

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: [620.3:621.3.049.77](043)

SPRINCEAN VEACESLAV

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE NANOCOMPOZITELOR DIN
SULFURĂ DE GALIU/SELENIURĂ DE GALIU-OXID PROPRIU**

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2021

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Cercetări Științifice "Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor" a Universității de Stat din Moldova.

Conducător științific

CARAMAN Mihail

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova

Consultant științific

TIGHINEANU Ion

academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Academia de Științe a Moldovei

Referenți oficiali

IOVU Mihail

doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător, Institutul de Fizică Aplicată

GHIMPU Lidia

doctor în științe fizico-matematice, conferențiar științific cercetător, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu"

Componența consiliului științific specializat

ȘERBAN Dormidont

președinte, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată

HAJDEU-CHICAROS
Elena

secretar științific, doctor în științe fizice, Institutul de Fizică Aplicată

CULIUC Leonid

membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, Institutul de Fizică Aplicată;

NEDEOGLO Dumitru

membru, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova

RUSU Emil

membru, doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu"

COJOCARU Ion

membru, doctor în științe fizico-matematice, cercetător științific coordonator, Institutul de Fizică Aplicată

Susținerea va avea loc la **21 septembrie 2021, ora 15:00**, în Ședința Consiliului științific specializat D 134.01-21-33 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul tezei pot fi consultate la Biblioteca Centrală "A. Lupan" și pe pagina web a ANACEC. (www.anacec.md).

Rezumatul tezei a fost expediat la **20 august 2021**.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
HAJDEU-CHICAROS Elena, doctor,

Conducător științific:

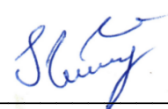
CARAMAN Mihail, dr. hab., prof. univ.

Consultant științific:

TIGHINEANU Ion, acad, dr. hab., prof. univ.

Autor,

SPRINCEAN VEACESLAV



CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
CONȚINUTUL TEZEI	11
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	26
REFERINȚE.....	28
LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI.....	29
ADNOTARE	32

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare:

Însușirea vertiginoasă a diapazonului ultraviolet din ultimii ani este dictată de necesitatea monitorizării procesului de mediu ambiant, de cerințele tehnologiilor chimice și biochimice, de medicină, activități cosmice și nu în ultimul rând de securitatea militară. Radiația solară cu lungimi de undă mai mici de 280 nm este complet absorbită în atmosferă, din acest motiv receptorii cu sensibilitate numai în acest diapazon sunt numiți ”orbi la radiația solară”. Radiațiile din acest diapazon de lungimi de undă au efect disociativ la nivel molecular și influențează nebenefic asupra vegetației și a organismelor vii. Necesitatea în surse de radiații din acest domeniu este dictată de tehnologiile chimice, aplicații medicale, ingineria mediului, și nu în ultimul rând pentru cercetări științifice. Receptorii de radiație sensibili numai la radiații din acest diapazon de lungimi de undă ($\lambda < 280$ nm), au aplicații în diverse domenii, la moment pe larg sunt folosiți la detectarea focarelor de incendiu, în dispozitive de protecție civilă, la monitorizarea proceselor tehnologice, sistemele informaționale prin canal optic, instalațiile militare de detectare a avioanelor la înălțime mare și a rachetelor. Întrucât dispozitivele optice pentru acest diapazon funcționează în condiții neordinare, asupra lor se impun cerințe de stabilitate a parametrilor tehnici la radiații energetice și ionizante. Aceste cerințe sunt parțial satisfăcute de semiconductorii cu defecte structurale ordonate cum sunt compușii cu bandă interzisă largă Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 și structurile semiconductoare pe baza acestora. În calitate de componentă fotoactivă în diapazonul ultraviolet bine se încadrează semiconductorul oxidic $\beta-Ga_2O_3$ cu lățimea a benzii interzise directe de la 4,8÷4,9 eV. Acest compus poate fi obținut prin tratament termic (TT) în atmosferă din O_2 și Ar sau aer a straturilor de Ga . Datorită concentrației mari de vacanțe de O și Ga acest semiconductor manifestă stabilitate a proprietăților electrice și radiative la radiații energetice. Expunerea receptorilor pe baza de nanoformațiuni de Ga_2O_3 la fascicule de protoni cu energia până la 5 MeV fotosensibilitatea la fotoni din diapazonul UV-I este în creștere odată cu doza de radiație. Buna corelație a structurii cristaline a compușilor Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 și $\beta-Ga_2O_3$, variația în interval larg a conductibilității electrice a compusului $\beta-Ga_2O_3$ nanostructurat, caracterul tranzițiilor optice și lățimea benzii interzise corelată cu marginea benzii UV sunt factorii care determină prioritatea nanoformațiunilor de $\beta-Ga_2O_3$ și a structurilor $\beta-Ga_2O_3$ cu semiconductorii cu defecte structurale ordonate ca materiale pentru optoelectronică ultravioletă față de alți semiconductorii cu bandă interzisă largă.

Una din direcțiile prioritare în optoelectronica modernă este studiul și implementarea în practică a materialelor cu dimensiuni reduse (1D, 2D) și a structurilor pe baza lor. În acest sens semiconductorii stratificați cu bandă interzisă largă pe baza calcogenurilor de galiu (GaS , $GaSe$) cu prisosință pot satisface aceste cerințe. Ansamblurile de nanoformațiuni de tipul nanofire și

nanopanglici se obțin prin tehnologii ne costisitoare așa ca tratamentul termic (TT în aer sau atmosferă din O_2 -gaz inert), prin care se obțin atât structuri din nanoformațiuni de β - Ga_2O_3 , cât și nanostructuri β - Ga_2O_3 - GaS / $GaSe$ pentru optoelectronica ultravioletă.

Printre proprietățile care deosebesc monocalcogenuri de galiu de semiconductorii optoelectronici actuale (Si , Ge , $GaAs$) este structura compusă din nanostraturi cu legături slabe între ele, legăturile de valență închise la suprafață și proprietatea de autocurățire de impurități. Prin despicare (mecanică, ultrasonoră sau electrostatică) din plăci monocristaline se pot obține lame cu grosimi nanometrice pe baza cărora se fabrică atât straturi subțiri din ansambluri de nanoformațiuni de Ga_2O_3 , cât și nanostructuri, pentru dispozitive optoelectronice și fotonice funcționale în regiunea UV și vizibilă.

Conform celor menționate mai sus considerăm că este argumentată actualitatea temei de cercetare, respectiv importanța elaborării structurilor cu semiconductori cu bandă interzisă largă, a materialelor micro și nanocompozite cu proprietăți fizice conjugate pe baza semiconductorului β - Ga_2O_3 și a semiconductorilor cu defecte structurale ordonate (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) și a semiconductorilor lamelari (GaS , $GaSe$), studiul metodelor de determinare a compoziției chimice și elementare, a proprietăților optice și luminescente, inclusiv și a masivelor din nanoformațiuni dopate cu Eu . La momentul inițierii cercetărilor la temă compusul β - Ga_2O_3 sub formă de nanoformațiuni a fost preparat printr-o multitudine de metode tehnologice, pe când structurile de tip β - Ga_2O_3 -semiconductor s-au obținut prin TT în atmosferă îmbogățită cu oxigen, a semiconductorilor pe baza compusului galiului (GaN , $GaAs$, $GaSe$). Cu toate că compusul β - Ga_2O_3 a fost fabricat prin diferite metode tehnologice, structura și proprietățile fizice de bază a acestui compus chimic sunt asemănătoare. La moment nu este stabilită o legătura argumentată dintre tehnologia de fabricare și proprietățile nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 , și a structurilor pe baza lor.

Teza include rezultatele cercetărilor efectuate în laboratoarele de cercetare științifică: laborator de cercetări științifice „Fizica semiconductorilor și dispozitivelor”, laboratorul ”Fotonica și metrologia Fizică” ale Institutul de cercetare și Inovare al Universității de Stat din Moldova, Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei. Investigațiile structurale, morfologice și difuzia Raman au fost efectuate în centrele de cercetare la Universitatea Christian-Albrechts din Kiel, Germania și Universitatea Tehnică din Talin, Estonia.

Scopul și obiectivele cercetării:

Lucrarea dată are drept scop elaborarea procedeeleor tehnologice de obținere a materialelor nanostructurate și a structurilor compozite cu proprietăți optice și fotoluminescente relevante pe baza semiconductorilor cu defecte structurale ordonate din grupa $A_2^{III}B_3^{VI}$ și a semiconductorilor

lamelari din monosulfură și monoseleniură de galiu nedopați și dopați/intercalați cu *Zn* și *Eu*, și identificarea direcțiilor aplicative ale acestor materiale/structuri în domeniul optoelectronicii ultraviolete și vizibile.

Pentru atingerea scopului lucrării au fost formulate și rezolvate următoarele obiective:

- Sinteza compușilor și creșterea prin metoda Bridgman a monocristalelor *GaS*, *GaSe*, *Ga₂Se₃*, prin metoda CVD a monocristalelor *Ga₂S₃* cu dimensiuni suficiente pentru măsurări optice și pentru intercalarea cu *Zn* și *Ga*.
- Sinteza, prin TT a monocristalelor *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*, la temperaturi înalte în aer, a compusului β -*Ga₂O₃* nanostructurat, a straturilor oxid propriu (β -*Ga₂O₃*)- semiconductor lamelat (*GaS*, *GaSe*) și oxid propriu β -*Ga₂O₃*-semiconductor cu defecte structurate ordonate *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*.
- Sinteza compozitelor din micro- și nanocristalite de β -*Ga₂O₃* și *ZnO* prin TT în aer la temperaturi înalte a monocalcogeniurilor de galiu (*GaS*, *GaSe*) intercalați cu *Zn* și stabilirea compoziției chimice și elementare.
- Studiul morfologiei suprafeței și a tipului nanoformațiunilor de pe suprafața eșantioanelor obținute prin TT, în aer, într-un interval larg de temperaturi, a monocristalelor din semiconductori lamelari (*GaS*, *GaSe*) și semiconductori cu defecte structurale ordonate (*Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*).
- Sinteza structurilor compozite din micro- și nanocristalite de tipul β -*Ga₂O₃*- α -*Ga₂S₃*, β -*Ga₂O₃*-*Ga₂Se₃* și β -*Ga₂O₃*-*ZnO* și determinate prin măsurări XRD și EDX a compoziției chimice și elementare a acestor materiale.
- Analiza spectrelor Raman și FTIR de reflexie și studiul modurilor de vibrație a nanoformațiunilor (nanofire, nanopanglici, nanobare) de β -*Ga₂O₃* formate pe suprafața monocristalelor cu defecte structurale ordonate și pe lamelele din monocristale de *GaS*, *GaSe* și determinarea energiei și tipul fononilor activi optic.
- Studiul spectrelor de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale a straturilor din nanoformațiuni de β -*Ga₂O₃*, a compozitelor din micro- și nanocristalite de β -*Ga₂O₃* pe substrat din semiconductori cu defecte structurale ordonate și semiconductori lamelați.
- Studiul mecanismelor de generare și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în semiconductori oxidici, în compozite și structuri cu semiconductori nanostructurați, obținute pe baza compușilor cu defecte structurale ordonate și semiconductori lamelari neintercalați și intercalați cu *Ga* și *Zn*.
- Evaluarea rolului ionilor de *Eu*³⁺ în formarea spectrelor de emisie luminescentă a semiconductorului oxidic nanostructurat β -*Ga₂O₃*:*Eu*⁺³ format pe suprafața substrat de *GaSe* dopat cu *Eu*.

Ipoteza de cercetare:

- Pragul de transparență optică al atmosferei terestre este determinată de marginea benzii de absorbție ale moleculelor O_2 și N_2 care corespunde lărgimii de undă de ~ 185 nm (6,7 eV). Dar datorită absorbției radiației solare în stratul de ozon (O_3) în intervalul de lungimi de undă limitat de benzile de absorbție ale moleculelor O_2/N_2 și O_3 radiația solară nu pătrunde la suprafața pământului. Pentru folosirea pe scară largă în optoelectronică a acestui diapazon de lungimi de undă sunt necesare materiale semiconductoare cu bandă interzisă largă ($E_g \geq 4$ eV) și elaborarea structurilor cu straturi fotosensibile pe baza acestor materiale, aceste cerințe le poate satisface compusul $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Metodologia cercetării științifice:

Pentru atingerea obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare:

- Au fost sintetizați compușii chimici și crescute policristale Ga_2Se_3 și monocristale Ga_2S_3 , GaS , și GaSe . Prin TT, la temperaturi înalte, în vapori de Zn , au fost obținute structuri formate din sulfură/seleniură de Zn și semiconductori cu defecte structurale ordonate (Ga_2S_3) și semiconductori lamelari (GaS , GaSe).
- Prin TT, la temperaturi înalte, în aer, a monocristalelor de Ga_2S_3 , GaSe , GaS și a policristalelor de Ga_2Se_3 , neintercalate și intercalate cu Zn , și a monocristalelor de GaSe dopate cu Eu au fost obținute compozite nanocristaline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu semiconductori Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 structuri $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -semiconductor (GaS , GaSe , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) și structuri de tipul micro- și nanocompozit de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - ZnO -semiconductor cu defecte structurale ordonate (Ga_2S_3) și semiconductori lamelari GaS și GaSe .
- Structura cristalină, compoziția chimică și elementară, omogenitatea compozițională în volum, morfologia suprafeței straturilor și a structurilor obținute, au fost cercetate prin difracția razelor X, spectroscopia EDX atomică emisională și IR absorbțională, difuzie combinată Raman.
- Proprietățile optice ale compozitelor sulfurilor de galiu (GaS , Ga_2S_3) și seleniurilor de galiu (GaSe , Ga_2Se_3), ale oxidului propriu a acestora, au fost studiate prin metodele spectroscopice optice absorbționale din măsurare a transmitanței și a reflexiei la incidență normală și a reflexiei difuze în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentale.
- Mecanismele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în materialele primare Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și GaSe , neintercalate și intercalate cu Zn și dopate cu Eu , a nanocompozitelor acestora cu oxizi $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ și ZnO , și a stratului de la interfața structurilor semiconductor-oxid propriu, au fost studiate prin intermediul spectrelor de emisie

fotoluminescență la excitare cu radiații din adâncul benzii fundamentale a acestora și din analiza proceselor de relaxare a fotoluminescenței.

Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:

- Identificare în premieră a condițiilor tehnologice de obținere a compozitelor din micro și nanocristalite din semiconductori cu defecte structurale ordonate din clasa materialelor $A_2^{III}B_3^{IV}$ (Ga_2S_3 și Ga_2Se_3), a micro- și nanostructurilor din sulfură și seleniură de Zn , prin TT la temperaturi înalte în vapori de Zn , a monocristalelor Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 .
- În premieră s-a demonstrat că prin TT dirijat în vapori de Zn a monocristalelor cu defecte ordonate Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 se obțin straturi semiconductoare compozite $ZnS-Ga_2S_3$ și $ZnSe-Ga_2Se_3$ din care, prin TT în aer la temperaturi înalte, se obțin compozite din nanoformațiuni (nanofire, nanolame, nanobare) din oxizi $\beta-Ga_2O_3$ și ZnO .
- Determinarea, în premieră, a factorilor tehnologici de obținere a compozitelor din micro- și nanoformațiuni din semiconductori cu defecte structurale ordonate Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , din semiconductor cu bandă interzisă largă $\beta-Ga_2O_3$, și a structurilor din straturi de oxid propriu-semiconductor Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 .
- În premieră s-a stabilit corelația dintre tipul nanoformațiunilor de $\beta-Ga_2O_3$, structura cristalină a semiconductorului supus tratamentului termic în aer la temperaturi înalte și capacitatea de absorbție a oxigenului din atmosferă a nanofirelor, nanopanglicilor și a nanobarelor de $\beta-Ga_2O_3$ pe substrat din GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 .
- Prin studii spectroscopice s-a demonstrat că nanoformațiunile din compozite formate prin tratamente termice în aer a cristalelor cu defecte structurale ordonate și a cristalelor lamelare păstrează proprietățile de bază semiconductoare caracteristice materialelor componente.
- Rezultatele experimentale privitor la mecanismele de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale, a spectrelor de difuzie Raman și la natura benzilor de emisie luminescente sunt interpretate pe baza modelelor aprobate teoretic și confirmate experimental în semiconductorii oxidici cu bandă interzisă largă.
- În premieră s-a demonstrat că prin TT în aer a monocristalelor $GaSe$ dopate cu Eu se formează un material compozit din nanoformațiuni de oxizi ai galiului și europiului cu benzi fotoluminescență în regiunea verde-roșu determinată de tranzițiile electronice în ionul Eu^{3+} .

Problema științifică soluționată constă în obținerea și caracterizarea fizică a materialelor compozite noi din micro- și nanocristalite de $\beta-Ga_2O_3$, și semiconductori lamelari (GaS , $GaSe$), și semiconductori cu defecte structurale ordonate (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3), perspective pentru fonică și optoelectronica diapazonului ultraviolet și vizibil.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

- S-a stabilit rolului defectelor pe suprafața împachetărilor structurale, a defectelor structurale ordonate în formarea germenilor de cristalizare a oxidului propriu la nanostructurarea suprafeței semiconductorului lamelar și la formarea micro- și nanocompozitelor din cristalite a materialului de bază și a oxidului de galiu ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$).
- S-a stabilit că atomii de Zn intercalați în semiconductor cu defecte structurale ordonate din clasa sulfurii și a seleniurii de galiu, la temperaturi înalte, formează legături chimice cu sulfurul și seleniul, care servesc ca germeni de cristalizare a compușilor ZnS din ZnSe .
- S-a demonstrat că defectele de pe suprafața monosulfurii și a monoseleniurii de galiu servesc ca centre de germinare a cristalelor sulfurii și seleniurii de zinc, și a centrelor de germinare a oxidului $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.
- Obținerea compozitelor nanostructurate cu bandă interzisă largă, fotoluminescente în regiunea ultraviolet și albastru a spectrului.
- De tipul nanoformațiunilor de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (fire, panglici, granule sau turnuri) formate, prin TT la temperaturi înalte, pe suprafața sulfurii și seleniurii de galiu, cu structură lamelară și cu defecte structurale ordonate, depinde capacitatea de adsorbție a gazelor pe suprafață. Stratul de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, pe suprafața cristalelor GaS și GaSe este compus nanofire și nanolame, pe când în stratul de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ format pe suprafața cristalelor cu defecte structurale ordonate predomină formațiunile granulare.
- Prin măsurări a diagramelor XRD și a spectrelor Raman s-a demonstrat că stratul din ansambluri de micro- și nanoformațiuni format pe suprafața monocristalelor GaS , GaSe , Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , constă din cristalite de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu rețea cristalină monoclinică.
- S-a demonstrat că pe baza micro- și nanocompozitelor de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ și $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$, obținute prin TT în aer a cristalelor de GaSe nedopat, GaSe dopat cu Eu și GaSe intercalat cu Zn și Ga , pot fi elaborate surse selective de radiații în diapazonul ultraviolet-albastru și galben-roșu.
- S-au obținut mostre de laborator de fotorezistori pe baza semiconductorului $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu sensibilitate în regiunea UV (220÷300 nm) și structuri $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ pe substrat de GaS cu diapazon de fotosensibilitate lărgit până la marginea benzii de absorbție a compusului GaS .
- Din analiza benzilor de fotoluminescență și a proceselor de relaxare a fotoluminescenței au fost determinate mecanismele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină și viteza de recombinare a acestora, în stratul de semiconductor oxidic de pe suprafață și în stratul de la interfața heterojuncțiunilor oxid propriu-semiconductor.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- Tratamentul termic în aer a monocristalelor din seleniură și sulfură de galiu, cu structură lamelară, cu legături de valență închise la suprafață și a cristalelor cu defecte structurale ordonate, duce la formarea compozitelor alcătuite din cristalite cu dimensiuni submicrometrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, semiconductor primar și a straturilor din nanofire și nanolamele de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.
- Compoziția chimică și structura cristalină a formațiunilor de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obținute prin TT în aer a compușilor galiului cu sulfur și seleniul, nu depinde de structura cristalină, tipul și concentrația dopantului.
- Perfecțiunea structurală a compușilor lamelari GaS și GaSe , defectele structurale ordonate în compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , temperatura și durata tratamentului termic ale acestora în vaporii de Zn și aer, determină compoziția materialului obținut, tipul formațiunilor și dimensiunile lor, proprietățile vibraționale ale rețelei cristalitelor componente, morfologia suprafeței structurilor semiconductor-oxid propriu și structura stratului de la interfața acestora.
- Tranzițiile electronice pe nivelele energetice ale ionului Eu^{3+} determină structura spectrului de emisie fotoluminescentă a compusului $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obținut prin TT în aer a monoseleniurii de galiu dopat cu Eu .
- Fotosensibilitatea spectrală a straturilor micro- și nanostructurate de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ este determinată de tranzițiile electronice, banda de valență și banda de conducție.

Aprobarea rezultatelor științifice: Rezultatele de bază ale lucrării au fost prezentate și discutate la 8 conferințe internaționale: ICTEI 2018; EMRS 2017, 2018; IFMBE-2018,2019; MSCMP 2018) și 5 conferințe naționale USM 2017-2020.

Publicații la tema tezei:

Rezultatele cercetărilor la tema tezei sunt publicate în 19 lucrări științifice, dintre care 4 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS (Materials Science in Semiconductor Processing, Journal of Luminescence, Thin Solid Films); 4 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; 17 rapoarte/teze ale comunicărilor la congrese, conferințe, simpozioane, în culegeri. Dintre acestea, 4 articole sunt de un singur autor.

Volumul și structura tezei:

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 262 titluri, 147 pagini text (132 pagini text compartimentele de bază), 92 figuri, 20 tabele, 49 formule. Aceasta conține 18 anexe cu 28 pagini text, 14 figuri, 14 tabele.

Cuvinte-cheie: GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2O_3 , oxid, structuri, tratament termic, compozit, defecte, lamele, cristale, difuzie, reflexie, fotoluminescență, fotoconductibilitate, nivele energetice, dopare, excitoni, fononi.

CONȚINUTUL TEZEI

În **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, conține lista conferințelor științifice naționale și internaționale la care au fost discutate și aprobate rezultatele principale ale tezei ce țin de tehnologia de obținere a materialelor compozite cu semiconductori lamelari de tipul $A^{III}B^{VI}$, semiconductori cu defecte structurale ordonate de tipul $A_2^{III}B_3^{VI}$, neintercalați și intercalați cu Ga și Zn , și oxizilor proprii, cercetarea structurală, compozițională și morfologică, proprietățile optice, luminescente și fotoelectrice.

În **Capitolul unu** se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatura de specialitate referitor la tehnologia de sinteză, creșterea monocristalelor sulfurilor și seleniurilor de galiu din componente cu presiune înaltă a vaporilor și cu punct de topire la temperaturi înalte, cum sunt compușii Ga cu S și Se , și de obținere a oxidului $\beta-Ga_2O_3$. O atenție deosebită se acordă proprietăților fizice ale oxidului $\beta-Ga_2O_3$ obținut sub formă de nano- și microformațiuni prin diverse procedee tehnologice, tehnologiei de oxidare a galiului metalic, a compușilor galiului cu elemente chimice din grupele V și VI atât prin reacții chimice de sinteză la temperaturi joase, cât și cu aplicarea tehnologiilor moderne (depuneri în radiofrecvență, prin epitaxie cu fascicule moleculare). Totodată, se analizează lucrările științifice în care este studiat și politul $\alpha-Ga_2O_3$, care este considerat ca o fază stabilă la temperaturi joase [1]. Această fază a oxidului de Ga , având structura cristalină de tipul $\alpha-Al_2O_3$, este considerată ca material de perspectivă pentru obținerea heterojuncțiunilor cu oxizii aluminiului și a galiului cu proprietăți optice și radiative avansate în regiunea UV a spectrului. Întrucât marea majoritate a liniilor de difracție a razelor X a fazelor α și $\beta-Ga_2O_3$ coincid, sunt stabilite criteriile de deosebire a acestor două faze prin analiza diagramelor XRD.

O atenție deosebită se acordă analizei lucrărilor științifice în care se abordează metodele tehnologice de obținere a fazei $\beta-Ga_2O_3$ sub formă de straturi subțiri din anumite tipuri de nanoformațiuni. Compoziția elementară, structura și dimensiunile cristalografice se determină din măsurări XRD, EDX și Raman. Straturi subțiri de nanofire de $\beta-Ga_2O_3$ au fost obținute prin metodele bine cunoscute în tehnologia materialelor semiconductoare, așa ca epitaxia din faza de vapori, evaporări termice, dar și prin tehnologia de transformare a straturilor subțiri policristaline de Ga_2O_3 . Se analizează și metodele de dopare a straturilor din nanofire de $\beta-Ga_2O_3$ dopate cu Mn ,

și de obținere a acestor straturi pe substrat din compuși a galiului cum sunt *GaN*, *GaAs* și *GaSe* [2, 3]. De asemenea, sunt evidențiate metodele analitice de identificare a diferitor tipuri de nanoformațiuni de β -*Ga₂O₃*. Sunt stabilite unghiurile de difracție caracteristice pentru faza β -*Ga₂O₃* și benzile de vibrație Raman și IR de absorbție/reflexie, sunt supuse analizei lucrările privitor la structura benzilor energetice, proprietăților optice și fotoluminescente ale compusului β -*Ga₂O₃*.

În baza analizei bibliografice sunt formulate scopurile și obiectivele lucrării, orientate spre elaborarea tehnologiilor de obținere și studiul transformărilor structurale care intervin în rezultatul aplicării acestora. Se evidențiază proprietățile fizice ale nanoformațiunilor și structurilor pe baza compusului β -*Ga₂O₃* în scopul identificării direcțiilor aplicative. De asemenea se face o analiză scurtă a proprietăților fizice a compușilor primari *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*.

În **Capitolul doi** sunt descrise metodele de obținere a compușilor primari *GaS*, *GaSe*, *Ga₂Se₃* și *Ga₂S₃*, a ansamblurilor de nanoformațiuni de β -*Ga₂O₃* și a structurilor β -*Ga₂O₃* pe substrat de sulfură și seleniură de galiu. Sinteza compușilor galiului cu sulfură și seleniul a fost realizată într-un cuptor cu două secții. În sectorul cu temperatura mai mare ca temperatura de solidificare a compusului respectiv cu ~100 grade se găsește *Ga*, iar în cea de a doua secție la temperatura 773 K se găsește *S* sau *Se* în stare lichidă. Temperatura în această secție nu depășește valoarea la care presiunea vaporilor de *S* sau *Se* să fie mai mare de 1,5 atm. Lingouri crescute din blocuri monocristaline au fost obținute prin trecerea topiturii printr-un gradient de temperatură de ~373 °C/cm cu viteza de ~1 mm/oră. Prin metoda CVD în atmosferă de *I₂* au fost obținute monocristale de *Ga₂S₃* cu rețea cristalină monoclinică cu parametri ai rețelei $a=11,107$ Å, $b=6,395$ Å, $c=7,021$ Å și $\beta=121,17^\circ$. Din monocristalele β -*GaS* și β -*GaSe* crescute prin metoda Bridgman, prin despicare, s-au obținut lame monocristaline cu suprafețe perfecte cu grosimi necesare pentru măsurări optice și pentru fabricarea straturilor din nano- și microformațiuni de β -*Ga₂O₃* fără suport și a straturilor de oxid β -*Ga₂O₃* pe substrat de *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*.

Compoziția elementară a materialelor compuse din oxidul β -*Ga₂O₃* și semiconductorii lamelari *GaS/GaSe* și semiconductorii cu defecte structurale ordonate (*Ga₂S₃*, *Ga₂Se₃*) au fost determinate din măsurări EDX. Compoziția structurală s-a studiat prin măsurări de difracție a razelor X și împrăștierea difuză a luminii (spectroscopia Raman).

Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale au fost determinate din măsurări ale coeficientului de transmisie și de reflexie, pe când cele ale materialelor compozite în cristalite de β -*Ga₂O₃* și sulfuri/seleniuri de galiu au fost obținute din măsurări ale spectrelor de reflexie difuză, folosind funcția Kubelka-Munck.



Figura 1. Lingou de Ga_2S_3 policristalin, monocristalul Ga_2S_3 crescut prin metoda Bridgman, prin transport în atmosferă de I_2 (CVD) și materialul compozit Ga_2O_3 - Ga_2S_3 obținut la temperatura de călire a cristalelor de Ga_2S_3 de 1173 K timp de 6 ore (a). Lingouri de policristal GaS , monocristal GaS , monocristal $GaSe$, monocristal $GaSe$ intercalat cu Zn (b).

În Figura 1 sunt prezentate imaginile lingourilor sintetizate și monocristalelor Ga_2S_3 , GaS și GaS crescute prin metoda CVD (a), crescute prin metoda Bridgman (b). Omogenitatea compozițională pe lungimea lingourilor de Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și $GaSe$, s-a determinat după intensitatea relativă a liniei de emisie a atomilor de Ga , și este prezentată în Tabelul 1.

Tabelul 1 Intensitatea relativă a liniei analitice a galiului pe lungimea lingourilor de Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și $GaSe$.

	Lingou Ga_2S_3	Lingou Ga_2Se_3	Monocristal GaS	Monocristal $GaSe$
I.	1,74	1,24	1,68	1,32
II.	1,76	1,26	1,68	1,31
III.	1,80	1,27	1,67	1,31

Compoziția elementară și structurală a materialelor obținute a fost determinată din analiza spectrelor EDX și a diagramelor XRD. Conform acestor studii compușii GaS și $GaSe$ au structuri hexagonale cu parametri ale rețelei $a=3,592$ Å, $c=15,468$ Å și, respectiv, $a=3,749$ Å și $c=15,907$ Å, pe când compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 se cristalizează în rețea monoclinică cu parametrii: $a=11,807$ Å, $b=6,396$ Å, $c=7,021$ Å, $\beta=121,17^\circ$ și respectiv $a=6,660$ Å, $b=11,65$ Å, $c=6,649$ Å și $\beta=108,84^\circ$.

TT în atmosferă la temperaturi mai mici decât punctul de topire a monocristalelor GaS , $GaSe$, Ga_2Se_3 a policristalelor Ga_2Se_3 neintercalate și intercalate cu Zn, Ga, și $GaSe$ dopat cu Eu contribuie la formarea pe suprafața acestora a unui strat de oxizi de β - Ga_2O_3 și respectiv de ZnO . Compoziția elementară și structura acestora au fost determinate din măsurări a spectrelor EDX, Raman și a diagramelor XRD. Au fost efectuate studii complexe pentru stabilirea regimului tehnologic de obținere a straturilor omogene de oxid β - Ga_2O_3 și a compozitului din cristalite de β - Ga_2O_3 și ZnO . Totodată, în rezultatul TT în atmosferă la temperaturi cu $50\div 100^\circ$ mai mici ca

punctul de cristalizare a monocristalelor β -GaS și γ -GaSe are loc tranziția de fază GaS-Ga₂Se₃ și GaS-hexagonal-GaS-romboidal. Atât compoziția și grosimea stratului de oxid β -Ga₂O₃, cât și de material compus din micro- și nanocompozite de Ga₂O₃/Ga₂S₃, Ga₂O₃/Ga₂Se₃, depinde de durata și temperatura TT la care sunt supuse monocristalele de GaS, GaSe, Ga₂S₃ și policristalele de Ga₂Se₃. Întrucât materialele compozite sunt alcătuite din cristalite cu constante optice (n și k) diferite acestea puternic difuzează lumina incidentă, ceea ce nu permite aplicarea metodelor tradiționale de cercetare a proprietăților optice. Din acest considerent caracterizarea marginii benzii de absorbție fundamentală a acestor materiale a fost posibilă din analiza spectrelor de reflexie difuză folosind funcția Kubelka-Munck (1):

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} = \frac{\alpha}{s} \quad (1)$$

unde α este coeficientul liniar de absorbție, s - factorul de împrăștiere a luminii, R_d - coeficientul de reflexie difuză. Această metodă de determinare a proprietăților optice a materialelor optice neomogene este bine aplicată la studiul mineralelor și în general a materialelor cu reflexie difuză înaltă.

În regiunea IR, unde lungimea de undă a radiației incidente este mai mare decât dimensiunile medii ale cristalelor din material, spectrele optice au fost studiate prin metoda ATR cu monocristal de ZnSe.

În acest capitol, odată cu spectrele de absorbție în regiunea marginii benzei fundamentale a cristalelor GaS, sunt de asemenea incluse și spectrele de fotoluminescență a materialului compozit obținut prin intercalare cu Zn a monocristalelor de GaS, GaSe și Ga₂Se₃, materiale folosite pentru obținerea compozitului β -Ga₂O₃-ZnO pe substrat monocristalin.

În **Capitolul trei** sunt prezentate rezultatele cercetării structurii cristaline, compoziției elementare, proprietăților optice, fotoluminescente, a straturilor compuse din micro- și nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ obținute prin TT în aer a cristalelor de Ga₂S₃ și Ga₂Se₃; mecanismelor de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în structurile β -Ga₂O₃ pe substrat de Ga₂S₃ și Ga₂Se₃, precum și a compozitelor formate pe baza acestor cristale intercalate cu Zn.

În Figura 2, curbele 1 și 2, sunt prezentate diagramele XRD a materialului obținut prin TT la temperatura de 1075 K, timp de 4 ore, în atmosferă normală, a monocristalului β -Ga₂S₃ și pentru comparare diagrama XRD a cristalului primar β -Ga₂S₃. Identificarea reflexelor XRD s-a făcut cu ajutorul cardurilor PDF 01-071-2672 (Ga₂S₃) și 01-087-1901 (β -Ga₂O₃).

Odată cu liniile de difracției a radiație X de la planele atomare a compusului Ga₂S₃, sunt prezente un șir de linii indexate cu cifrele (3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 19, 26, 27, 28, 30, 31) care sunt identificate ca difracție a razelor X de la ansamblurile de plane atomare ale politipului β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii $a=11,93$ Å, $b=3,04$ Å, $c=5,800$ Å și $\beta=103,7^\circ$. Întrucât

unele linii de difracție de la ansamblul de plane atomare a cristalelor Ga_2S_3 și $\beta-Ga_2O_3$ se suprapun, deosebirea dintre aceste diagrame se evidențiază bine în intervalul unghiurilor 2θ de la 30° la 40° Figura 2 (Inset).

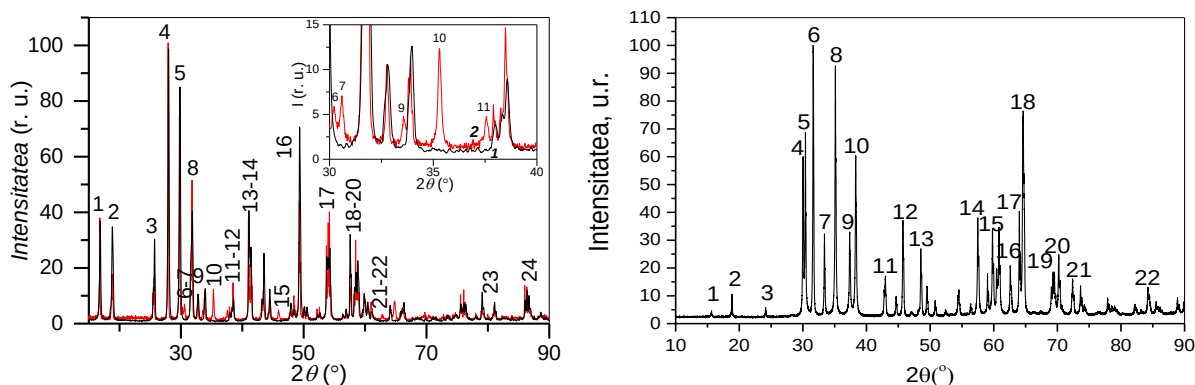


Figura 2. Diagramele XRD ale cristalelor de: a) Ga_2S_3 , până la tratament (curba 1, culoare neagră) și după tratament în atmosferă, la temperatura de 1073 K, timp de 4 ore (curba 2, culoare roșie); b) Ga_2Se_3 TT în aer, la temperatura de 1153 K, timp de 1 oră.

Dimensiunile medii ale cristalelor de $\beta-Ga_2S_3$ și $\beta-Ga_2O_3$ determinate din analiza conturilor liniilor de difracție corespunzător unghiurilor 2θ de $29,86^\circ$ și $35,29^\circ$ sunt egale cu 52 nm și, respectiv, 62 nm. La mărirea duratei TT până la 6 ore sau a temperaturii cu $\sim 100^\circ$, se atestă o micșorare a dimensiunii medii a cristalitelor de $\beta-Ga_2O_3$ din nanoformațiunile formate pe suprafața policristalului Ga_2S_3 până la 24 nm și, respectiv, 22 nm. Aceste mărimi sunt de mai mult de două ori mai mici decât dimensiunile medii ale cristalitelor din nanoformațiunile de Ga_2O_3 formate pe monocristalele Ga_2S_3 la temperatura TT de 1073 K. Liniile de difracție a razelor X de la planele atomare ale cristalitelor formate prin TT în aer, la temperatura de 1153 K, a policristalelor Ga_2Se_3 (Figura 2, b) în intervalul unghiurilor 2θ de la 10° până la 90° , conform cardurilor PDF 76-0975 și PDF 43-1012 [4], cu excepția liniilor 5, 9, 10 și 13, pot fi identificate ca difracție atât de la planele atomare a cristalitelor de Ga_2Se_3 cu rețea monoclinică (singonia C_c) cu parametrii $a=6,66 \text{ \AA}$, $b=11,65 \text{ \AA}$, $c=6,64 \text{ \AA}$, $\beta=108,04^\circ$, cât și pentru politipul $\beta-Ga_2O_3$. Liniile indicate cu cifrele 5, 9, 10 și 13 univoc se interpretează ca difracție a razelor X de la planele atomare a cristalitelor $\beta-Ga_2O_3$.

Întrucât conturile multor linii de difracție a razelor X în cristalele primare Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 se suprapun cu liniile de difracție de la planele atomare ale fazei $\beta-Ga_2O_3$, compoziția chimică a stratului de material obținut prin TT în aer la temperaturi din intervalul 1023÷1173 K a monocristalelor de Ga_2S_3 și a policristalelor de Ga_2Se_3 a fost studiată apelând la spectroscopia Raman.

Benzile Raman cu numerele 1÷4, 6, 11, 14, 16÷18 (Figura 3, a) în lucrările [4, 5], se identifică ca moduri de vibrație a rețelei monoclinice Ga_2S_3 , pe când benzile cu numerele 8÷10, 12, 13, 15, 19 și 20 univoc se identifică ca benzi de vibrație a fazei $\beta-Ga_2O_3$. După cum se vede

din Figura 3 (a) odată cu majorarea duratei TT mai pronunțat se evidențiază benzile de vibrație caracteristice vibrației rețelei cristaline β -Ga₂O₃. După cum se vede din Figura 3 (b) stratul de material obținut prin majorarea temperaturii TT cu $\sim 100^\circ$ în intervalul numerelor de undă 100÷800 cm⁻¹ conține 11 benzi care conform [6] se identifică ca benzi de vibrație a politipului β -Ga₂O₃.

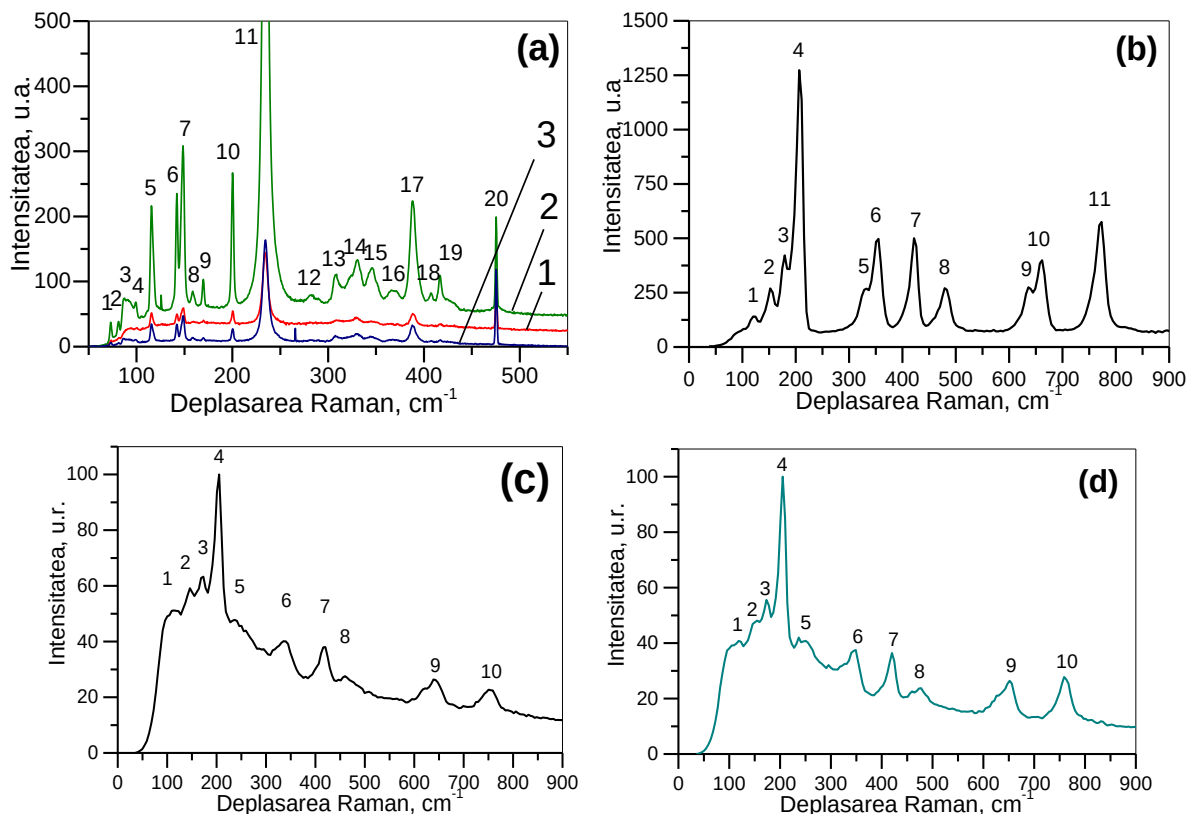


Figura 3. Spectrele Raman ale compozitului obținut prin TT în aer a cristalelor de: a) Ga₂S₃, la temperatura de 1023 K, timp de 2 ore (1), 4 ore (2) și 6 ore (3); b) Ga₂S₃, la temperatura de 1073 K, timp de 6 ore; c) Ga₂Se₃, la temperatura de 873 K, timp de 30 min; d) Ga₂Se₃, la temperatura de 1153 K, timp de 1 oră.

În spectrul Raman al materialului obținut prin TT în aer, a policristalelor de Ga₂Se₃, la temperatura 873 K, timp de 30 min, și 1073 K, timp de 1 oră (Figura 3, c și d), în intervalul numerelor de undă 100÷800 cm⁻¹, bine se evidențiază 10 benzi cu maxime la numere de undă identice cu cele ale benzilor de vibrație a rețelei monocristaline β -Ga₂O₃ format pe suprafața monocristalelor Ga₂S₃. Diferența de 2÷4 cm⁻¹ dintre maximele benzilor de vibrație Raman a rețelei monoclinice β -Ga₂O₃ în eșantioanele obținute la diferite temperaturi, durate și compuși chimici supuși TT se explică prin dimensiunile și tipurile micro- și nanoformațiunilor din stratul de β -Ga₂O₃. După cum se vede din Figura 3, c și d, la majorarea temperaturii TT de la 873 K până la 1073 K, se amplifică banda cu numărul de undă 237 cm⁻¹, și totodată se micșorează intensitatea benzii cu număr de undă ~ 475 cm⁻¹. Benzile de vibrație cu numere de undă mai mici de 200 cm⁻¹

se identifică ca deformații ale legăturilor tetraedre-octaedrele, pe când benzile cu numărul de undă cuprins în intervalul $200\div500\text{ cm}^{-1}$ în [7] se identifică ca deformații în octaedrele Ga_2O_6 .

Din analiza spectrelor Raman putem concluziona că stratul de material format pe suprafața monocristalelor de Ga_2S_3 și policristalelor de Ga_2Se_3 cu grosimi de ordinul adâncimii de penetrare a radiației laser cu lungimea de undă 488 nm, prin TT în aer la temperaturi $1073\div1173\text{ K}$ reprezintă micro- și nanocristalite de $\beta\text{-Ga}_2O_3$.

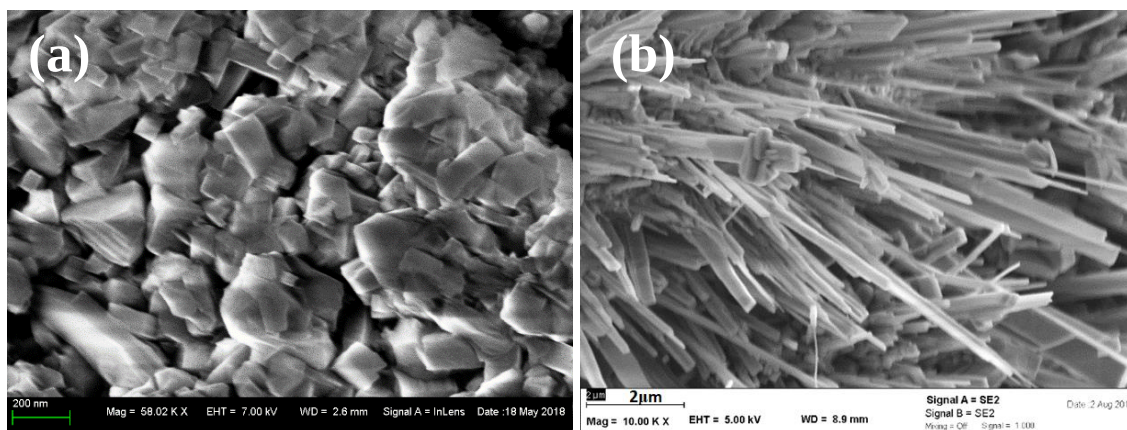


Figura 4. Imaginile SEM ale suprafeței stratului de Ga_2O_3 format pe suprafața policristalelor supuse TT în aer: a) Ga_2Se_3 la temperatura de 1153 K, timp de 1 oră; b) Ga_2Se_3 dopat cu 0,5% at. de In , la temperatura de 873 K, timp de 30 min.

Morfologia suprafeței stratului de material oxidic format pe suprafața monocristalelor GaS , $GaSe$, și a policristalelor Ga_2Se_3 a fost studiată din imaginile SEM. După cum se vede din Figura 4 (a), suprafața policristalului de Ga_2Se_3 TT în aer la $T=1153\text{ K}$ este acoperită cu microformațiuni sub formă de conuri, piramide, plăci orientate haotic, pe când suprafața stratului de $\beta\text{-Ga}_2O_3$ crescut pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 dopat cu 0,5% at de In la temperaturi joase (873 K) este compusă din ansambluri de micropanglici și microbare cu lungimi de câteva zeci de micrometri Figura 4 (b).

Din analiza spectrelor de absorbție a cristalului de Ga_2Se_3 s-a determinat lățimea benzii interzise directe egale cu 2,09 eV și indirecte 1,87 eV. Lățimea benzii interzise directe a stratului micro- și nanostructurat de $\beta\text{-Ga}_2O_3$ format pe suprafața policristalului de Ga_2Se_3 depinde de temperatura la care se formează stratul de Ga_2O_3 . Astfel aceasta este în creștere de la 4,58 eV, la temperatura 773 K, până la 4,71 eV pentru stratul de $\beta\text{-Ga}_2O_3$ format prin TT în aer la temperatura 1153 K cu durata de 30 min (Figura 5, a).

Marginea benzii de absorbție a materialului obținut pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 TT în vapori de Zn la temperatura 873 K a fost studiată din măsurări a spectrelor de reflexie difuză folosind funcția Kubelka-Munck. lățimea benzii interzise directe egală cu 2,08 eV și cristalite de $ZnSe$ cu lățimea benzii interzise directe de 2,67 eV.

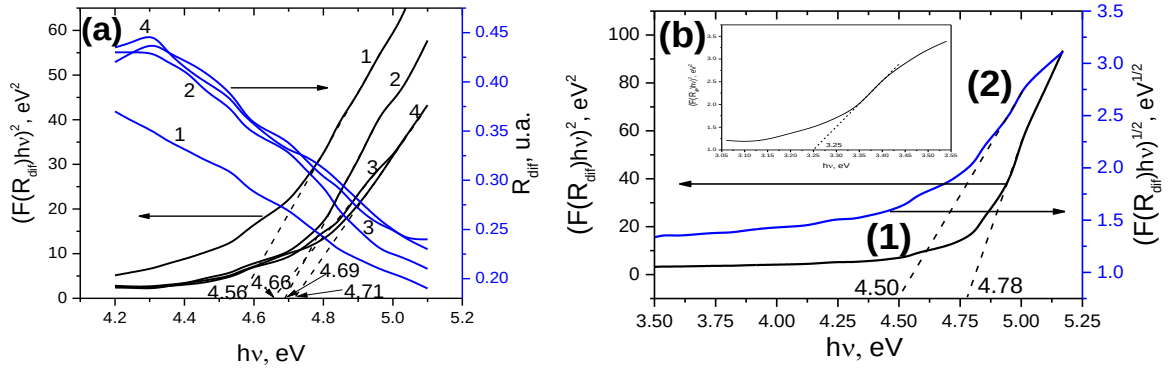


Figura 5. Lărgimea benzii interzise directe în stratul de Ga_2O_3 obținut prin TT în aer a policristalelor Ga_2Se_3 timp de 30 min la temperatura 773 K (1), 873 K (2), 1073 K (3) și 1153 K (4) (a) și dependența coeficientului de reflexie difuză (R_d) (1), a funcției Kubelka-Munk $F(R_d)$ a compozitului Ga_2O_3-ZnO (2). Lărgimea benzii interzise directe (b) și indirecte (c) a micro și nanoformațiunilor de Ga_2O_3 (b).

În rezultatul TT în vaporii de Zn la $T=873$ K timp de 12 ore, suprafața policristalului se acoperă cu un strat de compozit format din cristalite de Ga_2Se_3 cu Prin TT în aer la temperatura 873 K timp de 6 ore stratul de $Ga_2Se_3/ZnSe$ se transformă într-un compozit din cristalite de Ga_2O_3 , cu lățimea benzii interzise directe de 4,78 eV și cristalite de ZnO cu lățimea benzii interzise egale cu 3,25 eV la temperatura camerei Figura 5 (b).

Atât policristalele de Ga_2Se_3 netratate, precum și cele supuse TT în vaporii de Zn sunt materiale fotoluminescente în regiunea vizibilă și roșie (Figura 6). Spectrul de FL a policristalelor de Ga_2Se_3 constă dintr-o bandă de emisie intensă cu maxim la lungimea de undă ~ 550 nm. La temperatura de 80 K maximul benzii FL se deplasează spre lungimi de unde scurte cu ~ 25 nm. Din analiza spectrelor de absorbție și a celor de FL, a cristalelor de Ga_2Se_3 netratate și a celor supuse TT la temperatura 773 K în vaporii de Zn (Figura 6), a fost schițată diagrama nivelelor energetice prin intermediul căroră are loc FL în aceste cristale (Figura 6).

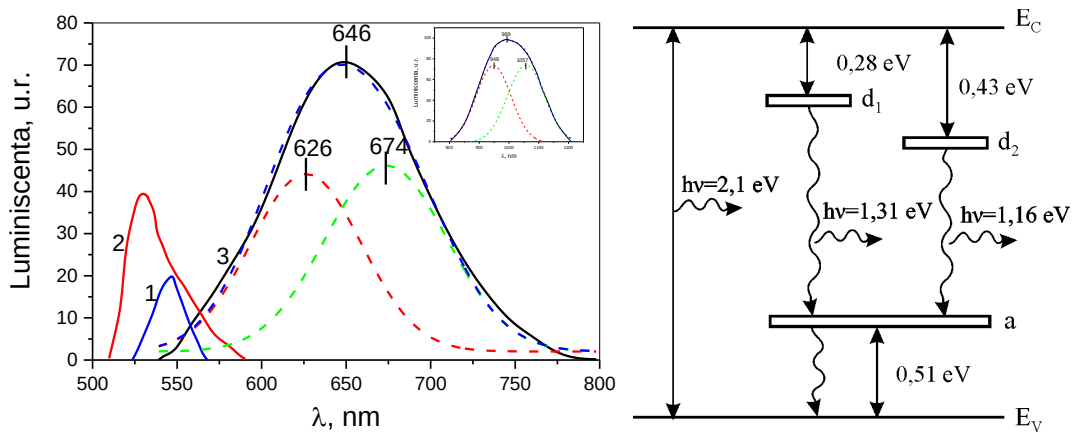


Figura 6. Spectrele de FL a policristalelor de Ga_2Se_3 la $T=293$ K (curba 1) și 80 K (curba 2) și FL la temperatura 80 K a materialului compozit obținut prin TT a policristalelor Ga_2Se_3 în vaporii de Zn la $T=873$ K timp de 6 ore (curba 3). (Inset) FL în IR a policristalelor de Ga_2Se_3 la temperatura 80 K. Excitare cu $\lambda=405$ nm, $W=750$ nm/W-(a). Diagrama tranzițiilor electronice în cristalele de Ga_2Se_3 -(b).

Materialul obținut prin TT a cristalelor de Ga_2Se_3 , în aer, la temperaturi din intervalul 873÷1073 K, și a cristalelor de Ga_2Se_3 supuse TT în vapori de Zn, la temperatura 873 K, sunt materiale cu fotoluminescență intensă în regiunea violet-albastru (Figura 7).

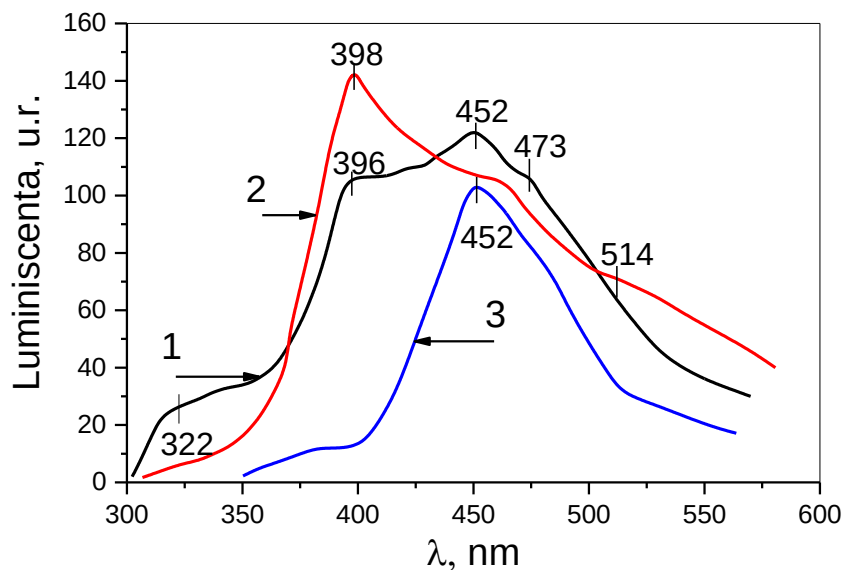


Figura 7. Spectru de luminescență, la temperatura 293 K, a oxidului de Ga_2O_3 : 1) $Ga_2O_3-Ga_2Se_3$ obținut la $T=1073$ K timp de 30 min excitat cu $\lambda=254$ nm; 2) Ga_2Se_3 TT în vapori de Zn la 873 K timp de 4 ore și oxidat în aer la $T=1073$ K timp de 30 min, excitare cu $\lambda=254$ nm. 3) $Ga_2O_3-Ga_2Se_3$ TT în aer la temperatura 1073 K timp de 30 min, excitat cu $\lambda=337,4$ nm și $W=25$ mW, $\langle P \rangle \sim 150$ kW/cm².

În lucrarea [8] s-a cercetat prin selectare a lungimii de undă a radiației excitante din banda de absorbție a compusului $\beta-Ga_2O_3$ ($\lambda=254$ nm) și din banda de transparență ($\lambda=337,4$ nm). Natura benzilor de luminiscentă din aceste materiale. Spectrul de FL al microformațiunilor de $\beta-Ga_2O_3$ la excitare cu radiație din banda de absorbție fundamentală a compusului $\beta-Ga_2O_3$ ($\lambda=254$ nm) este compus din cel puțin patru benzi de emisie cu maxime la lungimile de undă 322 nm, 396 nm, 452 nm și 473 nm. Ultimele două benzi se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor formați prin legătura electronului cu golul din vacanțele de oxigen și de Ga din material [9], pe când banda de FL de la frontiera ultraviolet-violet poate fi determinată de dimensiunile și tipul nanoformațiunilor din compozit [10]. Spectrul de FL al compozitului format din cristalite de $\beta-Ga_2O_3$ și ZnO (curba 2) poate fi obținut prin suprapunerea spectrului de FL a cristalitelor de $\beta-Ga_2O_3$ și de ZnO din compozit.

În **Capitolul patru** sunt prezentate rezultatele cercetărilor compoziției chimice, morfologiei, compoziției elementare, proprietăților optice și fotoluminescente ale stratului de material compozit $GaSe$, a celor intercalate cu Ga, Zn și a lamelelor de $GaSe$ dopate cu Eu, precum și spectrele de fotosensibilitate a stratului microstructurat de $\beta-Ga_2O_3$ format pe suprafața plăcii de GaS.

Din analiza diagramei XRD a materialului obținut prin TT în aer a lamelor monocristaline de GaS la temperatura 1023 K, timp de 6 ore, odată cu liniile de difracție a razelor X de la ansamblurile de plane atomare din rețeaua hexagonală $\beta-Ga_2O_3$ au fost identificate urme a liniilor de difracție de la planele atomare hexagonale $\beta-GaS$ și ale rețelei monoclinice Ga_2S_3 .

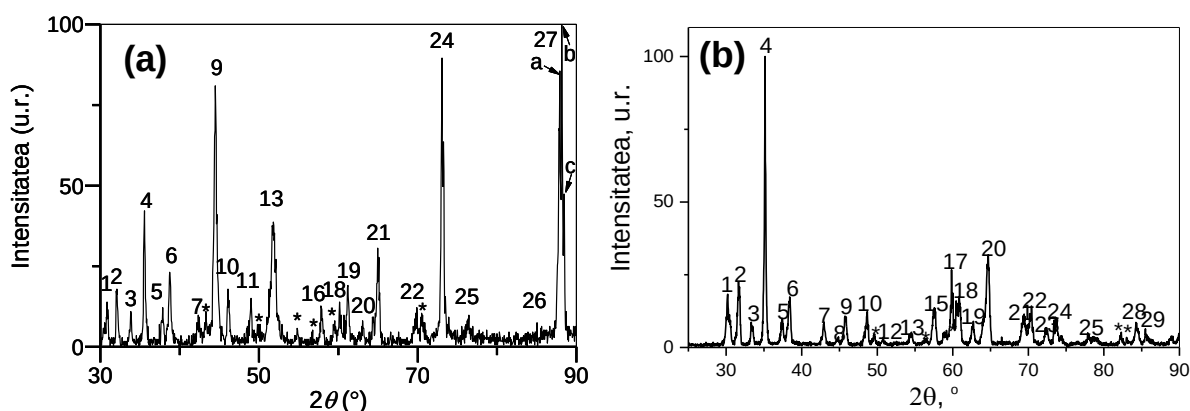


Figura 8. Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer timp de 6 ore la temperatura 1123 K a plăcilor de GaS (a) și diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer a monocristalelor $\epsilon:GaSe$ 1173 K timp de 6 ore (b).

Pe când în diagrama XRD (Figura 8) a materialului obținut la temperatura 1123 K predomină după intensitate liniile de difracție ale fazelor monoclinice $\beta-Ga_2O_3$ și $\alpha-Ga_2S_3$. Liniile de difracție a razelor X din Figura 8 (b) conform cardului PDF № 762-810 și PDF № 741-776 pot fi identificate ca difracție de la planele atomare a rețelei monoclinice $\beta-Ga_2O_3$ și $\alpha-Ga_2Se_3$. Așa dar putem conchide că una din posibilități de obținere a ansamblurilor de nanoformațiuni de $\beta-Ga_2O_3$ prin TT în aer a lamelor monocristaline de GaS și $GaSe$ are loc prin intermediul fazei intermediare conform reacțiilor:



Straturile din $\beta-Ga_2O_3$ formate pe suprafața lamelor de GaS după cum se vede din Figura 9 sunt formate din nanofire și nanopanglici de $\beta-Ga_2O_3$ cu lungimi de ordinul zecilor de micrometri.

Compoziția elementară a materialului obținut prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 30 min a plăcilor de GaS a fost determinată din spectrele EDX. În rezultatul acestui procedeu tehnologic suprafața plăcii de GaS se acoperă cu un strat dens de nanoformațiuni (Figura 9), alcătuite din oxigen 54,41%, galiu 45,51% și urme de seleniu ~0,08%. Dacă admitem că 54,41% de atomii de oxigen sunt incluși în moleculele Ga_2O_3 , atunci pentru formarea oxidului sunt necesare 36% de galiu, pe când Ga în compozit se găsește în cantitate mult mai mare (42,51%).

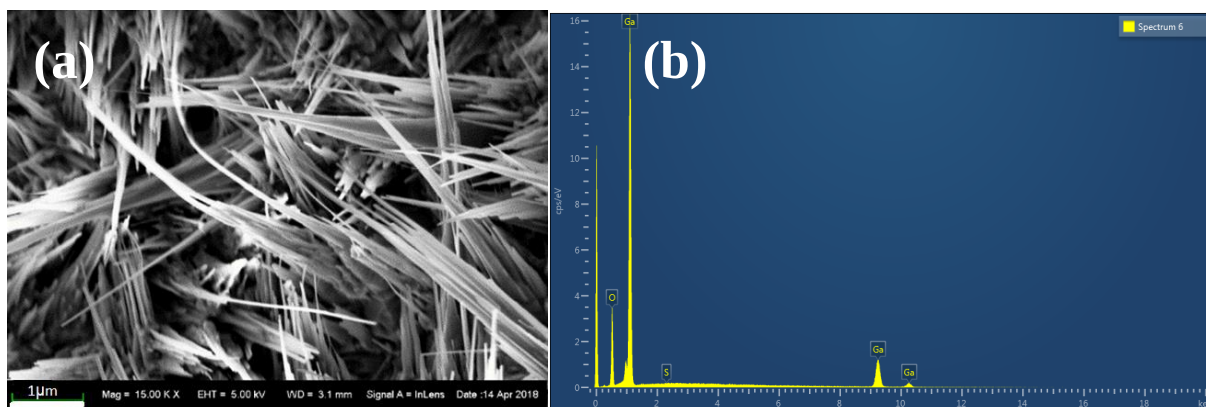


Figura 9. Imaginea SEM a suprafeței cristalului de GaS TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore (a) și diagrama EDX a unui sector cu aria de $\sim 300 \mu m^2$ a suprafeței stratului de $\beta-Ga_2O_3$ de pe suprafața lamei de GaS .

În aproximație că procesele de pătrundere a electronilor-sondă și de emisie a electronilor reflectați multipli și cei secundari din eșantion sunt identice, atunci adâncimea stratului penetrat cu fasciculul de electroni ”I” a fost aproximat folosind formula Kanaya-Okayama [11]:

$$L = \frac{0,0276 A E_0^n}{Z^{0,89} \rho}, \quad (5)$$

unde ρ reprezintă densitatea substanței în g/cm^3 (pentru $\beta-Ga_2O_3$, $\rho = 5,88 g/cm^3$ [12]), A - greutatea atomică, Z - numărul atomic, E_0 - energia electronilor în kV, $n \approx 1,67$. Dacă ținem seama că greutatea atomică a Ga este de ~ 4 ori mai mare decât a oxigenului, atunci vom lua în calcule: $A=96,7 g/mol$. Pentru $E_p \approx 20 keV$ adâncimea medie de pătrundere a electronilor în stratul de Ga_2O_3 este de $\sim 2,3 \mu m$. Conform analizei spectrelor EDX putem admite ca stratul de material cu grosimea de $\sim 2,3 \mu m$ de pe suprafața plăcii de GaS reprezintă micro- și nanoformațiuni de $\beta-Ga_2O_3$ cu un surplus de $\sim 10\%$ de galiu metalic. Acest galiu, după cum au demonstrat studiile microscopice, se coagulează în micropicături sferice, toate repartizate în material.

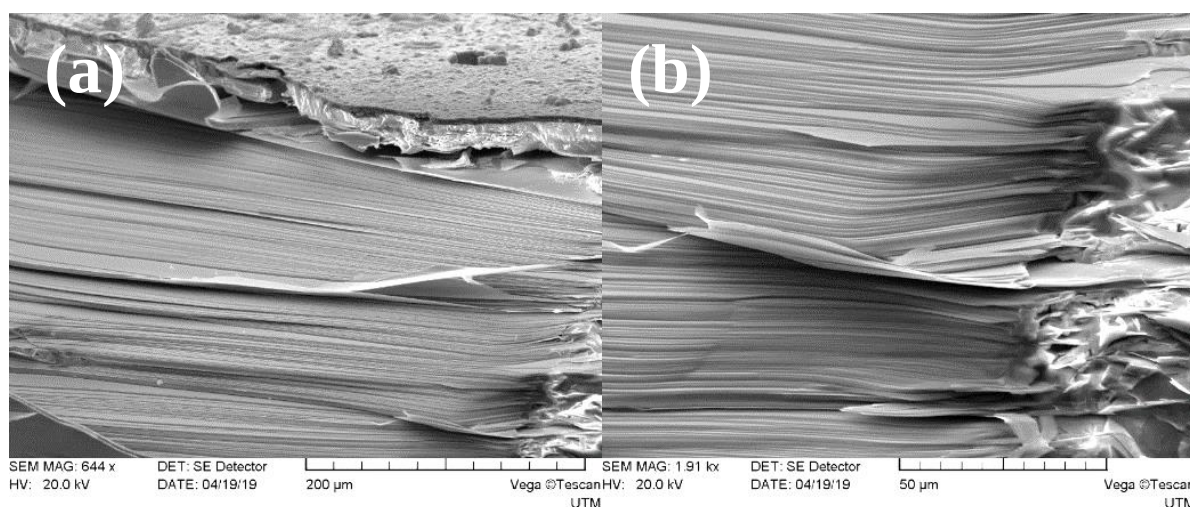


Figura 10. Imaginile SEM a muchie compozitului Ga_2O_3/ZnO obținut prin TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore a plăcilor de GaS intercalat cu Zn pe suprafață (a) și muchie (b).

Atomii de Zn din vapori la temperaturi înalte, la care amplitudinea vibrației atomilor de S de pe suprafață este comensurabilă cu dimensiunile moleculei ZnS, pot forma legături chimice cu sulfurul din stratul exterior al împachetărilor S-Ga-Ga-S și, respectiv, a unui monostrat de ZnS. Legăturile de valență pe muchie sunt libere, iar prezența fisurilor dintre lame stimulează pătrunderea în interiorul lamei de GaS a atomilor, în particular în a Zn-lui. Acest fapt a fost confirmat prin analiza compoziției elementare (EDX). Astfel, grosimea stratului din semiconductorii oxidici ZnO, Ga₂O₃ crescut pe muchie este mai mare de 5-6 ori decât pe suprafața (0 0 0 1) a acesteia Figura 10.

Diagramele XRD au demonstrat că prin TT a lamelelor de GaS intercalate cu Zn la temperatura 1073 K, timp de 6 ore, se obține un material format din cristalite de ZnO și Ga₂O₃. Stratul de compozit ZnO/ β -Ga₂O₃ pe suprafața lamei GaS este uniform după grosime (~150 μ m).

Întrucât straturile de micro- și nanoformațiuni formate din cristalite de β -Ga₂O₃ și compozite β -Ga₂O₃/ZnO, formate pe substrat de GaS, GaSe și GaS/GaSe intercalate cu Zn, împrăștie lumina incidentă, marginea benzii de absorbție a acestora s-a studiat din măsurări ale reflexiei difuze. În Figura 11 (a) sunt prezentate dependențele funcției Kubelka-Munk, pentru stratul de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS (curba 1), a funcției $[F(R_d)hv]^2$ de energia fotonilor pentru stratul de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS (curba 2) și β -Ga₂O₃ pe substrat de GaSe (curba 3). Din aceste dependențe s-au determinat lărgimile benzii interzise directe egale cu 4,62 eV și, respectiv, 4,74 eV. Spectrul $R_d(hv)$ pentru compozitul ZnO/ β -Ga₂O₃ în intervalul lungimilor de undă 230÷400 nm conține două pante, una în intervalul 250÷280 nm și alta în intervalul 360÷390 nm.

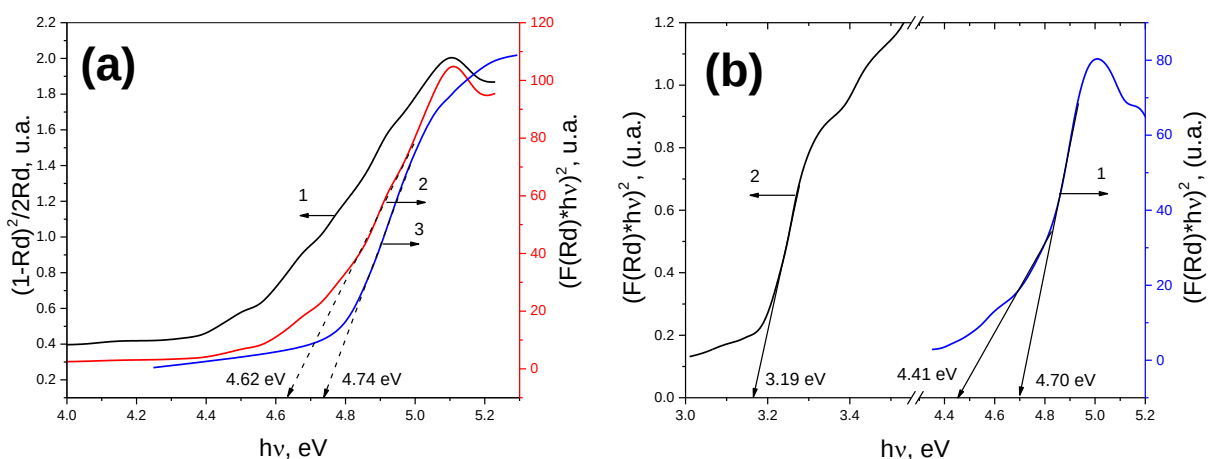


Figura 11. Dependența spectrală a funcției Kubelka-Munk a stratului de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS (a) și lărgimea benzii interzise a cristalelor de β -Ga₂O₃ (curba 1) și ZnO (curba 2) din componentul β -Ga₂O₃/ZnO.

În primul interval de lungimi de undă se găsește marginea benzii interzise a compusului β -Ga₂O₃ [13], iar în al doilea interval - a oxidului ZnO [14]. După cum se vede din Figura 11 (b) lățimea benzii interzise directe de 4,70 eV (curba 1) corespunde componentei β -Ga₂O₃, iar energia de 3,17

eV corelează bine cu lungimea benzii interzise a oxidului de zinc (ZnO). Divizarea acestor două componente în straturi bine se vede în imaginea SEM (Figura 10, a).

La excitarea stratului de $\beta-Ga_2O_3$ pe substrat de GaS cu radiație din banda de absorbție, se emite o bandă cu maxim centrat la 416 nm cu un platou în intervalul lungimilor de undă 500÷520 nm Figura 11 (b) (curba 1). Se consideră că această bandă este de natură impuritară cu participarea vacanțelor oxigenului și a galiului în micro și nanoformațiunile (nanofire, nanopanglici) de $\beta-Ga_2O_3$. Spectrul FL a compozitului format din micro și nanoformațiuni de $\beta-Ga_2O_3$ și ZnO (Figura 13 (a) curba 2) odată cu banda FL impuritară cu maxim centrat la lungimea de undă 440 nm conține o bandă cu contur îngust și maximum la lungimea de undă 370 nm (3,35 eV). Această bandă se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor localizați în oxidul ZnO . Se admite ca banda impuritară cu maxim centrat la 440 nm se obține prin contopirea benzilor impuritare în cristalitele de ZnO și $\beta-Ga_2O_3$ din compozit. Spectrul FL al compozitului $\beta-Ga_2O_3-ZnO$ obținut prin TT în aer la temperatura 1170 K timp de 6 ore a plăcilor de $GaSe$ intercalate cu Zn Figura 11 (b)) conține banda excitonică în oxidul de ZnO cu maxim centrat la lungimea de undă 369 nm (3,36 eV) și banda impuritară cu maxim la 613 nm (2,02 eV). Conturul larg al benzii excitonice se interpretează prin contopirea liniei de emisie a excitonilor localizați cu repetările fononice a acestora. Banda impuritară poate fi obținută prin contopirea a două benzi D-A. Totodată s-a studiat mecanismul de stingere temporală a FL benzilor de emisie a oxizilor $\beta-Ga_2O_3$ și a compozitelor $\beta-Ga_2O_3/ZnO$ pe substrat monocristalin Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și $GaSe$ neintercalate și intercalate cu Zn .

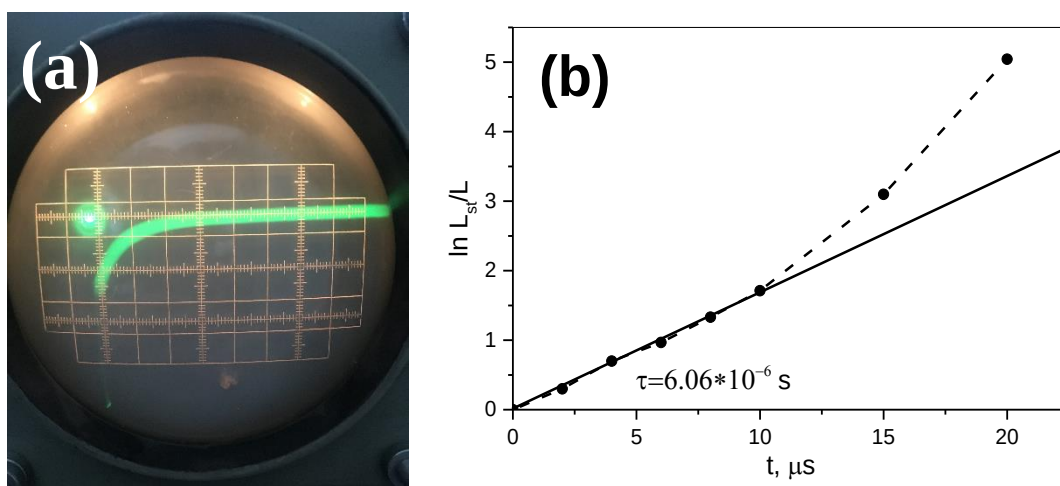


Figura 12. Curba de stingere în timp a FL la excitarea compozitului obținut prin TT la 1123 K timp de 6 ore în aer a plăcilor de GaS cu impulsuri de radiație cu $\lambda=337,4$ nm cu durată ~ 10 ns și densitatea $\sim 800 \text{ W/cm}^2$ la $T=80 \text{ K}$ banda FL cu maxim la $\lambda=448$ nm (a) și stingerea în timp a FL benzii cu maxim de intensitate la lungimea de undă 448 nm (b).

În Figura 12 (a) este prezentată imaginea curbei de stingere în timp a benzii FL cu maxim la 448 nm (β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS). Etapa inițială a curbei de relaxare se descrie cu o funcție exponențială (recombinare liniară) de forma [15]:

$$L(t) = L_{st}(0)e^{-t/\tau}, \quad (6)$$

cu $\tau \approx 6 \cdot 10^{-6} s$ Figura 12 (b)).

Spectrul FL al nanoformațiunilor β -Ga₂O₃:Eu obținut prin TT în aer la temperatura 1100 K timp de 6 ore a lamelelor de GaS dopate cu 3,0% at de Eu este prezentat în Figura 12 (b). Benzile de emisii din acest spectru sunt determinate de tranzițiile electronice $^5D \rightarrow ^7F$ în ionul Eu³⁺.

Din analiza caracteristicilor curent-tensiune și a dependențelor spectrale a fotocurentului se demonstrează că straturile subțiri de β -Ga₂O₃ microstructurat și de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS sunt materiale și structuri cu fotosensibilitate înaltă în regiunea benzii de absorbție fundamentală a compusului β -Ga₂O₃ (lungimi de undă $\lambda \leq 290$ nm).

În calitate de sursă de radiație pentru măsurare a fotoconductibilității în intervalul lungimilor de undă 210÷365 nm sa luat lampa cu descărcare electrică cu vapori de Hg la presiune înaltă de tipul PRK. Intensitatea relativă a liniilor din regiunea 210÷365 nm a fost estimată din măsurători a intensității FL soluției de flourescină în apă. Randamentul cuantic al FL acestei soluții este mărime constantă la lungimi de undă din intervalul 200÷500 nm [16].

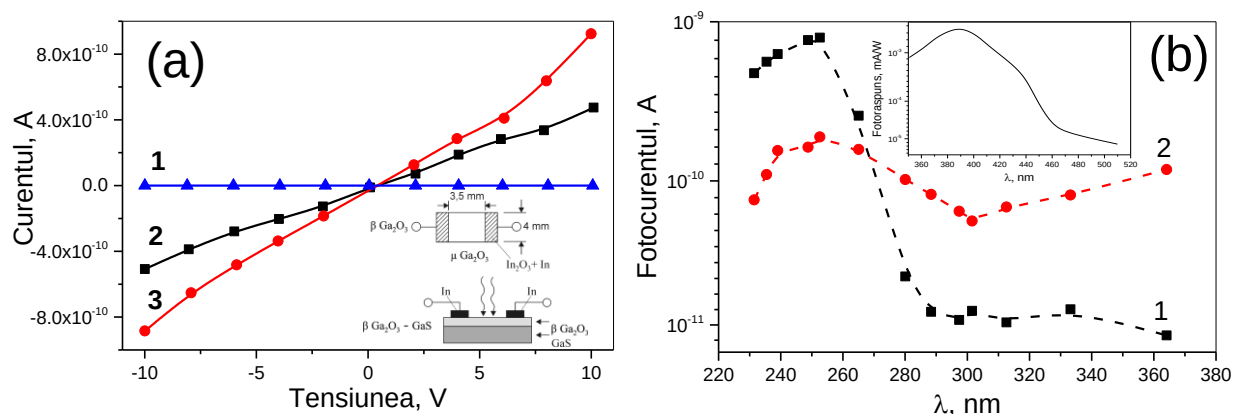


Figura 13. Dependența I-U a straturilor subțiri de β -Ga₂O₃ și a straturilor β -Ga₂O₃-GaS la întuneric și la iluminare cu radiația emisă de ansamblurile de linii emise de arcul electric în vapori de Hg cu lungimi de undă din intervalul (237÷264) nm respectiv liniile 2 și 3 -(a); dependența spectrală a fotocurentului straturilor subțiri de β -Ga₂O₃ (curba 1) și a structurilor β -Ga₂O₃ (curba 2) și spectrul FC a structurii β -Ga₂O₃-GaS la iluminare cu fascicul de radiație cu spectrul continuu a lampii cu fir incandescent de W (Inset)-(b).

Caracteristicile I-U (Figura 13 (a)) la întuneric (curba 1), a stratului de β -Ga₂O₃ (curba 2) și a stratului de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS (curba 3). Intensitatea curentului la întuneric la tensiunea aplicată 10 V este de $\sim 2 \times 10^{-12}$ A. La iluminare cu radiația ansamblului de linii emise de arcul electric în vapori de Hg cu lungimi de undă din intervalul 237±264 nm (Puterea $\sim 0,0015$ W) ,

intensitatea fotocurentului la tensiunea de ± 10 V crește față de intensitatea curentului la întuneric de ~ 20 ori pentru stratul de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cu grosimea de ~ 360 μm și de ~ 50 ori pentru structurile $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaS}$.

În Figura 13 (b) sunt prezentate dependențele spectrale ale fotocurentului stratului de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (curba 1) și a stratului $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de substrat de GaS (curba 2) la iluminare cu liniile emise de arcul electric în vapori de Hg în intervalul lungimilor de undă 230÷365 nm. După cum se observă marginea benzii de fotosensibilitate se găsește la lungimea de undă 290 nm (4,28 eV) pentru stratul de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ și ~ 300 nm (4,13 eV) pentru structura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaS}$. Maximul fotocurentului cât pentru stratul gros de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ atât și a structurii $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaS}$ cu strat subțire de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se găsește la lungimi de undă 245÷250 nm (5,06÷4,96) eV.

Structura $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaS}$ manifestă fotoconductibilitate în intervalul de lungimi de undă de la marginea benzii de absorbție indirecte în $\beta\text{-GaS}$ ($\lambda \approx 460$ nm) până în adâncul benzii de absorbție a compusului $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\lambda \approx 225$ nm).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost studiate două clase de structuri oxid-propriu semiconductor fabricat pe bază monocristalelor cu concentrație mare ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de DSO, reprezentanții tipici a acestor materiale sunt compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 și pe baza monocristalelor lamelare formate din împachetări de tipul S-Ga-Ga-S și Se-Ga-Ga-Se cu legături de valență închise la suprafață cu concentrație mică ($\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Între împachetările elementare a acestor compuși există fisuri cu dimensiuni nanometrice prin care prin difuzie la temperaturi înalte au fost obținute materiale intercalate în particular cu Zn . Perfecțiunea cristalelor lamelare este determinată de procesul de autocurățire prin acumularea impurităților în spațiul van-der-Waals dintre împachetările lamelare.
2. Monocristalele GaS și GaSe cu dimensiuni geometrice necesare pentru efectuarea măsurărilor structurale, optice, fotoluminescente și pentru fabricarea structurilor planare cu straturi micro- și nanocristaline de semiconductor oxidic Ga_2O_3 au fost crescute prin metoda Bridgman. Structurile planare din semiconductorii $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}(\text{ZnS}, \text{ZnSe})$ -semiconductor lamelar (GaS , GaSe) au fost sintetizate prin TT_{Zn} a plăcilor monocristaline de GaS și GaSe . Structurile planare din semiconductorii oxidici (Ga_2O_3) sau compozit oxidic $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ pe substrat de GaS sau GaSe au fost obținute prin TT în aer la temperaturi apropiate punctului de topire a cristalelor GaS și GaSe neintercalate și intercalate cu Zn .
3. Prin TT la temperaturi din intervalul $973 \div 1173 \text{ K}$ a monocristalelor cu DSO (Ga_2S_3 și Ga_2Se_3) și a lamelelor din semiconductorii lamelari (GaS și GaSe) cu suprafețe netede la nivel atomic, în aer, s-au obținut structuri semiconductorii oxidici (Ga_2O_3)-calcogenid de galiu. Structuri cu straturi de semiconductor oxidici $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ au fost obținute prin TT în atmosferă a monocristalelor Ga_2S_3 , GaS și GaSe:Eu . Semiconductorii oxidici Ga_2O_3 și $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ obținuți pe baza semiconductorilor lamelari la temperaturi din intervalul ($973 \div 1073 \text{ K}$) conțin impurități din micro- și nanocristalite de Ga_2S_3 și, respectiv, Ga_2Se_3 . La temperaturi înalte ($T > 1073 \text{ K}$) are loc disocierea micro- și nanocristalitelor de Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 cu formarea oxidului Ga_2O_3 . Straturile din semiconductorii oxidici Ga_2O_3 sunt formate din nanofire, nanopanglici sau nanoturnuri. La temperatura 1173 K , atât straturile de Ga_2O_3 , cât și straturile compozite $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ sunt formate din nanofire și nanopanglici cu lungimi până la câteva zeci de micrometri.
4. Straturile din nanofire și nanopanglici de Ga_2O_3 manifestă proprietăți de semiconductorii în care minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență se găsesc în centrul zonei Brillouin. LBI directe a straturilor nanostructurate de Ga_2O_3 este cuprinsă în intervalul de energii de la $4,6 \text{ eV}$ până la $4,9 \text{ eV}$ și depinde de natura substratului și de temperatura de obținere. Straturile compuse din ansambluri de nanofire și nanopanglici de Ga_2O_3 formate pe substrat din semiconductor

lamelar au lăţimea benzii interzise directe de $4,50\div 4,85$ eV, pe când cele obţinute pe baza semiconductorilor cu DSO reprezintă ansambluri din nanoturnuri, nanoprisme, cu LBI de $\sim 4,6$ eV.

5. Prin TT în aer a monocristalelor Ga_2S_3 , GaS şi $GaSe$ intercalate cu Zn au fost obţinute structuri cu strat compus din micro- şi nanocristalite de Ga_2O_3 şi ZnO . Nanocristalitele de Ga_2O_3 şi ZnO din acest compozit, după cum s-a stabilit din măsurări optice, fotoluminescente şi cinetica FL, păstrează proprietăţile semiconductoare de bază, cum sunt LBI şi mecanismele de generare recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru caracteristice, compuşilor Ga_2O_3 şi ZnO . Nanostructurile de Ga_2O_3 pe substrat de GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 şi compozitul Ga_2O_3/ZnO , după cum s-a demonstrat din măsurări optice şi fotoluminescente, sunt materiale cu luminescenţă intensă în regiunea violet-oranj a spectrului.

6. Straturile subţiri din nanoformaţiuni de β - Ga_2O_3 manifestă FC înaltă în intervalul lungimilor de undă $230\div 290$ nm, cu maxim de sensibilitate la energie a fotonilor de $\sim 5,1$ eV. Banda de fotosensibilitate spectrală a structurilor β - Ga_2O_3 - GaS acoperă intervalul de lungimi de undă de la 230 nm până la marginea benzilor de absorbţie indirecte în cristalele β - GaS .

7. Interesul deosebit faţă de structurile din semiconductor cu BIL cum este compusul Ga_2S_3 ($E_g=3,1$ eV) şi GaS ($E_g=3,0$ eV) şi semiconductorul oxidic Ga_2O_3 sau micro- şi nanocompozitul Ga_2O_3 - ZnO este determinat de perspectiva elaborării pe baza acestora a surselor de radiaţie şi receptorilor pentru regiunea UV. După cum au demonstrat studiile spectrelor EDX, materialele studiate pot fi considerate ca acumulatori de oxigen funcţionali la temperaturi înalte.

REFERINȚE

1. Cuscó Ramón, et al. Lattice dynamics of a mist-chemical vapor deposition-grown corundum-like Ga₂O₃ single crystal. In: Journal of Applied Physics, 2015, vol. 117, no. 18, p. 185706. <https://doi.org/10.1063/1.4921060>.
2. Galván C, et al. Structural and Raman studies of Ga₂O₃ obtained on GaAs substrate. In: Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, vol. 41, no. p. 513-518. DOI10.1016/j.mssp.2015.10.027.
3. Hwang Jih-Shang, et al. Growth of β -Ga₂O₃ and GaN nanowires on GaN for photoelectrochemical hydrogen generation. In: Nanotechnology, 2013, vol. 24, no. 5, p. 055401.
4. Cai KF, et al. Preparation, characterization and formation mechanism of gallium oxide nanowires. In: Current Applied Physics, 2008, vol. 8, no. 3-4, p. 363-366. <https://doi.org/10.1155/2020/8984697>.
5. Lucazeau G, Leroy J. Etude vibrationnelle de α Ga₂S₃. In: Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1978, vol. 34, no. 1, p. 29-32.
6. Dohy D, Lucazeau G, Revcolevschi A. Raman spectra and valence force field of single-crystalline β Ga₂O₃. In: Journal of Solid State Chemistry, 1982, vol. 45, no. 2, p. 180-192. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90274-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90274-2).
7. Rao R, et al. Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires. In: Journal of Applied Physics, 2005, vol. 98, no. 9, p. 094312.
8. Harwig T, Kellendonk F. Some observations on the photoluminescence of doped β -galliumsesquioxide. In: Journal of Solid State Chemistry, 1978, vol. 24, no. 3-4, p. 255-263. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90017-8).
9. Girija K, Thirumalairajan S, Mangalaraj D. Morphology controllable synthesis of parallelly arranged single-crystalline β -Ga₂O₃ nanorods for photocatalytic and antimicrobial activities. In: Chemical Engineering Journal, 2014, vol. 236, p. 181-190.
10. Yu DP, et al. Localized cathodoluminescence investigation on single Ga₂O₃ nanoribbon/nanowire. In: Solid State Communications, 2002, vol. 124, no. 10-11, p. 417-421.
11. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 1972, vol. 5, no. 1, p. 43-58.
12. Вол АЕ. Строение и свойства двойных металлических систем, том II. In: М.: Физматиздат, 1962, p. 514.
13. Kumar Sudheer, et al. Study of iron-catalysed growth of β -Ga₂O₃ nanowires and their detailed characterization using TEM, Raman and cathodoluminescence techniques. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, vol. 47, no. 43, p. 435101.
14. Ramamoorthy K, et al. Development of a novel high optical quality ZnO thin films by PLD for III-V opto-electronic devices. In: Current Applied Physics, 2006, vol. 6, no. 1, p. 103-108.
15. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. Наука, 1966. p.324
16. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. Методы спектрального анализа: Учебное пособие. МГУ, 1962. p.508

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale:

1. **SPRINCEAN, V.**, LUPAN, O., CARAMAN, Iuliana, UNTILA, Dumitru, POSTICA, Vasile, COJOCARU, Ala, GAPEEVA, Anna, PALACHI, Leonid, ADELING, Rainer, TIGINYANU, Ion. Crystallinity and optical properties of β -Ga₂O₃/Ga₂S₃ layered structure obtained by thermal annealing of Ga₂S₃ semiconductor. In: Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 121, January 2021, p.105314 (Received 18 February 2020, Revised 2 July 2020, Accepted 5 July 2020, Available online 1 August 2020).
2. VATAVU, Elmira, LEONTIE, Liviu, CARAMAN, Iuliana, **SPRINCEAN, Veaceslav**, UNTILA, Dumitru, DOROFTEI, Corneliu, CARAMAN, Mihail. Optical and structural properties of n- and p- InSe/In₂O₃ heterostructures. In: Journal of Luminescence, 2020, vol. 227, p. 117550. (Received 11 February 2020, Revised 22 July 2020, Accepted 23 July 2020, Available online 25 July 2020).
3. LEONTIE, Liviu, **SPRINCEAN, Veaceslav**, UNTILA, Dumitru, SPALATU, Nicolae, CARAMAN, Iuliana, COJOCARU, Ala, ȘUȘU, Oana, LUPAN, Oleg, EVTODIEV, Igor, VATAVU, Elmira. Synthesis and optical properties of Ga₂O₃ nanowires grown on GaS substrate. In: Thin Solid Films, 2019, vol. 689, p. 137502.
4. **SPRINCEAN Veaceslav**, UNTILA, Dumitru, CHIRIȚA, Arcadi, EVTODIEV, Igor, CARAMAN, Iuliana. Luminescence of β -Ga₂O₃ Nanoforms Obtained by Oxidation of GaSe Doped with Eu. in 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2019. IFMBE Proceedings, vol 77. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_49, Print ISBN 978-3-030-31865-9, Online ISBN 978-3-030-31866-6.
5. **SPRINCEAN Veaceslav**, VATAVU, Elmira, DMITROGLO, Liliana, UNTILA, Dumitru, CARAMAN, Iuliana, CARAMAN, Mihail. The Structure and Chemical Composition of Ga₂O₃ Oxide Prepared by Annealing of Ga₂Se₃ Crystals. in 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2019. IFMBE Proceedings, vol 77. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_42, Print ISBN 978-3-030-31865-9, Online ISBN 978-3-030-31866-6.
6. DMITROGLO, Liliana, UNTILA, Dumitru, **SPRINCEAN, Veaceslav**, VATAVU, Elmira, EVTODIEV, Silvia. Oxide semiconductors-as materials for detecting ozone concentration in the atmosphere. In: Issue: PLUMEE, 2018, vol. 8, no. 1, p. 27-32.

Articole în reviste naționale:

7. SPRINCEAN, Veaceslav. Sinteza și morfologia structurilor β -Ga₂O₃-Ga₂S₃. In: Studia Universitatis (Seria Științe Exacte și Economice), 2019, vol. 122, no. 2, p. 15-22.

8. SPRINCEAN, Veaceslav. Structura și compoziția elementară a stratului de Ga₂O₃ pe substrat de Ga₂O₃. In: Studia Universitatis (Seria Științe Exacte și Economice), 2019, vol. 127, no. 7, p. 12-21.

9. VATAVU, Elmira, DMITROGLO, Liliana, UNTILĂ, Dumitru, SPRINCEAN, Veaceslav, CARAMAN, Mihail. Structura cristalină și proprietățile optice ale materialelor compozite obținute prin intercalare cu Cd a monocristalelor de GaSe și GaTe. In: Studia Universitatis (Seria Științe Exacte și Economice), 2019, vol. 127, no. 7, p. 3-11.

Materiale ale conferințelor științifice internaționale:

10. SPRINCEAN, Veaceslav, UNTILA, Dumitru, CHIRIȚA, Arcadi, EVTODIEV, Igor, CARAMAN, Iuliana. Luminescence of β -Ga₂O₃ Nanoforms Obtained by Oxidation of GaSe Doped with Eu. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2019. Springer.

11. SPRINCEAN, Veaceslav, VATAVU, Elmira, DMITROGLO, Liliana, UNTILA, Dumitru, CARAMAN, Iuliana, CARAMAN, Mihail. The Structure and Chemical Composition of Ga₂O₃ Oxide Prepared by Annealing of Ga₂Se₃ Crystals. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2019. Springer, p. 207-211.

12. SPRINCEAN Veaceslav. Crystal lattice dynamics of oxides obtained from GaS. In: International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, Moldova, 25-28 septembrie 2018, p. 219-219, CZU: 538.9+539.2+544+66, IBN: 2019-09-03 15:01.

13. SPRINCEAN, Veaceslav, UNTILA, Dumitru, SPALATU, Nicolae, CARAMAN, Iuliana, TIGINYANU, Ion, CARAMAN, Mihail. Synthesis and structural, optical and photoluminescent properties of the GaS-Ga₂O₃ lamellar nanocomposites. EMRS – 2018 Spring Meeting, Strasbourg, France – June 18th-22nd. Symposium R "Solid state ionics: advanced functional materials for solid state devices"

14. SPRINCEAN, Veaceslav, CARAMAN, Iuliana, UNTILA, Dumitru, VATAVU Elmira, EVTODIEV Igor, TIGINYANU Ion. Thermal analysis of the composition of gallium and sulfur oxides obtained by thermal oxidation of gallium (III) sulfide. In: In: Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry. Editia 4, 28-31 august 2017, Chișinău. Germany: Academica Greifswald, 2017, p. 312. ISBN 978-3-940237-47-7.

15. SPRINCEAN Veaceslav, COJOCARU, Ala, MONAICO, Eduard, TIGINYANU, Ion. Comparison of Morphologies of Porous InP Layers Obtained in Different Electrolytes. In: 6th

International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chişinău, Republic of Moldova, October 1-3, 2009, pp.179-181.

16. UNTILA, Dumitru, SPRINCEAN, Veaceslav, CARAMAN, Mihail, CARAMAN, Iuliana, TIGHINEANU, Ion, COJOCARU, Ala, LUPAN, Oleg, PALACHI, Leonid. Caracterizarea structurală a nanoformaţiunilor de Ga_2O_3 obţinute prin tratament termic al monocristalelor Ga_2S_3 . In: 6th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” ICTEI 2018, pp. 240-245.

Materiale ale conferinţelor ştiinţifice naţionale:

17. SPRINCEAN, Veaceslav, VATAVU, Elmira, UNTILĂ, Dumitru, DMITROGLO, Liliana, CARAMAN, Mihail. Structura cristalină şi compoziţia nanoformaţiunilor de Ga_2O_3 , obţinute prin oxidare termică a plăcilor de GaS intercalate cu Zn. In: Integrare prin cercetare şi inovare Chişinău, Moldova, 7-8 noiembrie 2019, p. 259-262, CZU: 538.9+539.2+621.38+544

18. SPRINCEAN Veaceslav. Creşterea nanoformaţiunilor de $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ prin tratamentul termic al monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă. in Integrare prin cercetare şi inovare. In: Integrare prin cercetare şi inovare Chişinău, Moldova, 9-10 noiembrie 2018, p.. 272-274

19. SPRINCEAN, Veaceslav, VATAVU, Elmira, EVTODIEV, Igor. Tehnologia de obţinere, compoziţia şi fotoluminescenţa nanocompozitului $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. In: Integrare prin Cercetare şi Inovare CŞNPI, 9-10 Noiembrie, 2017, p.3-11, ISSN 1857-2073, ISSN online 2345-1033

ADNOTARE

La teza de doctorat “**Proprietățile optice și fotoelectrice ale nanocompozitelor din sulfură de galiu/seleniură de galiu-oxid propriu**” prezentată de către Sprincean Veaceslav, în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice, specialitatea 134.01 - Fizica și tehnologia materialelor, Chisinau 2021.

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 261 de titluri, 18 anexe, 132 pagini text de bază, 92 figuri, 20 tabele și 49 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 19 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃*, *Ga₂Se₃*, *Ga₂O₃*, oxid, structuri, tratament termic, compozit, defecte, lamele, cristale, difuzie, reflexie, fotoluminescență, fotoconductibilitate, nivele energetice, dopare, excitoni, fononi.

Domeniul de studiu: nanotehnologii și nano materiale noi funcționale.

Scopul lucrării și obiectivele cercetării: Lucrarea dată are drept scop elaborarea procedeele tehnologice de obținere a materialelor nanostructurate și a structurilor compozite cu proprietăți optice și fotoluminescente relevante, pe baza semiconductorilor cu DSO din grupa $A_2^{III}B_3^{VI}$ și a semiconductorilor lamelari din monosulfură și monoseleniură de galiu, nedopați și dopați/intercalați cu *Zn* și *Eu* și evidențierea perspectivelor de utilizare ale acestora în dispozitive opto- și fotoelectrice, pentru intervalul deomeniului spectral UV. Sinteza compusului β -*Ga₂O₃* nanostructurat, a structurilor (β -*Ga₂O₃*)-semiconductor lamelar (*GaS*, *GaSe*) și β -*Ga₂O₃*-semiconductor cu defecte structurate proprii (*Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*), neintercalate și intercalate cu *Zn*, *Ga*. Studiarea proprietăților structurale, optice și fotoelectrice a acestor compuși și structuri. Determinarea mecanismelor de generare și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în semiconductori oxidici, în compozite și structuri cu semiconductori nanostructurați, pe baza sulfurii/seleniurii de galiu neintercalați și intercalați cu *Ga* și *Zn*. Evaluarea rolului intercalanților *Zn* și *Ga* și a ionilor de Eu^{3+} în formarea spectrelor de emisie luminiscentă a compusului micro- și nanostructurat β -*Ga₂O₃* și a structurilor β -*Ga₂O₃* pe substrat din compușii *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*, neintercalați și intercalați cu *Ga* și *Zn*.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate tehnologii de obținere a compozitelor din micro și nanocristalite din semiconductori din clasa materialelor $A_2^{III}B_3^{VI}$ (*Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*) micro- și nanostructurate, din sulfură și seleniură de *Zn* prin tratat termic în vapori de *Zn* a monocristalelor *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și *Ga₂Se₃*. S-a demonstrat că prin tratament termic dirijat în vapori de *Zn*, se obțin straturi semiconductoare compozite *ZnS/Ga₂S₃*, *ZnSe/Ga₂Se₃*, *ZnS/GaS* și *ZnSe/GaSe*, din care prin TT în aer se obțin micro și nanocompozite din β -*Ga₂O₃* și *ZnO*. S-a stabilit corelația dintre tipul nanoformațiunilor de β -*Ga₂O₃* și structura cristalină a semiconductorului supus tratamentului termic în aer. S-a demonstrat că prin TT în aer a monocristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* se formează un material compozit din nanoformațiuni de β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} FL în regiunea verde-roșu.

Problema științifică soluționată: Prin tratat termic în vapori de *Zn* și în aer a monocristalelor de *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* și a policristalelor de *Ga₂Se₃* s-au obținut materiale compozite din micro- și nanocristalite a acestor materiale cu *ZnS* și *ZnSe*, nanoformațiuni de β -*Ga₂O₃* și compozite *ZnO*, cu proprietăți fizice avansate, lărgind aria aplicativă a materialelor cu funcționalități în aplicații opto-electronice.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: S-a stabilit că atomii de oxigen intercalați în sulfurii și seleniurii de galiu, la temperaturi înalte, formează legături chimice care servesc ca germeni de cristalizare a compușilor de *ZnS* și *ZnSe*. Tipul nanoformațiunilor de β -*Ga₂O₃* (fire, panglici, granule sau turnuri) formate prin TT la temperaturi înalte pe suprafața sulfurii și seleniurii de galiu, depinde de structura cristalină a substratului și de capacitatea de absorbție a gazelor pe suprafață. Astfel, pe suprafața cristalelor de *GaS* și *GaSe* predomină nanofire/nanolame, pe când stratul de β -*Ga₂O₃* obținut pe suprafața cristalelor cu defecte structurale proprii, predomină formațiunile granulare. Pe baza micro și nanocompozitelor de β -*Ga₂O₃*, β -*Ga₂O₃*-*ZnO* și β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} , pot fi elaborate surse selective de radiație într-un diapazon larg de lungimi de undă, de la UV până la IR apropiat. S-a stabilit mecanismul de generare recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, în micro- și nanoformațiunile de β -*Ga₂O₃* și *ZnO*. S-a demonstrat posibilitatea utilizării oxidului β -*Ga₂O₃* și a structurilor β -*Ga₂O₃*-*GaS* ca fotoreceptor pentru regiunea UV și albastru-UV.

Implimentarea rezultatelor științifice: Straturile subțiri micro-structurate de β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} și structurile planare β -*Ga₂O₃*-*ZnO* fiind materiale fotoluminescente la excitare cu radiație UV în ansamblu cu celule solare pe baza de *Si* lărgeste intervalul spectral de fotosensibilitate și respectiv randamentul de conversie lumină-electricitate a acestora. Fotorezistorii pe baza straturilor de β -*Ga₂O₃* pe substrat de sulfură/seleniură de galiu cu sensibilitate în regiunea UV-I (nesensibili la radiația solară la suprafața pământului) pot fi folosite la detectarea surselor de temperatură înaltă, a descărcărilor electrice în gaze și izolatori la liniile de tensiune înaltă.

SUMMARY

Of the doctoral thesis "**Optical and photoelectric properties of gallium sulfide/ gallium selenide nanocomposites - its own oxide**" presented by Sprincean Veaceslav, to get a PhD degree in Physics in specialty 134: 01-Physics and technology of materials, Chisinau 2021.

The thesis consists: introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 261 titles, 132 pages of basic text, 92 figures, 20 tables, 49 formulas. The results are published in 19 scientific papers.

Key words: *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃*, *Ga₂Se₃*, *Ga₂O₃*, oxide, structures, heat treatment, composite, defects, lamellae, crystals, diffusion, reflection, photoluminescence, photoconductivity, energy levels, doping, excitons, phonons.

Research area: new functional nanotechnology and nanomaterials.

Purpose of the work and tasks of the study: This work is aimed at developing technological processes for the preparation of nanostructured materials and composite structures with appropriate optical and photoluminescent properties based on semiconductors with DSO of the $A_2^{III}B_3^{VI}$ group and lamellar semiconductors of gallium monosulfide and gallium monoselenide undoped and doped/intercalated with *Zn* and *Eu* and considering the prospects for their use in opto-and photovoltaic devices for ultraviolet and visible range. Synthesis of nanostructured compound β -*Ga₂O₃*, compounds (β -*Ga₂O₃*)-lamellar semiconductor (*GaS*, *GaSe*) and β -*Ga₂O₃*-semiconductor with intrinsic structural defects *Ga₂S₃* and *Ga₂Se₃* not intercalated and intercalated with *Zn*, *Ga*, and study of their photoelectric and optical properties. Determination of the mechanisms of generation and recombination of nonequilibrium charge carriers in oxide semiconductors, in composites and structures with nanostructured semiconductors based on gallium sulfide/selenide, not intercalated and intercalated with *Ga* and *Zn*. Evaluation of the role of intercalations of *Zn*, *Ga*, and Eu^{3+} ions in the formation of emission luminescence spectra of micro-and nanostructured β -*Ga₂O₃* compounds and β -*Ga₂O₃* structures on the *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃*, and *Ga₂Se₃* substrate, not intercalated and intercalated with *Ga* and *Zn*.

Scientific novelty and originality: The technologies for obtaining the micro- and nanocrystalline composites from semiconductor materials of the $A_2^{III}B_3^{IV}$ (*Ga₂S₃* and *Ga₂Se₃*) group micro-and nanostructured from sulfide and selenide of zinc, by the method of thermal treatment (TT) in *Zn* vapors of single crystals of *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃*, and *Ga₂Se₃*, were developed. It was shown that the controlled TT process in *Zn* vapors produces semiconductor composite layers *ZnS/Ga₂S₃*, *ZnSe/Ga₂Se₃*, *GaS/ZnS*, and *ZnSe/GaSe*, from which micro-and nanocomposites β -*Ga₂O₃* and *ZnO* are obtained by TT in air. The correlation between the type of β -*Ga₂O₃* nanoformations and the crystal structure of a semiconductor subjected to thermal treatment in air was established. It was shown that, upon TT in air, single crystals of *GaSe* doped with *Eu*, formed a composite material of nanoformations β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} with fluorescence in the green-red spectral region.

The solved scientific problem: Using TT in *Zn* vapor of *GaS*, *GaSe*, *Ga₂S₃* single crystals, and *Ga₂Se₃* polycrystals, the composites of micro-and nanocrystallites of these materials with *ZnS* and *ZnSe*, the nanoformation of β -*Ga₂O₃* and *ZnO* composites, with improved physical properties and expansion of the range of functional applications of these materials in optoelectronic devices, were obtained.

The theoretical significance and practical value of the work: It was found that *Zn* and *O₂* intercalated into gallium sulfides and selenides, at high temperatures, forms chemical bonds that serve as germs for the crystallization of *ZnS* compounds from *ZnSe*. The type of β -*Ga₂O₃* nanoformations (nanowires, lamellas, granules, or blocks), formed by TT at high temperatures on the surface gallium sulfide and selenide, depends on the crystal structure and the ability to absorb gas on the surface of these materials; therefore, nanowires/nanolamels prevail on the surface of *GaS/GaSe* crystals, while the β -*Ga₂O₃* layer on the surface of DSO crystals dominates in the form of granular formations. Based on the micro-and nanocomposites β -*Ga₂O₃*, β -*Ga₂O₃*-*ZnO*, and β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} , it is possible to develop sources of selective radiation in a wide wavelength range from UV to near-IR. The mechanism of generation-recombination of nonequilibrium charge carriers in micro-and nano-formations of β -*Ga₂O₃* and *ZnO* has been established. The possibility of using the β -*Ga₂O₃* and β -*Ga₂O₃*-*GaS* structures as photoreceptors for the UV and blue-UV regions of the spectrum was demonstrated.

Implementation of scientific results: The micro-structured thin layers β -*Ga₂O₃*: Eu^{3+} and the planar structures β -*Ga₂O₃*-*ZnO* being photoluminescent materials at excitation with UV radiation as a whole with solar cells based on Si widen the spectral range of photosensitivity and respectively the light-electricity conversion efficiency. Photoresistors based on β -*Ga₂O₃* layers on gallium sulfide/selenide substrate with sensitivity in the UV-I region (insensitive to the solar radiation at the earth surface) can be used to detect high-temperature sources, electrical discharges in gases, and insulators at high voltage lines.

АННОТАЦИЯ

К докторской диссертации «Оптические и фотоэлектрические свойства нанокompозитов сульфид галлия/селенид галлия - собственный оксид», представленной Sprincean Veaceslav, для получения ученой степени доктора физических наук по специальности 134.01-Физика и технология материалов, Кишинев 2021.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 261 наименований, 132 страницы базового текста, 92 рисунков, 20 таблиц, 49 формул. Результаты опубликованы в 19 научных работах.

Ключевые слова: GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2O_3 , оксид, структуры, термообработка, композит, дефекты, ламели, кристаллы, диффузия, отражение, фотолюминесценция, фотопроводимость, уровни энергии, легирование, экситоны, фононы.

Сфера научных интересов: новые функциональные нанотехнологии и наноматериалы.

Цель работы и задачи исследования: Данная работа направлена на разработку технологических процессов получения наноструктурированных материалов и композитных структур с соответствующими оптическими и фотолюминесцентными свойствами на основе полупроводников с DSO группы $A_2^{III}B_3^{VI}$ и слоистых полупроводников моносulfида и моноселенида галлия нелегированных и легированных/интеркалированных Zn и Eu и рассмотрение перспективы их использования в опто- и фотоэлектрических устройствах для ультрафиолетового и видимого диапазона. Синтез наноструктурированного соединения $\beta-Ga_2O_3$, соединений ($\beta-Ga_2O_3$)-слоистый полупроводник (GaS , $GaSe$) и $\beta-Ga_2O_3$ -полупроводник с собственными структурными дефектами Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , не интеркалированными и интеркалированными Zn , Ga , и исследование их фотоэлектрических свойств. Определение механизмов генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в оксидных полупроводниках, в композитах и структурах с наноструктурированными полупроводниками на основе сульфид/селенида галлия, не интеркалированных и интеркалированных Ga и Zn . Оценка роли интеркаляций Zn и Ga и ионов Eu^{3+} в формировании спектров люминесценции излучения микро- и наноструктурных соединений $\beta-Ga_2O_3$ и структур $\beta-Ga_2O_3$ на подложке из GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 , не интеркалированных и интеркалированных Ga и Zn .

Научная новизна и оригинальность: Разработаны технологии получения микро- и нанокристаллических композитов из полупроводниковых материалов класса $A_2^{III}B_3^{IV}$ (Ga_2S_3 и Ga_2Se_3) микро- и наноструктурированных из сульфид и селенида Zn методом термической обработки (ТО) в парах Zn монокристаллов GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 и Ga_2Se_3 . Показано, что при управляемом процессе ТО в парах Zn получают полупроводниковые композитные слои ZnS/Ga_2S_3 , $ZnSe/Ga_2Se_3$, GaS/ZnS и $ZnSe/GaSe$, из которых путем ТО на воздухе получают микро- и нанокомпозиты $\beta-Ga_2O_3$ și ZnO . Установлена корреляция между типом нанообразований $\beta-Ga_2O_3$ и кристаллической структурой полупроводника, подвергнутого термообработке на воздухе. Показано, что при ТО на воздухе монокристаллов $GaSe$, легированных Eu , образуется композиционный материал из нанообразований $\beta-Ga_2O_3:Eu^{3+}$ с флуоресценцией в зелено-красной области спектра.

Решенная научная проблема: Методом ТО в парах Zn и на воздухе монокристаллов GaS , $GaSe$, Ga_2S_3 и поликристаллов Ga_2Se_3 получены композиционные материалы из микро- и нанокристаллитов этих материалов с ZnS и $ZnSe$, нанообразования $\beta-Ga_2O_3$ и композитов ZnO с улучшенными физическими свойствами и расширением области функционального применения этих материалов в оптоэлектронных устройствах.

Теоретическая значимость и практическая ценность работы: Установлено, что Zn и O_2 , интеркалированные в сульфиды и селениды галлия, при высоких температурах образуют химические связи, которые служат зародышами кристаллизации соединений ZnS из $ZnSe$. Тип нанообразований $\beta-Ga_2O_3$ (наноусы, ламели, гранулы или блоки), образованных методом ТО при высоких температурах на поверхности сульфид галлия и селена, зависит от кристаллической структуры и способности поглощения газа на поверхности, поэтому на поверхности кристаллов $GaS/GaSe$ преобладают наноусы/ наноламели, в то время как слой $\beta-Ga_2O_3$ на поверхности кристаллов DSO преобладает в виде гранулированных образований. На основе микро- и нанокомпозитов $\beta-Ga_2O_3$, $\beta-Ga_2O_3-ZnO$ и $\beta-Ga_2O_3:Eu^{3+}$ можно разработать источники селективного излучения в широком диапазоне длин волн от УФ до ближнего ИК. Установлен механизм генерации-рекомбинации неравновесных носителей заряда в микро- и нанообразованиях $\beta-Ga_2O_3$ и ZnO . Продемонстрирована возможность использования структур $\beta-Ga_2O_3$ и $\beta-Ga_2O_3-GaS$ в качестве фоторецепторов для УФ и синей-УФ областей спектра.

Внедрение научных результатов: Тонкие микроструктурированные слои $\beta-Ga_2O_3:Eu^{3+}$ и планарные структуры $\beta-Ga_2O_3-ZnO$, являющиеся фотолюминесцентными материалами при возбуждении УФ-излучением и в сочетании с солнечными элементами на основе Si расширяют спектральный диапазон светочувствительности и, соответственно, эффективность преобразования света в электричество. Фоторезисторы на основе слоев $\beta-Ga_2O_3$ на подложке из сульфид/селенида галлия с чувствительностью в УФ-И диапазоне (нечувствительные к солнечному излучению на поверхности земли) могут быть использованы для обнаружения источников высоких температур, электрических разрядов в газах и изоляторов на линиях высокого напряжения.

SPRINCEAN VEACESLAV

**PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE NANOCOMPOZITELOR DIN
SULFURĂ DE GALIU/SELENIURĂ DE GALIU-OXID PROPRIU**

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 19.08.2021

Hârtie offset. Tipar offset.

Coli de tipar: 2,0

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Tiraj 30 ex.

Comanda nr. ____

Tipografia "Artpoligraf" SRL

info@artpoligraf.md