 nm [357]. Spectrul de FL a ionului Eu^{3+} se obține în rezultatul tranzițiilor electronice dintre primul nivel excitat 5D în starea fundamentală 7F și acoperă intervalul de energii de la 1,53 eV (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$) până la 3,032 eV (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_0$) [357]. Marginea benzii de absorbție fundamentală la temperatura 80 K corespunde energiei 2,7 eV. Întrucât compusul *GaS* este un semiconductor indirect cu coeficient de absorbție care crește monoton până la 10^3 cm^{-1} la energii a fotonilor de ~2,9 eV, benzile de emisie FL a ionului Eu^{3+} în aceste cristale pot conține un ansamblu larg de benzi.

După cum se vede din Figura A3.1 conturul se descompune bine în cinci curbe de tip Gauss, cu maxime centrate la 2,320 eV, 2,188 eV, 2,091 eV și două benzi cu intensitate mică și cu maxime centrat la ~1,85 eV și, respectiv, 1,973 eV. Banda cu maxim la energia 2,32 eV este dominantă în spectrul de FL al cristalele de *GaS* nedopate (Figura 4.1) și are un contur fără structură fină caracteristic benzilor impuritate [60, 287]. Banda 1,850 eV poate fi asociată tranziției $^5D_1-^7F_5$, intervalul energetic dintre care este de 1,863 eV în rețeaua *LaCl*₃ [358]. Benzile 1,973 eV, 2,091 eV, 2,188 eV pot fi de asemenea asociate benzilor de emisie a ionului Eu^{3+} corespunzătoare tranzițiilor $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$ (1,994 eV), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (2,108 eV) și $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$ (2,180 eV). Așadar, putem concluziona că la concentrații de 0,5% at. *Eu* ocupă vacanțele V_{Ga} , formând centre de luminescență Eu^{3+} .

Spectrele de FL a cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at., 0,05% at. și 0,5% at. de *Eu* la temperatura camerei sunt prezentate în Figura A3.2. Benzile de emisie se întind până în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală. Acestea au contur slab asimetric și intensitate maximă la energii din intervalul 1,986-1,996 eV.

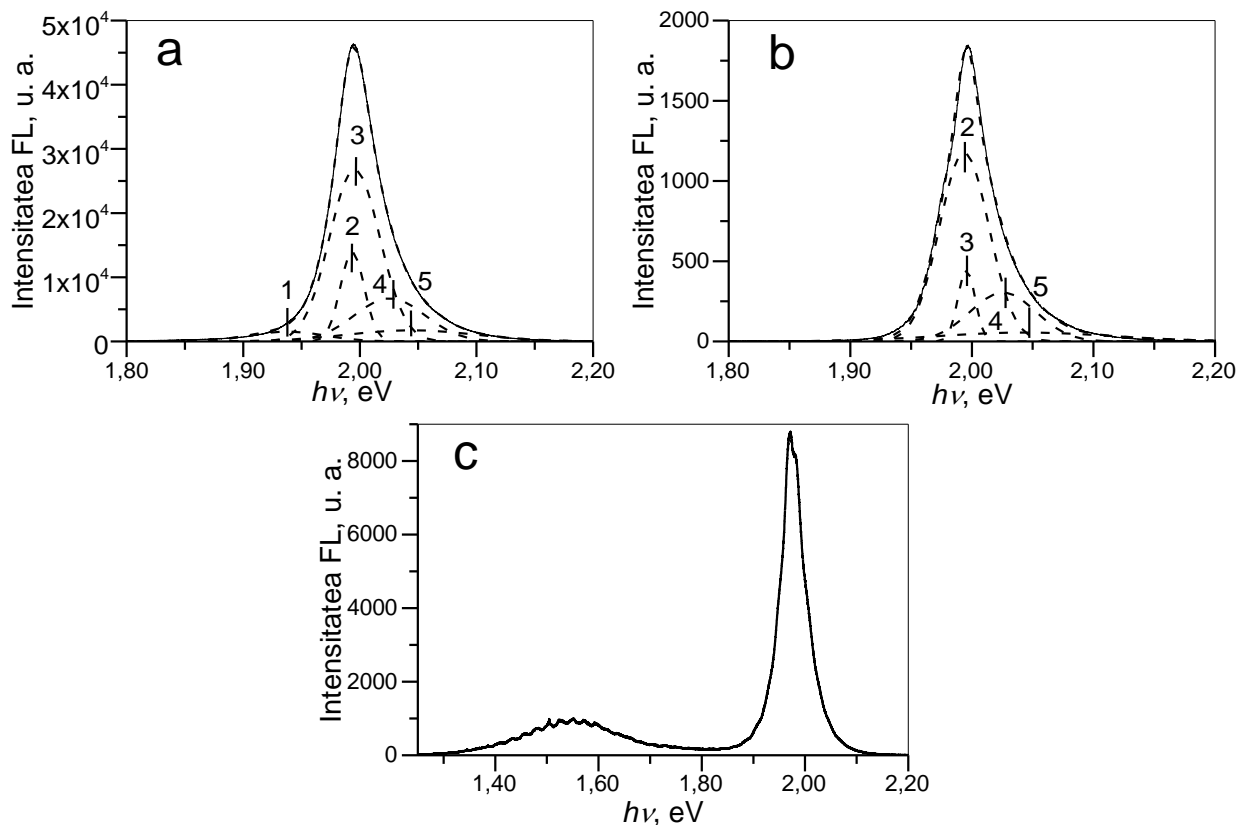


Fig.A3.2. Spectrele de FL la temperatura camerei a cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*: 0,025% at. (a), 0,05% at. (b) și 1% at. (c).

Lățimea benzii interzise directe în *GaSe* la temperatura camerei este egală cu 2,0 eV. Spectrele de FL a cristalele de *GaSe* cu componența stoichiometrică la temperatura camerei și la temperatura 80 K conțin o singură bandă de emisie cu contur analogic celor prezentate în

lucrările [292, 296]. După cum se vede din Figura A3.2 în cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025-0,5% at. de *Eu* banda de FL este deplasată în adâncul benzii fundamentale de absorbție până la energia 2,10-2,12 eV. Forma asimetrică cu particularități indică despre structura complexă a benzilor de FL. Totodată, conturul benzii de FL este puternic influențat de variația coeficientului de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție a cristalelor de *GaSe*, care după cum se vede din Figura A2.2, curbele 3 și 4, crește de la $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ la energia 1,92 eV până la $\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ la energia 1,97 eV.

În Figura A3.2, a, este prezentat spectrul de FL, la temperatura camerei, a compusului *GaSe* dopat cu 0,025% at. de *Eu* și descompunerea sa în curbe elementare de tip Gauss. După cum se vede din această figură spectrul de FL se descompune bine în 5 benzi cu maximele localizate în domeniul de energii de la 1,938 eV până la 2,044 eV. Benzile 2 și 3 cu maxime la energiile 1,994 eV și 1,996 eV se găsesc în regiunea benzii de absorbție excitonică și a tranziției $^5D_1 - ^7F_4$ în ionul de Eu^{3+} . Întrucât la creșterea concentrației dopantului intensitatea benzii localizate la 1,996 eV se micșorează aceasta poate fi asociată anihilării excitonilor direcți în starea $n = 1$ în cristalele de *GaSe*.

Benzile de FL 1 și 2 (Figura A3.2, a) sunt deplasate una față de alta cu $\sim 60 \text{ meV}$, mărime care corelează bine cu intervalul energetic dintre stările energetice ale excitonilor direcți în centrul zonei Brillouin și a excitonilor indirecți în punctul *M* în cristalele de *GaSe* [25, 294]. Astfel, banda de FL cu maxim la 1,938 eV poate fi asociată anihilării radiative a excitonilor indirecți localizați. Energia tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ în ionii de Eu^{3+} este de 2,026 eV, mărime care coincide cu maximul benzii 4 (Figura A3.2, a). În această regiune spectrală se găsesc și benzile de emisie a ionului Eu^{3+} în cristale oxidice și semiconductori [148].

O structură elementară analogică cu spectrul de FL a cristalelor dopate cu 0,025% at. au și spectrele de FL a cristalelor dopate cu 0,05% at. și banda de FL de margine a cristalelor dopate cu 1% at. de *Eu* (Figura A3.2, b și c). În regiunea benzii fundamentale de absorbție a cristalelor dopate cu 1% at. de *Eu* se conturează o bandă de intensitate mică (curba 5) cu maxim la 2,044 eV, energie ce corespunde tranziției $^5D_2 - ^7F_6$ în ionii de Eu^{3+} . Totodată, spectrul de FL a acestor cristale conține și o bandă de emisie cu intensitate mai mică (Figura A3.2, c) cu maxim slab conturat la $\sim 1,56 \text{ eV}$, și poate fi asociată emisiei prin intermediul nivelelor impuritate de *Eu*.

Lățimea benzii interzise directe în cristalele de *GaSe* la temperatura 80 K este egală cu 2,118 eV. În regiunea marginii benzii fundamentale de absorbție la această temperatură atât în spectrele de absorbție, cât și în cele de FL sunt prezente liniile excitonilor direcți. Linia de emisie a excitonilor liberi în starea $n = 1$ se găsește la 2,098 eV. Energia de legătură a perechii electron gol la această temperatură este de $\sim 20 \text{ meV}$.

După cum se vede din spectrele de FL a cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu* cu concentrația din intervalul 0,025-3% at. la $T = 80$ K (Figura A3.3), maximele curbelor de FL sunt deplasate spre energii mari cu ~ 40 meV față de maximele benzilor de FL la temperatura camerei.

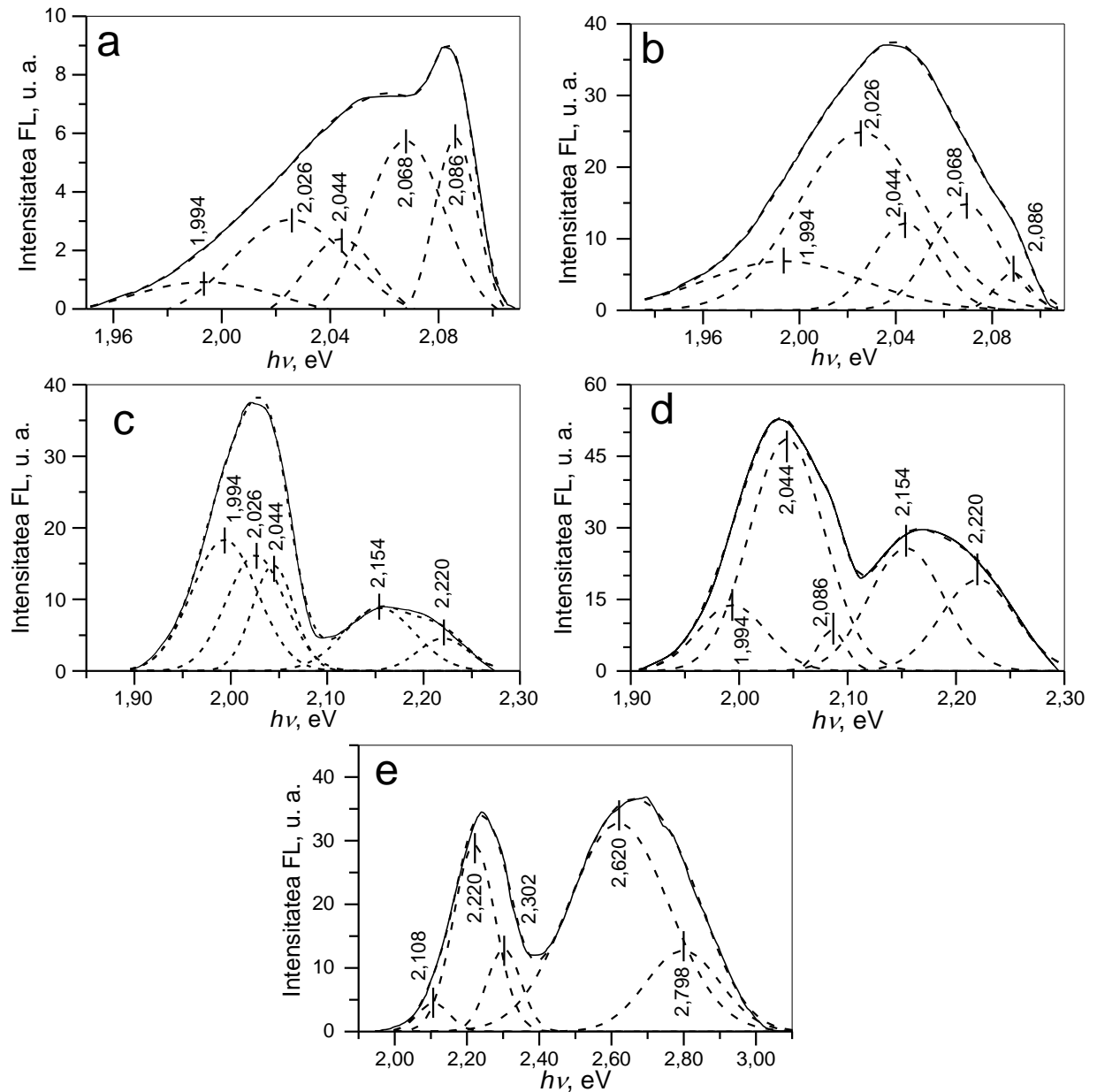


Fig.A3.3. Spectrele de FL la 80 K a cristalele de *GaSe* dopate cu 0,025% at. (a), 0,05% at. (b), 0,5% at. (c), 1% at. (d) și 3% at. de *Eu* (e).

Spectrul de FL este compus din câteva benzi care la concentrații mici de *Eu* (0,025% at.) formează o bandă cu intensitate maximă la 2,082 eV (Figura A3.3, a). Conturul acestei benzi bine se descompune bine în 5 benzi elementare cu maxime la 1,994 eV, 2,026 eV, 2,044 eV, 2,068 eV și 2,086 eV. Energetic aceste benzi se găsesc în regiunea liniilor de emisie radiativă a excitonilor de *GaSe* și a ionilor Eu^{3+} . Banda de emisie FL cu maxim la 2,086 eV se asociază anihilării radiative a excitonilor direcți localizați, cu energia de legătură a excitonului la donor egală cu ~ 12 meV. Prima repetare fononică a benzii de emisie a excitonilor direcți în starea $n = 1$

se găsește la energia 2,068 eV. Procesul respectiv este asistat de fononii cu energia 18 meV. Astfel de fononi în *GaSe* au fost identificați prin măsurări ale difuziunii Raman. Următoarele trei benzi de FL cu maxime la 2,044 eV, 2,026 eV și 1,994 eV sunt prezente și în spectrele de FL la temperatura camerei. Acestea se interpretează ca tranziții ${}^5D_2 - {}^7F_6$, ${}^5D_0 - {}^7F_2$ și, respectiv, ${}^5D_1 - {}^7F_4$ în ionul Eu^{3+} .

Structura spectrului de FL se modifică la concentrația *Eu* de 0,5% at. și mai mari. Odată cu banda de FL din regiunea marginii benzii fundamentale de absorbție este prezentă o bandă de FL la energii mai mari decât lățimea benzii interzise (2,118 eV). Din comparația curbelor b și c (Figura A3.3) se vede că intensitatea FL acestei benzi se mărește odată cu creșterea concentrației europiului în *GaSe* de la 1% at. până la 3% at. Conturul acestei benzi se obține prin suprapunerea a două benzi elementare cu maxime la 2,154 eV și 2,220 eV. Energia primei benzi elementare este în bună corelație cu tranziția radiativă în ionul Eu^{3+} dintre termii ${}^5D_0 - {}^7F_0$, iar cea de-a doua poate fi asociată tranziției ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$. Prin tranziție a ionului Eu^{3+} din starea excitată 5D_1 în starea fundamentală 7F_4 poate fi interpretată și banda de FL cu maxim la energia 1,994 eV. La mărirea concentrației europiului de la 0,5% at. până la 1% at. (Figura A3.3, d) structura compozițională a spectrului de FL nu se schimbă.

Majorarea concentrației ionului Eu^{3+} în *GaSe* de la 1% at. până la 3% at. duce la stingerea benzii de FL de margine și la amplificarea FL la energii mai mari decât lățimea benzii interzise directe (Figura A3.3, d și e). Conturul benzii de FL a cristalelor de *GaSe* dopat cu 3% at. de *Eu* format din două benzi cu intensitatea maximă la energiile 2,225 eV și 2,70 eV. Descompunerea acestora în curbe elementare și interpretarea benzilor obținute sunt prezentate în Figura A3.3, e și, respectiv, Tabelul A3.1.

Tabelul A3.1. Poziția energetică și interpretarea benzilor obținute la descompunerea în curbe Gauss a spectrului de FL la $T = 80$ K a cristalelor de *GaSe* dopate cu 3% at. de *Eu*

Poziția maximului, eV	Interpretare
2,108	tranziții ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ în ionul Eu^{3+}
2,220	tranziții ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ în ionul Eu^{3+}
2,302	tranziții ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ în ionul Eu^{3+}
2,620	tranziții ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ în ionul Eu^{3+}
2,798	tranziții ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ în ionul Eu^{3+}

Anexa 4. Luminescența stimulată termic a cristalelor de seleniură și sulfură de galiu dopate cu europiu

Curba LST a cristalelor de *GaS* dopate cu 0,5% de *Eu* este prezentată în Figura A4.1.

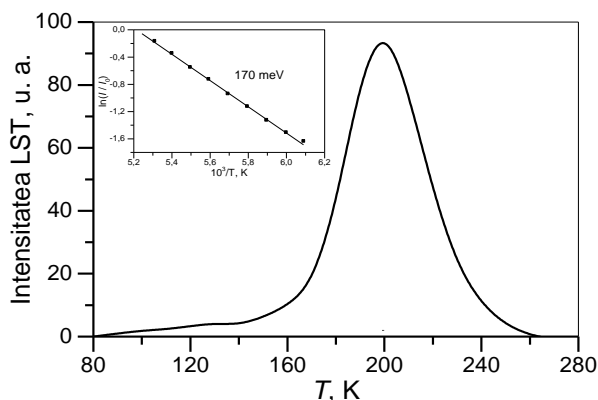


Fig.A4.1. Curba LST a cristalelor de *GaS* dopate cu 0,5% de *Eu*.

Conturul slab asimetric al curbei LST se deosebește de curbele LST atât a cristalelor *GaS* nedopate (Figura 4.19), cât și de acelea a compozitelor alcătuite din cristalite de *GaS* și *CdS* (Figura 4.20) nu numai prin structură, dar și prin aceea că unica bandă are intensitate maximă la temperatura de 200 K, valoare mult mai mare decât a celor două benzi observate în curbele LST ale compusului *GaS* nedopat. Energia nivelului de captură format de către *Eu* calculată cu ajutorul formulei Urbach este egală cu 431 meV. Energia determinată din sectorul primar al curbei LST după panta segmentului liniar al dependenței $\ln(L(T_0)/L(T)) = f(10^3/T)$ (Figura A4.1, Inset) este egală cu 170 meV. Așadar, putem concluziona că *Eu* în cantitate de 0,5% at. formează în banda interzisă a compusului *GaS* două nivele de captură pentru electroni la 170 meV și 431 meV de la minimumul benzii de conducție.

În Figura A4.2 sunt prezentate curbele LST pentru cristalele de *GaSe* dopate cu 0,05% at. (a), 0,5% at. (b), 1% at. (c) și 3% at. de *Eu* (d). Din comparația curbelor de LST a cristalelor de *GaSe* nedopate (Figura 4.18) cu curbele LST ale cristalelor dopate cu 0,05% at. de *Eu* (Figura A4.2, a) vedem că introducerea unei cantități mici (0,05% at.) de *Eu* modifică cardinal curba LST a cristalului nedopat. Aria conturului curbei LST este proporțională cu concentrația purtătorilor de sarcină (electronilor) acumulați pe nivelele de captură. Aria conturului curbei LST a cristalelor dopate cu 0,05% at. de *Eu*, este mai mică față de cea a curbei LST a cristalelor de *GaSe* nedopate. Energia nivelului de captură în banda interzisă a compusului *GaSe:Eu* 0,05% at. este egală cu 306 meV, mărime comensurabilă cu cea obținută în cazul cristalelor nedopate (308 meV). Acest rezultat experimental poate fi explicat dacă admitem că defectele proprii, și în particular vacanțele de *Ga*, ale rețelei cristaline formează stări energetice de captură pentru electroni, iar prin dopare cu *Eu* o parte din aceste defecte sunt lichidate, fapt care duce la micșorarea densității stărilor de captură pentru electroni.

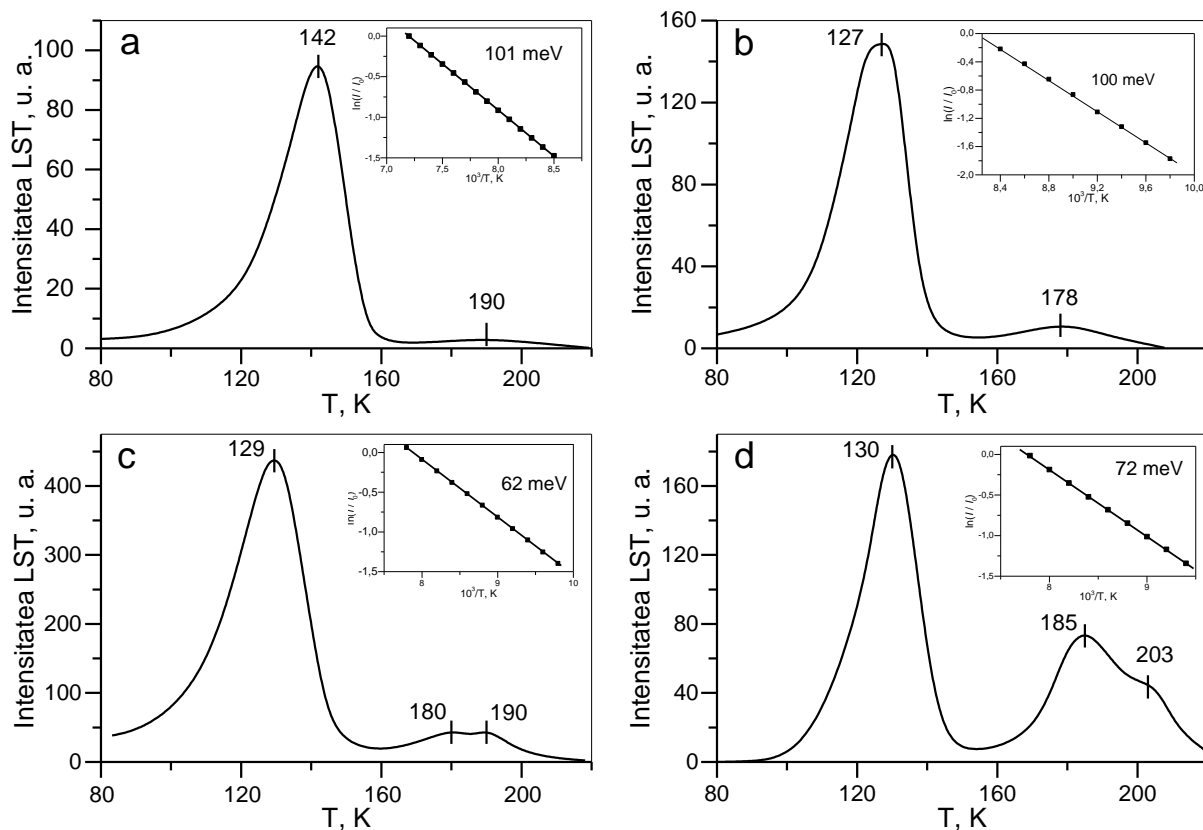


Fig.A4.2. Curbele LST ale cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,05% at. (a), 0,5% at. (b), 1% at. (c) și 3% at. (d) de *Eu*.

După cum se vede din Figura A4.2, b, mărirea concentrației *Eu* până la 0,5% at. duce la o deplasare a maximului curbei LST spre temperaturi mici cu 12-15 K, și respectiv a energiei E_t cu 25-30 meV. Totodată, se formează o bandă LST cu maxim la temperatura 178 K, respectiv, energia nivelului de captură egală cu 383 meV. Probabil natura acestei benzi este legată cu atomii de *Eu* localizați în spațiul Van der Waals dintre împachetările elementare *Se-Ga-Ga-Se*. Acești atomi pot face legături chimice de tipul *EuSe* sau *EuSe₂*. Această structură a curbei LST se păstrează și în cristalele de *GaSe* dopate cu 1% at. de *Eu* (Figura A4.2, c). Majorarea concentrației dopantului (*Eu*) de 2 ori, duce la o mică lărgire a conturului benzii cu maxim la temperatura ~130 K, fapt care indică despre majorarea concentrației electronilor captați pe nivelul cu energia $E_t = 280$ meV. Majorarea concentrației până la 3% at. practic nu modifică energiile nivelelor de captură, mărind nesemnificativ concentrația electronilor captați pe acestea.

Energiile nivelelor de captură în cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu* au fost determinate din analiza pantei primare a conturului benzii LST. După cum se vede din Figura A4.2, Inset, intervalul inițial al curbelor LST a cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* în cantitate de 0,05-3% at. se descrie bine cu o funcție exponențială cu energia E_t cu valoarea de ~100 meV la concentrația dopantului de 0,05% at. (Figura A4.2, a) și are tendință de micșorare la până la ~70 meV la concentrația dopantului de 3% at. (Figura A4.2, d).

Tratamentul cristalelelor de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu* în vapori de *Cd* și de *Zn*, la temperatura 850-870 K, timp de 3 ore, după cum se vede din Figura A4.3, nu modifică esențial forma conturului curbelor LST. Totodată, se vede că doparea cu *Cd/Zn* duce la deplasarea maximelor curbelor LST spre temperaturi mici. Energiile nivelelor de captură determinate după temperaturile T_M utilizând formula empirică Urbach sunt egale cu ~240 meV și ~340 meV atât pentru cristalele de tratate în vapori de *Cd*, cât și pentru cele tratate în vapori de *Zn*. După cum se vede din Inset la Figura A4.3, energiile nivelelor de captură determinate după panta funcției exponențiale $\ln(L(T_0)/L(T)) = f(10^3/T)$ sunt egale cu 107 meV și, respectiv, 98 meV pentru cristalele de *GaSe:Eu* 0,5% at. tratate termic în vapori de *Cd* și, respectiv, de *Zn*. Așadar, putem concluziona că tratamentul cristalelelor de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu*, în vapori de *Cd* și de *Zn*, la temperatura 850-870 K, timp de 3 ore, slab influențează asupra diagramei nivelelor de captură a acestor cristalele.

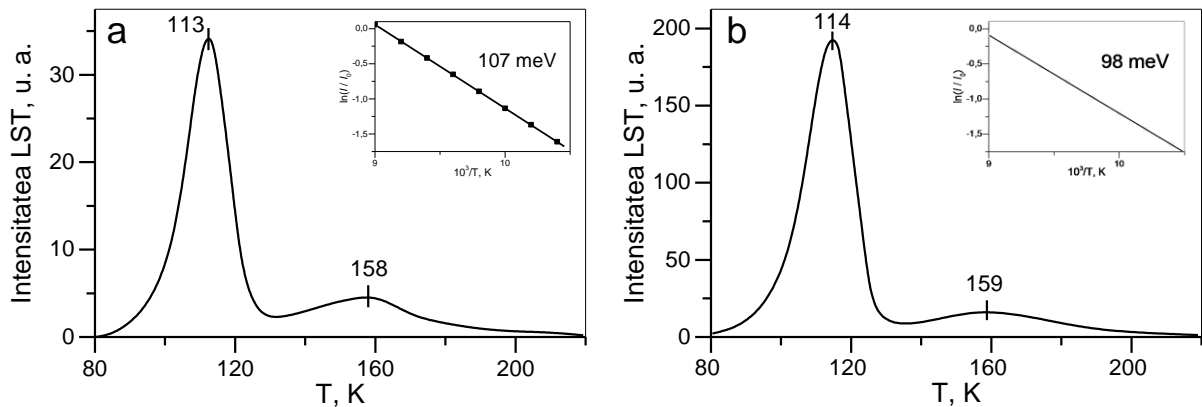


Fig.A4.3. Curbele LST ale cristalelelor de *GaSe:Eu* (0,5% at.) tratate în vapori de *Cd* (a) și *Zn* (b), la temperatura 850-870 K, timp de 3 ore.

Anexa 5. Fotoconductibilitatea cristalelor de seleniură și sulfură de galiu dopate cu europiu

În continuare vom analiza influența absorbanților pe suprafața plăcilor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu*. După despicare și depunerea electrozilor, plăcile au fost supuse acțiunii atmosferei normale timp de 14 zile. În Figura A5.1 este prezentată distribuția spectrală a fotosensibilității eșantionului de *GaSe:Eu* 0,025% at. la temperatura camerei.

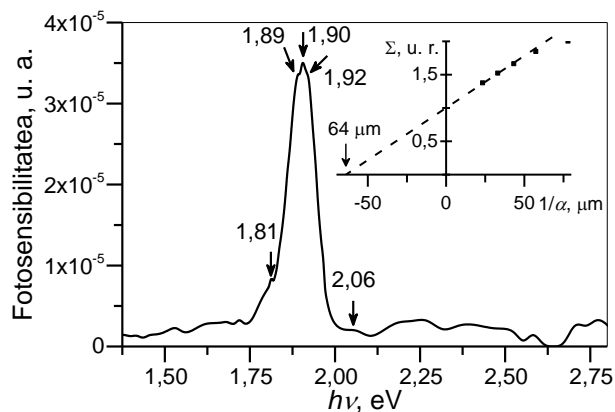


Fig.A5.1. Fotoconductibilitatea cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. de *Eu*.

Eșantionul posedă fotosensibilitate înaltă în regiunea marginii benzii de absorbție a compusului *GaSe* de la 1,75 eV până la ~2,00 eV. Maximul benzii de fotosensibilitate se găsește la energia 1,904 eV, mărime care corespunde lățimii benzii indirecte în cristalele de *GaSe*. Micșorarea bruscă a fotosensibilității într-un interval îngust de energii de la 1,90 eV până la 2,00 eV, indică despre recombinarea purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul stărilor de suprafață. Măsurările au fost efectuate pentru plăci cu grosimea ~150 μm , deci grosimea eșantioanelor satisface bine inegalitatea $ad \gg 1$ (absorbție intensă). Pentru eșantioane cu grosimea $d \gg L$ și absorbție puternică ($ad \gg 1$) fotoconductibilitatea Σ bine se descrie cu expresia (A.5.2).

În Figura A5.1, Inset, este prezentată dependența fotoconductibilității de inversul coeficientului de absorbție din care s-a determinat raportul dintre viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru S la coeficientul de difuziune ambipolară D , care pentru eșantionul de *GaSe:Eu* 0,025% at., păstrat în atmosferă normală timp de 14 zile este egal cu ~64 μm . Minimele centrate la energiile 2,12 eV și 2,37 eV probabil sunt determinate de absorbția intensă a radiației de către ionul Eu^{3+} . Astfel minimul 2,12 eV poate fi asociat tranziției ${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_1$, iar minimul 2,37 eV - ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$.

În Figura A5.2 sunt prezentate spectrele de fotoconductibilitate la temperatura camerei ale cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* 0,05-3% at. Creșterea fotoconductibilității cristalelor de *GaSe* dopate cu 0,05% at. de *Eu* (Figura A5.2, a) în regiunea energiilor 1,84-2,00 eV este determinată de creșterea concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentală. În această regiune spectrală coeficientul de absorbție crește de la ~ 10

cm^{-1} până la 1100 cm^{-1} . Majorarea fotocurentului cu mai mult de 4 ordine de mărime în intervalul de energii de la $2,00 \text{ eV}$ până la $3,20 \text{ eV}$ este determinată de majorarea coeficientului de absorbție în regiunea benzii fundamentale a compusului GaSe . Totodată pe conturul dependenței fotoconductibilității de energia fotonilor se evidențiază un șir de praguri la energiile $1,93 \text{ eV}$, $2,045 \text{ eV}$, $2,36 \text{ eV}$, $2,54 \text{ eV}$, $2,84 \text{ eV}$ și $3,06 \text{ eV}$.

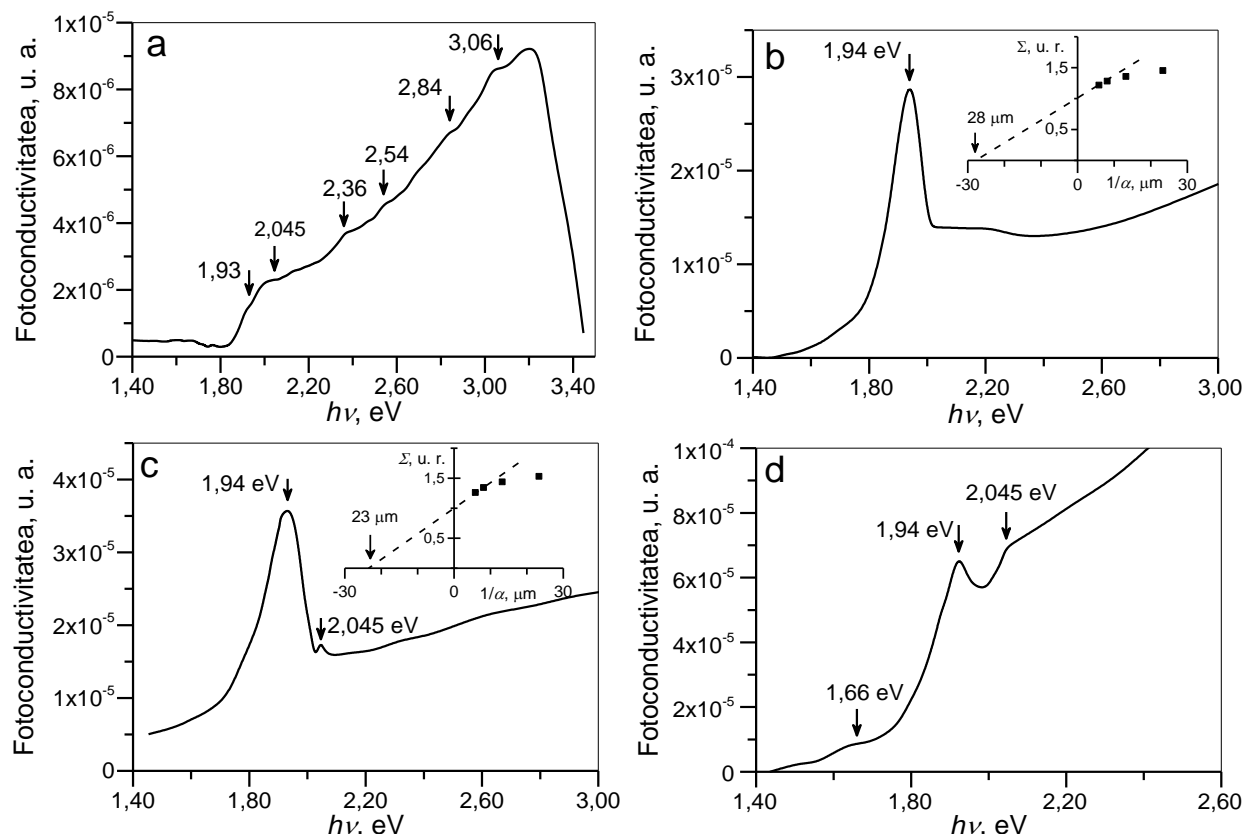


Fig.A5.2. Fotoconductibilitatea cristalelor de GaSe dopate cu Eu : a) $0,05\%$ at., b) $0,5\%$ at., c) 1% at. și d) 3% at.

Conform structurii benzilor electronice a compusului $\varepsilon\text{-GaSe}$ în această regiune spectrală au loc tranziții optice directe din maximum benzii de valență în adâncul benzii de conducție. Prezența particularităților sus menționate probabil sunt determinate de prezența ionilor de Eu^{3+} în cristalele de GaSe . Conform diagramei nivelelor energetice ale ionului Eu^{3+} [148], particularitatea $1,93 \text{ eV}$ bine corelează cu tranziția radiativă a ionului Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$). După cum se vede din Figurile A3.2-A3.3, una dintre componentele benzii de FL a cristalelor de GaSe dopate cu $0,05\%$ at. Eu , corespunde energiei $2,044 \text{ eV}$. Această particularitate corelează bine cu tranziția electronică în ionul Eu^{3+} (${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_6$). Pragul de fotoconductibilitate la energia $2,36 \text{ eV}$, de asemenea are analog în spectrele de fotoluminescență ale acestor cristale. Particularitatea cu energia $2,54 \text{ eV}$ corelează bine cu tranziția dintre nivelele ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($2,538 \text{ eV}$). Particularitățile $2,90 \text{ eV}$ și $3,06 \text{ eV}$ pot fi asociate tranzițiilor electronice în ionul Eu^{3+} ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ și ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_A$. Este cunoscut că tranzițiile electronice în ionul Eu^{3+} nu generează purtători de sarcină de neechilibru

și deci nu se manifestă în procesele de fotoconductibilitate. Așadar, formarea pragurilor pe conturul dependenței spectrale a fotoconductibilității probabil se realizează în două etape: la energia a fotonilor care coincid rezonant cu intervalul energetic dintre starea fundamentală a ionului Eu^{3+} (${}^7F_{0-6}$) și starea excitată (${}^5D_{0-4}$) are loc absorbția fotonului și, respectiv, ionul Eu^{3+} trece din starea fundamentală în prima stare excitată. După un interval de timp τ (τ - timpul de viață al ionului Eu^{3+} în stare excitată) are loc tranziția electronică ${}^5D \rightarrow {}^7F$ cu emisia fotonilor respectivi. Această radiație, fiind absorbită în cristalul de $GaSe$, generează un surplus de purtători de sarcină de neechilibru care se manifestă prin formarea particularităților prezente pe conturul dependenței spectrale a fotoconductibilității cristalelor de $GaSe$ dopate cu 0,05% at. de Eu .

În Figura A5.2 este prezentată distribuția energetică a fotosensibilității cristalelor de $GaSe$ dopate cu 0,5% at. de Eu la temperatura camerei. Curba de fotosensibilitate are forma caracteristică fotosensibilității în materiale cu viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru mare [359]. Banda de fotosensibilitate cu maxim la 1,94 eV se evidențiază bine atât în spectrele de fotosensibilitate ale cristalelor de $GaSe$ dopate cu 0,5% at. de Eu , cât și în cele dopate cu 1% at. și 3% at. (Figura A5.2, b-d). Intensitatea dominantă la temperatura camerei poate fi explicată prin transferul de energie a fotonilor emiși în rezultatul tranziției fotoluminescente ${}^5D_0-{}^7F_3$ a ionului Eu^{3+} a ionului Eu^{3+} în cristalul de $GaSe$. Același mecanism de transfer al energiei de la ionul Eu^{3+} la generarea purtătorilor de sarcină de neechilibru în $GaSe$ probabil de realizează la formarea maximumului centrat la 2,045 eV în cristalele de $GaSe$ dopate cu 1% at. de Eu (Figura A5.2, c) și 3% at. de Eu (Figura A5.2, d). Particularitatea prezentă la energia 1,66 eV (Figura A5.2, d) poate fi de asemenea atribuită transferului de excitare de la ionul Eu^{3+} (tranziția ${}^5D_0-{}^7F_5$) la cristalul de $GaSe$. Intensitatea mică a fotosensibilității în această regiune spectrală este determinată de concentrația mică a impurităților care formează absorbția radiației la energii $h\nu < E_g$.

Calcululele dependenței spectrale a fotoconductibilității pentru eșantioane cu grosimea $d \gg L$ și $\alpha d \gg 1$, luând în considerare recombinarea purtătorilor de sarcină de neechilibru prin stările de suprafață sunt prezentate în lucrarea [329]. Conform rezultatelor obținute, dependența spectrală a fotoconductibilității se dă prin relația [360]:

$$\Sigma_{FC} \sim \frac{(1-e)\eta I_0(1-e^{-\alpha d})}{1+Re^{-\alpha d}} \left(1 + \frac{SL}{D} \frac{cth\frac{d}{2L} - \alpha Lcth\frac{\alpha d}{2}}{1-\alpha^2 L^2} \right), \quad (A.5.1)$$

unde S este viteza de recombinare prin stările de suprafață.

Pentru $d \gg L$ și $\alpha d \gg 1$, ecuația (A.5.1) capătă forma

$$\Sigma_{FC} \sim 1 + \frac{S}{D} \frac{1}{\alpha}. \quad (\text{A.5.2})$$

În Inset la Figura A5.1 și Figura A5.2, b, și c, sunt prezentate dependențele $\Sigma(1/\alpha)$ din care s-a determinat raportul dintre coeficientul de difuziune ambipolară D și viteza de recombinare S . În conformitate cu formula (A.5.2), raportul D/S este egal cu $64 \mu\text{m}$ în cristalul de $GaSe$ dopat cu $0,025\%$ at., $28 \mu\text{m}$ în cristalul dopat cu $0,5\%$ at., și, respectiv, $23 \mu\text{m}$ în cel dopat cu 1% at.

Pentru măsurări ale fotoconductibilității din monocristalul de GaS a fost despăcată o placă cu grosimea de $\sim 38 \mu\text{m}$. Din această placă s-a selectat un paralelogram cu aria suprafeței $3 \times 5 \text{ mm}^2$. În calitate de electrozi s-a folosit un strat subțire de In obținut prin evaporare termică în vid ($\sim 6,7 \text{ mPa}$). La temperatura camerei a fost înregistrată fotoconductibilitatea în intervalul energetic $2,0\text{-}3,8 \text{ eV}$ (Figura A5.3).

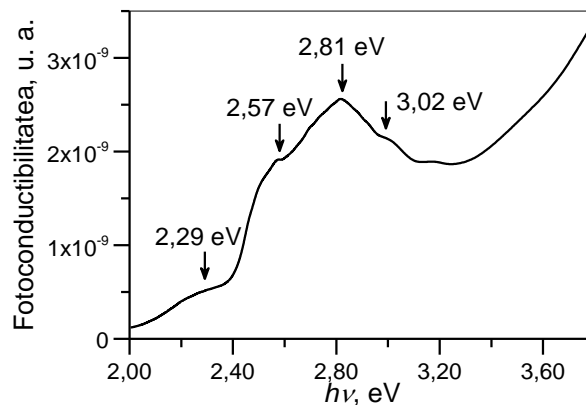


Fig.A5.3. Fotoconductibilitatea cristalului de GaS dopat cu $0,5\%$ at. de Eu .

În cristalele de GaS au loc tranziții optice indirecte, astfel coeficientul de absorbție α , crește monoton de la 5 cm^{-1} la energia $2,0 \text{ eV}$ până la $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ la energia $2,42 \text{ eV}$, după care se observă o creștere bruscă (Figura 3.1). În regiunea energiilor $2,4\text{-}2,9 \text{ eV}$ caracterul dependenței $\alpha(h\nu)$ nu se schimbă. La energia $\sim 2,90 \text{ eV}$ coeficientul de absorbție este de $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. Această legătură se păstrează și în cazul dependenței spectrale a fotosensibilității cristalelor de GaS dopate cu $0,5\%$ at. de Eu . În regiunea spectrală $2,0\text{-}2,4 \text{ eV}$ fotosensibilitatea crește monoton odată cu coeficientul de absorbție α . O creștere mai pronunțată a fotosensibilității se observă în intervalul de energii $2,4\text{-}3,2 \text{ eV}$. În această regiune spectrală pe conturul fotosensibilității sunt prezente un șir de particularități la energiile $2,57 \text{ eV}$, $2,81 \text{ eV}$ și $3,02 \text{ eV}$. Creșterea rapidă a fotosensibilității la energii $h\nu > 3,2 \text{ eV}$ este determinată de includerea în procesul de absorbție a tranzițiilor electronice în centrul zonei Brillouin. Astfel de tranziții electronice sunt caracterizate cu coeficienți de absorbție $\alpha \gtrsim 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Particularitățile din spectrul de fotoconductibilitate a plăcii de $GaSe$ dopate cu $0,5\%$ at. de Eu probabil sunt determinate de transferul de excitare de la centrul de FL Eu^{3+} (fotonul emis în rezultatul tranziției electronice în ionul Eu^{3+} generează surplus de purtători de sarcină de

necchilibru în banda de conducție a cristalului de *GaS*). După cum se vede din Tabelul A5. 1, particularitățile dependenței spectrale a fotosensibilității coincid energetic cu energiile tranzițiilor radiative în ionul Eu^{3+} în cristalele de *GaS*, și anume

Tabelul A5. 1. Interpretarea particularităților din spectrul de fotoconductibilitate a plăcii de *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Eu*

$h\nu$, eV	Tranziția în ionul Eu^{3+}
2,29	${}^5D_1 - {}^7F_1$ (2,30 eV)
2,57	${}^5D_3 - {}^7F_5$ (2,55 eV)
2,81	${}^5D_3 - {}^7F_3$ (2,80 eV)
3,02	${}^5D_3 - {}^7F_0$ (3,03 eV)

Pentru eșantioane cu grosimi $d \gg L$ astfel încât să poată fi neglijat factorul exponențial e^{-ad} și dacă se poate neglija viteza de recombinare la suprafață, atunci fotoconductibilitate Σ poate fi scrisă ca produsul dintre numărul total de fotoni absorbiți I_0 și timpul de viață τ [207]:

$$\Sigma = I_0 \tau. \quad (A.5.3)$$

În cazul recombinării liniare variația concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru (Δn) are forma unei exponențe [361]

$$\Delta n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (A.5.4)$$

În Figura A5.4 sunt prezentate curbele de relaxare a fotocurentului, la temperatura camerei, pentru proba de *GaSe* dopat cu 0,025% at. de *Eu*.

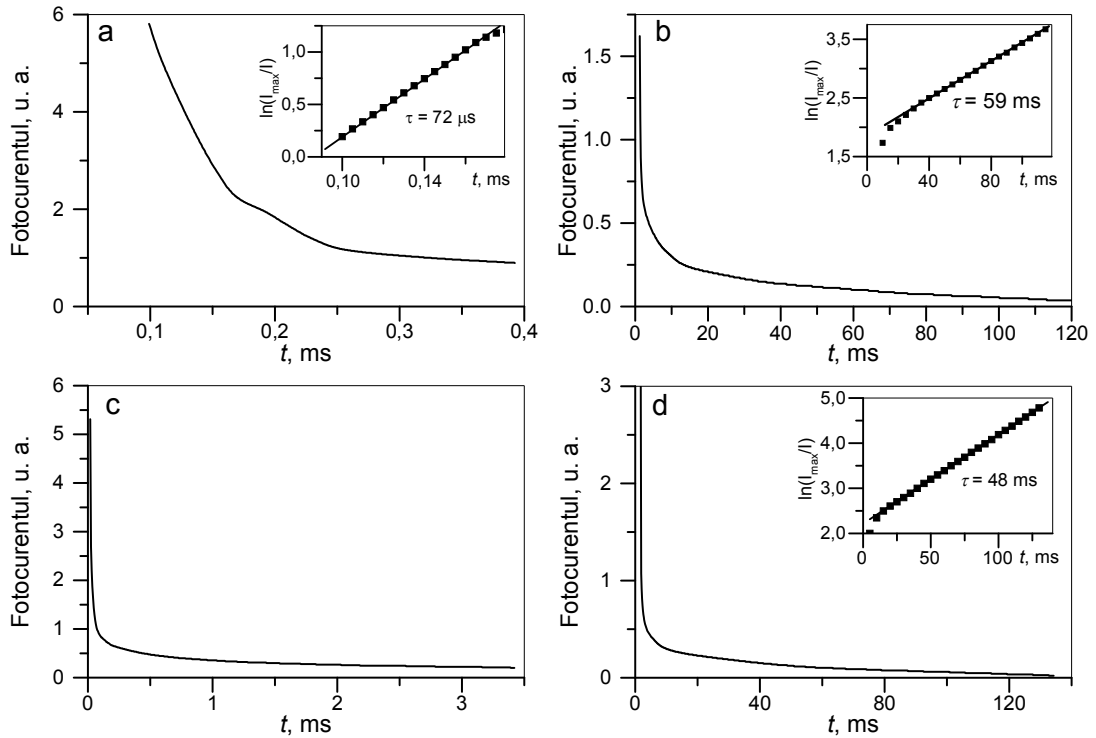


Fig.A5.4. Curbele de relaxare a fotocurentului, la temperatura camerei, pentru *GaSe* dopat cu *Eu*: 0,025% at. (a-b) și 0,05% at. (c-d).

Din aceste prezentări se vede că curba de relaxare a fotocurentului poate fi descrisă cu două sectoare de relaxare: primul, în care fotocurentul scade de la valoarea staționară în timp de ~ 150 μs și al doilea, în care fotocurentul se micșorează monoton odată cu timpul t . După cum se vede din Figura A5.4, a-b, Inset, aceste două sectoare de relaxare a fotocurentului se descriu bine cu segmente liniare în conformitate cu egalitatea (A.5.4). Timpii de relaxare a fotocurentului în aceste două sectoare se deosebesc cu ~ 3 ordine de mărime. Sectorul de relaxare cu timp de viață mic este probabil determinat de recombinarea directă (bandă-bandă) a purtătorilor de sarcină de neechilibru sau prin intermediul unor nivele de recombinare (nivele acceptoare în GaSe:Eu 0,025% at.). Caracterul relaxării fotocurentului se păstrează și în cristalele de GaSe dopate cu 0,05% at. de Eu . În sectorul primar fotocurentul se micșorează de ~ 9 ori într-un interval de timp $t \lesssim 10$ μs . Timpul de viață în cel de-al doilea sector este de același ordin de mărime ca și timpul de viață determinat în cristalele GaSe:Eu 0,025% at.

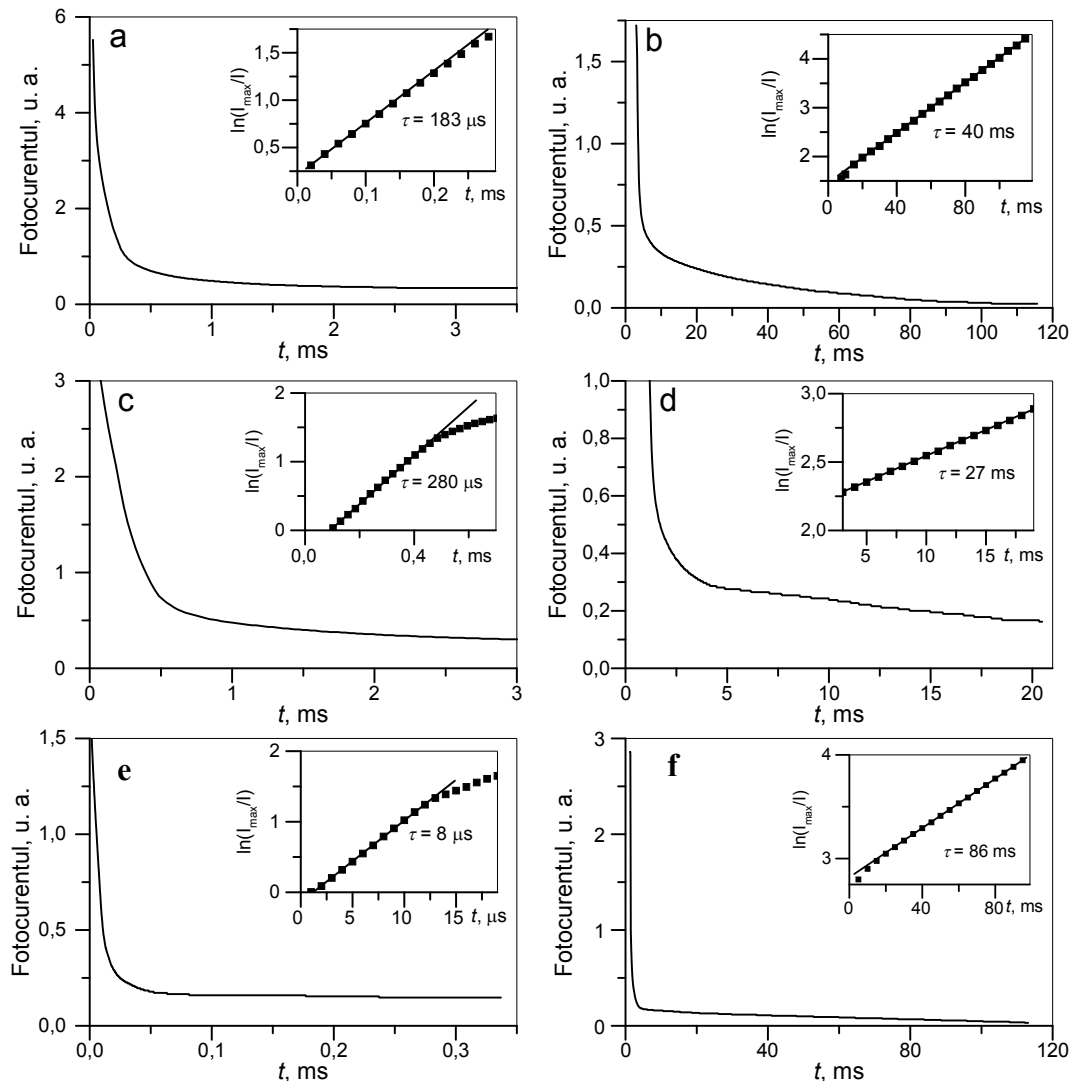


Fig.A5.5. Curbele de relaxare a fotocurentului, la temperatura camerei, pentru GaSe dopat cu Eu : 0,5% at. (a-b), 1% at. (c-d) și 3% at. (e-f).

Tabelul A5.2. Timpii de relaxare a fotocurentului în cristalele de *GaSe* dopate cu *Eu*

Proba	$\tau_1, \mu\text{s}$	τ_2, ms
<i>GaSe:Eu</i> 0,025% at.	72	59
<i>GaSe:Eu</i> 0,05% at.		48
<i>GaSe:Eu</i> 0,5% at.	183	40
<i>GaSe:Eu</i> 1% at.	280	27
<i>GaSe:Eu</i> 3% at.	8	86

Curbele de relaxare a fotocurentului în cristalele *GaSe* dopate cu 0,5% at., 1% at. și 3% at. de *Eu* sunt prezentate în Figura A5.5. Timpii de relaxare a fotocurentului cristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* în concentrație de 0,025-3% at. sunt incluse în Tabelul A5.2. După cum se vede din acest tabel, relaxarea fotocurentului în aceste eșantioane se descrie bine cu mecanismul relaxării liniare cu doi timpi de viață.

Curbele de relaxare a fotocurentului în cristalele de *GaS:Eu* 0,5% at. sunt prezentate în Figura A5.6.

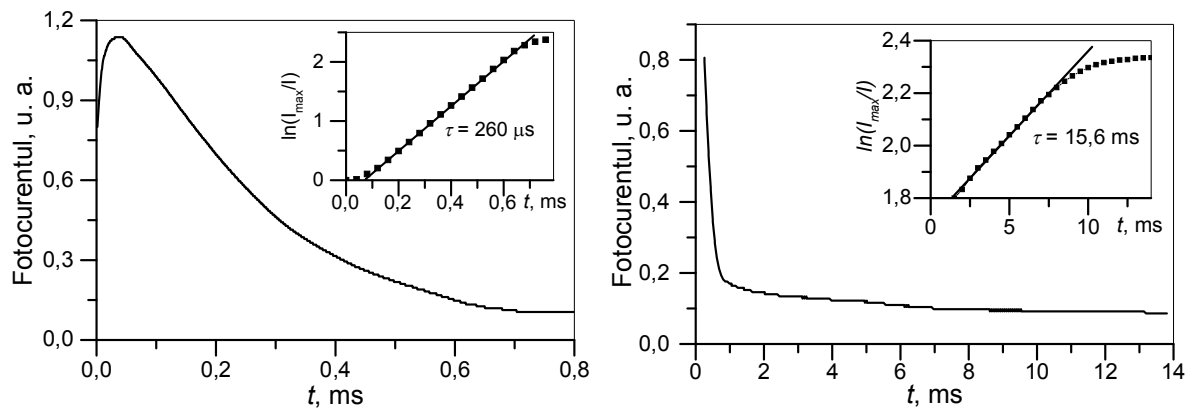


Fig.A5.6. Curbele de relaxare a fotocurentului, la temperatura camerei, pentru *GaS* dopat cu 0,5% at. *Eu*.

Purtătorii de sarcină de neechilibru recombinează prin intermediul a două tipuri de nivele de recombinare: unul cu timp de viață mic ($\tau \approx 260 \mu\text{s}$) și altul cu relaxare de lungă durată, cu timp caracteristic de $\sim 62 \mu\text{s}$. După cum se vede din Figura A5.6, în cristalele de *GaS* dopate cu 0,5% at. de *Eu* are loc recombinarea liniară a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Variația în timp a concentrației purtătorilor de sarcină de neechilibru se descrie bine cu funcția exponențială (A.5.4).

Anexa 6. LISTA PUBLICAȚIILOR

1. Monografii

1.1. monografii colective (cu specificarea contribuției personale)

1.1.1. Evtodiev, I.; Caraman, I.; Kantser, V.; **Untila, D.**; Rotaru, I.; Dmitroglu, L.; Evtodiev, S.; Caraman, M. Crystalline structure and surface morphology of A^{III}B^{VI} type lamellar semiconductor nanocomposites obtained by heat treatment in Cd and Zn vapor. In: Tiginyanu, I.; Topala, P.; Ursaki, V. (ed.). Nanostructures and thin films for multifunctional applications: technology, properties and devices. Springer international publishing, 2016, 333-379. doi. 10.1007/978-3-319-30198-3_11. Print ISBN 978-3-319-30197-6; Online ISBN 978-3-319-30198-3 (4,147 c. a.) (contribuția personală 12,5%)

1.1.2. Evtodiev, I.; Caraman, I.; Kantser, V.; **Untila, D.**; Rotaru, I.; Dmitroglu, L.; Evtodiev, S.; Caraman, M. Optical and photoelectric properties of GaS, GaSe, GaTe and InSe semiconductors and nanocomposites obtained by heat treatment in Cd and Zn vapor. In: Tiginyanu, I.; Topala, P.; Ursaki, V. (ed.). Nanostructures and thin films for multifunctional applications: technology, properties and devices. Springer International Publishing, 2016, 381-413. doi. 10.1007/978-3-319-30198-3_12. Print ISBN 978-3-319-30197-6; Online ISBN 978-3-319-30198-3 (2,911 c. a.) (contribuția personală 12,5%)

1.1.3. Evtodiev, I.; Caraman, I.; Kantser, V.; **Untila, D.**; Rotaru, I.; Dmitroglu, L.; Evtodiev, S.; Caraman, M. Photoluminescence of nanocomposites obtained by heat treatment of GaS, GaSe, GaTe and InSe single crystals in Cd and Zn vapor. In: Tiginyanu, I.; Topala, P.; Ursaki, V. (ed.). Nanostructures and thin films for multifunctional applications: technology, properties and devices. Springer International Publishing, 2016, 415-446. doi. 10.1007/978-3-319-30198-3_13. Print ISBN 978-3-319-30197-6; Online ISBN 978-3-319-30198-3 (2,735 c. a.) (contribuția personală 12,5%)

2. Articole în diferite reviste științifice

2.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

2.1.1. Caraman, I.; Dmitroglu, L.; Evtodiev, I.; Leontie, L.; **Untila, D.**; Hamzaoui, S.; Zerdali, M.; Șușu, O.; Bulai, G.; Gurlui, S. Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO₂ substrates and single crystalline GaSe lamellas. In: Thin Solid Films, 2016, 617, 103-107. doi: 10.1016/j.tsf.2016.01.027. IF: 1,759.

2.1.2. Caraman, I.; Racoveț, O.; **Untila, D.**; Evtodiev, S.; Stamate, M. Quantitative determinations of carbon oxides from atmosphere after electronic absorption spectra. In: Environmental Engineering and Management Journal. 2012, 11 (12), 2159-2162. IF 1,117.

2.1.3. Caraman, I.; Spalatu, N.; Evtodiev, I.; **Untila, D.**; Leontie, L.; Caraman, M. Photoelectric and photoluminescent properties of CdTe-GaTe composite. In: Phys. Status Solidi B (2016), 253 (12), 2515-2522. doi: 10.1002/pssb.201600485. IF: 1,489.

2.1.4. Caraman, I.; **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Spalatu, N.; Rusu, D.; Luchian, E.; Rotaru, I. Analysis of optical properties and structure of GaTe-CdTe nanocomposite. In: Chalcogenide Letters 2015, 12 (12), 683-692. IF: 0,913.

2.1.5. Caraman, I.; Vatavu, E.; Leontie, L.; Stamate, M.; **Untila, D.** Crystalline structure and optical properties of GaS-CdS nanocomposite. Phys. Status Solidi C 2015, 12 (1-2), 70-75. doi: 10.1002/pssc.201400146.

2.1.6. Spalatu, N.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Evtodiev, S.; Rotaru, I.; Caraman, M.; **Untila, D.** Optical anisotropy properties of GaTe-ZnTe nanolamellar composite. In: Energy Procedia 2015, 84, 176-182. doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.311 . SNIP: 0,786.

2.1.7. **Untila, D.**; Caraman, I.; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Spalatu, N.; Leontie, L.; Dmitroglu, L.; Luchian, E. Crystalline structure, surface morphology and optical properties of nanolamellar composites obtained by intercalation of InSe with Cd. In: Energy Procedia 2015, 84, 149-155. doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.308. SNIP: 0,786.

2.1.8. **Untila, D.**; Kantser, V.; Caraman, M.; Evtodiev, I.; Leontie, L.; Dmitroglu, L. Photoluminescent properties of lamellar nanocomposites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals. Phys. Status Solidi C 2015, 12 (1-2), 65-69. doi: 10.1002/pssc.201400127.

2.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

2.2.1. Caraman, I.; Kantser, V.; Evtodiev, I.; Leontie, L.; Arzumanyan, G.; **Untila, D.**; Dmitroglu, L. Structure and optical properties of GaSe-CdSe composites driven by Cd intercalation in GaSe lamellar crystals. In: Moldavian Journal of the Physical Sciences 2015, 1-2, 51-60. Categoria B.

2.2.2. Caraman, M.; **Untila, D.**; Kantser, V.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Susu, O.; Leontie, L. Preparation and optical properties of lamellar GaSe-ZnSe nano-composites. In: Moldavian Journal of the Physical Sciences 2015, 1-2, 61-68. Categoria B.

2.2.3. Dmitroglu, L.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Kantser, V.; **Untila, D.**; Stamate, M.; Gashin, P. Crystalline structure and photoluminescence of GaSe-CdSe nanocomposite. In: Moldavian Journal of the Physical Sciences. 2015, 14 (3-4), 167-176. Categoria B.

2.2.4. **Untila, D.** Absorbția luminii și fotoluminescența cristalelor GaSe:Eu. În: Studia Universitatis. Seria Științe exacte și economice 2012, 2(52), 70-75. Categoria C.

2.2.5. **Untila, D.**; Racoveț, O.; Evtodiev, S.; Caraman, M. Absorbția luminii și fotoluminescența ionilor Eu^{3+} în cristale de CaF_2 . În: Studia Universitatis. Seria Științe exacte și economice 2012, 2(52), 65-69. Categoria C.

2.3. în reviste aflate în proces de acreditare

2.3.1. Caraman, I.; Stamate, M.; Evtodiev, S.; **Untila, D.**; Luchian, E. Photoluminescence of nanolamellar structures with metal dots obtained by GaS monocrystal intercalation. În: Fizică și tehnică: procese, modele, experimente, 2012, 2, 44-47.

2.3.2. Evtodiev, I.; **Untila, D.**; Caraman, I.; Davidescu, D.; Dafinei, A.; Palachi, L. Structura cristalină și transformările de fază ale compusului GaSe, dispersat mecanic și oxidat termic în atmosfera normală. În: Fizică și tehnică: procese, modele, experimente 2009, 2, 26-31.

2.3.3. Evtodiev, S.; **Untila, D.**; Caraman, I.; Davidescu, D.; Dafinei, A.; Palachi, L. Spectroscopia FTIR a monoseleniurii de indiu în filme nanocristaline. În: Fizică și tehnică: procese, modele, experimente 2009, 2, 17-25.

2.3.4. **Untila, D.** Fotoluminescența ionilor Eu^{3+} în structuri nanolamelare de GaSe intercalat cu Cd. În: Physics and technics: Processes, models, experiments, Special issue dedicated to International Year of Light. 2015, 2, 23-26.

2.3.5. **Untila, D.**; Evtodiev, I. Metrologia și luminescența materialelor semiconductoare. Universitatea de Stat din Moldova. În: Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Ch.: CEP USM, 2010. p. 103-106.

3. Articole în culegeri științifice

3.1. culegeri internaționale

3.1.1. Dmitroglo, L.; **Untila, D.**; Chetrush, P.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Lazar, G.; Nedeff, V. Nanolamellar structures of oxide- $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$: Cd semiconductors type for use as detectors of radiation in the UV spectral region. ICNBME-2011. In: Proceedings of International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. Chisinau, Moldova, July 7-8, 2011. Chișinău, 2011, 211-214.

3.1.2. Caraman, I.; Evtodiev, S.; Stamate, M.; **Untila, D.**; Luchian, E. The photoluminescence of nano-lamella structures with metal dots obtained by intercalation of GaS single crystals. In: Proceedings of International Scientific Conference "10 years of nanotechnology development in the republic of Moldova". October 22-23rd, 2012, Balti. Republic of Moldova. p. 7-8.

3.1.3. Caraman, I.; Evtodiev, I.; Palachi, L.; Nedeff, V.; Leontie, L.; Racoveț, O.; **Untila, D.**; Vatavu, E. Crystalline structure, photoluminescence and optical absorption of $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ crystals. In: Proceedings of International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICBNME-2013). Chisinau, April 18-20, 2013. Chișinău: S. n., 2013 (Tip. AȘM), p. 97-101.

3.2. culegeri naționale

3.2.1. Споялэ, Д.; Дафинеи, А.; Сава, А.; Лазэр, Г.; Ватаву, Е.; **Унтилэ, Д.** Электрические свойства и кинетика фотопроводимости слоистых монокристаллов GaSe интеркалированных молекулами толуола и фуллерена. În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”: dedicată aniversării 65 de la fondarea Univ. de Stat din Moldova: Științe naturale și exacte: Rez. Comunic., 21-22 septembrie 2011. Ch.: CEP USM, 2011. p. 149-153.

3.2.2. Spalatu, N.; Caraman, M.; Musinschi, V.; Palachi, L.; **Untila, D.**; Luchian, E. Proprietățile fotoelectrice ale straturilor subțiri de Ga_2Te_3 . În: Culegerea rapoartelor la Conferința internațională prilejuită de aniversarea a 20 de ani de la fondarea Universității Libere Internaționale din Moldova. "Tehnologii informaționale, Sisteme și Rețele" ITSN-2012, 15-17 oct. 2012, Chișinău. Chișinău: ULIM, 2013. p. 65-70.

3.2.3. **Untila, D.** Mecanisme de recombinare luminescentă în cristalele GaSe dopate cu Eu. În: Culegerea rapoartelor la Conferința internațională prilejuită de aniversarea a 20 de ani de la fondarea Universității Libere Internaționale din Moldova. "Tehnologii informaționale, Sisteme și Rețele" ITSN-2012, 15-17 oct. 2012, Chișinău. Chișinău: ULIM, 2013. p. 102-107.

3.2.4. Dmitroglo, L.; Evtodiev, S.; Spoială, D.; **Untila, D.**; Dafinei, A. Mecanisme de recombinare luminescentă în cristalele GaSe și GaSe intercalate cu Cd din faza de vapori. În: Culegerea rapoartelor la Conferința internațională prilejuită de aniversarea a 20 de ani de la fondarea Universității Libere Internaționale din Moldova. "Tehnologii informaționale, Sisteme și Rețele" ITSN-2012, 15-17 oct. 2012, Chișinău. Chișinău: ULIM, 2013. p. 77-82.

3.2.5. Dmitroglo, L.; **Untila, D.**; Luchian, E.; Caraman, M.; Evtodiev, I. Lățimea benzii optice în GaSe dopat cu Cd în micro și nanoparticule. In: Proceedings of International Scientific Conference "10 years of nanotechnology development in the republic of Moldova". October 22-23rd, 2012, Balti. Republic of Moldova. p. 15-17.

4. Materiale/ teze la forurile științifice

4.1. conferințe internaționale (peste hotare)

4.1.1. Caraman, I.; Racoveț, O.; **Untila, D.**; Evtodiev, S.; Stamate, M. Quantitative determinations of carbon oxides from atmosphere after electronic absorption spectra. In: First International Conference on Moldavian Risks - From Global to Local Scale. 16-19 May, 2012. Bacau, Romania. Book of abstracts. Alma Mater, Bacau 2012. p. 92.

- 4.1.2. Caraman, I.; **Untila, D.**; Leontie, L.; Evtodiev, I.; Racoveț, O. Impurity levels in ϵ -GaSe single crystals doped with Eu. In: 9th International Conference on Physics of Advanced Materials. september 20-23, 2012, Iasi, Romania. Abstract Book. p. 93-94.
- 4.1.3. **Untila, D.**; Kantser, V.; Caraman, M.; Evtodiev, I.; Leontie, L.; Dmitroglu, L. Photoluminescent properties of lamellar nanocomposites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals. In: EMRS-2014 Spring Meeting. Symposium: E. Full Program, p. E-5 (EP 1 15).
- 4.1.4. Spalatu, N.; Caraman, I.; **Untila, D.**; Hiie, J. The crystal structure and optical properties of CdTe nanocomposite obtained by treatment of GaTe layers in Cd vapor. In: EMRS-2014 Spring Meeting. Symposium: W. Full Program, p. W-9 (WP 9 23).
- 4.1.5. **Untila, D.**; Kantser, V.; Evtodiev, S.; Caraman, I.; Leontie, L. Obtaining and optical properties of lamellar GaSe-ZnSe nanocomposites. In: The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). Program, p. 138.
- 4.1.6. Dmitroglu, L.; Caraman, I.; **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Stamate, M.; Leontie, L. Structure and optical properties of GaSe-CdSe nanocomposites. In: The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). Program, p. 165.
- 4.1.7. Caraman, I.; Spalatu, N.; **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Luchian, E. The analysis of optical properties and structure of GaTe-CdTe nanocomposite. In: The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). Program, p. 196.
- 4.1.8. Spoiala, D.; Evtodiev, S.; Dafinei, A.; Ketrush, P.; **Untila, D.**; Rotaru, I. Negative capacitance in n-Si/GaSe heterojunctions. In: The XII international conference on nanostructured materials (NANO 2014). Program, p. 217.
- 4.1.9. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Dmitroglu, L.; Caraman, I.; Leontie, L. Anizotropia proprietăților fotoelectrice și luminescente ale nanostructurilor lamelare GaSe:Eu - CdSe și GaSe - CdSe. In: 10th International Conference on Physics of Advanced Materials. 22-28 September 2014. Iași, România. Program Book, p. 30.
- 4.1.10. Spalatu, N.; **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Leontie, L.; Hiie, J.; Caraman, M. Structura cristalelor și anizotropia proprietăților fotoelectrice și luminescente ale nanostructurilor lamelare GaTe-CdTe. In: 10th International Conference on Physics of Advanced Materials. 22-28 September 2014. Iași, România. Program Book, p. 30.
- 4.1.11. **Untila, D.**; Caraman, I.; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Spalatu, N.; Leontie, L.; Dmitroglu, L.; Luchian, E. Crystalline structure, surface morphology and optical properties of nanolamellar composites obtained by Cd intercalation of InSe. In: EMRS-2015 Spring Meeting. Symposium: C. Full Program, p. C-20. (Poster CP2-43).
- 4.1.12. Spalatu, N.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Evtodiev S., Rotaru, I.; Caraman, M., **Untila, D.** Optical anisotropy properties of GaTe-ZnTe nanolamellar composite. In: EMRS-2015 Spring Meet.. Symp. C. Full Program, p. C-26.
- 4.1.13. **Untila, D.**; Dmitroglu, L.; Spoiala, D.; Caraman, I.; Evtodiev, I. Nano-hybrid structures of GaSe and InSe semiconductors intercalated by ions and molecules. Fabrication, properties and applications. In: The XIth international conference „Constructive and technological design optimization in the machines building field”. OPROTEH – 2015. Conference Proceedings. Abstracts. Bacău. June 4-6, 2015. p. 94-95.
- 4.1.14. Caraman, I.; Evtodiev, I.; **Untila, D.**; Gașin, P.; Caraman, M. Optical and photoluminescent properties of Ga₂O₃-Ga₂S₃ polycrystalline composite. In: EMRS-2016 Spring Meeting. Symposium: L. Full Program, p. L-41.
- 4.1.15. Evtodiev, I.; **Untila, D.**; Caraman, I.; Dmitroglu, L.; Kantser, V. Structural and optical properties of composites containing A^{III}B^{VI} and A^{II}B^{VI} semiconductors. In: EMRS-2016 Spring Meeting. Symposium: Z. Full Program, p. Z-20.
- 4.1.16. Spalatu, N.; Caraman, I.; **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Leontie, L.; Caraman, M. Photoelectric and photoluminescent properties of CdTe-GaTe composite. In: EMRS-2016 Spring Meeting. Symposium: Z. Full Program, p. Z-21.
- 4.1.17. **Untila, D.**; Caraman, I.; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Evtodiev, S.; Caraman, M. Absorption and photoluminescence of Eu doped GaSe single crystals. In: EMRS-2016 Spring Meeting. Symposium: BB. Full Program, p. BB-68.
- 4.1.18. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Spalatu, N.; Caraman, M. Obtaining and characterization of Eu doped GaSe crystals by XRD and Raman spectroscopy. In: EMRS-2016 Spring Meet. Symp.: BB. Full Program, p. BB-69.
- 4.1.19. Dmitroglu, L.; Caraman, I.; Evtodiev, S.; **Untila, D.**; Evtodiev, I. Optical properties and morphology of A^{III}B^{VI} – own oxide semiconductor structures. In: The international conferences celebrating 55 years of higher education and 40 years of technical higher education into “Vasile Alecsandri” University of Bacau. OPROTEH-2016. Bacău, June 02-04, 2016. Conference Proceedings. Abstracts. p. 58.
- 4.1.20. Caraman, I.; Evtodiev, I.; Leontie, L.; Evtodiev, S.; **Untila, D.**; Caraman, M.; Doroftei, C.; Carlescu, A.; Susu, O. Optical and photoelectric properties of submicrometer structures obtained by dry heat treatment of p- and n-InSe single crystals. In: 11th International Conference on Physics of Advanced Materials. September 8-14, Cluj-Napoca, Romania. Daily Program and Abstracts. T5-P4. p. 95.

4.2. conferințe internaționale în republică

4.2.1. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Caraman, M. InSe micro and nano size powder spectroscopy. In: Cooperation with Germany – experience, new forms and perspectives, 17-20 September 2009, Kishinev, Moldova. Abstract Book & Program, Kishinev, 2009. pag. 51 (Poster).

4.2.2. Evtodiev, I.; **Untila, D.**; Caraman, M.; Davidescu, D.; Dafinei, A.; Palachi, L. Structura cristalină și proprietățile optice IR a oxidului de galiu pe substrat de GaSe. În: Tezele comunicărilor la Conferința științifică internațională „Proprietățile fizice ale substanțelor în diverse stări”, 9-10 octombrie 2009, Bălți. p. 31-33.

4.2.3. Evtodiev, S.; **Untila, D.**; Caraman, I.; Davidescu, D.; Dafinei, A.; Palachi, L. Spectroscopia FTIR a monoseleniurii de indiu în filme nanocristaline. În: Tezele comunicărilor la Conferința științifică internațională „Proprietățile fizice ale substanțelor în diverse stări”, 9-10 octombrie 2009, Bălți. p. 34-36.

4.2.4. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Luchian, E.; Racoveț, O.; Dafinei, A.; Caraman, M. Optical properties of Eu doped GaSe nanolamella. In: Humboldt Kolleg & Symposium „NANO-2013”. In: Knowledge Society: mutual influence and interference of science and society. Program&Abstract Book. 13-16 September 2013, Kishinev, Moldova, p. 57.

4.2.5. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Caraman, M. The study of crystalline structure and the photoluminescence of nanocomposite obtained by intercalation of Zn in GaSe:Eu. In: 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. MSCMP2014. September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts, p. 240.

4.2.6. Dmitroglu, L.; **Untila, D.**; Caraman, I.; Evtodiev, I.; Rotaru, I.; Luchian, E. The photoluminescence of CdSe-GaSe and CdSe-GaSe:Eu nanolamellar composites. In: 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. MSCMP2014. September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts, p. 241.

4.2.7. Caraman, I.; Spalatu, N.; Evtodiev, I.; Mikli, V.; Caraman, M.; Leontie, L.; **Untila, D.** The obtaining process and structure analysis of GaTe-CdTe nano-composite. In: 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. MSCMP2014. September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts, p. 242.

4.2.8. **Untila, D.**; Evtodiev, I.; Kantser, V.; Caraman, I.; Vatavu, E.; Caraman, M. Proprietățile optice ale compușilor $A^{III}B^{VI}$ dopați cu Eu și Mn. Academy of Science of Moldova. In: The 5th Conference of the Physicists of Moldova. Abstracts. October 22-25, 2014, Chisinau, Republic of Moldova. p. 40-42.

4.2.9. Dmitroglu, L.; Caraman, I.; Evtodiev, S.; Caraman, M.; Rotaru, I.; Luchian, E.; **Untila, D.** Procese optice în structuri lamelare obținute prin intercalarea compușilor $A^{III}B^{VI}$ cu Cd și Zn din fază de vapori. În: The 5th Conference of the Physicists of Moldova. Abstracts. October 22-25, 2014, Chisinau, Republic of Moldova. p. 43-45.

4.2.10. **Untila, D.**; Caraman, M.; Kantser, V.; Evtodiev, I. Radiative properties of GaSe and GaSe: Eu nanolamellar structures intercalated with Cd. In: The 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. Science and society: the use of light. Humboldt Kolleg. 24-25 September 2015, Chisinau, Republic of Moldova. Program and abstracts. p. 23.

4.2.11. Kantser, V.; Evtodiev, I.; **Untila, D.** Two-dimensional semiconductors and new functional opportunities for electronic and photonic devices. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), September 12-16, 2016, Chișinău. Abstracts, CEP USM, p. 44.

4.2.12. **Untila, D.**; Caraman, I.; Evtodiev, I. Luminescent properties of GaS compound thermally annealed in Zn vapour. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), September 12-16, 2016, Chișinău. Abstracts, CEP USM, p. 209.

4.2.13. Dmitroglu, L.; Caraman, I.; **Untila, D.**; Evtodiev, I. The photoluminescence of GaSe-GaSe microcrystalline composite. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), September 12-16, 2016, Chișinău. Abstracts, CEP USM, p. 216.

4.2.14. **Untila, D.**; Kantser, V. Optical properties of Eu doped GaS single crystals. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), September 12-16, 2016, Chișinău. Abstracts, CEP USM, p. 226-227.

4.3. conferințe cu participare internațională

4.3.1. Dmitroglu, L.; **Untila, D.**; Luchian, E.; Caraman, M.; Evtodiev, I. Lățimea benzii optice în GaSe dopat cu Cd în micro și nanoparticule. Conferința Fizicienilor din Moldova CFM-2012. În: Conferința națională cu participare internațională la fizică în Memoriam Mihai Mariniciu. Rezum. Comun., Bălți 22-23 octombrie 2012. p. 44-45.

4.3.2. **Untila, D.**; Evtodiev, S.; Racoveț, O.; Caraman, I. Proprietățile fotoluminescente ale semiconductorului GaSe dopat cu Eu. În: “Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, conf. șt. (2012, Chișinău). Conferința națională cu participare internațională “Interferențe universitare – integrare prin cercetare și inovare”, Științe naturale, exacte și ingineresti. Rez. Comunicărilor, 25-26 septembrie 2012. Ch.: CEP USM, 2012. P. 167-170.

4.3.3. Vatavu, E.; Caraman, I.; Evtodiev, I.; Caraman, M.; Leontie, L.; Luchian, E.; **Untila, D.** Structura și fotoluminescența compozitelor obținute prin tratament termic în vapori de Cd a monocristalelor de Ga_2S_3 . În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, 10-11 noiembrie 2014: Rezumate ale comunicărilor. Științe ale naturii. Științe exacte. Chișinău, CEP USM, 2014. p. 95.

4.3.4. **Untila, D.**; Dmitroglu, L.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Luchian, E.; Rotaru, I.; Gorobic, T. Studiul structurii și mecanisme de generare-recombinare în compozite nanolamelare obținute prin intercalarea cu Cd a

monocristalelor GaSe și GaSe:Eu. În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, 10-11 noiembrie 2014: Rezumate ale comunicărilor. Științe ale naturii. Științe exacte. Chișinău, CEP USM, 2014. p. 99.

4.3.5. Spalatu, N.; Evtodiev, I.; Caraman, I.; Leontie, L.; Rotaru, I.; **Untila, D.**; Caraman, M. Morfologia suprafeței și proprietățile optice și fotoelectrice ale heterojuncțiunilor CdTe-GaTe. În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare”, 10-11 noiembrie 2014: Rezumate ale comunicărilor. Științe ale naturii. Științe exacte. Chișinău, CEP USM, 2014. p. 103.

4.3.6. **Untila, D.** Structura și unele proprietăți optice ale cristalelor de GaSe dopate cu Eu. În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” cu prilejul aniversării a 70 de ani ai USM. 28-29 septembrie 2016. Rezumate ale comunicărilor: Științe ale naturii și exacte. Chișinău, 2016. p. 265-268.

4.3.7. Caraman, I.; **Untila, D.**; Evtodiev, I. Proprietățile optice ale monocristalelor de InSe tratate termic în vapori de Cd. În: Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” cu prilejul aniversării a 70 de ani ai USM. 28-29 septembrie 2016. Rezumate ale comunicărilor: Științe ale naturii și exacte. Chișinău, 2016. p. 238-242.

4.4. conferințe naționale

4.4.1. **Untila, D.**; Evtodiev, S.; Caraman, M. Proprietăți optice ale structurilor nanolamelare monoselenid de galiu cu oxid propriu. În: „Conferința științifică „Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacitati””: Dedicată aniversării 65 de la fondarea Univ. de Stat din Moldova: științe naturale și exacte, 18 mai 2011: Rez. comunic. CH.: CEP USM, 2011. p. 94-95.

4.4.2. Școlnic, T.; **Untila, D.**; Dmitroglu, L.; Evtodiev, I. Analiza semicantitativă a nanolamelor din monocalcogenid de Ga intercalat cu Cd. În: „Conferința științifică „Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacitati””: Dedicată aniversării 65 de la fondarea Univ. de Stat din Moldova: științe naturale și exacte, 18 mai 2011: Rez. comunic. CH.: CEP USM, 2011. p. 88-89.

4.4.3. **Untila, D.**; Evtodiev, I. Captarea și difuzia oxigenului în cristalite de Ga₂S₃. În: “Interuniversitaria”, Colocviul Șt. Studentesc cu participare intern., 29 octombrie 2011: Ed. a 7-a. Bălți: Tipografia Univ. de Stat “Alecu Russo” din Bălți. Bălți, 2012. p. 50-52.

4.4.4. **Untila, D.**; Evtodiev, S.; Caraman, M. Influența dimensiunii cristalitelor de Ga₂S₃ asupra dinamicii spectrelor FTIR. În: “Interuniversitaria”, colocviul șt. studentesc (7; 2012; Bălți). (Tipografia Univ. de Stat “Alecu Russo” din Bălți). Bălți, 2012. p. 65-70.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

01 martie 2017

CURRICULUM VITAE

INFORMAȚII PERSONALE



UNȚILA Dumitru

bd. Ștefan cel Mare, 29, Cruzești, mun. Chișinău, 2085, Republica Moldova

022 41 99 51

069 44 66 85

dumitru.untila@yahoo.com
untila.dumitru@mail.ru

Sexul

Masculin

Data nașterii

31/03/1988

Naționalitatea

Român/Moldovean

Cetățenia

Republica Moldova

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

- ianuarie 2015 – prezent** cercetător științific. Proiect Instituțional 15.817.02.34A „Dispozitive optoelectronice și de înregistrare a informației optice obținute pe bază de materiale semiconductoare multifuncționale și de structuri nanolamelare”.
- ianuarie 2012 - decembrie 2014** cercetător științific stagiar. Proiect Instituțional 11.817.05.12A „Tehnologia și procesele fizice în materialele semiconductoare multifuncționale și a structurilor în baza lor pentru energetica fotovoltaică și optoelectronică”.
- septembrie 2011- martie 2013** laborant. Laboratorul „Optică și Spectroscopie”. Facultatea de Fizică, Catedra „Meteorologie, Metrologie și Fizică Experimentală”
- ianuarie 2011 - decembrie 2011** inginer. Proiect Instituțional 11.817.05.12A „Tehnologia și procesele fizice în materialele semiconductoare multifuncționale și a structurilor în baza lor pentru energetica fotovoltaică și optoelectronică”.
- martie 2010 - decembrie 2010** tehnician Proiect instituțional 06.408.043A „Nanocompozite în baza semiconductoarelor A^{III}B^{VI} și fulereni C₆₀ pentru dispozitive optoelectronice”.
- martie 2009 - decembrie 2009** tehnician cat. II. Program de stat 09.836.05.09A „Noi structuri nanometrice multistrat semiconductoare cu aplicații în tehnologia conversiei și stocării energiei”.
- martie 2008 - decembrie 2008** tehnician cat. II. Proiect instituțional 06.408.043A „Nanocompozite în baza semiconductoarelor A^{III}B^{VI} și fulereni C₆₀ pentru dispozitive optoelectronice”
Universitatea de Stat din Moldova, CCSȘ „Materiale și Dispozitive cu Semiconductori”, LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică”. Chișinău, str. A. Mateevici, 60, MD-2009. www.usm.md
Sector de activitate: Cercetare Științifică, Fizica materialelor semiconductoare
- august 2015 – prezent** cercetător științific
Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii, Academia de Științe din Moldova. Chișinău, str. Academiei, 3/3, MD-2028. <http://nano.asm.md>
Sector de activitate: Cercetare Științifică, Fizica materialelor semiconductoare
- septembrie 2012 – mai 2014** Profesor de Fizică
Liceul Teoretic cu Profil Real “M. Marinciuc”, Chișinău, str. I. Pelivan, 3/2.
Sector de activitate : Educație

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ (alte activități)

- iunie 2015, 2016** Laborant. Participat la instruirea Lotului Olimpic la Fizică, conform ordinului Ministerului Educației al Republicii Moldova, Nr. 615 din 09 iunie 2014
- mai 2013-2016** Profesor de fizică. Contribuit la organizare și la evaluarea subiectelor, Membru al juriului la Olimpiada de Științe pentru Juniori (Fizică, Chimie, Biologie) pentru elevii claselor a VII-a – a IX-a
- martie 2011-2016** Profesor de fizică. Contribuit la organizare, elaborarea și evaluarea subiectelor la Olimpiada Republicană de Fizică
- februarie 2015** Profesor de fizică. Contribuit la organizarea evenimentului „Ziua Ușurilor Deschise” la Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică
- februarie 2013, 2014** Profesor de fizică. Coordonator de proiect. Concursul de inventică Mold ISEF-2013 și Mold SEF-2014.
- noiembrie 2012, 2013** Profesor de fizică. Contribuit la organizare și la elaborarea subiectelor la Concursul de Fizică „In Memoriam Mihai Marinciuc”, ediția a III-a
- martie 2009, 2010** Voluntar. Contribuit la organizarea sărbătorii “Ziua Fizicienilor din Republica Moldova”, Facultatea de Fizică, Universitatea de Stat din Moldova
Sector de activitate: Educație

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

noiembrie 2013 – - noiembrie 2016	Studii doctorale Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, Catedra „Fizică Teoretică” Specialitatea 133.04 – Fizica stării solide. Denumirea tezei de doctorat : „Structuri nanolamelate din semiconductori stratificați cu funcționalități optice și fotoelectrice avansate” Conducător științific: Cașer Valeriu, academician, prof. univ., dr. habil. în șt. fiz.-mat. Consultant științific: Evtodiev Igor, conf. univ., dr. habil. în șt. fiz.-mat.
septembrie 2010 – ianuarie 2012	Master în Inginerie și activități inginerești, Diploma AMP000007160 Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, Catedra „Meteorologie, Metrologie și Fizică Experimentală” - Implementarea metodelor contemporane de expertiză și certificare a producției. - Aplicarea caracteristicilor tehnice și constructive, ale producției, proceselor tehnologice și regimului de producție, particularităților constructive și regimului de lucru al utilajului. - Identificarea metodelor de analiză a calității producției, organizarea controlului statistic al calității. - Aplicarea tehnologiilor de pregătire și atestare a metodelor de efectuare a expertizei și certificării produselor. - Determinarea regulilor de pregătire, aprobare, aplicare a expertizei metrologice și a certificării produselor, condițiilor tehnice și a altor documente tehnico-normative. - Organizarea și respectarea regulilor de efectuare a expertizei metrologice, metodelor și mijloacelor de control și reparație a mijloacelor de măsurare, metodicii efectuării măsurărilor. - Proiectarea metodelor noi de expertiză metrologică, de certificare a produselor și reexaminare a standardelor în vigoare, a condițiilor tehnice și a altor documente de standardizare și certificare. - Utilizarea în activitatea practică a metodelor de calcul, eficacității expertizei metrologice și certificarea producției.
septembrie 2005 – iunie 2010	Inginer licențiat, Diploma ALII000036269 Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, Catedra „Meteorologie, Metrologie și Fizică Experimentală”
septembrie 1994 – iunie 2005	Studii medii de cultură generală Școala Medie de Cultură Generală, satul Ișnovăț, raionul Criuleni

COMPETENȚE PERSONALE

Limba maternă	Română				
	ÎNȚELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
Alte limbi străine cunoscute	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
	Rusă	C	C	B	B
Franceză	B	B	A	A	B
Engleză	B	B	A	A	B

Competențe informatice - o bună cunoaștere a instrumentelor Microsoft Office™ și a softului de prelucrare a datelor Origin 9.0

Permis de conducere - B, C

Certificate, premii și mențiuni

- Profesor, gradul didactic doi la specializarea *Fizică*. Seria CDD, Nr. 000008870. Conform ordinului ME nr. 969 din 04 august 2014.
- Laureat al Bursei de excelență a Guvernului Republicii Moldova. HG al Republicii Moldova, Nr. 1011 din 10.12.2014 cu privire la acordarea Bursei de excelență a Guvernului și a Bursei nominale (pe domenii) pentru doctoranzi pe anul 2015. Publicată: 19.12.2014 în Monitorul Oficial Nr. 372-384, art. Nr: 1091.
- Mențiune. Premiul municipal pentru tineret în domeniile științei, tehnicii, literaturii și artelor, ediția 2015. Domeniul Fizică. <http://chisinauedu.md/node/2332>
- Bursă Erasmus+. Universitatea „A. I. Cuza” din Iași, România. 15.02.2016-15.07.2016.
- Laureat. Premiul municipal pentru tineret în domeniile științei, tehnicii, literaturii și artelor, ediția 2016. Domeniul Fizică. <http://chisinauedu.md/node/2859>

MULȚUMIRI

Pe durata lucrului asupra tezei de doctorat, a fost necesar să învăț multe lucruri noi, metode de obținere a monocristalelor și cristalelor cu dimensiuni reduse, tehnici și metode de măsurare, softuri de analiză și prelucrare a datelor, să efectuez investigații interesante și să încerc să contribuie la o mai bună înțelegere a materialelor stratificate. Există o mulțime de lucruri de concluzionat, dar cel mai important este faptul că nu aș fi reușit niciodată fără sprijinul și încurajarea multor persoane.

Sunt profund recunoscător conducătorilor tezei, dlui academician, dr. habil., prof. univ. CANȚER Valeriu și dlui dr. habil., conf. univ. EVTODIEV Igor, pentru încurajările, sfaturile, îndrumarea și sprijinul acordat pe parcursul desfășurării cercetărilor și efectuarea studiilor de doctorat. Țin să mulțumesc în mod deosebit dlui EVTODIEV Igor, Șeful LCȘ „Fotonică și Metrologie Fizică” (Centrul de Cercetare Științifică „Materiale și Dispozitive cu semiconductori”/Institutul de Cercetare Științifică al Universității de Stat din Moldova), care mi-a fost conducător începând cu teza de licență, pentru primirea încă din timpul anilor de studenție și șansa oferită de a lucra în cadrul unui astfel de colectiv minunat.

Mulțumesc foarte mult dlui dr. habil., prof. univ. CARAMAN Mihail pentru sfaturile acordate pe parcursul efectuării cercetărilor și dezbaterilor asupra acestora, precum și asupra studiului bibliografic. Mulțumesc mult colegelor mele LUCHIAN Efimia, ROTARU Irina și DMITROGLO Liliana, pentru contribuția adusă la găsirea surselor bibliografice și studiul literaturii de specialitate, precum și pentru umorul dlor și sprijinul moral în momentele dificile. Mulțumesc de asemenea colegilor de la Universitatea „A. I. Cuza” din Iași, România, și Universitatea Tehnică din Talin, Estonia, în mod special dlui prof. LEONTIE Liviu și dlui. SPALATU Nicolae, pentru ajutorul acordat la efectuarea unui șir de investigații, discuțiile avute și sfaturile acordate.

Mulțumesc tuturor profesorilor din cadrul Facultății de Fizică și Inginerie, a Universității de Stat din Moldova, precum și profesorilor din cadrul Școlii Medii de Cultură Generală din satul Ișnovăț, raionul Criuleni. Doresc astfel să aduc mulțumirile mele profunde doamnei ISTRATE Valentina, prima mea învățătoare, dnei GHEORGHIȚĂ Tatiana, care mi-a deschis primele taine ale fizicii, precum și mamei mele GRATI Maria, care mi-a fost dirigintă până la absolvirea școlii.

În final, cele mai călduroase mulțumiri sunt dedicate familiei mele. Mulțumesc surorii mele iubitoare, încurajatoare și răbdătoare Andriana, și părinților mei Andrei și Maria, precum și vărului meu, TORNEA Sergiu care mi-a fost mereu ca un frate m-ai mare, ajutându-mă deseori la rezolvarea problemelor și dându-mi numeroase sfaturi. Pe parcursul efectuării studiilor, cu toate că am fost aproape de ei ca distanță, am fost totuși foarte departe, fiind mereu foarte ocupat și acordându-le prea puțină atenție. Cu toate acestea ei mereu mi-au fost alături, m-au găsit chiar și în laborator, m-au susținut și încurajat să îmi continui drumul ales. Fără suportul lor continuu și dragostea acordată nu aș fi reușit niciodată să duc la bun sfârșit lucrurile începute sau să trec prin cele mai dificile momente.

Vă mulțumesc tuturor pentru ajutorul și încurajarea dvs. și vă doresc multă sănătate și la mulți ani.

Dumitru UNTILA

Chișinău, 20 decembrie 2016