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

SPECIALITATEA 134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: \mathcal{A} Caver \mathcal{A} CARAMAN Mihail, dr. hab., prof. univ.Consultant științific: $\mathcal{T}_i \mathcal{G}$ \mathcal{A} \mathcal{C} TIGHINEANU Ion, dr. hab., prof. univ., academician

Autorul:

SPRINCEAN Veaceslav

CHIŞINĂU, 2021

©Sprincean Veaceslav, 2021

ADNOTARE	7
LISTA ABREVIERILOR	10
INTRODUCERE	11
Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare	11
Scopul și obiectivele tezei	13
Ipoteza de cercetare	14
Metodologia cercetării științifice	15
Noutatea și originalitatea științifică a lucrării	15
Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării	16
Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere	17
Aprobarea rezultatelor științifice	18
Publicații la tema tezei	18
Volumul și structura tezei	18
Conținutul de bază al lucrării	18
1. TEHNOLOGII DE FABRICARE, PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI APLICAȚ	TEHNICE
ALE OXIZILOR GALIULUI	25
1.1. Tehnologii de fabricare și unele proprietățile fizice ale oxidului β -Ga ₂ O ₃	25
1.2. Compoziția chimică și structura compusului β - Ga_2O_3 nanostructurat	
1.2.1. Analiza compoziției prin difracție a razelor X	32
1.2.2. Spectroscopia Raman	32
1.2.3. Spectroscopia infraroșie	35
1.3. Proprietățile optice ale nanoformațiunilor β - Ga_2O_3	
1.3.1. Structura benzilor electronice	
1.3.2 Absorptis în regiunes marginii banzii fundamentale	36
1.5.2. Absorbția în regiunea marginii benzii fundamentale	
1.3.3. Fotoluminescența compusului β - Ga_2O_3	
1.4. Proprietățile fotoelectrice ale compusului β -Ga ₂ O ₃ și unele aplicații tehnice Ga ₂ O ₃	ale oxidului β- 41
1.5. Polimorfismul și unele proprietăți fizice ale sulfurii și seleniurii de <i>Ga</i>	
1.6. Concluzii și scopurile lucrării	
2 PREPARAREA SI CARACTERIZAREA MATERIALELOR	METODICA
MĂSURĂRILOR OPTICE ȘI FOTOLUMINESCENTE	
2.1. Sinteza compușilor chimici și creșterea monocristalelor de Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , G	GaS și GaSe.47
2.2. Analiza structurală a cristalelor de GaS, GaSe, Ga ₂ S ₃ și Ga ₂ Se ₃ obținut Bridgman	e prin metoda 56
2.3. Analiza structurală a materialului obținut prin tratament termic în atmosfe	ră a cristalelor
GaS intercalate cu Zn	57

CUPRINS

2.4. Morfologia și compoziția elementară a nanoformațiunilor de β -Ga ₂ O ₃
2.5. Metodica măsurărilor spectrelor optice și a fotoluminescenței61
2.6. Metodica măsurărilor spectrelor Raman63
2.7. Metodica măsurării fotoluminescenței și a luminescenței stimulate termic65
2.8. Concluzii la Capitolul 2
3. COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SEMICONDUCTORILOR CU VACANȚE ORDONATE Ga2S3, Ga2Se3 ȘI A OXIZILOR OBȚINUȚI PE BAZA LOR
3.1. Structura cristalină a stratului de Ga ₂ O ₃ pe substrat din semiconductori cu defecte structurale proprii
3.1.1. Structuri Ga_2O_3 - Ga_2S_3
3.1.2. Caracterizări optice. Analiza spectrelor Raman75
3.2. Structura cristalină și compoziția chimică a materialului obținut pe baza cristalelor β -Ga ₂ Se ₃ 80
3.2.1. Compoziția elementară și morfologia suprafeței cristalelor de Ga2Se3 supuse
tratamentului termic în aer
3.2.2. Analiza structurală pe baza spectrelor Raman90
3.3. Proprietățile optice în regiunea marginii fundamentale a benzii cristalelor de Ga_2Se_3 și ale structurilor Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 obținute prin tratament termic în atmosferă a cristalelor Ga_2Se_3 93
3.3.1. Reflexia difuză în stratul de Ga_2O_3 pe substrat de Ga_2Se_3
3.3.2. Lățimea benzii interzise a oxizilor Ga_2O_3 și ZnO obținuți prin tratament termic în aer a
compozitului <i>Ga</i> ₂ <i>Se</i> ₃ - <i>ZnSe</i> 95
3.4. Fotoluminescența cristalelor Ga_2Se_3 și a compozitelor obținute prin tratament termic în aer și în vapori de Zn
3.4.1. Fotoluminescența cristalelor de <i>Ga</i> ₂ <i>Se</i> ₃
3.4.2. Fotoluminescența oxidului <i>Ga</i> ₂ <i>O</i> ₃ pe substrat de <i>Ga</i> ₂ <i>Se</i> ₃ 97
3.4.3. Fotoluminescența cristalelor de Ga_2Se_3 trat terminc în vapori de Zn
3.4.4. Fotoluminescența compozitului β -Ga ₂ O ₃ /ZnO obținut prin tratament termic în aer a compozitului Ga ₂ Se ₃ /ZnSe
3.4.5. Luminescența stimulată termic în compozitele Ga_2O_3 - ZnO - Ga_2Se_3 și Ga_2O_3 - ZnO - Ga_2S_3 101
3.5. Concluzii la Capitolul III102

4. STRUCTURA CRISTALINĂ, COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE Nanoeormatiunil or de <i>Ca</i> -o, optinuite prin ovidade termică a
NANOFORMAȚIUNILOR DE Ga203, OBȚINUTE PRIN OXIDARE TERMICA A PLĂCILOR DE GaS și GaSe NEINTERCALATE SI INTERCALATE CU Zn și Ga104
4.1. Structura cristalină a compozitului Ga_2O_3 - GaS
4.2. Morfologia și compoziția elementară a materialelor obținute prin oxidare în aer a monocristalelor de <i>GaS</i> și a compozitelor <i>GaS-ZnS-Ga</i> ₂ <i>S</i> ₃
4.2.1. Morfologia stratului de Ga ₂ O ₃ pe substrat de GaSe
4.2.2. Morfologia suprafeței plăcilor de GaS supuse tratamentului termic în vapori de $Zn108$
4.2.3. Compoziția elementară a materialului obținut prin tratament termic în aer a plăcilor de<i>GaS</i> 110
4.2.4. Compoziția elementară a materialului obținut prin tratament termic în aer a
compozitului obținut prin intercalarea cristalelor de GaS cu Zn111
4.3. Proprietățile optice a monocristalelor de GaS și a structurilor Ga_2O_3 - GaS și Ga_2O_3/ZnO - GaS -intercalat cu Zn
4.3.1. Spectroscopia Raman a compozitelor obținute prin tratament termic în aer a plăcilor de
GaS monocristalin
4.3.2. Analiza marginii benzii de absorbție a structurii Ga ₂ O ₃ -GaS120
4.3.3. Analiza spectrelor optice ale compozitului Ga_2O_3 -ZnO pe substrat de GaS intercalat cu Zn 121
4.3.4. Fotoluminescența monocristalelor de β -GaS și β -GaS intercalat cu Zn124
4.3.5. Fotoluminescența compozitului obținut prin tratament termic în aer a monocristalelor
de GaS neintercalate și intercalate cu Zn129
4.3.6. Procese de relaxare a fotoluminescenței compozitelor <i>Ga</i> ₂ <i>O</i> ₃ - <i>Ga</i> ₂ <i>S</i> ₃ și <i>Ga</i> ₂ <i>O</i> ₃ - <i>ZnO:GaS</i>
134
4.4. Structura cristalină, compoziția chimică și morfologia straturilor compozite obținute prin oxidarea monocristalelor de <i>GaSe</i> neintercalate și intercalate cu <i>Zn</i> și <i>Ga</i> 139
4.4.1. Structura cristalină a compozitului GaSe-Ga ₂ O ₃ 139
4.4.2. Structura cristalină a compozitului GaS-Ga ₂ O ₃ obținut prin tratament termic în aer a
cristalelor <i>GaS</i> intercalate cu <i>Ga</i> 140
4.4.3. Compoziția chimică a compozitului obținut prin oxidarea monocristalelor de <i>GaSe</i> dopate cu <i>Eu</i>
4.4.4. Morfologia stratului de <i>Ga</i> ₂ <i>O</i> ₃ pe substrat de <i>GaSe</i> 143

4.4.5. Compoziția elementară a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga ₂ O ₃ pe substrat de GaSe
și GaSe intercalat cu Ga și Zn146
4.5. Proprietățile optice ale compozitelor obținute prin tratament termic în aer al monocristalelor de <i>GaSe</i> intercalate cu <i>Zn</i> și <i>Ga</i> 147
4.5.1. Spectrele Raman
4.5.2. Studiul marginii benzii de absorbție ale structurilor β -Ga ₂ O ₃ /calcogenuri de galiu.148
4.6. Fotoluminescența cristalelor de <i>GaSe</i> intercalate cu <i>Zn</i> , a compozitului $Ga_2O_3 - ZnO - GaSe:Zn$ și a compozitului obținut prin oxidarea cristalelor <i>GaSe:Eu</i>
4.6.1. Fotoluminescența cristalelor de <i>GaSe</i> intercalate cu <i>Zn</i> 149
4.6.2. Fotoluminescența stratului compozit Ga ₂ O ₃ -ZnO pe substrat de GaSe151
4.6.3. Fotoluminescența compozitului obținut prin TT în aer a monocristalelor GaSe:Eu.154
4.7. Fotoconductibilitatea straturilor din nanofire de β - Ga_2O_3 și a straturilor submicrometrice de β - Ga_2O_3 pe substrat de GaS
4.8. Concluzii la Capitolul IV156
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI158
BIBLIOGRAFIE
ANEXE
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII
MULŢUMIRI
CURRICULUM VITAE

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.

<u>Cuvinte cheie</u>: 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 obectivele cercetării: Lucrarea dată are drept scop elaborarea procedeelor 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 - Ga_2O_3 nanostructurat, a structurilor (β - Ga_2O_3)-semiconductor lamelar (GaS, GaSe) și β - Ga_2O_3 -semiconductor cu defecte structurate proprii (Ga_2S_3 și Ga_2Se_3), neintercalate și intercalate cu Zn, Ga. Studierea 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 intercalanțiilor Zn și Ga și a ionilor de Eu^{3+} în formarea spectrelor de emisie luminiscentă a compusului micro- și nanostructurat β - Ga_2O_3 și a structurilor β - Ga_2O_3 pe substrat din compușii GaS, GaSe, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , neintercalați și intercalați și intercalați cu Ga

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate tehnologii de obținere a compozitelor din micro și nanocristalite din semiconductori din clasa materialelor $A_2^{III}B_3^{VI}$ (Ga_2S_3 și Ga_2Se_3) micro- și nanostructurate, din sulfură și seleniură de Zn prin tratat termic în vapori de Zn a monocristalelor GaS, GaSe, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 . S-a demonstrat că prin tratament termic dirijat în vapori de Zn, se obțin straturi semiconductoare compozite ZnS/Ga_2S_3 , $ZnSe/Ga_2Se_3$, ZnS/GaS și ZnSe/GaSe, din care prin TT în aer se obțin micro și nanocompozite din β - Ga_2O_3 și ZnO. S-a stabilit corelația dintre tipul nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 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 - Ga_2O_3 : 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, Ga_2S_3 și a policristalelor de Ga_2Se_3 s-au obținut materiale compozite din micro- și nanocristalite a acestor materiale cu ZnS și ZnSe, nanoformațiuni de β - Ga_2O_3 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 -*Ga*₂*O*₃ (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 -*Ga*₂*O*₃ obținut pe suprafața cristalelor cu defecte structurale proprii, predomină formațiunile granulare. Pe baza micro și nanocompozitelor de β -*Ga*₂*O*₃, β -*Ga*₂*O*₃-*ZnO* și β -*Ga*₂*O*₃-*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 -*Ga*₂*O*₃ și *ZnO*. S-a demonstrat posibilitatea utilizării oxidului β -*Ga*₂*O*₃ și a structurilor β -*Ga*₂*O*₃-*GaS* ca fotoreceptor pentru regiunea UV și albastru-UV.

Implimentarea rezultatelor științifice: Straturile subțiri micro-structurate de β - Ga_2O_3 - Eu^{3+} și structurile planare β - Ga_2O_3 -ZnO fiind materiale fotoluminescente la excitare cu radiație UV în ansamblu cu celule solare pe baza de *Si* lărgește intervalul spectral de fotosensibilitate și respectiv randamentul de conversie lumină-electricitate a acestora. Fotorezistorii pe baza straturilor de β - Ga_2O_3 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 18 scientific papers.

Key words: 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 - Ga_2O_3 , compounds (β - Ga_2O_3)-lamellar semiconductor (GaS, GaSe) and β - Ga_2O_3 -semiconductor with intrinsic structural defects Ga_2S_3 and Ga_2Se_3 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 - Ga_2O_3 compounds and β - Ga_2O_3 structures on the GaS, GaSe, Ga_2S_3 , and Ga_2Se_3 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 $A_2^{III}B_3^{IV}$ (*Ga*₂*S*₃ and *Ga*₂*Se*₃) 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*, *Ga*₂*S*₃, and *Ga*₂*Se*₃, were developed. It was shown that the controlled TT process in *Zn* vapors produces semiconductor composite layers *ZnS*/*Ga*₂*S*₃, *ZnSe*/*Ga*₂*Se*₃, *GaS*/*ZnS*, and ZnSe/*GaSe*, from which micro-and nanocomposites β -*Ga*₂*O*₃ and *ZnO* are obtained by TT in air. The correlation between the type of β -*Ga*₂*O*₃ 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 -*Ga*₂*O*₃:*Eu*³ with fluorescence in the green-red spectral region.

The solved scientific problem: Using TT in *Zn* vapor of *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ single crystals, and *Ga*₂*Se*₃ polycrystals, the composites of micro-and nanocrystallites of these materials with *ZnS* and *ZnSe*, the nanoformation of β -*Ga*₂*O*₃ 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 O_2 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:Eu³⁺, 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 -*Ga*₂*O*₃:*Eu*³⁺ and the planar structures β -*Ga*₂*O*₃-*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 -*Ga*₂*O*₃ 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 нанокомпозитов 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.

<u>Ключевые слова</u>: *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃, *Ga*₂*Se*₃, *Ga*₂*O*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 A2^{III}B3^{VI} и слоистых моноселенида галлия полупроводников моносульфида И 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 β -Ga₂O₃, соединений (β -Ga₂O₃)-слоистый полупроводник (GaS, GaSe) и β -Ga₂O₃-полупроводник с собственными структурными дефектами Ga₂S₃ и Ga₂Se₃, 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 сульфида/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 Ga₂O₃ и структур β -Ga₂O₃ на подложке из GaS, GaSe, Ga₂S₃ и Ga₂Se₃, не интеркалированных и интеркалированных Ga и Zn.

Научная новизна и оригинальность: Разработаны технологии получения микро- и нанокристаллических композитов из полупроводниковых материалов класса $A_2^{IIIB}_3^{IV}$ (*Ga*₂*S*₃ и *Ga*₂*Se*₃) микро- и наноструктурированных из сульфида и селенида *Zn* методом термической обработки (TO) в парах *Zn* монокристаллов *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ и *Ga*₂*Se*₃. Показано, что при управляемом процесасе TO в парах *Zn* получаются полупроводниковые композитные слои *ZnS/Ga*₂*S*₃, *ZnSe/Ga*₂*Se*₃, *GaS/ZnS* и *ZnSe/GaSe*, из которых путем TO на воздухе получаются микро- и нанокомпозиты β -*Ga*₂*O*₃ și *ZnO*. Установлена корреляция между типом нанообразований β -*Ga*₂*O*₃ и кристаллической структурой полупроводника, подвергнутого термообработке на воздухе. Показано, что при TO на воздухе монокристаллов *GaSe*, легированных *Eu*, образуется композиционный материал из нанообразований β -*Ga*₂*O*₃: *Eu*³⁺ с флюоресценцией в зелено-красной области спектра.

Решенна научная проблема: Методом ТО в парах Zn и на воздухе монокристаллов GaS, GaSe, Ga_2S_3 и поликристаллов Ga_2Se_3 полученныы композиционные материалы из микро- и нанокристаллитов этих материалов с ZnS и ZnSe, нанообразования β - 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 β - Ga_2O_3 (наноусы, ламели, гранулы или блоки), образованных методом ТО при высоких температурах на поверхности сульфида 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 β - Ga_2O_3 на поверхности кристаллов DSO преобладают в виде гранулированных образований. На основе микро- и нанокомпозитов β - Ga_2O_3 , β - Ga_2O_3 -ZnO и β - 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 β - Ga_2O_3 и β - Ga_2O_3 и β - Ga_2O_3 в качестве фоторецепторов для УФ и синей-УФ областей спектра.

Внедрение научных результатов: Тонкие микроструктурированные слои β - Ga_2O_3 : Eu^{3+} и планарные структуры β - 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 β - Ga_2O_3 на подложке из сульфида/селенида галлия с чувствительностью в УФ-I 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.

LISTA ABREVIERILOR

AFM	microscopia atomică de forță (Atomic Force MIcroscopy)
ATR	Attenuated Total Reflection
BC	banda de conducție
BIL	bandă interzisă largă
BV	banda de valență
CVD	depunere chimică din fază de vapori
DSO	defecte structurale ordonate
EDX	dispersia energiei razelor X (Energy Dispersive X-ray Deposition)
FC	fotoconductibilitatea
FL	fotoluminescență
FTIR	spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier
IR	infraroșu
LBI	lățimea benzii interzise
LST	luminescența stimulată termic
MBA	marginea benzii de absorbție
NT	netratat
RD	reflexie difuză
RP	rezultate proprii
SAE	spectroscopie atomică emisională
SEM	microscopul electronic cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
SMV	simetria modurilor de vibrație
ТО	transversal optic
TT	tratat termic
TT_{Zn}	tratat termic în vapori de Zn
UV	domeniul ultraviolet
VIS	domeniul vizibil
XRD	analiza difracției cu raze X

INTRODUCERE

În ultimii zece ani a devenit clar că progresul în micro- și nanoelectronică determină gradul de dezvoltare a tuturor tipurilor de activități ale societății umane. Printre ramurile de bază ale micro- și nanoelectronicii pot fi considerate micro-optoelectronica și fotonica. Dacă în diapazonul vizibil și IR apropiat, în mare măsură cerințele tehnicilor inginerești sunt asigurate de dispozitivele funcționale pe bază de Si și semiconductori A^{III}B^{VI}, atunci asigurarea cu surse și receptori funcționali în diapazonul IR și, în special, în diapazonului UV, este limitată de sensibilitatea și randamentul mic și de dimensiunile mari ale acestora. Progresul în elaborarea și fabricarea dispozitivelor care pot satisface la moment cerintele electronicii este determinat de elaborările materialelor noi și de materialele semiconductoare tradiționale, perfecționate astfel încât să posede proprietăți noi. Însușirea dispozitivului UV necesită materiale semiconductoare cu BIL, adaptate la tehnologiile de fabricare a elementelor tehnice cu proprietăți fizice stabile la radiații energetice. Aceste cerințe cu prisosință pot fi satisfăcute de către structurile obținute pe baza semiconductorilor lamelari cum sunt GaS și GaSe, semiconductorii cu DSO (așa ca Ga2S3 și Ga- $_2Se_3$) si oxidul propriu al acestora (cum este politipul β -Ga₂O₃, cu LBI directe de 4,9 eV la T=293 K (lungimea de undă de prag 253 nm)). Întrucât în semiconductori lamelari legăturile dintre împachetările elementare sunt slabe, cristalele acestora se despică în nanolame bidimensionale (2D), cu grosimi de unități de nanometri, flexibile mecanic, care pot servi ca elemente de bază în dispozitive nano-optoelectronice cu funcționalitate stabilă la vibrații mecanice. Datorită concentrației mari de DSO calcogenurile de galiu de tipul A2^{III}B3^{VI} sunt materiale semiconductoare deosebite pentru fabricarea dispozitivelor optoelectronice cu proprietăți stabile la radiații ionizate.

Actualitatea temei și importanța problemei abordate în lucrare

Însușirea vertiginoasă a diapazonului UV din ultimii ani este dictată de necesitatea monitorizării proceselor din mediul ambiant, de cerințele tehnologiilor chimice și biochimice, de medicină, activitățile 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 negativ asupra vegetației și 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 domeniu al lungimilor de undă (λ <280 nm), au aplicații în diverse domenii, iar la moment sunt folosiți pe larg 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 înălțimi

mari și a rachetelor. Întrucât dispozitivele optice pentru acest diapazon funcționează în condiții extremale, asupra lor se impun cerințe de stabilitate a parametrilor tehnici la radiații energetice și ionizante. Aceste cerințe sunt parțial satisfăcute de semiconductorii cu DSO, cum sunt compușii cu BIL (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) și structurile semiconductoare pe baza acestora. În calitate de componentă fotoactivă în diapazonul UV se încadrează bine semiconductorul oxidic β - Ga_2O_3 cu LBI directe de 4,8÷4,9 eV, care se obține prin tratament termic (TT) în atmosferă din O_2 și Ar, sau aer. Datorită concentrației mari de vacante de O și Ga acest semiconductor manifestă stabilitate a proprietăților electrice și luminescente la expunere cu radiații ionizate. La expunerea fotorezistoarelor pe bază de nanofire de β - Ga_2O_3 cu doze de radiații ionizante (γ , X, electroni accelerați) cu energii de până la 5 MeV, fotosensibilitatea acestora la fotoni din diapazonul UV-I este în creștere odată cu doza de radiație. Așadar buna corelație a structurilor cristaline a compusului Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 și β - Ga_2O_3 , variația în interval larg a conductibilității electrice a compusului β - Ga_2O_3 nanostructurat, caracterul tranzițiilor optice și LBI, corelată cu marginea benzii UV, sunt factorii care determină prioritatea nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 și a structurilor β - Ga_2O_3 cu semiconductorii cu DSO ca materiale pentru optoelectronică UV față de alți semiconductori cu BIL.

Una dintre direcțiile prioritare în optoelectronica modernă este studiul și implementarea în practică a materialelor cu dimensionalitatea redusă (1D, 2D) și a structurilor pe baza lor. În acest sens semiconductorii stratificați cu BIL obținute pe baza calcogenurilor de galiu (*GaS, GaSe*) pot satisface aceste cerințe. Ansamblurile de nanoformațiuni de tipul nanofire și nanopanglici se obțin prin tehnologii necostisitoare (TT în aer sau atmosferă din O_2 -gaz inert), prin care se obțin atât structuri din nanoformațiuni de β -Ga₂O₃, cât și nanostructuri β -Ga₂O₃-GaS/GaSe pentru optoelectronica UV.

Printre proprietățile care deosebesc monocalcogenurile de galiu de semiconductorii optoelectronicii moderne sunt structura 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 ansambluri de nanoformațiuni de Ga_2O_3 , cât și nanostructuri pentru optoelectronic UV.

Conform celor menționate anterior considerăm că este argumentată actualitatea temei de cercetare, respectiv importanța elaborării structurilor cu semiconductori cu BIL, a materialelor micro- și nanocompozite cu proprietăți fizice conjugate, studiul metodelor de obținere a compoziției chimice și elementare, a proprietăților optice și luminescente inclusiv și a masivelor din nanoformațiuni dopate cu *Eu*. La momentul inițierii cercetărilor la tema nanoformațiunilor de β -*Ga*₂*O*₃ acest compus 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 atmosfera îmbogățită cu oxigen, a semiconductorilor pe baza compușilor galiului (*GaN*, *GaAs*, *GaSe*). Necăutând la varietatea metodelor de fabricare, structura și proprietățile fizice de bază sunt asemănătoare. Totodată, nu a fost stabilită legătura dintre tehnologia de fabricare și proprietatea nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 individuale, cât și a structurilor pe baza lor.

Teza include rezultate ale cercetărilor efectuate în laboratoarele de cercetare științifică ale Institutului de cercetare și Inovare al Universității de Stat din Moldova, laboratoarele de cercetări științifice: "Fizica semiconductorilor și dispozitivelor", "Fotonica și Metrologia Fizică"; Centrul Regional Interdisciplinar științifico-educațional pentru Studiul Materialelor Avansate. Investigațiile structurale, morfologice și difuzia Raman, au fost efectuate în centrele de cercetare ale Universității Christian-Albrechts din Kiel, Germania, Universitatea Tehnică a Moldovei și Universitatea Tehnică din Talin, Estonia.

Scopul și obiectivele tezei

Lucrarea dată are drept scop elaborarea procedeelor 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 stabilirea direcțiilor aplicative ale acestor materiale/structuri în domeniul optoelectronicii UV și vizibile.

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

• Sinteza compușilor și creșterea a monocristalelor *GaS*, *GaSe*. *Ga*₂*Se*₃, prin metoda Bridgman, și monocristalelor Ga_2S_3 prin metoda CVD, cu dimensiuni geometrice suficiente pentru măsurări optice și fotoelectrice.

• Sinteza compusului β - Ga_2O_3 nanostructurat, a structurilor oxid propriu (β - Ga_2O_3) semiconductor lamelat (GaS, GaSe) și oxid propriu β - Ga_2O_3 semiconductor cu defecte structurale proprii (Ga_2S_3 și Ga_2Se_3), prin TT a monocristalelor de GaS, GaSe, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , la temperaturi înalte în aer.

• Sinteza compozitelor din micro- și nanocristalite de β - Ga_2O_3 și ZnO prin TT în aer la temperaturi înalte a monocalcogenurilor de galiu intercalate cu Zn și stabilirea compoziției elementare și a compoziției chimice a materialelor sintetizate.

• 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 DSO (*Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃).

• 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 DSO și pe lamelele din monocristale lamelate, 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 DSO și semiconductori lamelari.

• Studiul mecanismelor de generare și de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în semiconductori oxidici, în compozite și structuri cu semiconductori nanostructurați pe baza compușilor cu DSO 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 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 ($Eg \ge 4 \text{ eV}$) și elaborarea structurilor cu straturi fotosensibile pe baza acestor materiale, aceste cerințe le poate satisface compusul β -Ga₂O₃. Temperatura înaltă de topire a acestui material limitează posibilitățile fabricării structurilor semiconductoare ca elemente de bază în dispozitivele optoelectronice. Printre semiconductorii cu bandă largă sunt și compușii galiului cu sulful și seleniul așa ca GaS, GaSe, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 . La temperaturi sub punctul de topire a acestor cristale are loc emisia din stratul de la suprafață a S sau Se, locul cărora poate fi ocupat de atomii de O sau N. Întrucât energia de disociere a moleculei de O_2 este cu ~2 eV mai mică decât a moleculelor N_2 probabilitatea formării compusului Ga - O (faza stabilă β - Ga_2O_3) este mai mare decât a compusului GaN. Eficacitatea absorbțională a radiației în stratul subțire de β -Ga₂O₃ și respectiv de foto-generare a purtătorilor de sarcină de neechilibru poate fi mărită prin împrăștierea radiației în stratul de semiconductor microgranulat. Microgranularea stratului de β -Ga₂O₃ pe substrat cristalin de sulfură/seleniură de galiu se va obține datorită diferenței dintre coeficienții dilatării termice și de structura cristalină a componentelor structurilor β -Ga₂O₃ – sulfură/seleniură de galiu. Acestea sunt factorii care au determinat selectarea materialelor și planul de cercetare al tezei de doctorat.

Metodologia cercetării științifice

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

• Au fost sintetizați compușii chimici și crescute policristale de Ga_2Se_3 și monocristale de 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 DSO (Ga_2S_3) și semiconductori lamelari (GaS, GaSe).

• Prin TT în aer la temperaturi înalte, a monocristalelor de Ga_2S_3 , GaSe, GaS și a policristalelor de Ga_2Se_3 , neintercalate și intercalate cu Zn, a monocristalelor de GaSe dopate cu Eu, au fost obținute compozite nanocristaline β - Ga_2O_3 cu semiconductori Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , structuri β - Ga_2O_3 semiconductor (GaS, GaSe, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) și structuri de tipul micro- și nanocompozit β - Ga_2O_3 -ZnO semiconductor cu DSO (Ga_2S_3) și semiconductor lamelat GaS și GaSe.

• Structura cristalină, compoziția chimică și elementară, omogenitatea compozițională în volum, morfologia suprafeței, au fost cercetate prin difracția razelor X, spectroscopia EDX, spectroscopia atomică emisională și IR absorbțională, difuzie combinată Raman.

• Proprietățile optice ale compozitelor sulfurii de galiu (GaS, Ga_2S_3) și seleniurii de galiu (GaSe, Ga_2Se_3), ale oxidului propriu a acestora, au fost studiate prin metodele optice de absorbție, din măsurarea transmitanței și a reflexiei la incidență normală, și a reflexiei difuze în regiunea MBA 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, dopate cu Eu, a nanocompozitelor acestora cu oxizi β - Ga_2O_3 și ZnO, și a stratului de la interfața structurilor semiconductor oxid propriu, au fost studiate prin intermediul spectrelor de emisie fotoluminescentă la excitare cu radiații din adâncul benzii fundamentale a acestora și din analiza proceselor de relaxare a fotoluminescenței.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării

• Identificare în premieră a condițiilor tehnologice de obținere a compozitelor din micro- și nanocristalite din semiconductori cu DSO din clasa materialelor $A_2^{III}B_3^{IV}$ (*Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃) microși nanostructurate din sulfură și seleniură de *Zn*, prin TT la temperaturi înalte în vapori de *Zn* a monocristalelor *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃.

• În premieră s-au obținut structuri semiconductoare compozite ZnS/Ga_2S_3 și $ZnSe/Ga_2Se_3$, din care prin tratament termic în aer la temperaturi înalte se obțin compozite din nanoformațiuni (nanofire, nanolame, nanobare) din oxizi β -Ga₂O₃ și ZnO.

• Determinarea în premieră a factorilor tehnologici de obținere a compozitelor din micro- și nanoformațiuni din semiconductori cu DSO (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) din semiconductorul cu BIL β - Ga_2O_3 , cât și a structurilor din straturi de oxid propriu-semiconductor $Ga_2S_3(Ga_2Se_3)$.

• În premieră s-a stabilit corelația dintre tipul nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 și structura cristalină a semiconductorului supus tratamentului termic în aer la temperaturi înalte, cât și capacitatea de absorbție a oxigenului din atmosferă a nanofirelor, nanopanglicilor și a nanobarelor de β - 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 TT în aer a cristalelor cu DSO și a cristalelor lamelare, păstrează proprietățile semiconductoare de bază caracteristice materialelor componente.

• Rezultatele experimentale privitor la mecanismele de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale, a spectrelor Raman, și la natura benzilor de emisie FL, sunt interpretate pe baza materialelor aprobate teoretic și confirmate experimental în semiconductori oxidici cu BIL.

• În premieră s-a demonstrat că prin tratament termic în aer a monocristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu* se formează un material compozit din nanoformațiuni de oxizi a galiului și a europiului cu fotoluminescență determinată de tranzițiile electronice în ionul Eu^{3+} .

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

• S-a stabilit rolul defectelor pe suprafața împachetărilor structurale și a defectelor structurale proprii în formarea germenilor de cristalizare a oxidului propriu, cu nanostructurarea suprafeței semiconductorului lamelar și la formarea micro- și nanocompozitelor din cristalite ale materialului de bază și a oxidului de galiu (β -Ga₂O₃).

• S-a stabilit că Zn intercalat în semiconductori cu DSO, din clasa sulfurii și a seleniurii de galiu, la temperaturi înalte formează legături chimice cu sulful și seleniul, care servesc ca germeni de cristalizare a compușilor ZnS și ZnSe.

• S-a demonstrat că defectele de pe suprafața monosulfurii și a monoseleniurii de galiu servesc ca centre de germinare, atât a cristalelor sulfurii și seleniurii de zinc, cât și a centrelor de germinare a oxidului β -Ga₂O₃.

• Obținerea compozitelor nanostructurate cu BIL, fotoluminescente în regiunea UV și albastru a spectrului.

• Tipul nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 (fire, panglici, granule sau turnuri) formate prin TT la temperaturi înalte, pe suprafața sulfurilor și seleniurilor de galiu (cu structură lamelară și cu DSO), depinde de structura cristalină și de capacitatea de absorbție a gazelor pe suprafață. Astfel, pe suprafața cristalelor GaS și GaSe predomină nanofire/nanolame, pe când stratul de β - Ga_2O_3 pe suprafața cristalelor cu DSO predomină formațiunile granulare.

• Indiferent de tipul formațiunilor obținute prin TT în aer, pe suprafața sulfurilor și a seleniurilor de galiu, prin măsurări a spectrelor Raman, s-a stabilit prezența politipului β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică.

• S-a demonstrat că pe baza micro- și nanocompozitelor de β - Ga_2O_3 și β - Ga_2O_3 -ZnO, pot fi elaborate surse de radiație în diapazonul UV-albastru, precum și pentru radiație din regiunea galben-roșu pe baza compozitului oxidic obținut prin TT în aer a cristalelor GaSe dopate cu Eu sa demonstrat posibilitatea obținerii structurilor cu strat optic activ dispersat în regiunea UV pe baza oxidului β - Ga_2O_3 microstructurat.

• Din analiza benzilor de FL și a proceselor de relaxare a FL s-au stabilit mecanismele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru pe suprafața stratului de Ga_2O_3 și de la interfața heterojoncțiunilor Ga_2O_3 - Ga_2S_3 , Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 , Ga_2O_3 - Ga_2S și Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 .

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

• Tratamentul termic în aer a monocristalelor din seleniură și sulfură de galiu, cu straturi diferite (lamelare cu legături de valență închise și cu DSO), duce la formarea compozitelor alcătuite din cristalite cu dimensiuni submicrometrice de oxid de galiu (β -Ga₂O₃), semiconductor primar și a straturilor acestora.

• Compoziția chimică și structura cristalină a formațiunilor de β -Ga₂O₃, nu depinde de structura cristalină, tipul și concentrația dopantului în compușii de GaS, GaSe, Ga₂S₃ și Ga₂Se₃.

• Perfecțiunea structurală a compușilor lamelari GaS/GaSe, defectele structurale 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 β - Ga_2O_3 obținut prin TT în aer a monoseleniurii de galiu dopat cu Eu.

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale lucrării au fost prezentate și discutate la 8 conferințe internaționale: ICTEI 2018; ICEMRS 2017, 2018; IFMBE-2018,2019; ICMSCMP 2018) și 4 conferințe naționale USM 2017-2020.

Publicații la tema tezei

Rezultatele 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); 3 articole în reviste naționale (Moldavian Journal of the Physical Sciences, Studia Universitatis: Seria Științe exacte și economice; Fizică și tehnică: procese, modele, experimente); 11 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 261 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.

Conținutul de bază al lucrării

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, 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 DSO de tipul $A^{III}_2B^{VI}_3$ neitercalați 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 literatură 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*, *S*, *Se* și de obținere a oxidului β -*Ga*₂*O*₃. O atenție deosebită se acordă proprietăților fizice ale oxidului β -*Ga*₂*O*₃, obținut sub formă de nano și microformațiuni prin diverse proceduri tehnologice, de la tehnologia de oxidare a galiului metalic, a compușilor galiului cu elemente chimice din grupele V și VI prin reacții chimice de sinteză la temperaturi joase, cât și cu aplicații a tehnologiilor moderne, cum sunt depuneri în radiofrecvență și prin epitaxie cu fascicole moleculare. Totodată, se analizează lucrările științifice în care se cercetează și faza α -*Ga*₂*O*₃, care este considerată o fază metastabilă la temperaturi joase. Această fază a oxidului de *Ga*, având structură cristalină de tipul α - Al_2O_3 este considerată ca material de perspectivă pentru obținerea heterojoncțiunilor cu oxizii aluminiului și ai 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 β - Ga_2O_3 coincid, sunt stabilite criteriile de deosebire a acestor două faze prin analiza diagramelor XRD.

Compoziția elementară, structura și dimensiunile cristalografice se determină din măsurări XRD, EDX și Raman. Straturi subțiri de nanofire de β -Ga₂O₃ au fost obținute prin metodele bine cunoscute în tehnologia materialelor semiconductoare, dar și prin tehnologia de transformare a straturilor subțiri policristaline de Ga₂O₃. Se analizează și metodele de dopare a nanofirelor de β -Ga₂O₃ cu Mn și de obținere a acestor straturi pe substrat din compuși a galiului cum sunt GaN, GaAs și GaSe. De asemeni, 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 împrăștiere 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.

În **Capitolul doi** sunt descrise metodele de obținere a compușilor primari *GaS, GaSe, Ga*₂*Se*₃ și *Ga*₂*S*₃, a ansamblurilor de nanoformațiuni de β -*Ga*₂*O*₃ și a structurilor β -*Ga*₂*O*₃, sulfură și seleniură de galiu. Compușii galiului cu sulful și seleniul au fost sintezate într-un cuptor cu două secții. În sectorul cu temperatura cu ~100° mai mare ca temperatura de solidificare a compusului respectiv, se găsește *Ga*, iar în cea de a doua secție, la temperatura 773 K sau 973 K se găsește *S* sau *Se* în stare lichidă. Temperatura în această stare nu depășește mărimea la care presiunea vaporilor de *S* Sau *Se* să fie mai mare de 1,5 atm. Sinteza se consideră finalizată după ~2 ore la care întreaga cantitate de sulf sau seleniu a intrat în reacție cu galiu. Au fost obținute lingouri policristaline cu masa de 20÷25 g și diametrul de 14÷16 mm. Monocristalele de β -*Ga*₂*S*₃ au fost crescute prin reacții de transport atestate de vapori de *I*₂ într-un cuptor cu două secții la diferența de temperaturi de ~20÷30 K. Ca material primar s-a folosit policristalul de *Ga*₂*S*₃. Monocristalele de *GaS* și *GaSe* au fost crescute prin metoda Bridgman verticală. Au fost obținute monocristale cu diametrul de 12÷14 mm și masa ~20 g. Policristalele de β -*Ga*₂*Se*₃ de culoare roșu-închis, cu suprafețe netede, au fost crescute prin metoda Bridgman. 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.

Compoziția chimică a materialelor obținute a fost studiată folosind diagramele XRD și spectrele de difuzie combinată a luminii (Raman). Materialul sintezat din componente elementare Ga și Se, luate în proporție 2/3 reprezintă faza monoclinică β - Ga_2Se_3 . Prin metoda CVD în atmosferă de I_2 au fost obținute monocristale de Ga_2S_3 , cu rețea cristalină monoclinică. Din monocristalele β -GaS și β -GaSe crescute prin metoda Bridgman prin despicare, s-au obținut lame monocristaline perfecte cu grosimi necesare pentru măsurări optice și pentru fabricarea straturilor din nano- și microformațiuni de β - Ga_2O_3 , fără suport și a straturilor cu oxidul β - Ga_2O_3 pe substrat de GaS, GaSe, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 .

Au fost obținute compozite din cristalite de *ZnS* și *GaS* prin TT a plăcilor monocristaline în vapori de *Zn*. Intercalarea cu atomi de galiu s-a efectuat prin difuzie din topitura de galiu la temperaturi mai mici cu 100÷200° decât punctul de topire a cristalelor *GaS* și *GaSe*. Din analiza diagramelor XRD s-a stabilit că prin TT la temperatura 873 K a plăcilor monocristaline de *GaS* în vapori de *Zn* se obține un material compus din microcristalite de *GaS*, *ZnS*, *Ga*₂*S*₃ și pulberi de *Ga*. TT în atmosferă la temperaturi cu 50÷100 K mai joase de punctul de topire a acestui compozit se obține un material format din micro- și nanocristalite de *ZnO* și β -*Ga*₂*O*₃.

Morfologia suprafeței straturilor de β -Ga₂O₃ fără substrat, a straturilor β -Ga₂O₃sulfură/seleniură de galiu a fost studiată cu ajutorul imaginilor SEM. S-a stabilit că morfologia suprafeței stratului de β -Ga₂O₃ se schimbă de la suprafața gofrată la micro- și nanofire sau nanopanglici în funcție de structura cristalină a materialului primar (Ga₂S₃, Ga₂Se₃ cu rețele cristaline monoclinice), (GaS, GaSe cu rețele hexagonale) și de temperatura de oxidare a acestora. Gofrarea suprafeței eșantioanelor are loc în rezultatul contractării acestora la înlocuirea atomilor de S sau Se cu atomii de oxigen.

Compoziția elementară a materialelor compuse din oxidul β -Ga₂O₃ și semiconductorii lamelari (GaS, GaSe) și semiconductorii cu DSO (Ga₂S₃, Ga₂Se₃) au fost determinate din măsurări EDX, iar compoziția structurală sa analizat prin măsurări de difracție a razelor X și împrăștierea difuză a luminii (spectroscopia Raman). Totodată s-au determinat energiile fononilor activi la formarea spectrului Raman și a benezilor de vibrație IR. S-a stabilit că prin TT a cristalelor de GaS în atmosferă, la temperatura 1023 K, se obține un strat la suprafața eșantionului compus din cristalite de GaS și β -Ga₂O₃, pe când la majorarea temperaturii cu 100°, stratul de la suprafață conține numai cristalite de β -Ga₂O₃.

Spectrele de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale au fost determinate din măsurări a coeficientului de transmisie și de reflexie, pe când a materialelor compozite in cristalite de β - Ga_2O_3 și sulfuri sau seleniură de galiu acestea au fost obținute din măsurări ale spectrelor de RD, folosind funcția Kubelka-Munck. Din analiza acestor spectre s-a determinat caracterul tranzițiilor optice și LBI a nano- și microformațiunilor de β - Ga_2O_3 și ZnO, cât și a cristalitelor de ZnSe din materialul compozit Ga_2Se_3 -ZnSe.

În acest capitol este descrisă instalația de măsurare a spectrelor de FL. O atenție deosebită se acordă metodei de excitare a fotoluminescenței materialelor cu BIL cum este compusul β -Ga₂O₃ ($E_g \approx 4,7 \div 4,9 \text{ eV}$). Benzi de intensitate UV, cu lungimi de undă din intervalul 234÷254 nm și 252÷282 nm au fost selectate din spectrul de emisie a lămpilor cu vapori de Hg la presiune înaltă. Compoziția spectrală și intensitatea relativă a liniilor din aceste benzi depinde de presiunea vaporilor de Hg. Astfel linia 254 nm în lămpile cu presiune supraînaltă este absorbită de srtatul de Hg cu temperaturi joase.

În Capitolul trei sunt prezentate rezultatele cercetării structurii cristaline a straturilor de β -Ga₂O₃ pe substrat de semiconductori cu DSO ordonate (Ga₂S₃ și Ga₂Se₃). Straturile compuse din nano- și microformațiuni de β -Ga₂O₃, au fost obținute prin TT în aer, a monocristalelor Ga₂S₃ și a policristalelor formate din blocuri de Ga_2S_3 la temperaturi din intervalul de la 973÷1173 K cu durata de la 30 min până la 12 ore. Structura cristalină a compozitelor obținute au fost studiate prin difracția razelor X în intervalul unghiurilor de difracție 2θ de la 10° până la 90°÷120°. Din analiza diagramelor XRD s-a observat că multe linii de difracție de la rețeaua cristalină monoclinică a compuşilor Ga_2S_3 şi β - Ga_2O_3 parțial sau complet se contopește. A fost selectat intervalul unghiurilor 2θ în care univoc pot fi identificate liniile de difracție a compusului β -Ga₂O₃. Materialul obținut la temperatura 1073 K este compus din cristalite de β -Ga₂O₃ și de Ga₂S₃. Dimensiunile medii ale cristalitelor de β -Ga₂O₃ și Ga₂S₃ din compozit au fost determinate din analiza conturului liniilor de difracție folosind formula Debye-Scherrer, sunt de 62 nm, și respectiv, 52 nm. Dimensiunile medii a cristalelor de β -Ga₂O₃ în eșantioanele obținute la temperaturi mai înalte se micșorează. În eșantioanele obținute la temperatura 1173 K sunt de ~ 2 ori mai mici față de cele obținute la 1073 K. Compoziția chimică a stratului de la suprafața eșantioanelor a fost studiată prin metoda spectroscopiei Raman. Datorită coeficientului de RD mare în regiunea vizibilă, adâncimea de pătrundere a radiației laser cu lungimea de undă 481 nm nu depășește câteva zeci de micrometri.

Spectrele Raman a eșantioanelor de β - Ga_2O_3 sau Ga_2S_3 obținute la temperatura 1073 K conține benzi de vibrație caracteristice atât pentru cristalele de Ga_2S_3 , cât și de la cristalitele β - Ga_2O_3 , pe când spectrul Raman a stratului de material obținut la temperatura cu 100° mai mare conține numai benzile de vibrație a formațiunilor β - Ga_2O_3 .

Spectrele de difuzie Raman a straturilor de material format în rezultatul TT în aer la temperaturi de la 873 K până la 1173 K cu durata de la 30 minute până la 1 oră, pe suprafața policristalelor Ga_2Se_3 conține același ansamblu de benzi de vibrație ca și stratul de oxid de pe suprafața cristalelor Ga_2S_3 . Din analiza spectrelor Raman se conchide că prin TT în aer la temperaturi înalte ($873 \le T \le 1173$ K) pe suprafața cristalelor cu DSO (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) se formează un strat de micro- și nanoformațiuni de β - Ga_2O_3 . Procesul de formare a stratului de oxid pe suprafața policristalelor Ga_2Se_3 decurge mult mai intens față de cea pe monocristalele de Ga_2S_3 .

În acest capitol sunt prezentate rezultatele studiilor structurale și compoziția elementară a monocristalului compozit, obținut prin TT în aer, a policristalelor Ga₂Se₃. S-a stabilit că TT în aer și în atmosferă inertă, la temperatură joasă, nu se modifică structura cristalină a politipului monoclinic de Ga2Se3, dar în rezultatul acestui procedeu are loc numai microgranularea policristalului. S-a stabilit că faza β -Ga₂O₃, în materialul obținut prin TT în aer la temperaturi înalte, a policristalelor Ga₂Se₃, prin metoda difracției razelor X este greu de identificat, întrucât sa observat coincidența liniilor de difracție a acestor doi compuși. Cu toate acestea, a fost stabilit criteriul de deosebire a rețelelor monoclinice Ga_2Se_3 și β - Ga_2O_3 prin prezența anumitor linii de difracție a razelor X și spectrelor de difuzie Raman. Compoziția elementară a stratului de microși nanoformațiuni formate pe suprafața policristalelor de Ga₂Se₃ a fost stabilită prin metoda spectroscopică EDX. Spectrele EDX au demonstrat că dacă în straturile de la suprafața eșantionului obținut la temperatură joasă (773 K) se observă o concentrație de ~3,5% de Ga2Se3, atunci esantioanele obținute la 873 K sunt acoperite cu un strat omogen de β -Ga₂O₃. De asemenea, în acest capitol se identifică mecanismul de granulare a policristalelor Ga₂Se₃ în rezultatul TT în aer la temperaturi înalte. Totodată, se arată că fisurile nu influențează omogenitatea stratului din nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ pe suprafața eșantionului.

Aici sunt prezentate rezultatele studiilor morfologice a stratului din nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ formate pe suprafața policristalelor Ga₂Se₃, dopate cu In, TT în aer scurtă durată. Stratul de β -Ga₂O₃ este format din nanobare și nanopanglici cu lungmii micrometrice. În acest capitol, se studiază spectrele de absorbție, atât a policristalelor primare de Ga₂Se₃, cât și a compozitului obținut prin TT a policristalelor în vapori de Zn, cât și a compozitelor acestora obținute prin TT în aer la temperaturi înalte. Întrucât aceste materiale difuzează lumina incidentă, proprietățile optice au fost obținute din analiza spectrelor de RD. S-a stabilit, că atât în materialele primare (Ga₂Se₃, Ga₂Se₃:Zn), cât și în compozitele β -Ga₂O₃ se realizează tranziții optice directe, și că LBI a stratului format din nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ depinde de temperatura la care se obțin materialele. LBI directe a oxidului β -Ga₂O₃ pe substrat de Ga₂Se₃ este în creștere de la 4,58 eV la temperatura 773 K până la 4,71 eV la temperatura 1153 K. Aici sunt prezentate rezultatele studiilor prin care se demonstrează că prin TT în aer a policristalelor de Ga_2Se_3 intercalate cu Zn se formează un material compus din cristalite de β - Ga_2O_3 , și din cristalitele de ZnO.

În continuare, se cercetează spectrele de FL, a oxidului β -Ga₂O₃ pe substrat de Ga₂Se₃, și a compozitului Ga₂O₃/ZnO, obținut prin TT a policristalelor Ga₂Se₃ intercalate cu Zn. Benzile de FL din spectrul stratului de β -Ga₂O₃ se interpretează pe baza modelului excitonului de transfer (legătura excitonică a electronului din vacantele V₀ și cu golul din vacanțele Ga). Prin selectarea lungimii de undă a fascicolului cu care se excită FL, se evidențiază FL cristalitelor de ZnO din compozit. Din dependența de temperatură a luminescenței stimulate termic, sunt determinate energiile nivelelor de captură în cristalele Ga₂S₃ și Ga₂Se₃ neintercalate și intercalate cu Zn.

În **Capitolul patru** se cercetează structura cristalină, compoziția chimică, proprietățile optice și fotoelectrice ale nanoformațiunilor din oxizi obținute prin TT a plăcilor de *GaS* și *GaSe* neintercalate și intercalate cu *Zn* și *Ga*, precum și a cristalelor de *GaSe:Eu*. Sunt elaborate procedee tehnologice și stabiliți parametri tehnici de obținere a compozitelor din semiconductorii lamelari *GaS(GaSe)*-sulfură/seleniură de *Zn*, pe baza acestor straturi subțiri formate din micro- și nanoformațiuni de β -*Ga*₂*O*₃, β -*Ga*₂*O*₃-*Ga*₂*S*₃(*Ga*₂*Se*₃) și β -*Ga*₂*O*₃-*ZnO*.

Studiile efectuate asupra eșantioanelor obținute la temperaturi a TT de la 973 K până la 1173 K. Din analiza diagramelor XRD, a spectrelor EDX și Raman s-a stabilit că în rezultatul TT la temperatura 1023 K din comisuri de *GaS* și *GaSe* se formează fazele intermediare *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ după care prin înlocuirea sulfului sau seleniului cu oxigenul se formează materialele compozite. În eșantioanele obținute la temperatura 1023 K ponderea fazei *Ga*₂*S*₃, prevalează față de faza β -*Ga*₂*O*₃, pe când în eșantioanele fabricate la temperatura 1173 K, faza *Ga*₂*S*₃ este în cantități mici dizolvată în β -*Ga*₂*O*₃. După cum s-a demonstrat, în stratul de material penetrat cu fascicolul de electroni în măsurări a spectrelor EDX a materialului obținut prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 30 minute concentrația sulfului este de ~0,08%. Prin măsurări a spectrelor EDX, atât a compozitelor din compusul β -*Ga*₂*O*₃ și semiconductorii cu defecte structurale ordonate (*Ga*₂*S*₃, *Ga*₂*Se*₃) cât și semiconductorii lamelari (*GaS*, *GaSe*) s-a stabilit prezența unui surplus de oxigen și mici cantități de *Ga*. De asemenea, se demonstrază că prin TT în vapori de *Zn* a monocristalelor de *GaS* și *GaSe* se formează materiale compuse din cristalite de (*GaS*, *GaSe*), (*Ga*₂*S*₃, *Ga*₂*Se*₃) și (*ZnS*, *ZnSe*). Stratul de β -*Ga*₂*O*₃ pe suprafața plăcilor de *GaS* se formează materiale compuse din cristalite de material cumperatura tin ace și panglici cu grosimi nanometrice și lungimi de până la câteva zeci de micrometri.

Nanoformațiunile de β - Ga_2O_3 pe suprafața plăcilor de GaS sunt formate din amestec de ace, panglici și turnuri în eșantioanele obținute la temperatura 1123 K, pe când un strat omogen de nanoace cu lungimi micrometrice se formează la temperatura 1173 K timp de 30 min.

Nano- și microformațiunile de β - Ga_2O_3 formate, atât pe substrat din semiconductor cu defecte ordonate, cum sunt cristalele de Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 , cât și pe suprafața (0 0 0 1) a monocristalelor lamelare (GaS, GaSe) difuzează efectiv lumina incidentă. În aceste condiții spectrele optice de absorbție au fost obținute din măsurări a spectrelor de RD. Sunt analizate spectrele de RD din care s-a stabilit că oxidul β - Ga_2O_3 format, atât pe suprafața plăcilor de GaS, cât și pe suprafața plăcilor de GaSe, este un semiconductor direct, LBI, care la temperatura camerei este egală cu 4,62 eV, pe când LBI directe a stratului de β - Ga_2O_3 pe substrat de GaSe este de 4,72 eV.

În acest capitol se studiază și spectrele optice a materialului format pe suprafața monocristalelor *GaS* și *GaSe* intercalate cu *Zn*. Spectrul de RD a acestui material conține două pante, una în regiunea MBA a oxidului β -*Ga*₂*O*₃, și alta a oxidului *ZnO*. Din analiza spectrelor de RD se determină LBI a compusului β -*Ga*₂*O*₃ și *ZnO* formați prin TT în aer la temperatura 1073 K a plăcilor *GaS* intercalate cu *Zn* egale cu 4,58 eV și, respectiv, 3,10 eV.

În acest capitol sunt analizate spectrele de FL a materialelor obținute prin TT în aer la temperaturi din intervalul 1073÷1173 K a plăcilor monocristaline de *GaS* și *GaSe* neintercalate, intercalate cu *Zn*, *Ga* și *GaSe:Eu* din care sunt propuse modelele diagramelor nivelelor energetice prin care au loc tranzițiile radiative luminescente în micro- și nanocristalitele de β -*Ga*₂*O*₃ și *ZnO* din compozitele respective. Din analiza curbelor de stingere în timp a intensității FL sunt determinați timpii de viață a stărilor energetice active la formarea benzilor FL.

În continuare se studiază dependențele I-U și caracteristicele spectrale ale fotocurentului a stratului format din nanopanglici și nanofire de β -Ga₂O₃ pe substrat monocristalin de GaS. S-a stabilit că marginea benzii de FC este în bună corelație cu spectrul de absorbție a structurii β -Ga₂O₃-GaS.

1. TEHNOLOGII DE FABRICARE, PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI APLICAȚII TEHNICE ALE OXIZILOR GALIULUI

În ultimul deceniu se conturează clar că aportul de bază în dezvoltarea societății umane, odată cu ecologia, este determinat de tempoul de dezvoltare a tehnologiilor informaționale bazate pe electronică și în particular pe optoelectronică. Baza progresului electronicii o constituie materialele cu proprietăți fizice avansate, cu caracteristici tehnice principial noi. În această categorie de materiale domină materialele semiconductoare nanostructurate, materiale care tot mai mult ocupă poziție cheie în dispozitivele sistemelor optoelectronice informaționale [1].

Una din problemele fundamentale ale optoelectronicii a fost și este, înregistrarea și emisia radiațiilor electromecanice în deosebi a celor radiații care există în mediul înconjurător. Criteriu de calitate a detectorului de radiație este raportul semnal/zgomot. Dacă semnalul este determinat de numărul și energia fotonilor, atunci sursele care produc zgomote sunt mult mai variate printre care pot fi (perfecțiunea materialelor din care este produs detectorul, temperatura și radiația de fond. Sensibilitatea detectorul pe bază de *Si*, funcționali în intervalul vizibil al spectrului, este foarte aproape de sensibilitatea ochiului uman, pe când sensibilitatea receptorilor de radiație infraroșie este cu multe ordine de mărime mai mică $(10^4 \div 10^5 \text{ eV})$, aceiași situație este și la recepția radiațiilor UV. Factorii care limitează pragul de sensibilitate a receptorilor radiației UV pe bază de *Si* sunt factorii optici (majorarea coeficientului de reflexie, micșorarea probabilității de interacțiune electron-foton) și radiația de fond. Influența acestor doi factori poate fi micșorată prin folosirea materialelor semiconductoare cu BIL și cu proprietăți fizice avansate. Aceste proprietăți cu prisosință le pot satisface la moment semiconductorii oxidici cu BIL sub formă de micro- și nanoformațiuni cât și a semiconductorilor cu DSO.

Unul dintre semiconductorii oxidici cu BIL care în ultimele două decenii intens se studiază sub diferite aspecte este oxidul Ga_2O_3 .

1.1. Tehnologii de fabricare și unele proprietățile fizice ale oxidului β -Ga₂O₃

 Ga_2O_3 ca și compusul Ga cu calcogenuri din grupa VI (*S*, *Se*, *Te*) așa ca Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaSe există sub diferite forme polimorfe. Actualmente sunt cunoscuți politipii, $\alpha \beta$, γ , δ și ε de Ga_2O_3 [2]. Se deosebesc formele polimorfe nu numai prin structura rețelei cristaline, dar și prin proprietățile optoelectronice. Spre exemplu, lărgimea benzii interzise a fazei metastabile α - Ga_2O_3 cu isostructură echivalenta a corundului (α - Al_2O_3) este de 2,41 eV mult mai mică față de 4,9 eV a politipului β - Ga_2O_3 [3].

Din aceste 5 faze polimorfe de Ga_2O_3 cvasistabile la temperatura camerei se consideră fazele α - Ga_2O_3 cu rețea cristalină romboedrică, β - Ga_2O_3 monoclinică și γ - Ga_2O_3 cubic. α - Ga_2O_3 este fază stabilă la temperaturi joase ($T \leq 953$ K). La temperaturi înalte ($T \geq 958$ K) α - Ga_2O_3 trece în β - Ga_2O_3 , fază cu proprietăți fizice stabile într-un interval larg de temperaturi. Odată cu proprietățile optice politipii Ga_2O_3 se deosebesc și prin proprietățile suprafeței [4, 5]. Proprietăți care determină domeniile aplicative ca dispozitive electronice și nu numai (receptori de radiații, senzori de gaze, catalizatori la descompunerea compusului organici ș.a.). Instabilitatea proprietăților fizice a fazei polimorfe α - Ga_2O_3 în condiții normale de temperatură și medii chimice, limitează aria aplicațiilor tehnice ale acestei faze. Deși este cunoscut că intervalul transparenței optice se lărgește considerabil în soluțiile solide a fazei α - Ga_2O_3 cu oxizii metalelor (Cr, Fe, V), lărgind astfel și aplicabilitatea acestora în dispozitive multifononice și magnetoelectrice [6] LBI (E_8 =4,8 eV) și parametrul rețelei cubice a oxizilor α - $Ga_2O_3 = \alpha$ - Al_2O_3 sunt în bună corelație, ceia ce face posibilă fabricarea structurilor α - $Ga_2O_3 = \alpha$ - Al_2O_3 și a soluțiilor solide pe baza acestor doi compuși, fapt care clasează oxizii galiului ca materiale de perspectivă în diverse dispozitive optoelectronice și optice pentru telecomunicații [7, 8].

 α - Ga_2O_3 este o fază metastabilă la temperaturi joase, la T>923 K, α - Ga_2O_3 trece în fază stabilă până la punctul de topire β - Ga_2O_3 .

Monocristalele masive de α - Ga_2O_3 în lucrarea [9] au fost obținute prin TT a pulberii de β - Ga_2O_3 la temperatura 1273 K și presiune hidrostatică de 21 GPa. Lingoul obținut prin această metodă conținea monocristale de Ga_2O_3 cu diametrul cuprins în intervalul 20÷200 µm. Faza stabilă α - Ga_2O_3 cu rețea cristalină de tipul α - Al_2O_3 a fost obținută prin tratament de scurtă durată la presiuni înalte ($P\approx35$ ÷40 GPa) [10, 11]. Straturi subțiri monocristaline de α - Ga_2O_3 au fost crescute pe suprafața "C" a plăcii de α - Al_2O_3 prin depunere din fază de vapori [12] în calitate de sursă de Ga s-a folosit soluția $Ga(C_5H_7O_2)_3$ în apă (0,05 mol/l). Soluția amestecată în ultrasunet (2,4 MHz) sau în flux de N_2 a fost pulverizată pe substrat de safir, suprafața (0 0 0 1), la temperatura 473 K.

În lucrarea [13] faza polimorfă α - Ga_2O_3 sa obținut prin metodă chimică din soluție a nitratului de galiu în apă amoniacală. S-a colectat precipitatul, care pentru obținerea a unei mase solide de α - Ga_2O_3 , este supus calcinării la temperatura 773 K timp de 5 ore. Materialul astfel sintetizat este compus din nanocristalitelor de α - Ga_2O_3 cu dimensiuni medii de ~ 25 nm.

Caracteristic pentru identificarea nanocristalitele de α - Ga_2O_3 sunt liniile de difracție XRD la unghiurile 2θ 24,3°, 41,5° și 55,0°, frecvențele de vibrație Raman cu numere de undă 216, 284, 430, 573, 689 cm⁻¹ și lărgimea benzii interzise directe de 4,5 eV [10, 13]. Straturi subțiri monocristaline de α - Ga_2O_3 au fost obținute din faza de vapori pe suport din corund la temperatura 743 K. Pentru aceasta, soluția în apă a compusului Ga ($C_5H_7O_2$) amestecat ultrasonor în prezența fluxului de N_2 a fost pulverizată pe substrat încălzit. Identificarea fazei α - Ga_2O_3 în [12] a fost stabilită prin măsurări a diagramelor de difracție a razelor X a și spectrelor de difuzie Raman.

Politipul β - Ga_2O_3 ca și oxizii metalelor din grupa III, este un material cu punct de topire la temperaturi înalte (~2013 K) sau (2080 K) [2, 14]. În lucrarea [15] monocristalele β - Ga_2O_3 , cu dimensiuni geometrice suficiente pentru măsurări optice au fost crescute prin metoda zonei termice flotante [16, 17]. În calitate de material primar s-a folosit substanța obținută prin TT în aer la temperatura 1273 K timp de 12 ore a hidroxidului GaO(OH). Monocristalele cu dimensiuni milimetrice de β - Ga_2O_3 au fost obținute din topitură (metoda Bridgman modificată) și prin metoda zonei termice flotante. Monocristalele cu structura cristalină de tipul α - Al_2O_3 cu dimensiuni 4x2x1 mm³, orientate de-a lungul axei C_2 au fost crescute prin metoda zonei termice flotante, zona termică a fost formată cu un flux de radiație cu banda spectrală larg focalizată, generat de o lampă cu arc electric în gaz inert (*Xe*).

Monocristalele β - Ga_2O_3 , din care prin despicare au fost obținute lame cu aria 0,4x1,0 cm² cu grosimea de la 65 µm până la 2,4 mm, au fost crescute în containere din iridium prin metoda Czochralski. Conductibilitatea electrică la temperatura camerei varia în intervalul 10⁻³÷10⁻⁵ Ω ⁻¹cm⁻¹. Conductibilitatea electrică a monocristalelor β - Ga_2O_3 se micșorează cu 3÷4 ordine de mărime prin doparea cristalelor cu 0,005÷0,1 % at. de *Cr* [18]. Concentrația electronilor la temperatura camerei în cristalele β - Ga_2O_3 , crescute în atmosferă inertă este de 10¹⁸ cm⁻³. Mobilitatea electronilor fiind de ~100 cm²V⁻¹s⁻¹ [19]. Straturi subțiri de β - Ga_2O_3 :*Eu* cu luminescența intensă în regiunea vizibilă de asemenea au fost obținute și prin depunere asistată cu impulsuri laser [20]. Dispersarea materialului primar s-a efectuat cu impulsuri de lumină cu frecvența 2 Hz generate de un laser cu excimer (energia 225 mJ) [20]. Atât excitarea FL cât și emisia radiației în regiunea spectrală 540÷720 nm are loc în rezultatul tranzițiilor electronice ⁵ $D_{0.4} \leftrightarrow$ ⁷ $F_{0.4}$ în ionul *Eu*³⁺.

Straturi subțiri de β -Ga₂O₃ sub forma de ace ascuțite au fost crescute pe suprafața (1 0 0) a monocristalului GaAs [21]. Compoziția elementară, structura cristalină și dimensiunile cristalelor au fost determinate din măsurări XRD, EDS, Raman și imagini SEM. Totodată în această lucrare sa stabilit că eșantioanele obținute reprezintă surse reci de electroni, emisia cărora este simulată de câmp electric.

Efectul de emisie a electronilor din materialul compus din nanofire de β -Ga₂O₃ în câmp electric extern se evidențiază bine începând cu câmpul electric aplicat de 4 V/m. Densitatea curentului de electroni ajunge la ~100 A/cm² la câmp electric de ~9 V/m.

 Ga_2O_3 sub formă de ace orientate haotic pe suprafața substratului din Al_2O_3 au fost crescute prin călire a amestecului Ga metalic- pulbere de Ga_2O_3 până la temperatura 1373 K cu rata de încălzire de $\sim 10^{\circ}$ s⁻¹. Apoi cuptorul se răcește până la temperatura camerei în regim natural. Grosimea barelor este de ~ 25 nm, iar lungimea, de ordinul micrometrilor [22].

Forma unui câmp de nanofire β -Ga₂O₃ a fost crescute printr-o metoda neordinară și anume prin descărcarea din arc electric de curent continuu [23]. În calitate de catod, care a îndeplinit funcția și de substrat, sa folosit o tabletă fabricată prin presarea amestecului din pulbere de Ga₂O₃ și Ni/Co cu raportul de 1:1. În calitate de anod a servit un electrod de grafit. Arcul electric a fost generat în atmosfera Ar/O₂-400/100. Presiunea gazului a fost de 500 Torr. La intensități a curentului în arc de ~60 Å (tensiunea ~14 V) timp de ~5 s suprafața catodului se acoperă cu un strat alb din nanofire de β -Ga₂O₃. Caracteristic pentru nanofirele monocristaline de β -Ga₂O₃ sunt benzile de vibrație Raman cu numere de undă 201, 345, 417, 653 și 767 cm⁻¹.

Straturi subțiri de Ga_2O_3 s-au obținut prin evaporare în sistem magnetron în atmosferă inertă [24]. De asemenea au fost obținute straturi subțiri și prin transport a vaporilor de Ga în flux de amestec $Ar:O_2$ în proporție de 50:50 [25].

În lucrarea [26] prin TT în atmosferă de hidrogen straturile subțiri de Ga_2O_3 au fost transformate într-un câmp de nanofire. Au fost fabricate structuri formate din straturi de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici) pe substraturi. Straturile subțiri de β - Ga_2O_3 pe substrat de Al_2O_3 au fost depuse prin metoda diodei cu radiofrecvență. Folosind o sursă de radiofrecvență cu putere de 100 W în timp de 10 min s-au obținut straturi de β - Ga_2O_3 cu grosimea de ~500 nm. Presiunea argonului în incinta pentru sinteza straturilor subțiri a fost de 5 \cdot 10⁻³ Torr, temperatura substratului de Al_2O_3 pe parcursul formării stratului de Ga_2O_3 a fost menținută la 873 K.

În lucrarea [22] este descrisă o metodă originală de obținere a straturilor subțiri din nanofire de β -Ga₂O₃. Straturi subțiri de nanofire de β -Ga₂O₃ au fost crescute pe substrat de Al₂O₃ într-un cuptor la temperatura 1373 K. În calitate de material primar sa luat un amestec din Ga cu puritatea 99,99% și pulberi de Ga₂O₃ (puritatea 99,95 %). Al₂O₃ a fost plasat deasupra amestecului Ga-Ga₂O₃ la distanța de ~0,2 mm. Cuptorul a fost încălzit cu rata 10° pe minut până la 1273 K, după care a fost răcit timp de 60 min. În acest interval de timp suportul de Al₂O₃ s-a acoperit cu nanofire de β -Ga₂O₃ haotic orientate. Prin această metodă au fost obținute nanofire de β -Ga₂O₃ cu lungimea de ~1µm și grosimea de ~40 nm.

 β - Ga_2O_3 - pur datorită LBI de 4,8 eV manifestă conductibilitate electrică joasă [27], fapt prin care se limitează aplicațiile tehnice bazate pe conductibilitatea electrică. După cum s-a demonstrat în lucrarea [28] doparea filmelor de β - Ga_2O_3 cu Sn duce la majorarea conductibilității electrice. Straturi subțiri de β - Ga_2O_3 dopate cu Sn au fost obținute prin metoda MOCVD [28]. În calitate de sursă au servit două componente separate, $Sn(C_2H_5)$ și $Ga(CH_3)$ la temperaturile 279 K și respectiv 287,65 K. Ca gaz transportor a servit azotul molecular de înaltă puritate (9 N). Prin metoda descrisă au fost obținute straturi subțiri de β -Ga₂O₃:Sn cu rezistență specifică de 0,12 Ω ·cm și mobilitate a golurilor ~12 cm²/V·s.

Cordoanele monocristaline de β - Ga_2O_3 au fost obținute prin tehnologie chimică la temperaturi joase (~473 K) folosind ca material de bază acetilacetonat de galiu [29]. Firele de β - Ga_2O_3 au fost crescute pe substrat de *Si*.

Nanofirele de β - Ga_2O_3 dopate cu Mn au fost obținute prin TT în spațiu deschis la temperatura 1423 K, a unui amestec de Ga-metalic și pulbere de $MnCO_3$ cu durata 1÷15 ore [30]. Nanofirele β - Ga_2O_3 :Mn au fost obținute pe suport din Ga_2O_3 -cristalin. Prin studii a spectrelor Raman s-a confirmat că materialul obținut reprezintă anume nanofire de β - Ga_2O_3 dopate cu Mn, dar nu compusul $MnGa_2O_4$ cu rețea de timpul spinel.

Straturi subțiri compuse din nanofire de β - Ga_2O_3 pe substraturi subțiri de Au și Fe au fost obținute prin transportul a vaporilor de Ga la temperatura ~1273 K în flux de Ar [31, 32]. În tehnologia aplicată de către Kumar ș.a., straturile subțiri de Au și Fe pe substrat din Al_2O_3 au servit ca catalizator la obținerea nanofirelor și nanolamelelor β - Ga_2O_3 cu dimensiuni micrometrice.

Ansambluri de nanofire, nanopanglici și nanolamele monocristaline de β -Ga₂O₃ au fost obținute prin reacția vaporilor de Ga și apă la temperatura 973 K [33]. Structura monocristalină a nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ a fost demonstrată prin difracție a fascicolului de electroni. Reacțiile chimice de obținere a oxidului Ga₂O₃ prin oxidarea termică a galiului metalic au fost propuse în multe lucrări, printre care putem menționa [23, 34]. Conform acestor lucrări oxidul β -Ga₂O₃ se obține prin următoarele reacții:

$$4Ga(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2Ga_2O_3(s) \tag{1.1}$$

$$4Ga(l,v) + Ga_2O_3(s) \to 3Ga_2O(v) \tag{1.2}$$

$$2Ga_2O(v) + 2O_2(g) \to 2 Ga_2O_3(s)$$
(1.3)

unde l, g, v și s – lichid, gaz, vapori, solid.

Nanostructurile β -Ga₂O₃ au fost obținute prin TT a nitritului de galiu (GaN) în pulberi [35, 36] și în monocristale [37]. Pulberile de GaN în [35] au fost obținute prin calcinare a sării nitrate de galiu la temperatura 1223 K în flux de amoniac. Pentru obținerea oxidului de galiu β -Ga₂O₃ nanostructurat pulberile de GaN au fost încălzite cu rata de 5° pe minut, până la (1123 K÷1373) în flux de azot și în continuare creuzetul cu substanță a fost scos din cuptor și răcit în aer până la temperatura camerei. Straturile subțiri de GaN (~6µm) au fost obținute prin metoda MOCVD [36]. Oxidarea în aer a straturilor de GaN s-a petrecut la temperaturi de la 873 până la 1273 K. În rezultatul TT stratul microscopic omogen de GaN s-a transformat într-un strat format din microcristalite de β -Ga₂O₃.

Aplicații tehnice mult mai vaste, față de dispozitivele optoelectronice pe bază de Ga_2O_3 nanostructurat, o au heterojoncțiunile cu element fotoactiv din Ga_2O_3 și semiconductori cu BIL. Interesul deosebit a cercetătorilor la momentul efectuării lucrărilor la temă a fost orientat, anume, asupra semiconductorilor pe baza compușilor galiului ($A^{III}B^{V}$, $A^{III}B^{VI}$ și $A_2^{III}B_3^{VI}$). Heterojoncțiunile β - Ga_2O_3 -GaN au fost fabricate prin evaporare în radio-frecvență a galiului în plasmă de oxigen [38]. Temperatura substratului de *n*-GaN a fost de 1073 K. Stratul de β - Ga_2O_3 în această structură a fost compus din două straturi cu grosimi submicrometrice diferite. Heterojoncțiuni β - Ga_2O_3 -GaN fotosensibile în regiunea UV ($\lambda \leq 237$ nm) au fost sintetizate prin TT la temperatura 1273 K în atmosferă de oxigen a straturilor subțiri de GaAs au fost sintetizate prin TT în atmosferă $Ar:O_2$ (6:1) la temperatura de la 973 K până la 1273 K a plăcilor de GaAs. În rezultatul acestui procedeu tehnologic suprafața stratului de GaAs se acoperă cu un strat de nanoformațiuni (nanopanglici, nanobare). Studiile spectrelor Raman au demonstrat că stratul format pe suprafața stratului de GaAs reprezintă compusul β - Ga_2O_3 [40].

Cu scopul fabricării nanoreceptorilor de radiație în regiunea UV flexibili în lucrarea [41] au fost efectuate cercetări tehnologice de obținere a nanoheterojoncțiunilor β -Ga₂O₃-GaSe prin oxidarea filmelor ultrasubțiri de GaSe.

Este bine cunoscut că la suprafață (0 0 0 1) a lamelor de *GaSe* legăturile de valență sunt închise, fapt care micșorează probabilitatea absorbției a moleculelor de gaze și respectiv formarea compusului *Ga*₂*O*₃. Cu totul altă situație se atestă la muchia lamelor de *GaSe*. Pe muchia lamei atât legăturile de valență a *Se* cât și a *Ga* sunt descrise, fapt care favorizează formarea stratului de oxid (*Ga*₂*O*₃). În această lucrare au fost obținute heterojoncțiuni β -*Ga*₂*O*₃-*GaSe* prin oxidare termică a lamelor de *GaSe* cu grosimea de ~14 nm.

Imaginele SEM și analiza spectrelor de difuzie micro-Raman au demonstrat că, la temperaturi de oxidare de 973 K și mai mari inițial stratul de β -Ga₂O₃ se formează pe muchia lamei. Odată cu formarea stratului de β -Ga₂O₃ la temperatura 973 K are loc transformare de fază GaSe \rightarrow Ga₂Se₃.

A fost studiat mecanismul de formare a oxidului β - Ga_2O_3 oxidare termică a plăcilor din semiconductori lamelari GaS și GaSe [42-44]. Din analiza diagramelor XRD și a spectrelor Raman la diferite stadii tehnologice (temperatura și durata TT, compoziția atmosferei Ar:O), s-a stabilit ca în diagramele XRD a materialului obținut la temperaturi de ~973 K odată cu liniile de difracție a compusului primar GaS se evidențiază clar liniile de difracție a cristalelor monoclinice Ga_2O_3 și totodată sunt vizibile câteva linii cu contur larg de intensitate mică identificate ca reflexie de la planele cristalografice a rețelei monoclinice β - Ga_2O_3 . La temperaturi înalte (~1173 K) diagramele XRD conțin numai liniile de difracție a compusului β -*Ga*₂*O*₃. Conform rezultatelor studiului făcut în lucrarea [45] transformările de fază și structurile la temperatura TT 973 K se descriu cu reacțiile:

$$GaS + 1/4O_2 \rightarrow 1/3Ga_2S_3 + 1/6Ga_2O_3$$
 (1.4)

$$GaS + 3/4O_2 \to 1/3Ga_2S_3 + S$$
 (1.5)

La temperaturi înalte (1173 K) are loc disocierea compusului Ga_2S_3 cu formarea compusului β - Ga_2O_3 :

$$Ga_2S_3 + 3/2O_2 \rightarrow Ga_2S_3 + 3S\uparrow\tag{1.6}$$

Straturi subțiri compuse din nanofire de β - Ga_2O_3 au fost obținute prin tratament termic în aer îmbogățit cu Ar a plăcilor de GaSe la temperatura 1200 K [44]. Întrucât raza atomului de oxigen este de ~4,6 ori mai mică decât a ionului de Se și de ~3 ori de cât a ionului de S transformările de fază $GaS \rightarrow Ga_2Se_3 \rightarrow Ga_2O_3$ și $GaSe \rightarrow Ga_2Se_3 \rightarrow Ga_2O_3$ au loc cu contractarea suprafeței lamelor acestor semiconductori.

Structura stratului de β - Ga_2O_3 format pe suprafața lamelor de GaSe se schimbă de la ansambluri de nanofire care se obțin în rezultatul TT a plăcilor de GaSe în amestec aer-Ar, în ansambluri de particule cu suprafețe ovale și dimensiuni submicrometrice la TT în flux de O_2 - NH_3 [44].

Prezența amoniacului în gazul de lucru schimbă mersul reacțiilor chimice de formare a nanoparticulelor de β - Ga_2O_3 . După cum au demonstrat studiile din lucrarea [46] nanoclastere de GaN se obțin prin TT a straturilor subțiri de Ga_2O_3 în amoniac. Formarea nanoparticulelor de Ga_2O_3 poate fi determinată de oxidarea anume a clasterelor de GaN. În acest caz procesul de formare a nanoformațiunilor de Ga_2O_3 pe suprafața plăcii de GaSe decurge în trei etape descrise prin reacțiile chimice:

$$GaSe + 3/2O_2 \rightarrow Ga_2O_3 + 3Se\uparrow \tag{1.7}$$

$$2NH_3 \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g) \tag{1.8}$$

$$Ga_2O_3(s) + 2H_2(g) \rightarrow Ga_2O(g) + 2H_2O(g)$$

$$\tag{1.9}$$

$$Ga_2O(g) + 2NH_3(g) \rightarrow 2GaN(s) + H_2O(g) + 2H_2(g)$$
 (1.10)

$$2GaN(s) + (3/2 \cdot x)O_2(g) \rightarrow Ga_2O_3(s) + 2NO_x(g)$$

$$(1.11)$$

După cum s-a demonstrat în lucrările [42-44] în rezultatul oxidării straturilor subțiri de *GaN* se obțin nanoparticule de β -*Ga*₂*O*₃.

1.2. Compoziția chimică și structura compusului β-Ga₂O₃ nanostructurat

Compoziția chimică și structura rețelei cristaline a materialelor noi sintetizate de obicei se analizează prin metodele fizico-chimice, tradițional difracției razelor X și spectrele de vibrație a rețelei cristaline (spectrul Raman, IR de reflexie și absorbție). Aceste metode sunt folosite la analiza oxidului de galiu (Ga_2O_3) sub diferite forme (monocristale, policristale, micro- și nanocristale) indiferent de tehnologia de obținere.

1.2.1. Analiza compoziției prin difracție a razelor X

Din analiza multiplelor lucrări apărute în ultimele două decenii structura cristalină a oxidului Ga_2O_3 nanostructurat se identifică pe baza diagramelor XRD înregistrate în intervalul unghiurilor de difracție 2θ de la 30° până la 90°. După formă diagrama XRD de la nanoformațiunile de β - Ga_2O_3 constă după intensitate din două ansambluri de linii de difracție – linii intense prezente în intervalul unghiurilor 2θ 30÷38° și 55÷65° și linii de difracție de intensitate mică în intervalul unghiurilor 2θ 68÷75° [42, 47, 48]. După intensitate, în diagramele XRD a nanoformațiunilor β - Ga_2O_3 este dominantă linia de difracție de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (0 0 2), (2 0 2) și (1 1 1). Întrucât multe linii de difracție XRD de la cristalele β - Ga_2O_3 se suprapun cu liniile de difracție a semiconductorilor oxidici printre care sunt oxizi Bi, Sn, Mg informații suplimentare pentru confirmarea acestor oxizi în particular a oxidului β - Ga_2O_3 se obțin din spectrele Raman și IR de reflexie și absorbție.

1.2.2. Spectroscopia Raman

Informație valoroasă privitor la structura rețelei cristaline a materialelor noi se obține din analiza spectrelor Raman și IR de reflexie sau absorbție, aplicând principiului interzicerii alternative care se formulează după cum urmează [49]: benzile de vibrație a moleculelor sau cristale cu centrul de inversie active în spectrele Raman sunt interzise în spectrele IR de reflexie sau absorbție și invers, pentru moleculele sau cristalele fără centrul de inversie, tranzițiile vibraționale sunt permise, atât în spectrele Raman, cât și în spectrele IR.

În Tabelul 1.1 sunt incluse numerele de undă a benzilor de vibrație Raman a oxidului β -Ga₂O₃ sub formă de monocristale, pulbere și diferite tipuri de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici, nanoparticule și nanobare) și tehnologiile de obținere.

După cum se vede din acest tabel în intervalul numerelor de undă de la 110 cm⁻¹ până la 780 cm⁻¹ spectrele Raman a monocristalelor și a nanoformațiunilor (nanofire, nanopanglici, nanobare, nanoparticul) β -Ga₂O₃ conține 12 benzi de vibrație. După intensitate în spectrele Raman a materialelor analizate (monocristale, pulbere, nanoparticule, nanobare, nanopanglici și nanofire) predomină banda cu numărul de undă cuprins în intervalul 199÷202 cm⁻¹, acesta este urmat de banda cu număr de undă 765÷770 cm⁻¹.

Materialul, tehnologia obtinerii Freeventele în (cm ⁻¹) a benziur Raman Sursa Sursa 1. β ₂ -Ga ₂ O ₂ monocrista(a) 14 147 169 199 318 346 415 475 628 651 767 [15] 2. β ₂ -Ga ₂ O ₂ mulbere (b) - 142 167 194 320 344 415 473 627 651 765 [50] 3. Strat subtro β ₂ -Ga ₂ O ₂ - 147 172 202 323 349 419 478 633 662 770 [28] β ₂ -Ga ₂ O ₂ 117 147 172 202 323 349 418 476 630 654 768 [21] πanobare oxidare GaAs flux - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] nanobare oxidare GAAs flux - 147 170 199 317 346 418 475 628 653 767 [51] n	prin zona flotantă; (b) - metoda chimică; (c) - IT la temperaturi înalte.										-			
tehnologia obtinerii retenologia (β. G. α. β monocristal(a)) 114 147 169 199 318 346 415 475 628 651 767 [15] 2 β. G. α. β pubbere (b) - 142 167 194 320 344 415 473 627 651 765 [50] 3. Strat subjire (B. G. α. β MOCVD(Ga(C)) - 147 172 202 323 349 419 478 633 662 770 [28] 4. βG. α. β manofire Sursa (Ga+Ga; Ø.)(c) 117 147 172 202 322 348 418 477 630 654 768 [22] 5. βG. α. θ manofire Sursa (Ga+Ga; Ø.)(c) - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. β G. α. θ manofire Nursa Ga/ Armos/(01) - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 <td< th=""><th>N⁰</th><th>Materialul,</th><th colspan="10">Frecvențele în (cm⁻¹) a benzilor Raman Su</th><th>Sursa</th></td<>	N⁰	Materialul,	Frecvențele în (cm ⁻¹) a benzilor Raman Su										Sursa	
obtinerii		tehnologia	, , , , ,											
1. β_2 -Ga ₂ O ₂ - monocrisul(a) 114 147 169 199 318 346 415 475 628 651 767 [15] 2. β_2 -Ga ₂ O ₂ - pubere (b) - 142 167 194 320 344 415 473 627 651 765 [50] 3. Strat subjre β_2 -Ga ₂ O ₂ - manofire Sursa (Ga+Ga ₂ O ₃)(c) - 147 172 202 323 349 419 478 633 662 770 [28] 5. β_2 -Ga ₂ O ₂ - nanobare oxidare GaAs flux - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. β_2 -Ga ₂ O ₂ - nanobare oxidare GaAs flux - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. β_2 -Ga ₂ O ₂ - nanofire, nanoparglici. - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 7. β_2 -Ga ₂ O ₂ - nanofire, nanoparglici. - - 201 321 <th></th> <th>obținerii</th> <th></th>		obținerii												
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	114	147	169	199	318	346	415	475	628	651	767	[15]
2. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ mulbere (b) $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ MOCVD(Ga(C) $H_{3/3}$ - 147 172 202 323 349 419 478 633 662 765 [50] 4. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ manofire Sursa (Ga+Ga_{Q}O_{y})(c) 117 147 172 202 322 348 418 477 630 654 768 [22] 5. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ manofire oxidare GaAs - - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ manofire, nanopargici. Sursa Ga- vapori atmosferici $ArO_{z}(10:1)$ - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 7. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ manofire, nanofire - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. $\beta_{z}-Ga_{2}O_{z}$ manofire - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. $\beta_{z}-Ga_{z}O_{z}$ manofire <		monocristal(a)												
julbere (b) i <t< td=""><td>2.</td><td>β_2-Ga₂O₃-</td><td>-</td><td>142</td><td>167</td><td>194</td><td>320</td><td>344</td><td>415</td><td>473</td><td>627</td><td>651</td><td>765</td><td>[50]</td></t<>	2.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	-	142	167	194	320	344	415	473	627	651	765	[50]
3. Strat subjire β_2 -Ga ₂ O. MOCVD(Ga(C H ₃) ₃) - 147 172 202 323 349 419 478 633 662 770 [28] 4. β_2 -Ga ₂ O. manofire Sursa (Ga+Ga ₂ O ₃)(c) 117 147 172 202 322 348 418 477 630 654 768 [22] 5. β_2 -Ga ₂ O. manobare oxidare GaAs flux Ar:O ₂ (10:1) - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. β_2 -Ga ₂ O ₂ - manofire, manopanglici. Sursa Ga- vapori atmosferici - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 7. β_2 -Ga ₂ O ₂ - manofire sursa GaN. Descincare in arc de curent of anofire Sursa GaN. Descincare in anopariticus <i>O₂Ar</i> - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 9. β_2 -Ga ₂ O ₂ - manofire Sursa GaN Atmosfera 116 142 173 202 - - 416 - - - [43] 9.		pulbere (b)												
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	3.	Strat subtire	-	147	172	202	323	349	419	478	633	662	770	[28]
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		β_2 -Ga ₂ O_3 .												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		MOCVD(Ga(C												
4. $\beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre Surva (Ga+Ga_2 O_3)(c)$ 117 147 172 202 322 348 418 477 630 654 768 [22] 5. $\beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anobare oxidare GaAs flux - - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 6. \beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre, nanobare oxidare GaAs flux - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 6. \beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre, nanofre, nanopanglici. - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 7. \beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre, nanofre, anofre - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 7. \beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. \beta_2 \cdot Ga_2 O_2 \cdot anofre - - - $		$H_{3})_{3}$												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	4.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	117	147	172	202	322	348	418	477	630	654	768	[22]
Sursa (Ga+Ga ₂ O ₃)(c) - 191 310 337 406 466 621 646 - [21] 5. β_2 -Ga_2O_3- nanobare oxidare GaAs flux - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 6. β_2 -Ga_2O_3- nanofire vapori atmosferici ArO ₂ (10:1) - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 7. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN - - - - - - - - [43] 9. β_2 -Ga_2O_3- nanoopare <td></td> <td>nanofire</td> <td></td>		nanofire												
$(Ga+Ga_2O_3)(c)$		Sursa												
5. \$\beta_2-Ga_2O_3- nanobare oxidare GaAs flux 1.1 191 310 337 406 466 621 646 [21] 6. \$\beta_2-Ga_2O_3- nanofire, nanopanglici. 1.47 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] nanofire, nanopanglici. 1.47 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] nanofire, nanofire 2.01 321 345 417 476 630 653 767 [23] nanofire Sursa GaN. Descitarer in arc de curent continut. Plasma Ar:O2 2.01 321 345 416 [43] 102 [43] 103 -		$(Ga+Ga_2O_3)(c)$												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	5.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	-	-	-	191	310	337	406	466	621	646	-	[21]
oxidare GaAs flux Ar: $O_2(10:1)$ oxidare GaAs Flux Aro Aro ₂ (10:1) oxidare GaAs Flux Aro Aro ₂ (10:1) oxidare GaAs Flux Aro Aro ₂ (10:1) oxidare GaAs Flux Aro Aro Aro Aro Aro Aro Aro Aro Aro Aro		nanobare												
flux Ar: $O_2(10:1)$ I I		oxidare GaAs												
$Ar: O_2(10:1)$ I		flux												
6. $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanopanglici. Sursa Ga - vapori atmosferici ArO_2(10:1) - 147 170 199 317 346 418 475 628 656 767 [51] 7. $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanofire Sursa GaN. Descărcare în ard ce curent continuu. Plasma $Ar:O_2$ - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanofire Sursa GaN. Descărcare în ard ce curent continuu. Plasma $Ar:O_2$ 116 142 173 202 - - 416 - - - [43] 8. $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanofire Sursa GaS Atmosfera 114 144 171 201 321 347 416 - - - [43] 9. $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanoparticule Sursa GaS 114 144 170 202 320 348 416 474 628 656 767 [43] 10 $\beta_2 - Ga_2 O_3$ - nanofire Sursa GaS 112 146 170 202 320 348 416 474 628		<i>Ar:O</i> ₂ (10:1)												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	6.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	-	147	170	199	317	346	418	475	628	656	767	[51]
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		nanofire,												
Sursa Ga - vapori atmosferici $ArO_2(10:1)$ Sursa Ga - $ArO_2(10:1)$ Sursa GaO_3 - nanofire Sursa GaN . - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 7. β_2 - Ga_2O_3 - nanofire Sursa GaN . - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. β_2 - Ga_2O_3 - nanofire Sursa GaS 116 142 173 202 - - 416 - - - [43] 8. β_2 - Ga_2O_3 - nanofire Sursa GaS 114 144 171 201 321 347 416 - - - [43] 9. β_2 - Ga_2O_3 - nanoparticule Sursa 114 144 171 201 321 347 417 475 631 654 767 [43] 9. β_2 - Ga_2O_3 - nanofire Sursa 114 144 170 202 320 348 416 474 628 656 766		nanopanglici.												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Sursa Ga-												
atmosferici $ArO_2(10:1)$ - - - - - - - - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 7. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN. Descàrcare în arc de curent continuu. Plasma Ar-O_2 - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaS Atmosfera O_2Ar 116 142 173 202 - - 416 - - - [43] 9. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaS Atmosfera O_2Ar 114 144 171 201 321 347 417 475 631 654 767 [43] 10 β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaSe+grafit 114 144 170 202 320 348 416 474 628 656 766 [52] 11 β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN film. Ar:O_2 (4:1) 146 170 202 320 348 416 47		vapori												
ArO ₂ (10:1) Image: constraint of the second		atmosferici												
7. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN. Descărcare în arc de curent continuu. Plasma Ar:O2 - - - 201 321 345 417 476 630 653 767 [23] 8. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaS Atmosfera O_2Ar 116 142 173 202 - - 416 - - - [43] 9. β_2 -Ga_2O_3- nanoparticule Sursa GaSe+grafit 114 144 171 201 321 347 417 475 631 654 767 [43] 10 β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaN film. TT 1173 K în Ar:O_2 (4:1) 112 146 170 202 320 348 416 474 628 656 766 [52] 11 Simetria Bg Bg Ag		$ArO_2(10:1)$												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	7.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	-	-	-	201	321	345	417	476	630	653	767	[23]
Sursa GaN. Descărcare în arc de curent continuu. Plasma $Ar:O_2$ Image: state of the		nanofire												
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Sursa GaN.												
arc de curent continuu. Plasma $Ar:O_2$ arc de curent plasma $Arcarc de curentplasma Arcarc de curentplasm$		Descărcare în												
continuu. Plasma $Ar:O_2$ iiiiiiiiii8. β_2 -Ga_2O_3- nanofire Sursa GaS Atmosfera $O_2.Ar$ 116142173202416[43]9. β_2 -Ga_2O_3- $O_2.Ar$ 114144171201321347417475631654767[43]9. β_2 -Ga_2O_3- $D_2.Ar$ 114144171201321347417475631654767[43]9. β_2 -Ga_2O_3- $D_2.Ar$ 114144171201321347417475631654767[43]10. β_2 -Ga_2O_3- $nanofireSursa GaNfilm.TT 1173 K înAr:O_2 (4:1)146170202320348416474628656766[52]11SimetriavibratiilorBgBgAg[15]$		arc de curent												
Plasma $Ar:O_2$ Image: constraint of the second stress of the second stre		continuu.												
8. β_2 - Ga_2O_3 - 116 142 173 202 - - 416 - - - - [43] nanofire Sursa GaS - - - - - - - - - [43] Manofire Sursa GaS - - - - - - - - - - [43] 9. β_2 -Ga_2O_3- 114 144 171 201 321 347 417 475 631 654 767 [43] nanoparticule Sursa - <td< td=""><td></td><td>Plasma $Ar:O_2$</td><td></td><td>1.10</td><td>1 = 0</td><td></td><td></td><td></td><td>11.5</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>5.403</td></td<>		Plasma $Ar:O_2$		1.10	1 = 0				11.5					5.403
nanotire Sursa GaS Atmosfera $O_2.Ar$ i. <td>8.</td> <td>β_2-Ga₂O₃-</td> <td>116</td> <td>142</td> <td>173</td> <td>202</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>416</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>[43]</td>	8.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -	116	142	173	202	-	-	416	-	-	-	-	[43]
Sursa GaS Atmosfera $O_2:Ar$ Image: Constraint of the second stress of the second		nanofire												
Atmostera $O_2:Ar$ Image: Constraint of the second systemImage: Constraint of the		Sursa Gas												
$O_{2:AP}$ </td <td></td> <td>Atmosfera</td> <td></td>		Atmosfera												
9. β_2 -Gd_2O_3- 114 144 171 201 321 347 417 475 631 634 767 [43] nanoparticule Sursa GaSe+grafit -	0	$\frac{O_{2:}Ar}{C_{2:}Ar}$	114	144	171	201	201	247	417	175	(21	654	767	[42]
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9.	p_2 - Ga_2O_3 -	114	144	1/1	201	321	547	417	475	031	054	/0/	[43]
Suisa GaSe+grafit Image: constraint of the state of the stat		Surce												
10 β_2 -Ga ₂ O ₃ - nanofire 112 146 170 202 320 348 416 474 628 656 766 [52] 10 β_2 -Ga ₂ O ₃ - nanofire 112 146 170 202 320 348 416 474 628 656 766 [52] Sursa GaN film. Image: Constraint of the second		GaSal grafit												
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10	Ba Gago	112	1/6	170	202	320	3/8	/16	171	628	656	766	[52]
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	10	μ_2 - $0u_2O_3$ -	112	140	1/0	202	520	540	410	4/4	020	050	700	[32]
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Sursa CaN												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		film												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		TT 1173 K în												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		$\Delta r \cdot \Omega_{c} (A \cdot 1)$												
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	11	$\frac{11.02(+.1)}{\text{Simetria}}$	R	R	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	R	Δ	R	Δ	[15]
	11	vibratiilor	Dg	Dg	Пg	Πg	Пg	Пg	Пg	Dg	лg	Dg	Λg	[1]
Raman		Raman												

Tabelul 1.1 Clasificarea modurilor de vibrație Raman după tehnologia de obținere: (a) - obținut prin zona flotantă; (b) - metoda chimică; (c) -TT la temperaturi înalte.

Variația cu $2\div 3$ cm⁻¹ a numerelor de undă a benzilor Raman de la diferite tipuri de formațiuni, probabil, este determinată de lungimea conturului benzilor. Totodată se observă o tendință de abatere spre valori mici a numerelor de undă pentru spectrele înregistrate de la nanoformațiuni obținute prin oxidarea termică în atmosferă aer-argon, argon-oxigen a compușilor chimici pe baza galiului cum sunt: *GaAs*, *GaN*, β -*Ga*₂*O*₃, β -*Ga*₂*S*₃ și α -*Ga*₂*Se*₃.

Compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 cu rețea cristalină monoclinică aparțin la grupa de simetrie C_{2h} , pentru care în centrul zonei Brillouin ($\vec{k}=0$) clasificarea modurilor cristaline se scriu: $\Gamma=10A_g+5B_g+10B_u+5A_u$ din care (A_u+2B_u) sunt moduri acustice. Astfel vom avea 15 moduri Raman active ($10A_g+5B_g$) și 12 moduri IR ($4A_u+8B_u$). După cum se vede din Tabelul 1.1 în intervalul numerelor de undă de la 100 cm⁻¹ până la 800 cm⁻¹ atât în monocristale masive cât și în diferite forme nanometrice a compusului β - Ga_2O_3 se găsesc 14 benzi de vibrație Raman.

După cum s-a menționat mai sus, atât spectroscopia Raman, cât și spectroscopia IR (reflexie, absorbție) dețin informație privitor la vibrația legăturilor chimice între elementele componente a materialului sau a ansamblurilor de acestea, numai că la baza obținerii acestei informații sunt două procese fizice diferite. Spectrele Raman se obțin în rezultatul variației cu anumită frecvență a polarizabilității sistemului, pe când benzile de absorbție sau reflexie în regiunea IR se obțin în rezultatul variației momentului de dipol, aceste deosebiri și determină principiul interzicerii alternative menționat mai sus.

Multiple aplicații în dispozitive electronice și tehnologii chimice o are faza β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică și fază, stabilă la temperaturi joase α - Ga_2O_3 cu rețea romboedrică [2, 13]. Faza α - Ga_2O_3 la temperaturi înalte trece în β - Ga_2O_3 . Tranziția de fază $\alpha \rightarrow \beta$ - Ga_2O_3 , a fost studiată în lucrarea [53] prin intermediul absorbantei și a spectrelor Raman. Spectrele Raman au fost excitate cu radiații din două regiuni spectrale în regiunea MBA cu lungimile de undă 266 nm și din regiunea de transparență optică cu λ =325 nm. În această lucrare au fost selectate frecvențele de vibrație Raman a fazelor α și β - Ga_2O_3 . Spectrele Raman au fost înregistrate la temperaturi din intervalul tranziției de faza $\alpha \rightarrow \beta$ 673÷973 K. Caracteristic pentru politipul β - Ga_2O_3 sunt benzile Raman cu numere de undă: 144, 167, 200, 318, 344, 415, 473, 628, 654 și 767 cm⁻¹ pe când spectrul Raman a cristalelor α - Ga_2O_3 conține benzile cu numerele de undă: 214, 240, 280, 325, 425, 573 și 685.

Clasificarea simetriei a modurilor de vibrație prezentate din Tabelul 1.1 sunt în bună corelație cu cele menționate mai sus. Dacă simetria vibrațiilor pare (g) este caracteristică benzilor Raman atunci vibrațiilor impare ce corespund benzilor de absorbție/reflexie IR.

1.2.3. Spectroscopia infraroșie

Vom analiza succint spectrele IR a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃. Întrucât spectroscopia IR impune anumite cerințe față de eșantioanele preparate pentru cercetare (dimensiuni mari, omogenitatea structurală și compozițională, absența împrăștierii radiației), în literatura de specialitate din ultimii ani este un număr mult mai mic de analiză a spectrelor IR față de spectrele Raman.

N⁰	Material	Numere de undă v, cm ⁻¹						Sursa
1.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -monocristal	455	525	640	668	720	760	[15]
2.	β_2 - Ga_2O_3 -nanobare	455	530	624	666	732	766	[29]
3.	β_2 -Ga ₂ O ₃ -nanopanglici	452	523	620	663	734	775	[54]
4.	β_2 - Ga_2O_3 -nanopanglici monocristaline	455	530	624	665	732	766	[29]
5.	β_2 - Ga_2O_3 -nanoparticule cilindrice	454	-	-	665	-	752	[55]
6.	β_2 - Ga_2O_3 -nanofire crescute în atmosfera	448	524	620	664	732	772	[56]
	$(H_2(CH_4)O_2$							
7.	Simetria modurilor de vibrație	A_u	Bu	Au	Bu	Au	Bu	[15]

Tabelul 1.2 Simetria modurile de vibrație active în spectrele de absorbție sau reflexive IR.

În Tabelul 1.2 sunt incluse numerele de undă a benzilor IR la diferite tipuri de formațiuni β -*Ga*₂*O*₃. Este ușor de observat o bună coincidență a numerelor de undă din intervalul 450÷780 cm⁻¹ pentru benzile de absorbție IR a compusului β -*Ga*₂*O*₃ sub diferite forme (monocristale, straturi subțiri, nanoparticule, nanobare, nanolame și nanofire).

Din cele 12 moduri de vibrație impare active în spectrele absorbției sau reflexiei IR în intervalul numerelor de undă 450÷780 cm⁻¹ se evidențiază bine 6 benzi. Menționăm, că încă 6 benzi de absorbție sau observat în spectrele IR a monocristalelor β -Ga₂O₃ în regiunea numerelor de undă 150÷40 cm⁻¹.

Așa dar din cele 27 moduri de vibrație active optic (Raman, IR) 26 (14-Raman și 12-IR) benzi de vibrație se găsesc în intervalul numerelor de undă 100÷800 cm⁻¹.

Structura modului de vibrație IR A_u și B_u a rețelei monoclinice a compusului β - Ga_2O_3 sub formă de nanofire și nanopanglici a fost studiată și prin intermediul spectrului de transmisie intervalul numerelor de undă 400÷1200 cm⁻¹ în lucrarea [54].

Clasificarea modurilor de vibrație după simetrie A_u și B_u în lucrarea [57] sa făcut aplicând metoda spectroscopii optice modulaționale pe baza spectrelor electroreflectantei.

Spectrele electroreflexie $\frac{\Delta R}{R} = f(hv)$ în intervalul numerelor de undă 400÷1200 cm⁻¹ au fost înregistrate folosind o celulă compusă din structuri subțiri de β -Ga₂O₃ cu grosime de 100 Å, 1000 Å și 5000 Å cu substrat de Au. Măsurările au fost efectuate în polarizația "p" (unghi de incidență de 82 °). SMV active a spectrului de absorbție IR sunt incluse in Tabelul 1.2.

1.3. Proprietățile optice ale nanoformațiunilor β-Ga₂O₃

1.3.1. Structura benzilor electronice

Benzile electronice a compusului β - Ga_2O_3 ca rețea cristalină monoclinică au fost calculate de mulți autori [58-60]. Yamaguchi în premieră a stabilit că minimul absolut a benzii de conducție este localizat în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), pe când maximul benzii de valență este deplasat pe direcția Γ -M și diferă față de nivelul zero a energiei cu ~2,7 eV. Lărgimea benzii interzise indirecte a fost aproximată de 2,19 eV [59]. Varley ș.a. a observat că lărgimea benzii interzise indirecte este de 4,83 eV. Maximul benzii de valență fiind localizat la marginea primei zone Brillouin, în punctul M. Energia în punctul M este cu ~40 meV mai mic decât nivelul zero pentru punctul Γ . Lărgimea benzii interzise directe (în centrul zonei Brillouin) fiind egală cu 4,87 eV. Așa dar determinarea caracterelor tranzițiilor optice după MBA a compusului β - Ga_2O_3 este influențată de tranzițiile optice directe și indirecte. În Figura 1.1 este prezentat schematic structura benzilor electronice și tranzițiilo optice respective pentru compusul β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică alcătuită din analiza spectrelor optice [13, 55].



Fig. 1.1 Structura benzilor electronice a cristalelor β -Ga₂O₃.

1.3.2. Absorbția în regiunea marginii benzii fundamentale

În cazul semiconductorilor cu benzi electronice parabolice în care dependența energiei E funcție de vectorul de undă \vec{k} se descrie cu formula:

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n} \text{ si } E_v(\vec{k}) = -E_g - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_p}$$
(1.12)

aici m_p și m_n masele efective a electronilor și a golurilor. Dependenței coeficientului de absorbție α în aproximația masei efective de energia fotonilor absorbiți hv (legea dispersiei) se scrie [61]:

$$(\alpha h\nu) = A \left(h\nu - E_g \right)^n \tag{1.13}$$

unde *A* este o constantă care nu depinde de energie, aici *n*=0,5 pentru tranziții optice directe și 2 pentru tranziții optice indirecte.
β - Ga_2O_3 nanostructurat este un material care împrăștie radiația incidentă. În materialele micro- și nanostructurate, cum sunt structurile β - Ga_2O_3 , MBA de multe ori a fost studiată pe baza spectrelor de RD [31, 55, 62, 63].

În lucrarea [55] au fost înregistrate spectrele de RD a nanoformațiunilor de diferite forme (segmente de panglici, formațiuni ovale și segmente de bare) de β -Ga₂O₃. Nanoformațiunile au fost sintetizate prin metoda reacțiilor chimice în care ca sursă de ioni de Ga³⁺ a servit Ga(NaO₃)₃, iar NH₃ a servit ca agent precipitare. În funcție de pH-ul soluției au fost obținute nanoformațiuni de diferite forme și dimensiuni. Pentru pH=6 au fost obținute nanopanglici, nanoovale la pH=8 și nanobare sau obținut pentru pH=10. Spectrele absorbției pentru aceste trei tipuri de nanoformațiuni constau din bandă de atenuare a absorbției odată cu majorarea lungimii de undă cu două pante-una intensă la lungimi de undă mai mici de 270 nm, lungimea de undă de prag a căreia se deplasează spre lungimi de undă scurte odată cu majorarea pH-ului și alta de intensitate mică cu lungimea de undă de prag în regiunea 290÷330 nm. Așa dar în această lucrare s-a stabilit că MBA, respectiv lărgimea benzii interzise depinde de forma nanoformațiunii. Este mai mare lărgimea benzii interzise a nanoformațiunilor cu forme de segmente de bare.

Spectrele reflexiei difuze a straturilor subțiri de nanofire și nanobare de β -Ga₂O₃ formate pe substrat de Si, GaN și Al₂O₃ sunt cercetate în lucrarea [31]. Nanoformațiunile au fost sintetizate prin metoda transportului vaporilor de Ga asistat de un flux de Ar. MBA a materialelor a fost studiată pe baza măsurării spectrelor de RD folosind funcția Kubelka-Munk (F(R_d)). Pentru materiale cu bandă interzisă indirecte graficul funcției $[F(R_dhv)]^2 = A(hv - E'_g)$, conține un segment de dreaptă extrapolarea căruia spre $F(R_d) \rightarrow 0$ a permis determinarea lărgimii benzii interzise indirecte a nanoformațiunilor obținute pe substrat de Si egal cu 4,83 eV, mărime care bine corelează cu structura benzilor electronice calculată de Varley [58]. Lărgimea benzii interzise indirecte a stratului din nanofire pe substrat de GaN este egală cu 4,82 eV și 4,76 eV este lărgimea benzii interzise a stratului de nanofire formate pe substrat de Al_2O_3 . Aceleași valori a lărgimii benzii interzise au fost obținute din măsurări a spectrelor de transmisie a straturilor subțiri nanocristaline de β -Ga₂O₃ (-2 0 1) pe suprafata (0 0 0 1) a substratului de Al₂O₃ [62].

Lărgimea benzii interzise și timpul tranzițiilor optice în regiunea marginii de absorbție sunt printre caracteristicele de bază a materialelor cristaline [63]. Cu scopul elaborării materialelor pentru degradarea poluanților din aer au fost studiate performanțele fotocatodice a compușilor α , β și γ – Ga_2O_3 [13]. Caracteristicele de bază în astfel de cercetări este banda fundamentală de absorbție a acestor compuși. MBA a compușilor α , β și γ – Ga_2O_3 nanostructurați a fost studiată pe baza spectrelor de RD. Studiile au demonstrat că marginea spectrului de RD a acestor compuși se găsește în intervalul lungimilor de undă 300÷270 nm. S-a analizat dependența $(\alpha hv)^2$ de energia a fotonilor (*hv*) din care sau determinat lărgimile benzii interzise directe egale cu 4,56, 4,70 și 4,67 eV pentru α , β și, respectiv, γ –*Ga*₂*O*₃. Lărgimea benzii interzise a acestor materiale conform studiilor efectuate în lucrările [3, 64] se include în intervalul de energii (4,2÷4,9) eV.

Doparea materialului β -Ga₂O₃ cu diferite elemente chimice este studiul efectuat în lucrările [65-68]. În deosebi atenția a fost accentuată asupra proprietăților electrice. Așa, Orita a preparat straturi subțiri de β -Ga₂O₃ dopate cu Sn pe substrat de sticlă și de Al₂O₃ [65]. Rezistența specifică minimă a atins limita de ~1 Ω ·cm, mobilitatea Hall fiind de 0,44 cm²/V·s. Conductibilitatea electrică în monocristalele β -Ga₂O₃ crescute în containere de SiO₂, eficient dopate cu Si a fost mai mare cu mai mult de trei ordine de mărime [66]. Straturi subțiri de nanopanglici de β -Ga₂O₃ dopate cu In obținute prin evaporarea termică cu grad înalt de perfecțiune au fost studiate în lucrarea [67]. În aceste lucrări se studiază și absorbția luminii în regiunea MBA a diferitor tipuri de nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ Printre dopanții studiați o atenție deosebită se acordă Sn datorită faptului că ionii de Sn^{4+} cu rază ionică de 0,69 Å usor lichidează defectele galiului Ga^{+3} a cărui rază ionică este de 0,60 Å [68]. Valoarea minimă a rezistivității electrice de ~0,02 Ω ·cm s-a obișnuit în β -Ga₂O₃ dopat cu 10 % at Sn [28]. MBA a acestor materiale se găsește în intervalul lungimilor de undă 260-310 nm și se descrie bine cu tranziții optice directe. Lărgimea benzii interzise directe variază neliniar în funcție de concentrația *Sn* de la 1 % la 12 % at. În intervalul concentrațiilor 1÷10 % at. lungimea benzii interzise se micșorează de la 4,66 eV până la 4,16 eV cu o creștere bruscă până la 4,69 eV în straturile subțiri β -Ga₂O₃ dotate cu 12 % at. de Sn.

1.3.3. Fotoluminescența compusului β -Ga₂O₃.

Pentru excitarea fotoluminescenței sunt necesare surse de radiații cu lungimi de undă mai scurte de ~280 nm. Astfel de surse pot servi lămpile cu descărcare în arc electric în vapori de Hg, Xe, lămpi cu hidrogen molecular și unele surse laser cu excimeri. Un factor care se răsfrânge negativ asupra acestor studii este lipsa filtrelor optice cu bandă de transmisie în regiunea 200÷300 nm.

FL monocristalelor β -Ga₂O₃ a fost studiată în lucrarea [69]. Monocristalele au fost obținute prin metoda zonei termice flotante. FL la temperatura camerei a fost excitată cu radiația laserului He Cd (λ =325 nm, hv=3,8 eV). După cum sa menționat mai sus MBA a compusului β -Ga₂O₃ conține două pante, una la lungimi de undă λ <270 nm și alta de intensitate mică la lungimi de undă λ >290 nm. Deci radiația cu lungimea de undă 325 nm excită bine compusul β -Ga₂O₃ sub forma de microcristalite care efectiv împrăștie radiația incidentă în volumul eșantionului.

Excitarea FL s-a efectuat prin intermediul tranzițiilor optice. Spectrul FL a straturilor β -Ga₂O₃ TT în NH₃ la temperaturi de la 773 K până la 1273 K conține o bandă care acoperă intervalul lungimilor de undă 320÷420 nm cu maxim de la intensitate centrat la ~362 nm (3,42 eV), mărime care bine corelează cu lărgimea benzii interzise a cristalelor de *GaN*. Spectrul FL a pulberii de β -*Ga*₂*O*₃ excitat cu λ =250 nm (lampa *Xe*) se prezintă în lucrarea [70] cu banda în interviul lungimilor de undă 350÷600 nm cu maxim slab conturat la lungimea de undă 474 nm. O bandă cu contur larg a fost evidențiată în spectrul FL a microcristalelor de β -*Ga*₂*O*₃. Banda FL a fost descompusă în patru benzi de tip Gauss cu maxime la 375, 406, 455 și 498 nm [47]. În aceiași regiune spectrală se găsește spectrul FL a nanofirelor β -*Ga*₂*O*₃ studiate în lucrarea [47]. În această lucrare s-a studiat FL la două tipuri de nanofire. Aceste nanofire se deosebesc unul de altul, după cum menționează autorii prin structura cristalină. Nanofirele de tip doi au fost sintetizate folosind ca catalizator placa de *Ni* pe când nanofirele de tip de tip unu au fost obținute pe substrat amorf fără catalizatori.

Spectrul FL a nanofirelor de tipul 1 (sintetizate fără catalizator) conțin o bandă cu contur larg în intervalul lungimilor de undă 350÷550 nm cu maxim de intensitate centrat la 411 nm și două platouri, unul în regiunea violetă (lungimea de undă 380÷400 nm) și altul la lungimea de undă 430÷440 nm. Spectrul FL a nanofirelor de tipul doi poate fi prezentat cu o bandă cu maxim centrat la lungimea de undă 380 nm cu pantă abruptă la lungimi de undă scurte și o ramură cu scădere continue a intensității la lungimi de undă mai mari de 380 nm. Spectrul FL a nanofirelor de tipul 1 este comparabil după formă cu spectrul FL a monocristalelor β -*Ga*₂*O*₃. Maximul benzii de emisie FL la temperatura camerei a monocristalului β -*Ga*₂*O*₃ se găsește la lungimea de undă 495 nm [71]. FL din regiunea albastră a spectrului atât în macro și microcristale de β -*Ga*₂*O*₃ cât și în nanofire se interpretează ca recombinare a electronilor de pe nivelul donor format de vacanțele oxigenului cu golurile de pe acceptor format de vacanțele de galiu [72]. Acceptorul formează cu donorul pereche donor-acceptor conform [73]. Mai târziu Binet și Courier au sugerat că electronul de pe donor (vacanțe de oxigen) și golul de pe acceptor (vacanța de galiu) prin captare formează așa numitul exciton de transfer, iar structura de benzi a spectrului FL se obține în rezultatul anihilării excitonilor de transfer.

Din măsurări a spectrului FL a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ se sugerează ideea privitor la perspectiva folosirii acestora ca material de bază la aplicarea surselor de radiație în regiunea UV [74]. Ca confirmare a acestei idei servesc măsurările spectrelor FL a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ formate pe substrat de GaAs la excitare cu radiația cu lungimea de undă λ =205 nm selectată din segmentul de emisie a Xe la descărcare în arc electric [75]. În intervalul spectral de la 240 nm până la 420 nm în segmentul FL se evidențiază patru benzi cu maxime centrate la lungimile de undă 250 nm, 325 nm, 364 nm și 399 nm. Intensitatea benzilor FL depinde de temperatura la care au fost sintetizate eșantioanele. Nanoformațiunile β -Ga₂O₃ au fost sintetizate prin metoda CVD în atmosferă N₂-O₂ la temperaturi din intervalul 1023÷1223 K. Intensitatea benzilor cu maxime la 252 nm și 325 nm este în creștere odată cu majorarea temperaturii sintetizate pe când intensitatea benzilor din regiunea UV-urilor (364 nm și 399 nm) se micșorează odată cu deplasarea spre energii mici. Banda de emisie cu maxim de la 252 nm (4,92 eV) se interpretează ca recombinare directă a electronilor din BC cu golurile din BV. Picurile de la lungimile de undă 325 nm, 364 nm și 349 nm se asociază recombinării D-A a electronilor de oxigen și golurile vacantelor de *Ga* [76].

A fost studiată FL nanopanglicilor β -Ga₂O₃ la excitare bandă-bandă [77]. Nanoformațiunile β -Ga₂O₃ au fost obținute prin oxidarea Ga în atmosfera Ar-H₂. În această lucrare FL nanopanglicelor se compară cu FL pulberi cristaline. Dacă spectrul FL a cristalelor de β -Ga₂O₃ conține o bandă cu maxim bine evidențiat la lungimea de undă 396 nm și un platou slab conturat la 467 nm atunci spectrul de FL a eșantioanelor formate din nanopanglici acoperă intervalul violetalbastru cu picuri la lungimile de undă 396 nm, 450 nm și 467 nm, particularități prezentate în spectrul de FL a pulberilor din cristalite de β -Ga₂O₃. Rezultate asemănătoare au fost obținute în spectrele FL de la diferite tipuri de nanoformațiuni β -Ga₂O₃ [72, 78]. În aceste lucrări structura spectrului de FL a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ se interpretează ca recombinarea electronilor a vacanțelor de O₂ (donore) și golurile (vacanțele de Ga). Varietatea spectrelor se consideră că este determinată de prezența în eșantioane a diferitor tipuri de defecte generate de vacantele de Ga.

Au fost studiate spectrele de FL a fazelor polimorfe, γ - Ga_2O_3 la temperatura 77 K [13]. FL a fost excitată cu radiație cu lungimea de undă 254 nm. Spectrul FL a acestor trei politipi de Ga_2O_3 acoperă intervalul lungimilor de undă de la 410 nm până la ~670 nm cu maxim slab conturat la lungimea de undă ~490 nm. Totodată se observă un platou slab în apropierea lungimilor de undă 450 nm, intensitatea relativă a căruia este în creștere de la politipul α , la γ și β . După cum s-a menționat mai sus luminescența albastră a oxidului de galiu Ga_2O_3 sub diferite forme cristaline este determinată de prezența concentrației mari de vacante de oxigen și galiu. Deși, spectrele FL a politipilor α , γ și β de Ga_2O_3 sunt asemănătoare mecanismului de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru ar putea fi diferit întrucât aceste stări polimorfe se deosebesc prin structura cristalină. Sau analizat în această lucrare curbele de stingere în timp a intensității benzii FL cu maxim la lungimea de undă 490 nm. În primul rând s-a observat că durata stingerii FL acestei benzi este în creștere și se aranjează în ordinea β - $Ga_2O_3 > \gamma$ - $Ga_2O_3 > \alpha$ - Ga_2O_3 . Curbele de relaxare a FL în intervalul de timp de ~700 µs se descriu bine cu trei timpi de relaxare τ_1 , τ_2 și τ_3 care se deosebesc unul de altul cu mai mult de un ordin de mărime. Pentru politipul β - Ga_2O_3

 β -Ga₂O₃ fiind un material optic transparent într-un diapazon larg de lungimi de undă λ >300 nm este un material de perspectivă pentru surse de radiație în regiunea UV-vid și IR apropiat. S-a

stabilit FL nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ implantate cu ioni de Eu³⁺ și Gd³⁺ [79]. Respectiv s-a studiat influența tratamentului termic la temperaturi de la 773 K până la 1373 K asupra intensității benzilor FL. Spectrul de FL a nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ implantate cu Eu constă dintr-un șir de benzi în intervalul lungimilor de undă 580÷750 nm. Benzile de emisie din acest spectru sunt determinate de tranzițiile electronice în ionul de Eu³⁺ între nivelele energetice ${}^{5}D_{i}-{}^{7}F_{j}$ (*i*=0, 1, 2 și *j*=0, 1, 2, 3, 4) [80]. Maximul de intensitate a benzii intense este centrat la lungimea de undă 610 nm și corespunde tranziției ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ [81].

1.4. Proprietățile fotoelectrice ale compusului β -Ga₂O₃ și unele aplicații tehnice ale oxidului β -Ga₂O₃

 β -Ga₂O₃ fiind un semiconductor cu BIL, stabilitate chimică și termică, transparență optică înaltă la lungimi de undă λ >300 nm este un material promițător pentru elaborări de receptori și senzori funcționali în regiunea din apropierea nemijlocită a ultravioletului vid (185 nm). În intervalul spectral de la 185 nm până la 260 nm intensitatea radiației solare la suprafața solului este la nivelul fondului radiației [82], din acest considerent dispozitivele fotosensibile în acest interval spectral sunt numite ca "orbi la radiația solară" [39, 51, 83].

Fotoconductibilitatea straturilor subțiri din nanofire de β -Ga₂O₃ sintetizate pe substrat de SiO₂ s-a cercetat în lucrarea [84], prin metoda CVD cu Ga-metalic în calitate de sursă și Ar gaz de lucru. Straturi subțiri de Au au servit ca electrozi. Fotocurentul de ~50 A a fost obținut la iradiere cu 10 mW de radiație din regiunea UV. Sensibilitatea la radiație UV a straturilor subțiri de β - Ga_2O_3 pe substrat de Al_2O_3 a fost studiată în lucrarea [85]. În calitate de electrozi au servit straturile subțiri *Ti* sau *Au*. Responsabilitatea (A/W) eșantioanelor crește de la nivelul de fond de 10^{-6} (W) la lungimea de undă de 285 nm până la 8.10⁻² A/W la lungimea de undă 250 nm. Printre caracteristicele receptorilor de radiații se nominalizează timpii caracteristici de stabilire a regimului staționar τ , și timpul de relaxare la nivelul de sensibilitate zero (τ_3) egal cu 0,48 s și, respectiv, 0,23 s. Fotodetectorii s-au studiat pe baza heterojoncțiunilor grafem β -Ga₂O₃-nanofire [83]. Aceste dispozitive sunt sensibile la radiații cu lungimi de undă $\lambda < 280$ nm. Valoarea maximală a responsabilități (A/W) este atinsă de ~0,18 A/W la lungimea de undă 260 nm. Proprietățile fotoelectrice ale heterojoncțiunilor din microfire $ZnO-Ga_2O_3$ au fost studiate în lucrarea [86]. Sau studiat caracteristicele spectrale și temporale la iradiere cu radiații din regiunea UV-adânc (λ <260 nm). Responsabilitatea heterojonctiunilor la iradierea stratului de β -Ga₂O₃ creste de la nivelul de fond (0,2 A/W) cu lungimea de undă 345 nm până la $\sim 2 \cdot 10^3$ A/W cu lungimea de undă 254 nm. La iradiere cu fascicule dreptunghiulare de radiație UV intensitatea curentului se mărește în timp de 10 ms până la ~0,9 din intensitatea maximală. La fel de abruptă este și caracteristica intensității (L) în timp L(t) la întreruperea iradierii. Cu mai mult de 5 ordine de mărime crește responsabilitatea spectrelor fotodetectorilor obținuți prin oxidarea straturilor subțiri de *GaN* la micșorarea lungimii de undă de la 350 nm până la 245 nm [38].

În lucrările [13, 87, 88] se demonstrează că straturile subțiri din nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici, nanobare) de β -Ga₂O₃ manifestă sensibilitate la umiditate, prezența oxigenului, sunt buni fotocatalizatori la descompunerea poluanților organici (benzen, toluen și etil benzen) din aer și ca fotoelectrozi la disocierea apei [17].

1.5. Polimorfismul și unele proprietăți fizice ale sulfurii și seleniurii de Ga

GaS și GaSe sunt reprezentanți tipici ai clasei semiconductorilor lamelari cu BIL. Minimul absolut al benzii de conducție este deplasat din centrul zonei Brillouin, în care se găsește maximul benzii de valență, spre margine în punctul M. Interesul cercetătorilor pe parcursul a mai mult de 4 decenii a fost focalizat asupra proprietăților optice și fotoelectrice, datorită căror, acest compus se clasează în șirul materialelor de perspectivă pentru dispozitive optoelectronice și fotoelectronice în domeniul vizibil, surse de radiație în regiunea violet-albastru a spectrului [89-92]. Întrucât legăturile de valență la suprafața lamelelor monocristaline de GaS sunt închise, lamele 2D și nanoformațiunile acestui material au găsit diverse aplicații tehnice, precum fabricarea dispozitivelor optoelectronice cu parametrii avansați [93-95]. Prin tratamente termice și chimice, semiconductorii A^{III}B^{VI}, în particular GaS și GaSe, formează oxizi proprii, faza stabilă termodinamică a cărora este compusul chimic Ga_2O_3 , cu rețea cristalină monoclinică. Rețeaua cristalină a compușilor GaS și GaSe este alcătuită din împachetări planare de tipul S-Ga-Ga-S și respectiv Se-Ga-Ga-Se, legate între ele cu forte Van der Waals. Straturile atomare sunt deplasate unul fașă de altul astfel încât între acestea se formează fisuri orientate de-a lungul planelor atomare în care pot să pătrundă nu numai atomi, dar și molecule [96]. Prin tratament termic (TT) în atmosfera normală, sau în gaz inert îmbogățit cu oxigen, atât pe suprafața, cât și în interiorul plăcilor de GaS se formează micro- și nanocristalite de Ga₂O₃ [42, 97]. Analogic, prin TT a straturilor subțiri de Zn în atmosferă alcătuită din gaz inert și oxigen, se obține oxidul ZnO [97].

Oxidul ZnO fiind un semiconductor de tip n, cu LBI de 3,4 eV și energia de legătură a excitonilor direcți de ~60 meV, de rând cu ZnS, ZnSe, are proprietăți optice necesare pentru dispozitive optoelectronice cu parametri avansați [98].

În lucrarea se studiază compoziția chimică, structura cristalină, morfologia suprafeței, spectrele optice și EDS a straturilor Ga_2O_3 -semiconductor lamelar (*GaS, GaSe*) și mecanismele formării micro- și nanocristalelor de Ga_2O_3 a nanocompozitului Ga_2O_3 -*ZnO* pe suprafața plăcilor de *GaS, GaSe* și respectiv *GaS, GaSe* intercalate cu *Zn*.

GaS este un semiconductor lamelar în care au loc tranziții electronice indirecte și directe din maximul benzii de valență în minimul benzii de conducție. Lărgimea benzii interzise indirectă la temperatura camerei este de 2,57 eV, și 3,0 eV. Din măsurări optice modulaționale $\frac{d[ln(\alpha hv)]}{d(hv)}$ în lucrarea [99] pentru E_g s-a stabilit valoarea 2,53 eV pentru tranziții electronice indirecte și 2,76 eV pentru tranziții optice directe.

În sistemul *Ga-S* s-a stabilit prezența compușilor *Ga₂S*, *GaS* și *Ga₂S₃*. Faza *Ga₂S* este nestabilă termic și sub acțiunea vaporilor de apă sau acizi se descompune la temperatura camerei. *GaS* cu 31,5 % de *S* și *Ga₂S₃* cu 40,8 % de *S* sunt faze stabile cu punct de topire de ~1243 K și respectiv 1528 K [100]. La aceste temperaturi presiunea vaporilor de *S* în containere cu topitură este mai mare de 2,5 atm. Sulfidul *Ga₂S₃* există în patru modificații α , α' , β și γ . Aceste patru faze de *Ga₂S₃* se deosebesc prin structură cristalină, stabilitate termică și proprietăți fizice. α -*Ga₂S₃* cu rețea hexagonală (grupa spațială *P*₆) și α' -*Ga₂S₃* cu rețea cristalină monoclinică (grupa spațială *B*₆) sunt faze stabile la temperaturi înalte. În rezultatul TT la temperatura 1373 K de lungă durată politipul β -*Ga₂S₃* – hexagonal (Wurtzit) trece în α -*Ga₂S₃* și γ -*Ga₂S₃* sunt faze cu diferite aranjări a vacantelor în subrețeaua galiului. Dacă în faza β vacantele de galiu sunt distribuite statistic în 2/3 de poziții Wyckoff, atunci aceste vacante în politipii α , α' sunt repartizate ordonat.

Sulfidul β -Ga₂S₃ are structură hexagonală (grupa spațială C₆ mmc) și este fază stabilă termic și este slab influențată de vaporii de apă. Prin substituție a S cu Se, de asemenea se formează trei compuși chimici Ga₂Se (36,2 % Se), GaSe (53,1 % Se) și GaSe(62,9 % Se). Ga₂Se este fază stabilă la temperaturi joase (t<673 K) [102].

GaSe este un compus polimorf cu temperatură de topire de ~1233 K. Sunt cunoscute 4 modificații: β , γ , ε și δ de *GaSe* [102]. Prin metoda Bridgman de creștere a monocristalelor se obține politipul ε cu mici impurități a fazei γ . Fazele β , γ și ε structural se deosebesc prin diferite valori a parametrilor rețelei hexagonale (*a*=3,742 Å, *c*=15,918 Å, pentru ε -*GaS* și *a*=3,755 Å și *c*=23,92 Å corespund fazei γ) [103].

Compusul Ga_2Se_3 cu punctul de topire 1551 K, ca și Ga_2S_3 există în trei modificații α , β și γ care se deosebesc prin aranjarea atomilor componenți și a vacanțelor de Ga. α - Ga_2Se_3 este fază stabilă la temperatură joasă cu structura cubică (grupa spațială T_d^2) cu constantă a rețelei a=5,422 Å [104]. β - Ga_2Se_3 cu rețea cristalină monoclinică este fază cu vacante ordonate, pe când politipul γ - Ga_2Se_3 cu structură blendă de zinc este fază fără vacante ordonate. În lucrarea [105] Ga_2Se_3 policristalin a fost preparat prin sinteză directă a componentelor Ga și Se luate în cantități stoichiometrice, în fiole din cuarț evacuate până la presiunea gazelor remanente -10⁻³ Pa. Blocuri

monocristaline din Ga_2Se_3 au fost crescute prin metoda Bridgman vertical. În aceleași condiții tehnologice au fost sintetizați și compușii *GaS, GaSe, Ga*₂*S*₃. Monocristalele de α -*Ga*₂*S*₃ omogene optic în [106] au fost obținute prin metoda CVD folosind ca gaz transportor I_2 și *ICl*. La temperatură de 1223 K în zona sursă și 1093 K în zona de creștere a cristalelor timp de 6 zile au fost crescute monocristalele incolore cu dimensiuni medii 7x10x4 mm³.

Compușii Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și GaSe sunt materiale cu proprietăți caracteristice semiconductorilor cu BIL. Specificul proprietăților fizice a acestor semiconductori este determinat, în mare măsură, de tipul legăturilor chimice și de modul aranjării atomilor în rețeaua cristalină. Aranjarea atomilor de Ga și de S sau Se sub formă de plane în SL (GaS, GaSe) determină anizotropia atât a forțelor de coeziune între atomi cât și a proprietăților lor semiconductoare cum sunt, conductibilitatea electrică, absorbția excitonică, fotoconductibilitatea în materiale primare și în structuri pe baza lor. Compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 sub formă de cristale aparțin la clasa semiconductorilor cu DSP. Prezența unei concentrații mari de defecte proprii determină, odată cu stabilitatea caracteristicelor semiconductoare, structura benzilor electronice și îndeosebi, diagrama nivelelor energetice în bandă interzisă.

Caracteristic pentru aceste materiale este prezența nivelelor energetice impuritare adânci, care determină fotoconductibilitatea, FL de lungă durată și efectele de memorie. Concentrația mare a defectelor proprii determină stabilitatea proprietăților fizice a acestor semiconductor la radiații ionizate (UV, X, Γ) și la fascicule de particule energetice.

 Ga_2S_3 este reprezentantul tipic al semiconductorilor binari de tipul A₂^{III}B₃^{VI} cu DSP. Acest compus este un material polimorf, faza stabilă la temperaturi înalte este β - Ga_2S_3 cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii *a*=1,1094 nm, *b*=0,9578 nm, *c*= 0,6395 nm și γ =141°.

Prin metoda CVD folosind ca gaz transportor iodul (I_2) și ICl_3 se obțin monocristale și straturi subțiri de Ga_2S_3 cu rețea cristalină hexagonală (α - Ga_2S_3), fază stabilă la temperaturi joase (T<930 K) și cu rețea cristalină monoclinică (β - Ga_2S_3) fază stabilă până la punctul de topire [107, 108].

MBA a cristalelor *GaSe* este determinată de banda de absorbție excitonică în stare n=1 cu energia 2,10 eV. Energia de legătură a perechii electron-gol este egală cu ~20 meV [109]. Minimul absolut al BC este deplasat pe direcția Γ -M. Intervalul energetic minimul BC în punctul M și minimul BC în centrul zonei Brillouin este de ~25 meV, mărime comensurabilă cu kT la temperatura camerei. Așa dar probabilitatea tranzițiilor optice directe la temperatura camerei este mult superioară tranzițiilor indirecte.

GaS este un semiconductor de tip n cu bandă interzisă indirectă. Maximul benzii de valență se găsește în centrul zonei Brillouin (punctul Γ), pe când minimul absolut a benzii de conducție

este deplasat la marginea primei zone Brillouin în punctul *M*. MBA la temperatura 350 K este formată din tranziție excitonică cu energie a excitonilor indirecți de 2,57 eV și cu lungime a benzii interzise directe egală cu 3,05 eV [110].

 α - Ga_2S_3 este un semiconductor de tip *n* cu lărgimea benzii interzise directe egale cu 3,4 eV la temperatura camerei [111]. MBA în planul *c* a monocristalului α - Ga_2S_3 conține trei pante, care se obțin în rezultatul tranzițiilor optice directe cu lungime a benzilor interzise egale cu 3,052 eV, 3,240 eV și 3,328 eV [112]. Spectrul FL la *T*=10 K se interpretează pe baza diagramei nivelelor energetice cu un nivel donor plasat la 0,6 eV de la BC și două nivele acceptorii cu energiile 0,4 eV și 1,0 eV de la BV [106].

MBA a cristalelor Ga_2Se_3 în lucrarea [113] a fost studiată prin metoda spectroscopiei elipsometrice din care s-a stabilit lărgimea benzii interzise directe la temperatura camerei egale cu 2,0 eV. Datorită concentrației mari a vacantelor ordonate în banda interzisă a cristalelor Ga_2Se_3 se formează un nivel acceptor plasat la 0,25 eV de la BC și in nivel acceptor de la 0,51 eV de la BV.

1.6. Concluzii și scopurile lucrării

1. β - Ga_2O_3 este un compus polimorf, la moment sunt cunoscute 5 faze polimorfe de Ga_2O_3 . Proprietăți fizico-chimice stabilite manifestă numai politipii α , γ și β de Ga_2O_3 . Politipul " α " este stabilit termic la temperaturi joase (T<898 K), tranziția de fază α - β are loc la temperatura 898 K. Politipul β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică, fiind o fază cu proprietăți chimice și termice stabile, reprezintă un material de perspectivă pentru elaborări de receptori de radiații energetice, senzori de gaze, fotocatalizatori, în reacțiile chimice de degradare a poluanților organici în atmosferă, la descrierea apei ș.a.

2. β - Ga_2O_3 , având temperatură înaltă de solidificare, în monocristale se obține prin metoda zonei termice flotante. Nanoformațiunile de β - Ga_2O_3 în straturi subțiri, micro- și nanopulberi, straturi de nanoformațiuni pe substraturi dielectrice (sticla, Al_2O_3 , SiO_2), semiconductoare GaN, GaAs, GaSe, GaS se obțin prin TT în aer, în amestec de gaze Ar- O_2 a semiconductorilor componenți a galiului, prin metoda CVD MOCVD folosind ca material de bază semiconductorii respectivi a galiului metalic, a pulberilor de β - Ga_2O_3 și prin depuneri chimice din soluții la temperaturi joase.

3. Compusul β -*Ga*₂*O*₃ nedopat sub formă de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici, nanobare, nanoparticule) este un semiconductor cu conductibilitate electrică prin electroni, în care se realizează, atât tranziții optice directe, cât și indirecte. Lărgimea benzii interzise directe (4,8÷4,9 eV) se deosebește de lărgimea benzii interzise indirecte cu ~30 meV. Doparea nanoformațiunilor β -*Ga*₂*O*₃ cu *Sn*, *In* contribuie la majorarea conductibilității electrice și totodată influențează asupra MBA.

4. Prezența unei concentrații mari de vacante de oxigen și de galiu în compozitul β -Ga₂O₃ (monocristale, straturi subțiri policristaline, micro- și nanoformațiuni) determină proprietățile radiative a acestui material. β -Ga₂O₃ este considerat ca material de perspectivă pentru surse de radiație albastră, receptorii de radiație cu sensibilitate în regiunea UV adânc (UV-I). β -Ga₂O₃ dopat cu *Eu* este un material luminiscent în regiunea galben-roșu a spectrului, pe când la dopare cu *Tb* benzile de emisie luminiscentă acoperă un interval mult mai larg de lungime de undă de la vizibil până la IR apropiat.

5. Nanoformațiunile din β - Ga_2O_3 și structurile β - Ga_2O_3 -semiconductori cu DSO (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3) și semiconductori lamelari (GaS, GaSe) nedopați și intercalați cu Zn și Ga au fost obținuți prin TT în aer a acestor semiconductori.

6. În lucrare, o dată cu stabilirea regimului termic de obținere a oxidului β - Ga_2O_3 și a structurilor β - Ga_2O_3 -semiconductori (Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și GaSe), se cercetează compoziția chimică, compoziția elementară a materialelor sintetizate, morfologia suprafeței, modurile de vibrație a rețelei cristaline (prin intermediul spectrelor Raman și de reflexie FTIR), absorbția în regiunea marginii benzii fundamentale și FL nanoformațiunilor β - Ga_2O_3 a nanocompozitelor β - Ga_2O_3 -ZnO și a structurilor din nanocristalite de la interfața oxid-semiconductor, prin intermediul proceselor de relaxare a fotoluminescenței se cercetează mecanismul de generare-recombinare, atât în straturile de nanoformațiuni de β - Ga_2O_3 , cât și a structurilor obținute prin TT_{Zn} a semiconductorilor lamelați (GaSe, GaS, Ga_2S_3 și Ga_2Se_3).

2. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR. METODICA MĂSURĂRILOR OPTICE ȘI FOTOLUMINESCENTE

2.1. Sinteza compușilor chimici și creșterea monocristalelor de Ga2S3, Ga2Se3, GaS și GaSe

Selectarea regimului temperatură-timp de obținere a aliajului din două și mai multe elemente chimice depinde de un șir de factori printre care sunt: temperatura de topire a aliajului; temperatura de topire a componentelor amestecului; solubilitatea componentelor; prezența componentelor volatile; procedeele de încălzire și de amestec a componentelor topiturii.

Seleniul și sulful sunt elemente chimice ușor volatile, cu presiuni înalte a vaporilor la temperatura formării compușilor chimici cu *Ga* și *In*. Totodată aceste elemente chimice în stare de vapori sunt toxice. Din aceste considerente sinteza compușilor chimici, în componența cărora sunt seleniul și sulful se face în cuptor cu două sau trei zone termice în containere din cuarț cu pereți groși. Temperatura primei secții nu poate depăși temperatura la care presiunea vaporilor componentei este mai mare de 1 atm.

În Figura 2.1 este prezentată dependența presiunii vaporilor de S, Se și Zn de temperatură.



Fig. 2.1 Dependența presiunii vaporilor de *S*, *Se* și *Zn* de temperatură [114].

După cum se observă din Figura 2.1, presiunea vaporilor de 1 atm pentru sulf se obține la temperatura 483 K iar pentru seleniu este de ~623 K. *Ga* fiind un element chimic cu temperatura de solidificare de 303 K este și un metal cu presiune joasă a vaporilor deasupra topiturii. Presiunea vaporilor de *Ga* deasupra lichidului ajunge la 1 Torr la temperatura de 1500 K [114]. Această proprietate influențează negativ asupra procesului de sinteză a compușilor galiului în faza de vapori. Vaporii de *S* și de *Se* spre deosebire de *Ga*, la temperaturi de topire a multor elemente chimice, au presiune periculoasă. Temperatura de solidificare a compușilor propuși pentru sinteză sunt de la 1230 K pentru *GaSe*, până la ~1350 K pentru *Ga*2*S*₃ și dacă luăm în considerație ca efectiv sinteza acestor compuși, are loc la temperaturi cu 323÷373 K mai mari decât temperatura

de solidificare [114], atunci la aceste temperaturi presiunea vaporilor de *Ga* este de ~10⁻⁴ Torr. Presiunea vaporilor de *Se* la temperatura de sinteză a compusului *GaSe* calculată din formula empirică [115], unde $P(atm) = 10^{(5,265-5043/T)}$, este egală cu ~24 atm.

Presiunea și mai mare vor avea vaporii de *S* la temperatura de sinteză a compusului *GaS* și Ga_2S_3 . La sinteza acestor compuși s-a aplicat tehnologia care cu mici particularități, este asemănătoare modelului Bridgman modificat, descris în lucrarea [116] la obținerea monocristalului de Ga_2Se_3 .

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 cristalelor (densitatea mică a dislocațiilor) și păstrarea stoichiometricei de-a lungul 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.

Procedeul creșterii cristalului, prin metoda Bridgman vertical se bazează pe solidificarea topiturii, prin translarea containerului din regiunea fierbinte a cuptorului, în regiunea rece, după cum este prezentat în Figura 2.4. Procesul de creștere a monocristalului decurge în următoarea ordine: la începutul experimentului containerul cu încărcătura policristalină este amplasat în interiorul incintei de creștere, apoi camera este evacuată cu o pompă de vid și reumplută cu un gaz inert, 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 [117-119].

Omogenizarea topiturii poate decurge prin convecție naturală și difuziune în topitură fără careva convecție forțată. Prin urmare topitura poate fi omogenizată mărind durata păstrării topiturii mai mult timp la temperaturi mai mari decât punctul de topire. Pentru topitura de Ga_2Se_3 , GaSe și soluțiile solide GaS_xSe_{1-x} ($x \le 0,6$) durata optimală de păstrare a containerului la temperatura cu ~323 K mai mare decât temperatura de solidificare a fost de ~12 ore.

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 translat, 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).

Rata de creștere pentru cristalele semiconductoare este diferită (0,1÷0,5). De exemplu, rata de creștere tipică pentru *Ge* este de 0,1÷0,2 mm/oră, pentru compușii alcătuiți din elemente chimice grele (*Te, Pb, Hg, Cd*) rata de creștere a monocristalului perfect poate fi mai mică de 0,1 mm/oră, pentru semiconductorii binari III–V reprezintă 0,5–3 mm/h, pe când pentru cristalele ternare - reprezintă 0,1–1,0 mm/h [120]. 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. Multiplele posibilități de aranjare ale împachetărilor elementare una față de alta duce la formarea fazelor polimorfe în compușii A^{III}B^{VI}. Specificul legăturilor chimice între împachetările elementare a compușilor A^{III}B^{VI} permit de a obține prin despicare 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 centimetri, în funcție de dimensiunile cristalului și direcția de creștere.

În fazele polimorfe β -GaS și ε -GaSe împachetările elementare sunt aranjate astfel încât între împachetări se formează fisuri cu lățimi comensurabile cu dimensiunile atomilor și a moleculelor (Figura 2.2) [96].



Fig. 2.2 Aranjarea planelor atomare în rețeaua GaSe/GaS [96].

Diagrama de stare temperatură-compoziție (T-X) pe secțiunea *S-Ga* este bine studiată [121]. Conform diagramei T-X aceste două elemente chimice formează doi compuși chimici stabili cu punct de solidificare la T=1255 K și Ga_2S_3 cu punct de solidificare la T=1363 K. În lucrările

[122, 123] se studiază diagrama de fază pe secțiune $MgS-Ga_2S_3$, temperatura de solidificare a compusului Ga_2S_3 este de ~1400 K. Compusului Ga_2S_3 îi corespund concentrații procentuale de S în intervalul (60±2)%.

Sunt cunoscute câteva metode de obținere a compusului Ga_2S_3 , dar cel mai des se folosește metoda reacției chimice la temperatură înaltă (~1173 K) a galiului cu H_2S . În rezultatul acestei reacții chimice se obține pulbere multifazică de Ga_2S_3 [124]. Ținând seama de temperatura înaltă de solidificare a compusului Ga_2S_3 și de presiunea înaltă a vaporilor de S la aceste temperaturi monocristalele α - Ga_2S_3 , necesare pentru obținerea compozitului Ga_2S_3 - Ga_2O_3 și a structurilor acestor doi compuși, au fost obținute în trei etape. La prima etapă sa obținut compusul chimic sintetizat, la etapa următoare prin metoda Bridgman–Stockbarger au fost obținute poli-cristale și în continuare prin metoda CVD au fost obținute monocristale optic transparente cu suprafețe netede și muchii perfecte.

 Ga_2Se_3 se consideră ca reprezentant tipic al familiei $A_2^{III}B_3^{IV}$, care ca și Ga_2S_3 , există în trei tipuri polimorfi, α , β și γ cu diferite structuri ordonate. Acești trei politipi se deosebesc unul de altul prin aranjarea atomilor și a vacantelor de Ga în rețeaua cristalină [104, 125]. La temperaturi înalte ($T \ge 973$ K) este stabil politipul γ - Ga_2S_3 cu rețeaua cristalină cubică de tip blenda de Zn [104].

Compusul Ga_2Se_3 a fost preparat din componente elementare Ga(5N) și Se(5N) luate în cantitate stoichiometrică într-un cuptor tubular cu două sectoare termice inițial fixat sub unghiul de ~30° față de orizontală. Inițial componentele elementare au fost încălzite până la temperatura 773 K după care temperatura în cuptor, pe toată lungimea fiolei, a fost ridicat cu ~50° în timp de 3 ore până la temperatura finală de ~1273 K. La această temperatură timp de 8 ore topitura a fost supusă amestecului prin vibrație a fiolei cu frecvența 50 Hz și încă 2 ore fără vibrație. La răcirea lentă timp de 8 ore până la temperatura camerei s-a obținut un lingou dens de culoare brună alcătuit din cristalite. Lingouri compuși din blocuri monocristaline s-au obținut prin trecerea topiturii printru-un gradient de temperatură 1373 sau 1073 K de ~100° pe cm cu viteza de ~1 mm/oră.

După sinteză topitura a fost răcită lent, astfel încât s-a format un lingou compus din blocuri de cristalite cu dimensiuni medii de sute de micrometri (Figura 2.3 (b)). Este cunoscut că compusul Ga_2Se_3 sublimă la temperaturi mai mari de 773 K. După cum se vede din Figura 2.3 (a) condensatul formează pe suprafața deschisă a lingoului zone insulare cu arii de la câteva zeci până la câteva mii de μm^2 .



Fig. 2.3 Imaginile SEM a suprafeței (a) și a despicăturii (b) logoului de Ga_2Se_3 obținut prin răcire lentă a topiturii [RP].

La temperatura de 1073 K materialul a fost supus călirii timp de 5 zile după care timp de 10 ore s-a răcit până la temperatura camerei. Au fost obținute lingouri cu mase de 20 g. În Figura 2.3 (a) și (b) este prezentată imaginea lingoului de Ga_2Se_3 și a despicăturii acestuia respectiv. Poli-cristale compuse din blocuri monocristaline de Ga_2S_3 au fost crescute prin metoda Bridgman [126]. Cantitate de 15 g de compus sintetizat a fost granulată și introdusă în fiole pregătite pentru obținerea poli și monocristalelor a compusului de Ga cu S și Se. După evacuarea aerului până la presiune gazelor remanente de ~10⁻⁵ Torr și ermetizare, containerele au fost introduse într-un cuptor cu trei secții de temperatură (Figura 2.4). Reprezentarea schematică a instalației de obținere a compusului chimic din elemente cu presiune înaltă a vaporilor este prezentată în Figura 2.4.



Fig. 2.4 Aparatul experimental și profilul cuptorului cu două secțiuni utilizat pentru creșterea lingourilor policristaline prin metoda Bridgman – Stockbarger [126].

Compusul chimic de Ga_2S_3 a fost sintetizat din componente elementare Ga(5N) și S(5N)luate în cantități stoichiometrice. Cantitățile necesare pentru obținerea lingoului cu masa de ~20 g de Ga și S au fost introduse în fiole din cuarț cu diametru intern de 18 mm și grosimea peretelui de ~3 mm cu pereții interni acoperiți cu grafit cântărite cu precizie de 10^{-4} g. După evacuarea atmosferei până la presiunea gazelor remanente de $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg și ermetizarea fiolei, aceasta a fost introdusă într-un cuptor cu două sectoare termice așa încât 2/3 din lungime se află în prima secție. Axa cuptorului termic formează un unghi de $\sim 30^{\circ}$ față de orizontală. Temperatura în sectorul doi, în care se află galiul și sulful se ridică cu $\sim 10^{\circ}$ pe minută până la temperatura 1073 K. La această temperatură pe lungimea fiolei se formează un gradient de $\sim 40^{\circ}$ cm⁻¹. În continuare temperatura în zona galiului se ridică cu viteza $\sim 50 \text{ min}^{-1}$ până la 1398 K. Pe tot parcursul sintezei fiola se rotește în jurul axei cu viteza de $\sim 1 \text{ rotație/min}^{-1}$. După ce temperatura în zona galiului a atins valoarea 1523 K, temperatura în prima zonă se ridică cu rază de $\sim 100^{\circ}$ pe oră până la ~ 1573 K. Acest regim de temperatură se păstrează timp de 3 ore, după care cuptorul se trece în poziție verticală iar temperatura se micșorează cu $\sim 250^{\circ}$ oră până la temperatura camerei. Prin sinteză se obține un lingou dens de culoare albă Figura 2.5 (a). Pe secțiunile lingoului pot fi observate cristalite cu dimensiuni de zeci de micrometri cu suprafețe oglindate. Tot aici sunt prezentate imaginile monocristalelor crescute prin metoda Bridgman (Figura 2.5 (b)) și CVD Figura 2.5 (c).



Fig. 2.5 Lingou de *Ga*₂*S*₃ policristalin (a), monocristalul *Ga*₂*S*₃ crescut prin metoda Bridgman
(b), prin transport în atmosferă de *I*₂ (CVD) (c) și materialul compozit *Ga*₂*O*₃-*Ga*₂*S*₃ obținut la temperatura de călire a cristalelor de *Ga*₂*S*₃ de 1173 K timp de 6 ore (d) [RP].

Compoziția elementară a policristalelor Ga_2Se_3 a fost studiată prin metoda spectroscopiei EDX (Anexa 1.). Monocristalele de Ga_2S_3 optic transparente de mărimi necesare pentru măsuri optice au fost obținute prin metoda descrisă în lucrarea [127]. Monocristalele de Ga_2S_3 cu muchii bine formate și suprafețe oglindate și dimensiuni de 5-10 mm au fost obținute prin transport atestat de vapori de iod. În calitate de material primar sa folosit compusul Ga_2S_3 sintetizat. Monocristalele Ga_2S_3 au fost crescute în fiole din cuarț cu diametrul intern ~16÷18 mm cu lungimea de 20 cm. Fiolele cu ~5g de substanță sintetizată și $2,5 \cdot 10^{-3}$ g de iod pe cm³ de volum a fiolei după evacuarea atmosferei și ermetizare sau introdus într-un cuptor orizontal cu două zone termice. Temperatura în zona materialului primar a fost de 1123 K iar în regiunea de formare a monocristalelor de Ga_2S_3 a fost cu 40° mai joase. Procesul de formare a monocristalelor de Ga_2S_3 a durat 6 zile. În aceste condiții termice au fost obținute monocristale de culoare albă străvezie până la străvezii violetă cu forme arbitrare Figura 2.5 (c). Culoarea albă a cristalelor de Ga_2S_3 în lucrarea [128] se atribuie microfisurilor din interiorul și de pe suprafața eșantioanelor.

Monocristalele primare de β -*GaS*, ε -*GaSe* și unele soluții solide *GaS*_x*Se*_{1-x} au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger folosind ca material primar compusul sintetizat [129, 130].

Compusul *GaS* cu masa de 20 g și 15 g a fost sintetizat din elemente *Ga* (5*N*), *Se* (5*N*) și *S* (5*N*) luate în cantități stoichiometrice. Cantitățile respective de *Ga* și *S* cântărite cu precizia de $\sim 10^{-4}$ g au fost introduse în fiole de cuarț cu diametrul intern de ~ 14 mm cu pereții interiori acoperiți cu grafit cu lungimea de ~ 20 cm. După evacuarea atmosferei până la presiunea gazelor remanente de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar fiolele au fost ermetizate și introduse într-un cuptor cu două sectoare termice Figura 2.4 aranjat sub un unghi de 30° față de orizont.

Inițial masa de Ga, S și Se s-au plasat în sectorul doi al cuptorului așa încât $\sim 1/3$ din lungimea fiolei este regăsită în afara cuptorului. Temperatura în sectorul doi se ridică lent până la temperatura 1323 K timp de 6 ore. În acest interval de timp fiola se rotește cu viteza ~2 rot/min. Treptat cantitatea de sulf condensată în partea rece a fiolei se micșorează, fapt care indică despre reacționarea sulfului și a galiului și formarea compusului chimic din aceste două elemente. Procesul de sinteză pentru masa totală de 20 g durează 10-12 ore, după care în sectorul I se stabilește temperatura de ~1073K. În continuare fiola lent se introduce în cuptor astfel încât pe toată lungimea fiolei să se stabilească temperatura de 1323 K, după care cuptorul se trece în poziție verticală, temperatura se stabilizează la 1073 K și 1323 K în sectorul I. În continuare substanța topită se trece prin gradientul de temperatură cu viteza ~1 mm/h. După ce topitura a trecut în sectorul I a căruia temperatură este de 1073 K se începe procesul de micșorare lentă a temperaturii pe toată lungimea cuptorului până la temperatura camerei. Viteza de răcire a lingoului de la temperatura 1073 K până la temperatura camerei a fost de ~80° pe oră. Prin acest procedeu tehnicologic au fost obținute blocuri monocristaline care ușor se despică pe direcția de creștere a monocristalului. Prin despicare din blocuri monocristaline se obțin plăci plan paralele cu suprafețe netede, optic transparente cu grosimi de la micrometri până la centimetri necesare pentru măsurări optice fotoluminescente, pentru prepararea eșantioanelor necesare pentru măsurări electrice (electroconductibilitatea, tensiunea Hall), fotoelectrice și pentru fabricarea structurilor β -Ga₂O₃.

Compusul *GaSe* sub formă de poli-cristale a fost sintetizat la temperaturi $T \ge 1373$ K temperatura cu ~100° mai mare decât punctul de solidificare a acestui compus [131]. La această temperatură presiunea vaporilor de *Se* depășește 10 atm, fapt care poate duce la distrugerea fiolelor din cuarț. Pentru a evita această situație cu un flux de aer comprimat, temperatura la un capăt al fiolei a fost menținută în intervalul 723÷773 K, până are loc reacția de sinteză completă (6÷8 ore). După care cuptorul se instalează vertical, se conectează mecanismul de deplasare a materialului prin gradientul de temperatură 1073÷1253 K, cu viteza constantă de 2,5 mm/h. După ce materialul s-a trecut prin gradientul de temperaturi, cuptorul se răcește cu aproximativ 293 K/h timp de 6 h și în continuare se răcește în regim natural, fiind deconectat de la sursa de alimentare. Lingourile

crescute prin această metodă erau compuse dintr-un singur monocristal și aveau formă cilindrică cu diametrul ~1,3÷1,5 cm și lungimea de 4÷5 cm, în dependență de masa preconizată.

O mare parte din lingouri din care, prin despicare, se pregăteau probele pentru măsurări optice au fost cristalizate în așa mod ca planul straturilor să fie paralel la axa containerului cilindric. Eșantioanele obținute prin așa metodă aveau formă dreptunghiulară Figura 2.6 (b). Totodată, printre cristalele obținute de noi se întâlneau și eșantioane în care planul straturilor era orientat perpendicular la axa cilindrului aceste monocristale aveau formă de prismă cu trei suprafețe oglindate. Una dintre aceste suprafețe orientate perpendicular la axa cristalografică C₆ alcătuia un unghi de $30\div60^{\circ}$ cu celelalte două suprafețe. Aceste suprafețe au servit pentru efectuarea măsurărilor și pentru fabricarea structurilor oxid-semiconductor lamelar.



Fig. 2.6 Lingouri de: a) policristal *GaS*; b) monocristal *GaS*; c) monocristal *GaSe*; d) monocristal *GaSe*; d) monocristal *GaSe* intercalat cu *Zn* [RP].

În Figura 2.6 sunt prezentate mostre ale eșantioanelor obținute prin despicarea monocristalelor primare. Din monocristale masive au fost despicate plăci cu două suprafețe perfecte la nivel atomar, orientate perpendicular la axa cristalografică C₆ și alte două suprafețe naturale, care de obicei formau unghiuri care diferă de 90° cu primele două suprafețe. Pentru obținerea oxidului Ga_2O_3 și a structurilor Ga_2O_3 -GaSe din monocristalele cu fețe plan paralele sau făcut eșantioane sub formă de prisme cu dimensiunile $0,3 \times 8 \times 10$ mm³. Mostrele au fost introduse în fiole din cuarț cu diametrul interior 15 mm și lungimea 10÷15 cm odată cu cantitățile determinate de *Zn*-metalic, evacuate și ermetizate.

Omogenitatea compozițională a lingourilor de Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și GaSe a fost studiată prin metoda analizei spectrale atomice emisionale. Compușii chimici studiați conțin Ga ca element chimic comun, ceea ce favorizează selectarea în calitate de linie spectrală analitică linia de emisie a galiului cu lungimea de undă λ =2943,6 Å. Această linie are cea mai mare sensibilitate analitică din grupa ultimilor linii ale elementului chimic Ga (sensibilitatea de determinare fiind $\leq 10^{-4}$ %. În calitate de linie de comparare sa luat linia din spectrul de emisie a atomilor de cupru cu lungimea de undă λ_c =2961,2 Å. În calitate de electrozi s-au folosit bare cu diametrul de 6 mm din grafit spectrul pur (*C*). Contraelectrod a servit o bară din cupru electrolitic în care concentrația elementelor necontrolabile nu depășește 0,1 %. Din trei puncte de pe lungimea despicăturii centrale a lingoului s-au prelevat probe cu masa 0,3 g \pm 10⁻⁴ g, care au fost introduse în craterul electrodului de grafit. Durata arderii complete a probei în arcul electric cu intensitate a curentului de 5,0 A pentru compușii cu Sulf (*Ga*₂*S*₃, *GaS*) a fost de 6 min, iar a compușilor *GaSe*, *GaS*_x*Se*_{1-x} și *Ga*₂*Se*₃ a fost de 4 min. Înnegrirea în centrul linii a spectrelor analitice și liniei de comparare s-a măsurat cu microfotometrul MF-2 cu precizia de 0,01.

Nr.	Lingou Ga ₂ S ₃	Lingou Ga ₂ Se 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

Tabelul 2.1 Intensitatea relativă a liniei analitice a galiului pe lungimea lingoului de Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GaS și GaSe [RP].

În Tabelul 2.1 sunt prezentate raporturile intensității liniei analitice și a liniei spectrelor luate ca etalon în trei puncte ale lingourilor. Dacă la mijlocul lingoului considerăm că compusul obținut are compoziția stoichiometrică a elementelor chimice, atunci în prima parte a lingoului de Ga_2S_3 se observă un deficit de ~1,1 % de Ga, iar în sectorul III (la vârful containerului) avem un surplus de ~2% de Ga. O astfel de distribuție a galiului pe lungimea lingoului poate fi determinată de faptul că inițierea cristalizării lingoului de Ga_2S_3 începe de la vârful containerului, materialul cristalizat este dens și împiedică pătrunderea cantității necesare de sulf în această zonă. După cum se vede din tabel, neomogenitatea distribuției Ga pe lungimea lingoului de Ga_2Se_3 este de ~2,4 %. De asemenea se atestă o majorare a concentrației galiului în regiunea unde începe cristalizarea compusului. Rezultatele măsurărilor incluse în Tabelul 2.1 (coloanele 3 și 4) indică despre compoziția stoichiometrică și a lingourilor din GaS și GaSe.

Compușii chimici de tipul A^{III}B^{VI}, în particular sulfurile și seleniurile de *Ga*, *In*, și *Te* formează cristale de tip pachet pelicular. Pachetul pelicular constă din patru pelicule monoatomice aranjate în ordinea *B A A B*. În interiorul pachetului elementar acționează forțe de legătură puternice de tipul ionic-covalente. La suprafața pachetului elementar care este alcătuit din patru plane atomare sunt planele de calcogen (*S/Se*). Legăturile dintre atomii de *S/Se* cu *Ga* sunt preponderent ionice. Întrucât la suprafața pachetelor *B A A B* legăturile de valență sunt închise, legăturile între pachete sunt realizate de forțe de natură polarizațiunile (forțe Van der Waals). Legăturile slabe cât și modul de aranjare a atomilor de *Se/Se* în planele pachetelor duc la formarea fisurilor cu dimensiuni comensurabile cu a moleculelor cu 2-3 atomi 0,3÷0,5 nm (Figura 2.2).

Structurile de tipul Ga_2O_3 - Ga_2S_3 s-au obținut prin tratament termic al monocristalelor Ga_2S_3 în atmosferă normală la temperaturi din intervalul 973÷1173 K cu durata de la 15 min. până la 60 ore. La temperatura 940 K cu durata de la 15 min. până la 160 min. suprafața monocristalului

 Ga_2S_3 se acoperă cu un strat neted la scală microscopică de oxid. La majorarea temperaturii până la 1030 K pe suprafața stratului de oxid se granulează, pe care clar se evidențiază cristalite care intens difuzează lumină incidentă. Prin călire a plăcilor monocristalului de *GaS* la temperatura 1130 K au fost obținute diferite tipuri de nanoformațiuni de *Ga*₂*O*₃ de la straturi poroase până la microfire ordonat orientate. Forma geometrică și dimensiunile formațiunilor de *Ga*₂*O*₃ la temperatura de călire constantă după cum s-a demonstrat în lucrarea [44] depind de durata procesului de călire și de compoziția atmosferei de *O*₂/*N*₂.

2.2. Analiza structurală a cristalelor de *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ obținute prin metoda Bridgman

Analiza de fază și structura cristalografică a compușilor *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ s-a realizat prin metoda difracției razelor X (XRD). În Figura 2.7 (a-d) sunt prezentate diagramele XRD a acestor compuși sintetizați din componente elementare *Ga*(*5N*), *S*(*5*(*N*) și *Se*(*5N*) luate în cantități stoichiometrice. După cum se vede în diagrama XRD a compusului *GaS* (Figura 2.7 a) se evidențiază liniile de difracție a razelor X de la ansamblurile de plane atomare orientate perpendicular la axa *C*₆. Conforma cardului PDF 840499 materialul studiat se identifică ca faza β -*GaS* cu rețea cristalină hexagonală cu parametrii: *a*=3,592 Å și *c*=15,465 Å.



De asemenea patru linii intense de difracție a razelor X sunt prezente în diagrama XRD a compusului *GaSe*. Acestor linii le corespund unghiurile 2θ egale cu 11,10°; 22,26°; 45,60° și

57,88°. Aceste linii conform cardului PDF 000370931 se identifică ca difracție a razelor X de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (0 0 2), (0 0 4), (0 0 8) și (2 0 2) a structurii hexagonale a cristalelor ε -GaSe cu parametrii a rețelei a=3,749 Å, c=15,907 Å și $\gamma=120^{\circ}$. Intensitatea predominantă a acestor linii XRD este determinată de orientarea preferențială a axei de simetrie C_6 . Absența liniilor de difracție suplimentare indică despre absența impurităților și servesc ca criteriu de performanță înaltă a cristalelor studiate.

Caracteristic pentru diagrama XRD a monocristalelor Ga_2S_3 obținute prin metoda CVD atestată de vaporii de I_2 este prezenta unui ansamblu de linii de difracție intense a tripletului cu unghiurile 2θ egale cu 25,63°; 27,90°; 29,77° și 49,36°. Aceste linii conform cardului PDF 01-071-2672 se identifică ca difracție a razelor X cu λ =1,54060 Å de la planele (-2 0 2), (0 2 0), (0 0 2) și (-3 3 1) a cristalelor Ga_2S_3 cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii a celulei elementare a=11,107 Å, b=6,396 Å, c=7,021 Å, $\beta=121,17°$ și $\alpha=\gamma=90°$.

După cum se vede din diagrama XRD a compusului Ga_2Se_3 în intervalul unghiurilor 2θ de la 20° până la 70° conține patru linii intense cu 2θ egale cu 28,34°; 46,70°; 47,17° și 55,60°. Aceste linii XRD conform cardului PDF 760975 corespund difracției razelor X cu λ =1,54060 Å de la planele (2 0 0), (0 6 0), (-3 3 1) și (3 3 1) ale rețelei cristaline monoclinice a cristalelor α - Ga_2Se_3 cu parametri a celulei: a=6,660 Å; b=11,65 Å; c=6,649 Å și β =108,84°.

2.3. Analiza structurală a materialului obținut prin tratament termic în atmosferă a cristalelor *GaS* intercalate cu *Zn*.

În Figura 2.8 este prezentată diagrama XRD a materialului obținut prin TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore în atmosferă a compozitului *GaS-ZnS-Ga*₂*S*₃ și cu clasteri de *Ga*-metalic.



Fig. 2.8 Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 1073 K timp de 6 ore a compozitului *GaS-ZnS-Ga*₂*S*₃[RP].

În Anexa 2. Tabelul A2.3 sunt incluse unghiurile 2θ și intensitatea relativă a liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă 1,54060 Å a materialului obținut prin TT în atmosferă

la temperatura 1073 K timp de 6 ore a compozitului *GaS-ZnS-Ga*₂*S*₃. Pentru comparare am preparat un strat de *ZnO* prin oxidare la temperatura 1073 K timp de 3 ore a stratului subțire (grosimea 12 µn) de *Zn* depus pe suprafața (1 0 0) a plăcilor de *Si* cu strat subțire (~1,5 µm) de *SiO*₂.



Fig. 2.9 Diagrama XRD a stratului subțire de ZnO [RP].

Nr.	Valori experimentale[RP]		Card PDF 792205		
	2θ, °	Int, u.r.	2 <i>θ</i> , °	Int, u.r.	h k l
1.	31.78	100	31,77	56,4	(1 0 0)
2.	34.60	48.51	34,42	41,5	(0 0 2)
3.	36.09	98.30	36,25	100	(1 0 1)
4.	47.70	12.77	47,34	21,0	(1 0 2)
5.	56.61	40.85	56,59	30,5	(1 1 0)
6.	62.93	22.13	62,85	26,8	(1 0 3)
7.	68.16	22.13	67,94	21,7	(1 1 2)

Tabelul 2.2 Difracția razelor X de la stratul subțire de *ZnO*.

Diagrama XRD a stratului subțire de *ZnO* este prezentat în Figura 2.9. Unghiurile 2θ a liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă 1,54060 Å, intensitatea relativă a acestora sunt incluse în Tabelul 2.2. Identificarea liniilor de difracție a razelor X s-a făcut cu cardul PDF 792205. Conform acestui card liniile XRD prezentate în Figura 2.9 reprezintă difracția de la planele cristalografice ale rețelei hexagonale de *ZnO* cu parametrii: a=3,250 Å și c=5,207 Å. După cum se vede din această prezentare, predomină după intensitate, difracția de la ansamblurile de plane cristalografice cu indicii Miller (1 0 1) și (1 0 0). Din compararea diagramelor XRD (Figura 2.9) cu diagrama XRD a zincului cu rețea cristalină hexagonală din cardul PDF 870713, putem conchide, că timp de 3 ore, la temperatura 1073 K în aer are loc o oxidare completă a stratului de *Zn* cu grosimea de ~12um.

Identificarea liniilor de difracție a fazei cu rețea *GaS*-hexagonală și *GaS*-romboidal s-a făcut cu cardurile PDF 000576 și, respectiv, PDF 491362. Liniile de difracție corespunzătoare unghiurilor 2θ egale cu 11,35°; 22,87°; 29,14°; 36,95°; 41,04°; 60,82°; 73,12°; 80,44° și 87,52°

(Anexa 2. Tabelul A2.3) se identifică ca reflexie de la ansamblurile de plane cristalografice cu indicii (h k l): (0 0 2), (0 0 4), (1 0 1), (1 0 4), (1 0 5), (2 0 2), (0 0 12), (1 0 12) și (1 0 13) în cristalele *GaS* cu rețea hexagonală cu parametrii a=3,587 Å și c=15,492 Å.

Conform Figura 2.8 în apropierea nemijlocită a liniile de difracție corespunzătoare fazei β -GaS se observă urmele unor linii de difracție cu intensitate mică. Aceste linii corespund unghiurilor 2θ egale cu 11,080°; 22,22°; 29,56°, care conform cardului PDF 491362, aparțin fazei romboidale de GaS cu parametri celulei elementare: a=3,601 Å; c=23,38 Å.

Așadar în rezultatul TT a plăcilor de *GaS* cu rețea cristalină hexagonală la T=1073 K are loc tranziția de fază GaS – hexagonal $\rightarrow GaS$ – romboidal – Ga_2S_3 .

Liniile de difracție corespunzătoare unghiului 2θ egal cu 27,67°; 29,76°; 32,48°; 52,11°; 53,91°; 58,99°; 64,08°; 75,59°; 77,92°; 84,53° și 87,52° conform cardului PDF 300577, pot fi asociate difracției razelor X cu λ =1,54060 Å de la planele cristalografice cu indicii Miller (h k l) – (1 0 0), (0 2 0), (0 0 2), (-2 2 1), (2 2 2), (3 1 2), (-3 3 3), (-2 4 2), (6 2 1), (1 5 1), (7 3 0) și (8 2 0) a rețelei monoclinice (Singoure C_c) Ga_2S_3 cu parametri a celulei: a=11,09 Å; b=6,395 Å și c=9,578 Å și β =141,13°. Liniilor de difracție de intensitate mică centrate la unghiurile de difracție 2θ egale cu 29,33°; 31,62°; 34,63°; 36,19°; 47,49°; 56,40°; 62,98° și 66,47° conform cardului PDF 890511 se identifică ca difracția razelor X cu lungimea de undă 1,54060 Å de la ansamblurile de plane cristalografice cu indicii Miller – (2 0 0), (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) și (2 0 0) a cristalelor de *ZnO* cu rețea cristalină hexagonală cu parametrii: a=3,249 Å și c=5,205 Å.

În lucrarea [97] ansamblurile de microsfere și nanoturnuri de *ZnO* cu rețea cristalină hexagonală au fost obținute prin oxidare a straturilor de *Zn* depuse pe substrat de *Si* (1 0 0). Liniile de difracție a razelor X cu λ =1,54060 Å în intervalul unghiurilor 2 θ de la 30° până la 60° a acestui material se găsește în bună corelație cu liniile de difracție prezentate în Figura 2.9 și Tabelul 2.2.

După cum s-a menționat anterior, liniile de difracție de la planele cristalografice ale cristalelor β - Ga_2O_3 și β - Ga_2S_3 formează dublete care prin suprapunere duc la deplasarea maximelor de intensitate de la valorile caracteristice compușilor chimici, fapt care limitează posibilitatea identificării univoce a metodei diagramelor XRD pentru compozitul sintetizat prin TT în aer a cristalelor *GaS* intercalate cu *Zn*.

Informație complimentară privitor la structura și compoziția chimică a compozitelor studiate poate fi obținute din spectrele EDX și Raman.

2.4. Morfologia și compoziția elementară a nanoformațiunilor de β-Ga2O3

În calitate de sondă pentru determinarea tipului de atomi în structurile subțiri solide se folosesc fascicule de atomi/ioni energetici cu masă mică (protoni, particule He_2^4) sau electroni.

Dacă pe distanța dx electronul cu energia inițială E_0 pierde cuantul de energie dE atunci adâncimea totală penetrată de fascicol de electroni pe direcția traiectoriei electronilor poate fi scrisă prin egalitatea:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx}$$
(2.1)

Dependența experimentală simplificată a parcursului electronului de energie inițială are forma [133]:

$$R = \frac{k}{\rho} E_0^{\gamma}, \tag{2.2}$$

unde ρ -densitatea (în g/cm³), *k*-este o constantă care nu depinde de substanță, factorul de putere γ primește valori între 1,2÷1,7. Pentru un material cu densitatea 5g/cm³ parcursul *r* a electronilor cu energia de E_0 =20 keV, pentru *k*=0,064 și γ =1,68 va fi de ~1,3 µm.

O formulă în care se ține seama de natura atomului, *A*-greutatea atomică, *Z* numărul atomic a fost obținut pe baza teoriei Kanaya-Okayama [134]:

$$R = \frac{0,0276}{\rho} \frac{A}{Z^{\delta}} E_0^{\gamma} \tag{2.3}$$

Aici δ =0,89 și pentru energia electronilor primari mai mare de 5 keV, δ =1,67. Formula (2.3) bine satisface rezultatele experimentale [135].

Electronii din fascicolul sondă interacționează cu atomii din eșantion producând un semnal compus din electroni secundari, electroni reflectați, electroni anger, raze X, lumină (catodoluminiscență). Semnalul generat deține informație despre topologia suprafeței mostrei, compoziția și conductibilitatea electrică.

Compoziția elementară a fost determinată prin metoda spectroscopiei EDX. Pentru analiza compoziției elementare a straturilor subțiri solide se folosesc electroni energetici care în rezultatul interacțiunii cu atomii materialului formează vacante pe învelișurile interne a acestora. Completarea acestor vacante cu electroni este urmată de emisii de electroni-anger sau de radiație roentgen (radiația X).

Pentru studiul morfologiei și a compoziției elementare a materialelor studiate în această lucrare a fost utilizat microscopul electronic de tipul VEGA TESCN 5130 MM, ce permite variația tensiunii de la 0,5 la 30 kV, cu rezoluție maximă de 3,5 nm și măriri optice de la 20 la 500000 ori. Microscopul este echipat cu detectori pentru electroni secundari și cei reflectați. Întrucât electronii secundari au energie mică ($E\approx5$ eV), aceștia pot părăsi banda de la adâncimi de câțiva nanometri.

2.5. Metodica măsurărilor spectrelor optice și a fotoluminescenței

Coeficientul de absorbție α în regiunea MBA fundamentală în cazul când nu se evidențiază interferența, s-a determinat din măsurări a coeficientului de reflexie *R* și de transmisie *t* folosind formula [136].

$$t = \frac{(1-R)^2 exp(-\alpha d)}{1-R^2 exp(-2\alpha d)}$$
(2.4)

unde "d" este grosimea eșantionului.

În straturi subțiri monocristaline fără substrat (lame libere) a căror grosime este greu de determinat prin măsurări directe, pentru determinarea caracterului tranzițiilor electronice și a lărgimii benzii interzise se folosește dependența absorbantei αd în funcție de energie.

În regiunea tranzițiilor optice directe coeficientul de absorbție în materialele semiconductoare depășește 10^3 cm⁻¹. Pentru ca incertitudinea măsurării coeficientului de absorbție să nu depășească valoarea de 5% sunt necesare eșantioane cu grosimi micrometrice și submicrometrice. Anume în această regiune spectrală, pentru determinarea lărgimii benzii interzise optice se folosesc dependențele produsului *ad* de energie.

Vom analiza incertitudinea măsurării coeficientului de absorbție α pentru un strat subțire de *GaS* cu grosime micrometrică. Pentru efectuarea acestor măsurări în regiunea marginii benzii fundamentale directe sau folosit lame de *GaS/GaSe* cu grosimea de ~1 µm și mai mici. Pe când în regiunea tranzițiilor optice indirecte în care coeficientul de absorbție este mai mic de 10^3 cm⁻¹ s- au folosit lame cu grosimea de 10 µm și mai mare.

Dependența absorbantei αd de energie a lamelei de *GaS* în intervalul de energie 2,3÷3,2 eV este prezentată în Figura 2.10, unde se evidențiază bine două intervale de creștere bruscă a absorbantei, unul în intervalul 2,4÷2,7 eV și altul la energii mai mari de 2,9 eV.



Fig. 2.10 Dependența spectrală a absorbantei *ad* a stratului subțire de *GaS* la temperatura 293 K [RP].

Produsul αd în primul interval energetic este cuprins în intervalul $0,05 \le \alpha d \le 2,5$ valori care indică despre o incertitudine a măsurărilor coeficientului de absorbție $\Delta \alpha / \alpha$ de $\approx 5\%$.

În al doilea interval energetic $(2,9\div3,2 \text{ eV})$ produsul αd este cuprins într-un interval de valori de la 2,7 până la 6,7. În acest interval energetic, cu coeficienți de reflexie $(0,25\div0,30)$, se poate neglija termenul $R^2 exp(-2\alpha d)$ din formula (2.4), iar incertitudinea în măsurarea absorbantei $\Delta(\alpha d)$ poate fi determină prin formula:

$$\Delta(\alpha d) = \frac{\left[\Delta t + \Delta R(\frac{2R}{1-R})\right]}{\ln\frac{(1-R)^2}{t}}$$
(2.5)

Pentru $\Delta t=0,01, \Delta R=0,01, R=0,25, Z=0,5$ obținem $\Delta(\alpha d)=0,14$. Adică în intervalul de energie $(2,9 \le hv \le 3,2 \text{ eV})$ (Figura 2.10), incertitudinea relativă la măsurarea absorbantei se găsește în intervalul $0,02 \le \Delta ad/\alpha d \le 0,05$. Erorile în determinările transmitanței *t* și a coeficientului de reflexie *R* depind de rezoluția spectrală a monocromatorului și sensibilitatea receptorului și a instalației de măsurare a semnalului electric. Erorile în determinările acestor două mărimi la studierea dependențelor spectrale a coeficientului de absorbție și a absorbantei din măsurări a coeficientului de RD (reflexie difuză) în regiunea marginii a lamelelor *GaS:Zn* și *Ga*₂*O*₃ au fost mai mici de 0,02 pe tot domeniul spectrului studiat. În cazul coeficienților de absorbție ($\alpha \ge 10^2$ cm⁻¹), mărimea relativă a erorii de la determinarea coeficientului de absorbție $\Delta \alpha/\alpha$, din formula (2.5) are forma:



Fig. 2.11 Eroarea relativă a coeficientului de absorbție în funcție de produsul (α d) 1 - FME-51 110 μ kA/Lm , 2 - FME-62 E=30 mkA/Lm [RP] .

2.0 2.5

 $d\alpha$, u.a.

3.0 3.5

4.0 4.5

0

0.0

0.5

1.0 1.5

În Figura 2.11 este prezentată dependența erorii relative la determinarea coeficientului de absorbție ($\Delta a/a$) funcție de produsul (ad) (d-grosimea eșantionului) pentru $\Delta t/t$ și $\Delta R/R$ de 0,02. După cum se vede din această prezentare o eroare relativă minimă se obține pentru produsul (ad) cuprins in intervalul ($0,5\div2,0$). Comparând curbele 1 și 2 intervalul mărimilor ad cu eroare minimă la determinarea coeficientului de absorbție, vedem că depinde de sensibilitatea integrală a fotocatodului. Raportul dintre sensibilitatea integrală a fotocatodului multialcalin (Ne_2K)Sb+Cs(FME-51) și Ag-O-Cs(FME-62) este mai mare de 5 ori [137]. Această micșorare a

sensibilității integrale a fotocatozilor duce la micșorarea intervalului pentru produsul αd cu eroare minimă la determinarea coeficientului de absorbție de la 0,5÷2,5 la 0,6÷1,5.

2.6. Metodica măsurărilor spectrelor Raman

Spectrele de difuzie Raman în intervalul numerelor de undă de la 80 cm⁻¹ până la 800 cm⁻¹ cu rezoluția de \sim 0,4 cm⁻¹ măsurate la temperatura camerei în geometria de colectare a radiației reflectate. Sub un unghi solid de \sim 45° au fost înregistrate cu dublu spectrometru DFS-L4 la excitare cu radiație laser cu lungimea de undă 532 nm. Aria suprafeței excitate a fost de \sim 0,1 mm². În Figura 2.12 este prezentat schematic modulul de excitare și de colectare a radiației împrăștiate.



Fig. 2.12 Schema modului de excitare şi de colectare a radiației împrăștiate.
1. Laser (λ=532 nm, W=500c mW); 2. Eșantionul studiat; 3. Oglinda parabolică cu distanța focală de 20 cm . Diametrul orificiului 12 mm.

Materialele studiate precum compușii *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃, *Ga*₂*Se*₃ și oxidul *Ga*₂*O*₃ sunt cristale cu rețele cristaline cu centrul de inversie (*GaS*), fără centru de inversie (ε -*GaSe*) și cristale cu DSO fără centru de inversie. Ținând seama de principiul interzicerii alternative, după care în cristale cu centrul de inversie, modurile de vibrație ale rețelei cristaline active în spectrele IR de reflexie și de absorbție sunt interzise în spectrele Raman și invers. Așadar, informația necesară pentru interpretarea tipurilor de vibrație în cristale se obțin din măsurări atât a spectrelor de difuzie Raman cât și a spectrelor (transmisie/reflexie) IR.

Întrucât stratul de oxid crescut pe suprafața monocristalelor *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ este microstructurat, spectrele optice ale acestora au fost înregistrate în regim de RD. La lungimi de undă a radiației incidente comensurabile cu dimensiunile medii a cristalitelor sau mai mari structura vibrațiilor rețelei cristaline a fost studiată prin metoda ATR (Attenuated Total Reflection) [138]. În această tehnică radiația IR este reflectată într-un ghid de undă (cristal transparent). Reflexia radiației are loc la interfața a două medii cu indicii de refracție diferiți. Datorită reflexiei multiple, adâncimea de penetrare este mai mică decât lungimea de undă. Dacă definim adâncimea de pătrundere ca distanță normală la suprafața de contact (ghidul de undă) până la care intensitatea câmpului electric devine e^{-1} din valoarea sa la suprafața ghidului de undă, atunci adâncimea de penetrare "d" în tehnica ATR este dată de egalitatea:

$$d = \frac{\lambda_1}{2\pi \{\sin^2 \alpha - (n_2/n_1)^2\}^{\frac{1}{2}}}$$
(2.7)

Aici $\lambda_1 = \frac{\lambda}{n_1}$, reprezintă lungimea de undă a radiației în mediul mai dens optic, n_2 este indicele de refracție mai puțin dens, iar α este unghiul de incidență.

Spectrele ATR au fost înregistrate cu spectrometrul FTIR JASCO-6300 completat cu accesoriu ATR cu cristal de ZnSe cu indicii de refracție 2,99 [139]. Pentru $n_2=2,0, \alpha=7,5^{\circ}$ și $\lambda=10$ µm obținem adâncimea de penetrare de d=2,2 µm.

Proprietățile optice ale materialelor poroase pot fi determinate din măsurări a reflexiei difuze în regiunea spectrală necesară [140-142]. Coeficientul de RD, prin funcția Kulelka-Munk R_{KM} determinat în lucrarea [143] este funcție de factorul de împrăștiere de coeficientul liniar de absorbție și de coeficientul Fresnel de RD de la suprafața exterioară a eșantionului (acr-semiconductor) și de la suprafața semiconductor-substrat r^{s}_{dd} și se scrie sub forma:

$$R_{KM} = \frac{1 - r_{dd}^{s} [a - b \cot h (bSd)]}{a + b \coth (bSd) - r_{dd}^{s}}$$
(2.8)

Aici $a=1+(\alpha/S)$, $b = \sqrt{a^2 - 1}$, $S = 2(1 - \xi)$, unde *S*-factorul de împrăștiere uzual, *d*-grosimea eșantionului, α -coeficientul linii de absorbție. Pentru împrăștiere a luminii la particule cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă (împrăștierea Roylergh) $\xi = \frac{1}{2}$, pentru împrăștierea la particule cu dimensiuni $d \ge \lambda$ (împrăștiere Mic) $\frac{1}{2} \le \xi \le 1$. Dacă absorbanta este suficient de mare astfel încât reflexia Fresnel de la frontiera eșantion-substrat $r^s_{dd}=0$, atunci coeficientul de reflexie difuz R_{dif}, coeficientul de absorbție α și factorul de împrăștiere *S* se scrie sub forma funcției Kubelka-Munk $F_{KM}(R_{\infty})$ [142]:

$$F(R_d)\frac{(1-R_d)^2}{2R_d} = \frac{\alpha}{s}$$
(2.9)

Măsurările efectuate la sulfizii ternari a metalelor *Pb*, *B*, *Sn*, *Cu* ș.a. au demonstrat că se obțin rezultate satisfăcătoare a caracteristicelor optice dacă absorbanta A se determină din formula:

$$A = lg \frac{R_d(etalon)}{R_d(esantion)}$$
(2.10)

Dacă în eșantion are loc absorbție totală a radiației atunci pondere în coeficientul R_d o are coeficientul energetic a reflexiei Fresnel (R_{Fr}) de la suprafața exterioară a eșantionului determinat din formula:

$$R_{Fr} = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2} \tag{2.11}$$

Aici n și χ sunt indicii de reflexie și absorbție respectivi. Adică la energia $E \ge E_g$ în regiunea de transparență optică R_d este maximal și slab depinde de lungimea de undă. În aceste materiale în

calitate de absorbantă poate servi diferența $R_d(max)$ - $R_d(hv)$ =A, unde $R_d(\lambda)$ este coeficientul energetic de reflexie difuză la lungimea de undă respectivă.

MBA micro- și nanostructurate din semiconductori cu BIL în particular a straturilor de oxizi pe suprafața cristalelor lamelare (*GaS*, *GaSe*) și a cristalelor cu DSO (*Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃) a fost cercetate prin măsurarea coeficientului de RD R_d cu ajutorul spectrofotometrului spectral M-40 completat cu accesoriu pentru înregistrarea spectrului de RD în intervalul spectral 200-900 nm.



Fig. 2.13 Dependența $(F(R_d)hv)^2$ (curba 1) și coeficientul de reflexive difuz R_d (curba 2) în funcție de energia fotonilor a pulberii de *ZnO* (a), determinarea lărgimii benzii interzise din măsurări a diferenței R_d (max)- R_d funcție (*hv*) (b) și din măsurări a absorbantei log(1/ R_d) funcție (*hv*) (c) [RP].

Pentru apreciere din metodele de determinare a lărgimii benzii interzise descrise mai sus permit obținerea rezultatelor reale vom analiza spectrul de RD a pulberii de *ZnO*, luat ca etalon, spectrul de RD în interiorul lungimilor de undă $350\div430$ nm, este prezentat în Figura 2.13. Lărgimea benzii interzise a semiconductorului oxidic *ZnO* la temperatura camerei determinată din măsurări optice este egală cu 3,4 eV în monocristale și de 3,2 eV în straturi subțiri [144, 145]. După cum se vede din Figura 2.13 măsurări a lărgimii benzii interzise satisfăcătoare se obțin din analiza spectrului funcției Kubelka-Munk (Figura 2.13 (c)). Prin calcule teoretice și comparări experimentale se demonstrează că diagrama împrăștierii difuze depinde atât de tipul materialului cât și de forma particulelor componente [146]. Minimală a intensității radiației împrăștiate se găsește la unghiuri de împrăștiere cuprinse în intervalul 90÷120°.

2.7. Metodica măsurării fotoluminescenței și a luminescenței stimulate termic

Fotoluminescența (FL) stratului de oxid de pe suprafața acestor cristale a fost excitat cu o bandă de radiație cu maxim la 255 nm, selectată din banda de emisie a lămpii cu arc electric în *Xe* cu puterea de 1000 W. Această bandă emisă de lampa cu arc electric în *Xe* a fost selectată cu ajutorul monocromatorului de tipul ZMR-3 cu prisma din cuarț.

Lărgimea benzii interzise a sulfizilor de galiu (GaS și Ga_2S_3) este $E_g \ge 3,0$ eV, pe când a oxidului acestora $E_g \ge 4,5$ eV. Pentru excitarea fotoluminescenței acestor materiale sunt necesare surse de radiație UV cu lungimi de undă mai mici de 340 nm ($hv \ge E_g$). FL oxidului Ga_2O_3 cu LBI

 $E_g > 4,4$ eV a fost excitat cu radiația liniilor spectrale cu lungimi de undă de la 234,0 nm până la 281,0 nm selectate din spectrul de emisie a lămpii cu arc electric în vapori de mercur (ДРШ-500). Radiația din acest interval spectral a fost selectată cu un monocromator de tipul ZMR-3 cu prisma din *SiO*₂. Dispersia liniară în acest interval spectral a fost de ~3 nm/mm. La o lărgime a fantei de ieșire din monocromator de 4 mm asigură un fascicol de radiație care conține liniile cu lungimile de undă 234÷254 nm (intervalul I) și 252÷282 nm (intervalul II). Energia radiației UV a fost măsurată cu un termoelement de tipul Vth-1 cu fereastra de cuarț cu sensibilitatea voltaică de 7,6 V/W. Puterea medie a fascicolului de radiație în intervalul I a fost de 75 mW, și ~170 mW în intervalul II. Radiația cu care s-a excitat FL în acest interval spectral putea fi atenuată de ~15 ori cu un set de plăci din cuarț amorf. Spectrul FL a cristalelor primare de *Ga*₂*S*₃ și a stratului de *Ga*₂*O*₃ pe substrat din *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ a fost înregistrat la o instalare asamblată pe baza monocromatorului cu putere optică înaltă de tipul MДР-2 completat cu rețele de difracție profilate de 1200 mm⁻¹ și 600 mm⁻¹, cu fotomultiplicator de electroni cu fotocatod (*Na*₂*K*)*Sb*+*Cs* și amplificator selectiv. FL monocristalul primar *Ga*₂*S*₃ la temperatura 80 K a fost excitată cu radiația laserului *N*₂(λ =337 nm, puterii medie 20 mW (Figura 2.14).



Fig. 2.14 Schema instalației de măsurare a FL. 1-eșantion; 2-Criostat; 3-Monocrimator ZMR-3; 4-Monocrimator MДP-2; 5-Surse laser cu λ =337,4 nm, 405 nm și 532 nm; 6-Oginda plană; 7 F_1 ÷ F_3 condensori SiO_2 .

Alura MBA a nanoformațiunilor din Ga_2O_3 , se întinde până la ~400 nm, după cum s-a prezentat în lucrarea [147] cât și din măsurări. În intervalul lungimilor de undă de la 280 nm până la 340 nm absorbția nanocristalitelor de Ga_2O_3 se micșorează mai puțin de 2 ori. Astfel, în calitate de sursă de excitare a fotoluminescenței în particular a curbelor de relaxare a FL, s-a folosit laserul pe moleculele azotului (N_2) cu lungimea de undă 337,4 nm cu durata 10⁻⁸ s și puterea medie de ~100 mW. FL a stratului de la interfața funcțiunilor Ga_2O_3 -GaS, Ga_2O_3 - Ga_2S_3 a fost excitată cu radiația laser cu λ =405 nm puterea medie de 100 mV. Cu radiația λ =532 nm cu putere de 500 mV sa excitat FL stratului de *GaSe*.

Eșantioanele au fost plasate într-un criostat cu ferestre din fluorit (CaF_2) transparent până la lungimea de undă 125 nm [148]. Eșantioanele au fost răcite până la temperatura 80 K cu vapori de azot la temperatura de fierbere 77,3 K. Fascicolul FL după modularea intensității cu frecvența ~290 Hz și dispersarea în spectru cu ajutorul monocromatorului MДР-2 a fost înregistrată cu ajutorul unui fotomultiplicator de tipul 9635 QA cu sensibilitate în intervalul lungimilor de undă 200÷900 nm.

Instalația pentru măsurări a distribuției spectrale la lungimi de undă $\lambda \ge 450$ nm a fost calibrată după numărul de fotoni cu ajutorul unui termoelement de tipul Vth-1 cu fereastra din *KBr*. În calitate de sursă de radiație etalon s-a folosit lampa cu bandă din *W* de tipul SI-200 cu fereastra din sticlă UV. Temperatura corpului incandescent a lămpii a fost stabilizată la temperatura 2800K. În regiunea violet și UV instalația a fost gradată folosind în calitate de emisie etalon spectru de excitare a rodaminei 6G în alcool etilic. Randamentul cuantic al soluții apăalcool etilic-radamină 6G cu concentrația (0,5÷1,0 % mol) este o mărime constant în intervalul lungimilor de undă λ <600 nm [149]. Dependența spectrală a semnalului generat de fotomultiplicator raportat la numărul de fotoni incidenți în funcție de lungimea de undă este prezentată în Figura 2.15.



Fig. 2.15 Sensibilitatea spectrală a instalației pentru măsurarea spectrelor fotoluminescenței [RP].

Relaxația FL compozitelor Ga_2O_3 - Ga_2S_3 ; Ga_2O_3 -GaS; Ga_2O_3 -GaSe; Ga_2O_3 - GaS_xSe_{1-x} și Ga_2O_3 -ZnO-GaS:Zn/GaSe:Zn la temperatura 80 K a fost excitată cu radiația laserului pe molecule de azot cu λ =337,4 nm și durata 10⁻⁸ s. Benzile FL au fost selectate din spectru cu ajutorul monocromatorului de tipul MДР-2 cu rețele de difracție 1200 mm⁻¹, 600 mm⁻¹. Dispersia liniară a rețelei de 1200 mm⁻¹ este de 20 Å/min și 40 Å/min a rețelei 600 mm⁻¹. Rezistența de sarcină în circuitul anodului la măsurări cinetice a fost de 10³ Ω . Capacitatea electrică a modulului de

înregistrare a semnalului generat de fotomultiplicator a fost de \sim 75 pF_P. Semnalul generat de fotomultiplicator după terminarea procesului de excitare s-a înregistrat cu oscilograful C8-2 care asigură rezoluția temporală de 2ns/cm.

LST este un proces fizic în care sub acțiunea energiei termice electronii captați trec în BC după care pot fi captați repetat sau recombină cu golurile din BV sau de pe nivelele acceptorii cu emisie a fotonilor.

Intensitatea fluxului de lumină emis în formă generală depinde de durata procesului (*t*) și se dă prin relația [150]:

$$L(t) = n^{\alpha} S^{\beta} exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \tag{2.12}$$

unde *n* este concentrația electronilor eliberați termic de pe nivelul de captură cu energia E_t de la minimul de benzi de conducție în intervalul de timp, *S* este o constantă cu sens de frecvență de salturi a electronilor, *a*- ordinul procesului de captare.

În sectorul inițial al LST parametrii α și β pot fi considerați egali cu unitate, iar produsul $n \cdot S$ este proporțional cu intensitatea radiației la temperatura T_0 . Cu aceste aproximații formula (2.12) poate fi scrisă [151]:

$$L(T) = L(T_0)exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right).$$
(2.13)

Această formulă se aplică des la determinarea energiei nivelelor de captură a electronilor în semiconductori [152-154]. Aplicarea acestei formule este limitată de incertitudinile în determinarea luminiscenței la temperatura T_0 . În continuare energia nivelelor de captură în eșantioanele studiate au fost determinate după temperatura maximului curbei LST T_m , cu ajutorul formulei empirice ale lui Urbach [155].

$$E_t = 23 kT_m.$$
 (2.14)

2.8. Concluzii la Capitolul 2

1. Compușii *GaS* și *GaSe* nedopați și *GaSe* dopat cu *Eu* cu concentrația 1,0 % și 3,0 % at au fost sintetizați din componente elementare *Ga*, *S* și *Se* cu puritatea *5N*. Monocristalele acestor compuși au fost crescute prin metoda Bridgman. Au fost obținute monocristale cu masa ~20 g și diametrul $14\div15$ mm.

2. Compușii Ga_2S_3 și Ga_2Se_3 au fost sintetizați din componente elementare într-un cuptor cu două zone termice cu axa orientată sub unghiul $20 \div 30^\circ$. Au fost obținute lingouri policristaline cu masa de 25 g.

3. Monocristalele Ga_2S_3 au fost crescute prin metoda transportului în vapori de I_2 (CVD) într-un cuptor cu două zone termice. Au fost obținute monocristale cu fețe netede cu masă maximală de

~2g. Blocuri monocristaline de Ga_2Se_3 au fost crescute prin trecerea topiturii prin gradientul de temperaturi.

4. Structurile oxid propriu semiconductori lamelari *GaS* și *GaSe* au fost obținute prin TT în aer a plăcilor monocristaline de *GaS* și *GaSe*.

5. Sa determinat intervalul de temperaturi și durata tratamentului termic în aer a cristalelor de *GaS* și Ga_2S_3 pentru obținerea unui strat omogen din nanofire și nanopanglici de β - Ga_2O_3 .

6. Studiile diagramelor XRD a spectrelor Raman și EDS au arătat că prin tratament termic în aer al plăcilor mono și poli cristaline a compușilor *GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*₃ suprafața acestora se acoperă cu un strat micro- și nanocristalin de oxid propriu β -*Ga*₂*O*₃ cu rețea cristalină monoclinică. 7. Sunt descrise instalațiile și procedeele de măsurare a spectrelor optice, absorbție, FC și difuzie Raman a spectrelor ATR FTIR. Sau analizat sursele de erori, și au fost elaborate modalități de optimizare în măsurările optice.

3. COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SEMICONDUCTORILOR CU VACANȚE ORDONATE Ga2S3, Ga2Se3 ȘI A OXIZILOR OBȚINUȚI PE BAZA LOR

3.1. Structura cristalină a stratului de *Ga*₂*O*₃ pe substrat din semiconductori cu defecte structurale proprii

3.1.1. Structuri Ga2O3-Ga2S3

Sunt cunoscuți trei oxizi a galiului *GaO*, *Ga*₂*O* și *Ga*₂*O*₃. Politipul β -*Ga*₂*O*₃, este compusul cu proprietăți fizico-chimice stabile într-un interval larg de temperaturi. Acest compus, după cum s-a menționat în Capitolul I, există în două modificații α și β -*Ga*₂*O*₃. α -*Ga*₂*O*₃ este fază stabilă la temperaturi joase (*T*<898 K), pe când β -*Ga*₂*O*₃ este fază cu proprietăți fizice stabile până la punctul de topire (2053÷2073 K). Printre metodele pe larg folosite la sinteza și creșterea cristalelor semiconductoare, compusul β -*Ga*₂*O*₃ se obține prin TT a straturilor subțiri de *Ga* [107], a compușilor galiului cu elemente chimice din grupele V(*GaAs*, *GaN*) [108], VI (*GaS*, *GaSe*, *Ga*₂*S*₃) în atmosfera de *O*₂, *O*₂/*Ar* sau aer. [128].

Vom analiza structura cristalină a compozitului obținut prin TT în aer la temperaturi înalte ($T \ge 973$ K) a cristalelor β - Ga_2S_3 .

Structura cristalină a materialului obținut prin TT în aer a monocristalelor β - Ga_2S_3 a fost studiată prin difracție a razelor XRD și complimenta prin intermediul spectrelor de difuzie Raman. În rezultatul TT la temperaturi înalte (T>973 K) în atmosferă a monocristalelor de Ga_2S_3 suprafața acestora se acoperă cu un strat microgranulat de culoare albă. Vizibil acest strat este compus din cristale orientate haotic care împrăștie bine lumina incidentă.

În Figura 3.1 (curba 1) și (curba 2), sunt prezentate pentru comparare diagrama XRD a cristalului primar β -Ga₂S₃ și diagrama XRD a materialului obținut prin TT la temperatura 1075 K timp de 4 ore în atmosferă normală a monocristalului β -Ga₂S₃, obținut prin metoda CVD folosind iodul (*I*₂) ca transportor. Identificarea reflexelor XRD s-a făcut cu ajutorul cardurilor PDF 01-071-2672 (Ga₂S₃) și PDF 01-087-1901 (β -Ga₂O₃). Odată cu liniile de difractate a radiației X de la planele atomare a cristalelor β -Ga₂S₃, sunt prezente liniile 3, 7,10, 12÷15, 19, 26, 27, 28, 30, 31 XRD de la planele atomare a cristalelor oxidului β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii *a*=11,33 Å, *b*=3,04 Å, *c*= 5,800 Å și β =103,7°. Întrucât unele linii de difracție de la ansamblul de plane atomare a cristalelor Ga₂S₃ și β -Ga₂O₃ coincid, o deosebire evidentă dintre

aceste diagrame bine se evidențiază numai în intervalul unghiurilor 2θ de la 30° la 40° Figura 3.1 (Inset).



Fig. 3.1 Diagramele XRD ale cristalelor de Ga_2S_3 : până la tratament (curba 1, culoare neagră) și după tratament în atmosferă, la temperatura 1073 K, timp de 4 ore (curba 2, culoare roșie) [126].

Concentrația componentei Ga_2O_3 în compozit poate fi mărită prin micșorarea grosimii cristalului de Ga_2S_3 sau prin majorarea duratei TT la temperatura constantă de 1073 K. La călirea în aer timp de 6 ore la această temperatură a cristalitelor Ga_2S_3 cu diametrul mai mici de 4 mm se obține un material din Ga_2O_3 fără impuritate măsurabilă de Ga_2S_3 .

Menționăm că liniile XRD cu componente duble din regiunea unghiului 2θ egale cu 31° , 38° , 42° , 54° , 58° și 76° , sunt caracteristice diagramele XRD a cristalelor de β - Ga_2O_3 sub formă de nanofire și nanopanglici [156]. Din comparația diagramei XRD a materialului studiat, oxidul Ga_2O_3 , cu diagramele etalon pentru cristalitele de Ga_2O_3 și β - Ga_2S_3 se evidențiază bine un șir de linii a căror intensitate medie, și poziție unghiulară coincid [112, 157]. Această coincidență limitează posibilitățile analitice ale metodei XRD pentru analiza compozitului obținut prin TT în aer, folosind ca material de bază monocristalele Ga_2S_3 . Informație suplimentară privitor la compoziția chimică a compozitelor studiate se poate obține din analiza spectrelor de difuzie Raman și EDS.

În Figura 3.1 (Inset) se vede că diagrama XRD conține linii cu contur larg, fapt care indică despre dimensiuni mici a cristalelor de Ga_2O_3 și Ga_2S_3 din compozit.

Dimensiunile medii "d" ale cristalelor Ga_2S_3 și β - Ga_2O_3 componente ale compozitului au fost determinate din analiza conturului liniilor XRD cu ajutorul formulei Debye-Scherrer [158]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta_{hkl}} \tag{3.1}$$

unde *k*-este constanta Scherrer egală cu 0,94, λ -lungimea de undă a radiației *X*, θ_{hkl} -unghiul de difracție Bragg, β -lărgimea liniei de difracție la jumătatea intensității maxime a liniei XRD.

În Figura 3.2 sunt prezentate contururile liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060$ Å de la ansamblurile de plane cu indicii Muller (0 0 2) în cristalele β -Ga₂S₃ cu maxim centrat la unghiul 2θ egal cu 29,86° și 35,29° pentru cristalitele de Ga_2O_3 . Pentru lărgimea la jumătatea intensității conturului acestor două linii $\beta_1=0,18°$ și respectiv $\beta_2=0,4°$ obținem dimensiunile medii ale cristalelor de β - Ga_2S_3 și β - Ga_2O_3 determinate din analiza contururilor liniilor de difracție corespunzătoare unghiurilor 2θ de 29,86° și 35,29° sunt egale respectiv cu 520 Å și 616 Å. Aceste rezultate pot fi interpretate dacă admitem că în procesul de formare a nanocristalitelor de Ga_2O_3 în regiunea de contact Ga_2O_3 - Ga_2S_3 are loc și granularea în cristalite cu dimensiuni nanometrice a cristalelor de Ga_2S_3 .



Monocristalele de Ga_2S_3 crescute prin metoda Bridgman, conțin atât fazele α cu rețea cristalină hexagonală, cât și β cu rețea cristalină monoclinică [128]. În lucrare se studiază compozitele Ga_2S_3 - Ga_2O_3 pe bază de poli-cristale de Ga_2S_3 sintetizate din componente Ga și Sluate în cantități stoichiometrice și crescute prin metoda Bridgman și pe baza monocristalelor β - Ga_2S_3 cu rețea cristalină monoclinică crescute prin metoda CVD cu I_2 ca transportor.

În Figura 3.3 este prezentată diagrama XRD a nanoformațiunilor de Ga_2O_3 colectate de pe suprafața policristalului Ga_2S_3 . Nanoformațiunile au fost obținute prin TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore în atmosferă a policristalelor Ga_2S_3 .



Fig. 3.3 Diagrama XRD a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ colectate de pe suprafața policristalului Ga₂S₃ oxidat în atmosferă la temperatura 1073 K timp de 6 ore [RP].
Liniile de difracție au contururi mai largi decât liniile corespunzătoare din diagrama XRD a compozitului obținut pe baza monocristalelor Ga_2S_3 crescute prin metoda CVD. Lărgimea la jumătatea intensității liniei cu 2θ =35,51° conform Figura 3.3 (Inset) este de β =0,36°. Dacă admitem că lărgimea liniei XRD este determinată de dimensionalitatea redusă a cristalitelor atunci, dimensiunile medii a cristalitelor de β - Ga_2O_3 din nanoformațiunile formate pe suprafața policristalului Ga_2S_3 supus TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore sunt de ~242 Å, mărime de mai mult de două ori mai mică decât dimensiunile medii a cristalitelor din nanoformațiunile de Ga_2O_3 formate pe monocristalele Ga_2S_3 .

Unghiurile 2θ corespunzătoare maximelor liniilor de difracție ale nanofirelor obținute la temperatura 1073 K și intensitatea relativă a acestora sunt incluse în Tabelul 3.1 și Anexa 3. Lărgimea excesivă a liniilor XRD este determinată de dimensiunile nanometrice ale cristalelor de Ga_2O_3 și Ga_2S_3 .

	D	ate	G	a_2O_3 -Ca	rd	Ga ₂ S ₃ -Card			
Nr.	experi	mentale	P	DF 7605	573	PDF 481432			
	$2\theta(^{\circ})$	I, u. a.	$2\theta(^{\circ})$	I, u. a.	h k l	$2\theta(^{\circ})$	I, u. a.	h k l	
1.	30,17	8,3	30,05	47	400				
2.	30,65	10,9	30,49	53	401				
3.	31,95	12,2	31,73	100	002	31,79	48	-311	
4.	33,85	16,5	33,47	26	-111	33,90	8	-4 0 2	
5.	35,50	21,5	35,17	100	111				
6.	38,70	16,9	38,40	59	-4 0 2	38,47	6	-1 1 3	
7.	43,25	7,2	43,07	8	-1 1 2	43,18	5	-204	
8.	43,45	5,9							
9.	46,10	12,2	45,83	23	112				
10.	57,85	28,0	57,65	28	-313	57,59	8	-624	
11.	60,15	12,8	59,90	21	113	59,95	7	-623	
12.	61,25	100,0	61,24	3	-534	61,10	3	534	

Tabelul 3.1 Unghiurile 2θ și intensitățile liniilor XRD ale nanofirelor obținute prin TT la temperatura 1073 K a cristalelor Ga_2S_3 și identificarea lor.

Identificarea liniilor de difracție din diagramă s-a făcut cu ajutorul cardurilor PDF 760573 pentru cristalele de Ga_2O_3 și cardul PDF 481432 pentru cristalele de Ga_2S_3 din compozit. Conform acestor carduri liniile XRD cu unghiurile 2θ de 30,07°, 30,65°, 35,50°, 46,10°, aparțin difracției de la ansamblurile de plane cu indicii Miller corespunzătoare (4 0 0), (4 0 1), (1 1 1), (1 1 2) din rețeaua monoclinică a cristalitelor β - Ga_2O_3 din compozit. Totodată după cum se relatează în Tabelul 3.1 opt linii de difracție se identifică neunivoc. Dacă ținem seama de conturul larg al liniilor de difracție atunci aceste opt linii pot fi identificate și ca difracție de la planele atomare a fazei α - Ga_2S_3 . Ca confirmare a acestei interpretări este și faptul că liniile corespunzătoare unghiurilor 2θ de 31,95°, 33,85°, 43,25°, 57,85° au contur sub formă de dublet, în care una din componente poate fi considerată ca difracției de la planele cristalografice ale rețelei monoclinice Ga_2S_3 , iar alta rețelei cristaline Ga_2O_3 Figura 3.1.

Din analiza diagramei XRD se poate admite că materialul obținut prin TT la T=1073 K timp de 6 ore a poli-cristalitelor Ga_2S_3 în atmosferă este compus din cristalite de Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică și din cristalite ale materialului primar β - Ga_2S_3 .



Fig. 3.4 Diagrama XRD a nanofirelor β -Ga₂O₃ formate pe suprafața cristalului Ga₂S₃ oxidat în atmosferă la temperatura 1173 K timp de 6 ore [RP].

Tabelul 3.2 Unghiuri	le 2θ și	intensitățile	liniilor	XRD	din	diagrame	XRD	folosind	ca	material
nanofirele obținute pr	in TT la	. temperatura	1173 K	La cris	talel	or Ga_2S_3 .				

Nr.	Date experimental e		Ga PDF	12O3-Ca ∑Nº:43	ard -1012	Ga₂S₃-Card PDF №: 300577			
	2θ (°)	I, u. a.	2θ (°)	I, u. a.	h k l	2θ (°)	I, u. a.	h k l	
1.	30,35	13,0	30,05	40	-401				
2.	30,06	14,1	30,48	56	401				
3.	31,85	17,0	31,74	93	002	31,79	48	311	
4.	33,75	8,7	33,47	26	-111	33,90	8	-402	
5.	35,30	28,1	35,18	100	111				
6.	37,60	9,1	37,39	35	401				
7.	38,60	16,8	38,40	61	202	38,47	6	-113	
8.	43,05	8,0	43,08	8	-1 1 2	43,18	5	-204	
9.	45,95	9,3	45,48	24	112				
10.	48,80	5,9	48,59	18	510				
11.	54,90	5,2	54,57	6	203	54,25	27	311	
12.	57,75	9,9	57,64	24	-313	57,79	8	-624	
13.	59,85	9,3	59,89	22	113				
14.	60,95	17,4	60,90	20	020				
15.	64,85	19,6	64,65	58	512				
16.	68,55	100	69,05	7	801				
17.	69.35	48,6	69,62	14	-421				

La majorarea temperaturii TT cu 100° de la 1073 K până la 1173 K în diagrama XRD (Figura 3.4) conține numai liniile de difracție a cristalitelor β -Ga₂O₃. Dimensiunea medie a cristalitelor β -Ga₂O₃, determinate de conturul liniei cu 2 θ =35.35 (Figura 3.4 Inset) este egală cu

22 nm. Unghiurile 2θ a liniilor 3, 4, 7, 8, 11, 12 conform cardurilor PDF 43-1012 și PDF 300577 pot fi identificate, atât a cristalitelor β -Ga₂O₃, cât și a cristalitelor α -Ga₂S₃. Liniile de difracție a razelor X din această diagramă conform cardului PDF 43-1012 corespund cristalitelor de β -Ga₂O₃ cu rețea monoclinică cu parametrii a=11,33 Å, b=3,04 Å, c= 5,800 Å și β =103,7°.

În Figura 3.5 este prezentată diagrama XRD a compusului Ga_2S_3 selectat dintr-un lingou crescut prin metoda Bridgman (a) și a compozitului format din cristalite de Ga_2S_3 și ZnSe (b). Compozitul din aceste cristalite a fost obținut prin TT_{Zn} la temperatura 850 K timp de 60 ore.



Fig. 3.5 Diagrama XRD a monocristalelor β -Ga₂S₃ primar (a) și a cristalelor Ga₂S₃ care au fost tratate termic în vaporii Zn la 850K timp de 60 de ore (b) [126].

Unghiurile 2θ corespunzătoare maximelor liniilor de difracție a razelor X (Figura 3.5 (a)) în intervalul unghiurilor 2θ de la 10° până la 70° au fost identificate cu ajutorul cardului PDF 01-071-2672 și corespunzător politipului α - Ga_2Se_3 cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii a=1,1107 nm, b=0,6395 nm, c=0,7021 nm și $\beta=121,17°$. Caracteristic pentru diagrama XRD a cristalelor α - Ga_2S_3 este prezența dubletului intens (Figura 3.5 liniile 4 și 5) la unghiurile 2θ din intervalul $27°<2\theta<30°$. Acest dublet a servit ca etalon la identificarea cristalitelor α - Ga_2S_3 cu dimensiuni submicrometrice în nanoformațiuni de forma nanoconuri și nanoprisme în lucrarea [159]. În intervalul unghiurilor 2θ de la 70° până la 90° în Figura 3.5 (b) se evidențiază 4 linii cu maxime de intensitate la 73,85°, 77,08°, 79,02° și 83,50° care conform cardului PDF 01-074-5000 se identifică ca difracție a radiației X de la planele atomare cu indicii Miller (2 0 3), (2 1 0), (2 0 4) și (1 0 6) a rețelei trigonale cu parametrii a=3,82 Å, c=6,19Å și $\gamma=120,00°$ a cristalelor ZnS.

3.1.2. Caracterizări optice. Analiza spectrelor Raman

Frecvențele modurilor de vibrație a rețelei α - Ga_2O_3 au fost determinate din analiza spectrelor de reflexie FTIR (Anexa 4.). Cristalele β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică aparțin la grupa spațială C_2/m (C^3_{2h}) [124]. Analogic cu cristalele α - Ga_2S_3 celula unitară a cristalelor α - Ga_2O_3 Figura 3.6 conține două formule unitare cu 4 atomi de Ga și 8 de O. Doi ioni neechivalenți

de Ga^{3+} și câte trei ioni de oxigen O^{2-} , formează două tetraedre cu distanțe $Ga^{3+}-O^{2-}$ diferite. În centrul zonei Brillouin ($\vec{k} = 0$) grupa C^{3}_{2h} este caracterizată prin reprezentările ireductibile: $\Gamma \equiv 10A_{g}+5B_{g}+10B_{u}+5A_{u}$ (3.2)



Figura 3.6 Tetraedrele antisimetrice GaO_4 în celula elementară a cristalelor β - Ga_2O_3 [15].

Din aceste 30 tipuri de vibrație, trei moduri (A_u+2B_u) sunt moduri acustice. Așa dar pentru această grupă spațială, în centrul zonei Brillouin (k=0), sunt active 27 moduri optice de vibrație dintre care 14 moduri de vibrație simetrice față de axa de, tip A, și 13 de tip B. Din numărul total de moduri de vibrații optice (27), 15 moduri sunt pare (10Ag și 5Bg) și respectiv sunt active în spectrele Raman iar 12 moduri de vibrație sunt impare (4A_u și 8B_u). Acestea din urmă sunt active în spectrele IR [10]. Menționăm că în spectrele IR de reflexie de la suprafața monocristalelor β -Ga₂O₃ în intervalul numerelor de undă de la 155 cm⁻¹ până la 760 cm⁻¹ au fost observate clar 12 benzi de reflexie [15]. Conform legii interzicerii alternative [49] pentru această grupă spațială numerele de undă ale benzilor de vibrație prezente în spectrele IR pot coincide cu frecvențe ale benzilor Raman.



Fig. 3.7 Spectrul Raman a compozitului obținut prin TT în aer la T=1023 K a cristalelor Ga_2S_3 timp de: (1) - 2 ore; (2) – 4 ore; (3) – 6 ore (a) și (b) spectrul Raman a stratului de β - Ga_2O_3 format pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 : TT la 1073 K în aer timp de 6 ore (curba 1) și 1173 K în aer timp de 1 oră (curba 2) [132].

Vom analiza în continuare spectrele de vibrație Raman la materialele compozite (Ga_2S_3 - Ga_2O_3) obținute prin TT în aer la temperaturile 1023 K, 1073 K, 1123 K și 1173 K timp de (2-6) ore a monocristalelor α -Ga₂S₃ obținute prin metoda CVD folosind ca mediu transportor vaporii de iod (I_2) .

În Figura 3.7 sunt prezentate spectrele Raman a compozitului obtinut prin TT în aer la T=1023 K timp de 2 ore, 4 ore și 6 ore (a) și (b) de la eșantioanele obținute la temperatura 1073 K timp de 6 ore (curba 1) și 1173 K timp de 1 oră (curba 2). După cum se vede din această prezentare predomină după intensitate două benzi Raman centrate la numerele de undă 234,8 cm⁻¹ și 457,4 cm⁻¹. Banda 234,8 cm⁻¹ a fost bine identificată ca vibrație a perechilor de atomi de galiu și poate fi considerată ca o derivată a modei longitudinal-optice fundamentale ale rețelei monoclinice a- Ga_2S_3 [160], pe când banda cu maxim la 475,4 cm⁻¹ (simetria A_g) în lucrarea [22], se identifică ca vibrație de contractare-lărgire a tetraedrelor GaO_4 din rețeaua monoclinică a cristalelor β - Ga_2O_3 Figura 3.6.

		, tem	peratura 10	23 K [°] timp o	de 2, 4 și 6	ore.	,
N⁰	<i>t</i> =2	ore	t=4	ore	t=(ó ore	Interpretare
	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹	<i>I</i> . (u.a.)	ν̃, cm ⁻¹	<i>I</i> .(u.a.)	ν̃, cm ⁻¹	<i>I</i> . (u.a.)	[22, 160]
1	73,35	9,76	72,34	7,60	72,84	37,37	Ga_2S_3
2	81,98	13,66	81,47	6,03	80,96	38,57	Ga_2S_3
3	87,56	74,43	87,80	12,70	87,56	74,4	Ga_2S_3
4	100,25	29,03	99,24	10,72	99,24	68,40	Ga_2S_3
5	115,48	51,83	115,48	34,62	115,48	216,12	Ga_2S_3/Ga_2O_3
6	141,88	49,93	141,88	34,43	141,89	234,98	Ga_2S_3
7	148,98	59,31	148,48	47,35	148,48	308,31	Ga_2S_3/Ga_2O_3
8	159,64	38,60	158,63	13,83	158,63	85,21	Ga_2O_3
9	169,80	40,56	169,80	13,56	169,80	103,20	Ga_2O_3
10	200,25	54,87	200,25	27,35	200,25	266,76	Ga_2O_3
11	233,76	142,95	234,77	163,56	234,26	626,14	Ga_2S_3
12	280,96	37,78	282,99	10,21	282,49	79,35	Ga_2O_3
13	308,38	40,63	307,36	17,02	308,88	111,13	Ga_2O_3
14	329,70	44,81	330,71	19,67	330,71	133,37	Ga_2S_3
15	344,92	39,38	344,92	15,60	345,94	121,06	Ga_2O_3
16	365,74	35,40	367,77	11,09	366,24	86,92	Ga_2S_3
17	388,58	50,67	388,07	32,93	388,07	223,55	Ga_2S_3
18	408,38	33,13	407,87	9,06	407,36	82,52	Ga_2S_3
19	417,51	34,78	417,51	10,36	417,01	109,13	Ga_2O_3
20	476 39	58.99	475 38	118.62	475 38	198 99	$Ga_{2}O_{2}$

Tabelul 3.3 Frecvențele modurilor de vibrație a compozitelor Ga_2S_3 - Ga_2O_3 , obtinute la

Din Tabelul 3.3 vedem că benzile Raman se identifică bine ca vibrații ale rețelei cristaline a cristalitelor de Ga₂S₃ și Ga₂O₃ din compozit. Structura spectrului Raman nu suferă mari schimbări la majorarea duratei TT de la 2 ore la 6 ore. Din Figura 3.7 (a), compararea curbelor "1" cu "2" și "2" cu "3" se vede că odată cu majorarea duratei TT de la 2 ore la 6 ore are loc mărirea intensității relative a liniilor Raman determinate de vibrațiile retelei β -Ga₂O₃ față de liniile Raman a cristalitelor α - Ga_2S_3 fapt care poate fi legat și cu majorarea intensității relative a benzilor Raman a rețelei monoclinice β - Ga_2O_3 față de intensitatea benzilor de vibrație a rețelei β - Ga_2S_3 . Această variație a intensității benzilor Raman poate fi cauzată și de majorarea concentrației cristalitelor de Ga_2O_3 în compozit. De asemenea se observă o majorare și a intensității liniilor cu numerele de undă 115,5 cm⁻¹, 149 cm⁻¹ probabil această majorarea este determinată de faptul că aceste linii se obțin, prin contopirea liniilor Raman a cristalitelor α - Ga_2O_3 și β - Ga_2O_3 (Tabelul 3.3).

№	D	Date expe	rimental	e	Literatură	Simetria Vibratiilar	Ga_2O_3	IR- 300K	Simetria
	<i>T</i> =1073, 6 ore <i>T</i> =1173, 1 oră		[43, 44, 77]	[15]	[101]	[88]	IK [13]		
	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹	<i>I</i> , u.a.	$\tilde{\nu}, \operatorname{cm}^{-}_{1}$	<i>I</i> , u.a.	Interpretare		$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹	
1.	114,1	279,2	114,1	241,6	Ga_2O_3	B_g	116	155	B_u
2.	146,1	329,4	146,1	458,9	Ga_2O_3	B_g	142	250/275	A_u
3.	173,4	546,7	173,4	712,0	Ga_2O_3	A_g	173	290	B_u
4.	200,7	1364,4	200,7	2120,0	Ga_2O_3	A_g	202	310	B_u
5.	322,3	472,5	322,8	447,9	Ga_2O_3	A_g	321	375	B_u
6.	344,6	591,6	349,2	864,4	Ga_2O_3	A_g	347	455	A_u
7.	415,7	842,2	415,7	818,7	Ga_2O_3	A_g	417	525	B_u
8.	477,5	330,0	477,5	440,2	Ga_2O_3	A_g	475	640	B_u
9.	625,7	357,6	630,0	428,2	Ga_2O_3	A_g	631	668	A_u
10.	655,9	689,8	655,9	632,3	Ga_2O_3	B_g	654	720	B_u
11.	767,2	637,5	767,2	955,6	Ga_2O_3	A_g	767	760	A_u

Tabelul 3.4 Frecvența picurilor observate în spectrele Raman de la nanostructura de β-Ga₂O₃ obtinute pe suprafata cristalelor Ga₂S₃.

În Figura 3.7 (b) (curba 1) este prezentat spectrul Raman al stratului de Ga_2O_3 format pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 prin călirea acestuia în atmosfera normală la temperatura 1073 K timp de 6 ore. La majorarea temperaturii TT de la 1023 K la 1073 K se observă, în primul rând, o micșorare a numărului de benzi de vibrație Raman de la $20\div23$ până la 11 benzi , totodată se modifică și structura spectrului. Frecvențele picurilor în (cm⁻¹) sunt incluse în Tabelul 3.4. În acest tabel, pentru comparare, sunt incluse și frecvențele de vibrație a diferitor tipuri de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici ș.a.) de Ga_2O_3 formate pe suprafața plăcilor monocristaline din calcogenurilor de Ga [43, 44] cât și ale acestora, obținute prin transport a vaporilor de Ga în atmosferă $Ar:H_2:O_2$ [77]. Comparând frecvențele picurilor Raman de la oxidul de galiu obținut pe substrat monocristalin de Ga_2S_3 cu acestea a monocristalelor β - Ga_2O_3 prezentate în lucrarea [51], în Tabelul 3.4 se observă o diferență de 1-2 cm⁻¹. Această deplasare poate fi cauzată de dimensiunile reduse ale cristalitelor de Ga_2O_3 din nanoformațiunile formate pe suprafața cristalelor Ga_2S_3 . În lucrarea [77] micșorarea frecvențelor Raman cu $2\div3$ cm⁻¹ în β - Ga_2O_3 nanostructurat se interpretează prin influența valenței oxigenului asupra forței de interacțiune în legăturile Ga-O și O-Ga-O. În lucrările [43, 44] stratul de β - Ga_2O_3 a fost format pe suprafața plăcilor de GaS respectiv GaSe. În Tabelul 3.4 sunt prezentate 11 benzi de vibrație Raman în eșantioanele obținute prin TT în atmosferă a monocristalelor Ga_2S_3 din cele 15 posibile. Același ansamblu de moduri de vibrație Raman sa obținut și în spectrele Raman a straturilor subțiri din nanopanglici de Ga₂O₃ crescute prin metoda CVD, pe suport amorf. Ca material de bază în aceste studii sa folosit pulberi de β -Ga₂O₃. În spectrul Raman, prezentat în Figura 3.7 (b), se evidențiază bine trei grupe de benzi de vibrație a rețelei cristalitelor β -Ga₂O₃ și anume la frecvențe înalte (600÷800 cm⁻¹), sunt prezente benzi cu contur larg, cu lărgime medie la frecvențe (300÷500 cm⁻¹) și benzi cu contur îngust la frecvențe joase (100÷220 cm⁻¹). Vibrațiile cu frecvență înaltă se identifică ca vibrație a tetraedrelor Ga_2O_3 , frecvențele medii se consideră ca vibrații deformate ale octaedrelor Ga₂O₃, iar vibrațiile ca frecvență joasă pot fi considerate ca vibrații de tipul octaedrutetraedru [162]. Menționăm că pentru politipul α -Ga₂O₃ cu rețea cristalină romboedrică sunt caracteristice două benzi intense de vibrație Raman cu maxime de intensitate la numerele de undă 277 cm⁻¹ și 325 cm⁻¹. Aceste două benzi lipsesc în spectrele Raman de la eșantioanele obținute la temperaturile 1073 K și 1173 K, fapt care confirmă omogenitatea de fază a stratului de β -Ga₂O₃ obținut pe substrat de Ga_2S_3 monocristalin. Picurile cu frecvență joasă 173 cm⁻¹ și 201 cm⁻¹ sunt caracteristice pentru modificatia β -Ga₂O₃ nanostructurat (Figura 3.7 (b)). Picurile din regiunea medie a spectrului Raman se interpretează ca vibrație deformațiunilor a legăturilor O-Ga-O în octaedrele GaO_6 [75]. Benzile Raman cu numerele de undă 656 cm⁻¹ și 767 cm⁻¹ se interpretează ca vibrații de valență simetrice (v_1) a legăturilor *O*-*Ga*-*O* în tetraedrele *GaO*₄ [75, 162]. Majorarea temperaturii cu TT cu 50 K (Figura 3.7 (b) curba 1) nu modifică structura și intensitatea benzilor de vibrație din spectrul Raman. În Figura 3.7 (b) curba 2 este prezentat spectrul Raman a materialului obținut prin TT la T=1173 K timp de 1 oră în aer a monocristalelor α -Ga₂S₃. Numerele de undă a maximelor benzilor Raman sunt incluse în Tabelul 3.4. Comparând spectrele Raman a straturilor de Ga_2O_3 obținute la temperaturi 1073 K timp de 6 ore și la temperatura 1173 K timp de 1 oră, observăm că materialele studiate sunt identice si reprezintă cristalite de β -Ga₂O₃. Pe baza analizei diagramelor XRD și a spectrelor Raman putem considera, că prin TT în atmosferă la temperaturi din intervalul 1073÷1173 K a monocristalelor Ga₂S₃ se obțin structuri compuse din strat nanostructurat de β -Ga₂O₃ pe substrat de Ga₂S₃. Benzile de vibrație Raman incluse în Tabelul 3.4 lucrările [12, 15, 22, 23] se interpretează univoc ca moduri de vibrație normale a rețelei monoclinice a micro- și nanocristalelor componente în nanoformațiunile de β -Ga₂O₃.

3.2. Structura cristalină și compoziția chimică a materialului obținut pe baza cristalelor β-Ga2Se3

TT în aer la temperatura 773 K și mai mari duce la degradarea cristalelor *Ga*₂*Se*₃. Această degradare se manifestă prin microgranularea suprafeței. Totodată se schimbă și culoarea suprafeței din galben-verde în culoare alb-cenușie. Culoarea albă este determinată de microgranularea suprafeței, care intens difuzează lumină incidentă. Eșantioanele cu dimensiuni relativ mici (masa de 1-2 g) se transformă într-un material fărâmicios de culoare alb-cenușie. Atât suprafața cât și volumul eșantionului în ansamblu capătă o culoare albă granulară la majorarea temperaturii TT de la 773 K până la 1153 K.

Compoziția chimică și structura cristalină a materialului obținut în rezultatul TT în aer a cristalelor *Ga*₂*Se*₃ a fost studiată prin difracție a razelor X, spectroscopie EDX și Raman.

În Figura 3.8 (a) și Figura 3.9 sunt prezentate diagramele XRD a materialului obținut prin TT în aer a cristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 773 K și 1153 K cu durata de 1 oră. Totodată pentru comparare în Figura 3.8 (b) este prezentată diagrama XRD a cristalului Ga_2Se_3 supus TT în atmosferă inertă (*Ar*) la temperatura 773 K timp de 10 ore. Din comparația diagramelor XRD Figura 3.8 (a și b) cu diagrama XRD a cristalului Ga_2Se_3 până la TT (Anexa 1.) se vede că TT, atât în aer, cât și în atmosfera inertă duce la atenuarea intensității liniilor XRD de intensitate mică (liniile 4, 5, 9, 12).

Conform cardului PDF 44-1012 liniile de difracție a razelor X prezente în diagramele din Figura 3.8 (a,b) se identifică ca reflexie de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (0 0 2), (-1 3 3), (1 3 3), (-4 0 4), (-4 2 6), (-2 0 6) a cristalelor β -Ga₂Se₃. Caracteristic pentru faza monoclinică a cristalelor Ga_2Se_3 sunt liniile XRD prezente la unghiurile de difracție 2θ de 27,8°, 47,0° și 55,5°. Aceste linii se obtin în rezultatul difractiei razelor X de la ansamblurile de plane cristalografice (2 0 0), (0 6 0) și (0 6 2). Aceste linii de difracție se evidențiază bine și în diagramele XRD a microcristalitelor de Ga₂Se₃ sintetizate prin metode chimice la temperaturi joase [163]. Conturile largi a liniilor de difracție de la ansamblurile de plane cristalografice cu indicii Miller (2 0 0), (1 3 3), (-1 3 5) din Figura 3.8 (a) indică despre prezența cristalitelor de Ga_2Se_3 cu dimensiuni nanometrice, sau de prezența în materialul sintetizat a diferitor faze de Ga_2Se_3 . În Figura 3.8 (b), este prezentat conturul liniei XRD cu 2θ =28,12° din care s-a determinat lărgimea la jumătatea intensității acestei linii $\Delta\theta$ =0,43°. Dimensiunea medie a cristalelor de Ga₂Se₃ calculate cu formula Debye-Scherrer (3.1) este egală cu ≈0,02 µm. Este cunoscut, că cristalitele cu dimensiuni micrometrice pot să se obțină în rezultatul granulării probelor în pulberi necesari pentru analiza XRD. Faptul că două șiruri de linii de difracție cu contur îngust și cu contur larg identice sunt prezente, atât în diagramele XRD înregistrate de la cristalele Ga₂Se₃ primare Figura 2.1, cât și de la eșantioanele supuse TT la temperatura 773 K în aer Figura 3.8 (a) și în atmosfera inertă de Ar Figura 3.8 (b) poate fi cauzată nu numai de dimensiunile cristalelor supuse analizei XRD, dar și de prezența defectelor structurale proprii în aceste cristale. După cum se menționează în lucrarea [163], contaminarea cristalelor Ga_2Se_3 cu atomi impuritari, în particular cu atomi de Cl cu rază atomică de 0,99 Å, mărime mult mai mică decât raza atomilor de Zn, duce la lărgirea excesivă a liniilor de difracție a razelor X.



Fig. 3.8 Diagrama XRD a compusului Ga_2Se_3 supus TT (a)-în aer la temperatura 773 K timp de 1 oră și (b)-în atmosferă inertă (*Ar*) la *T*=773 K timp de 10 ore [RP].

Tabelul 3.5 Identificarea compoziției chimice a materialului obținut prin TT în aer la T=773 K timp de 1 oră a cristalelor Ga_2Se_3 ; (b)-în atmosferă inertă (Ar) la T=773 K timp de 10 ore.

Nr.	Valori exp (a)		<i>Ga</i> ₂ <i>Se</i> ₃ - PDF-76-0975			Valori exp (b)		Ga203 - PDF 43-1012			
	2 <i>θ</i> ,°	I, u.r.	2 <i>θ</i> ,°	I, u.r.	h k l	2 <i>θ</i> ,°	I, u.r.	$2 heta,^{\circ}$	I, u.r.	h k l	
1.	28,40	22,9	28,34	100,0	200	28,12	21	28,42	80	111	
2.	47,26	100,0	47,17	34,0	-133	47,29	100	47,37	100	220	
3.	55,73	16,1	55,62	1,6	133	55,76	13	55,67	100	432	
4.	69,10	12,1	69,20	0,03	243	69,08	12	69,20	29	-404	
5.	76,06	11,7	76,18	0,8	-135	76,08	10	76,10	69	-126	
6.	88,02	21,8	88,08	0,02	206	88,04	18	88,16	38	-446	
7.	94,48	8,5	94,48	0,1	006	-	-	-	-	-	
8.	106,73	9,5	106,29	0,1	22-6	-	-	-	-	-	
9.	113,68	10,4	-	-	-	-	-	-	-	-	

Majorarea temperaturii TT de la 773 K la 1153 K duce la transformări majore a compoziției materialului obținut. Aceste transformări se văd bine din compararea diagramelor XRD a acestor materiale în Anexa 6.

În Figura 3.9 este prezentată diagrama XRD a materialului obținut la TT a cristalelor Ga₂Se₃ în aer la *T*=1153 K timp de 1 oră. Unghiurile 2 θ și intensitatea relativă a liniilor XRD sunt incluse în Anexa 7. Conform cardului PDF 43-1012 liniile de difracție a razelor X cu λ =1,54060 Å din intervalul unghiurilor 2 θ de la 10° până la 90° se identifică ca difracție de la ansamblurile de plane cristalografice în rețeaua monoclinică a compusului Ga₂O₃ cu parametrii: *a*=12,23 Å; *b*=3,04 Å; *c*=5,80 Å și β =103,7°. Un șir de linii de difracție, 5 la număr, cu valori a unghiurilor

 2θ apropiate de cele a cristalelor Ga_2O_3 pot fi identificate conform cardului PDF 44-1012 ca difracție de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (1 1 1) (2 4 2) (4 0 4) (3 7 0) și (-1 3 5) a cristalelor Ga_2Se_3 cu rețea cristalină monoclinică, singonia Cc, cu parametrii: a=6,66 Å; b=11,65 Å; c=6,64 Å și $\beta=108,04^\circ$.

Menționăm că în lucrarea [163] straturi micro- și nanocristaline de Ga_2O_3 au fost obținute folosind ca material de bază straturi subțiri policristaline de Ga_2Se_3 depuse pe substrat de *TiN*, de la nanopulberi de Ga_2Se_3 [164] și de la monocristale de Ga_2Se_3 crescute prin metoda Bridgman [113]. Degradarea cristalelor Ga_2Se_3 cu emisie intensă a valorilor de sulf a fost observată la temperaturi de 973 K și mai mari.



Fig. 3.9 Diagrama XRD a materialului obținut prin TT în aer a cristalului Ga_2Se_3 la temperatura 1153 K timp de 1 oră [165].

Compoziția chimică a vaporilor emiși în rezultatul degradării termice a cristalelor *Ga*₂*Se*₃ supuse TT în aer a fost studiată prin metoda analizei spectrale atomice emisionale.

Substanța vaporizată a fost condensată pe placă din sticlă la temperatura camerei. Întrucât temperatura în arcul electric a electrozilor de grafit (*C*) este de ~5273 K analiza directă a materialului obținut nu poate fi efectuată, întrucât temperatura de vaporizare a seleniului este de ~958 K. S-a imprimat pe plăci fotografice spectrul de emisie a materialului obținut prin reacție chimică a substanței colectate cu acid azotic (*HNO*₃) spectrul pur. Spectrul de emisie a fost înregistrat la spectrograful PDS-2 cu rețea de difracție de 600 mm⁻¹ cu rezoluția de 6 Å·mm⁻¹. Un fragment al spectrului de emisie a substanței colectate în rezultatul degradării termice a cristalelor *Ga*₂*Se*₃ este prezentat în imaginea din Anexa 8. În calitate de etalon de lungimii de undă s-a imprimat odată cu spectrul emis de substanța analizată și spectrul de emisie a atomilor de *Fe*. După cum se vede din această imagine la lungimea de undă λ =257,7 nm este prezentată o linie spectrală care conform atlasului [166] și a tabelului [167] se identifică ca emisie a atomilor de selenium.

În lucrarea [45] se consideră că transformarea structurală a compusului Ga_2Se_3 cu formarea oxidului Ga_2O_3 are loc conform reacției:

3.2.1. Compoziția elementară și morfologia suprafeței cristalelor de *Ga*₂*Se*₃ supuse tratamentului termic în aer

Au fost obținute masive de nanopanglici și nanofire de Ga_2O_3 prin oxidarea galiului metalic în atmosferă de vapori de apă la temperatura 973 K timp de 30 min [33]. Dinamica formării diferitor tipuri de nanostructuri de β - Ga_2O_3 prin oxidare a galiului metalic în atmosferă de oxigenargon la temperaturi din intervalul 1145÷1270 K s-a studiat în [51]. La temperaturi joase au fost obținute nano-plăci de Ga_2O_3 cu dimensiuni micrometrice, pe când la temperaturi înalte acestea se transformă în nanofire și nanopanglici. Nanofire de β - Ga_2O_3 , cu lungimi de până la 10 µm, au fost obținute prin oxidarea termică a plăcilor de GaSe în atmosferă aer-argon la temperaturi înalte (~1200 K) [43].



Fig. 3.10. Imaginea electronică a suprafeței eșantionului (a) și spectrele EDX a materialului obținut prin TT prin TT în aer la temperatura 773 K timp de 1 oră a poli-cristalelor *Ga*₂*Se*₃ (b, c și d) [RP].

Compoziția elementară a materialului obținut prin TT la temperatura de la 773 K timp de 30 min și 1 oră în atmosferă a policristalelor Ga_2Se_3 a fost determinată din măsurări a spectrelor EDX. Spectrele tipice EDX în trei sectoare a suprafeței aceluiași eșantion obținut la T=773 K sunt prezentate în Figura 3.10, iar compozițiile procentuale a elementelor chimice calculate din aceste spectre sunt incluse în Tabelul 3.6. Din spectrele EDX și din acest tabel, materialul studiat conține atomii de Ga, Se, O și într-un sector a fost identificat prezența carbonului C. În materialul primar Ga_2Se_3 carbonul lipsește, de asemenea cu carbon nu se impurifică materialul în rezultatul TT.

Probabil, impurificarea cu acest element chimic s-a petrecut prin difuzia atomilor de *C* din stratul de grafit de pe suprafață internă a fiolelor din cuarț în care a fost sintetizat compusul Ga_2Se_3 . Efectul de impurificare a compusului β - Ga_2O_3 cu carbon a fost observat și în lucrarea [168]. În această lucrare se presupune că impurificarea materialului a avut loc la măsurări EDX.

Elementele	Compoziția proc	Compoziția procentuală a elementelor chimice, % at.								
chimice	Ι	II	III							
Ga K	18,23	15,97	13,13							
Se L	2,85	2,57	2,02							
O K	78,92	81,46	84,45							
C K	-	-	0,40							
Total	100	100	100							

Tabelul 3.6 Compoziția elementară în diferite sectoare a suprafeței stratului de β -Ga₂O₃ [RP].

Tabelul 3.6 prezintă că concentrația compusului Ga_2Se_3 în stratul de oxid Ga_2O_3 poate fi de 3,5÷3,7 %. Prezenta urmelor de Ga_2Se_3 se evidențiază și în spectrele Raman prin liniile sateliți de intensitate mică Figura 3.21. Formarea oxidului β - Ga_2O_3 prin temperatura TT în aer de 773 K s-a stabilit prin măsurări XRD. Calculele simple, folosind concentrațiile atomilor de Ga, Se și Odeterminate din măsurătorile EDX (Tabelul 3.6) în aproximația că concentrația oxidului Ga_2O_3 în stratul de la suprafață eșantionului este de $18\div25\%$, atunci măsurările EDX demonstrează prezența în intervalul de grosimea materialului penetrat cu fascicolul de electroni a unui surplus de $27\div32$ % de oxigen molecular (O_2). Cel mai probabil acest surplus de O_2 , se captează în nanoformațiunile de Ga_2O_3 la temperaturi înalte. După cum au demonstrat cercetările [12], oxidul Ga_2O_3 este un bun adsorbant de gaze în particular de CO și CO_2 anume la temperaturi înalte.

După cum se vede din spectrele EDX la majorarea temperaturii TT cu 100° de la 773 K până la 873 K are loc majorarea concentrației galiului atomar față de concentrația oxigenului. De asemenea are loc micșorarea concentrației atomilor de seleniu (*Se*). În imaginile electronice prezentate în Figura 3.11 (a-d) este prezentată calitativ distribuția atomilor de *Ga*, *O* și *Se* pe suprafața policristalului *Ga*₂*Se*₃ supus TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min. Din aceste imagini se vede că dacă atomii de *Ga* sunt repartizați pe suprafața sondată într-un strat omogen, atunci distribuția atomilor de oxigen este prezentată sub formă de zone cu distribuție neomogenă. Aria acestor zone este de 250÷500 μ m². De asemenea neomogenă este și distribuția atomilor de *Se*.

În Figura 3.11 (c și d) se vede că în ariile cu concentrație mai mică a oxigenului se evidențiază o mai mică concentrație și a atomilor de *Se*. Concentrația cantitativă a elementelor chimice *Ga*, *O* și *Se* în stratul de la suprafața eșantionului de *Ga*₂*Se*₃ TT în aer la *T*=773 K timp de

30 min a fost determinată de analiza diagramei EDS prezentate în Figura 3.11 (e). Concentrația procentuală a masei atomilor prezenți în stratul penetrat cu fascicolul de electroni de *Ga*, *O* și *Se* este prezentat în Tabelul (inset Figura 3.11 (e)). Raportul concentrației atomilor de *Ga* și de *O* este ca 2/3, conform acestui tabel. Putem admite că în rezultatul TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min pe suprafața policristalului de Ga_2Se_3 se formează un strat de oxid Ga_2O_3 slab îmbogățit cu oxigen. Totodată în strat se evidențiază și o mică concentrației atomilor de seleniu la majorarea temperaturii TT de la 773 K Tabelul 3.6 la 873 K (Tabelul Inset Figura 3.11 (e)) observăm că are loc micșorarea de ~3 ori a atomilor de *Se*. După cum sa demonstrat prin analiza XRD în eșantioanele obținute la temperatura 773 K se evidențiază bine liniile intense de difracție a razelor X la planele cristalografice în cristalitele de *Ga*₂*Se*₃ cu rețea cristalină monoclinică/lamelară.



Fig. 3.11 Distribuția atomilor de Ga (b), O (c) și Se (d) pe suprafața compozitului obținut prin TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min a policristalului Ga_2Se_3 [RP].

În rezultatul TT în atmosferă la temperatura de 773 K și mai mari în lingou se formează fisuri cu lungimea de la zeci de nanometri până la câțiva micrometri (Figura 3.12). La despicarea în continuare a blocurilor se vede că blocul în ansamblu este fisurat. Astfel oxidarea compusului policristalin, spre deosebire de oxidarea compusului cu structura cristalină analogică, cum este Ga_2S_3 , se petrece simultan în tot volumul eșantionului. În rezultatul TT la 773 K timp de 30 minute suprafața policristalului de Ga_2Se_3 se acoperă cu un strat dens de nanoformațiuni, care după cum s-a demonstrat prin analiza compoziției elementare (spectrele EDX), materialul obținut reprezintă un compozit de Ga_2O_3 cu mici impurități de Ga_2Se_3 .



Fig. 3.12 Imaginea SEM a suprafeței blocului policristalin de *Ga*₂*Se*₃ după TT în atmosferă normală la temperatura 773 K timp de 30 min [RP].

În Figura 3.13 (a,b) sunt prezentate imaginile SEM a stratului de micro- și nanoformațiuni formate pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 supus TT în aer la temperatura 773 K (Figura 3.13 (a)). Prezența fisurilor contribuie la pătrunderea aerului în adâncul eșantionului fapt care contribuie la formarea nanoformațiunilor, Ga_2O_3 și în volumul eșantionului de oxid β - Ga_2O_3 (Figura 3.13 (a)). În Figura 3.13 (b) este prezentată imaginea SEM a despicăturii acestui eșantion. În această imagine se vede că în rezultatul TT în atmosferă la temperatura 773 K blocurile policristaline de β - Ga_2Se_3 se transformă complet într-un material poros de β - Ga_2O_3 .



Fig. 3.13 Imaginile SEM a stratului de oxid Ga_2O_3 format în rezultatul TT la temperatura 773 K (a și b) pe suprafața policristalelor Ga_2Se_3 . a) suprafața exterioară a eșantionului; b) secțiunea transversală a masivului β - Ga_2O_3 ; c) suprafața eșantionului obținut la temperatura 1153 K [165].

La majorarea temperaturii TT cu 100° de la 1043 până la 1143 K se amplifică fisurarea eșantionului (Figura 3.14 (a)), totodată suprafața microblocurilor se acoperă cu o varietate largă de nanoformațiuni (Figura 3.14 (b și c)). Reieșind din aceste imagini suprafața microformațiunilor se acoperă cu un strat dens de nanofire. La majorarea temperaturii TT de la 873 K la 1153 K suprafața policristalului β -Ga₂Se₃ se acoperă cu un strat de culoare albă (Figura 3.13 (c)).



Fig. 3.14 Imaginele SEM a suprafeței stratului de Ga_2O_3 format pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 supus TT în aer la temperatura 850 K timp de 30 min [RP].

Neomogenitățile suprafeței (fisuri, valuri) (Figura 3.13 (c)) pot fi cauzate de structura policristalină a eșantionului β -Ga₂Se₃ și de viteze diferite de formare a stratului de oxid β -Ga₂O₃ pe acestea. Nanoformațiuni analogice au fost obținute prin transport a vaporilor de Ga în atmosferă oxigen-argon la temperatura 1148 K în lucrarea [51]. Tipul acestor nanoformațiuni se modifică de la microcristaline de diferite forme și dimensiuni la temperatura 1148 K la nanofire și nanolame la temperatura 1248 K.



Fig. 3.15 Imaginele SEM a suprafeței stratului de Ga_2O_3 format pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 supus TT în aer la temperatura 1153 K timp de 1 oră [165].

La majorarea duratei TT de două ori de la 30 min până la 1 oră, pe suprafața eșantionului se evidențiază bine nanoformațiuni sub forma de conuri, piramide, plăci cu dimensiune medie de la câteva zeci de nanometri până la ~200 nm, cu direcție de creștere perpendicular la suprafață (Figura 3.15). Astfel de formațiuni servesc ca germeni de cristalizare a stratului de oxid Ga_2O_3 pe suprafața poli-cristalitului de Ga_2Se_3 .

Repartiția elementelor chimice Ga, O, Se, și Si în stratul de β - Ga_2O_3 , bine se vede în imaginele electronice separate pentru fiecare element chimic în parte Figura 3.16. Neomogenitatea distribuției Ga, O, și a Se este determinată de prezența microdefectelor pe suprafața analizată. Analiza cantitativă, mediată pe suprafață, a elementelor chimice reiese din analiza diagramei EDX Figura 3.17. Prezența atomilor de Si din Figura 3.16 (d) și diagrama Figura 3.17 este cauzată de difuzia siliciului din pereții containerului din cuarț în care a fost sintetizat acest aliaj.



Fig. 3.16 Distribuția elementelor chimice pe suprafața stratului de Ga_2O_3 , obținut prin TT în aer, la T=1073 K, timp de 1 oră, a policristalului de Ga_2Se_3 [RP].

Distribuția elementelor chimice în % de masa în stratul de Ga_2O_3 format prin TT în aer a policristalului Ga_2Se_3 este prezentată în tabelul (inset Figura 3.17). Calculele elementare demonstrează că pentru formarea cristalitelor de Ga_2O_3 cu 69,3 % masă de galiu sunt necesare numai 22,3 % masă de oxigen. Astfel pe suprafața stratului de Ga_2O_3 este acumulat un surplus de 3,8 % masă de oxigen. După cum se menționează în lucrările [40, 88] oxidul Ga_2O_3 sub formă de nanoformațiuni este un absorbant bun de gaze, obținute la arderea combustibilului lichid.



Fig. 3.17 Diagrama EDS a suprafeței policristalului Ga_2Se_3 TT în aer la T=1073 K timp de 1 oră. (Inset distribuția procentuală a masei elementelor chimice componente) [RP].

Se modifică cardinal morfologia stratului de Ga_2O_3 pe suprafața policristalelor Ga_2Se_3 dopate cu ~0,5 % at. de In. Distribuția calitativă a atomilor de Ga, O, In și Se pe suprafața policristalului de Ga_2Se_3 dopat cu 0,5% at. de In este prezentat în Figura 3.18 (a, b, c și d).



Fig. 3.18 Distribuția atomilor de Ga, O, In și Se pe suprafața policristalului de Ga_2Se_3 dopat cu 0,5 % at. de In supus TT în aer la temperatura T=873 K timp de 30 min. a) vedere generală; b) distribuția atomilor de Ga; c) distribuția atomilor de O; d) distribuția atomilor de In; e) distribuția atomilor de Se [RP].

Din comparația imaginilor din Figura 3.18 (a și b) există o bună corelație dintre repartizarea pe suprafață a atomilor de Ga și de O. Dacă admitem că aceste elemente chimice sunt componentele oxidului Ga_2O_3 , atunci este evident că stratul de acest oxid este repartizat neomogen pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 . O informație mult mai amplă despre distribuția atomilor de Ga și O se obține din analiza compoziției cantitative a atomilor de Ga și O.

În Figura 3.19 este prezentată diagrama spectrelor EDX a stratului format prin TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min a policristalului *Ga*₂*Se*₃ dopat cu 0,5 % at. de *In*.



Fig. 3.19 Diagrama EDS a suprafeței policristalului *Ga*₂*Se*₃*dopat* cu 0,5 at. In supus TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min. (Inset) Concentrația procentuală a masei Galiului și a Oxigenului [RP].

Conform Tabelul (Figura 3.19) stratul de substanță pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 : 0,5% at de *In* este compus din atomi de galiu și *O* în proporție de 2 părți de *Ga* la 2,9 parți de *O*. Așa dar putem admite că în rezultatul TT în aer la temperatura 873 K timp de 30 min suprafața policristalului de Ga_2Se_3 dopat cu 0,5% at. de *In* se acoperă cu un strat de oxid Ga_2O_3 cu un mic surplus de atomi de *Ga*, fapt bine evidențiat în Figura 3.18.

Morfologia stratului de Ga_2O_3 se vede bine din imaginele SEM a suprafeței acestui strat Figura 3.20. Din aceste imagini observăm că stratul de Ga_2O_3 este format din ansambluri de nanopanglici cu lungimea de la unitate până la câteva zeci de micrometri.



Fig. 3.20 Imaginea SEM a suprafeței stratului de Ga_2O_3 format prin TT în aer la T=873 K timp de 30 min a policristalului Ga_2Se_3 dopat cu 0,5% at. de *In* [RP].

Din analiza compoziției elementare și a morfologiei stratului de substanță format prin TT în aer a cristalelor Ga_2Se_3 sa stabilit că pe suprafața policristalului se formează un strat de oxid Ga_2O_3 compus din nanoformațiuni sub formă de microconuri, prisme, plăci. De asemenea straturi de nanoformațiuni din micro- și nanopanglici se formează și pe suprafața policristalelor Ga_2Se_3 dopate cu 0,5 % at. de *In*. Dacă în stratul de Ga_2O_3 format pe suprafața policristalelor de Ga_2Se_3 se conține un surplus de oxigen atunci în astfel de straturi formate pe policristalele de Ga_2Se_3 dopate cu 0,5 % at de *In* se atestă un deficit de oxigen molecular.

3.2.2. Analiza structurală pe baza spectrelor Raman

Informație complimentară la aceia, obținută din diagramele XRD a fost obținută din analiza spectrelor Raman.



Fig. 3.21 Spectrele de difuzie combinată (Raman) a materialului obținut prin TT în aer a cristalelor *Ga*₂*Se*₃ la temperatura 873 K (a), 1073 K (b), 1153 K (c) timp de 30 min și la temperatura 1153 K timp de 1 oră (d) [165].

În Figura 3.21 sunt prezentate spectrele Raman a oxidului Ga_2O_3 obținut prin TT în aer a policristalelor Ga_2Se_3 la temperaturi 873 K, 1073 K, 1153 K. Din această figură vedem că după intensitate predomină banda cu maxim centrat la numerele de undă 205 cm⁻¹. Conform studiilor făcute lucrările [15, 22, 29] această bandă este caracteristică atât pentru monocristalele masive de Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică, cât și pentru monocristalite din strasturi subțiri și din diferite tipuri de nanoformațiuni (prisme, conuri, fire, panglici ș.a.).

 β -Ga₂O₃ aparține la singonia C2/m pentru care modurile de vibrație optice în centrul zonei Brillouin (\bar{k} =0) se descriu cu 27 reprezentări ireductibile $\Gamma = 10A_g+5B_g+8B_u+4A_u$ din care 15 moduri de vibrație $(10A_g+5B_g)$ sunt Raman active iar 12 dintre acestea $(8B_u+4A_u)$ sunt active in spectrele IR de absorbție/reflexie. Din spectrele Raman prezentate în

Figura 3.21 (a-d), observăm că în cele 4 tipuri de compus Ga_2O_3 în intervalul numerelor undă de la 110 cm⁻¹ până la 800 cm⁻¹ se evidențiază bine 10 benzi. De asemenea se evidențiază urmele benzilor de vibrație cu numerele de undă 310 cm⁻¹ și 620 cm⁻¹. Aceste două benzi de vibrație se evidențiază mai pronunțat în spectrele Raman de la monocristalele de β - Ga_2O_3 [15]. Benzile de vibrație din aceste 4 tipuri de spectre Raman pot fi grupate după lărgime și intensitate în trei tipuri de benzi: benzi de frecvente joase bine conturate în intervalul numerelor de undă 110÷205 cm⁻¹, benzi de frecvente medii 240÷480 cm⁻¹ și benzi largi la frecvențe înalte. Clasificarea benzilor de vibrație a rețelei monoclinice a monocristalelor β - Ga_2O_3 a fost făcută în lucrarea [56] din analiza spectrelor de reflexie și de absorbții în regiunea IR a spectrului și din analiza spectrelor Raman polarizate. Benzile de frecvență joasă sunt determinate de deformații (translație în legăturile tetraedre-octaedre). Vibrațiile cu frecvente medii sunt caracteristice deformațiilor legăturilor în octaedrele Ga_2O_6 , pe când benzile de vibrație cu frecvență înaltă se clasifică ca vibrații simetrice în tetraedrele GaO_4 . Numerele de undă a benzilor de vibrație prezentate în spectrele Figura 3.21 (a-d) și simetria acestora sunt incluse în Tabelul 3.7.

Nr.	T=873 K, 30 min		T=1073 K, 30 min		T=1153 K, 30 min		T=1153 K, 60 min		Nano- fire [22]	Mono- cristal [15]	Sim. Vibr. [51]
	$\widetilde{ u}$,	<i>I</i> , u.r.	$\widetilde{\nu}$,	<i>I</i> , u.r.	$\widetilde{ u}$,	<i>I</i> , u.r.	$\widetilde{\nu}$,	<i>I</i> , u.r.	$\widetilde{\mathbf{v}}$, cm ⁻¹	\widetilde{v} , cm ⁻¹	
	cm ⁻¹	u. a.	cm ⁻¹	u. a.	cm ⁻¹	u. a.	cm ⁻¹	u. a.			
1.	109.4	51,1	118,5	59,6	118,5	40,8	118,5	40,7	106,0	111,0	Ag
2.	146.0	59,1	145,9	62,5	150,5	47,5	150,5	45,6	147,5	147,0	Bg
3.	173.3	63,3	173,3	65,9	173,3	55,6	173,3	51,1	172,9	169,0	Ag
4.	205.1	100,0	205,1	100,0	205,1	100,0	205,1	100,0	203,0	199,0	Ag
5.	236.8	47,8	236,8	59,4	236,8	42	241,3	42,4	-	-	
6.	335.7	40,1	340,2	41,6	344,6	37,5	344,6	38,9	322/349	318/346	Ag
7.	420.2	38,0	420,2	38,1	420,2	36,4	420,2	38,1	418,3	415,0	Ag
8.	459.9	27,6	459,9	29,9	477,6	23,7	477,6	25,4	477,6	475,0	Ag
9.	638.8	26,4	638,8	26,7	651,8	26,4	651,8	28,1	630/654	628/651	Ag
10.	754,7	22,5	754,6	23,2	758,9	27,8	758,9	27,7	768,4	763,0	Ag

Tabelul 3.7 Frecvențele (cm⁻¹) a benzilor de vibrație Raman a rețelei monoclinice β -Ga₂O₃.

După cum s-a observat din imaginile SEM a suprafeței eșantioanelor obținute la temperatura 1153 K cu durata 30 min și 60 min, suprafața acestor mostre este acoperită cu cristalite de Ga_2O_3 cu direcție de creștere normală la suprafață. În spectrele pe care le putem vedea în Figura 3.21 (a-d) benzile Raman în spectrul de la eșantionul obținut la 60 min, dispar unele benzi de intensitate mică, așa numite benzi satelit. Totodată se conturează mai bine în deosebi benzile determinate de vibrațiile simetrice a legăturilor atomilor în tetraedrele GaO_4 . Aceste benzi se

identifică ca vibrații simetrice pare (A_g), cu excepția benzilor cu maxime centrate la numerele de undă din intervalul 141÷146 cm⁻¹, care se identifică ca vibrații asimetrice pare (B_g). Benzile de vibrație Raman din Figura 3.21, cu numerele de undă incluse în Tabelul 3.7, se găsesc în concordanță bună cu spectrele Raman obținute la diferite specii de nanoformațiuni și cristalite de β -Ga₂O₃ studiate în lucrările [15, 44, 169]. Menționăm că numerele de undă a benzilor de vibrație Raman diferă de la o lucrare la alta cu 3÷5 cm⁻¹. Probabil această deplasare depinde de structura și tipul masivului de nanoformațiuni, respectiv de tehnologia de fabricare a oxidului β -Ga₂O₃. O deplasare a benzilor cu 3÷5 cm⁻¹ s-a observat în spectrele Raman de la nanofire și nanopulberi de β -Ga₂O₃ în lucrarea [31] și la nanoformațiunile de β -Ga₂O₃ supuse TT la temperatura 1173 K și 1223 K. Mult mai pronunțate sunt deplasările benzilor Raman în rezultatul TT a masivelor de nanofire de β -Ga₂O₃ în lucrarea [169]. Aceste deplasări pot fi cauzate de schimbările structural și a tipului de formațiuni survenite în rezultatul TT.

După cum se vede din Figura 3.21, în vecinătatea celorlalte 6 benzi Raman se găsesc picuri de intensitate mai mică, deplasate cu $10 \div 15$ cm⁻¹ spre valori mai mici a numerelor de undă. Natura acestor picuri poate fi cauzată de influența vibrațiilor rețelei cristalitelor de *Ga*₂*Se*₃.

Spectrul Raman al compusului β -*Ga*₂*Se*₃ studiat în intervalul de la 90 cm⁻¹ până la 300 cm⁻¹ în lucrarea [170] conține 10 benzi centrate la numele de undă: 90, 106, 121, 155, 198, 220, 240, 250, 280 și 300 cm⁻¹. Unor numere de undă din acest șir, conform Figura 3.21, pot să le corespundă picurile cu intensitate mică din vecinătatea vibrațiilor Raman cu numere de undă 118, 146 și 237 cm⁻¹. Mult mai pronunțat prezența modurilor de vibrație Raman caracteristice rețelei monoclinice a cristalelor β -*Ga*₂*Se*₃ se evidențiază în regiunea numerelor de undă 250÷300 cm⁻¹. Din studiile spectrelor Raman efectuate în această lucrare cât și din analiza bibliografică, în particular lucrarea [171], caracteristic pentru cristalele *Ga*₂*Se*₃ sunt benzile cu numere de undă 292 cm⁻¹, 252 cm⁻¹ și banda intensă cu număr de undă 115 cm⁻¹.

Contururile largi și alungite spre energii mici ale benzilor Raman centrate la numerele de undă 345, 420, 652 și 759 cm⁻¹ (Figura 3.21) pot fi determinate de prezența nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ cu dimensiuni submicrometrice.

3.3. Proprietățile optice în regiunea marginii fundamentale a benzii cristalelor de *Ga*₂*Se*₃ și ale structurilor *Ga*₂*O*₃-*Ga*₂*Se*₃ obținute prin tratament termic în atmosferă a cristalelor *Ga*₂*Se*₃

3.3.1. Reflexia difuză în stratul de Ga2O3 pe substrat de Ga2Se3

În Figura 3.22 este prezentată dependența coeficientului de RD (R_d) de lungimea de undă a stratului de Ga_2O_3 format pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 TT în aer timp de 30 min la temperatura 773 K (curba 1) 873 K (curba 2) 1073 K (curba 3) și 1153 K (curba 4).



Fig. 3.22 Dependența coeficientului de RD (R_d) și a funcției Kubelka-Munck $[F(R_d)]$ de lungime de undă a compozitului obținut prin TT în aer a policristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 773 K (1), 873 K (2), 1073 K (3) și 1153 K (4) [RP].

Spectrele de RD a eșantioanelor obținute la temperaturile 773 K, 873 K, 1073 K au fost înregistrate în regiunea MBA a compusului Ga_2O_3 sub formă de micro- și nanocristalite. Diapazonul lungimilor de undă la măsurarea spectrului $R_d(\lambda)$ a eșantionului obținut la temperatura 1153 K a fost lărgit până la 600 nm. În intervalul lungimilor de undă înregistrat (240÷600 nm) se conține, atât MBA a cristalelor Ga_2O_3 , cât și MBA a compusului Ga_2Se_3 (Anexa 9.). Spectrul $R_d(\lambda)$ a eșantioanelor studiate conține două pante, una în intervalul lungimilor de undă 240÷300 nm și alta în intervalul 510÷560 nm. Mult mai pronunțat aceste două pante se evidențiază în dependența funcției Kubelka-Munk (19) de lungime de undă.

Caracterul tranzițiilor optice în regiunea MBA și lărgimea benzii interzise directe au fost determinate din analiza dependenței funcției $[F(R_d)hv]^2$ de energia (hv) a fotonilor Figura 3.23 (curbele 1, 2, 3 și 4). Lărgimea benzii interzise directe în stratul de oxid Ga_2O_3 obținut la temperaturile 773 K, 873 K, 1073 K și 1153 K sunt egale respectiv cu 4,56 eV, 4,69 eV, 4,66 eV și, respectiv, 4,71 eV. Valorile obținute sunt în bună corelație cu acestea obținute la diferite tipuri de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici, nanotuburi). În lucrarea [51] în care au fost studiate nanoformațiunile de Ga_2O_3 obținute prin oxidarea galiului din fază de vapori la temperaturi din intervalul 1148÷1273 K, s-a stabilit că lungimea benzii interzise directe depinde de temperatura de obținere și variază de la 4,48 eV până la 4,80 eV și este în creștere odată cu temperatura de sinteză a materialului.



Fig. 3.23 Lărgimea benzii interzise directe în stratul de *Ga*₂*O*₃ obținut prin TT în aer a policristalelor *Ga*₂*Se*₃ timp de 30 min la temperatura 773 K (1), 873 K (2), 1073 K (3) și 1153 K (4) [RP].

După cum s-a demonstrat, lărgimea benzii interzise directe depinde și de tipul micro- și nanocristalitelor Ga_2O_3 în lucrarea [13]. Lărgimea benzii interzise directe este egală cu 4,56 eV, 4,70 eV și 4,67 eV respectiv pentru politipii în α , β și γ - Ga_2O_3 . Se consideră că variația lățimii benzii interzise diferă de la o fază la alta este determinată de structura și de parametrii a rețelei cristaline. Totodată lărgimea benzii interzise depinde și de substratul pe care se formează nanoformațiunile de tipul acesta. Astfel în nanofire lărgimea benzii interzise variază de la 4,76 eV pentru nanofire de Ga_2O_3 pe substrat de Al_2O până la 4,83 eV a straturilor de Ga_2O_3 obținute pe substrat de *Si*.



Fig. 3.24 Dependența spectrală a coeficientului de RD (Rd) (Curba 1) a funcției Kubelka-Munk (Curba 2) de la suprafața eșantionului obținut prin TT în aer a policristalelor Ga₂Se₃ la temperatura 773 K tip de 30 min. Determinarea lărgimii benzii interzise a stratului microstructurat de Ga₂Se₃ de la interfața Ga₂O₃-Ga₂Se₃ (Inset) [RP].

Din Figura 3.24 un salt bine conturat al coeficientului de RD R_d și respectiv al funcției $F(R_d)$ se evidențiază în regiunea lungimilor de undă 580÷600 nm. În această regiune spectrală se

găsește MBA a cristalelor Ga_2Se_3 . Lărgimea benzii interzise a stratului microgranulat de Ga_2Se_3 de la interfață Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 determinată din analiza funcției $[F(R_d)hv]^2$ de energie a fotonilor (*hv*) Figura 3.24 (Inset) este egală cu 1,99 eV. MBA a monocristalelor Ga_2Se_3 la temperatura camerei a fost studiată în lucrarea [172] și este formată prin tranziții optice directe cu LBI de 2,08 eV și indirecte cu bandă interzisă egală cu 1,96 eV.

3.3.2. Lățimea benzii interzise a oxizilor *Ga*₂*O*₃ și *ZnO* obținuți prin tratament termic în aer a compozitului *Ga*₂*Se*₃-*ZnSe*

Compozitul Ga_2Se_3 -ZnSe a fost obținut prin TT_{Zn} a policristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 873 K timp de 6 ore. Spectrele de reflexie difuză a materialului obținut în regiunea lungimilor de undă de la 400 nm până la 700 nm conțin două pante de creștere determinate de absorbția radiației monocromatice în cristalitele de Ga_2Se_3 și ZnSe din compozit (Anexa 10.). Dependența coeficientului de RD R_d de lungimea de undă a stratului de oxizi format prin TT în aer la temperatura 1153 K a compozitului Ga_2Se_3 -ZnSe (Figura 3.25) conține două salturi, unul în intervalul lungimilor de undă 240÷280 nm și altul în intervalul lungimilor de undă de la 350 nm până la 400 nm.



Fig. 3.25 Dependența de lungime de undă a coeficientului de RD (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 [RP].

În aceste intervale de lungimi de undă sunt prezentate două soluții a coeficientului RD $[R_d(\lambda)]$ și respectiv a funcției Kubelka-Munk $F(R_d)$ funcție de lungimea de undă Figura 3.25 (curba 2).

Dependența funcțiilor $[F(R_d)hv]^2$ și $[F(R_d)hv]^{1/2}$ de energie a fotonilor (*hv*) sunt prezentate în Figura 3.25 (b și c). Extrapolarea segmentelor de dreaptă la $F(R_d) = 0$ s-a determinat lărgimea benzii interzise a cristalitelor de *ZnO* din compozit egal cu 3,0 eV și 4,78 eV pentru componența de *Ga*₂*O*₃ din stratul de oxid format pe suprafața policristalului *Ga*₂*Se*₃ supus TT_{*Zn*} la temperatura 873 K.

3.4. Fotoluminescența cristalelor *Ga*₂*Se*₃ și a compozitelor obținute prin tratament termic în aer și în vapori de *Zn*

3.4.1. Fotoluminescența cristalelor de Ga2Se3

Studiile anterioare ale proceselor de luminiscență au arătat că sulfizii și selenizii galiului în particular a cristalelor cu DSO cum este compusul Ga_2Se_3 , sunt materiale cu luminescența intensă în regiunea vizibilă și IR apropiat. Aceste studii au arătat că FL cristalelor Ga_2Se_3 se excită bine cu radiație cu lungimea de undă $\lambda \leq 550$ nm. Spectrele de FL la temperatura 293 K și 78 K a cristalelor Ga_2Se_3 și Ga_2Se_3 supuse TT la temperatura 873 K timp de 4 ore în vaporii de Zn excitate cu radiația laser cu lungimea de undă $\lambda = 404$ nm, W = 25 mW, cu densitate a fluxului ~750 mW/cm² sunt prezentate în Figura 3.26.



Fig. 3.26 FL policristalelor Ga_2Se_3 la T=293 K (curba 1) și (curba 2) la T=80 K și FL la temperatura 80 K a materialului compozit obținut prin TT a policristalelor Ga_2Se_3 în vapori de Zn la T=873 K timp de 6 ore (curba 3). (Inset) FL în IR a policristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 80 K. Excitare cu $\lambda=405$ nm, W=750 mW/cm² [RP].

Spectrul FL a cristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 293 K conține o singură ba dă de emisie în regiunea lungimilor de undă de la 525 nm până la 570 nm cu maxim de intensitate centrat la lungimea de undă 550 nm (2,23 eV). Lărgimea benzii interzise directe determinată din spectrele de absorbție este egală cu 2,1 eV. Este cunoscut [173, 174] că lărgimea benzii interzise a semiconductorului de tip $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^{VI}$ nanostructurat este mai mare față de lungimea benzii interzise în monocristale. Aceste rezultate ne permit să considerăm că FL la temperatura camerei a cristalelor Ga_2Se_3 are loc prin recombinare directă a electronilor din BC cu golurile din BV. La micșorarea temperaturii eșantionului de la 293 K până la 80 K are loc odată cu majorarea intensității acestei benzi de ~2 ori și deplasarea acesteia spre lungimi de undă scurte. Maximul intensității benzii FL este centrat la lungimea de undă 530 nm (2,34 eV). Coeficientul termic de deplasare a benzii FL de margine este de 4,3 $\cdot 10^{-4}$ eV/k mărime care este în bună corelație cu coeficientul termic de deplasare a lărgimii benzii interzise directe egal cu ~4,5 $\cdot 10^{-4}$ eV/k [172]. Odată cu lărgirea spre lungimi de undă lungi a benzii FL de margine se formează o bandă de FL

intensă în regiunea IR apropiat. Distribuția spectrală a FL în această regiune spectrală este prezentată în Figura 3.26 (Inset). Maximul de intensitatea a acestei benzi este centrat la lungime de undă ~973 nm (1,28 eV). Observăm din Figura 3.26 (Inset) că banda FL din regiune IR apropiat are un contur slab asimetric și se descompune bine în două curbe elementare cu maxime la lungimea de undă 946 nm (1,31 eV) și 1067 nm (1,16 eV). Cristalele Ga_2Se_3 după cum s-a menționat în Capitolul I sunt de tip *n* cu energie de activare termică a conductibilității de 0,52 eV. În lucrarea [105] se arată că recombinarea purtătorilor de sarcină de neechilibru are loc prin intermediul unui nivel acceptat adânc cu energia de 0,51 eV de la podul benzii de valență. Astfel FL policristalelor Ga_2Se_3 găsește interpretare dacă admitem prezența a două nivele donore cu energia de 0,28 eV și 0,43 eV de la minimul benzii de conducție.

În Figura 3.27 este prezentată diagrama tranzițiilor electronice în cristalele *Ga*₂*Se*₃ prin care se interpretează structura spectrului FL a cristalelor *Ga*₂*Se*₃ la temperatura 80 K.



Fig. 3.27 Diagrama tranzițiilor electronice în cristalele Ga2Se3.

3.4.2. Fotoluminescența oxidului Ga2O3 pe substrat de Ga2Se3

Spectrul FL la temperatura camerei a oxidului Ga_2O_3 format pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 supus TT în aer la temperatura 1073 K timp de 30 min este prezentat în Figura 3.28. FL a fost excitată cu radiația λ =254 nm (4,88 eV) emisă de lampa cu vapori Hg cu puterea 500 W. Din spectrul de emisie a vaporilor de mercur această linie a fost selectată cu monocromatorul MДP-2 cu rețea de difracție 1200 mm⁻¹. În intervalul spectral de la 300 nm până la 570 nm se evidențiază un maxim de intensitate FL la lungimea de undă 452 nm (2,95 eV) și trei praguri cu margine la lungimile de undă ~322 nm (3,85 eV), 396 nm (3,18 eV) și ~479 nm (2,62 eV). Maxime de intensitate FL la lungimile de undă 325 nm și 399 nm au fost observate în spectrele FL emise de stratul de Ga_2O_3 format pe suprafața plăcii de GaAs [75]. O bandă de FL albastră cu contur larg, care acoperă intervalul lungimilor de undă de la ~350 nm până la 600 nm cu maxim de excitarea nanopanglicilor și nanoplăcilor de Ga_2O_3 cu λ =3,46 nm a fost obținută în lucrarea [175].

Nanoformațiunile au fost obținute prin TT la T=1223 K timp de 30 min în vapori de apă (H_2O) a stratului de *Ga* pe suprafața de Si [175].



Fig. 3.28 Luminescența oxidului Ga_2O_3 la T=293 K: 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_{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 T=1073 K timp de 30 min, excitat cu $\lambda=337,4$ nm și W=25 mW, $\langle P \rangle \sim 150$ kW/cm² [RP].

Luminescența albastră în cristale și nanoformațiuni de Ga_2O_3 a fost studiată în lucrările [71, 75, 175, 176] Harwig și Kellendonk în lucrarea [72] au sugerat ideea despre natura excitonică a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃. Totodată particularitățile spectrelor de FL a nanoformațiunilor unii cercetători le interpretează univoc pe baza efectului determinat de dimensionalitatea redusă (quantum-size-confinement). Despre influența tipului și a dimensiunilor nanoformațiunilor asupra poziției energetice în spectru a maximelor de intensitate în regiunea violet albastru s-a demonstrat în lucrarea [177]. Spectrul FL a pulberilor cât și a cristalelor de Ga_2O_3 conține o bandă de emisie cu contur larg în regiunea lungimilor de undă 300÷700 nm cu maxim de intensitate centrat la lungimea de undă ~475 nm (2,61 eV) [52]. O particularitate sub formă de prag este prezentată în spectrul FL a nanoformațiunilor de Ga_2O_3 pe suprafața policristalului Ga_2Se_3 (Figura 3.28 Curba 1). Conform [71, 72] vacanțele de oxigen V_o formează centre donore, iar vacantele de galiu formează centre acceptorii. Astfel perechea de vacante galiu-oxigen formează în cristalele Ga2O3 complexe D-A active radiativi. Electronul din vacantele de oxigen fiind captat de golul din vacanțele de galiu formează așa numitul exciton de transfer. Se consideră că prin recombinarea electronului cu galiu din acest ansamblu se formează banda de emisie albastră cu maxim la lungimea de undă 473 nm (2,62 eV). Prima stare excitată a excitonilor de transfer, probabil are energia 3,54 eV, care coincide cu marginea platoului FL din regiunea U-V (350 nm, 3,54eV) Figura 3.28 Curba1. La micsorarea energiei fotonilor cu care se excită FL de la 4,88 eV la 3,67 eV, spectrul FL a oxidului Ga_2O_3 se transformă într-o bandă cu contur asimetric cu maxim de intensitate centrat la 452 nm. Așa dar putem admite că particularitățile spectrului FL de la stratul

de Ga_2O_3 pe substrat de Ga_2Se_3 prezente la lungimile de undă 452 nm și 396 nm se poate interpreta ca emisie excitonilor de transfer în nanoformațiunile cu diferite dimensiuni ale nanocristalitelor.

3.4.3. Fotoluminescența cristalelor de Ga₂Se₃ trat terminc în vapori de Zn

În spectrul de RD a cristalelor Ga_2Se_3 TT_{Zn} odată cu pragul determinat de RD în cristalele de Ga_2Se_3 se evidențiază o pantă caracteristică a cristalitelor de ZnSe Figura 3.25 (a). Spectrul FL de la suprafața cristalelor Ga_2Se_3 TT_{Zn} se deosebește cardinal de spectrul FL a eșantionului de Ga_2Se_3 și conține o singură bandă cu contur slab asimetric cu maximum de intensitate centrat la lungimea de undă 646 nm (1,92 eV). Această bandă FL (Figura 3.26 curba 3) se descompune bine în două curbe elementare cu maxime centrate la lungimea de undă 626 nm (1,98 eV) și 674 nm (1,84 eV).

În lucrarea [178] se studiază stările energetice a galiului (Ga) ca dopant în cristalele ZnSanalog structural al cristalelor ZnSe. Prin măsurări optice diferențiale în regiunea absorbției impuritare și fotoluminescente s-a stabilit că vacantele Zn cât și Ga interstițial formează în banda interzisă a cristalelor ZnO o diagramă largă de nivele energetice (donori, nivele de captură, acceptori) cu energii de la 0,5 până la 3,2 eV de la minimul benzii de conducție.

TT la temperatura 873 K a cristalelor Ga_2Se_3 contribuie la descompunerea compusului cu emisie a seleniului, care după cum s-a demonstrat prin spectrele de absorbție, formează un strat de ZnSe pe suprafața Ga_2Se_3 . Surplusul de Ga poate servi ca dopant a stratului de ZnSe. Astfel putem admite ca banda FL cu maxim centrat la 646 nm (1,92 eV) se formează în rezultatul recombinării donor-acceptor în cristalul de ZnSe pe substrat de Ga_2Se_3 . Menționăm că spectrul FL a cristalelor ZnS dopate cu Ga de asemenea conține o singură bandă de emisie în regiunea albastră a spectrului determinată de recombinare radiativă în complexul ($V_{Zn} Ga_{Zn}$). Dacă admitem că energia nivelului donor (Ga_{Zn}) în cristalele ZnSe are aceiași mărime de 0,56 eV ca în cristalele ZnS atunci sub banda cu maxime la 628 nm și 674 nm pot fi interpretate ca recombinare donor-acceptor a electronului de pe nivelul donor (0,58 eV) cu golurile pe nivelele acceptorii cu energia 0,16 eV și 0,30 eV de la BV.

3.4.4. Fotoluminescența compozitului β -Ga₂O₃/ZnO obținut prin tratament termic în aer a compozitului Ga₂Se₃/ZnSe

În Figura 3.28 (curba 2) este prezentat spectrul FL la temperatura camerei a compozitului obținut prin TT în aer la temperatura 1073 K timp de 30 min a cristalelor de Ga_2Se_3 supuse anterior TT_{Zn} la temperatura 873 K timp de 4 ore. Caracteristic pentru FL acestui material este banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 398 nm (3,12 eV). Tot odată, în regiunea benzii FL a

nanoformațiunilor (nanofire, nanopanglici) de Ga_2O_3 cu maxim la 452 nm Figura 3.28 (curbele 2 și 3), este prezent un platou slab conturat. De asemenea se observă o atenuare a FL în regiunea lungimilor de undă 300÷350 nm.

Platoul FL din intervalul lungimilor de undă 440÷460 nm spectral, coincide cu banda de emisie FL a oxidului *Ga*₂*O*₃ (Figura 3.28 Curba 2 și 3). Putem considera ca platoul din intervalul lungimilor de undă 440÷460 nm reprezintă FL nanoformațiunilor de Ga₂O₃ din stratul de compozit studiat. Cu scopul de a stabili factorii care influențează asupra intensității benzii cu maxim centrat la lungimea de undă 398 nm (Figura 3.28 Curba 2) s-a înregistrat spectrul FL la excitarea eșantionului cu impulsuri de radiație cu λ =337,4 nm (3,67 eV). Observăm din spectrele de absorbție a oxidului Ga_2O_3 sub formă de nanoformațiuni Figura 3.28 cât și din spectrele optice a acestor cristale [64] că β -Ga₂O₃ este slab absorbant la lungimea de undă 337,4 nm, dar această radiație efectiv este absorbită în cristalele de ZnO din compozitul Ga₂O₃-ZnO, întrucât energia acestor fotoni se conține în banda fundamentală de absorbție a acestor materiale. Lărgimea benzii interzise a oxidului ZnO este egală cu 3,37 eV [179]. MBA a acestui compus în stare cristalină este formată de banda excitonilor direcți cu energia de legătură a perechii electron-gol (Ridbergul excitonic) egal cu 60 mV. Așa dar putem considera că banda FL centrată la lungimea de undă 452 nm (curba 3) aparține FL cristalitelor de ZnO din compozitul Ga₂O₃/ZnO, totodată această bandă contopindu-se cu spectrul FL al cristalitelor β -Ga₂O₃ contribuie la formarea benzii respective în spectrele respective (curbele 1 și 2).



Fig. 3.29 Luminescența compozitului Ga_2O_3 -ZnO la temperatura 293 K, excitare cu radiația λ =337,4 nm, W=15 mW, τ =10⁻⁸s și <P>=150 kW/cm² [RP].

În Figura 3.29 este prezentat spectrul FL la excitarea compozitului β - Ga_2O_3 -ZnO prin TT în aer la T=1073 K timp de 30 min a compozitului Ga_2Se_3 :ZnSe obținut prin anterior supuse TT_{Zn} la temperatura 873 K timp de 4 ore a policristalelor Ga_2Se_3 . Caracteristic pentru acest spectru este prezența maximului de intensitate centrat la lungimea de undă 390 nm (3,18 eV) și o bandă cu maxim slab conturat în intervalul lungimilor de undă 460÷490 nm (2,7÷2,5 eV). Spectrul FL prezentat în Figura 3.29 corelează bine cu spectrul FL a straturilor subțiri de ZnO obținute prin oxidare în aer la temperatura din intervalul $623 \div 1073$ K a straturilor subțiri de *Zn* pe substrat de *Si* [97]. Temperatura TT a stratului de *Zn* după cum rezultă din această lucrare influențează numai asupra intensității FL în banda FL de margine cu maxim centrat la 3,23 eV. Această bandă FL poate fi interpretată ca emisie de fotoni în rezultatul anihilării radiative a excitonilor liberi în *ZnO* la temperatura 293 K. Din Figura 3.29 se vede că maximul de intensitate a benzii FL de margine este centrat la lungimea de undă 390 nm (3,18 eV). Putem admite ca banda FL de margine se obține în rezultatul anihilării radiative a excitonilor liberi în *ZnO* fiind egală cu 50 meV. Conturul benzii de emisie în regiunea albastră a spectrului cu maxim la ~475 nm este influențat și banda FL cu maxim la 452 nm emise de cristalitele de *Ga*₂*O*₃ din compozit. Această bandă este bine studiată în literatura de specialitate și se interpretează ca recombinare a electronilor de pe nivelele donoare cu golurile de pe nivelele acceptoare [180]. Aceste nivele energetice sunt generate de vacantele de *Ga*₂*O*₃.

3.4.5. Luminescența stimulată termic în compozitele Ga2O3-ZnO-Ga2Se3 și Ga2O3-ZnO-Ga2S3

În Figura 3.30 este prezentată LST a compozitelor obținute prin TT în vaporii de *Zn* la temperatura 873 K timp de 4 ore a poli-cristalitelor de *Ga*₂*Se*₃ (curba 1), a policristalelor Ga₂Se₃ (curbele 2 și 3). LST a monocristalului Ga₂S₃ TT_{*Zn*} la 1073 K timp de 6 ore (curba 6). Rata de creștere a temperaturii η =1,3 k/s. Energiile nivelelor de captură pentru electronii în eșantioanele determinate cu ajutorul formulei (27), sunt incluse în Tabelul 3.8.

Din Tabelul 3.8 vedem că odată cu micșorarea duratei de excitare PL de la 120 s până la 30 s are loc o majorare a energiei nivelului de captură determinat de la 0,23 eV până la 0,27 eV.



Fig. 3.30 Luminescența stimulată termic a compozitului Ga₂Se₃ TT la T=873 K timp de 4 ore în vapori de Zn (Curbele 1, 4, 5) și a policristalului Ga₂Se₃ (Curbele 2, 3). LST la excitarea compozitului Ga₂Se₃:Zn până la temperatura 146 K. Durata excitării 120 s (Curbele 1, 2, 3), 60 s (Curba 4) și 30 s (Curba 5) și Ga₂S₃ TT în vaporii de Zn la temperatura 1073 K timp de 6 ore (Curba 6) [RP].

Compus chimic	Timp de excitare, s	$E_t(1), eV$	$E_t(2), eV$
Ga_2Se_3	120	0,25	0,37; 0,39; 0,35
			(<i>T</i> >146 K)
$Ga_2S_3 \operatorname{TT}_{Zn}$	120	0,27	
$Ga_2Se_3 \operatorname{TT}_{Zn}$	120	0,23	
$Ga_2Se_3 \operatorname{TT}_{Zn}$	60	0,26	
$Ga_2Se_3 TT_{Zn}$	30	0,27	

Tabelul 3.8 Energiile nivelelor de captură pentru electronii [RP].

Această creștere de energie poate fi interpretată dacă admitem că în materialul studiat se formează un continuum de nivele de captură. De asemenea majorarea energiei nivelului $E_t(2)$ în policristalul Ga_2Se_3 de la 0,37 eV la 0,39 eV este determinată de influența benzii LST cu maxim la temperatura 130 K asupra conturului benzii LST cu maxim centrat la temperatura 190 K.

3.5. Concluzii la Capitolul III

1. Studiile diagramelor XRD și spectrele Raman au arătat că prin TT în aer la temperaturi înalte a monocristalelor Ga_2S_3 obținute prin metoda CVD cu vapori I_2 ca transportor, a policristalelor Ga_2Se_3 se formează un material compozit din nanocristalite β - Ga_2O_3 și semiconductori cu DSO Ga_2S_3 , Ga_2Se_3

2. Morfologia suprafeței structurilor β -Ga₂O₃-Ga₂S₃ și β -Ga₂O₃-Ga₂Se₃ a fost studiată prin microscopie de scanare cu fascicol de electroni din care s-a stabilit că în rezultatul TT în aer pe suprafața cristalelor primare Ga₂S₃ și Ga₂Se₃ se formează un strat de nanoformațiuni(nanofire, nanopanglici, nanobare, nanoturnuri ș.a.) de β -Ga₂O₃.

3. S-a determinat intervalul de temperaturi și durata tratamentului termic în aer a monocristalelor Ga_2S_3 și a policristalelor Ga_2Se_3 necesar pentru obținerea structurilor acestora cu semiconductorul oxidic β - Ga_2O_3 .

4. Modurile de vibrație a rețelei monoclinice a semiconductorului β -Ga₂O₃ micro- și nanostructurat studiate prin metode Raman, au pus în evidență structura și simetria vibrațiilor în octaedrele Ga₂O₆ în tetraedrele GaO₄ și vibrațiile legăturilor Ga-O cât și vibrațiile tetraedrelor GaO₄ neidentice din celula primară a cristalelor β -Ga₂O₃.

5. Din analiza conturului liniilor de difracție a razelor X s-au determinat dimensiunile medii ale cristalitelor de Ga_2O_3 . Tot odată s-a stabilit că în rezultatul formării cristalitelor de Ga_2O_3 are loc microstructurarea, atât a cristalelor Ga_2S_3 , cât și Ga_2Se_3

6. Compoziția chimică a stratului de semiconductor oxidic (Ga_2O_3) obținut prin TT al monocristalelor Ga_2S_3 și a policristalelor Ga_2Se_3 depinde de temperatura TT. La temperaturi mult mai mici decât punctul de topire în stratul microcristalin de Ga_2O_3 se conțin cristalite de Ga_2S_3 sau

 Ga_2Se_3 . La temperaturi a TT apropiate de punctul de topire a compusului chimic, suprafața acestora se acoperă cu un strat omogen din micro- și nanoformațiuni de Ga_2O_3 .

7. Studiile spectrelor de emisie a atomilor, a spectrelor EDX au demonstrat că formarea micro- și nanoformațiunilor de Ga_2O_3 pe suprafața cristalelor cu DSO are loc în două etape inițial are loc emisia termică a sulfului/seleniului după care se formează cristalitele de Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică cu un surplus de oxigen molecular.

8. MBA a policristalelor microstructurate de Ga_2Se_3 este determinată de tranziții optice directe cu LBI egale cu 1,9 eV.

9. Marginea benzii interzise a stratului nanostructurat de Ga_2O_3 obținut prin TT în aer a monocristalelor Ga_2S_3 și a policristalelor Ga_2Se_3 este determinată de tranziții optice directe. Lărgimea benzii interzise a stratului de Ga_2O_3 depinde de temperatura TT și este cuprinsă în intervalul de energii de la 4,56 eV până la 4,76 eV.

4. STRUCTURA CRISTALINĂ, COMPOZIȚIA ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE NANOFORMAȚIUNILOR DE Ga2O3, OBȚINUTE PRIN OXIDARE TERMICĂ A PLĂCILOR DE GaS și GaSe NEINTERCALATE ȘI INTERCALATE CU Zn și Ga

4.1. Structura cristalină a compozitului Ga2O3-GaS

Din lingouri monocristaline de *GaS* au fost despicate plăci cu grosimea $100\div500 \mu m$, cu suprafețe plane, paralele cu aria suprafeței limitată numai de dimensiunile lingoului. Aceste plăci au servit ca material primar pentru obținerea nanostraturilor *Ga*₂*O*₃-*GaS*, a compozitului *GaS* intercalat cu *Zn* și a structurilor compozite micro- și nanostructurate de Ga₂*O*₃/ZnO pe substrat de *GaS* intercalat cu Zn.

Pentru fabricarea cristalelor de *GaS* intercalate cu *Zn*, plăcile de *GaS*, odată cu 2 mg/cm³ de Zn metalic, se introduc în fiole din cuarț, care după evacuarea atmosferei până la $5 \cdot 10^{-5}$ Torr și ermetizare, se tratează într-un cuptor la temperatura 1123 K. Presiunea vaporilor de *Zn* la această temperatură este de ~ 1 atm. Atomii de *S* din stratul de atomi de la suprafața lamelor sunt mult mai slab legați cu atomii de *Ga* din intervalul împachetării elementare, decât perechea de atomi de galiu din interiorul împachetărilor *S-Ga-Ga-S*. La temperaturi înalte se mărește probabilitatea de rupere a legăturilor *Ga-S*, fapt care stimulează formarea legăturilor chimice a sulfului cu zincul (*S-Zn*). Astfel, atât pe suprafață, cât și în interiorul plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn*, TT în aer la temperatura 1073 K, timp de 4÷12 ore, se acoperă cu un strat micro- și nanogranulat de culoare albă, compus din oxizi ai galiului și zincului.

Materialul compus din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 și microlamele de GaS a fost obținut prin TT în aer la temperatura 1123 K a plăcilor de GaS cu grosimea de la 50 µm până la 500 µm timp de 6 ore.

Structura cristalină a compozitelor obținute prin TT în aer la temperatura 1023 K și 1123 K timp de 6 ore a plăcilor din GaS și GaS intercalate cu Zn sa identificat cu ajutorul diagramelor XRD.

Din Figura 4.1 și Anexa 10. se vede că în rezultatul TT, la temperatura 1023 K, se obține un material compozit alcătuit din cristale de GaS, Ga_2S_3 și Ga_2O_3 . Cele mai intense sunt reflexele de la planele atomare orientate perpendicular la axa de simetrie C_6 în cristalele de GaS. Structura microlamelară a materialului supus analizei care este strâns legată cu anizotropia legăturilor chimice între împachetările elementare *S-Ga-Ga-S*.



Fig. 4.1 Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer timp de 6 ore la temperatura 1023 K a plăcilor de *GaS* [RP].

Legăturile chimice dintre planele atomare ale seleniului din împachetările vecine sunt mult mai slabe decât forțele ionic-covalente dintre atomii din interiorul împachetărilor elementare. Această configurație de legături chimice contribuie la obținerea prin despicare a micro- și nanolamelelor de *GaS*. În diagrama XRD (Figura 4.1) se evidențiază și reflexe de la planele atomare cu indicii Miller (0 2 0), (-1 1 2), (-4 4 3) și (6 2 2) a rețelei cristaline monoclinice cu parametrii a=11,14 Å, b=6,411Å, c=7,038Å și $\beta=121,22^{\circ}$ a compusului chimic Ga_2S_3 . Liniile de difracție corespunzătoare unghiurilor 2θ egale cu 30,35°, 38,05°, 64,50° conform cardului PDF 00-041-1103, se atribuie difracției razelor X de la planele cu indicii Miller (-1 1 0); (2 0 2); (-2 2 1), a compusului β -*Ga*₂*O*₃ cu rețea monoclinică cu parametrii a=12,23Å, b=3,04Å, c=5,800Å și $\beta=103,7^{\circ}$.

Prezența liniilor de difracție a razelor X caracteristice rețelei hexagonale *GaS* indică că în rezultatul TT la 1023 K timp de 6 ore, odată cu formare compozitului β -*Ga*₂*O*₃/*Ga*₂*S*₃ o parte din material inițial (*GaS*) rămâne neschimbat.

În Figura 4.2 este prezentată diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer, timp de 6 ore la temperatura 1123 K a plăcilor de *GaS*. Unghiurile 2 θ , a liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă λ_{CuKa} =1,54060 Å, intensitatea relativă a acestor linii sunt incluse în Tabelul 4.1. Identificarea liniilor din diagrama (Figura 4.2) s-a făcut cu cardurile PDF 710009, PDF 01-071-2672 și PDF 00-041-1103 pentru cristalele β -*GaS* cu rețea hexagonală, *Ga*₂*S*₃ cu rețea monoclinică și respectiv pentru β -*Ga*₂*O*₃ cu rețea cristalină monoclinică. Conform acestor carduri, materialul obținut prin oxidarea plăcilor de *GaS* la temperatura 1123 K este un compozit alcătuit din cristalite de *Ga*₂*O*₃, *Ga*₂*S*₃ și *GaS*.

La majorarea temperaturii TT de la 1023K până la 1123 K din componența Figurilor 4.1 și 4.2 dispar liniile de difracție a razelor X de la planele cristalografice (0 0 4), (0 0 6), (0 0 8) (0

0 1 2) și (0 0 14) a rețelei hexagonale β -GaS, sunt atenuate liniile de difracție a razelor X de la planele atomare a cristalitelor de Ga₂S₃.



Fig. 4.2 Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT a plăcilor de *GaS* în aer timp de 6 ore la temperatura 1123 K [RP].

Tabelul 4.1 Identificarea diagramei XRD a compozitului obținut prin TT a plăcii de *GaS* în aer la temperatura 1123 K timp de 6 ore.

№	Date		GaS-	Card	Ga ₂ S ₃	-Card	Ga ₂ O ₃ -Card		
	experi	mentale	PDF 7	10009	PDF 01-0	071-2672	PDF	841440	
	2 <i>θ</i> , °	I (u.r.)	2 <i>θ</i> , °	h k l	2 heta, °	hkl	2 heta, °	hkl	
1	30,85	13,87	31,00	102	-	-	30,48	401	
2	32,10	17,92	-	-	31,76	-401	-	-	
3	33,85	10,98	33,65	103	33,86	-4 0 2	33,47	002	
4	35,55	42,20	-	-	-	-	35,17	111	
5	37,85	12,14	-	-	-	-	37,39	401	
6	38,75	23,12	-	-	-	-	38,40	-4 0 2	
7	42,35	9,83	-	-	-	-	42,83	113	
8	43,30	10,98	-	-	43,44	-113	-	-	
9	44,50	80,92	-	-	44,41	-131	44,73	10-6	
10	46,10	17,92	45,65	106	-	-	45,82	71-3	
11	49,00	15,03	-	-	49,18	-602	48,60	015	
12	50,15	6,94	-	-	50,02	510	-	-	
13	51,80	38,73	-	-	51,82	-332	-	-	
14	54,80	5,78	-	-	-	-	54,58	302	
15	56,75	5,20	56,52	114	-	-	56,50	311	
16	57,80	12,72	-	-	57,61	040	57,65	31-3	
17	59,55	8,09	59,63	0 0 10	59,53	-621	-	-	
18	60,15	13,87	-	-	60,33	618	60,33	218	
19	61,20	19,08	-	-	61,11	240	61,24	117	
20	63,05	8,09	63,00	116	-	-	63,08	022	
21	64,95	30,64	64,63	204	-	-	64,66	21-7	
22	69,90	12,14	-	-	69,78	111	69,63	124	
23	70,50	10,40	70,76	206	-	-	70,32	220	
24	73,05	89,60	73,22	0017	73,28	-443	-	-	
25	76,45	9,83	-	-	76,45	-625	76,60	415	
26	85,05	7,51	-	-	85,19	327	85,35	31-9	
27	88,15	100,00	88,17	0014	88,90	115	87,82	1010	

Totodată, se observă o majorare a intensității liniilor XRD de la planele cristalografice ale compusului Ga_2O_3 . În diagramele XRD a acestui material se evidențiază sub formă de urme cu intensitate deasupra nivelului de fond, trei linii corespunzătoare unghiurilor 2θ de 22,91°, 50,05° și 64,95°, respectiv, liniile de difracție de la planele cristalografice cu indicii Miller (0 0 4), (1 1 0), (2 0 4) și (0 0 14) ale cristalitelor de β -GaS cu parametrii rețelei cristaline: a=3,587 Å și c=15,498 Å. În intervalul unghiurilor 2θ de la 30° până 50° Figura 4.2 se evidențiază clar câteva linii-dublet, la unghiuri 2θ 33,85° și 33,50°; 37,85° și 37,39°; 38,75° și 38,44°; 49,00° și 48,59° care conform cardurilor PDF se identifică ca difracție de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (-1 0 2) și (-1 1 1); (4 0 0) și (-4 0 1); (1 1 2) și (2 0 2); (-6 0 2) și (5 1 0) a cristalelor Ga_2S_3 și β -Ga₂O₃, cu rețea monoclinică cu parametrii; a=11,1070 Å, b=6,3950 Å, c=7,0210 Å, $a=\gamma=90^\circ$, $\beta=121,170^\circ$ și a=12,23 Å, b=3,04 Å, c=5,800 și $\beta=103,7^\circ$.

După cum se vede din Figura 4.2 și Tabelul 4.1 majoritatea liniilor de difracție a razelor X se identifică ca difracție de la planele cristaline ale rețelei monoclinice a cristalelor β -Ga₂O₃. Atât diagrama XRD (Figura 4.2), cât și identificarea planelor cristaline de la care are loc difracția, sunt în bună corelație cu diagramele XRD a nanoformațiunilor (nanoprisme, nanofire, nanopanglici) de β -Ga₂O₃ obținute prin reacții chimice și din soluții prin metoda MCVD [55].

Din Figura 4.2 și Tabelul 4.1 putem vedea că un șir de linii de difracție identificate ca difracție de la planele cristalografice a rețelei monoclinice β -Ga₂O₃ coincid (în limitele erorii de determinare) cu linii de difracție caracteristice politipului β -GaS, ceea ce determină incertitudinea în determinarea compoziției materialului sintetizat.

După cum s-a demonstrat cu ajutorul spectrelor Raman, stratul de la suprafața eșantioanelor este compus numai din β -Ga₂O₃ cu urme slabe de Ga₂S₃. Se presupune că procesul de oxidare a sulfurii de galiu se realizează în două etape prin reacțiile chimice [45]:

I.
$$GaS + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Ga_2S_3 + \frac{1}{6}Ga_2O_3$$
 (4.1)

II.
$$Ga_2S_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Ga_2O_3 + 3S\uparrow$$
 (4.2)

Se admite formarea directă a oxidului Ga_2O_3 cu emisie a sulfului atomar conform reacției [181]:

$$GaS + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}Ga_2O_3 + S\uparrow$$

$$(4.3)$$

4.2. Morfologia și compoziția elementară a materialelor obținute prin oxidare în aer a monocristalelor de *GaS* și a compozitelor *GaS-ZnS-Ga*₂*S*₃

4.2.1. Morfologia stratului de Ga2O3 pe substrat de GaSe

Morfologia suprafeței compozitelor sintetizate prin TT a plăcilor de β -GaS în atmosferă, la temperaturile 1023 K, 1123 K și 1173 K, s-a studiat cu ajutorul imaginilor SEM (Figura 4.3).

Suprafața (0 0 0 1) a plăcii de *GaS* în rezultatul TT la 1023 K este acoperită cu un strat omogen de compozit Figura 4.3 (a). Diagramele XRD au demonstrat că compozitul este format din cristalele de *GaS*, *Ga*₂*S*₃ și cantități mici de oxid β -*Ga*₂*O*₃. Astfel, se confirmă că la temperatura 1023 K în prezența oxigenului din atmosferă, au loc transformarea de fază *GaS*.



Fig. 4.3 Imaginea SEM a suprafeței compozitului Ga_2O_3 obținut prin TT în aer la temperatura 1023 K timp de 6 ore (a), 1123 K timp de 6 ore (b) și 1173 K timp de 30 min (c), a plăcilor de GaS [RP].

La mărirea temperaturii TT de la 1023 K până la 1123 K suprafața (0 0 1) a plăcii β -GaS se acoperă cu un strat de microformațiuni în formă de ace și panglici orientate haotic Figura 4.3 (b). Lungimea medie a acestor formațiuni este de ~3 µm, iar lățimea panglicilor nu depășește 0,5 µm. La mărirea temperaturii TT cu 100° și micșorarea de ~10 ori a duratei TT se observă creșterea lungimii panglicilor în mediu de 1.5÷2.0 ori. Totodată, se mărește proporțional și lățimea acestora. În acest regim are loc și formarea unor fibre cu lungimea de 15÷20 µm. Odată cu mulțimea de ace și panglici orientate haotic pe suprafața eșantioanelor sintetizate la temperatura 1123 K, se observă și trunchiuri de con (Figura 4.3 (b)), suprafața cărora la temperatura 1223 K, servește ca centre de creștere a nanoacelor de *Ga*₂*O* (Figura 4.3 (c)).

4.2.2. Morfologia suprafeței plăcilor de GaS supuse tratamentului termic în vapori de Zn

La suprafața (0 0 0 1) a straturilor din semiconductorii lamelelor (*GaS, GaSe, GaTe, InSe*) legăturile de valență sunt închise, fapt care permite obținerea prin despicare a lamelor plan paralele cu suprafețe netede. În Figura 4.4 (a) este prezentată imaginea suprafeței unei plăci despicate dintrun lingou monocristalin de *GaS*.


Fig. 4.4 Imagini SEM ale plăcii de *GaS* netratat (a) și TT_{Zn}, timp de 6 ore, la temperatura 873 K (b) [RP].

După cum se vede din această imagine suprafața plăcii de *GaS* este netedă și fără defecte cu dimensiuni nanometrice. TT al plăcii de *GaS* în vapori de *Zn* timp de 6 ore la temperatura 873 schimbă arhitectura suprafeței. În rezultatul acestui procedeu tehnologic pe suprafața (0001) a plăcii de *GaS* se formează germeni de cristalizare cu dimensiuni de ~10 µm și mai mici, imaginea SEM (Figura 4.4 (b)). Cristalitele de pe suprafața plăcii de *GaS* au forma geometrică de triunghiuri și paralelograme. Aceste forme sunt caracteristice germenilor de cristalizare a compușilor A^{II}B^{VI}, și în particular a oxidului *ZnO*. Putem vedea din (Figura 4.4 (c)) imagini mărite de ~10 ori, că aceste formațiuni au diametrul de la zeci de nanometri până la 3 µm, (Figura 4.4 (d)). Forma circulară perfectă, în particular este caracteristică picăturilor lichide [182]. La temperaturi apropiate de temperatura camere *Ga* este în stare lichidă. Acest metal pe suprafețe netede se coagulează sub formă de picături sferice ca și *Hg*. Adică putem considera că în rezultatul TT la temperatura 873 K, timp de 6 ore, în vapori de *Zn*, pe suprafața plăcilor de *GaS* se formează cristalite de compuși a zincului cu sulful și picături sferice de *Ga*.

Cristalitele cu forma piramidală sunt caracteristice structurii blendă de zinc cu dimensiuni de ordinul zecilor de nanometri Figura 4.4 (d). Aceste formațiuni sunt repartizate la distanțe mari una de alta, pe suprafețe planare, care acoperă toată suprafața vizibilă a plăcii de *GaS*. Menționăm

că cristalitele sub formă de plăci crescute pe suprafețe netede sunt caracteristice structurilor hexagonale, în particular cristalitele de *ZnS* cu rețea cristalină de tipul Wurtzit.

Din analiza morfologiei suprafeței plăcii de GaS tratate termic în vapori de Zn la temperatura 1073 K putem conchide că pe această suprafață se formează un strat pelicular de ZnS cu rețea cristalină hexagonală, iar surplusul de Ga, apărut în rezultatul emisiei sulfului și a formării compusului ZnS, se coagulează sub formă de picături sferice cu dimensiuni micrometrice.

Suprafața plăcii de *GaS* tratată termic în vaporii de *Zn* la temperatura 1073 K timp de 4 ore este acoperită cu un strat format din micro- și nanoformațiuni neomogen repartizate, imaginea SEM prezentată în Anexa 12.

4.2.3. Compoziția elementară a materialului obținut prin tratament termic în aer a plăcilor de *GaS*

În Figura 4.5 (a) este prezentată imaginea SEM a suprafeței plăcii de *GaS* supuse oxidării în atmosferă la temperatura 1173 K timp de 30 minute. Suprafața eșantionului este acoperită cu un strat dens alcătuit din nanofire, nanobenzi, nanobare. Compoziția elementară a acestor nanoformațiuni a fost determinată din spectrele EDX, Figura 4.5 (b).



Fig. 4.5 Imaginea SEM-a, spectrul EDX-b, a suprafeței cristalului de GaS TT în atmosferă normală timp de 30 min la temperatura 1173 K, concentrația procentuală a elementelor chimice într-un sector cu aria de ~300 μm² a suprafeței stratului de oxid [RP].

Nanoformațiunile sunt alcătuit din oxigen (54,41%) și galiu (45,51). Aici sulful se evidențiază ca urme de intensitate mică (~0,08%). Dacă admitem că 54,4% 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%).

În aproximație că procesele de pătrundere a electronilor-sondă și de emisie a electronilor reflectați multiplu și cei secundari din eșantion sunt identice, atunci adâncimea stratului penetrat cu fascicolul de electroni "*L*" a fost aproximat folosind formula (2.2). Densitatea ρ pentru *Ga*₂*O*₃ este egală cu 5,88 g/cm³ [183] Dacă ținem seama ca 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 ~2,3 µm. Conform analizei pe baza spectrelor EDX putem admite ca stratul de material cu grosimea de până la ~2,3 µm de pe suprafața plăcii de GaS reprezintă micro- și nanoformațiuni de β - Ga_2O_3 cu un surplus de ~10% de galiu metalic. Acest galiu după cum au demonstrat studiile microscopice se coagulează în micropicături sferice toate repartizate în material.

4.2.4. Compoziția elementară a materialului obținut prin tratament termic în aer a compozitului obținut prin intercalarea cristalelor de *GaS* cu *Zn*

TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore a plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn* schimbă morfologia suprafeței acestora. Suprafața plăcilor de *GaS* cu strat de *ZnS* se acoperă cu microformațiuni cu dimensiuni medii cuprinse în intervalul $10 \div 20 \,\mu\text{m}$ de formă ovală acoperite la rândul său cu nanofire Figura 4.7 (imaginile a și b). Menționăm că suprafața plăcilor de *GaS* supuse aceluiași procedeu tehnologic se acoperă cu nanopanglici și nanofire (Figura 4.6).



Fig. 4.6 Imaginea SEM a suprafeței cristalului de *GaS* TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore [RP].

Imaginea frontală a stratului de oxizi (Ga_2O_3 , ZnO) de pe suprafața (0 0 0 1)a plăcii de GaS intercalate cu Zn este prezentată în Figura 4.7 (c). Din această imagine vedem că stratul de semiconductori oxidici de pe suprafață are grosimea de ~30÷40 µm și este compus din două straturi, unul interior, probabil din Ga₂O₃ cu grosimea de ~30÷40 µm, și altul exterior din ZnO cu grosimea mult mai mică ~5 µm.

Caracteristic pentru morfologia straturilor de ZnO crescute pe substraturi cristaline (placa de *Si* (0 0 1)), sticlă sau placă de oțel este structura formată din nano și microcluster cu suprafețe ovale, cu o varietate mare de forme: microsfere și nano elipsoide sau teroide [97, 184, 185].

Prezența stratului de oxid de zinc pe suprafață este determinată de faptul că atomii de Zn pot difuza prin suprafața exterioară a plăcii de GaS prin defectele de pe această suprafață, întrucât legăturile de valență a atomilor de sulf din stratul *S-Ga-Ga-S* sunt închise. În mod diferit are loc

difuzia atomilor de Zn și a oxigenului în rezultatul TT în atmosferă, și anume prin muchia plăcii de GaS. Pe muchii (1 1 0 0) legăturile de valență sunt deschise, ceea ce stimulează formarea stratului de Ga_2O_3 pe această suprafață. Întrucât între lamele elementare sunt fisuri cu dimensiuni comensurabile cu cele ale moleculelor diatomice (0,3 nm) prin acestea ușor difuzează Zn și O_2 .



Fig. 4.7 Imaginea SEM a suprafeței compozitului *Ga*₂*O*₃/*ZnO* obținut prin TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore a plăcilor de *GaS* intercalat cu *Zn* (a,b) și a secțiunii transversale a acesteia cu strat de oxid compozit *Ga*₂*O*₃/*ZnO* pe suprafață (c) și muchie (d) [RP].

Din aceste considerente este de așteptat ca grosimea stratului de microcompozit Ga_2O_2 -ZnO să fie mult mai mare. Grosimea stratului din semiconductori oxidici Ga_2O_3 -ZnO este de ~250 µm (Figura 4.7 (d)). Totodată în această imagine nu se evidențiază clar separarea stratului de ZnO și Ga_2O_3 așa cum este în Figura 4.7 (c). Necăutând la faptul că legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare sunt închise, ceea ce determină inertitatea absorbției atomilor și a moleculelor gazelor din atmosferă [186], în lucrarea [187] s-a demonstrat că suprafața plăcilor de GaSe păstrate durată lungă în aer, se acoperă cu un strat de oxizi (GaO, Ga_2O_3 , SeO_3 ș. a.). Formarea acestor oxizi este condiționată de prezența stărilor de suprafață, densitatea cărora este de ~ 10^{10} cm⁻² [188].

Din analiza imaginii prezentate în Figura 4.4 (c) și a distribuției concentrației elementelor chimice Ga, Zn, S și O prezentate în Tabelul A12.1 se vede că sunt regiuni pe suprafață în care lipsește oxigenul (Anexa 12. Spectrul 2). Dar, în aceste zone este mai mare concentrația zincului

și a sulfului, adică a compusului *ZnS*. Concentrația mică a galiului din această locație probabil este legată cu coagularea galiului în picături. În locațiile în care lipsește stratul de oxid Ga_2O_3 probabilitate formării cristalitelor de *ZnS* este mare, întrucât aici componentele *Zn* și *S* sunt în cantități apropiate de stoichiometrie (Anexa 12., Spectrul 2). În locațiile cu concentrație mai mare a oxigenului se găsește o concentrație mică de *Zn*, (Anexa 12., Spectrele 3 și 1). Rezultă că oxidul Ga_2O_3 de pe suprafața plăcii de *GaS* împiedică atât formarea compusului *ZnS*, cât și difuzia *Zn* în adâncul plăcii de *GaS*.

Tratamentul termic în aer la temperatura 1073 K a plăcilor alcătuite din cristalite de *GaS* și *ZnS* schimbă raportul dintre componentele *Ga*, *Zn*, *S*, și *O* în eșantion. Pe suprafața eșantionului se evidențiază clar microformațiuni sub formă de ace și bare, imaginea SEM Figura 4.7 (a).

Concentrația elementelor chimice în trei puncte de pe suprafața stratului de oxid de pe suprafața plăcii de *GaS* (Figura 4.8 (a)) a fost determinată din spectrele EDX. Spectrul 1 a fost imprimat în regiunea cu densitate mică a microformațiunilor (Figura 4.8 (a)). În această locație au fost puse în evidență elementele O, Ga, Zn (Figura 4.8 (b)).



Fig. 4.8 Imaginea electronică a stratului de compozit Ga₂O₃/ZnO (a) și spectrele EDX în trei puncte b1, b2, b3 de pe suprafața eșantionului [RP].

Dacă admitem că *Ga* și *Zn* formează cu oxigenul compușii Ga_2O_3 și respectiv, *ZnO* pentru obținerea acestor oxizi ar fi necesar ~37% de oxigen din cele ~77% existente în această locație. Adică este un surplus de ~40% de atomi de oxigen. În locația 2 cu densitatea medie de formațiuni de oxizi concentrația atomilor de galiu se micșorează de ~2 ori. Aici concentrația *Zn* se micșorează numai (cu ~1%) dar este în creștere cu ~10% concentrația oxigenului. Surplusul de oxigen ar putea

fi mai mare cu ~65% din cantitatea totală de atomi pusă în evidență în această locație. Tendința de micșorare a concentrației atomilor de Zn și totodată, de majorare a concentrației atomilor de oxigen se păstrează și în regiunea cu nanoformațiuni Figura 4.8 (Spectrul 3) păstrându-se la același nivel concentrația galiului. Raportul concentrației Zn și Ga este de ~1/2. Dacă ținem seama că pentru formarea unei molecule de oxid sunt necesari doi atomi de Ga și că toți atomii de Ga și Zn formează oxizi Ga_2O_3 și ZnO, respectiv, atunci este de așteptat o repartiție omogenă a cristalitelor de Ga_2O_3 și de ZnO în straturile de la suprafața eșantionului. Menționăm că în regiunea defectelor de pe suprafață este posibilă formarea oxizilor sulfului și a galiului.

Așa dar probabilitatea difuziei atomilor de Zn prin suprafața (0 0 0 1) a plăcilor de GaS la temperaturi de 773÷873 K este determinată atât de faptul că legăturile de valență sunt închise, cât și de prezența clusterelor din oxizi ai sulfului.

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 sulful din stratul exterior al împachetărilor S-Ga-Ga-S și, totodată, să difuzeze în interiorul plăcilor de GaS prin muchie. Legăturile de valență pe muchie sunt libere, iar prezența fisurilor dintre lame stimulează pătrunderea în particular a Zn și O în interior. 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 4.7 d). În imaginile prezentate în Figura 4.7 (c) și (d), se vede că stratul din compozit oxidic de pe muchie este format din straturi caracteristice obținute prin oxidarea lamelelor ultrasubțiri de GaSe [41]. Din imaginile SEM prezentate în această lucrare se vede clar că procesul de formare a oxidului Ga₂O₃ se dezvoltă pe direcția perpendiculară pe axa de simetrie C_6 . Stratul de material transformat conține odată cu cristalitele de Ga₂Se₃ și Ga₂O₃ și cristalitele de α -Se. Faza α -Se în fond este localizată la marginea lamei.

Pentru a stabili influența stratului de oxid propriu de pe suprafața plăcii de *GaS* asupra mecanismului formării stratului semiconductor oxid $ZnOGa_2O_3/GaS$ au fost supuse TT în vaporii de *Zn* plăci de *GaS* cu o parte din aria suprafeței proaspăt despicată. În Figura 4.9 (a) este prezentată imaginea SEM a suprafeței plăcii de *GaS* TT la temperatura 873 K în vapori de *Zn* și în continuare TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore în atmosferă. În această imagine se vede clar marginea de separare a sectoarelor din stânga suprafața inițială cu oxid propriu și din dreapta suprafața proaspăt despicată. Întrucât straturile de *GaS* se despică în folii cu diferite grosimi, în această imagine se deosebește bine și regiunea intermediară. În Figura 4.9 (a) este prezentată imaginea SEM a suprafeței acestui eșantion. Se vede bine structura microgranulară de formațiuni cu dimensiuni de la câteva unități până la câteva zeci de micrometri.



Fig. 4.9 Imaginea SEM-a, spectrul EDX-b,c,d a suprafeței cristalului de *GaS* intercalat cu *Zn* timp de 4 ore la temperatura 1073 K și TT în aer timp de 6 ore la temperatura 1073 K [RP].

Tabelul 4.2 Compoziția elementară a suprafeței de *GaS* intercalat cu *Zn* timp de 4 ore la temperature 1073 K și TT in aer timp de 6 ore la temperatura 1073 K.

Elementele	Compoziția materialului, at. %					
chimice	Spectrul 1	Spectrul 2	Spectrul 3			
0	52,60	56,79	60,02			
S	-	2,22	0,53			
Zn	46,12	-	3,87			
Ga	1,28	40,99	35,58			

Regiunea centrală a eșantionului Figura 4.9 (Spectrele 1 și 2) conține formațiuni lamelare, regiunea din dreapta este acoperită cu formațiuni ovale de oxizi. În Tabelul 4.2, este inclusă concentrația elementară a stratului de oxid propriu (Ga_2O_3 -ZnO) în % atomare. Dacă admitem că stratul de material analizat este compus din oxizi Ga_2O_3 și ZnO atunci din acest tabel este ușor de stabilit compoziția din ~93% de Ga_2O_3 și ~7% de ZnO. În regiunea centrală a imaginii SEM se conține o mică cantitate de GaS (~0,2%). De asemenea în această regiune se formează ~10% de ZnO și ~90% de Ga_2O_3 , iar stratul format pe suprafața proaspăt despicată a plăcilor de GaS (Spectrul 1) are o altă compoziție. În acest strat se conține ~90% de ZnO și numai ~1,2% de Ga_2O_3 . Totodată, în această regiune a suprafeței este acumulat un surplus de ~4,54% (Tabelul 4.2) de oxigen molecular. După cum s-a demonstrat în lucrarea [88] oxidul Ga_2O_3 este un bun absorbant de oxigen la temperaturi înalte (773÷873 K). Putem admite ca acumularea oxigenului pe suprafața eșantionului are loc în procesul de formare a oxidului ZnO. Menționăm că atât Ga_2O_3 , cât și ZnO,

în stare de micro- și nanoformațiuni sunt materiale efective pentru senzori de oxigen și gaze [87, 189].

4.3. Proprietățile optice a monocristalelor de *GaS* și a structurilor *Ga*₂*O*₃-*GaS* și *Ga*₂*O*₃/*ZnO*-*GaS*-intercalat cu *Zn*

4.3.1. Spectroscopia Raman a compozitelor obținute prin tratament termic în aer a plăcilor de *GaS* monocristalin

Celula elementară a compusului *GaS* (grupa spațială D_{6h}^3) conține două formule unitare de tipul *S-Ga-Ga-S*, cărora le corespund 24 moduri de vibrație normale în centrul zonei Brillouin. Spectrul de difuzie Raman al cristalelor β -*GaS* este bine cunoscut și conține în intervalul numerelor de undă 50-400 cm⁻¹ cinci benzi de vibrație cu maxime centrate la numerele de undă 74.2 cm⁻¹ (E_{1g}^1), 188,0 cm⁻¹ (A_{1g}^1), 291,4 cm⁻¹ (E_{1g}^2), 295,2 cm⁻¹ (E_{2g}^1) și 359,9 cm⁻¹ (A_{1g}^2) [190]. Banda de vibrație cu număr de undă 23,8 cm⁻¹ (E_{2g}^2) se suprapune cu radiația de fond a fascicolului care excită eșantionul. Vibrațiile rețelei cristaline pentru grupa punctuală D_{6h}^3 corespund cu reprezentările ireductibile [191]:

 $\Gamma \equiv 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2E_{2u}$

Din aceste 24 de moduri de vibrație active optic sunt șase moduri de vibrație Raman ($2A_{1g}$, $2E_{2g}$, $2E_{1g}$) și două moduri active în spectrele IR ($2E_{1u}$, $2E_{2u}$).

În Figura 4.10 este prezentat spectrul Raman al materialului obținut prin TT în aer la temperatura 1023 K timp de 6 ore a plăcilor de *GaS*.

Numerele de undă ale maximelor benzilor de vibrație și intensitățile relative a acestora sunt introduse în Tabelul 4.3. După cum se vede din Figura 4.10 benzile intense cu numerele de undă 186,5 cm⁻¹ și 290,0 cm⁻¹ corespund vibrațiilor rețelei hexagonale *GaS* cu simetria A_{1g}^{1} și respectiv E_{1g}^{2} .

Aceste benzi au fost identificate în lucrările [15, 51] ca moduri de vibrație a rețelei hexagonale atât în monocristale masive, cât și în policristalele din straturi subțiri de *GaS*, și aparțin vibrațiilor rețelei hexagonale a cristalitelor de *GaS* din compozit, precum și benzile Raman centrate la numerele de undă 72 cm⁻¹ cu simetria E_{1g}^1 și 357,0 cm⁻¹ simetria A_{1g}^2 . Banda cu maxim la numărul de undă 290,0 cm⁻¹, este puternic polarizată și corespunde polarizației E_{1g}^2 . La aproximativ 1,4 cm⁻¹ de aceasta este activă în spectrele Raman banda cu simetria E_{2g}^1 . Intensitatea maximală a acestei benzi se obține în banda cu numărul de undă 294,0 cm⁻¹, geometria experimentului x(z y)z [192]. Absența acestei componente a dubletului în spectrul Raman prezentat în Figura 4.10 indică despre faptul că cristalele de *GaS* din acest compozit păstrează orientarea plăcii de *GaS* inițiale.

116



Fig. 4.10 Spectrele Raman ale compozitelor *GaS-Ga₂O₃* la temperatura 293 K obținut prin TT la temperatura 1023 K timp 6 ore în aer a plăcilor monocristaline de *GaS* [RP].

Tabelul 4.3 Frecvențele Raman la temperatura 293 K a cristalitelor din compozitul GaS- Ga_2S_3 . Valorile frecvenților de vibrație a rețelei hexagonale în cristalele GaS și a rețelei monoclinice α - Ga_2S_3 determinate din spectrele Raman în lucrările [107, 192-195]

C	<i>Gu</i> ₂ <i>G</i> ₃ determinate din spectrete Raman in fuerante [107, 172-175].								
	GaS TT atmosferă, 750°C, timp de 6 ore								
	Val	ori	Interpretări						
	experin	nentale	GaS [192, 193]	<i>Ga</i> ₂ <i>S</i> ₃ [194, 195]					
Nr.	\tilde{v} , cm ⁻¹ I, u. r.		ν̃, cm ⁻¹	ν̃, cm ⁻¹	ν̃, cm ⁻¹				
1.	73,0	10,3	72	-	74,2 (E_{1g}^1)				
2.	86,0	7,8	86	-	-				
3.	113,5	9,5	114	-	-				
4.	147,0	14,9	147	-	-				
5.	186,5	93,1	-	-	$188,0(A_{1g}^1)$				
6.	231,6	62,9	233	234(A ₁)	-				
7.	290,0	22,5	-	-	$291,4(E_{1g}^2)$				
8.	357,0	100,0	-	-	$359,8(A_{1g}^2)$				
9.	384,6	19,1	386	387(F ₂)	-				

Odată cu benzile de vibrație ale rețelei hexagonale a cristalitelor β -GaS în spectrul Raman a compozitului studiat sunt prezente benzile cu maxime centrate la numerele de undă 86,0 cm⁻¹, 113,5 cm⁻¹, 147,0 cm⁻¹, 231,6 cm⁻¹ și 384,6 cm⁻¹. După cum s-a menționat mai sus din analiza diagramelor XRD s-a stabilit prezența în compozit a cristalelor Ga₂S₃ cu rețea cristalină monoclinică. Spectrele de difuzie Raman a acestei faze de Ga₂S₃ sunt bine cunoscute [107, 194, 195]. Din compararea rezultatelor acestui studiu (Figura 4.10) și spectrele Raman din lucrările [107, 194, 195] se observă o bună coincidență între numerele de undă respective. Prima bandă în spectrul Raman (Figura 4.10) este banda cu maxim la numărul de undă 73 cm⁻¹. Conturul puternic asimetric spre numere mici de undă și suprapunerea conturului acestei benzi cu banda cu maxim centrat la numărul de undă 86,0 cm⁻¹ este determinat de faptul că și această bandă se obține prin suprapunerea contururilor benzilor de vibrație cu numărul de undă 72 cm⁻¹ și banda cu număr de undă 74.2 cm⁻¹ activ în cristalitele de GaS din compozit. În baza rezultatelor analizei compoziționale efectuate prin difracție a razelor X și din analiza spectrelor de difuzie Raman, putem conchide că în rezultatul TT în aer la temperatura 1023 K timp de 6 ore a plăcilor monocristaline de *GaS* se confirmă obținerea unui material format din cristalite de *GaS* și Ga_2S_3 .

Structura spectrului de Raman cardinal se modifică în materialul obtinut la temperatura 1123 K față de spectrul materialului sintetizat la temperatura 1023 K. În primul rând lipsesc benzile de vibrație caracteristice cristalitelor β -GaS. De asemenea lipsesc și benzile de vibrație a cristalitelor monoclinice de Ga2S3, cu toate că diagrama XRD a acestui compozit confirmă prezența acestei faze. Amintim că spectrele Raman au fost înregistrate în geometrie de difuzie inversă (180°). Rezultatele obținute găsesc explicație dacă admitem că în stratul de la suprafața eșantionului lipsesc atât cristalitele de GaS cât și de Ga_2S_3 . Benzile de vibrație cu numerele de undă 107 cm⁻¹, 164 cm⁻¹, 192 cm⁻¹, 407 cm⁻¹, 467 cm⁻¹, 626 cm⁻¹, 758 cm⁻¹ se evidențiază bine în spectrul de difuzie Raman (Figura 4.11). În Tabelul 4.4 vedem că aceste benzi coincid bine cu benzile Raman în monocristalele β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică [15, 147]. Deosebirea cu $1\div3$ cm⁻¹ a numerelor de undă a benzilor Raman a cristalitelor de Ga_2O_3 în materialul studiat de noi față de monocristalitele sub formă de nanobare ascuțite de Ga_2O_3 , obținute prin oxidare a plăcilor de GaAs dopat cu Zn la temperatura 1073 K [21], probabil este determinată de structura nanoformațiunilor. Menționăm că frecvențele fononilor fundamentali în cristalele hexagonale β -*GaS*, determinate din spectrele de reflexie în regiunea IR polarizate $\vec{E} \parallel \vec{c}$ se găsesc la $v_{TO}=318$ cm⁻ ¹ și respectiv $v_{LO}=340\pm4$ cm⁻¹ [194]. În conformitate cu principiul interzicerii alternative aceste moduri de vibrație sunt interzise în spectrele Raman.



Fig. 4.11 Spectrul Raman în mono și nano cristalitele β -*Ga*₂*O*₃ din materialul compozit obținut prin TT la temperatura 1123 K timp de 6 ore în aer a plăcilor monocristaline de β -*GaS* [196].

După cum se vede din Figura 4.11 în această regiune spectrală în spectrul Raman se evidențiază un dublet de intensitate medie. O astfel de structură a benzii Raman este caracteristică nu numai pentru Ga_2O_3 în monocristale, dar și în nanoformațiuni [51, 119].

Nr.			Interpretări				
	Valori experimentale		Ga_2O_3 [15]	Ga_2O_3 [51]	SMV [15]		
	ν̃, cm ⁻¹	I , u. r.	ν̃, cm ⁻¹	ν̃, cm ⁻¹	ν̃, cm ⁻¹		
1.	114,2	21,7	114,0	-	B_{g}		
2.	144,4	31,2	147,0	147,0	B_{g}		
3.	171,0	40,2	169,0	170,0	Ag		
4.	199,3	100,0	199,0	199,0	Ag		
5.	322,8	32,8	318,0	317,0	A_{g}		
6.	348,0	49,3	346,0	348,0	A_{g}		
7.	414,7	50,4	415,0	418,0	Ag		
8.	474,7	34,5	475,0	475,0	A_{g}		
9.	633,2	35,9	628,0	628,0	Ag		
10.	654,9	46,6	657,0	656,0	A_{g}		
11.	765,2	58,0	567,0	767,0	Ag		

Tabelul 4.4 Frecvențele și SMV a micro- și nanocristalitelor β -Ga₂O₃ obținute prin TT la temperatura 1123 K timp de 6 ore în aer a plăcilor monocristaline de de β -GaS.

În Figura 4.12 este prezentat spectrul Raman la temperatura 293 K a micro- și nanocristalitelor de β -Ga₂O₃ obținute prin TT la temperatura 1173 K timp de 30 minute în aer a plăcilor monocristaline de β -GaS. Numerele de undă corespunzătoare maximelor benzilor acestui spectru sunt incluse în Tabelul 4.5.



Fig. 4.12 Spectrul Raman în mono și nano cristalitele β - Ga_2O_3 din materialul compozit obținut prin TT la temperatura 1173 K timp de 30 minute în aer a plăcilor monocristaline de β -GaS [RP].

Tabelul 4.5 Frecvențele și SM	IV a micro- și nanocris	stalitelor β - Ga_2O_3 obținu	ite prin TT la
temperatura 1173 K tim	p de 30 minute în aer a	plăcilor monocristaline	de GaS.

ν̃, cm ⁻¹	114,1	146,1	173,4	200,7	322,3	349,1	415,7	477,5	630,0	655,9	767,2
I , u. r.	21,7	31,2	40,2	100,0	32.8	49.3	50.4	34.5	35.9	46.6	58.0

O coincidență bună atât după formă a spectrelor din Figura 4.11 și Figura 4.12, cât și a numerelor de undă a benzilor Raman respective sunt factorii care indică despre identitatea materialului obținut la temperatura 1123 K timp de 6 ore și a materialului obținut la temperatura 1173 K timp de 30 minute.

4.3.2. Analiza marginii benzii de absorbție a structurii Ga2O3-GaS

Spectrele de absorbție în regiunea MBA a monocristalelor GaS au fost studiate la temperatura camerei (Anexa 13.) Întrucât stratul de Ga_2O_3 de pe suprafața plăcilor de Ga puternic împrăștie lumina incidentă, MBA a straturilor Ga_2O_3 -GaS a fost studiată din măsurări a dependenței coeficientului de RD de lungimea de undă.

Dependența spectrală a funcției Kubelka-Munk de energie a fotonilor din intervalul $3,0\div5,2$ eV a fost calculată din spectrul de RD al compozitului obținut prin TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore în atmosferă a plăcilor de *GaS* (Figura 4.13).



Fig. 4.13 Spectrul funcției Kubelka-Munk determinat din spectrul de RD de la suprafața compozitului obținut prin TT a plăcilor de *GaS* în atmosferă la temperatura 1073 K timp de 6 ore (1). Dependența $(F(Rd)hv)^2$ de energie a fotonilor pentru determinarea lărgimii benzii interzise directe în nanocompozitul *Ga*₂*O*₃-*GaS* obținut prin TT la temperatura 1073 K timp de 6 ore în aer a plăcilor de *GaS* (2) [RP].

După cum se vede din Figura 4.13, curba 1, funcția $F(R_d)$ în intervalul de energii de la 0,3 eV până 4,3 eV funcția $F(R_d)$ monoton crește de la 0,25 până la 0,35, fapt care indică despre lipsa benzilor de absorbție în acest interval spectral. În semiconductori cu benzi energetice parabolice lărgimea benzii interzise E_g și coeficientului de absorbție α se dă prin formula (2.9) cu m = 2 pentru tranziții optice indirecte și $m = \frac{1}{2}$ pentrua semiconductori cu banda interzisă directă.

Analogic lărgimea benzii interzise E_g și funcția Kubelka-Munk F(R_d), după cum s-a demonstrat experimental în lucrările [143] și [31] pentru oxidul TiO₂ în [143] și *Ga*₂*O*₃ în [31], cu benzi electronice directe, sunt legate prin formula:

 $(F(R_d)h\nu)^2 = B(h\nu - E_g),$

unde *B* este o constantă, care nu depinde de energie.

În Figura 4.13, curba 2 este prezentată dependența $(F(Rd)hv)^2$ de energia fotonilor în intervalul de la 3,0 până la 5,2 eV. Este ușor de observat că la energii hv > 4,5 eV are loc o creștere bruscă a funcției $(F(Rd)hv)^2$ de energie. În intervalul de energie 4,75 ÷ 5,0 eV această funcție se descrie bine cu un segment de linie dreaptă, extrapolarea căreia către $F(R_d)=0$ ne permite să determinăm lărgimea benzii interzise a nanoformațiunilor de Ga_2O_3 pe substrat de GaS, ca fiind egală cu 4,62 eV.

După cum se demonstrează în lucrarea [51] lărgimea benzii interzise directe a nanostructurilor de β -Ga₂O₃ depinde de temperatura de obținere a eșantioanelor. Au fost studiate nanostructurile de Ga₂O₃ obținute la temperaturi apropiate de punctul de topire a compusului GaS. A fost observat că după lărgimea benzii interzise optice materialele obținute se împart în două categorii, și anume lărgimea benzii interzise directe a straturilor de β -Ga₂O₃ obținute la temperatura 1148÷1173 K este în intervalul energiilor 4,48 ÷ 4,50 eV, iar straturilor obținute la temperaturi înalte (1223 ÷ 1273) K este egală cu 4,5 eV.

Noi am studiat spectrele optice ale structurilor Ga_2O_3 -GaS obținute la temperaturile 1023 K, 1073 K, 1123 K și 1173 K. Lărgimea benzii interzise directe în straturile de Ga_2O_3 obținute la temperatura 1073 K este de 4,62 eV și bine se încadrează în intervalul mărimilor caracteristice pentru eșantioanele obținute la temperaturi mai înalte. Astfel putem admite ca lărgimea benzii interzise, și după cum se vede din imaginile SEM, morfologia nanoformațiunilor, depind nu numai de temperatura la care se sinteză materialul, dar și de substratul pe care sunt crescute nanoformațiunile de Ga_2O_3 . Drept confirmare pot servi și rezultatele din lucrarea [31] în care s-a studiat marginea benzilor de absorbție a straturilor de Ga_2O_3 obținute din faza de vapori de Ga la temperatura 1173 K pe substraturi de *Si*, *GaN* și Al_2O_3 , cât și a stratului de In_2O_3 crescut prin TT în aer la temperatura din intervalul 1143÷1223 K a monocristalelor de InSe de tip p și n [197]. Lărgimea benzii interzise în aceste eșantioane a fost de 3,83 eV, 3,82 eV și, respectiv, 3,76 eV.

4.3.3. Analiza spectrelor optice ale compozitului *Ga*₂*O*₃-*ZnO* pe substrat de *GaS* intercalat cu *Zn*

Spectrul de reflexie difuză (R_d) a unui eșantion de compozit din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 și ZnO obținut prin TT, la temperatura de 1073 K, timp de 6 ore, în aer, a plăcilor de GaS intercalate cu Zn, este prezent în Figura 4.14 (Inset).

În regiunea lungimilor de undă 235÷400 nm se evidențiază bine două intervale de creștere rapidă a coeficientului de RD (R_d) – unul în regiunea MBA a nanoformațiunilor Ga_2O_3 , și al doilea

în banda de transparență optică a compusului β - Ga_2O_3 , în intervalul lungimilor de undă 380÷400 nm. După cum s-a văzut din analiza diagramelor XRD (Figura 2.8) compozitul respectiv este format din cristalite de Ga_2O_3 , ZnO și Ga_2S_3 . În acesta se observă numai urme a materialului de bază – compusul GaS. LBI a compusului ZnO este egală cu 3,3 eV în monocristale [198] și de 3,27 eV în straturi subțiri [145], Ga_2S_3 este un compus polimorf. Sunt stabile trei faze de Ga_2S_3 - α , β și γ cu LBI directe de 3,44 eV, 2,48 eV și, respectiv, 2,96 eV [112, 157]. LBI a monocristalelor de Ga_2S_3 obținute de noi prin metoda CVD în atmosferă de I_2 este egală cu 3,0 eV.



Fig. 4.14 Dependența coeficientului de reflexie difuză (R_d) (Inset) și TT la T=1073 K timp de 6 ore a plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn* a funcției K-M de energie a fotonilor pentru compozitul ZnO/β - Ga_2O_3 [RP].

Așadar, particularitatea din spectrul RD (regiunea lungimilor de undă 380÷400 nm, se găsește în regiunea MBA atât a compusului *ZnO*, cât și politipului α -*Ga*₂*S*₃. Din analiza diagramelor XRD rezultă că în rezultatul TT la temperatura $T \ge 1023$ K a plăcilor de *GaS* se formează faza β -*Ga*₂*S*₃ cu marginea benzii interzise la lungimi de undă $\lambda \ge 400$ nm la temperatura camerei. Din aceste considerente putem considera că particularitatea din spectrul de RD la lungimi de undă 380÷400 nm poate fi identificată ca absorbanță a fotonilor în cristalitele de *ZnO* din compozit. Funcția Kubelka-Munk descrie bine particularitățile observate în spectrul RD a compozitului *Ga*₂*O*₃-*GaS:Zn* (Figura 4.14).

Întrucât funcția $F_{K-M}(R_d)$ este determinată ca raportul $\frac{\alpha}{s}$, extrapolarea segmentului liniar cu pantă înaltă spre $F_{K-M}(R_d) \rightarrow 0$ ne permite să aproximăm lărgimea benzii interzise a componentelor compozitului egale cu 3,10 eV, 4,14 eV și 4,58 eV. LBI directe a cristalelor *GaS* este de 3,01 eV (Anexa 13.).

Vom analiza în continuare tipul tranzițiilor electronice în regiunea pragului RD cuprins în intervalul lungimilor de undă 238÷340 nm.

În Figura 4.15 (b) este prezentată dependența funcției $(F_{K-M}(R_d)h\nu)^2$ de energia fotonilor. După cum se vede din această prezentare în regiunea MBA fundamentale a compozitului format din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 și ZnO se evidențiază două segmente de dreaptă, extrapolarea cărora la ($F_{K-M}(R_d) \rightarrow 0$ se intersectează cu axa energiei la 4,41 eV și 4,70 eV. Diagrama XRD a acestui compozit, după cum se vede din Figura 2.8 conține liniile de difracție a fazei β - Ga_2O_3 . După cum s-a menționat mai sus lărgimea benzii interzise a fazei β - Ga_2O_3 depinde de temperatura obținerii materialului și de natura substratului, și variază în limite largi, de la 4,48 eV până la 4,80 eV [51]. Așadar, banda dependenței spectrale a funcției K-M din regiunea energiilor 4,2÷4,7 eV poate fi identificată ca absorbție a radiației în cristalitele de Ga_2O_3 din compozitul Ga_2O_3 -ZnO.



Fig. 4.15 Dependența funcției $(F(Rd)hv)^2$ de energie a fotonului pentru determinarea lărgimii benzii interzise directe a compzitul microcristalin Ga_2O_3/ZnO format [RP].

Întrucât compusul micro- și nanocristalin de Ga_2O_3 pe substrat de GaS a fost obținut la temperatură constantă (1073 K) prezența a două valori a lărgimii benzii interzise directe 4,41 eV și 4,70 eV poate fi cauzată de impuritățile de *Zn*.

Atomii de Zn și Cd în cacogenizii de Ga (GaS, GaSe), substitui vacantele de Ga, formând în banda interzisă a acestor compuși nivele acceptoare adânci. Este cunoscut [199], că atomii de Zn ca dopant formează în banda interzisă a compusului GaSe două nivele acceptoare adânci la 0,34 eV și 0,59 eV de la BV [200]. Pe când Cd formează un nivel acceptor cu energia de 0,28 eV [199].

Dacă admitem că atomii de Zn formează în banda interzisă a compusului Ga_2O_3 un nivel acceptor adânc, cu energia 0,29 eV de la BV, atunci panta caracterizată cu energia 4,41 eV se formează prin tranziții electronice directe de pe nivelul acceptor cu energia de 0,29 eV de la BV a compusului G_2O_3 în minimul benzii de conducție.

Dependența funcției $(F_{K-M}(R_d)h\nu)^2$ de energia fotonilor în intervalul 3,0÷3,5 eV este prezentată în Figura 4.15 (a). Extrapolarea segmentelor liniare la $F_{K-M}(Rd) \rightarrow 0$ se intersectează cu axa energiei la 3,19 eV. Energia 3,19 eV corelează bine cu LBI a stratului de *ZnO*.

4.3.4. Fotoluminescența monocristalelor de β -GaS și β -GaS intercalat cu Zn

Fotoluminescența *GaS* este un semiconductor lamelar în care au loc tranziții electronice indirecte și directe, din maximul benzii de valență în minimul benzii de conducție. Lărgimea benzii interzise indirecte, la temperatura camerei, este de 2,57 eV, și 3,0 eV este lărgimea benzii interzise directe. Din măsurări optice modulaționale $\frac{d[\ln(\alpha h\nu)]}{d(h\nu)}$ în lucrarea [99] pentru *E*_g s-a stabilit valoarea 2,53 eV pentru tranziții electronice indirecte și 2,76 eV pentru tranziții optice directe.

Fotoluminescența cristalelor de *GaS* la T=80 K a fost excitată cu radiația laser cu $\lambda=404$ nm (3,07 eV).



Fig. 4.16 Spectrul de FL al cristalului de *GaS* la T=80 K. Excitare cu $\lambda=404$ nm (3,07 eV), cu densitatea 10 mW/cm² [RP].

Spectrul de FL a lamei de *GaS* cu grosimea de ~25 µm la temperatura 80 K este prezentat în Figura 4.16. În intervalul lungimilor de undă 450÷750 nm conține 4 benzi. Se evidențiază clar două maxime centrate la lungimile de undă 529 nm (2,344 eV) și ~600 nm (2,075 eV). Întrucât aceste benzi de FL, se găsesc la energii hv \ll Egi, pot fi considerate ca emisie de natură impuritară, în particular benzi donor-acceptor (DA). Vacanțele de *Ga* în compusul *GaS* pot fi în trei stări de ionizare V_{Ga}^{+1} , V_{Ga}^{+2} și V_{Ga}^{3} . Aceste vacanțe formează în banda interzisă a acestui compus trei nivele acceptorii. *GaS* stoichiometric este un semiconductor de tip *n*. Conductibilitatea electrică prin electroni este determinată de prezența unui nivel donor cu energia 0,52 eV de la minimul benzii de conducție [201]. Atomii impuritari, în particular de *Cu*, *Cd*, *Zn*, odată cu lichidarea vacanțelor V_{Ga} formează în banda interzisă nivele acceptoare adânci. Prezența acestor nivele determină structura benzilor de FL în regiunea albastră a spectrului [99]. În aproximație ca benzile de FL cu maxime de intensitate la 529 nm și 600 nm sunt benzile de tipul DA și acestea se obțin prin recombinarea electronulilor de pe nivelul donor ionizat, cu energia 520 meV, pe nivelele acceptoare formate de vacanțele atomilor de galiu mono- și deionizate, atunci putem estima energiile nivelelor acceptoare ca fiind egale cu 136 meV și, respectiv, 350 meV. Menționăm că energiile determinate coincid cu energiile nivelelor acceptoare, formate de atomi de Zn ca dopant în cristalele de GaS determinate în lucrarea [202].

Picul de intensitate mică, cu maxim centrat la lungimea de undă 479,0 nm (2,588 eV), poate fi considerat ca anihilare radiativă a excitonilor indirecți localizați, cu absorbție sau emisie a fononilor. Linia de emisie a excitonilor indirecți localizați la temperatura 4,2 K în cristalele *GaS* se găsește la lungimea de undă 478,8 nm (2,589 eV) [203]. Energia de formare a excitonilor indirecți la temperatura 4,2 K este egală cu 2,595 eV. Dacă ținem seama că în intervalul temperaturilor 4,2÷80 K lărgimea benzii interzise indirecte depinde slab de temperatură, și este egală cu 2,592 eV, atunci energia de legătură a excitonilor indirecți este egală cu 4 meV. Din analiza spectrelor de transmisie și FL a cristalelor de *GaS* nedopate, la temperatura 4,2 K, energia de legătură a excitonilor indirecți este de 1,7 meV [203]. La temperatura 77 K această mărime este apreciată ca 14 meV [204]. Banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 485 nm, de asemenea, este de natură excitonică și poate fi interpretată ca anihilare radiativă a excitonilor indirecți localizați, cu emisie a fononului cu energia medie de 32 meV. Această mărime este în corelație bună cu energia modurilor de vibrație optice fundamentale ale rețelei β -*GaS*. Menționăm că energia fononilor TO a rețelei hexagonale β -*GaS* determinată din măsurarea spectrelor de reflexie în regiunea IR, este de 36 meV [193].

În Figura 4.17 este prezentat spectrul de FL la T=293 K a plăcii de GaS supuse TT la temperatura de 1073 K timp de 4 ore în vapori de Zn. Presiunea vaporilor de Zn la această temperatură este egala cu ~2,5 mm Hg Figura 2.1.



Fig. 4.17 Spectrul de FL la T=293 K a plăcii de *GaS* monocristalin TT la *T*=1073 K timp de 4 ore în vapori de Zn. FL suprafeței proaspăt despicate a plăcii de *GaS*, excitată cu radiația laser λ =404 nm (3,07 eV) și densitatea ~10 W/cm² [RP].

Spectrul de FL a compozitului obținut acoperă intervalul lungimilor de undă 415÷680 nm, cu maxim de intensitate centrat la 471 nm (2,625 eV). Totodată, se evidențiază un prag la lungimea de undă 428 nm (2,900 eV). Aceste două particularități nu pot fi atribuite FL cristalelor de *GaS* întrucât se găsesc la lungimi de undă din banda de absorbție a cristalelor de *GaS*. Deci, atât pragul

de la 428 nm, cât și maximul de la 471 nm pot aparține luminescenței cristalitelor de Ga_2S_3 sau de ZnS din compozit. În regiunea MBA la, T=293 K, a cristalelor de Ga_2S_3 se evidențiază două sectoare energetice interpretate în [107] ca tranziții optice directe cu lățimi ale benzii interzise de 3,00÷3,05 eV și 3,21 eV [107, 205].

LBI a micro- și nanocristalitelor de Ga_2S_3 , la temperatura 293 K, este egală cu 3,05 eV. Această mărime corelează bine cu radiația laser cu λ =404 nm (3,07 eV), dar această radiație este din banda de transparență optică a compușilor *ZnS* și *ZnO*. Evident că radiația cu λ =404 nm excită efectiv FL cristalitelor de Ga_2S_3 , dar nu poate excita FL cristalelor de *ZnS* din compozit. Astfel, particularitățile sus menționate, din spectrele de FL la *T*=300 K, pot fi asociate recombinației D-A în care vacanțele din subrețeaua metalului formează nivele acceptoare adânci, în banda interzisă a compusului Ga_2S_3 . După cum se vede din Figura 4.17, la energii hv < 2,63 eV, intensitatea FL se micșorează lent, atingând nivelul de ~10% din intensitatea maximală la lungimea de undă 680 nm. În acest interval de lungimi de undă se găsesc benzile de FL impuritare, atât în cristalitele de *GaS* [206], cât și de *Ga*₂*S*₃ [205].

La micșorarea temperaturii eșantionului până la 80 K, banda de FL prezentă la temperatura 293 K se descompune în două benzi. Prima acoperă intervalul lungimilor de undă de la 420 nm până la 550 nm (luminescența verde-albastru), iar a doua intervalul 550÷760 nm, cu maxim centrat la lungimea de undă 633 nm (1,958 eV) Figura 4.18, curba 1.

Conturul benzii verde-albastru depinde de intensitatea de excitare. Astfel la excitarea compozitului format din nanocristalite de ZnS-Ga₂S₃ și GaS cu radiație cu lungime de undă 404 nm (3,07 eV) cu densitatea de 0,5 W/cm² în regiunea (420 \div 540) nm se evidențiază trei picuri, cu maxime centrate la lungimile de undă 428 nm (2,900 eV), 455 nm (2,723 eV) și 481 nm (2,580 eV). La majorarea densității fasciculului laser de ~10 ori (~5 W/cm²) aceste trei particularități se contopesc formând o bandă cu maxim centrat la lungimea de undă 471 nm (2,635 eV). Banda de FL cu maxim la lungimea de undă 471 nm (curba 2) a cristalelor de GaS, probabil este aceeasi bandă cu lungimea de undă 455 nm (curba 1) din spectrul FL a cristalelor GaS, iar deplasarea cu 14 nm (46 meV) poate fi cauzată de suprapunerea a câtorva benzi FL. Întrucât benzile FL cu maxime la 428 nm și 455 nm, au energii mai mari decât LBI indirecte a compusului GaS, iar energia de excitare a FL este mult mai mică decât LBI la temperatura 80 K a cristalelor de ZnS, aceste benzi pot fi considerate ca benzi de recombinare a FL în cristalitele de Ga₂S₃ din compozit. În realitate, maximul benzii de absorbție a excitonilor în starea n=1 la temperatura 77 K în cristalele ZnS se consideră lungimea de undă 322 nm (3,85 eV) [207]. Spectrul de emisie a monocristalelor de ZnS cu retea cristalină hexagonală, la temperatura 80 K, se găseste în intervalul lungimilor de undă 340÷360 nm. Astfel, este natural să considerăm că particularitățile spectrului de FL (Figura 4.18, curba 1) formate la lungimile de undă 428 nm, și 455 nm se formează în rezultatul recombinării donor-acceptor în cristalele de Ga_2S_3 din compozit. Banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 633 nm (1,958 eV) se găsește în același interval spectral (550÷750 nm) ca banda roșie din spectrul de FL al cristalelor primare de GaS.



Fig. 4.18 Spectrul de FL, la *T*=80 K, a compozitului *GaS-Ga*₂*S*₃-*ZnS*, format pe suprafața proaspăt despicată a lamei de *GaS*, prin TT la *T*=1073 K timp de 4 ore în vapori de Zn. Excitare cu λ =404 nm (3,07 eV), densitatea fluxului 0,5 W/cm² (curba 1) și 5 W/cm² (curba 2) [RP].

În lucrarea [202] s-a studiat FL la temperatura 92 K a cristalelor *GaS*, nedopat și dopat cu *Zn*, cu concentrația de la 1,3 % mol, până la 8,3 % mol. La concentrații mari ale dopantului, banda de emisie luminescentă din intervalul energetic $1.9 \div 2,5$ eV se atenuează, dar se intensifică o nouă bandă de FL în regiunea roșie a spectrului ($1,5 \div 2,2$ eV), cu maxim slab pronunțat la energia ~1,92 eV. Totodată, în acest interval de energii se găsește și banda impuritară de FL a cristalitelor de *α*-*Ga*₂*S*₃. Din cele menționate mai sus putem conchide că benzile de FL cu maxime centrate la lungimile de undă 471 nm și 650 nm (Figura 4.18, curba 2), poate fi formată prin suprapunerea benzilor de emisie în cristalitele de *GaS* și de *Ga*₂*S*₃ din compozit.

La temperaturi înalte Zn atomar având raza atomică de 1,38 Å ușor pătrunde în spațiul vander-Waals dintre împachetările *S-Ga-Ga-S*. În cristalele stratificate, lărgimea fisurii dintre împachetări, în particular *GaSe* este aproximată la 0,3 nm [96]. Atomii de *Zn* având ca primii vecini pe atomii de sulf din împachetările megieșe, la temperatură înaltă pot forma legături chimice și, respectiv, centre de germinare a cristalelor de *ZnS*.

La excitarea FL compozitului GaS- Ga_2S_3 -ZnS cu radiație cu lungimea de undă $253 \div 265$ nm din spectrul lămpii ДРШ-500, în spectrul de FL la T=80 K, odată cu benzile din regiunile albastru-roșu, conține o bandă suplimentară în regiunea UV. Natura acestei benzi este ușor de determinat din comparația spectrului de FL a compozitului GaS- Ga_2S_3 -ZnS cu spectrul de FL a pulberii din cristalite de ZnS la excitare a fotoluminescenței cu radiație cu lungimea de undă $253 \div 265$ nm (4,68÷4,9 Ev) (Figura 4.19). Pentru LBI directe a cristalelor de ZnS cu rețea

hexagonală determinată după lungimea de undă a liniei de absorbție a excitonilor în starea n=1 la temperatura 77 K, este egală cu 322,0 nm, și energia de legătură a perechii electron-gol (Rydbergul excitonic) de 49 meV se obține valoarea de 3,9 eV [208]. După cum este relatat în această lucrare, spectrele de FL ale acestor două materiale corelează bine între ele, atât după regiunea spectrală, cât și după structură. Astfel, putem considera că materialul obținut prin TT a plăcilor monocristaline de *GaS* în vapori de *Zn*, se obține un compozit cu luminescență în intervalul spectral de la UV până la IR apropiat, și că structura spectrului de FL este determinată de structura spectrelor de emisie a fiecărui component în parte (*GaS*, *Ga*₂*S*₃ și *ZnS*).



Fig. 4.19 Spectrul de FL al compozitului *GaS-Ga2S3-ZnS*(1) la excitare cu liniile din spectrul de emisie a vaporilor de Hg cu λ =253 nm și 265 nm T=77 K și a pulberii cu dimensiuni micrometrice a particulelor de *ZnS* (2) [RP].

Spectrul de FL al cristalului *GaS* dopat cu concentrații de la 1,25 %mol până la 8,27 %mol de *I* (iod), la temperatura 97 K, conține, de asemenea, două benzi cu maxime centrate la 571 nm (2,17 eV) și 502 nm (2,47 eV). Aceste două benzi se obțin prin recombinarea electronilor de pe nivelul donor, format de impuritățile din iodul mono ionizat I^{+1} și golurile de pe nivelul acceptor format de vacanțele galiului V_{Ga} . Așadar aceste benzi le putem considera ca recombinare D-A în complexul ($Zn^{-1} I^{+1}$). La majorarea concentrației Zn până la 8,2 %mol în locul benzii 2,17 eV se formează o bandă cu contur larg care acoperă intervalul lungimilor de undă 750÷550 nm cu un platou în intervalul 570÷630 nm. După cum se vede din Figura 4.18, curba 2, banda FL cu maxim de la 650 nm (1,937 eV) predomină după intensitate în spectrul FL a compozitului *GaS-Ga*₂*S*₃-*ZnS*. La formarea acestei benzi contribuie emisia obținută prin recombinare donor-acceptor a electronilor de pe un nivel donor format de impuritățile necontrolabile de *Ga* cu golurile de pe nivelul acceptor (Zn^0 în vacanțele de *Ga*). Este cunoscut că la majorarea densității fasciculului de excitare, maximul benzii D-A se deplasează spre energii mari [209]. Deplasarea maximului benzii FL de la 633 nm până la 650 nm, odată cu majorarea densității fascicolului de excitare de ~10 ori,

poate fi determinată de faptul că această bandă se obține în rezultatul contopirii benzilor FL a cristalitelor *GaS*, *Ga*₂*S*₃, *GaS*:*Zn*.

Banda de FL (curba 1) se găsește în adâncul benzii fundamentale a cristalitelor GaS și Ga_2S_3 și, este natural de considerat că această bandă corespunde emisiei FL în cristalitele de ZnS din compozit. Deplasarea cu 13 nm a maximelor curbelor 1 și 2 poate fi determinată de dimensiunile submicrometrice a cristalitelor de ZnS din compozitul GaS- Ga_2S_3 -ZnS. Deplasarea ΔE spre energii mari a maximelor benzilor FL odată cu micșorarea dimensiunilor particulelor bine se descriu cu formula lui Brus [173]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon \epsilon_0 D},\tag{4.5}$$

unde ħ-constanta lui Planck (1,05·10⁻³⁴ J·s, *d*-diametrul cristalitelor, ε – permitivitatea dielectrică relativă egală cu 8,3, ε_0 permitivitatea dielectrică a vidului egală cu 8,85·10⁻¹² F/m, m_e și m_h sunt masele efective a electronilor și golurilor egale pentru *ZnS* cu 0,28 m₀ și 0,49 m₀ [210].

4.3.5. Fotoluminescența compozitului obținut prin tratament termic în aer a monocristalelor de *GaS* neintercalate și intercalate cu *Zn*

a) Compozitul Ga2O3-GaS.

După cum se vede din diagrama XRD (Figura 4.2) prin TT la temperatura 1123 K în aer a plăcilor monocristaline de *GaS* se obține un material compus din cristalite de *GaS*, *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*O*₃. Cristalitele de *Ga*₂*O*₃ sunt optic transparente la lungimi de undă λ >340 nm. FL stratului de *GaS* și *Ga*₂*O*₃ de la interfața cu *Ga*₂*O*₃-*GaS* bine se excită cu fascicol de radiație cu energia fotonilor (hv_{exc}) mai mare decât LBI a acestor compuși, cum sunt radiația cu λ =404 nm (3,07 eV) pentru *GaS* și radiația λ =365 nm (3,4 eV) pentru *Ga*₂*S*₃. La selectarea radiaței pentru excitarea FL stratului de semiconductor de la interfața *Ga*₂*O*₃-*GaS* s-a ținut seama de LBI directe la temperatura camerei a compusului *GaS* este egală cu 3,01 eV și, respectiv, a benzii interzise indirecte 2,48 eV.

LBI a compusului Ga_2S_3 obținut la temperatura $T \le 1173$ K este de 3,00 eV și 3,21 eV [107]. FL acestui compus la temperatura camerei a fost excitată cu radiația laser cu lungimea de undă $\lambda = 404$ nm (3,07 eV).

MBA a nanoformațiunilor de oxid de galiu (Ga_2O_3) a fost studiată în multe lucrări, printre care și [176]. După cum se vede din Figura 4.14, MBA conține două intervale de descreștere a absorbției, unul cu descreștere rapidă, în regiunea lungimilor de undă 250÷270 nm, și altul cu o micșorare lentă a absorbției în intervalul lungimilor de undă 270÷355 nm. Spectrele de FL au fost înregistrate, la temperatura camerei (Figura 4.20), iar a FL excitare compozitului obținut prin TT a plăcii de *GaS* în atmosferă la temperatura de 1123 K, timp de 6 ore, s-a realizat cu radiația cu lungimea de undă 254 nm (energia fotonilor (4,88 eV). Această valoare a energie se încadrează în primul interval de absorbție intrinsecă a cristalelor Ga_2O_3 , iar radiația cu λ =337,4 nm (3,67 eV), în intervalul spectral cu coeficient mic de absorbție. În calitate de sursă de radiație cu λ = 337,4 nm (3,67 eV) s-a folosit un laser *He-N*₂ în regim de impuls cu frecvența 310 Hz și durata de 10⁻⁸ s.

La excitarea FL cu radiație cu lungimea de undă 254 nm (4,88 eV) spectrul FL acoperă intervalul lungimilor de undă de la 350 nm până la ~550 nm. După cum se vede din Figura 4.20 (a), curba1 conturul spectrului de FL se descompune bine în trei curbe de tip Gauss cu maxime centrate la lungimile de undă 390 nm (a), 418 nm (b) și 440 nm (c). Structura acestui spectru de FL poate fi interpretat dacă admitem că în banda interzisă a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ se găsesc trei nivele energetice , unul donor și alte două acceptoare (cu energiile E_D , E_A' și E_A'' Figura 4.20 (b).

În lucrările [211, 212] se arată că vacanțele de oxigen V_O și de galiu V_{Ga} formează respectiv un nivel donor cu energie 1,72 eV de la BC și, respectiv, un nivel acceptor la ~0,30 eV de la BV [37, 38]. Întrucât LBI a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ este de 4,9 eV [39], banda de FL (a) cu energia 3,18 eV poate fi identificată ca recombinare a electronilor de pe nivelul donor cu energia 1,72 eV cu golurile din BV.



Fig. 4.20 (a) Spectrele FL la T=293 K a compozitului obținut prin TT la temperatura 1123 K, timp de 6 ore în atmosferă a plăcilor β -GaS la excitare cu lungimea de undă $\lambda=254$ nm (curba 1) și excitare cu $\lambda=337,4$ nm (curba 2). (b) Diagrama nivelelor energetice în banda interzisă a microcristalitelor Ga₂O₃ [RP].

Benzile de FL (b) și (c) cu maxime la 2,97 eV (418 nm) și 2,82 eV (440 nm) pot fi considerate ca recombinare a electronilor de pe nivelul donor cu energia 1,72 eV, cu golurile de pe nivelele acceptoare cu energiile 0,31 meV și, respectiv 0,36 meV. Diagrama nivelelor energetice în banda interzisă a oxidului β -Ga₂O₃, obținută din spectrul FL la excitare cu fotoni cu energia 4,88 eV este prezentată în Figura 4.20. În Figura 4.20 (a), curba 2, este prezentat spectrul de FL a nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ la excitare cu fotoni cu energia 3,67 eV. Densitatea fluxului de excitare la această lungime de undă a fost de ~1000 ori mai mare decât la excitare cu fotoni cu energia 4,88 eV. După cum se vede din comparația curbelor 1 și 2, la micșorarea energiei fotonilor, cu care se excită FL cu ~1,2 eV, particularitățile FL de la lungimile de undă 390 nm și 418 nm (Figura 4.20 (a), curba 1) formează un continuum de intensitate în creștere, conturându-se un maxim la lungimea de undă 455 nm (2,72 eV) Figura 4.20 (a), curba 2. Această bandă poate fi interpretată ca recombinare de tipul electron-gol în perechea donor-acceptor. Luminescența în această regiune a spectrului a fost observată în nanofirele β -*Ga*₂*O*₃ sintetizate prin metoda CVD la temperatura 1273 K [40]. În această lucrare benzile de FL din regiunea vizibilă a structurilor din nanofire se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor.

FL cristalitelor de *GaS* și de *Ga*₂*S*₃ din regiunea de contact cu cristalitele de *Ga*₂*O*₃ la temperatura 293 K și 80 K a fost excitată cu radiația diodei laser cu λ =404 nm. Puterea radiației, după necesitate putea fi micșorată cu un set de filtre NS de la 50 W/cm² până la 0,5 W/cm². Spectrul de FL a stratului micro- și nanostructurat de *GaS* din regiunea de contact *Ga*₂*O*₃-*GaS* la *T*=293 K este prezentat în Figura 4.21.



Fig. 4.21 Spectrele de FL la temperatura 293 K a stratului nanostructurat de *GaS* din regiunea de contact Ga_2O_3 -GaS la excitare cu λ =404 nm, W=5 W/cm² și FL plăcii monocristaline de *GaS* excitată cu λ =404 nm, W=5 W/cm² –inset [RP].

Spectrul de FL acoperă o bandă largă de lungimi de undă din regiunea vizibilă a spectrului de la 400 nm până la 680 nm cu maximum de intensitate centrat la lungimea de undă 480 nm (2,578 eV). În regiunea de vârf a benzii de FL se evidențiază un platou bine conturat cu marginea la 501 nm (2,475 eV) și unul slab evidențiat în vecinătatea lungimii de undă ~608 (2,04 eV). Spectrul FL la temperatura 293 K a plăcilor monocristaline de *GaS* conține o singură bandă care acoperă intervalul lungimilor de undă de la 470 nm până la 530 nm cu maxim centrat la lungimea de undă 495 nm (2,505 eV), (Figura 4.21, Inset). Putem admite că în rezultatul nanostructurării stratului de *GaS* în regiunea de contact cu cristalitele de *Ga*₂*O*₃ banda de FL se deplasează spre energii mari de la 2,505 eV, în placa monocristalină, până la 2,578 eV în stratul nanostructurat cu

73 meV. Dacă admitem ca această deplasare este determinată de dimensiunile nanometrice a cristalitelor de *GaS* în stratul de contact cu β -*Ga*₂*O*₃ atunci folosind formula lui Brus (4.5) putem aprecia diametrul mediu al acestor cristalite. Masa efectivă a electronilor, determinată din dependența mobilității Holl de temperatură, este egală cu 5m₀. Permitivitatea dielectrică statică ε_0 depinde de orientarea intensității câmpului electric față de axa de simetrie *C*₆ și ia valori $\varepsilon_0(||)\approx5,9$, $\varepsilon_0(\perp)\approx10$ [213, 214]. Pentru *m*^{*}=5 *m*₀ și ε_0 =8 obținem dimensiunile medii a cristalitelor de *GaS* în stratul de contact cu *Ga*₂*O*₃ de ~44 nm. Menționăm că așa ordin de mărime se obține și din analiza conturului liniilor de difracție a razelor X.

Pragul de FL cu marginea la 501 nm (2,475 eV) este deplasat spre energii mici cu ~100 meV față de maximul benzii de FL. Vacanțele de *Ga V_{Ga}* în *GaS* pot fi în trei stări de ionizare (+1, +2, +3). Așa dar vacanțele de *Ga* pot forma trei nivele acceptoare adânci. Dacă admitem ca particularitățile FL de la 481 nm și 501 nm se obțin în rezultatul recombinării electronilor de pe nivelul donor comun pe două nivele acceptoare generate pe V_{Ga} atunci intervalul energetic dintre aceste două nivele acceptoare va fi de ~100 meV. Menționăm că în cristalul *GaS* dopat cu *Zn* intervalul energetic dintre cele două nivele acceptoare generate de atomii de Zn^{+1} și Zn^{+2} , determinat din segmentul FL la *T*=97 K este de ~300 meV [202].

Aripa benzii de FL se întinde până la ~680 nm și probabil se formează prin suprapunerea câtorva benzi FL de tip D-A, atât în cristalitele de *GaS*, cât și a cristalitelor de *Ga*₂*S*₃ din regiunea de contact. Spectru de FL la temperatura 96 K a monocristalitelor α -*Ga*₂*S*₃ este compus din două benzi, una cu maxim bine conturat la 2,38 eV și alta cu intensitate maximă în intervalul energiilor 1,7÷1,9 eV [111]. Este cunoscut [215] că maximele benzii roșii se deplasează de la 1,95 eV până la 1,93 eV în funcție de tehnologia de fabricare a nanoparticulelor de *Ga*₂*S*₃ [215].



Fig. 4.22 FL compozitelor Ga_2O_3 -GaS la temperatura T=80 K la excitare cu λ =365 nm (a) și λ =253 nm (b) [RP].

Banda de FL la temperatura 80K (Figura 4.22 (a)) slab se deplasează spre lungimi de undă lungi păstrând forma unui maxim dublet la lungimile de undă 504 nm (2,460 eV) și 526 (2,360

eV). Intervalul energetic dintre maxime în dublet se păstrează (100 meV). Totodată, la această temperatură ramură spre energii mari a benzii FL se lărgește până la ~780 nm (1,59 eV). Această lărgire a benzii de FL poate fi determinată de faptul că odată cu micșorarea temperaturii are loc deplasarea, atât a nivelului Fermi, cât și a nivelelor de captură a electronilor localizați în regiunea centrală a benzii interzise.

La excitarea FL eșantionului la T=80 K cu radiația liniei rezonante din spectrul de emisie a Hg cu $\lambda=253$ nm (4,9 eV), spectrul de emisie FL acoperă intervalul lungimilor de undă de la 340 nm (3,65 eV) până la ~640 nm (1,91 eV) (Figura 4.22 (b)). Radiația cu lungime de undă 253 nm este total absorbită în stratul de Ga_2O_3 de la suprafața eșantionului. Astfel, putem considera că spectrul de FL prezentat în Figura 4.22 (b) aparține emisiei cristalitelor de Ga_2O_3 din stratul exterior de compozit. Maximul benzii FL este centrat la lungimea de undă 416 nm (2,98 eV). Pe aripa localizată la energii mici a fotonilor este prezent un platou ce se evidențiază la lungimea de undă 520 nm (2,38 eV). În lucrările [47, 216, 217] se indică că o astfel de distribuție spectrală a intensității FL este caracteristică pentru nanopanglici și nanofire de Ga_2O_3 .

b) Compozitul Ga₂O₃-ZnO-GaS.

Spectrul de FL a compozitului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 873 K a plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn*, conține două benzi cu contur slab asimetric și maxime centrate la lungimile de undă 369,7 nm (3,354 eV) și alta cu contur larg și maxim de intensitate la 440,2 nm (2,816 eV) (Figura 4.23).



Fig. 4.23 FL compozitului GaS:Zn-Ga₂O₃ la temperatura 80 K [RP].

Banda de FL cu maxim la 369,7 nm poate fi de natură excitonică. În această regiune de energie se găsesc liniile de emisie a seriei A a excitonilor în ZnO. Liniei de emisie a excitonilor în starea n=1 la temperatura 10 K îi corespunde energia 2,377 eV [218]. Energia de legătură a excitonilor din seria A determinată de spectrele de absorbție și FL în [219] este egală cu ~60 meV. În straturi subțiri de ZnO, obținute prin evaporare cu impulsuri laser, MBA la temperatura camerei este formată din banda de absorbțiea excitonilor în starea n=1 cu maxim la lungimea de undă 371,2

nm (3,340 eV). La micșorarea temperaturii până la 77 K linia excitonilor A se deplasează spre lungimi de unde scurte cu ~60 Å (55 meV) [219].

LBI directe dintre maximul benzii de valență $\Gamma_7(A)$ și minimul benzii de conducție în centrul zonei Brillouin determinată la temperatura 77 K în cristalele *ZnO* este egală cu 3,455 eV. Dacă ținem seama de energia de legătură a perechii electron-gol egală cu 60 meV, atunci linia excitonilor *A* în starea *n*=1 din spectrul de absorbție la temperatura 77 poate fi la lungimea de undă $\lambda_{exc}(n=1)=365,2$ nm (3,395 eV). Diferența de energii de 41 meV dintre maximul benzii de FL a cristalitelor de *ZnO* din compozitul *GaS-Ga*₂*O*₃*-ZnO* și linia de emisie a excitonilor în stare *n*=1 poate fi considerată ca energie de legătură a excitonilor la centre ionizate.

Banda de emisie FL cu maximul centrat la lungimea de undă 440,2 nm (2,816 eV) după cum se vede din Figura 4.23, este compusă din cel puțin două sub-benzi, una la 440,2 nm și alta cu maxim la 460,5 nm. FL compozitului a fost excitată cu radiația laserului pe molecule de azot cu lungimea de undă 337,4 nm și energia 3,675 eV mărime mult mai mică decât LBI a oxidului Ga_2O_3 , dar bine excită FL în compușii ZnO și Ga_2S_3 . Rezultă că banda albastră din spectrul de FL al compozitului cel mai probabil este generată de cristalitele de Ga_2S_3 și ZnO din compozit. Menționăm că benzile din spectrul FL a cristalitelor GaS se găsesc la lungimea de undă $\lambda \ge 478$ nm. Este cunoscut că în regiunea albastră a spectrului se obțin benzi FL intense determinate de nivele energetice adânci în cristalele ZnO [220]. Astfel de nivele se formează în banda interzisă prin doparea cristalelor cu elemente din grupa I, în particular cu H și Li [221, 222]. Întrucât compozitul Ga_2O_3 - Ga_2S_3 -ZnO se obține pe baza cristalitelor GaS evident că Ga poate fi ca donor în cristalitele de ZnO, iar prin recombinarea electronilor de pe nivelele donore cu golurile de pe nivelele acceptoare se pot forma în regiunea vizibilă [223] benzile de emisie D-A.

4.3.6. Procese de relaxare a fotoluminescenței compozitelor Ga2O3-Ga2S3 și Ga2O3-ZnO:GaS

Printre parametri importanții care determină procesele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în materiale semiconductoare, este și timpul mediu de viață pentru electroni τ_e și goluri τ_g . În cazul semiconductorului intrinsec $\Delta n = \Delta p$ și dacă recombinarea la suprafață este mică, atunci numărul total de goluri de neechilibru se dă prin relația [224]:

$$\Delta p = \tau * N_{\alpha},\tag{4.6}$$

unde τ este timpul de viață, iar N_{α} este numărul total de fotoni absorbiți pe unitate de arie. Dacă admitem că probabilitatea recombinării electronului cu un centru ionizat este proporțională cu concentrația acestor centre, atunci intensitatea fotoluminescenței $L \sim \Delta p * \Delta n$, iar pentru $\Delta p = \Delta n$ avem:

$$L \sim \tau^2 * N_{\alpha}^2. \tag{4.7}$$

Stingerea FL în timp în formă generală poate fi scrisă sub forma:

$$L \sim Qt^n. \tag{4.8}$$

Dacă factorul de putere $n\approx 1$ atunci se consideră că stingerea FL este influențată de nivelele de captură, ce determină mecanismul de recombinări a purtătorilor de sarcină de neechilibru [225].

Spectrul de FL la 80 K a compozitului obținut prin TT la temperatura 1123 K, timp de 6 ore, în aer liber, a plăcilor de *GaS* conține două benzi cu maxime centrate la lungimile e undă 579,5 nm și, respectiv, 448 nm.



Fig. 4.24 Curbele 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 λ =337,4 nm cu durata ~10 ns și densitatea ~800 W/cm² la *T*=80 K. 1-banda FL cu maxim la λ =580 nm, 2-banda FL cu maxim la λ =448 nm [RP].

În imaginile din Figura 4.24, sunt prezentate curbele de relaxare a FL la T=80 K a compozitului Ga_2O_3 - Ga_2S_3 -GaS. După cum se vede din aceste prezentări, stingerea completă a FL benzii cu intensitatea maximă la $\lambda=448$ nm are loc în timp de ~30 µs, pe când durata procesului de stingere a FL benzii cu maxim la $\lambda=580$ nm este mult mai mare și poate fi aproximată cu ~(65÷70) µs.

După cum se vede curba de stingere a FL benzii 579,5 nm în funcție de timp poate fi aproximată cu două segmente de dreaptă cu pantele 0,83 (la intensități mari) și 0,02 (la intensități mici). În cazul recombinației liniare intensitățile luminiscenței se micșorează după legea descrisă de formula [226]:

$$L(t) = L_{st}(0)e^{-t/\tau},$$
(4.9)

unde L_{st} este intensitatea staționară a FL, τ -timpul de viață a purtătorilor de sarcină în stare excitată.

După cum se vede din graficul prezentat din Figura 4.25 (a) (Inset) putem considera că timp de $\sim 10 \ \mu$ s se epuizează tranzițiile electronilor de pe nivelele de captură.

Stingerea în timp a intensității FL în coordonate semilogaritmice este prezentată în Figura 4.25 (a). După cum se vede din această prezentare procesul de recombinare a purtătorilor de sarcină

de neechilibru cu emisie a fotonilor bine se descrie cu o funcție exponențială descrisă cu formula (4.11).



Fig. 4.25 Stingerea în timp a FL benzii cu maxim de intensitate la lungimea de undă 580 nm (a) și 448 nm (b) [RP].

Așadar, putem considera că stingerea temporală a intensității FL benzii cu maxim de intensitate centrat la lungimea de undă 580 nm are loc datorită recombinării liniare a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Timpul de viață a purtătorilor de sarcină de neechilibru τ în stare excitată determinat din panta segmentului de dreaptă $ln(\frac{L_{st}}{L(t)}) = f(t)$ pentru această banda FL este de 9,2·10⁻⁶ s.

Stingerea în timp a benzii FL cu maxim centrat la 448 nm în coordonate semilogaritmice este prezentată în Figura 4.25 (b).

După cum se vede din această prezentare stingerea FL se realizează în două etape. La prima etapă are loc recombinarea liniară a purtătorilor de sarcină de neechilibru cu timpul de viață în starea excitată egal cu ~ $6 \cdot 10^{-6}$ s, care după un scurt interval de timp (~ 10μ s) trece in recombinare aproximată ca recombinare pătratică.

În Figura 4.26 (a) este prezentată imaginea impulsului FL emis de compozitul obținut prin TT la temperatura 1073 K timp de 4 ore în vapori de Zn a plăcilor monocristaline de GaS. Banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă ~470 nm și semilățimea de ~15 nm a fost selectată din spectrul de FL la temperatura de 80 K a eșantionului excitat cu impulsuri de radiație cu durata de ~ 10 ns și lungimea de undă 337,4 nm. După cum se vede din această oscilogramă, durata creșterii intensității FL este de ~ 10^{-6} s după finalizarea impulsului de excitare a FL. Vom analiza în continuare ramura stingerii FL după ~ 10μ s de la terminarea impulsului de excitare.

În Figura 4.26 (b) este prezentată dependența intensității FL de intervalul de timp după terminarea excitării FL (t). Din această prezentare clar se vede că stingerea temporală a FL nu poate fi descrisă cu un singur mecanism de recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru.



Fig. 4.26 Cinetica FL benzii cu maxim centrat la λ =476 nm la excitarea compozitului obținut prin TT la 1073 K timp de 4 ore în vapori de *Zn* a plăcii de *GaS* (a) și dependența intensității FL în intervalul de timp după terminarea excitării (t) [RP].

Mecanismul de stingere a FL poate fi determinat din analiza dependenței intensității FL de timp după terminarea impulsului de excitare în coordonate semilogaritmice. După cum se vede din Figura 4.27 (a) într-un interval larg de timp (t_{st}) de la ~10 µs până la 70 µs stingerea FL se supune legii exponențiale descrise de formula (4.11) cu timpul de relaxare de ~28 µs.

La majorarea duratei TT în aer a plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn* de la 4 la 6 ore și a temperaturii TT de la 1073 K la 1173 K se obține un material compozit cu FL intens în regiunea albastru-verde a spectrului. Dependența intensității FL(L) de timpul de stingere (t) a acestui material conține un sector aproximat cu un segment de line dreaptă caracteristic pentru reacției bimoleculare de stingere a FL. Acest proces după cum se vede din Figura 4.26 (b) curba 2 are loc la intensități mici a FL. Forma curbei lgL = f(lgt), îndeosebi la prima etapă de stingere este asemănătoare cu aceasta în cazul fotoluminoforului cu un sistem complex de nivele energetice în bandă interzisă (nivele de recombinare și de captură) [227].



Fig. 4.27 Stingerea benzi FL cu maxim de intensitate la λ =453 nm (a) și λ =497 nm (b) la excitarea compozitului format din cristalite de *Ga*₂*S*₃, *ZnS* și *GaS* cu impulsuri de radiație cu λ =337,4 nm și durata de 10 nm la *T*=80 K [RP].

După cum se vede din Figura 4.27 (b) curba de stingere a intensității benzii FL cu maxim de lungime de undă 447 nm generată de compozitul obținut prin intercalare cu Zn a plăcilor de

GaS la temperatura 1173 K timp de 6 ore bine se descriu cu o exponentă descrisă de formula (4.11) cu constanta timpului τ =27·10⁻⁶ s. În pofida faptului că la formarea acestei benzi participă nivele de recombinație și de captură, stingerea FL se poate descrie bine în aproximația recombinării liniare a purtătorilor de sarcină de neechilibru.

În Figura 4.28 (a) este prezentată oscilograma impulsului FL benzii cu maxim de intensitate la λ =461 nm format în rezultatul excitării cu impulsuri de radiație cu λ =337,4 Δt =10 ns a suprafeței lamei de *GaS* intercalate cu *Zn* și supuse TT la temperatura 1073 K timp de 20 min în atmosferă. După cum s-a demonstrat prin analiza XRD în rezultatul acestui procedeu tehnologic se obține un material format din micro- și nanocristalite de *ZnO*, *Ga*₂*O*₃ și *Ga*₂*S*₃. Radiația cu lungimea de undă 337,4 nm (3,67 eV) efectiv excită FL cristalitele de *ZnO* și *Ga*₂*S*₃ din compozit.

După cum se vede din Figura 4.28 (a), stingerea FL are loc în două etape și anume: o stingere rapidă în intervalul de timp de până la 15 μ s, și în continuare stingere monotonă. Prima etapă e stingerea temporală a FL cu maxim la lungimea de undă benzii 461 nm satisface formula empirică a lui Becquerel [227] p.16]:

$$L = (a + bt^{\alpha}), \tag{4.10}$$

unde a, b și α sunt niște constante, de obicei $\alpha \le 2$, După cum se vede din Figura 4.28 (b), stingerea FL în intervalul de timp 10÷25 µs poate fi descrisă cu formula (4.10) cu α =0,17. La intensități mici a FL prezente la timpi t > 40 µs stingerea luminescenței poate fi descrisă cu funcția de putere:

$$L = a e^{-t/\tau},\tag{4.11}$$

unde *a* este o constantă.

÷ ,



Fig. 4.28 Cinetica FL benzii cu maxim la lungimea de undă λ =461 nm la excitarea compozitului Ga_2O_3 -ZnO- Ga_2S_3 cu impuls de radiație cu λ =337,4 nm și durata 10⁻⁸ s (a), Relaxarea FL compozitului Ga_2O_3 -ZnO- Ga_2S_3 cu impuls de radiație cu λ =337,4 nm și durata 10⁻⁸ s (b) [RP].

În cazul mecanismului de stingere a FL prin recombinarea purtătorilor de neechilibru factorul de putere este de ~2.

După cum se vede din Figura 4.28 (a,b), stingerea FL cu maxim la λ =461 nm în intervalul 15 µs $\leq t \leq 80$ µs bine se descrie cu funcția exponențială (4.11) cu timpul de viață a purtătorilor de sarcină de neechilibru în starea excitată egal cu 33·10⁻⁶ s.

4.4. Structura cristalină, compoziția chimică și morfologia straturilor compozite obținute prin oxidarea monocristalelor de *GaSe* neintercalate și intercalate cu *Zn* și *Ga*4.4.1. Structura cristalină a compozitului *GaSe-Ga*₂O₃

Structura cristalină și morfologia compozitului obținut prin oxidare în aer a monocristalelor *GaSe*, *GaSe* intercalat cu *Zn* și *Ga*, au fost studiate prin intermediul difracției razelor X (XRD), difuzia Raman, imaginile SEM și spectrele EDX. Diagrama XRD a cristalelor de *GaSe* în intervalul unghiurilor 2θ de la 20° până la 90° conține patru linii de difracție intense la unghiurile 22,26°, 48,56°, 57,88°, 70,96°. Un număr mult mai mare de linii de difracție a razelor X sunt prezente în diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer a cristalelor de *GaSe* la temperatura 1173 K timp de 6 ore (Figura 4.29).



Fig. 4.29 Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer, la temperatura 1173 K, timp de 6 ore, a monocristalelor ε : *GaSe* (a) și a monocristalelor de *GaS* intercalat cu *Ga* (b) [RP].

Liniile de difracție din această diagramă au fost identificate cu cardurile PDF 01-078-1927 pentru *GaSe*, PDF 76-2310 pentru *Ga*₂*Se*₃ și PDF 741-776 pentru oxidul *Ga*₂*O*₃. Unghiurile 2 θ a liniilor de difracție și identificarea ansamblurilor de plane de la care defractează razele X cu lungimea de undă $\lambda_{CuKa} = 1,54060$ Å sunt incluse în Anexa 14. După cum se vede din acest tabel odată cu liniile identificate, conform cardului PDF 741-776, ca difracție de la ansamblurile de plane cristalografice a rețelei monoclinice a cristalelor *Ga*₂*O*₃ cu parametrii celulei: *a*=12,23 Å; *b*=3,04 Å; *c*=5,80 Å și β =103,7°, se evidențiază două linii la unghiurile 2 θ , 48,68° și 56,27° care conform cardului PDF 01-078-1927 pot fi identificate și ca difracție de la planele (1 1 0) și (2 0 0) a rețelei hexagonale a cristalelor *GaSe* cu parametri a celulei: *a*=3,749 Å și *c*=15,907 Å. Aceste două linii de difracție sunt prezentate în diagrama XRD a monocristalelor *GaSe* (Figura 2.7 (b)). Aceste două linii au valori numerice apropiate a unghiurilor 2θ a liniilor de difracție a razelor X de la planele (3 0 0) și (3 1 -1) ale rețelei monoclinice a cristalitelor de Ga_2O_3 din compozit. Conform cardului PDF 741-776 odată cu liniile de difracție de la planele cristalografice a cristalelor Ga_2Se_3 cu rețea monoclinică se identifică liniile de difracție corespunzătoare unghiurilor 2θ : 31,64°; 33,32°; 58,88°; 69,44°; 73,61°; 83,00° și 84,23° din diagrama XRD (Figura 4.29 (a)). Aceste linii, cu excepția liniei de difracție cu 2θ egal cu 58,88°, coincid cu liniile de difracție corespunzătoare rețelei monoclinice a cristalelor Ga_2O_3 (Anexa 14.). Ca și criteriu de deosebire a rețelelor monoclinice Ga_2Se_3 de rețeaua monoclinică Ga_2O_3 după diagramele XRD în intervalul unghiurilor de difracție 2θ de la 30° până la 90° poate servi numai linia corespunzătoare unghiului 2θ de 58,88°. Unghiul 2θ a acestei linii se deosebește cu mai puțin de 0,5° față de cele mai apropiate două linii. Suprapunerea liniilor de difracție a razelor X pentru compușii β - Ga_2O_3 , Ga_2Se_3 și GaSe pentru identificarea compoziției chimice a eșantioanelor studiate sunt necesare studii complementare, așa ca difuzia combinată Raman și spectroscopia EDX.

4.4.2. Structura cristalină a compozitului *GaS-Ga*₂*O*₃ obținut prin tratament termic în aer a cristalelor *GaS* intercalate cu *Ga*

Procesul de oxidare a sulfidului (*GaS*) și a selenidului de galiu (*GaSe*) este bine studiat de Balitskii și coautorii în lucrările [228, 229] și de către Stakhira și Tovstyuk [230]. Aceste studii au stabilit că în rezultatul oxidării compușilor *GaS* și *GaSe*, odată cu oxidul *Ga*₂*O*₃ se formează faze intermediare *Ga*₂*S*₃ și, respectiv, *Ga*₂*Se*₃. Mecanismul de transformare de faze a compușilor *GaS/GaSe* în *Ga*₂*S*₃/*Ga*₂*Se*₃ și *Ga*₂*O*₃ la temperaturi înalte *T*≥973 K poate avea loc conform reacțiilor [229]:

$$GaS + \frac{1}{4}O_2 \to \frac{1}{3}Ga_2S_3 + \frac{1}{6}Ga_2O_3; GaSe + \frac{1}{4}O_2 \to \frac{1}{3}Ga_2Se_3 + \frac{1}{6}Ga_2O_3$$
(4.12)

$$GaS + \frac{3}{4}O_2 \uparrow \frac{1}{2}Ga_2O_3 + S \uparrow; GaSe + \frac{3}{4}O_2 \uparrow \frac{1}{2}Ga_2O_3 + Se \uparrow,$$
(4.13)

cu evaporarea componentei volatile S și Se.

Totodată, se admite, că la temperaturi înalte $T \ge 1173$ K poate avea loc și oxidarea fazelor Ga_2S_3 *și* Ga_2Se_3 , conform reacției:

$$Ga_2S_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightrightarrows Ga_2O_3 + 3S; \ Ga_2Se_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightrightarrows Ga_2O_3 + 3Se.$$
 (4.14)

La temperaturi înalte ($T \ge 1100$ K) are loc reacția de sinteză galiului cu sulful/seleniul cu formarea compușilor *GaS* și *GaSe*. Din reacțiile (43÷45) se vede că prezența surplusului de *Ga* în compusul primar *GaS* sau *GaSe* ar putea ridica eficacitatea formării oxidului *Ga*₂*O*₃.

În Figura 4.29 (b) este prezentată diagrama XRD a compusului obținut prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore a monocristalelor *GaS* intercalate cu *Ga*. Unghiurile 2θ

corespunzătoare liniilor de difracție și intensitatea relativă a acestora sunt incluse în Anexa 15. Liniile din intervalul unghiurilor 2θ de la 20° până la 90° , conform cardului PDF 43-1012, reprezintă difracția razelor X cu lungimea de undă $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060$ Å de la ansamblurile de plane cristalografice a rețelei monoclinice Ga_2O_3 cu parametrii: a=12,33 Å, b=3,04 Å, c=5,800 Å și $\beta=103,7^{\circ}$. Absența liniilor de difracție a componentelor GaSe și Ga₂Se₃ indică despre gradul înalt de puritate a compusului Ga_2O_3 .

Așa dar putem considera că la temperatura $T \ge 1173$ K surplusul de *S* și *Se* obținut în reacția (46) combină cu Ga formând un ciclu închis fără emisie în atmosferă a componentelor volatile S și Se: $GaS \rightarrow Ga_2S_3 \rightarrow Ga_2O_3 \rightarrow GaS; GaSe \rightarrow Ga_2Se_3 \rightarrow Ga_2O_3 \rightarrow GaSe.$ (4.15)

4.4.3. Compoziția chimică a compozitului obținut prin oxidarea monocristalelor de *GaSe* dopate cu *Eu*

Micro- și nanocompozite din oxizi ai galiului și ai europiului au fost obținute prin TT în aer la temperatura 1100 K a plăcilor de GaSe dopate cu 3% at. de Eu. Monocristalele de GaSe dopate cu 3% at de Eu au fost obținute prin metoda Bridgman. Ca material primar pentru dopare cu Eu s-a luat compusul EuSe. Pentru obținerea micro- și nanoformațiunilor din oxid a galiului (Ga_2O_3) și a europiului (EuO_2, Eu_2O_3) plăcile de GaSe dopate cu 3% at. de Eu cu grosimea $0,5 \div 1,0$ mm au fost supuse TT la temperatura 1100 K în aer timp de la 3 până la 12 ore. Vizual s-a stabilit că procesul de oxidare se inițiază pe muchiile plăcilor și în puncte disperse pe suprafețele laterale. Este cunoscut că legăturile de valență a atomilor de Se din planele atomare a împachetărilor Se-Ga-Ga-Se sunt închise. De asemenea este cunoscut [231] că atomii impuritari, în particular și atomii de *Eu*, preponderent se localizează în spațiile van-der-Waals dintre împachetări. Anume acești atomi și servesc ca centre de oxidare pe suprafețele laterale a plăcilor de GaSe, pe când densitatea mare de legături de valență libere ($\sim 3 \times 10^{18}$ cm⁻²) pe muchiile plăcilor servesc și ele ca centre de formare a oxizilor Ga și a Eu pe muchia plăcii de GaSe: Eu. Mecanismul de formare a oxidului Ga_2O_3 a fost studiat de Beechem și coautorii [41] folosind plăci ultrasubțiri de GaSe (grosimi de la 4 nm până la 200 nm). Aceste studii au demonstrat că prin inițierea formării oxidului Ga_2O_3 la muchiile plăcilor de GaSe are loc fără transformarea de fază $GaSe \rightarrow Ga_2Se_3 \rightarrow Ga_2O_3$.

În Figura 4.30 (a,b,c) sunt prezentate diagramele XRD a compusului *GaSe* nedopat și dopat cu 1.0% și 3.0 % at. de *Eu* precum și a materialului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 1100K timp de 6 ore a policristalelor *GaSe:Eu* dopat cu 3% at. de *Eu*.

Unghiurile 2θ corespunzătoare liniilor de difracție a razelor X sunt incluse în Tabelul 4.6. Identificarea liniilor de difracție s-a făcut cu ajutorul cardurilor PDF 01-078-1927 și 010702524. Liniile XRD cu unghiurile 2θ 11,34° și 22,84° conform acestui card se identifică cu difracție a razelor X cu lungime de undă $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060$ Å de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (0 0 2) și (0 0 4) a rețelei hexagonale ε -*GaSe*, iar liniile XRD corespunzătoare unghiurilor 2θ egale cu 17,41°, 26,38° și 55,30° pot corespunde difracției razelor X de la planele cristalografice ale cristalelor oxizilor europiului.



Fig. 4.30 Diagramele XRD a compusului *GaSe* nedopat-a, dopat cu *Eu* și a oxidului *Ga*₂*O*₃:*Eu*, dopat cu 1,0% at. Eu-b, dopat cu 3,0% at.- *Eu*-c [RP].

Tabelul 4.6 Identificarea diagramelor XRD a cristalelor GaSe dopate cu 1,0% și 3,0% de Eu și a compozitului obținut prin TT în aer a acestor monocristale.

Nr		2	20°	DS		
	0	1%	3%	Compus	Card-PDF	(hkl)
1	11.11	11.12	11.12	GaSe	01-078-1927	(0 0 2)
2	22.23	22.30	22.70	GaSe	_//_	(0 0 4)
3	-	32.86	33.80	$EuGa_2Se_4$	01-070-2524	(0 4 4)
4	45.32	45.48	45.58	GaSe	01-078-1927	(0 0 8)
5	-	51.66	51.78	$EuGa_2Se_4$	01-070-2524	(6 10 2)
6	57.92	57.94	57.92	GaSe	_//_	(202)
7	71.02	71.06	71.04	GaSe	01-078-1927	(0 0 12)

După cum se vede din Tabelul 4.6, în eșantioanele studiate sunt prezente reflexele de la planele atomare cu indicii Miller (0 0 2),(0 0 4),(0 0 8) și (0 0 12) corespunzătoare difracției de la planele atomare perpendiculare la axa C₆ a cristalelor ε -GaSe au parametrii ale rețelei hexagonale: a=0,3755 nm, c=1,5995 nm. Totodată sunt prezente și două linii de difracție, care conform cardului PDF 010702524, se identifică ca difracție de la planele atomare cu indicii Miller (0 4 4) și (6 10 2) din cristalitele ortorombice de $EuGa_2Se_4$ cu parametri ale rețelei: a=2,1579 nm, b=2,1336 nm, c=1,2736 nm și $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. După cum se vede din Figura 4.30 (b, c) intensitatea liniilor XRD corespunzătoare fazei $EuGa_2Se_4$ se mărește odată cu majorarea concentrației Eu de la 1,0% at. până la 3% at., fapt care poate fi determinat de solubilitatea redusă a europiului în compusul GaSe.

Diagrama XRD a materialului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 1100 K timp de 12 ore a plăcilor de *GaSe* dopate cu 3.0% at. de *Eu* este prezentată in Figura 4.31. Unghiurile de difracție 2θ a liniilor de difracție din această diagramă și intensitatea lor sunt incluse în Anexa 16. Identificarea liniilor XRD s-a făcut cu ajutorul cardului PDF 43-1012 pentru oxidul *Ga*₂*O*₃ și a cardului PDF 010702524 pentru oxizii europiului. Conform căruia materialul analizat este compus din cristalite de oxid de galiu de tipul β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii: a=1,223 nm, b=0,304 nm, c=0,580 nm și $\beta=103,7^{\circ}$, grupa spațială – c2/m.



Fig. 4.31 Diagrama XRD a compozitului obținut prin TT în aer a monocristalelor de *GaSe* dopate cu 3% at. de *Eu* la 1100 K timp de 12 ore [RP].

Totodată, în diagrama XRD în intervalul unghiurilor 2θ de la 10° până la 90° se evidențiază și șase linii XRD la unghiurile 2θ egale cu 11,34°, 17,41°, 22,84°, 26,28°, 32,18° și 55,30° care pot să se obțină în rezultatul difracției razelor X cu lungimea de undă 0,154060 nm de la planele atomare ale rețelei ortorombice *EuGa*₂*Se*₄.

4.4.4. Morfologia stratului de Ga2O3 pe substrat de GaSe

În Figura 4.32, sunt prezentate imaginile SEM tipice a nanoformațiunilor crescute pe suprafețele laterale a plăcii de *GaSe* (suprafața 0 0 0 1) (a) și pe muchia plăcii (b). După cum se vede din imaginile prezentate în Figura 4.32 (a, b) pe suprafața plăcii de *GaSe* se formează un câmp omogen de microformațiuni sub formă de ace cu lungimi de până la \sim 1µm orientate haotic, iar pe muchia plăcii se formează microcristalite cu forme geometrice de tipul prismelor neregulate.



Fig. 4.32 Imaginile SEM GaSe a microformațiunilor de Ga_2O_3 obținute prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore a plăcilor de GaSe: (a) și (c) suprafața laterală a plăcii (0 0 0 1); (b) muchia plăcii de GaSe (1 0 0 0) [RP].

În Lucrările [43, 232, 233] se studiază mecanismul de formare a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ pe suprafața plăcilor de GaSe. Monocristalele *GaSe* se despică pe direcția perpendiculară la axa C_6 obținându-se lame cu suprafețe plan paralele. Lamele sunt formate din împachetări de tipul *Se-Ga-Ga-Se*. Astfel la suprafața plăcilor de *GaSe* este stratul atomar de *Se*. La temperaturi înalte ($T \ge 973$ K) se evaporă *Se*. Legăturile de valență eliberate se completează cu atomii de oxigen din aer formându-se un strat de *Ga*₂*O*₃. Datorită diferenței dintre structurile oxidului β -*Ga*₂*O*₃ (rețea monoclinică) și a cristalelor *GaSe* (structură hexagonală) și a coeficienților de dilatare termică suprafața plăcii se undulează neomogen. Granularea suprafeței eșantioanelor supuse TT în aer este determinată și de diferența foarte mare dintre razele ionilor de oxigen și sulf/seleniu. Urmează evaporarea oxidului *Ga*₂*O*₃ care se condensează pe suprafață formându-se nanoformațiuni de tipul ace, panglici. Un alt mecanism de formare a nanoformațiunilor poate avea loc pe muchia plăcii din semiconductor stratificat (*GaS, GaSe, InSe*).

Pe această suprafața, odată cu atomii de *S/Se* sunt și atomii metalului, în particular, de *Ga* cu legături de valență deschise. Structura muchiei este neordonată, formată din împachetări de fâșii (Figura 4.33) aranjate strict paralel una față de alta.



Fig. 4.33 Imaginea SEM a muchiei unei plăci din GaSe [RP].

Specificul aranjării împachetărilor elementare una față de alta contribuie la formarea fisurilor cu dimensiuni în care ușor intercalează atomii metalelor și moleculele, oxigenul din mediul înconjurător, moleculele biatomului CO ș.a. Acești factori probabil contribuie la inițierea și formarea microcristalelor de Ga_2O_3 pe muchie, formațiuni care se deosebesc de acestea crescute pe suprafața laterală a plăcilor de GaSe.



Fig. 4.34 Imaginile SEM a nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaSe intercalat cu Ga [RP].
Morfologia formațiunilor de Ga_2O_3 formate pe suprafața monocristalelor GaSe intercalate cu Ga este prezentată în imaginele SEM din Figura 4.34 (a, b și c). Prin compararea Figura 4.34 (a, b) și Figura 4.32 (a) se vede prezența stratului de Ga intercalat în spațiul van-der-Waals dintre împachetările elementare Se-Ga-Ga-Se modifică esențial structura nanoformațiunilor crescute pe suprafața (0 0 0 1) a plăcilor de GaSe. În primul rând, deoarece formațiunile de β -Ga₂O₃ au formă de scoică de diferite dimensiuni de câteva zeci de micrometri.

Suprafața acestei scoici este acoperită cu microformațiuni ovale compuse din nanofire și nanopanglici cu dimensiuni micrometrice Figura 4.34 (c,d). După cum se vede din comparația imaginilor SEM prezentate în Figura 4.35 (a, b, c) și Figura 4.33 tipul nanoformațiunilor de β - Ga_2O_3 este același și nu depinde de tipul atomilor (Ga sau Zn) intercalați în cristalele GaSe.



Fig. 4.35 Imaginile SEM a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaSe intercalat cu Zn obținute prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore (a,b) și 12 ore (c) [RP].

Imaginele SEM a suprafeței stratului de β - Ga_2O_3 format prin oxidare în atmosferă a plăcii *GaSe* dopată cu 3% *Eu* sunt prezentate în Figura 4.36.



Fig. 4.36 Imaginea SEM a suprafeței stratului de oxid Ga_2O_3 format prin oxidarea la temperatura 1100 K în atmosferă a plăcii de β -GaSe dopat cu 3% at. de Eu cu grosimea de ~330 µm [RP].

După cum se vede din această imagine, suprafața eșantionului este acoperită cu un strat dens de nanofire de oxid, cu direcția de creștere perpendicular pe suprafață (0 0 0 1) a monocristalului *GaSe:Eu*. Lungimea media a nanofirelor este de $\sim 2\mu$ m. Totodată, se observă

nanofire unitare cu lungimea de $4\div 5 \ \mu m$ și mai mari. De asemenea se vede că defectele de pe suprafața plăcii de *GaSe* (deformații și dislocații) influențează asupra lungimii și a direcției de creștere a nanofirelor de β -*Ga*₂*O*₃:*Eu*.

4.4.5. Compoziția elementară a micro- și nanoformațiunilor de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaSe și GaSe intercalat cu Ga și Zn

Compoziția elementară a stratului de β - Ga_2O_3 format prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore a plăcilor de GaSe a fost studiată prin intermediul spectrelor EDS și a imaginilor electronice pentru elementele componente (O, Ga, Se).

Repartiția calitativă a elementelor chimice O, Ga, Zn și Se pe suprafața stratului de β - Ga_2O_3 obținut pe substrat de GaSe intercalat cu Zn este prezentată în imaginele electronice (Anexa 13.). După cum se vede din imaginile prezentate în Anexa 13. , dacă în stratul de β - Ga_2O_3 pe suprafața (0 0 0 1) a monocristalului GaSe, Ga este repartizat omogen, atunci repartiția O, Ga, Zn în stratul de β - Ga_2O_3 obținut pe substrat de GaSe intercalat cu Zn, poartă un caracter insular.



Fig. 4.37 Spectrele EDS a stratului de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaSe intercalat cu Zn [RP].

Element	Masa %			Atm. %			Compusul	Compoziția		
0	23,45	20,70	23,83	56,67	52,68	57,17	Ga_2O_3	67,60	6,62	59,80
Zn	23,74	66,27	24,83	14,04	41,27	14,58	ZnO	32,40	90,78	34,00
Ga	52,81	10,35	51,33	29,29	6,05	28,25	<i>O</i> ₂		2,60	0,20
Total	100						Ga ₂ O ₃ -ZnO		100	

Tabelul 4.7 Compoziția chimică a compozitului *Ga*₂*O*₃-*ZnO* [RP].

Compoziția elementelor O, Ga și Zn în stratul de β - Ga_2O_3 obținut prin TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore a monocristalelor de GaSe intercalate cu Zn a fost studiată prin

intermediul spectrelor EDS (Figura 4.37 a, b, c, d). După cum se vede din spectrele EDS și din Tabelul 4.7, în rezultatul TT în aer la temperatura 1073 K timp de 6 ore a monocristalelor *GaSe* intercalate cu *Zn*, suprafața acestora se acoperă cu un strat compus din oxizi *Ga*₂*O*₃ și *ZnO*. Compoziția acestor oxizi este repartizată sub formă de zone cu concentrație a oxidului *ZnO* de $32\div34\%$ și zone cu arie mult mai mare de compozit format din *ZnO* ~91% și ~7 de *Ga*₂*O*₃.

4.5. Proprietățile optice ale compozitelor obținute prin tratament termic în aer al monocristalelor de *GaSe* intercalate cu *Zn* și *Ga*

4.5.1. Spectrele Raman

Spectrele de difuzie combinată (Raman) a nanoformațiunilor formate prin TT în aer a monocristalelor de *GaSe*, *GaSe* intercalate cu *Ga* și *Zn* sunt prezentate în Figura 4.38



Fig. 4.38 Spectrele Raman la temperatura camerei a micro- și nanoformațiunilor β -*Ga*₂*O*₃ pe substrat de *GaSe* intercalate cu *Ga* (a) și *GaSe* intercalat cu *Zn* (b) [RP].

Tabelul 4.8 Frecvențele (cm⁻¹) modurilor de vibrație a monoformațiunilor de β -Ga₂O₃ obținute prin TT în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore a monocristalelor GaSe (a) și GaSe intercalat cu Zn (b).

Nr.	a) GaSe	TT 1173 K	b) GaSe:Zn (11	ZnO [97, 185]	
	timp de 6 ore		apoi TT 1173 K		
	ν̃, cm ⁻¹	I , u. a.	ν̃, cm ⁻¹	I , u. a.	
1.	120,1	766,2	124,7	814,4	
2.	156,7	792,2	152,1	927,5	
3.	179,4	816,6	179,4	890,7	
4.	206,7	977,3	206,7	1202,2	
5.	328,3	792,7	328,3	889,8	331 (TO)
6.	355,1	839,0	355,1	992,0	
7.	421,7	835,3	421,7	1071,7	430 (E ₂)
8.	483,5	791,7	479,1	820,3	
9.	636,0	791,4	661,9	1107,7	
10.	661,9	828,7	773,2	995,8	
11.	773,2	858,7	-	-	

Numerele de undă a benzilor Raman sunt incluse în Tabelul 4.8. În acest tabel pentru comparare sunt incluse frecvențele benzilor Raman a micro- și nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ și ZnO

formate pe substrat de Ga_2S_3 și GaS. După cum se vede din aceste prezentări, atât după structură, cât și numerele de undă a benzilor de vibrație Raman a cristalitelor Ga_2O_3 cu precizie suficientă coincid. Astfel, putem conchide că prin TT în aer la temperaturi înalte 973÷1173 K a monocristalelor GaSe, GaSe intercalat cu Zn, GaS și Ga_2S_3 pe suprafața acestora se formează un strat de oxid β - Ga_2O_3 , format din nanocristalite cu rețea cristalină monoclinică. După cum s-a demonstrat prin intermediul spectroscopiei EDS pe suprafața monocristalelor GaSe intercalate cu Zn prin TT în aer la temperatura 1073 K se formează un compozit din oxizi β - Ga_2O_3 și ZnO.

Caracteristic pentru spectrele Raman a oxidului ZnO sub formă de nanoformațiuni [97] sau nanofire [185] este banda intensă, cu numărul de undă 430 cm⁻¹, celelalte benzi Raman sunt de intensitate mică și nu pot fi evidențiate pe fondul benzilor Raman a nanoformațiunilor β - Ga_2O_3 . Banda cu intensitate înaltă cu număr de undă 430 cm⁻¹ (simetria E_g) a rețelei Wurtzit-hexagonale ZnO după cum se vede din Figura 4.38 (b) bine se include în conturul benzii Raman cu număr de undă 422 cm⁻¹ caracteristică vibrației cu simetrie A_g a rețelei monoclinice β - Ga_2O_3 . Prezența oxidului ZnO în compozit contribuie la schimbarea conturului benzii cu maxim la 661,9 cm⁻¹. După cum se vede din Figura 4.38 (a) în intervalul numerelor de undă 600÷700 cm⁻¹ spectrul Raman a oxidului obținut prin TT la temperatura 1173 K a cristalelor GaSe conține două benzi de vibrație, una cu maxim la 636,0 cm⁻¹ și alta comună și pentru stratul de oxid format pe GaSeintercalat cu Zn, cu număr de undă 661,9 cm⁻¹.

4.5.2. Studiul marginii benzii de absorbție ale structurilor β -Ga₂O₃/calcogenuri de galiu

După cum s-a demonstrat prin analiza diagramelor XRD a spectrelor EDS și Raman, proprietățile compoziționale și structurale ale oxidului β -Ga₂O₃ sub formă de nanoformațiuni obținute prin TT la temperaturi înalte a monocristalelor GaS, Ga₂S₃, GaSe și Ga₂Se₂ nu diferă cu mult de la un material la altul.



Fig. 4.39 Dependența funcției $[F(R)hv]^2$ de energia fononilor, pentru cristalele Ga_2O_3 obținute prin TT în aer a compușilor Ga_2S_3 (curba 1), Ga_2Se_3 (curba 2), GaSe (curba 3) și GaS (curba 4) [RP].

În Figura 4.39 este prezentată dependența $[F(R_d)hv]^2$ de energia fotonilor în regiunea MBA fundamentală a stratului de oxid β -Ga₂O₃ obținut prin TT în aer la temperatura 1103 K a monocristalelor GaS, Ga₂S₃, GaSe și Ga₂Se₃.

Prin extrapolarea segmentului de linie dreaptă a acestor grafice s-a determinat LBI directe (E_g) egale cu 4,70 eV, 4,72 eV, 4,74 eV, 4,75 eV pentru straturile de β -Ga₂O₃ obținute pe baza monocristalelor GaS, Ga₂S₃, GaSe și, respectiv, Ga₂Se₃. LBI pentru nanoformațiunile de β -Ga₂O₃ variază în limite largi, de la 4,1 eV până la 4,9 eV în monocristale [28, 51, 55, 64]. După cum au demonstrat studiile efectuate în lucrările [28, 51, 55, 64], LBI a micro- și nanoformațiunilor β -Ga₂O₃ depinde de temperatura de sinteză, dimensiunilor cristalitelor, de concentrația dopanților, și de structura de fază a monocristalelor.

4.6. Fotoluminescența cristalelor de *GaSe* intercalate cu *Zn*, a compozitului *Ga2O3 – ZnO – GaSe:Zn* și a compozitului obținut prin oxidarea cristalelor *GaSe:Eu*4.6.1. Fotoluminescența cristalelor de *GaSe* intercalate cu *Zn*

Spectrele de emisie luminescentă a monocristalelor *GaSe* la temperatura camerei sunt prezentate în Figura 4.40.



Fig. 4.40 Spectrele de emisie luminescentă (FL) a monocristalelor *GaSe* la temperatura camerei (293 K), excitat cu λ =532,5 nm (2,33 eV) *W*=50 mW/cm² [RP].

Luminescența a fost excitată cu radiație laser cu lungimea de undă 532 nm (2,33 eV). Spectrul de FL reprezintă o curbă slab asimetrică cu maxim centrat la lungimea de undă 626 nm (1,98 eV). Banda de FL acoperă intervalul lungimilor de undă de la 603 nm până la ~650 nm. În acest interval spectral se includ energiile corespunzătoare lărgimii benzii interzise directe $E_g^d = 2,032$ eV, a excitonilor liberi direcți (2,009 eV) și LBI indirecte $E_g^i = 2,000$ eV și a excitonilor indirecți $E_{ex}^i = 1,962$ eV [109]. Maximul benzii de FL este în corelație bună cu LBI indirecte. Astfel putem considera că în procesul de emisie predomină tranzițiile electronilor de neechilibru acumulați în minimul benzii de conducție de la marginea primei zone Brillouin (punctul *M*) cu golurile din BV. Diagrama schematică a tranzițiilor electronice radiative este prezentată în Figura 4.40(Inset). Spectrul de FL la temperatura 78 K a cristalelor *GaSe* nedopate și dopate cu *Zn* este bine studiat de către Shigetomi și coautorii în lucrarea [234]. Conform acestui studiu spectrul de FL a cristalelor nedopate la T=77 K conține o singură bandă cu contur îngust localizată în regiunea MBA excitonică. Această bandă cu maxim de intensitate la 2,10 eV se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor neionizați (*n*=1). Prezența Zn ca dopant duce la atenuarea benzii excitonice și la formarea unei benzi intense cu contur larg cu maxim de intensitate la energii ~1÷1,63 eV.

În rezultatul TT_{*Zn*} la temperatura 873 K timp de 6 ore a plăcilor de *GaSe*, suprafețele acestora se acoperă cu un strat microgranulat de culoare oranj. La excitarea acestor eșantioane cu radiația laser cu λ =404 nm se obține o luminiscență intensă de culoare galben–oranj.



Fig. 4.41 FL la temperatura 80 K a materialului obținut prin TT la temperatura 873 K timp de 6 ore în vapori de *Zn* a plăcilor monocristaline *GaSe* la excitare cu λ =405 nm, *W*=250 mW/cm² [RP].

În Figura 4.41 este prezentată dependența spectrală tipică a emisiei (FL) la temperatura 80 K a materialului obținut prin TT a cristalelor *GaSe* în vapori de *Zn* la temperatura 873 K timp de 6 ore. Spectrul FL este compus dintr-o bandă de emisie "A" cu contur îngust cu maxim centrat la lungimea de undă 448 nm (2,768 eV) și alta "B" cu contur structurat care acoperă intervalul lungimilor de undă de la ~470 nm până la ~700 nm. Banda de FL "B" se descompune bine în trei subbenzi cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă 521 nm (2,380 eV), 555 nm (2,234 eV) și 612 nm (2,026 eV) Figura 4.41.

Benzile de FL cu maximele de intensitate la 448 nm și 527 nm se găsesc la energii mult mai mari decât LBI a cristalelor ε -GaSe, de asemenea conturul platoului (613 nm) și respectiv a benzii cu maxim la 612 nm nicidecum nu se aseamănă cu spectrul FL a cristalelor GaSe nedopate și a acestora dopate cu Zn [200]. Așadar, putem considera cu certitudine, că spectrul prezentat în Figura 4.41 reprezintă FL stratului de material format pe suprafața plăcii de GaSe. Heterostructurile ZnSe-GaSe și ZnSe-InSe, au fost obținute prin TT la temperatura 673 K timp de 2 ore în vapori de Zn a plăcilor monocristaline de *GaSe* și *InSe* dopate cu *Cd* [235]. Maximul fotosensibilității acestor structuri este localizat la energia egală cu LBI a compusului *ZnSe*, la temperatura 80 K egale cu ~2,8 eV [236]. Așa dar pentru admite că FL excitată cu radiația laser cu λ =405 nm are loc de la stratul de *ZnSe* format pe substrat de *GaSe*. Atât banda "A", cât și benzile de FL cu maxim la 448 nm, cu maxime centrate la lungimile de undă 527 nm și 613 nm, "B" probabil sunt de natura impuritară.

4.6.2. Fotoluminescența stratului compozit Ga2O3-ZnO pe substrat de GaSe

Prin TT în aer a plăcilor de *GaSe* cu suprastrat de *ZnSe* acestea se acoperă cu un strat granulat de culoare albă, care după cum s-a demonstrat de noi, prin studii de difracție a razelor X, spectroscopia EDS și Raman, reprezintă un compozit format din micro- și nanoformațiuni de β -*Ga*₂*O*₃ și *Zn*.



Fig. 4.42 Spectrul de FL la *T*=293 K a materialului obținut prin TT în aer la *T*=1173 K timp de 6 ore a monocristalului *GaSe* intercalate cu *Zn* la excitare cu λ =337,4 nm *P*=300 mW/cm² [RP].

În Figura 4.42 este prezentat spectrul de FL al stratului de compozit $ZnO-Ga_2O_3$ pe substrat de GaSe intercalate cu Zn la excitare cu radiația laser λ =337,4 nm (3,675 eV). LBI a stratului nanostructurat de ZnO pe substrat de GaS la temperatura camerei este egal cu 3,19 eV (Figura 4.15 (a)). Așadar, radiația cu lungimea de undă 337,4 nm este slab absorbită de micro- și nanocristalitele de β - Ga_2O_3 din compozit, dar această radiație bine excită FL cristalitelor de ZnO din compozitul $ZnO-Ga_2O_3$. Spectrul de FL a fost înregistrat la temperatura camerei. După cum se vede din această prezentare, în intervalul spectral de la 350 nm până la 800 nm sunt prezentate trei benzi de emisie cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă 390 nm (3,179 eV), 471 nm (2,632 eV) și 638 nm (1,943 eV). LBI a oxidului β - Ga_2O_3 determinată din spectrele de absorbție (4,75 eV) este cu ~1,0 eV mai mare decât energia fotonilor cu care se excită FL. Banda de FL din regiunea UV a spectrului, cu maxim centrat la lungimea de undă 390 nm (3,173 eV), este bine cunoscută în literatură ca bandă de emisie a excitonilor liberi în cristalele *ZnO* [180].

După cum se vede din Figura 4.42, în spectru, predomină după intensitate, banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 638 nm (1,943 eV). Această bandă poate fi descompusă în două curbe elementare cu maximele centrate la 616 nm (2,01 eV) și 720 nm (1,722 eV). Astfel, putem admite ca banda de FL analizată se obține prin contopire a două benzi de FL de tip D-A. Probabil banda de FL cu maxim de intensitate la lungimea de undă 471 nm (2,632 eV) este de aceiași natură, banda D-A.



Fig. 4.43 Spectrul de FL la T=80 K a compozitului obținut prin TT la temperatura 1173 K timp de 6 ore în aer a plăcilor monocristaline de *GaSe* intercalate cu Zn la excitare cu $\lambda=337,4$ nm, W=300 mW/cm² [RP].

La micșorarea temperaturii eșantionului până la 80 K, benzile de FL se deplasează spre energii mari (Figura 4.43). Astfel, maximul benzii de FL de margine se deplasează cu ~21 Å centrându-se la lungimea de undă 369 nm (3,360 eV). Totodată, se evidențiază un platou slab conturat la lungimea de undă $\lambda \approx 400$ nm (3,1 eV). Prezența acestui platou servește ca indicator despre structura complexă a acestei benzi. Maximul benzii de emisie luminescentă a excitonilor localizați în cristalele *ZnO* se găsește, conform cercetărilor efectuate în lucrarea [237], la lungimea de undă 369 nm. La formarea benzii de FL din intervalul lungimilor de undă 345÷450 nm probabil influențează, atât benzile de FL a repetărilor LO fononice a emisiei excitonilor localizați, cât și a unei benzi de tip D-A cu maxim localizat la lungimi de undă de ~400 nm.

După cum se vede din Figura 4.43 banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 613 nm poate fi descompusă în două curbe elementare cu maxime centrate la lungimile de undă 612 nm (2,026 eV) și 642 nm (1,931 eV). Poziția energetică și simetria conturului acestor benzi sunt cerințe caracteristice benzilor FL de tip D-A. Putem admite că această bandă se obține prin

recombinarea electronilor localizați pe un nivel donor (D) pe două nivele acceptoare A_1 și A_2 plasate unul față de altul la ~95 meV.

Informație veridică pentru identificarea compoziției stratului de material de la interfața compozitului ZnO- Ga_2O_3 -GaSe poate fi obținut din analiza spectrului de FL la excitare cu radiație a fotonilor cu energie mai mică decât LBI a compusului ZnO (3,8 eV).



Fig. 4.44 Spectrul de FL la T=80 K a compozitului obținut prin TT a plăcilor monocristaline de *GaSe* în vapori de *Zn* la T=1073 K, timp de 6 ore, la excitare cu λ = 405 nm, *W*= 200 mW/cm²[RP].

În Figura 4.44 este prezentat spectrul de FL la temperatura 80 K la excitarea structurii compozit $ZnO:Ga_2O_3$ -GaSe cu radiația laser cu λ =405 nm (3,06 eV). Spectrul de FL este format din două benzi separate spectral, una A, în regiunea violet-albastru și alta B, în regiunea galbenroșu. Banda A cu maxim centrat la lungimea de undă 446 nm (2,278 eV) se găsește în regiunea MBA a cristalelor de ZnSe. Maximul acestei benzi FL este deplasat spre lungimi de undă scurte cu ~13 nm, față de lungimea de undă corespunzătoare lărgimii benzii interzise a cristalelor ZnSe. Această deplasare, energetic este de ~83 meV și poate fi cauzată de dimensiunile reduse a formațiunilor de ZnSe din compozit.

Atât platoul de la 461 nm (2,689 eV), cât și banda cu structură complexă din regiunea roșie a spectrului, sunt probabil de natură impuritară. Întrucât benzile cu maxime centrate la lungimile de unde 613 nm (2,02 eV) și 689 nm (1,80 eV) se găsesc la energii mult mai mici decât LBI a compușilor Ga_2O_3 și GaSe, probabil acestea se obțin prin recombinare electron-gol în complexe D-A. La formarea platoului de FL localizat la 461 nm recombinarea D-A poate avea loc în cristalitele de ZnSe, pe când benzile de FL cu maxime la lungimile de undă 613 nm, 689 nm și platoul 738 nm probabil se obțin prin contopirea benzilor de FL impuritare, generate în substratul de la interfața Ga_2O_3 -GaSe. Menționăm că Zn ca dopant în GaSe contribuie la formarea unei benzi FL cu contur larg, care acoperă un interval de energie de la 1,2 până 1,8 eV cu maximum centrat la 1,68 eV [234].

4.6.3. Fotoluminescența compozitului obținut prin TT în aer a monocristalelor GaSe:Eu

Spectrele de FL la temperatura camerei a materialelor obținute prin TT la temperatura 1100 K în atmosferă a plăcilor monocristaline de *GaSe* dopate cu 1,0% at. și 3.0% at. de Eu sunt prezentate în Figura 4.45. Se evidențiază, în aceste spectre de FL, banda cu intensitate dominantă cu maxim centrat la lungimea de undă 614 nm (2,02 eV). Această bandă, în lucrarea [20] se identifică ca tranziție radiativă dintre nivelul energetic excitat ${}^{5}D_{0}$ și nivelul de stare fundamentală ${}^{7}F_{2}$ a ionului Eu^{3+} .

Conform diagramei nivelelor energetice ale ionului Eu^{3+} [80] benzile FL cu maxime centrate la lungimile de undă 579 nm, 599 nm, 655 nm și 703 nm pot fi interpretate ca tranziții luminescente ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ în ionului Eu^{3+} din nanofirele de β - $Ga_{2}O_{3}$. După cum se vede din Figura 4.45 la majorarea concentrației dopantului de la 1.0% la 3.0% at. are loc majorarea intensității benzilor de FL ale ionului Eu^{3+} în nanofirele de β - $Ga_{2}O_{3}$.



Fig. 4.45 Spectrele de FL la temperatura 293 K (curba a) și 80 K(curba b,c) ale oxidul $Ga_2O_3:Eu$ obținute prin TT în atmosferă la temperatura 1100 K a cristalelor GaSe dopate cu 1% at. de Eu (curba b), 3.0% at. de Eu (curba c) [RP].

În spectrul de FL la temperatura 80 K al oxidului β -*Ga*₂*O*₃ dopat cu *Eu* obținut prin TT la temperatura 1100 K în atmosferă a plăcilor monocristaline de *GaSe* dopate cu 3,0% at. de *Eu*. (curba 3), odată cu benzile de FL prezente la temperatura camerei este prezentă și banda de FL cu maxim centrat la lungimea de undă 555 nm (2,23 eV). FL în această regiune a fost observată în masivele de nanofire de β -*Ga*₂*O*₃ obținute prin metoda CVD și tratate termic la temperatura 1273 K [238].

4.7. Fotoconductibilitatea straturilor din nanofire de β -Ga₂O₃ și a straturilor submicrometrice de β -Ga₂O₃ pe substrat de GaS

Straturile omogene de nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ au fost obținute prin TT la temperatura 1173 K timp de 6 ore în atmosferă a lamelelor monocristaline de β -GaS cu grosimi <300 µm. Structurile β -Ga₂O₃-GaS cu strat submicrometric din nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici) de β -Ga₂O₃ au fost obținute prin TT în atmosferă la temperatura 1173 K timp de 30 min. Grosimea stratului de β -Ga₂O₃, estimată după muchie, se incadrează în intevalul 0,3÷0,45 µm. În calitate de elctrozi au fost folosite benzi din straturi subțiri de *In*. După depunerea electrozilor, eșantioanele au fost supuse călirii la temperatura ~443 K timp de 15 min.

Este cunoscut că sursele de radiație cu spectrul continuu, așa ca lămpile cu arc electric în *Xe* dispun de energie suficientă pentru excitarea FC la lungimi de unde λ >320 nm și respectiv λ >270 nm. În calitate de sursă de radiație în intervalul lungimilor de undă 225÷365 nm s-a luat lampa cu descărcare electrică în vapori de *Hg* la presiune înaltă de tipul PRK, lungimile de undă ale liniilor spectrale și intensitatea relativă a acestora sunt prezentate în Tabelul 4.9.

Tabelul 4.9 Intensitatea relativă a liniilor emise de vaporii de mercur (lampa PRK-4) în intervalul 225÷365 nm.

λ, nm	365	334	313	302	297	289	280	265	253	248	238	235	230	225
I (u.r.)	500	10	150	100	50	5	35	20	43	5	1	6	2	0,5

Intensitatea relativă a liniilor cu lungimile de undă 365÷367 nm a fost măsurată cu un termoelement de tipul VTH-1 cu fereastra din CaF₂. 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 (legea lui Vavilov) [239].

În Figura 4.46 (a) sunt prezentate caracteristicele *I-U* la întuneric (curba 1), a stratului de β -*Ga*₂*O*₃ (curba 2) și a stratului de β -*Ga*₂*O*₃ pe substrat de *GaS* (curba 3). Intensitatea curentului la întuneric la tensiunea aplicată 10 V este de ~2 x10⁻¹² 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 ~0,0015 W), intensitatea fotocurentului la tensiunea de ±10 V crește față de intensitatea curentului la întuneric de ~20 ori pentru stratul de β -*Ga*₂*O*₃ cu grosimea de ~360 µm și de ~50 ori pentru structurile β -*Ga*₂*O*₃-*GaS*. Dependențele *I-U* în intervalul de tensiuni 0±10 V după cum se vede din Figura 4.46 (a) la iluminare cu radiație din banda de absorbție a compusului β -*Ga*₂*O*₃ pot fi aproximate ca segmente de linie dreaptă, caracteristice pentru intervalele cu conductibilitate electrică joasă, cum este oxidul β -*Ga*₂*O*₃ nedopat [240].

În Figura 4.46 (b) sunt prezentate dependențele spectrale ale fotocurentului stratului de β -Ga₂O₃ (curba 1) și a stratului β -Ga₂O₃ 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 β -Ga₂O₃ și ~300 nm (4,13 eV) pentru structura β -Ga₂O₃-GaS. Maximul fotocurentului atât pentru stratul gros de β -Ga2O3, cât și pentru structura β -Ga₂O₃-GaS cu strat subțire de β -Ga₂O₃ se găsește la lungimi de undă 245÷250 nm (5,06÷4,96 eV). Menționăm că LBI a stratului de nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ determinată din măsurări optice este de 4,7 eV.



Fig. 4.46 Dependența *I-U* a straturilor subțiri de β -*Ga*₂*O*₃ și a straturilor β -*Ga*₂*O*₃-*GaS* la întuneric și la iluminare cu radiația emisă de ansamblurile de linii emise de arcul electric în vapori de *Hg* (a); dependența spectrală a fotocurentului straturilor subțiri de β -*Ga*₂*O*₃ (curba 1) și a structurilor β -*Ga*₂*O*₃ (curba 2) și spectrul FC structurii β -*Ga*₂*O*₃-*GaS* la iluminare cu fascicol de radiație cu spectrul continuu a lămpii cu fir incandescent de *W* (Inset) (b) [RP].

După cum se vede din Figura 4.46 (b) (curba 2), structura β -Ga₂O₃-GaS manifestă fotoconductibilitate în intervalul de lungimi de undă de la MBA indirecte în β -GaS ($\lambda \approx 460$ nm) până în adâncul benzii de absorbție a compusului β -Ga₂O₃ ($\lambda \approx 225$ nm). Lungimea de undă corespunzătoare maximului de fotosensibilitate ($\lambda \approx 390$ nm, ~3,1 eV) este în bună corelație cu lungimea benzi interzise directe în compusul β -GaS.

4.8. Concluzii la Capitolul IV

1. Structurile $GaS-Ga_2O_3$ și $GaSe-Ga_2O_3$ au fost obținute prin TT în aer la temperaturi din intervalul 973÷1173 K cu durata de la 30 minute până la 6 ore.

3. Studiile diagramelor XRD, a spectrelor Raman și a spectrelor EDX au demonstrat că stratul format pe suprafața monocristalelor *GaS* și *GaSe* este compus din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 crescute sub formă de nanofire, nanopanglici și nanoturnuri.

4. Stratul de material format pe suprafața monocristalelor *GaS* și *GaSe* intercalate cu *Zn* este compus din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică și micro- și nanocristalite de *ZnO* cu rețea cristalină Wurtzite hexagonal.

5. Structuri planare de tipul *ZnS-GaS* și *ZnSe-GaSe* au fost obținute prin TT a plăcilor monocristaline *GaS* și *GaSe* în vapori de *Zn*. Studiile diagramelor XRD, imaginilor SEM și a spectrelor EDX au demonstrat că aceștia sunt compoziți din micro- și nanocristalite a straturilor de *ZnS* și *ZnSe*.

6. MBA a monocristalelor *GaS* neintercalate și intercalate cu *Zn* este formată din tranziții optice directe cu lărgimea benzii interzise egale cu 3,04 eV, tranziții optice indirecte cu banda interzisă de 2,478 eV. Tranzițiile optice indirecte sunt asigurate de fononi cu energia medie 18,5 meV.

7. MBA a stratului de β -*Ga*₂*O*₃ micro- și nanostructurat pe substrat *GaS* și *GaSe* determinată din analiza spectrală a funcției Kubelka-MunK este determinată de tranziții optice directe cu lărgimea benzii interzise cuprinse în intervalul de energii 4,62÷4,70 eV și depinde de temperatura TT.

8. Din analiza spectrelor de RD s-a determinat LBI directe în cristalele de ZnO formați pe substraturi de *GaS* și *GaSe* intercalați cu *Zn*, egală cu 3,19 eV.

9. Compozitele micro- și nanostructurate $GaS-Ga_2S_3$ -ZnS, GaSe-ZnSe și Ga_2O_3 -ZnO sunt materiale luminiscente în regiunea UV vizibilă a spectrului. Spectrele de FL a acestor materiale sunt compuse din benzi de emisie caracteristice semiconductorilor componenți Ga_2O_3 , ZnS, ZnSe și ZnO. Luminescența în regiunea albastru a oxidului Ga_2O_3 se interpretează ca anihilare radiativă a excitonilor de transfer.

10. Stingerea în timp a intensității FL la etapa inițială pentru benzile de FL a compozitelor obținute prin TT a cristalelor *GaS* intercalate cu *Zn*, a compozitelor *Ga*₂*O*₃-*Ga*₂*S*₃-*GaS*, *Ga*₂*O*₃-*GaS*e și *Ga*₂*O*₃-*Ga*₂*S*₃-*ZnO* se descrie cu o lege exponențială cu timpi caracteristici pentru fiecare bandă FL în parte.

11. În rezultatul TT în aer a cristalelor *GaSe* dopate cu *Eu* s-a obținut un material compozit din oxizi ai *Ga* și *Eu*, FL cărora este determinată de tranzițiile electronice pe stările energetice a ionului Eu^{3+} .

12. Ga_2O_3 sub formă de nanoformațiuni este un material fotosensibil în intervalul spectral la lungimi de undă mai mici de 290 nm, pe când banda de fotosensibilitate a structurilor β - Ga_2O_3 -GaS acoperă intervalul lungimilor de undă de la 230 nm până la ~460 nm.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Au fost studiate două clase de structuri oxid-propriu semiconductor fabricat pe bază monocristalelor cu concentrație mare (~ 10^{19} cm⁻³) de DSO, reprezentanții tipici a acestor materiale sunt compușii *Ga*₂*S*₃ și *Ga*₂*Se*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 (~ 10^{10} 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 [241-245] (Cap. 2, 2.2, 2.3; Cap. 4, 4.2, 4.4).

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*₂*O*₃ au fost crescute prin metoda Bridgman. Structurile planare din semiconductorii A^{II}B^{VI}(*ZnS*, *ZnSe*)-semiconductor lamelar (*GaS*, *GaSe*) au fost sintetizate prin TT_{*Zn*} a plăcilor monocristaline de *GaS* și *GaSe*. Structurile planare din semiconductori oxidic (*Ga*₂*O*₃) sau compozit oxidic *Ga*₂*O*₃/*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* [246] (Cap. 2, 2.1; Cap. 3, 3.1, 3.2; Cap. 4, 4.1).

3. Prin TT la temperaturi din intervalul 973÷1173 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 atomar, în aer, s-au obținut structuri semiconductori oxidic (Ga_2O_3)-calcogenid de galiu. Structuri cu straturi de semiconductor oxidici Ga_2O_3/ZnO au fost obținute prin TT în atmosferă a monocristalelor Ga_2S_3 , GaS și GaSe:Eu. Semiconductorii oxidici Ga_2O_3 și Ga_2O_3 -ZnO obținuți pe baza semiconductorilor lamelari la temperaturi din intervalul (973÷1073 K) conțin impurități din microși nanocristalite de Ga_2S_3 și, respectiv, Ga_2Se_3 . La temperaturi înalte (T>1073 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 Ga_2O_3 -ZnO sunt formate din nanofire și nanopanglici cu lungimi până la câteva zeci de micrometri [132, 247-249], (Cap. 3, 3.1, 3.2; Cap. 4, 4.1, 4.2, 4.3).

4. Straturile din nanofire și nanopanglici de Ga_2O_3 manifestă proprietăți de semiconductori 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 eV până la 4,9 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 lățimea benzii interzise directe de 4,50÷4,85 eV, pe când cele obținute pe baza semiconductorilor cu DSO reprezintă ansambluri din nanoturnuri, nanoprisme, cu LBI de ~4,6 eV [126, 242] (Cap. 3, 3.3, 3.4; Cap. 4, 4.3, 4.5).

5. Prin TT în aer a monocristalelor Ga_2S_3 , GaS și GaSe intercalate cu Zn au fost obținute structuri cu strat compus din micro- și nanocristalite de Ga_2O_3 și ZnO. Nanocristalitele de Ga_2O_3 și ZnOdin acest compozit, după cum s-a stabilit din măsurări optice, fotoluminescente și cinetica FL, păstrează proprietățile semiconductoare de bază, cum sunt LBI și mecanismele de generare recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru caracteristice, compușilor Ga_2O_3 și ZnO.Nanostructurile de Ga_2O_3 pe substrat de GaS, GaSe, Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 și compozitul Ga_2O_3/ZnO , după cum s-a demonstrat din măsurări optice și fotoluminescente, sunt materiale cu luminescență intensă în regiunea violet-oranj a spectrului [126, 165, 248, 249, 250] (Cap. 3, 3.4; Cap. 4, 4.3).

6. Straturile subțiri din nanoformațiuni de β -Ga₂O₃ manifestă FC înaltă în intervalul lungimilor de undă 230÷290 nm, cu maxim de sensibilitate la energie a fotonilor de ~ 5,1 eV. Banda de fotosensibilitate spectrală a structurilor β -Ga₂O₃-GaS acoperă intervalul de lungimi de undă de la 230 nm până la marginea benzilor de absorbție indirecte în cristalele β -GaS [196] (Cap. 4, 4.7).

7. Interesul deosebit față de structurile din semiconductori cu BIL cum este compusul Ga_2S_3 ($E_g=3,1 \text{ eV}$) și GaS ($E_g=3,0 \text{ eV}$) și semiconductorul oxidic Ga_2O_3 sau micro- și nanocompozitul Ga_2O_3 -ZnO este determinat de perspectiva elaborării pe baza acestora a surselor de radiație și receptorilor pentru regiunea UV. După cum au demonstrat studiile spectrelor EDX, materialele studiate pot fi considerate ca acumulatori de oxigen funcționali la temperaturi înalte [197].

BIBLIOGRAFIE

- PRADHAN, Narayan, et. al. Luminescence, plasmonic, and magnetic properties of doped semiconductor nanocrystals. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, vol. 56, no. 25, pp. 7038-7054. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201611526</u>.
- ROY, Rustum, HILL, V.G., OSBORN, E.F. Polymorphism of Ga2O3 and the system Ga₂O₃-H₂O. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 3, pp. 719-722.
- HYUNG-GON, Kim, WHA-TEK, Kim. Optical properties of β-Ga₂O₃ and α-Ga₂O₃: Co thin films grown by spray pyrolysis. In: *Journal of Applied Physics*, 1987, vol. 62, no. 5, pp. 2000-2002.
- ZHENG, Bo., et. al. Dehydrogenation of Propane to Propene in the Presence of CO_2 over Gallium Oxide [J]. In: *Chemical Research In Chinese Universities*, 2005, vol. 9.
- COLLINS, Sebastián E., BALTANÁS, Miguel A., BONIVARDI, Adrian L. Infrared spectroscopic study of the carbon dioxide adsorption on the surface of Ga₂O₃ polymorphs. In: *The Journal of Physical Chemistry* B, 2006, vol. 110, no. 11, pp. 5498-5507.
- KANEKO, Kentaro, et al. Fabrication of highly crystalline corundum-structured α-(Ga1-xFex)
 2O₃ alloy thin films on sapphire substrates. In: *Applied physics express*, 2009, vol. 2, no. 7, p. 075501. DOI 10.1143/APEX.2.075501.
- DAISUKE, Shinohara, SHIZUO, Fujita. Heteroepitaxy of corundum-structured α-Ga₂O₃ thin films on α-Al2O3 substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition. In: *Japanese journal* of applied physics, 2008, vol. 47, no. 9R, p. 7311.
- SCHEWSKI, Robert, et al. Epitaxial stabilization of pseudomorphic α-Ga₂O₃ on sapphire (00-01). In: *Applied physics express*, 2014, vol. 8, no. 1, p. 011101.
- OVSYANNIKOV, Sergey V, DUBROVINSKY, Leonid S. High-pressure high-temperature synthesis of Cr₂O₃ and Ga₂O₃. In: High Pressure Research, 2011, vol. 31, no. 1, pp. 23-29. DOI: <u>10.1080/08957959.2010.520108</u>.
- 10. MACHON, Denis, et. al. High-pressure study of the β-to-α transition in Ga₂O₃. In: *Physical Review* B, 2006, vol. 73, no. 9, p. 094125. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094125.
- 11. WANG, H, et al. High-pressure behavior of β-Ga₂O₃ nanocrystals. In: *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, no. 3, p. 033520. <u>https://doi.org/10.1063/1.3296121</u>.
- 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. <u>https://doi.org/10.1063/1.4921060</u>.

- 13. YIDONG, Hou, et al. Photocatalytic performance of α-, β-, and γ-Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. In: Journal of Catalysis, 2007, vol. 250, no. 1, pp. 12-18. DOI: <u>10.1016/j.jcat.2007.05.012</u>.
- 14. HIROSHI, Makino, SUSUMU, Nakamura, KOICHI, Matsumi. Lattice parameter variations in Czochralski grown gadolinium gallium garnet single crystals. In: *Japanese journal of applied physics*, 1976, vol. 15, no. 3, p. 415.
- 15. 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, pp. 180-192. <u>https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90274-2</u>.
- 16. YEOM, Th., et. al. Electron paramagnetic resonance characterization of Cr 3+ impurities in a β-Ga₂O₃ single crystal. In: *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, no. 6, pp. 3315-3319. DOI: <u>10.1063/1.1543648</u>.
- 17. TAKAYOSHI, Oshima, et. al. β-Ga₂O₃ single crystal as a photoelectrode for water splitting.
 In: *Japanese journal of applied physics*, 2013, vol. 52, no. 11R, p. 111102.
- VASIL'TSIV, VI., ZAKARKO, Ya.M. Effects of electron capture by impurity centers on the luminescent parameters of β-Ga₂O₃: Cr crystals. In: *Journal of Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 39, no. 3, pp. 1037-1041. DOI <u>https://doi.org/10.1007/BF00659040</u>.
- LORENZ, MR. JF Woods and RJ Gambino. *In: Y. Phys.* ('hem. Solid, 28 (1967), 1967, vol. 404. ISBN 978-1-4684-6203-6. ISBN 978-1-4684-6201-2 (eBook) DOI 10.1007/978-1--4684-6201-2.
- ZHENGWEI, Chen, et al. Low temperature growth of europium doped Ga2O3 luminescent films. In: *Journal of Crystal Growth*, 2015, vol. 430, no. pp. 28-33. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.08.020</u>.
- YAVUZ, Bayam, et. al. Synthesis and Field Emission Characteristics of Ga2O3 Nanorods with Ultra-Sharp Tips. In: 8th IEEE Conference on Nanotechnology, 2008. DOI: <u>10.1109/NA-NO.2008.169</u>.
- 22. CAI, KF, et al. Preparation, characterization and formation mechanism of gallium oxide nanowires. In: *Current Applied Physics*, 2008, vol. 8, no. 3-4, pp. 363-366. <u>https://doi.org/10.-</u> 1155/2020/8984697.
- CHOI, Young Chul, et. al. Catalytic Growth of β-Ga₂O₃ Nanowires by Arc Discharge. In: *Advanced Materials*, 2000, vol. 12, no. 10, pp. 746-750. <u>https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-</u> 4095(200005)12:10<746::AID-ADMA746>3.0.CO;2-N.

- 24. OGITA, M., et. al. Properties of gallium oxide thin film sputtered from powder target for high temperature oxygen sensor. In: *IECON'01. 27th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society* (Cat. No. 37243). 2001.
- 25. CALESTANI, Davide, et. al. Growth and characterization of β-Ga₂O₃ nanowires obtained on not-catalyzed and Au/Pt catalyzed substrates. In: *Journal of Crystal Growth*, 2017, vol. 457, no. pp. 255-261.
- 26. CHA SU, Yeon, et.al. Direct conversion of β-Ga₂O₃ thin films to β-Ga₂O₃ nanowires by annealing in a hydrogen atmosphere. In: *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 14, pp. 16470-16474.
- UEDA, Naoyuki, et. al. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga₂O₃ single crystals. In: *Applied physics letters*, 1997, vol. 70, no. 26, pp. 3561-3563.
- 28. DU, Xuejian, et. al. Preparation and characterization of Sn-doped β-Ga₂O₃ homoepitaxial films by MOCVD. In: *Journal of materials science*, 2015, vol. 50, no. 8, pp. 3252-3257.
- 29. GENG, BY, et. al. Low-temperature growth of β-Ga₂O₃ nanobelts through a simple thermochemical route and their phonon spectra properties. In: *Applied physics letters*, 2005, vol. 87, no. 11, p. 113101.
- GONZALO, Alicia, et. al. Influence of growth temperature on the morphology and luminescence of Ga₂O₃: Mn nanowires. In: *physica status solidi* (a), 2014, vol. 211, no. 2, pp. 494-497. <u>https://doi.org/10.1002/pssa.201300310</u>.
- 31. KUMAR, Sudheer, et. al. A comparative study of β-Ga₂O₃ nanowires grown on different substrates using CVD technique. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 587, pp. 812-818.
- 32. KUMAR, Sudheer, et. al. Self-Catalytic Growth of β-Ga2O3 Nanostructures by Chemical Vapor Deposition. In: *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 5, pp. 709-715.
- 33. JIANYE, Li., et. al. Large-scale synthesis of single-crystalline β-Ga2O3 nanoribbons, nano-sheets and nanowires. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, no. 48, p. L937.
- 34. BALKAŞ, Cengiz M., DAVIS, Robert, F. Synthesis routes and characterization of high-purity, single-phase gallium nitride powders. In: *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, no. 9, pp. 2309-2312.
- 35. JUNG, Woo-Sik, JOO, Hyeong Uk, MIN, Bong-Ki. Growth of β-gallium oxide nano-structures by the thermal annealing of compacted gallium nitride powder. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, vol. 36, no. 2, pp. 226-230.

- 36. XIAO, Hong-Di, et. al. Synthesis and structural properties of beta-gallium oxide particles from gallium nitride powder. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 101, no. 1, pp. 99-102.
- 37. WEI, Wei, et. al. Structural properties of β-Ga2O3 formed by dry thermal oxidization process on GaN. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2012, vol. 15, no. 5, pp. 578-581.
- 38. NAKAGOMI, Shinji, et al. Deep ultraviolet photodiodes based on the β-Ga₂O₃/GaN heterojunction. In: *Sensors and Actuators A: Physical*, 2015, vol. 232, no. pp. 208-213.
- 39. WENG, WY, et. al. Solar-Blind Photodetector Prepared by Furnace Oxidization of GaN Thin Film. In: *IEEE Sensors Journal*, 2010, vol. 11, no. 4, pp. 999-1003.
- 40. PROKES, SM, CARLOS, WE, GLEMBOCKI, OJ. Growth and characterization of single crystal semiconductor Ga₂O₃ nanowires and nano-ribbons for sensing applications. In: *Nanosensing: Materials and Devices II.* 2005. International Society for Optics and Photonics.
- 41. BEECHEM, Thomas E, et. al. Oxidation of ultrathin GaSe. In: *Applied physics letters*, 2015, vol.107, no. 17, p. 173103.
- 42. FILIPPO, E, et. al. Phase and morphological transformations of GaS single crystal surface by thermal treatment. In: *Applied Surface Science*, 2012, vol. 261, no. pp. 454-457.
- 43. FILIPPO, Emanuela, et. al. Single crystalline β-Ga₂O₃ nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer. In: *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no. 5,pp. 1741-1744.
- 44. FILIPPO, Emanuela, et. al. Synthesis of β-Ga2O3 microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of GaSe single crystal. In: *Applied Surface Science*, 2015, vol. 338, no. pp. 69-74.
- 45. BALITSKII, OA., SAVCHYN, VP., SAVCHYN, PV. Thermal oxidation of indium and gallium sulphides. In: *Physica B: Condensed Matter*, 2005, vol. 355, no. 1-4, pp. 365-369.
- 46. SHOU-BIN, Xue, et. al. Synthesis of flower-shape clustering GaN nanorods by ammoniating Ga₂O₃ films. In: *Chinese Physics*, 2007, vol. 16, no. 5, p. 1405.
- 47. CHUN, Hye Jin, et. al. Controlled structure of gallium oxide nanowires. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 34, pp. 9042-9046.
- 48. LI, Jianye, et. al. Synthesis and structure of Ga₂O₃ nanosheets. In: *Modern Physics Letters B*, 2002, vol. 16, no. 10n11, pp. 409-414.
- 49. ELIAȘEVICI, MA. *Spectroscopia atomică și moleculară*. In: București: Academiei Republicii Socialiste România, 1966, p.1036.
- 50. GAO, YH, et. al. Synthesis, Raman scattering and defects of β-Ga₂O₃ nanorods. In: *Applied physics letters*, 2002, vol. 81, no. 12, pp. 2267-2269.

- 51. CHEN, Zhengwei, et. al. The impact of growth temperature on the structural and optical properties of catalyst-free β-Ga₂O₃ nanostructures. In: *Materials Research Express*, 2016, vol. 3, no. 2, p. 025003.
- ZHANG, Jun, JIANG, Feihong. Catalytic growth of Ga₂O₃ nanowires by physical evaporation and their photoluminescence properties. In: *Chemical physics*, 2003, vol. 289, no. 2-3, pp. 243-249.
- 53. WANG, Xiang, et. al. Study of the Phase Transformation of Single Particles of Ga₂O₃ by UV-Raman Spectroscopy and High-Resolution TEM. In: *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, vol. 8, no. 9, pp. 2189-2195. DOI: 10.1002/asia.201300433.
- 54. BERMUDEZ, VM, PROKES, SM. Infrared spectroscopy and surface chemistry of β-Ga₂O₃ nanoribbons. In: *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 25, pp. 12566-12576.
- 55. GIRIJA, K, et. al. Synthesis, morphology, optical and photocatalytic performance of nanostructured β-Ga₂O₃. In: *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no. 6, pp. 2296-2303.
- 56. 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.
- 57. POLLAK, Fred H. Modulation spectroscopy of semiconductors and semiconductor microstructures. In: *Handbook on Semiconductors*, 1994, vol. 2, no. pp. 527-635.
- 58. VARLEY, Joel B, et. al. Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga₂O₃. In: *Applied physics letters*, 2010, vol. 97, no. 14, p. 142106.
- 59. YAMAGUCHI, Kenji. First principles study on electronic structure of β-Ga2O3. In: *Solid State Communications*, 2004, vol. 131, no. 12, pp. 739-744.
- 60. HE, Haiying, et. al. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases. In: *Physical Review B*, 2006, vol. 74, no. 19, p. 195123.
- 61. PANKOVE, Jacques I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 1975.
- 62. NIKOLAEV, VI., et. al. Epitaxial growth of (2⁻01) β-Ga₂O₃ on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 47, no. pp. 16-19.
- 63. VARSHNI, YP. Band-to-band radiative recombination in groups IV, VI, and III-V semiconductors (I). In: *physica status solidi* (b), 1967, vol. 19, no. 2, pp. 459-514.
- 64. TIPPINS, Hh. Optical absorption and photoconductivity in the band edge of β–Ga₂O₃. In: *Physical Review*, 1965, vol. 140, no. 1A, p. A316. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.-A316.

- 65. MASAHIRO, Orita et. al. Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga₂O₃ thin films. In: *Applied physics letters*, 2000, vol. 77, no. 25, pp. 4166-4168. DOI: <u>10.1063/1.1330559</u>.
- 66. ENCARNACIÓN, Víllora G., et. al. Electrical conductivity and carrier concentration control in β-Ga₂O₃ by Si doping. In: *Applied physics letters*, 2008, vol. 92, no. 20, p. 202120.
- 67. TIAN, Wei, et. al. In-doped Ga₂O₃ nanobelt based photodetector with high sensitivity and wide-range photoresponse. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 34, pp. 17984-17991.
- SHANNON, Rd.T, PREWITT, C.Tfc. Effective ionic radii in oxides and fluorides. In: *Acta Crystallographica* Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1969, vol. 25, no. 5, pp. 925-946.
- 69. LI, Xing, et. al. Study on nitridation processes of beta-Ga2O3 single crystal. In: *Chinese Optics Letters*, 2008, vol. 6, no. 4, pp. 282-285.
- 70. LUO, Yongming, et. al. Synthesis of high crystallization β-Ga2O3 micron rods with tunable morphologies and intensive blue emission via solution route. In: *Materials Science and Engineering: B*, 2007, vol. 140, no. 1-2, pp. 123-127. DOI: <u>10.1016/j.mseb.2007.01.037</u>.
- 71. BINET, Laurent, GOURIER, Didier. Origin of the blue luminescence of β-Ga2O3. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, vol. 59, no. 8, pp. 1241-1249. PII: S0022-3697-(98)00047-X.
- 72. HARWIG, T., KELLENDONK, F.. Some observations on the photoluminescence of doped βgalliumsesquioxide. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, vol. 24, no. 3-4, pp. 255-263. <u>https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90017-8</u>.
- 73. Vasil VI. tsiv, Ya. M. Zakharko, Ya. I. Prim. In: Ukr. Fiz. Zh, 1988, vol. 33, p. 1320.
- 74. SANTOS, NF., et. al. Optical properties of LFZ grown β-Ga2O3: Eu3+ fibres. In: *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 23, pp. 9157-9161.
- 75. GALVÁN, C., et. al. Structural and Raman studies of Ga2O3 obtained on GaAs substrate. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 41, no. pp. 513-518. DOI:<u>10.-</u> <u>1016/j.mssp.2015.10.027</u>.
- 76. WEI, Mi, et. al. Ultraviolet-green photoluminescence of β-Ga₂O₃ films deposited on MgAl6-O10 (100) substrate. In: Optical Materials, 2013, vol. 35, no. 12, p. 2624-2628.
 DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.030.
- 77. LEI, Fu., et. al. Ga₂O₃ nanoribbons: synthesis, characterization, and electronic properties. In: *Chemistry of materials*, 2003, vol. 15, no. 22, pp. 4287-4291.
- 78. LIANG, Ch., et. al. Catalytic synthesis and photoluminescence of β-Ga₂O₃ nanowires. In: *Applied physics letters*, 2001, vol. 78, no. 21, pp. 3202-3204.

- 79. LÓPEZ, Iñaqui, et. al. Study of the relationship between crystal structure and luminescence in rare-earth-implanted Ga₂O₃ nanowires during annealing treatments. In: *Journal of materials science*, 2014, vol. 49, no. 3, pp. 1279-1285. DOI 10.1007/s10853-013-7811-x.
- 80. SINHA, Shyama P. *Europium*. In: Springer-Verlag, 1967, vol. no. p. 188. ISBN 978-3-642-99920-8.
- NOGALES, E., et. al. Cathodoluminescence of rare earth implanted Ga₂O₃ and GeO₂ nanostructures. In: *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, no. 28, pp. 285706. DOI: 10.1088/0957-4484/22/28/285706.
- 82. ЗАЙДЕЛЬ, Александр, ШРЕЙДЕР, Елена. Спектроскопия вакуумного ултрафиолета. Москва: Наука, 1967. 472 с.
- 83. HE, Tao, et. al. Solar-blind ultraviolet photodetector based on graphene/vertical Ga₂O₃ nano-wire array heterojunction. In: *Nanophotonics*, 2018, vol. 7, no. 9, pp. 1557-1562.
 DOI: 10.1515/nanoph-2018-0061.
- 84. SUDHEER, Kumar, et. al. Study of photoconduction properties of CVD grown β-Ga₂O₃ nanowires. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 683, no. pp. 143-148.
 DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2016.05.079</u>.
- 85. HUANG, Lu, et. al. Comparison study of β-Ga2O3 photodetectors grown on sapphire at different oxygen pressures. In: *IEEE Photonics Journal*, 2017, vol. 9, no. 4, pp. 1-8.
 DOI: 10.1109/JPHOT.2017.2731625.
- 86. ZHAO, Bin, et. al. Solar-blind avalanche photodetector based on single ZnO-Ga₂O₃ coreshell microwire. In: Nano letters, 2015, vol. 15, no. 6, p. 3988-3993. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00906.
- 87. JUAN, YM., et. al. Effects of humidity and ultraviolet characteristics on β-Ga₂O₃ nanowire sensor. In: *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 103, pp. 84776-84781.
- 88. BABAN, C., TOYODA, Y., OGITA, M. Oxygen sensing at high temperatures using Ga₂O₃ films. In: *Thin Solid Films*, 2005, vol. 484, no. 1-2, pp. 369-373. <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.-2005.03.001</u>.
- SHIGETOMI S., IKARI, T. Radiative centers in layered semiconductor GaS doped with Zn. In: *Journal of Luminescence*, 2005, vol. 113, no. 1-2, pp. 137-142.
- 90. CARAMAN, Iuliana, et. al. Crystalline structure and optical properties of GaS-CdS nanocomposite. In: physica status solidi (c), 2015, vol. 12, no. 1-2, p. 70-75. <u>https://doi.org/10.-1002/pssc.201400146</u>.
- 91. CARAMAN, M., et. al. Photoelectrical properties of layered GaS single crystals and related structures. In: *Materials Research Bulletin*, 2008, vol. 43, no. 12, pp. 3195-3201.

- 92. WANG, Feng, et. al. Progress on electronic and optoelectronic devices of 2D layered semiconducting materials. In: *Small*, 2017, vol. 13, no. 35, p. 1604298. <u>https://doi.org/10.1002/smll.201604298</u>.
- 93. JAEWOO, Shim, et. al. Electronic and Optoelectronic Devices based on Two-Dimensional Materials: From Fabrication to Application. In: Advanced Electronic Materials, 2017, vol. 3, no. 4, p. 1600364. <u>https://doi.org/10.1002/aelm.201600364</u>.
- 94. JUNG, Chan Su, et al. Photoluminescence and Photocurrents of GaS_{1-x}Se_x Nanobelts. In: *Chemistry of materials*, 2016, vol. 28, no. 16, pp. 5811-5820.
- 95. YAGMURCUKARDES, M., et. al. Nanoribbons: From fundamentals to state-of-the-art applications. In: *Applied Physics Reviews*, 2016, vol. 3, no. 4, p. 041302. <u>https://doi.org/10.1063/-1.4966963</u>.
- 96. JOUANNE, M., JULIEN, C., BALKANSKI, M. Polarization studies of polar phonons of InSe. In: *Physica Status Solidi*. B, Basic Research, 1987, vol. 144, no. 2, pp. K147-K150.
- 97. UMAR, A, et. al. Structural and optical properties of ZnO micro-spheres and cages by oxidation of metallic Zn powder. In: *Superlattices and Microstructures*, 2006, vol. 39, no. 1-4, pp. 238-246. DOI: 10.1016/j.spmi.2005.08.046.
- 98. 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, pp. 103-108.
- 99. ISIK, Mehmet, TUGAY, Evrin, GASANLY, Nizami. Optical properties of GaS crystals: Combined study of temperature-dependent band gap energy and oscillator parameters. In: *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 2017, vol. 55, no. 8, pp. 583-588.
- 100. HAHN, Harry, GÜNTER, Frank. Über die Kristallstruktur des GaS. In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1955, vol. 278, no. 5-6, p. 340-348. DOI: <u>https://doi.org/10.-</u> <u>1002/zaac.19552780516</u>.
- 101. TOMAS, A., et. al. X-ray diffraction and electron microscopy studies of α-and β-Ga₂S₃. In: *physica status solidi (a)*, 1988, vol. 107, no. 2, pp. 775-784. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/ps-sa.2211070232</u>.
- 102. SCHUBERT, von K., Dorre, E., Kluge, M. Zur kristallchemie der B-metalle. 3. Kristallstruktur von GaSe und InTe. In: *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1955, vol. 46, no. 3, pp. 216-224.
- 103. МЕДВЕДЕВА, З.С. Халькогениды галлия и индия. Москва: Наука, 1969.
- 104. HAHN, Harry, KLINGLER, Wilhelm. Ueber die kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃. In: Zeitschrift für anorganische Chemie, 1949, vol. 259, no. 1-4, pp. 135-142.

- 105. BLETSKAN, D.I., KABATSII, V.N., KRANJČEC, M. Photoelectric properties of orderedvacancy Ga₂Se₃ single crystals. In: *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, no. 12, pp. 1290-1295.
- 106. JUNG-SOON, Lee, et. al. Photoluminescence of Ga₂S₃ and Ga₂S₃: Mn single crystals. In: *Solid State Communications*, 1996, vol. 97, no. 12, pp. 1101-1104.
- 107. HO, Ching-Hwa, et. al. Synthesis of In₂S₃ and Ga₂S₃ crystals for oxygen sensing and UV photodetection. In: *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, vol. 245, no. pp. 119-126.
- 108. LIU, H.F, et. al. Synthesis and phase evolutions in layered structure of Ga₂S₃ semiconductor thin films on epiready GaAs (111) substrates. In: *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, no. 5, pp. 3501-3507.
- 109. CAPOZZI, Vito, MINAFRA, A. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, vol. 14, no. 29, pp. 4335.
- 110. KARAMAN, Mi., MUSHINSKII, V.P. Investigation of structure of edge absorption of Gas and Gase crystals. 1975, AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNYSIDE BLVD, WOODBURY p. 934-936.
- 111. AONO, T., KASE, K. Green photoemission of a-Ga₂S₃ crystals. In: *Solid State Communications*, 1992, vol. 81, no. 4, p. 303-305.
- 112. HO, Ching-Hwa, CHEN, Hsin-Hung. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga₂S₃. In: *Scientific reports*, 2014, vol. 4, no. pp. 6143.
- 113. IŞIKHAN, Guler, et. al. Structural and optical properties of Ga₂Se₃ crystals by spectroscopic ellipsometry. In: *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, no. 4, pp. 2418-2422.
- 114. VOEVODIN, V.G., et. al. Large single crystals of gallium selenide: growing, doping by in and characterization. In: *Optical Materials*, 2004, vol. 26, no. 4, pp. 495-499.
- 115. BAKER, E.H. The vapour pressure and resistivity of selenium at high temperatures. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968, vol. no. pp. 1089-1092.
- 116. KOKH, Konstantin, et. al. Synthesis and bridgman growth of Ga₂S₃ crystals. In: *Key En gineering Materials*, 2016. Trans. Tech. Publ. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.-683.71.
- 117. KOKH, K.A., et. al. Growth of GaSe and GaS single crystals. In: *Crystal Research and Technology*, 2011, vol. 46, no. 4, pp. 327-330.
- 118. SCHMID, PH, VOITCHOVSKY, JP., MERCIER, A. Impurity effects on low temperature photoluminescence of GaSe. In: *physica status solidi* (*a*), 1974, vol. 21, no. 2, pp. 443-450.

- 119. MANFREDOTTI, C., et. al. Electrical properties ofp-type GaSe. In: *Il Nuovo Cimento B* (1971-1996), 1977, vol. 39, no. 1, pp. 257-268.
- 120. GOVINDHAN, Dhanaraj, et. al. Crystal growth techniques and characterization: an overview. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*, 2010, Springer, pp. 3-16.
- 121. RMA, Lieth, HJM, Heijligers vd CWM, Heijden. The P-T-X phase diagram of the system Ga-S. In: *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, vol. 113, no. 8, pp. 798.
- 122. KERTMAN, A.V., KRAEVA, N.V., ANDREEV, O.V. Phase diagram of the MgS-Ga₂S 3 system. In: *Russian journal of inorganic chemistry*, 2006, vol. 51, no. 6, pp. 980-982.
- 123. ŽIVKOVIĆ, D., et. al. Thermal analysis of oxidation process of antimony and gallium sulfides, Part II: Kinetics and mechanism of Ga2S3 oxidation process. In: *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 2001, vol. 37, no. 1-2, pp. 57-65.
- 124. ВОЛ, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем, том І. Моска: Государственное издательство физико-математической литературы. 1959, 755 с.
- 125. LÜBBERS, D, LEUTE, V. The crystal structure of β-Ga₂Se₃. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, vol. 43, no. 3, pp. 339-345.
- 126. SPRINCEAN, Veaceslav, et. al. Crystallinity and optical properties of β-Ga₂O3/Ga₂S₃ layered structure obtained by thermal annealing of Ga₂S₃ semiconductor. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, vol. 121, no. pp. 105314.
- 127. CARAMAN, Iuliana, et. al. Optical and Photoelectric Properties of Planar Structures Obtained by Thermal Annealing of Ga2S3 Plates in Zn Vapors. In: *physica status solidi (a)*, 2017, vol. 214, no. 12, p. 1700808.
- 128. KOKH, K.A, et. al. Study of Ga₂S₃ crystals grown from melt and PbCl₂ flux. In: *Materials Research Bulletin*, 2016, vol. 84, no. pp. 462-467.
- 129. CARDETTA, V.L, MANCINI, A.M, RIZZO, A. Melt growth of single crystal ingots of GaSe by Bridgman-Stockbarger's method. In: *Journal of Crystal Growth*, 1972, vol. 16, no. 2, pp. 183-185.
- 130. SINGH, N.B, et. al. Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications. In: *Materials Science and Engineering:* B, 1997, vol. 49, no. 3, pp. 243-246.
- 131. ЧИЖИКОВ, Д.М., СЧАСТЛИВЫЙ, В.П. Селен и селениды. Москва: Наука, 1964.
- 132. 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.

- 133. FELDMAN, L.C, MAYER, J.W. Fundamentals of surface and thin film analysis. In: North Holland, Elsevier Science Publishers, P. O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 1986. p. 145. ISBN 0-444-00989-2. DOI: 10.1016/0168-583X(87)90553-2.
- 134. 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, pp. 43-58.
- 135. MAKHOV, A.F. The penetration of electrons into solids. 1. The intensity of an electron beam, transverse paths of electrons. In: *Soviet Physics-Solid State*, 1961, vol. 2, no. 9, pp. 1934-1941.
- 136. PANKOVE, Jacques I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover publications, Inc., Minelo, 1971, pp. 101-106.
- 137. АКСЕНЕНКО, Михаил, БАРАНОЧНИКОВ, Михаил. *Приемники оптического излуче*ния: Справочник. Радио и связь, 1987.
- 138. HUNGER, Michael. Applications of in situ spectroscopy in zeolite catalysis. In: *Microporous and mesoporous materials*, 2005, vol. 82, no. 3, pp. 241-255.
- ATSUSHI, Manabe, AKIYOSHI, Mitsuishi, YOSHINAGA, Hiroshi. Infrared lattice reflection spectra of II-VI compounds. In: *Japanese journal of applied physics*, 1967, vol. 6, no. 5, p. 593.
- 140. MURPHY, Anthony. Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. Vol. 46. 2007.
- 141. MURPHY, A.B. Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, vol. 39, no. 16, p. 3571.
- 142. BOLDISH, Steven I., WHITE, William B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. In: *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, no. 7-8, pp. 865-871.
- 143. MURPHY, A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, no. 14, pp. 1326-1337.
- 144. MAKINO, T., et. al. Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures. In: *Semiconductor science and technology*, 2005, vol. 20, no. 4, p. S78.
- 145. IKHMAYIES, Shadia J., NASEEM M., El-Haija N., RIYAD N., Ahmad-Bitar. Electrical and optical properties of ZnO: Al thin films prepared by the spray pyrolysis technique. In: *Physica Scripta*, 2010, vol. 81, no. 1, p. 015703.
- 146. БОРЕН Ф., ХАФМЕН Д., ТАТАРСКИЙ, В.И. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Москва: Мир, 1986.

- 147. JANGIR, R., et. al. Synthesis and characterization of β-Ga2O3 nanostructures grown on GaAs substrates. In: *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 22, pp. 9323-9328.
- 148. ГЕРАСИМОВА, Н.Г. ГОРБАЧЕВА, Н.А. Пропускание и отражение фианитов в ВУФ-области спектра. In: Оптико-механическая промышленность, 1988, vol. no. 4, p. 21.
- 149. КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР, М.А. Люминесцентный анализ. Москва: Физ-мат литература, 1961. с. 401.
- 150. PAGONIS, Vasilis, KITIS, George, FURETTA, Claudio. Numerical and practical exercises in thermoluminescence. Springer Science & Business Media, 2006.
- 151. HOOGENSTRAATEN, Willy. Electron traps in zinc sulphide phosphors. In: *Philips Research Report*, 1958, vol. 13, no. p. 515-693.
- 152. DE BLASI C., et. al. Thermoluminescence of n-GaS. In: *physica status solidi* (a), 1983, vol. 78, no. 1, pp. K31-K34.
- 153. ISIK, M., BULUR, Enver, GASANLY, N.M. Low-temperature thermoluminescence in layered structured Ga0. 75In0. 25Se single crystals. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 545, no. pp. 153-156.
- 154. CHEN, Reuven, KIRSH, Yoram. *The analysis of thermally stimulated processes*. Elsevier, 2013.
- 155. BUBE, Richard H. Photoconductivity of solids. RE Krieger Pub. Co., 1978.
- 156. LI, Y., et. al. Efficient assembly of bridged β-Ga₂O₃ nanowires for solar-blind photodetection.
 In: Adv. Funct. Mater., 2010, vol. 20, no. 22, pp. 3972-3978.
- 157. ISIK, M, GASANLY, N.M, GASANOVA, L. Spectroscopic ellipsometry investigation of optical properties of β-Ga2S3 single crystals. In: *Optical Materials*, 2018, vol. 86, no. pp. 95-99. DOI:10.1016/j.optmat.2018.09.049.
- 158. 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 p.
- 159. ZHANG, Yin, et. al. Strain-tuned optoelectronic properties of hollow gallium sulphide microspheres. In: *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 41, pp. 17381-17386.
- 160. LUCAZEAU, G, LEROY, J. Etude vibrationnelle de α Ga2S3. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1978, vol. 34, no. 1, pp. 29-32.
- 161. HOSONO, Hideo. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, vol. 352, no. 9-20, pp. 851-858.

- BANWELL, Colin N. Fundamentals of molecular spectroscopy. McGraw-Hill Book Company, 1973.
- 163. GEORGE, Kathryn, et. al. Low pressure chemical vapour deposition of crystalline Ga₂Te₃ and Ga₂Se₃ thin films from single source precursors using telluroether and selenoether complexes. In: *Physics Procedia*, 2013, vol. 46, no. pp. 142-148.
- 164. MATJAŽ, Kristl et. al. Mechanochemical route for the preparation of nanosized aluminum and gallium sulfide and selenide. In: *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, vol. 31, no. 12, pp. 1608-1612.
- 165. SPRINCEAN V, et al. The Structure and Chemical Composition of Ga 2 O 3 Oxide Prepared by Annealing of Ga 2 Se 3 Crystals. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2019. Springer.
- 166. ЗАЙДЕЛЬ, А. Таблицы спектральных линий. Москва: Наука, 1969.
- 167. АРНАУТОВ, Н.В, et. al. Справочные таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск, 1965. 167 с.
- 168. QIAN, Z.G, et. al. Experimental studies of lattice dynamical properties in indium nitride. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, vol. 16, no. 12, p. R381.
- 169. WOO-SIK, Jung. Synthesis and characterization of GaN powder by the cyanonitridation of gallium oxide powder. In: *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no. 7, pp. 5741-5746.
- 170. TAKUMI, M., KOSHIO, Y., NAGATA, K. X-Ray. Raman and Photoluminescence Study of Vacancy Ordered β-Ga₂Se₃ under High Pressure. In: *physica status solidi* (b), 1999, vol. 211, no. 1, pp. 123-129.
- 171. FINKMAN, E., et. al. Lattice dynamics of tetrahedrally bonded semiconductors containing ordered vacant sites. In: *Physical Review B*, 1975, vol. 11, no. 10, pp. 3785-3793.
- 172. МУШИНСКИЙ, Валерий, КАРАМАН, Михаил. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. Штинца, 1973.
- 173. BRUS, Louis. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. In: *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, vol. 90, no. 12, pp. 2555-2560.
- 174. KUMAR, Sushil, KHAN, M.A. Majeed. Morphological, Optical and DC Conduction Properties of a-GaSe Semiconductor Nanoparticle Thin Films. In: *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, vol. 29, no. 12, pp. 1151-1155.
- 175. DAI, L., et. al. Growth and optical characterization of Ga₂O₃ nanobelts and nanosheets. In: *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, no. 2, pp. 1062-1064.

- 176. GIRIJA, K., THIRUMALAIRAJAN, S., Mangalaraj, D. Morphology controllable synthesis of parallely arranged single-crystalline β-Ga2O3 nanorods for photocatalytic and antimicrobial activities. In: Chemical Engineering Journal, 2014, vol. 236, no. pp. 181-190.
- 177. YU D.P., et. al. Localized cathodoluminescence investigation on single Ga₂O₃ nanoribbon/nanowire. In: *Solid State Communications*, 2002, vol. 124, no. 10-11, pp. 417-421.
- 178. GEORGOBIANI, A.N., et. al. Investigation of deep centres in gallium-doped zinc sulfide crystals. In: *physica status solidi* (a), 1976, vol. 35, no. 1, pp. 251-257.
- 179. Huang, M.H., et. al. kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. In: Science, 2001, vol. 292, no. p. 1897.
- 180. BAGNALL, D.M., et. al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. In: *Journal of Crystal Growth*, 1998, vol. 184, no. pp. 605-609.
- 181. SOBOLEVA, Nina, MELAMID, Azar. Fotoelektronnye pribory. Vysšaja škola, 1974.
- 182. ГЕГУЗИН, Яков. Капля. Москва: Наука, 1977.
- 183. ВОЛ, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем, том II. Москва: Физмат-издат, 1962, vol. no. 514 с.
- 184. SULIMAN, Ali Elkhidir, TANG, Yiwen, XU, Liang. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, no. 18, pp. 1658-1662.
- 185. CHEN, Kuan-Jen, et. al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. In: *Applied Surface Science*, 2008, vol. 254, no. 18, pp. 5791-5795.
- 186. GUESDON, J.P., et. al. Electrical and photovoltaic properties of InxSe1- x thin films. In: *physica status solidi* (a), 1987, vol. 102, no. 1, pp. 327-335.
- 187. ДРАПАК, С.И., еt. al. Собственный окисел, возникающий на поверхности скола селенида галлия в результате длительного хранения. In: Физика и техника полупроводников, 2008, vol. 42, no. 4, pp. 423-430.
- 188. GAUTAM, Ujjal K., et. al. Generation of onions and nanotubes of GaS and GaSe through laser and thermally induced exfoliation. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 11, pp. 3658-3659.
- 189. NANTO, Hidehito, MINAMI, Tadatsugu, TAKATA, Shinzo. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity. In: *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 60, no. 2, pp. 482-484.
- 190. VAN DER ZIEL, J. P., MEIXNER, A. E., KASPER, H. M. Raman scattering from β-GaS.
 In: Solid State Commun., 1973, vol. 12, no. 11, pp. 1213-1215.

- 191. WIETING, T.J, VERBLE, J,L. Interlayer bonding and the lattice vibrations of β-GaSe. In: *Physical Review B*, 1972, vol. 5, no. 4, p. 1473.
- 192. IRWIN, J.C., et. al. Long wavelength lattice vibrations in GaS and GaSe. In: *Solid State Communications*, 1973, vol. 13, no. 9, pp. 1531-1536.
- 193. LUCAZEAU, G. Vibrational spectra of a GaS single crystal. In: *Solid State Communications*, 1976, vol. 18, no. 7, pp. 917-922.
- 194. LUCAZEAU, Guy, BARNIER, Suzanne, LOIREAU-LOZAC'H, Anne-Marie. Spectres vibrationnels, transitions electroniques et structures a courtes distances dans les verres: Sulfures de terres rares-sulfure de gallium. In: *Materials Research Bulletin*, 1977, vol. 12, no. 5, pp. 437-447.
- 195. JULIEN, C., et. al. Vibrational studies of copper thiogallate solid solutions. In: *Materials Science and Engineering: B*, 1999, vol. 57, no. 2, pp. 102-109.
- 196. DMITROGLO, Liliana, et al. Oxide semiconductors-as materials for detecting ozone concentration in the atmosphere. In: 2018, vol. 8, no. 1, p. 27-32.
- 197. VATAVU, Elmira, et. al. Optical and structural properties of n- and p- InSe/In2O3 heterostructures. In: *Journal of Luminescence*, 2020, vol. no. pp. 117550.
- 198. COLEMAN, Victoria A., JAGADISH, C. Basic properties and applications of ZnO, in Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. 2006, Elsevier. pp. 1-20.
- 199. SHIGETOMI, S., IKARI, T, NISHIMURA, H. Photoluminescence spectra of p-GaSe doped with Cd. In: *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 69, no. 11, pp. 7936-7938.
- 200. SHIGETOMI, S., et. al. Deep Levels of Zn-Doped p-GaSe. In: physica status solidi (a), 1991, vol. 128, no. 2, pp. K95-K98.
- 201. MANFREDOTTI, C., et. al. Hall effect in n-type GaS. In: Solid State Communications, 1976, vol. 19, no. 4, pp. 339-342.
- 202. TOMOYOSHI, Aono, KUNIO, Kase, AKIRA Kinoshita. Near-blue photoluminescence of Zn-doped GaS single crystals. In: *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 74, no. 4, pp. 2818-2820.
- 203. RAZBIRIN, B.S., et. al. Indirect excitons and phononless transitions in GaS. In: *SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS-USSR*, 1973, vol. 7, no. 6, pp. 753-755.
- 204. SHIGETOMI, S., SAKAI, K., IKARI, T. Photoluminescence of layered semiconductor GaS doped with Mn. In: *physica status solidi* (*b*), 2004, vol. 241, no. 11, pp. 2607-2612.
- 205. CARAMAN, Iuliana, et. al. Crystalline structure, photoluminescence and optical absorption of β-Ga2S3 crystals. In: 2013, ISBN:978-9975-62-343-8.

- 206. МУШИНСКИЙ, Валерий, КАРАМАН, Михаил. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. Штиинца, 1975.
- 207. GROSS, E.F., SUSLINA, L.G. ZNS SINGLE CRYSTALS AND THEIR ABSORPTION-EDGE SPECTRUM AT LOW TEMPERATURES. Mezhdunarodnaya Kniga 39 Dimitrova UL., 113095. MOSCOW, 1959, cc. 115-117.
- 208. GROSS, E.F., SUSLINA, L.G., KOMAROVSKIKH, K.F. Opt. i Spektroskopiya 8, 516 (1960). In: *Opt. Spectry*, 1960, vol. 8, no. p. 273.
- 209. LANDSBERG, Peter T. Recombination in semiconductors. Cambridge: University Press, 2003.
- 210. MIKLOSZ, John C., WHEELER, Robert G. Exciton structure and magneto-optical effects in zns. In: *Physical Review*, 1967, vol. 153, no. 3, p. 913.
- 211. NOGALES, E., MÉNDEZ, B., PIQUERAS, J. Cathodoluminescence from β-Ga₂O₃ nanowires. In: *Applied physics letters*, 2005, vol. 86, no. 11, p. 113112.
- 212. FIKADU, Alema, et. al. Solar blind photodetector based on epitaxial zinc doped Ga₂O₃ thin film. In: *physica status solidi* (a), 2017, vol. 214, no. 5, p. 1600688.
- 213. RIEDE, V., et. al. Polarization-dependent infrared optical properties of GaS. In: *Physica B*+ *C*, 1980, vol. 100, no. 3, pp. 355-363.
- 214. KIPPERMAN, Ah.M. Thermoelectric power and electrical conductivity of layer compounds n-GaS and n-GaSe. In: *Solid State Communications*, 1971, vol. 9, no. 21, pp. 1825-1827.
- 215. TANSIR, Ahamad, SAAD M, Alshehri. Green Synthesis and Characterization of Gallium (III) Sulphide (α-Ga2S3) Nanoparicles at Room Temperature. In: *Nano Hybrids*, 2014. Trans Tech Publ. pp.37-46.
- 216. KORBUTOWICZ, R, STAFINIAK, A, SERAFIŃCZUK, J. Ga₂O₃ nanowires preparation at atmospheric pressure. In: *Materials Science-Poland*, 2017, vol. 35, no. 2, pp. 412-420.
- 217. HO H.P., et. al. Synthesis of beta gallium oxide nano-ribbons from gallium arsenide by plasma immersion ion implantation and rapid thermal annealing. In: *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 382, no. 5-6, pp. 573-577.
- 218. TEKE, Ahmet, et. al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. In: *Physical Review B*, 2004, vol. 70, no. 19, p. 195207.
- 219. MUTH, J.F., et. al. Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition. In: *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 85, no. 11, pp. 7884-7887.
- 220. MEYER, B.K., et. al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. In: *physica status solidi* (*b*), 2004, vol. 241, no. 2, pp. 231-260.

- 221. WANG, X.S., et. al. Ferroelectric and dielectric properties of Li-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. In: *Applied physics A*, 2003, vol. 77, no. 3-4, pp. 561-565.
- 222. YOUN-SEON, Kang, HAE-YEOL, Kim, JAI-YOUNG, Lee. Effects of Hydrogen on the Structural and Electro-optical Properties of Zinc Oxide Thin Films. In: *Journal of The Electro-chemical Society*, 2000, vol. 147, no. 12, p. 4625.
- 223. LOOK, David C. Doping and defects in ZnO, in Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. 2006, Elsevier. pp. 21-42.
- 224. MARFAING, Y. Photoconductivity photoelectric effects, in Handbook on semiconductors. 1994, T.S.Moss. pp. 679-777.
- 225. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ, Всеволод. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Москва: Наука, 1966.
- 226. РЫВКИН, Соломон. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва: Физматгиз, 1963.
- 227. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ, Всеволод. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Москва: Наука, 1966.
- 228. BALITSKII, O.A., et. al. Thermal oxidation of cleft surface of InSe single crystal. In: *Materials Science and Engineering: B*, 1998, vol. 56, no. 1, pp. 5-10.
- 229. BALITSKII, O.A. Thermal Oxidation of Gallium-Indium Selenide and the In-Ga-Sc-O Phase Diagram. In: *Materials Science*, 2001, vol. 37, no. 4, p. 684.
- 230. STAKHIRA, Y.M., TOVSTYUK, N.K. Analysis of the behaviour of chalcogen and oxygen in the system of GaSe–Ga₂Se₃–Ga₂O₃. In: *Materials Science and Engineering: B*, 2005, vol. 116, no. 2, pp. 112-118.
- 231. ТОВСТЮК, Корней. Физические основы полупроводникового материаловедения: Сборник научных трудов. Наукова думка, 1986.
- 232. HUI, Yan, et. al. Transition metal oxide nanowires synthesized by heating metal substrates. In: *Materials Research Bulletin*, 2011, vol. 46, no. 11, pp. 2120-2124.
- 233. RUI, Xu, et. al. Ultrathin α-Fe₂O₃ nanoribbons and their moiré patterns. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 12, pp. 6879-6883.
- 234. SHIGETOMI, S, IKARI. T., NAKASHIMA, H. Optical and electrical properties of layer semiconductor p-GaSe doped with Zn. In: *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 74, no. 6, pp. 4125-4129.
- 235. КУДРИНСКИЙ, З.Р, КОВАЛЮК, З.Д. Гетеропереходы, сформированные отжигом слоистых кристаллов GaSe и InSe в парах цинка. In: *Технология и конструирование в* электронной annapamype, 2012.

- 236. CHADI, D.J. Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe wide-band-gap semiconductors. In: *Physical review letters*, 1994, vol. 72, no. 4, p. 534.
- 237. REYNOLDS, D.C., LITTON, C.W., COLLINS, T.C. Zeeman effects in the edge emission and absorption of ZnO. In: *Physical Review*, 1965, vol. 140, no. 5A, p. A1726.
- 238. YANBO, Li, et. al. Efficient assembly of bridged β-Ga₂O₃ nanowires for solar-blind photodetection. In: *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 22, pp. 3972-3978.
- 239. БАБУШКИН, Александр, БАЖУЛИН, Павел, КОРОЛЕВ, Федор. Методы спектрального анализа: Учебное пособие. МГУ, 1962.
- 240. JIANYU, Du., et al. Highly sensitive and ultrafast deep UV photodetector based on a β-Ga₂O₃ nanowire network grown by CVD. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, vol. 49, no. 42, pp. 425105.
- 241. VATAVU-CUCULESCU, Elmira, et. al. Structura cristalină şi proprietățile optice ale materialelor compozite obținute prin intercalare cu Cd a monocristalelor de GaSe şi GaTe. În: *Studia Universitatis Moldaviae* (Seria Științe Exacte şi Economice), 2019, vol. 127, no. 7, pp. 3-11.
- 242. LEONTIE, Liviu, et. al. Synthesis and optical properties of Ga₂O₃ nanowires grown on GaS substrate. In: *Thin Solid Films*, 2019, vol. 689, no. p. 137502.
- 243. SPRINCEAN, Veaceslav. Sinteza şi morfologia structurilor β-Ga₂O₃-Ga₂S₃. În: *Studia Universitatis Moldaviae* (Seria Ştiinţe Exacte şi Economice), 2019, vol. 122, no. 2, pp. 15-22.
- 244. SPRÎNCEAN, Veaceslav. Crystal lattice dynamics of oxides obtained from GaS. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics*, 2018, p. 219.
- 245. SPRINCEAN, Veaceslav, et. al. Thermal analysis of the composition of gallium and sulfur oxides obtained by thermal oxidation of gallium (III) sulfide. In: *Central and Eastern European Conference*, 2017, p. 312.
- 246. SPRINCEAN, Veaceslav. Creșterea nanoformațiunilor de β-Ga₂S₃ prin tratamentul termic al monocristalelor de Ga₂S₃ în atmosferă. În: *Conferința ştiințifică națională cu participare internațională ,,Integrare prin cercetare şi inovare* '' Chișinău: CEP USM, 2018, pp.272-274.
- 247. SPRINCEAN, Veaceslav, et. al. Structura cristalină şi compoziția nanoformațiunilor de Ga₂O₃, obținute prin oxidare termică a plăcilor de GaS intercalate cu Zn. În: *Conferința ştiințifică națională cu participare internațională ,,Integrare prin cercetare şi inovare'*. Chişinău: CEP USM, 2019, 7-8 noiembrie, pp.259-262. ISBN 978-9975-149-46-4.

- 248. SPRINCEAN, Veaceslav, et. al. Procese de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compozitul Ga₂O3/Ga₂Se₃ şi în structurile microlamelare-Ga₂O₃/GaSe. În: *Conferința ştiințifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare şi inovare"*, 10-11 noiembrie. Chişinău: CEP USM, 2020, pp. 288-289. ISBN 978-9975-152-48-8.
- 249. SPRINCEAN, V, et. al. Luminescence of β-Ga₂O₃ Nanoforms Obtained by Oxidation of GaSe Doped with Eu. In: *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2019. Springer.
- 250. UNTILA, Dumitru, et. al. Caracterizarea structurală a nanoformațiunilor de Ga₂O₃ obținute prin tratament termic al monocristalelor Ga₂S₃. In: 2018, ISBN: 978-9975-45-540-4.
- 251. CHIZHIKOV, David, SCHASTLIVYI, Viktor. Selen i selenidy. Nauka, 1964.
- 252. TAMOTSU, Okamoto, et. al. Optical anisotropy of vacancy-ordered Ga₂Se₃ grown by molecular beam epitaxy. In: *Japanese journal of applied physics*, 1992, vol. 31, no. 2B, p. L143.
- 253. GALCHINETSKII, L.P., et. al. Radiation Resistance of the IR Transmittance of Ga₂Se₃ Crystals. In: *At. Energ*, 1981, vol. 50, no. 2, pp. 144-145.
- 254. POPESCU, M., et. al. Amorphous thin films in the gallium-chalcogen system. In: *physica status solidi* (*b*), 2016, vol. 253, no. 6, pp. 1033-1037.
- 255. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводников. Москва: Мир, 1973. 458 с.
- 256. MCCLUSKEY, Matthew D, HALLER, Eugene E. *Dopants and defects in semiconductors*. CRC Press, 2018.
- 257. UKHANOV, Iu. I. Optical properties of semiconductors. In: *Moscow Izdatel Nauka*, 1977, vol. no. p. 148.
- 258. WEN, Bin, et. al. Pressure dependent phase stability transformations of GaS: A first principles study. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010, vol. 13, no. 4, pp. 295-297.
- 259. AULICH, E., BREBNER, J.L., MOOSER, E. Indirect energy gap in GaSe and GaS. In: *physica status solidi* (b), 1969, vol. 31, no. 1, pp. 129-131.
- 260. TAYLOR, Michael J. Raman and infrared spectra and vibrational assignments of gallium (II) sulphide. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 1973, vol. 1, no. 4, pp. 355-358.
- 261. O'DONNELL, K.P., CHEN, X. Temperature dependence of semiconductor band gaps. In: *Applied physics letters*, 1991, vol. 58, no. 25, pp. 2924-2926.

ANEXE

Anexa 1. Analiza compoziției elementare

Este cunoscut [251] că compușii binari a sulfului și a seleniului în particular sulfurile și seleniurile de Ga sublimă la temperaturi mult mai mici decât punctul de solidificare. Astfel este de așteptat că la răcirea lingourilor policristalul în interiorul containerelor se acumulează un surplus de S sau Se care la temperatura camerei se condensează, atât pe suprafața produsului sintetizat cât și pe pereții interni a containerului.



Fig. A1.1 Compoziția elementară la suprafața compusului Ga₂S₃ sintetizat din componente elementare Ga și S luate în cantități stoichiometrice. a- Imaginele EDX a suprafeței, b-Diagramele EDX [RP].

Tabelul A1.1 Compoziția elementară la suprafața compusului Ga₂S₃ sintetizat din componente elementare Ga și S luate în cantități stoichiometrice.

Elementele	Compoziția procentuală a elementelor chimice, % at.						
chimice	SP I	SP II	SP III				
SK	74,28	73,25	73,71				
Ga L	25,72	26,75	26,29				
Total	100	100	100				

În Figura A1.1 sunt prezentate diagramele EDX înregistrate de la materialul colectat de pe suprafața compusului Ga₂S₃proaspăt sintetizat. Din aceste diagrame se vede că pe suprafața lingoului sintetizat din componente elementare *Ga* și *S* luate în cantități stoichiometrice se conține un surplus de ~ $33 \div 36$ % at. de *S*. Concentrația seleniului pe suprafața plăcii de *GaSe* este mult mai mică și după cum se vede din analiza EDS Tabelul A1.1 surplusul de *Se* este repartizat omogen pe suprafață și este de ~6,3 % atomice de *Se*. Un mic surplus de *Se* poate fi evidențiat datorită faptului că la suprafața plăcilor de *GaSe* se găsește stratul atomar de *Se*.

Anexa 2. Analiza structurală a materialului obținut prin TT în vaporii de *Zn* a monocristalelor *GaS*

În Figura A2.1 este prezentată diagrama XRD a compusului obținut prin TT la temperatura 873 K în vapori de *Zn* a plăcilor de *GaS* timp de 3 ore. Unghiurile 2θ , intensitatea arbitrară și semi lățimea (FWHM) a liniilor de difracție sunt incluse în Tabelul A2.1.

Liniile de difracție a razelor X au fost identificate cu cardul PDF 840499 a compusului GaS și cardului PDF 80-0020 pentru ZnS cubic. Conform acestor carduri compozitul este format din cristalite de β -GaS cu rețea hexagonală cu parametrii: a=3,587 Å, c=15,492 Å și cristalite de ZnS cu rețea cristalină cubică cu parametrul a=5,345 Å. Cristalitele de GaS au formă de nanolamele cu dimensiuni de la 100 până la 150 nm pe când dimensiunile cristalitelor de ZnS sunt de ~2 ori mai mici



Fig. A2.1 Diagrama XRD a compusului obținut prin TT la T=873 K în vapori de Zn a plăcilor de GaS timp de 3 ore [RP].

Tabelul A2.1 Identificarea diagramei XRD a compusului obținut prin TT la temperatura 873 K timp de 3 ore în vapori de Zn a plăcilor monocristaline de GaS.

.Nº	Date exp	perimentale	Card PDF PDF 840499, PDF 80-0020							
	2θ, °	<i>I</i> , u.a.	2θ, °	FWHM, °	Int. I(cps°)	Size (Å)	Copus Chimic	h k l		
1.	11,46	5049858,70	11,453	0,058	362428	1444	GaS	002		
2.	22,98	11378293,00	22,972	0,061	861492	1385	GaS	004		
3.	28,76	41879,20	28,91	0,172	687	499	ZnS	111		
4.	33,72	35500,00	33,50	-	870	-	ZnS	200		
5.	34,74	2914146,10	34,73	0,67	292810	1285	GaS	006		
6.	46,88	788417,00	46,89	0,075	87393	1193	GaS	008		
7.	50,62	38933,30	50,62	0,195	5330	471	GaS	110		
8.	56,58	13729,20	57,12	-	117	-	ZnS	311		
9.	59,64	67816,70	59,50	0,086	7776	1100	GaS	200		
10.	59,82	33795,80	59,90	-	9210	-	ZnS	202		
11.	65,26	15304,20	64,70	-	280	-	GaS	204		
12.	73,26	650608,00	73,15	0,101	103282	1023	GaS	116		
-----	-------	-----------	-------	-------	--------	------	-----	------		
13.	77,98	12562,50	77,87	-	80	-	ZnS	300		
14.	80,50	12487,50	80,26	-	192	-	ZnS	400		
15.	88,20	413863,00	88,20	0,124	79122	925	GaS	0014		
16.	88,48	217104,00	89,80	-	32240	-	ZnS	422		

În diagrama XRD Figura A2.1 se evidențiază trei liniile de difracție de intensitate mică la unghiurile 2θ egale cu 37,70°, 40,82° și 42,84° care conform cardului PDF 01-071-0505 corespund difracției de la ansamblurile de plane cristalografice cu indicii Miller (3 0 3), (1 2 5) și (2 2 3) a cristalelor de *Ga* cu rețea cristalină trigonală cu parametrii a=b=9,0870 Å, c=17,020 Å, $\alpha=\beta=90^{\circ}$ și $\gamma=120^{\circ}$. Așa dar în rezultatul TT a plăcilor de *GaS* în vapori de *Zn* se rup legăturile *Ga* cu sulful de la suprafața împachetărilor elementare *S-Ga-Ga-S*, formându-se compozitul *ZnS* cu galiul sub formă de clasteri metalici.



Fig. A2.2 Diagrama XRD a materialului obținut prin TT_{Zn} a plăcii monocristalului de GaS la temperatura 873 K timp de 24 ore [RP].

În Figura A2.2 este prezentată diagrama XRD a materialului obținut prin TT la temperatura 873 K timp de 24 ore în vapori de Zn a plăcilor monocristaline de GaS. Identificarea liniilor de difracție făcută cu cardurile PDF 840499, PDF 01-071-2672, PDF 01-074-5000, și PDF 01-071-0505 pentru GaS, Ga₂S₃, ZnS, și Ga respectiv. În Tabelul A2.2 sunt incluse unghiurile 2 θ intensitatea relativă a liniilor de difracție, compusul chimic respectiv și indicii Miller a planelor cristalografice de la care detractează razele X cu lungimea de undă λ_{CuKa} =1,54060 Å. După cum se vede din acest tabel materialul studiat este un compozit alcătuit din cristalite a compusului de bază GaS a compusului Ga₂S₃, ZnS și de Ga-metalic. Liniile intense 1, 3, 7, 18, 24 prezente la unghiurile 2 θ egale cu 11,34°, 22,87°, 34,62°, 73,14° și 88,12° corespund difracției de la rețeaua cristalină hexagonală (Singonra P63/mmc) cu parametrii: a=3,592 Å și c=15,465 Å a compusului β -GaS. Lărgimea excesivă a acestor linii indică despre dimensiunile submicronice a cristalelor de GaS din compozit. Dimensiunile medii a cristalelor de GaS din compozit s-au determinat din analiza conturului liniei de difracție corespunzătoare unghiului 2θ =50,519° folosind formula Debye-Scherrer (3.1).

Nr.	Valori experimentale		<i>GaS</i> Card PDF 840499		Ga ₂ S PDF 2	53 card 01-071- 672	ZnS PDF 5	Card 01-074- 000	Ga PDF 0	Card 01-071- 505
	2θ, °	I, (11.8.)	2 <i>θ</i> , °	h k l	$2 heta, \circ$	h k l	2 <i>θ</i> , °	h k l	2θ, °	h k l
1.	11.34	43.57	11.41	002	-	-	-	-		+
2.	22,224	3,92	-	-	-	-	-	-		-
3.	22,87	100,00	22,93	004						
4.	28,64	6,36	28,73	100			28,91	111	28,55	0 0 60
5.	29,23	4,70	28,91	101						
6.	30,92	1,53					30,89	101		
7.	33,57	4,21	33,65	103			33,50	200		
8.	34,62	25,11	34,64	006					34,82	205
9.	36,97	3,40	-	-					36,84	214
10.	41,04	6,97	41,11	105	41,20	022				
11.	45,58	2,39	45,65	106						
12.	46,78	7,41	46,85	008						
13.	48,40	1,61			48,32	-223				
14.	50,52	19,06	50,59	107	50,42	-1 3 2				
15.	52,23	1,74			52,14	222	52,39	103		
16.	53,88	1,18					53,61	1 0 94		
17.	55,84	1,70					55,92	0 2 1 3		
18.	56,41	2,66	56,52	114	56,31	421				
19.	57,74	1,10					57,12	311	57,69	0 2 31
20.	59,67	1,93	59,50	200			59,90	222		
21.	62,27	1,25					62,30	0 2 55		
22.	62,98	1,87	63,07	116						
23.	64,53	1,15					64,38	202		
24.	67,34	1,60	67,41	1 0 10						
25.	70,63	1,25					70,40	400		_
26.	71,58	1,73	71,67	118	71,56	-243				-
27.	73,14	8,02	73,22	0012						
28.	73,75	6,58	73,79	1011						
<u>29.</u>	74,51	3,16	74,60	20.7			00.04	120		-
<u> </u>	80,42	2,62	80,47				80,26	420		
31.	80,65	2,08					80,73	2149		
32.	81,94	1,65	92.06	210			81,95	2155		
<u> </u>	82,24	1,08	82,00	210			01 20	2.0.1		
<u> </u>	04,/4	1,30					04,28	201		
<u> </u>	00,394 87 55	1,50	87 50	1012	-	+	00,33	219	+	+
<u> </u>	88 12	<i>2,23</i>	88 19	0.0.14		+		+	+	+
37.	00,12 88 /1	2 74	00,10	0014	88 20	115				+
30.	89.02	1 50	-	-	89.36	044	89.80	422		
57.	07,02	1,59	1		07,50	0 7 7	07,00	T 4 4		1

Tabelul A2.2 Identificarea compoziției materialului obținut prin TT_{Zn} a plăcilor monocristaline de GaS la temperatura 873 K timp de 24 ore.

Pentru λ =1,54060 Å, β =0,56°, din formula (3.1) se obține d=16 nm. Așadar dimensiunile medii a cristalelor de *GaS* din compozit sunt de ~16 nm. Putem conchide că în rezultatul TT_{*Zn*} la

temperatura 873 K timp de 24 ore placa monocristalină de *GaS* se granulează în cristalite cu dimensiuni manometrice (16 nm).

Din analiza ansamblurilor de linii de difracție din diagrama (Figura A2.2) cristalitele de *ZnS* din compozit aparțin la trei sisteme cristalografice: cubică (*c*), hexagonală (*h*) și trigonale. Liniile de difracție de la unghiurile 2 θ egal cu 28,64°; 33,56°; 59,67°; 70,63° și 80,42° conform cardului PDF 80-0020 corespund difracției de la planele cristalografice cu indicii Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 2), (4 0 0) a rețelei cubice *ZnS* cu parametru *a*=5,345Å. Liniile XRD de la 2 θ egal cu 28,64°; 53,88°; 55,84°; 62,27°; 80,65° și 81,94° conform cardului PDF 800007 se identifică ca difracție de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (h k l)- (1 0 1), (1 0 3), (2 0 2), (2 0 1) și (2 7 9) a cristalitelor *ZnS* cu rețea hexagonală (Singoura P63/mc) cu parametrii: *a*=3,777 Å și *c*=6,188 Å.

În diagrama XRD (intervalul de unghi 2θ de la 10° până la 90° se evidențiază câteva linii de difracție la unghiurile 2θ egale cu 41,04°; 48,40°; 50,52°; 56,41°; 71,58°; 73,75°; 88,41° și 89,62° care conform cardului PDF 01-071-2672 se identifică difracția a razelor X de la planele cristalografice cu indicii (h k l) (0 2 2), (-2 2 3), (-1 3 2), (4 2 1), (-2 4 3), (-4 4 3), (1 1 5) și (0 4 4) a cristalelor monoclinice (grupa spațială C_c) Ga_2S_3 cu parametri a celulei elementare: a=11,107Å, b=6,396Å, c=7,021Å, $\alpha=\gamma=90°$ și $\beta=121,17°$.

Întrucât materialul analizat conține cristalite de GaS, Ga_2S_3 , ZnS se poate admite ca compozitul se obține în rezultatul reacției:

$$4GaS + Zn \rightarrow Ga_2S_3 + ZnS + 2Ga \tag{A2.1}$$

Prezența cristalelor de *Ga* în compozit se confirmă prin prezența în diagrama XRD (Figura A2.2) a liniilor de difracție cu unghiurile 2θ egale cu 36,84°, 47,90° și 66,89° care conform cardului PDF 01-071-0505 aparțin rețelei trigonale a cristalelor de galiu cu parametri a celulei elementare: a=b=9,087 Å, c=17,020 Å, $\alpha=\beta=90°$ și $\gamma=120°$.

Nr.	Da experii	ate nentale	Card PDF 000576, PDF 491362, PDF 79-2205, PDF 760725.				
	2θ , °	<i>I</i> , u.a.	Compus chimic	h k l			
1	11,35	4476	GaS	002			
2	18,74	548	Ga_2O_3	-2 0 1			
3	22,22	4826	GaS	004			
4	22,87	9765	GaS	004			
5	27,21	875	Ga_2S_3	020			
6	27,67	2787	Ga_2S_3	020			
7	29,14	3234	ZnS	111			
8	29,76	2181	Ga_2S_3	0 0 2			

Tabelul A2.3 Identificarea compoziției chimice a materialului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 1073 K timp de 6 ore a compozitului *GaS-ZnS-Ga*₂S₃.

9	30,47	1623	Ga_2O_3	-4 0 1
10	31,62	2444	ZnO	100
11	32.48	1030	Ga_2S_3	-2 2 1
12	33.37	1073	Ga_2O_3	-111
13	34.63	3115	Ga	100
14	35.12	2113	Ga_2O_3	111
15	35,66	946	-	-
16	36,00	768	7n0	101
17	26.06	803	GaS	104
18	27.25	1017	GasOs	401
10	37,35	1017	Gu_2O_3	211
19	38,31	024	Gu_2O_3	-511
20	39,49	924	Ga	220
21	41,04	11/8	Gas	105
22	42,36	674	Ga	312
23	42,96	776	Ga_2O_3	311
24	44,65	613	Ga_2O_3	-601
25	45,75	1248	Ga_2O_3	600
26	46,8	1382	GaS	008
27	47,49	827	ZnO	102
28	48,55	2877	Ga	208
29	49,64	4810	Ga_2O_3	-6 0 2
30	50,51	2397	Ga_2O_3	-4 0 3
31	52,11	1004	Ga_2S_3	222
32	53,91	1056	Ga_2S_3	312
33	54,54	881	Ga_2O_3	511
34	56,4	1129	ZnO	110
35	57,65	1819	Ga_2O_3	313
30	50,79	1315	Ga_2S_3	-333
3/	59,78	1199	Ga_2O_3	020
30	62.98	1032	$\overline{7n0}$	103
40	63.98	1032	GasSa	-242
40	64 61	1975	Ga_2O_2	512
42	66.47	683	ZnO	200
43	67.22	686	Ga_2O_3	313
44	69,52	889	Ga_2O_3	420
45	70,21	989	Ga_2O_3	022
46	73,16	1679	GaS	0 0 12
47	73,72	1310	Ga_2O_3	-4 2 1
48	74,51	948	Ga	4 0 10
49	75,65	759	Ga_2S_3	621
50	77,92	773	Ga_2S_3	151
51	78,56	955	Ga_2O_3	513
52	80,44	1085	Gas	1012
53	82,16	<u>811</u>	Ga_2O_3	-804
54	84,33	843	$\frac{Ga_2S_3}{Ga_2S_3}$	/ 3 U
55	05,24 87 52	818	Gu_2O_3	820
57	88.12	1336	Ga2O3	223
58	89.03	839	Ga2O3	-605
		557	04203	555

Anexa 3. Interpretarea maximelor din diagramele XRD ale cristalelor de Ga₂S₃

NI-	Valori ex	perimentale	e Carduri				
ТЛГ.	РТ	DT	Compozit	PDF	2θ (°)	I, u. a.	h k l
1.	16,86	16,70	Ga_2S_3	01-071-2672	16,70	61,4	110
2.	18,84	18,76	Ga_2S_3	01-071-2672	18,66	40,5	200
3.			Ga_2O_3	01-087-1901	18.95	9.0	-201
4.	25,70	25,63	Ga_2S_3	01-071-2672	25,58	17,9	-202
5.	28,00	27,90	Ga_2S_3	01-071-2672	27,82	100,0	020
6.	29,86	29,77	Ga_2S_3	01-071-2672	29,72	75,9	002
7.			Ga_2O_3	01-087-1901	30.06	46.0	400
8.		30,17	Ga_2O_3	01-087-1901	30,12	45,6	400
9.		30,59	Ga_2O_3	01-087-1901	30,51	56,0	-4 0 1
10.			Ga_2O_3	01-087-1901	31.73	93.0	002
11.	31,86	31,74	Ga_2S_3	01-071-2672	31,76	33,2	021
12.		33,56	Ga_2O_3	01-087-1901	33,49	25,3	-111
13.		35,29	Ga_2O_3	01-087-1901	35,22	100	111
14.		37,56	Ga_2O_3	01-087-1901	37,48	34,8	401
15.			Ga_2O_3	01-087-1901	38.39	59	-4 0 2
16.	38,58	38,48	Ga_2S_3	01-071-2672	38,44	6,9	112
17.	41,08	40,99	Ga_2S_3	01-071-2672	40,95	29,4	221
18.	41,44	41,44	Ga_2S_3	01-071-2672	41,37	12,7	-313
19.		45,87	Ga_2O_3	01-087-1901	45,84	21,5	-312
20.	49,36	49,30	Ga_2S_3	01-071-2672	49,29	53,8	-331
21.							
22.			Ga_2O_3	01-087-1901	49.54	6.4	402
23.	54,04	53,99	Ga_2S_3	01-071-2672	53,99	24,9	023
24	57,58	57,60	Ga_2S_3	01-071-2672	57,61	4,4	040
24.			Ga_2O_3	01-087-1901	57,66	25,7	-313
25.	58,82	58,78	Ga_2S_3	01-071-2672	58,78	15,6	-333
26.	59,90	59,84	Ga_2S_3	01-071-2672	59,85	7,6	511
27.			Ga_2O_3	01-087-1901	59.89	21	113
28.		62,77	Ga_2O_3	01-087-1901	62,74	11,4	710
29.		64,76	Ga_2O_3	01-087-1901	64,71	33,4	-712
30	81,10	81,02	Ga_2S_3	01-071-2672	81,07	3,0	350
50.			Ga_2O_3	01-087-1901	81,01	0,1	1000
31.			Ga_2O_3	01-087-1901	81.37	0.1	023
32.			Ga_2O_3	01-087-1901	86.22	1.4	223
22	86,40	86,36	Ga_2S_3	01-071-2672	86,45	5,0	640
55.			Ga_2O_3	01-087-1901	86,35	1,3	005

Tabelul A 3.1 Interpretarea maximelor din diagramele XRD ale cristalelor de Ga_2S_3 : până la tratament (PT) și după tratament (DT) în atmosferă, la temperatura 1073 K, timp de 4 ore.

Anexa 4. Analiza spectrelor FTIR

Spectrul FTIR de reflexie a monocristalului Ga_2S_3 este prezentat în Figura A4.1 (a), observăm că în intervalul numerelor de undă 180÷700 cm⁻¹ sunt prezente 3 benzi. Numerele de undă a acestor benzi FTIR sunt incluse în Tabelul A 4.1. Sub banda IR din regiunea 450÷630 cm⁻¹, probabil este determinată de vibrațiile multifononice și a impurităților absorbite în stratul de suprafață. Celelalte două sub benzi – una în intervalul numerelor de undă 380÷445 cm⁻¹ și alta structurată la numerele de undă 200÷370 cm⁻¹ sunt determinate de vibrațiile tetraedrelor *Ga-S4* și a impurităților.



Fig. A4.1 Spectrul de reflexie FTIR: (**a**) - al monocristalelor α - Ga_2S_3 la T=293 K; (**b**) – pulbere α - Ga_2S_3 și (**c**) - monocristalelor α - Ga_2S_3 supuse TT la T=873 K timp de 12 ore în vapori de Zn [RP].

Tabelul A 4.1 Spectru	l FTIR a monoci	ristale	$lor \alpha$ -	Ga_2S_2
-----------------------	-----------------	---------	----------------	-----------

№	Monocristal α-Ga ₂ S ₃ la T=293 K		Pulbo	ere α - Ga_2S_3	Monocristal α-Ga ₂ S ₃ supuse TT la T=873 K timp de 12 ore în vapori de Zn		
	v, cm ⁻¹	Absorbanta,	<i>v</i> , cm ⁻¹	Absorbanta,	<i>v</i> , cm ⁻¹	Absorbanta,	
		u. a.		u. a.		u. a.	
1.	444,86	1,67	619,49	5,67	625,43	7,54	
2.	421,53	31,74	606,93	10,91	614,59	10,18	
3.	412,08	45,94	579,79	26,18	429,51	27,82	
4.	392,64	9,53	573,06	26,52	412,41	48,89	
5.	356,86	34,85	558,59	30,18	372,11	16,27	
6.	343,86	37,24	551,41	31,71	353,99	45,7	
7.	336,19	42,43	532,91	34,92	334,85	43,39	
8.	330,86	40,02	521,92	33,26	327,4	40,75	

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$,93 ,22 ,98 ,89 ,82 ,57 ,55 ,23
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,22 ,98 ,89 ,82 ,57 ,55 ,23
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$,98 ,89 ,82 ,57 ,55 23
12.285,6413,36447,455,63265,9421.13.271,3112,03430,8520,85248,3318.14.261,869,83422,4425,58237,8318.15.250,424,47411,6728,31228,3419.16.239,086,41391,3714,3213,120.17.233,644,87379,048,44200,415.	,89 ,82 ,57 ,55 ,23
13.271,3112,03430,8520,85248,331814.261,869,83422,4425,58237,831815.250,424,47411,6728,31228,341916.239,086,41391,3714,3213,12017.233,644,87379,048,44200,415	,82 ,57 ,55 ,23
14.261,869,83422,4425,58237,8318.15.250,424,47411,6728,31228,3419.16.239,086,41391,3714,3213,120.17.233,644,87379,048,44200,415.	,57 ,55 ,23
15.250,424,47411,6728,31228,3419.16.239,086,41391,3714,3213,120.17.233,644,87379,048,44200,415.	,55 ,23
16. 239,08 6,41 391,37 14,3 213,1 20, 17. 233,64 4,87 379,04 8,44 200,4 15,	,23
17. 233,64 4,87 379,04 8,44 200,4 15,	01
	,81
18. 219,08 3,58 355,6 35,31 194,65 16.	,02
19. 209,19 1,7 344,38 35,23 -	-
20. 336,64 45,02 -	-
21 330,03 43,08	-
22 317,69 42,62	-
23 308,83 34,52	-
24 294,48 21,66	-
25 284,27 16,3	-
26 271,26 18,62	-
27 259,26 18,32	-
28 248,16 6,96	-
29 238,4 10,33	-
30 217,21 8,17 -	-

Spectrele IR a cristalelor Ga_2S_3 sunt studiate prin intermediul absorbției și a reflexiei IR și Raman în lucrările [107, 160, 171]. În acest tabel pentru comparare și interpretări odată cu frecventele benzilor FTIR de la pulbere α -Ga₂S₃ sunt incluse numerele de undă a benzilor respective. Pulberea până la dimensiuni submilimetrice $(0,0\div0,1)$ mm din monocristalele α -Ga₂S₃ au fost obținute particule cu dimensiuni micrometrice prin granulare mecanică a monocristalelor și în continuare au fost obținute prin dispersare ultrasonoră la frecvența 100 kHz. Multiplicitatea benzilor de vibrație prezente în Figura A4.1 este determinată de faptul că au loc vibrațiile în două tetraedre de tipul GaS4 neidentice. În aceste tetraedre diferă și distanțele dintre legăturile Ga-S. Alt factor care determină structura complexă a spectrelor FTIR față de rezultatele experimentale precedente poate fi calitatea eșantioanelor și perfecțiunea tehnicii de măsurare. Totodată trebuie să luăm în considerație că din cele 27 moduri de vibrație posibile în centrul zonei Brillouin (\vec{k} = 0) 14 moduri sunt active optic $(7A_u+7B_u)$. Aceste 14 moduri de vibrație se manifestă prin benzi de transmisie și reflexie IR. În Figura A4.1 (a) și (b) benzile din spectrele IR a monocristalului α - Ga_2S_3 si a pulberii acestora se deosebesc si după intensitatea relativă. Dacă structura si intensitatea relativă a benzii FTIR din regiunea numerelor de undă 370÷180 cm⁻¹ se păstrează, atunci intensitatea benzii FTIR din regiunea vibrațiilor fundamentale se micșorează cu evidențiere mai bună a structurii de triplet în regiunea numerelor de undă 380÷450 cm⁻¹. Totodată se formează o nouă bandă de absorbție cu maxim la numărul de undă 427 cm⁻¹. De asemenea are loc amplificarea intensității relative a benzii FTIR din regiunea energiilor mari (450÷620) cm⁻¹. Aici se evidențiază

bine benzile cu maxime la numerele de undă 495 cm⁻¹, 534 cm⁻¹, 606 cm⁻¹ și 622 cm⁻¹. Aceste transformări în spectrul de vibrație a rețelei monoclinice α - Ga_2S_3 sunt determinate de deformațiile mecanice ale rețelei cristaline intervenite prin granularea monocristalelor. Astfel de deformații pot surveni si prin implementarea atomilor impuritari de Zn în cristalele α - Ga_2S_3 . Atomii de Zn odată cu ocuparea locurilor vacante ale rețelei cristaline substituie și pe atomii de Ga din centrul tetraedrului GaS_4 . Zn având raza atomică (1,38 Å) mai mică decât a atomilor de Ga (1,41 Å) contactează tetraedrele $Ga(S/Zn)_4$ din celula elementară a cristalelor Ga_2S_3 . În Figura A4.1 (c) este prezentat spectrul FTIR al monocristalelor α - Ga_2S_3 supuse TT la T=873 K timp de 12 ore în vapori de Zn. În această prezentare se evidențiază bine atenuarea benzilor 423 cm⁻¹, 394 cm⁻¹, 345 cm⁻¹ și a benzilor din intervalul numerelor de undă 320÷283 cm⁻¹. O astfel de modificare a structurii spectrului FTIR poate fi determinată de atenuarea deformațiilor interne în monocristalele α - Ga_2S_3 supuse TT_{Zn}. În rezultatul TT_{Zn} a monocristalelor α - Ga_2S_3 apar patru benzi noi cu maxime la numerele de undă 214 cm⁻¹, 374 cm⁻¹, 617 cm⁻¹ și 626 cm⁻¹ determinate de vibrațiile *S*-*Ga*-*S* și *S*-Zn-*S*.

Anexa 5. Difrația razelor X de la planele atomare ale compusului Ga2Se3

Atât compoziția chimică a materialului obținut, cât și omogenitatea structurală a fost studiată folosind diagramele XRD și spectrele de difuzie combinată a luminii (Raman). În Figura A5.1 este prezentată diagrama XRD a pulberii din lingoul obținut din componentele *Ga* și *Se* luate în proporție de 2/3. Unghiurile 2θ corespunzătoare maximelor liniilor de difracție, și intensitatea relativă a acestora sunt incluse în Tabelul A5.1. Identificarea compoziției chimice a materialului, politipul și indicii Miller a ansamblurilor de plane de la care difractează razele X s-a făcut cu cardul PDF 44-1012.



Fig. A5.1 Diagrama XRD a compusului chimic *Ga*₂*Se*₃ [RP].

Nm	De	to	(4	(a Sa Car	d
INF.	Da ·				1		$u_2 > e_3 \subset a_1$	10 10
	experin	nentale	PDF	01-078-1	927	ľ	DF 44-10	12
	2θ, °	<i>I</i> , u.r.	2θ, °	<i>I</i> , u.r.	h k l	2θ, °	<i>I</i> , u.r.	h k l
1.	11,05	9,1	11,05	18,0	002	-	-	-
2.	22,24	100,0	22,21	76,0	004	-	-	-
3.	28,43	30,9	28,01	6,0	101	28,34	100,0	002
4.	32,28	2,7	32,25	100,0	102	32,26	1,3	220
5.	45,40	3,9	45,32	0,7	003	45,39	0,8	151
6.	47,27	32,8	-	-	-	47,18	34	-1 3 3
7.	48,37	5,0	48,51	61,0	110	47,90	1,2	-1 5 2
8.	53,87	3,6	53,97	28,0	114	53,81	0,5	043
9.	55,80	7,8	-	-	-	55,62	16	133
10.	57,70	8,3	57,60	21,0	0010	57,69	0,4	-4 2 1
11.	69,11	4,5	-	-	-	69,20	0,3	243
12.	69,11	4,5	-	-	-	69,40	2,9	-404
13.	76,14	7,3	-	-	-	76,10	7	-426
14.	78,58	3,8	78,54	4,0	1 1 10	78,02	8	145
15.	85,01	8,0	85,06	1,6	2010	85,27	1	335
16.	88,02	11,9	88,34	2,0	0216	88,07	2,2	-206
17.	90,38	4,0	-		-	-	-	
18.	94,73	5,6	-		-	-	-	

Tabelul A5.1 I	dentificarea	liniilor de	difracție	a razelor	X de	la planele	e atomare a	a cristale	or
			<i>GaSe</i> și	Ga_2Se_3 .					

Din compararea diagramelor XRD a materialului sintetizat cu cardurile PDF putem admite că materialul sintetizat din componentele Ga și Se luate în proporții 2/3 corespunde fazei

monoclinice de β -Ga₂Se₃ cu parametri a rețelei cristaline a=6,660 Å, b=11,65 Å, c=6,649 Å și β =108,84 °. Conform Figura A5.1 și Tabelul A5.1 după intensitate predomină liniile XRD centrate la unghiurile 2θ de 22,24° (intensitatea relativă 76) și 11,05° cu intensitatea 18. Aceste două linii lipsesc și nu sunt în diagramele XRD a cardurilor PDF pentru compușii Ga₂Se₃ cu rețele cristalină monoclinică, dar sunt prezentate în diagrama XRD a cristalelor GaSe cu rețea cristalină hexagonală (Figura 2.7 (b)). În Tabelul A5.1 sunt incluse liniile din diagrama XRD a cristalelor ε -GaSe cu rețeaua cristalină hexagonală (cardul PDF 01-078-1927).

După cum se vede din compararea diagramelor XRD a cristalelor monoclinice Ga_2Se_3 sintetizate și diagrama etalon a cristalelor GaSe cu rețea cristalină hexagonală, diferența dintre unghiurile 2θ a multor linii de difracție a acestor doi compuși este mai mică decât un grad. Totodată, în diagrama XRD a cristalelor GaSe lipsesc liniile corespunzătoare unghiurilor 2θ cu valorile 47,27°, 55,80°, 69,11° și 76,14°. Aceste linii putem să le considerăm ca repere caracteristice pentru identificarea politipului β - Ga_2Se_3 . Ca și criteriu de deosebire a cristalelor GaSe de cristalele Ga_2Se_3 cu rețea cristalină monoclinică este structura lamelară a cristalelor GaSeși frecvențele (cm⁻¹) modurilor de vibrație a rețelelor cristaline (spectrele Raman, și de absorbție/reflexie IR). Incertitudinea în determinarea compoziției chimice a materialului studiat după diagramele XRD a impus folosirea metodelor experimentale complementare cum sunt spectrele Raman.

Anexa 6. Compoziția materialului obținut prin TT în aer la temperatura 1153 K timp de 30 min a cristalului de *Ga*₂*Se*₃.

În Figura A6.1 este prezentată diagrama XRD a materialului obținut prin TT a cristalitelor *Ga*₂*Se*₃ în aer la Temperatura 1153 K timp de 30 min.



Fig. A6.1 Diagrama XRD a materialului sintetizat prin TT în aer la temperatura 1153 K timp de 30 min a cristalelor de Ga_2Se_3 [RP].

Tabelul A6.1 Identificarea liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060$ Å a materialului obținut prin TT la *T*=1153 K timp de 30 de min în aer a cristalelor *Ga*₂*Se*₃.

	, 1			1					
Nr.	Da experin	ite nentale	G P	a2Se3 Car DF 76-097	d 75	<i>Ga</i> ₂ <i>0</i> ₃ Card PDF 43-1012			
	2 <i>θ</i> , °	<i>I</i> , u. a.	2 <i>θ</i> , °	<i>I</i> , u. a.	h k l	2 <i>θ</i> , °	<i>I</i> , u. a.	h k l	
1.	20,70	63,9	20,76	8,2	021	-	-	-	
2.	22,15	55,6	24,20	1,8	111	24,18	0,4	201	
3.	30,25	55,6	30,67	0,5	040	30,48	56,0	-401	
4.	31,80	100,0	31,32	2,5	-2 2 1	31,74	93,0	002	
5.	33,55	41,7	33,80	2,0	041	33,47	26,0	-111	
6.	35,30	80,6	35,88	0,1	-1 3 2	35,18	100,0	111	
7.	38,40	63,9	-	-	-	38,40	61,0	-311	
8.	43,30	36,1	43,70	0,9	310	43,08	8,0	-1 1 2	
9.	45,95	41,7	45,95	0,9	023	45,80	24,0	112	
10.	48,75	41,7	-	-	-	48,59	18,0	510	
11.	54,55	19,4	54,06	0,5	-243	54,40	6,0	511	
12.	57,65	36,1	57,67	0,4	-4 2 1	57,64	24,0	-313	
13.	60,15	47,2	60,49	0,1	171	60,54	12,0	-801	
14.	61,00	47,2	60,88	0,3	420	60,90	20,0	020	
15.	64,80	94,4	64,86	0,1	351	64,65	58,0	512	
16.	67,80	55,6	67,67	0,3	440	67,42	1,0	313	
17.	69,35	77,8	69,40	2,9	-404	69,40	3,0	420	
18.	70.05	667	70 74	0.2	280	70.32	14.0	-2.2.2	

Unghiurile 20 și intensitatea relativă a liniilor de difracție sunt incluse în Tabelul A6.1 . Identificarea compoziției chimice și a structurii cristaline a componentelor prezente în material s-a făcut cu ajutorul cardurilor PDF 43-1012; PDF 76-0975 și PDF 44-1012. Din Figura A6.1 și respectiv din Tabelul A6.1 se vede că liniile de difracție a razelor X în intervalul unghiurilor 2θ de la 30° până la 70° identificate cu ajutorul cardului PDF 43-1012 corespund cristalelor β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică, singonia, *C2/m* cu parametri a rețelei: a=12,23 Å, b=3,04 Å, c=5,800 Å și $\beta=103,7^{\circ}$. Totodată liniile de difracție corespunzătoare unghiurilor 2θ egale cu $45,95^{\circ}$, $57,65^{\circ}$, $64,80^{\circ}$ și $67,80^{\circ}$ cu valorile unghiurilor 2θ apropiate de celea caracteristice compusului β -*Ga*₂*O*₃ sunt prezente și în cardurile PDF 76-0975 și PDF 44-1012. Conform acestor carduri aceste linii pot fi identificate ca difracție de la planele cristalografice cu indicii Miller (0 2 3), (-4 2 1), (3 5 1) și (4 4 0) ale cristalelor primare de *Ga*₂*Se*₃. Conform cardurilor menționate intensitatea relativă a acestor linii este mai mică de unitate pe când intensitatea liniilor este mult mai mare de unitate, Figura A6.1. Prezența urmelor compusului *Ga*₂*Se*₃ în materialul sintetizat poate fi confirmată/infirmată prin măsurări analitice alternative precum analiza spectrului de difuzie combinate Raman și spectrele EDX.

Anexa 7. Identificarea compoziției chimice a materialului obținut prin TT în aer la *T*=1153 K timp de 1 oră a cristalelor de *Ga*₂*Se*₃

	D	ate	G	a2Se3-Car	d	(Ga203-Car	d	
Nr.	experi	mentale	Pl	DF 76-097	5	PDF 43-1012			
	2θ (°)	I, u. a.	20 (°)	I, u. a.	h k l	2θ (°)	I, u. a.	h k l	
1.	15,64	4,6	15,20	3,2	020	15,71	4,0	001	
2.	18,88	8,7	18,06	1,7	-111	18,95	9,0	-201	
3.	24,15	5,8	24,20	1,8	111	24,18	4,0	201	
4.	30,03	60,1	30,66	0,5	040	30,65	46,0	-401	
5.	30,40	68,8	-	-	-	30,48	56,0	-401	
6.	31,62	100,0	31,32	2,5	-2 2 1	31,74	93,0	002	
7.	33,40	30,7	33,88	2	041	33,47	26,0	-111	
8.	35,11	92,7	35,88	0,1	-1 3 2	35,17	100,0	111	
9.	37,35	32,8	-	-	-	37,39	35,0	401	
10.	38,30	60,4	-	-	-	38,40	61,0	-311	
11.	42,97	17,1	42,21	0,8	042	42,82	9,0	311	
12.	45,72	37,1	45,72	0,4	242	45,80	24,0	112	
13.	48,54	26,7	-	-	-	48,59	18,0	510	
14.	57,50	38,0	57,93	0,4	153	57,64	24,0	-313	
15.	59,81	33,9	59,42	0,3	-352	59,89	22,0	113	
16.	60,83	34,6	60,88	0,3	312	60,89	20,0	020	
17.	64,02	40,3	64,55	0,2	-4 4 1	64,17	16,0	-204	
18.	64,63	76,4	64,86	0,1	153	64,65	58,0	512	
19.	69,35	18,6	69,40	2,9	404	69,63	11,0	-421	
20.	70,23	24,4	70,74	0,2	-281	70,32	14,0	022	
21.	72,39	16,1	72,37	0,1	370	72,47	6,0	204	
22.	84,23	13,0	84,06	0,4	-1 5 5	84,45	7,0	314	

Tabelul A7.1 Identificarea compoziției chimice a materialului obținut prin TT în aer la T=1153K timp de 1 oră a cristalelor de Ga_2Se_3 .

Anexa 8. Spectrului de emisie a substanței colectate în rezultatul degradării termice a cristalelor *Ga*₂*Se*₃



Fig. A 8.1 Spectrului de emisie a substanței colectate în rezultatul degradării termice a cristalelor Ga_2Se_3 [RP].

Anexa 9. Absorbția radiației în regiunea margenii benzii interzise a compusului Ga2Se3

 Ga_2Se_3 este unul din reprezentanții tipici a semiconductorilor cu DSO. Sunt cunoscute patru modificații polimorfe a acestui compus: α' cu rețea cristalină ortorombică este o fază care se obține la temperatură înaltă [252], α -modificație cu rețea cristalină cubică [113], β -cu rețea cristalină monoclinică [125] și γ - Ga_2Se_3 . Structurile pe baza compusului Ga_2Se_3 au fost sintetizate pe suprafața policristalelor cu structura blendă de zinc în care nodurile cationice sunt vacante. Politipul acestor faze este determinat de modul de aranjare a vacanțelor, de temperatura și tehnologia de obținere a compusului. Coeficientul de absorbție " α " a fost calculat din măsurări a coeficienților de transmisie "t" și de reflexie "R" folosind formula (2.1).



Fig. A9.1 Dependența spectrală a coeficientului de absorbție α de energia fotonilor la MBA a cristalitelor *Ga*₂*Se*₃ la *T*=293 K (a) și (b) tranziții optice directe (1) și indirecte (2) [RP].

În Figura A9.1 este prezentat spectrul de absorbție a monocristalelor Ga_2Se_3 obținute prin metoda Bridgman. Observăm că MBA este slab pronunțată, fapt, probabil determinat de prezența microdefectelor în cristalele studiate. O astfel de margine a benzii de absorbție se întâlnește în cristalele cu DSO de tipul $A_2^{III}B_3^{VI}$ și în materiale poroase și micro- și nanostructurate [105, 253, 254]. Coeficientul de absorbție în regiunea de transparență optică este de ~340 cm⁻¹. Valoarea excesivă a coeficientului de absorbție la energie hv<1,9 eV poate fi explicată prin difuziunea radiației la microdefecte. Caracterul tranzițiilor electronice și LBI au fost determinate utilizând relația [136]:

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^p, \tag{A9.1}$$

unde A-constantă iar p=2 la tranziții indirecte și 1/2 pentru tranziții directe. Dependența $(\alpha h\nu)^{p^2}$ de energia fononilor $h\nu$ este prezentată în Figura A9.1. Analiza dependenței spectrale a coeficientului de absorbție arată că la energii a fotonilor mai mari de 2,12 eV, punctele experimentale de pe graficul $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ se aranjează bine pe un segment de dreaptă. Prin extrapolarea acestui segment de linie dreaptă până la nivelul coeficientului de absorbție de fond s-

a determinat LBI directe $E_{g d} = 2,09$ eV. În intervalul energii fotonilor 1,85÷2,09 eV, punctele experimentale în dependența $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ se realizează tranziții optice indirecte (p=2) cu LBI $E_{g ind}=1,85$ eV. În lucrarea [113] din analiza dependenței spectrale a permetivității dielectrice ε_2 s-a determinat că lungimea benzii interzise a cristalelor Ga_2Se_3 este egală cu 2,0 eV.

Anexa 10. Reflexia difuză a policristalelor *Ga*₂*Se*₃ tratat termic în vapori de *Zn*.

În rezultatul TT a cristalelor Ga_2Se_3 în vaporii de Zn la temperatura ~873 K suprafața acestora se microgranulează, și tot odată se formează microfisuri nu numai pe suprafețe dar și în interiorul eșantionului. Cristalele care inițial sunt transparente la lumina roșie se transformă în opace datorită reflexiei difuze.



Fig. A10.1 Dependența spectrală a funcției Kubelka-Munck pentru compozitul microcristalin Ga_2Se_3 -ZnSe (T=293 K) [RP].

În Figura A10.1 este prezentat spectrul reflexiei difuze în regiunea vizibilă a spectrului de la un policristal de Ga_2Se_3 supus TT la temperatura 873 K timp de 6 ore în vapori de Zn. Coeficientul de RD R_d în intervalul lungimilor de undă de la 400 nm la 700 nm este în creștere de la 0,20 până la 0,38. În acest interval spectral se evidențiază două salturi, unu în regiunea lungimilor de undă 430÷520 nm și altul în intervalul 540÷600 nm. Absorbanta materialelor neomogene optic (α/s) și coeficientul de reflexie difuze R_d sunt legați prin funcția Kubelka-Munck F(R_d) (19).



Fig. A10.2 LBI directe în cristalitele de Ga_2Se_3 (1) și ZnSe (2) din compozitul obținut prin TT a policristalelor Ga_2Se_3 în vapori de Zn la temperatura 873 K timp de 12 ore [RP].

Dependența coeficientului de RD de energie a fotonilor incidenți prezentate în Figura A10.2. Caracterul tranzițiilor optice directe/indirecte și LBI (Eg) în materialele neomogene optic

pot fi stabilite din analiza caracteristicelor spectrale folosind formula (2.12) în care se face substituția $\alpha \rightarrow F(R_d)$. În Figura A10.2 sunt prezentate graficele $f(hv) = [F(R_d) \cdot hv]^2$ în intervalele de creștere a coeficientului de reflexie difuze (R_d) odată cu energia fotonilor (hv). Punctul de intersecție a segmentelor de dreaptă cu axa $F(R_d) = 0$ corespund energiilor $hv_1=2,67$ eV și respectiv $hv_2=2,08$ eV, mărimi care corelează bine cu lungimea benzii interzise a compusului ZnSe și Ga_2Se_3 . După cum s-a menționat anterior LBI a cristalelor de ZnSe la temperatura camerei determinată din măsurări optice este egală cu 2,68 eV [255] și 2,1 eV pentru Ga_2Se_3 [172]. Corelația bună dintre lungimea benzii interzise directe determinate din Figura A10.2 (Curba 1) cu această determinată din măsurări optice a monocristalelor de ZnSe ne permite să conchidem că prin TT de lungă durată în vaporii de Zn a cristalelor Ga_2Se_3 la temperatura 873 K, odată cu formarea microdefectelor în cristalul Ga_2Se_3 pe suprafața acestora se formează un strat granular de ZnSe.

Anexa 11. Identificarea diagramei XRD a compozitului obținut prin TT în aer la temperatura 1023 K timp de 6 ore a plăcii de *GaS*

№	Date		GaS-Card		Ga ₂ S ₃	-Card	Ga ₂ O ₃ -Card		
	experimentale		PDF /10009		PDF 01-	0/1-26/2	PDF 841440		
	$2 heta, \circ$	<i>I</i> , u.r.	2θ, °	h k l	2θ, °	h k l	2θ, °	h k l	
1	22,85	100,00	22,94	004	-	-	-	-	
2	29,60	16,16	29,31	101	29,72	002	-	-	
3	34,60	42,27	34,70	006	-	-	-	-	
4	38,05	0,17	-	-	38,40	-4 0 2	38,40	202	
5	46,75	14,35	46,85	008	-	-	-	-	
6	58,10	0,18	-	-	58,70	222	-	-	
7	58,60	0,39	-	-	58,70	222	-	-	
8	59,50	1,23	59,50	202	59,89	113	59,90	223	
9	61,55	0,11	-	-	61,58	222	61,24	-711	
10	73,15	13,91	73,26	0 0 12	73,27	405	-	-	
11	73,35	7,09	73,26	0012	73,27	405	73,68	421	
12	88,10	9,10	88,18	0014	88,32	238	-	-	
13	88,40	4,93	-	-	88,91	1016	-	-	

Tabelul A11.1 Identificarea diagramei XRD a compozitului obținut prin TT în aer la temperatura 1023 K timp de 6 ore a plăcii de *GaS*.

Anexa 12. Compoziția elementară a materialului obținut prin TT în aer a compozitului obținut prin intercalarea cristalelor *GaS* cu *Zn*

Compoziția chimică a materialului obținut prin TT_{Zn} la temperatura 1073 K timp de 4 ore a fost determinată de analiza spectrului EDX în trei regiuni cu structuri vizibile diferite (Spectrul 1, 2 și 3 Figura A12.1 (a)). Compoziția elementară (în % atomici) în sectorul 1 este prezentată în Tabelul A12.1. Conform acestui tabel, odată cu elementele chimice *Ga*, *S* și *Zn* în această regiune a suprafeței se conține un surplus de ~9,6% de oxigen. Întrucât containerele cu materialul studiat au fost evacuate până la presiunea gazelor remanente de 5·10⁻⁵ bar, prezența unei astfel de cantități de oxigen în containere este problematică.



Fig. A12.1 Imaginea SEM-a, spectrul EDX-b, a suprafeței cristalului de *GaS* TT_{Zn} timp de 4 ore la temperatura 1073 K [RP].

Tabelul A12.1 Compoziția elementară a suprafeței stratului de GaS TT _{Zn} la temperatura	de	1073
K timp de 4 ore.		

Elementele	Compoziția materialului elementar, at. %						
chimice	Spectrul 1	Spectrul 2	Spectrul 3				
0	9,58	-	3,20				
S	36,28	48,20	46,85				
Zn	4,67	46,77	43,15				
Ga	49,20	5,03	6,80				

În lucrarea [187] s-a cercetat compoziția stratului de pe suprafața plăcii de *GaSe* păstrate lungă durată în aer. Conform diagramelor XRD stratul de la suprafața plăcilor conține oxidul galiului (Ga_2O_3) și mici cantități de SeO_2 și SeO_5 . Întrucât cristalele *GaS* și *GaSe* au aceiași structură cristalină cu legături chimice identice, prezența oxigenului în stratul de la suprafața plăcilor de $GaS \operatorname{TT}_{Zn}$ poate fi legată cu formarea stratului de Ga_2O_3 pe durata păstrării cristalelor în aer.

Este cunoscut că legăturile de valență la suprafața împachetărilor elementare sunt închise și că la suprafață se găsește planul atomar de sulf, care împiedică formarea compușilor chimici a galiului din interiorul împachetărilor *S-Ga-Ga-S* cu oxigenul, zincul ș.a. este îngreunată. O astfel de interpretare este corectă numai pentru cristalele ideale. Cristalele reale a compusului chimic de tipul $A^{III}B^{VI}$ și $A^{II}B^{VI}$ și nu numai întotdeauna conțin o cantitate mare de defecte. Numai densitatea defectelor de tip Frenkel în stratul de la suprafața cristalului depășește mărimea 10^{16} cm⁻² [256]. Datorită acțiunii de autocurățire în cristalele de tipul $A^{III}B^{VI}$ și a modului de aranjare a atomilor în straturi planare densitatea defectelor pe suprafața acestor cristale este mică (densitatea defectelor pe suprafața plăcii de *GaSe* proaspăt despicată nu depășește 10^{11} cm⁻². Defectele pe suprafața împachetărilor elementare din păturile monocristalului lamelar (*GaS, GaSe, GaTe, InSe*) servesc ca centre cu legături de valență descrise. Anume aceste defecte servesc ca centre de cristalizare a sulfurii de zinc și a oxidului *Ga*₂*O*₃ pe suprafața plăcilor de *GaS* intercalate cu *Zn*.

Ţinând seama de aceste considerente, în Tabelul A12.1 sunt prezentate compozițiile procentuale a compușilor chimic probabili. Observăm în tabel că în Spectrul I se conține cea mai mare concentrație a compusului chimic primar (*GaS*). În această regiune suprafața eșantionului nu conține defecte vizibile incluse, probabilitatea absorbției de *Zn* și Oxigen este mică. În acest sector concentrația compusului *ZnS* și *Ga*₂*O*₃ este mică.

Suprafața plăcii de *GaS* intercalată cu *Zn* conține germeni de cristalizare de formă triunghiulară dispersate la distanțe mari (~400÷500 µm) unul de altul caracteristici fazei cubice a sulfurii de zinc (*ZnS*). Acești germeni sunt formați pe suprafața stratului formate în timpul TT a plăcilor de *GaS* în vapori de *Zn*. Concentrația *Zn* în aceste straturi este de (43÷47 %) Tabelul A12.1 (spectrul 2 și 3). Dacă ținem seama că în aceste locații concentrația sulfului este de (43÷47 %), putem admite ca structurile formate pe suprafața plăcilor de *GaS* reprezintă faza hexagonală a sulfurii de *Zn*. Așa dar se poate admite că în rezultatul tratamentului termic la temperatura 873 K în vaporii de *Zn* pe suprafața plăcilor de *GaS* se formează faza hexagonală a compusului *ZnS* sub formă de straturi paralele la suprafața (0 0 0 1) a substratului de *GaS*.

Anexa 13. Absorbția în regiunea marginii benzii fundamentale a monocristalelor GaS

Vom analiza dependența spectrală a coeficientului de absorbție în regiunea MBA intrinseci a cristalelor *GaS* folosite ca material de bază la obținerea micro- și nanocompozitului *GaS-Ga*₂*O*₃. În cazul benzilor energetice parabolice LBI *Eg* și coeficientul de absorbție α a semiconductorului sunt legați prin ecuația [257]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_a)^m,\tag{A13.1}$$

aici factorul de putere *m* primește valoare 0,5 pentru semiconductor cu bandă interzisă directă, iar A este o constantă.

La coeficienții de absorbție a radiației de ordinul 10^4 cm⁻¹ și mai mari sunt necesare eșantioane cu grosimi submicrometrice libere de suport. Întrucât erorile la măsurarea grosimii lamelelor din cristale flexibile cu astfel de grosimi sunt de 10 %, putem minimiza influența acestei erori la determinarea caracterului tranzițiilor optice și a lărgimii benzii interzise prin analiza dependenței spectrale a produsului (α d).



Fig. A13.1 Dependența spectrală a coeficientului de absorbție pentru tranziție optică directă [RP].

În Figura A13.1 este prezentată dependența $(\alpha d \ge h\nu)^2$ de energie în intervalul spectral 2,8÷3,2 eV. După cum se vede din acest grafic în intervalul de energie 3,10 ≤ hν ≤ 3,20 eV punctele experimentale se înscriu bine într-un segment de dreapta. LBI directe la temperatura camerei (*T*=297 K) determinată prin extrapolarea acestui segment de dreapta la αd egal cu zero este egală cu 3,01 eV mărime care este în corelație bună cu LBI directe în monocristale de *GaS* determinate în lucrările [258, 259]. Din măsurările absorbției la temperatura camerei LBI directe este egală cu 3,04 eV.

Întrucât tranzițiile optice indirecte au loc cu absorbție și emisie a fononilor. Dacă se ține cont de densitatea fononilor la temperatura T și dacă energia fononilor $E_p \approx kT$, LBI indirecte se determină din graficul funcției:



(A13.2)

Fig. A13.2 Dependența spectrală a coeficientului de absorbție pentru tranziție optică indirectă [RP].

În Figura A13.1 este prezentată dependența $(\alpha h v)^{\frac{1}{2}}$ funcție de energie. Conform acestui grafic, în intervalul energiilor 2,55÷2,70 eV se evidențiază bine două segmente de linie dreaptă. Totodată la energii mai mici de 2,3 eV coeficientul de absorbție este determinat de absorbția impuritară, de microdefectele din eșantion și de influența interferenței luminii în lamă. Extrapolarea segmentelor de dreaptă până la absorbția de fond, aceasta intersectează axa energiilor la 2,460 eV și 2,497 eV, mărimi egale cu $E_{gi} - E_f$ și $E_{gi} + E_f$. Așa dar din spectrul de absorbție se determină LBI indirecte și energia fononilor sunt egale cu 2,478 eV și 18,5 meV.

Energia fononilor transversali optic (TO) depinde de polarizarea radiației incidente și este egală cu 36,7 meV pentru (E \perp C) și 39,6 meV (E \parallel C) [260]. În cristalele hexagonale de *GaS* există fononi cu diferite energii, dar tranzițiile optice sunt asigurate numai de acei fononi cărora impulsul este egal cu diferența dintre impulsul electronului și a fononului. Din Figura A13.1 vedem că energia fononului, care asigură tranzițiile optice indirecte este de două ori mai mică decât energia fononilor TO fundamentali. De obicei, energia mică în semiconductori o au fononii acustici. LBI indirecte și energia fononilor care asigură tranzițiile optice indirecte în lucrarea [261] a fost determinată din dependența lărgimii benzii interzise de temperatură este egală cu 2,62 eV și respectiv 26 meV.

Anexa 14. Parametri de structură a plăcii de *GaSe* tratat în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore

N⁰	Date		Ga_2O_3-C	Card PDF	741779	Ga ₂ Se ₃ -Card			
	experin	nentale				PDF 76-2310			
	$2 heta,\degree$	I, u.r.	2θ, °	I, u.r.	h k l	2 <i>θ</i> , °	I, u.r.	h k l	
1.	30,20	18,3	30,32	0,4	004	-	-	-	
2.	31,64	22,6	31,74	12,6	200	31,32	2,5	-2 2 1	
3.	33,32	8,7	33,47	1,4	11-1	33,07	2,3	-202	
4.	35,15	100	35,17	27,8	111	-	-	-	
5.	37,37	10	37,39	0,8	104	-			
6.	38,42	17,4	38,45	46,8	202	-	-	-	
7.	42,95 8,8		42,83	9,1	113	-	-	-	
8.	44,87	3,7	44,73	1,9	10-6	-	-	-	
9.	45,74	10,8	45,82	0,6	20-2	45,72	0,4	-242	
10.	48,68	12,4	48,59	4,0	300	-	-	-	
11.	49,64	4,6	49,56	4,3	20-6	-	-	-	
12.	50,81	3,6	50,96	1,2	30-4	-	-	-	
13.	54,56	4,7	54,57	0,6	302	-	-	-	
14.	56,27	3,2	56,49	2,6	31-1	-	-	-	
15.	57,56	13,6	57,65	6,4	30-3	-	-	-	
16.	58,88	5,3	-			58,63	0,8	014	
17.	59,84	26,7	59,89	0,6	311	-	-	-	
18.	60,86	17,6	60,89	8,5	020	-	-	-	
19.	62,72	9	62,69	2,1	006	-	-	-	
20.	64,70	31,9	64,66	3,3	215	-	-	-	
21.	69,44	11,5	69,63	0,2	12-2	-	-	-	
22.	70,43	14,2	70,32	1,4	220	-	-	-	
23.	72,44	6,4	72,49	0,9	402	-	-	-	
24.	73,61	10,4	73,68	0,2	124	-	-	-	
25.	77,87	5	77,88	1,9	306	-	-	-	
26.	82,31	5,2	82,24	1,4	224	-	-	-	
27.	83,00	3,5	83,32	0,4	50-2	-	-	-	
28.	84,23	8,6	84,49	0,1	50-4	-	-	-	
29.	85,49	6,4	85,35	0,6	-31-9	-	-	-	

Tabelul A14.1 Parametri de structură a plăcii de *GaSe* tratat în aer la temperatura 1173 K timp de 6 ore.

Anexa 15. Analiza diagramei XRD a compusului *Ga*₂*O*₃ obținut prin oxidare în aer la temperatura 1173 K a cristalelor *GaS* intercalat cu *Ga*

N⁰	Da	ite	Ga ₂ O ₃ Card					
	experin	nentale	PDF 43-1012					
	2θ, °	I, u.r.	2θ, °	I, u.r.	h k l			
1.	30,14	36,0	30,32	0,4	004			
2.	30,50	37,0	30,48	56	-4 0 1			
3.	31,70	63,9	31,74	12,6	200			
4.	33,47	26,6	33,47	26	-111			
5.	35,21	77,8	35,18	100	111			
6.	37,46	34,3	37,39	35	401			
7.	38,36	53,0	38,40	61	202			
8.	43,01	16,8	43,08	8	-1 1 2			
9.	44,78	6,4	44,73	5	-601			
10.	45,77	35,1	45,80	24	600			
11.	48,65	37,8	48,50	18	510			
12.	49,55	10,2	49,55	7	402			
13.	50,93	8,8	50,95	3	-403			
14.	52,64	5,5	52,43	2	601			
15.	53,48	4,1	53,42	1	-512			
16.	54,44	14,1	54,40	6	511			
17.	56,45	10,6	56,49	3	-113			
18.	57,53	39,0	57,64	24	-313			
19.	59,12	14,9	59,19	7	-603			
20.	59,90	38,2	59,89	22	113			
21.	60,89	46,9	60,90	20	020			
22.	62,69	24,7	62,63	12	710			
23.	64,07	28,5	64,18	16	-204			
24.	64,70	100,0	64,65	58	512			
25.	66,44	5,2	66,51	1	221			
26.	67,58	4,7	67,41	1	313			
27.	69,41	27,8	69,40	3	420			
28.	70,28	27,6	70,32	14	022			
29.	72,38	16,8	72,47	6	204			
30.	73,70	16,8	73,69	7	412			
31.	76,64	5,0	76,61	1	-514			
32.	78,02	9,9	78,10	2	-10 0 1			
33.	79,10	8,6	79,00	1	620			
34.	82,10	7,6	82,23	2	422			
35.	82,49	82,49 7,3		1	404			
36.	83,27	5,0	83,33	1	-423			
37.	84,26	18,7	84,44	7	621			
38.	85,73	8,0	85,70	3	-10 0 3			
39.	88,94	11,8	89,14	3	-603			

Tabelul A15.1 Analiza diagramei XRD a compusului Ga₂O₃ obținut prin oxidare în aer la temperatura 1173 K a cristalelor GaS intercalat cu Ga.

Anexa 16. Identificarea compozitului după diagrama XRD.

Nr.	Ir. Date experimentale		Ga ₂ O ₃ Card PDF 43-1012			<i>GaSe</i> Card PDF 000370931			<i>EuGa</i> ₂ <i>Se</i> ₄ Card PDF 010702524		
	2θ(°)	<i>I</i> , u. a.	2θ (°)	<i>I</i> , u. a.	h k l	2θ (°)	<i>I</i> , u. a.	h k l	$2\theta(^{\circ})$	<i>I</i> , u. a.	h k l
1.	11,34	44,02	-	-	-	11,10	62	002	-	-	-
2.	17,41	11,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.	18,85	13,59	18,95	9	-201	-	-	-	-	-	-
4.	22,84	42,08	-	-	-	22,26	100	004	-	-	-
5.	24,12	11,2	24,18	4	201	-	-	-	-	-	-
6.	26,78	12,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	30	60,41	30,05	46	-401	-	-	-	-	-	-
8.	31,61	96,28	31,74	93	002	-	-	-	-	-	-
9.	33,36	34,23	33,47	26	-111	-	-	-	-	-	-
10.	35,09	100	35,18	100	111	-	-	-	-	-	-
11.	37,34	39,78	37,39	35	401	-	-	-	-	-	-
12.	38,3	63,35	38,40	61	-311	-	-	-	-	-	-
13.	42,91	25,93	42,82	9	311	-	-	-	-	-	-
14.	45,69	38,4	45,80	24	112	-	-	-	-	-	-
15.	48,59	28,82	48,59	18	510	-	-	-	-	-	-
16.	49,51	19,64	49,55	7	402	-	-	-	-	-	-
17.	50,85	19,07	50,95	3	-403	-	-	-	-	-	-
18.	53,15	26,68	53,42	1	312	-	-	-	-	-	-
19.	55,3	28,51	-	-	-	-	-	-	55,63	2,3	775
20.	57,51	40,61	57,64	24	-313	-	-	-	-	-	-
21.	59,79	40,01	59,89	22	113	-	-	-	-	-	-
22.	60,82	52,99	60,89	20	020	-	-	-	-	-	-
23.	62,6	30,34	62,63	12	710	-	-	-	-	-	-
24.	64,57	85,74	64,65	58	403	-	-	-	-	-	-
25.	67,46	18,43	67,42	1	313	-	-	-	-	-	-
26.	69,32	38,28	63,40	3	420	-	-	-	-	-	-
27.	70,23	34,94	70,31	14	111	-	-	-	-	-	-
28.	72,36	21,92	72,47	6	204	-	-	-	-	-	-
29.	73,64	26,04	73,68	7	421	-	-	-	-	-	-
30.	82,19	17,17	82,23	2	422	-	-	-	-	-	-
31.	84,21	25,05	84,44	7	314	-	-	-	-	-	-
32.	85,71	20,02	85,70	3	1001	-	-	-	-	-	-
33.	89,29	19,62	89,14	3	-605	-	-	-	-	-	-

Tabelul A 16.1 Identificarea compozitului după diagrama XRD.

Anexa 17. Imaginile electronice EDX a suprafeței stratului de β -Ga₂O₃



Fig. A 17.1 Imaginile electronice EDX, a suprafeței stratului de β -Ga₂O₃, obținut la temperatura 1173 K, timp de 6 ore, din compozitul GaSe (strat metal) (a,b,c) și β -Ga₂O₃, obținut, la temperatura 1173 K, timp de 6 ore, din compozitul GaSe intercalat cu Zn, la temperatura 1173 K, timp de 12 ore (d,e,f) [RP].

Anexa 18. LISTA PUBLICAȚIILOR

Articole în reviste internaționale:

- SPRINCEAN, V., LUPAN, O., CARAMAN, Iu., UNTILA, D., POSTICA, V., COJOCARU, A., GAPEEVA, A., PALACHI, L., ADELING, R., TIGINYANU, I. 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, 105314 (Received 18 February 2020, Revised 2 July 2020, Accepted 5 July 2020, Available online 1 August 2020).
- VATAVU, E., LEONTIE, L., CARAMAN, Iu., SPRINCEAN, V., UNTILA, D., DOROFTEI, C., CARAMAN, M.. Optical and structural properties of n- and p- InSe/In₂O₃ heterostructures. In: Journal of Luminescence, 2020, vol. 227, no. p. 117550. (Received 11 February 2020, Revised 22 July 2020, Accepted 23 July 2020, Available online 25 July 2020).
- LEONTIE, L., SPRINCEAN, V., UNTILA, D., SPALATU, N., CARAMAN, Iu., COJOCARU, A., ŞUŞU, O., LUPAN, O., EVTODIEV, I., VATAVU, E., Synthesis and optical properties of Ga₂O₃ nanowires grown on GaS substrate. In: Thin Solid Films, 2019, vol. 689, no. p. 137502.
- SPRINCEAN V., UNTILA, D., CHIRIȚA, A., EVTODIEV, I., CARAMAN, I. 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.
- SPRINCEAN V., VATAVU, E., DMITROGLO, L., UNTILA, D., CARAMAN, I., CARAMAN, M. 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, L., UNTILA, D., **SPRINCEAN, V.**, VATAVU, E., EVTODIEV, S. Oxide semiconductors-as materials for detecting ozone concentration in the atmosphere. In: Issue: PLUMEE, 2018, vol. 8, no. 1, p. 27-32.
- 7. ENACHI, M., TIGINYANU, I., **SPRINCEAN, V.,** URSACHI, V. et al. Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO₂ nanotubes with temperature controlled inner diameter. In: physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, 2010, vol. 4, no. 5-6, p. 100-102.
- 8. GERNGROSS, M.-D., **SPRINCEAN, V.**, LEISNER, M., CARSTENSEN, J., FÖLL, H. and TIGINYANU, I. Porous InP as Piezoelectric Component in Magneto-Electric Composite Sensors. In: ECS Transactions, 2011, vol. 35, no. 8, p. 67.

Articole în reviste naționale:

- 1. **SPRINCEAN, V.** Sinteza și morfologia structurilor β-Ga₂O₃-Ga₂S₃. In: Studia Universitatis (Seria Științe Exacte și Economice), 2019, vol. 122, no. 2, p. 15-22.
- SPRINCEAN, V. 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.
- VATAVU, E., DMITROGLO, L., UNTILĂ, D., SPRINCEAN, V., CARAMAN, M. Structura cristalină şi proprietățile optice ale materialelor compozite obținute prin intercalare cu Cd a monocristalelor de GaSe şi GaTe. In: Studia Universitatis (Seria Științe Exacte şi Economice), 2019, vol. 127, no. 7, p. 3-11.

- 4. BULIMAGA, T., **SPRINCEAN, V.**, PALADI, A., SAVVA, M., PALADI, F. Consolidarea triunghiului cunoașterii "Educație-Cercetare-Inovare" la USM: studiu de caz. In: Studia Universitatis Moldaviae-Științe Exacte și Economice, 2020, vol. no. 2 (132), p. 8-16.
- 5. **SPRINCEAN, V.**, CARAMAN, M., CHIRIȚA, A., PALADI, F. et al. Determinarea stadiului de vegetație, a calității și tipului solului prin măsurări ale spectrelor optice. In: Studia Universitatis Moldaviae-Științe Exacte și Economice, 2021, vol. no. 7 (137), p.

Materiale ale conferințelor științifice internaționale:

- 1. **SPRINCEAN, V.**, PALADI, A., BULIMAGA, T., PALADI, F. UVS in monitoring of environmental factors. in 2020 IEEE 7th International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace). 2020. IEEE.
- SPRINCEAN, V., UNTILA, D., CHIRIȚA, A., EVTODIEV, I., CARAMAN, I. Luminescence of β-Ga₂O₃ Nanoforms Obtained by Oxidation of GaSe Doped with Eu. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2019. Springer.
- 3. **SPRINCEAN, V.**, VATAVU, E., DMITROGLO, L., UNTILA, D., CARAMAN, I., CARAMAN, M. The Structure and Chemical Composition of Ga₂O₃ Oxide Prepared by Annealing of Ga₂Se₃ Crystals. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2019. Springer.
- SPRINCEAN, V. Crystal lattice dynamics of oxides obtained from GaS. In: International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chişinău, Moldova, 25-28 septembrie 2018, p. 219-219, CZU: 538.9+539.2+544+66, IBN: 2019-09-03 15:01.
- 5. **SPRINCEAN, V.**, UNTILA, D., SPALATU, N., CARAMAN, I., TIGINYANU, I., CARAMAN, M. 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"
- UNTILA, D., SPRINCEAN, V., CARAMAN, M., CARAMAN, I., TIGHINEANU, I., COJOCARU, A., LUPAN, O., PALACHI, L. Caracterizarea structurală a nanoformațiunilor de Ga₂O₃ obținute prin tratament termic al monocristalelor Ga₂S₃. In: 6th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI 2018, vol. no. p. 240-245
- SPRINCEAN, V., CARAMAN, I., UNTILA, D., VATAVU E., EVTODIEV I., TIGINYANU I. 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, Chişinău. Germany: Academica Greifswald, 2017, p. 312. ISBN 978-3-940237-47-7.
- 8. **SPRINCEAN, V.**, COJOCARU, A., MONAICO, E., TIGINYANU, I.. 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,vol. pp.179-181.

Materiale ale conferințelor științifice naționale:

- SPRINCEAN, V., DMITROGLO, L., VATAVU-CUCULESCU, E., CARAMAN, M. Procese de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în compozitul Ga2O3/Ga2Se3 şi în structurile microlamelare -Ga2O3/GaSe. În: Conferința ştiințifică națională cu participare internațională "Integrare prin Cercetare şi Inovare", 10-11 noiembrie. Chişinău: CEP USM. pp.288-289. CZU: 621.3. ISBN: 978-9975-152-50-1
- 2. **SPRINCEAN, V.,** CARAMAN, M., CHIRIȚA, A., PALADI, Fl. Monitorizarea proceselor de dezvoltare a plantelor prin măsurări ale spectrelor optice. În: Conferința științifică națională cu

participare internațională "Integrare prin Cercetare și Inovare", 10-11 noiembrie. Chișinău: CEP USM, 2020, pp.274-275 CZU: 535.3.082.5:58 ISBN: 978-9975-152-50-1

- CHIRIȚA, A., CARAMAN, M., SPRINCEAN, V., PALADI, Fl. Cercetarea spectrelor de reflectanța a microobiectelor biologice la distanța. În: Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin Cercetare și Inovare", 10-11 noiembrie. Chișinău: CEP USM, 2020, pp.272-273 CZU: 535.33:581.2 ISBN: 978-9975-152-50-1
- SPRINCEAN, V., VATAVU, E., UNTILĂ, D., DMITROGLO, L., CARAMAN, M. Structura cristalină și compoziția nanoformațiunilor de Ga₂O₃, obținute prin oxidare termică a plăcilor de GaS intercalate cu Zn. In: Integrare prin cercetare și inovare Chișinău, Moldova, 7-8 noiembrie 2019, Pag. 259-262, CZU: 538.9+539.2+621.38+544
- SPRINCEAN V. Creșterea nanoformațiunilor de β-Ga₂S₃ prin tratamentul termic al monocristalelor de Ga₂S₃ în atmosferă. in Integrare prin cercetare și inovare. In: Integrare prin cercetare și inovare Chișinău, Moldova, 9-10 noiembrie 2018, Pag. 272-274
- SPRINCEAN, V., VATAVU, E., EVTODIEV, I. Tehnologia de obţinere, compoziţia şi fotoluminescenţa nanocompozitului Ga₂S₃-Ga₂O₃. In: Integrare prin Cercetare şi Inovare CŞNPI, 9-10 Noiembrie, 2017, p.3-11, ISSN 1857-2073, ISSN online 2345-1033

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, 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.

Sprincean Veaceslav

Data 17.08.2021

MULŢUMIRI

Aduc sincere mulțumiri conducătorilor tezei, dlui dr. habil., prof. univ. CARAMAN MIhail și dlui academician, dr. habil., prof. univ., TIGHINEANU Ion, care prin încurajările, sfaturile, îndrumarea și sprijinul dumnealor, au contribuit la elaborarea tezei, la organizarea conceptuală a lucrului și receptivitatea promtă la rezultatele obținute.

Mulţumesc mult colegelor mei, dlui. VATAVU Sergiu, dnei. VATAVU Elmira, dlui. ROTARU Corneliu și dnei. DMITROGLO Liliana, pentru contribuția adusă la elaborarea masurărilor, găsirea surselor bibliografice și studiul literaturii de specialitate, precum și pentru sprijinul moral în momentele dificile. Mulţumesc de asemenea colegilor de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, Universității Christian-Albrechts din Kiel, Germania, și Universitatea Tehnică din Talin, Estonia și în mod special dlui. MONAICO Eduard, dlui. BRANIȘTE Tudor, dlui. LUPAN Oleg, dnei. COJOCARU Ala.

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.

În final, cele mai călduroase mulțumiri sunt dedicate familiei mele. Mulțumesc surorii mele iubitoare, încurajatoare și răbdătoare Ala, și părinților mei Valeriu și Eudochia. 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 susținut și încurajat să îmi continui drumul. 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.

Cu deosebită stimă și respect,

Veaceslav SPRINCEAN

CURRICULUM VITAE



Veaceslav SPRINCEAN

Cetățenie: moldoveană

- (+373) 79776944
 - Data nașterii: 18/12/1980
 - Gen: Masculin
- E-mail: <u>Sprincean@gmail.com</u>
- S Skype : Sprincean01
 - Yahoo! Messenger (YIM) : Slavon_spr@yahoo.com
- Google Hangout : Sprincean@gmail.com
- Adresă: str. Mateevici, 60, MD-2060 Chișinău (Moldova)

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

Cercetător

LCŞ "Fizica semiconductorilor și Dispozitivelor", Institutul de Cercetare și Inovare, USM [01/2020 – În curs]

Adresă: Str. Mateevici, 60, MD-2009 Chisinau (Moldova) - cercetare.usm.md

E-mail: cercetareusm@gmail.com

Lector Universitar

USM, Departamentul Fizica Aplicată și Informatică [01/09/2003 – În curs]

Adresă: str. Mateevici, 60, MD-2009 Chisinau (Moldova) - www.usm.md

Profesor la disciplinele: Limbajul C/C++, Limbaje de programare, Grafica pe Calculator, Limbajul

Delphi, Sisteme de Operare, Sisteme de Operare pentru Rețea, Structuri de Date.

Practica de inițiere în specialitate

Elaborarea materialelor didactice la discipline.

Cercetător științific

Universitatea Christian-Albrechts- Universität din Kiel, Facultatea de Inginerie [03/01/2013 – 04/03/2013]

Adresă: Str.Kaiserstraße 2, D-24143 Kiel (Germania) - http://www.tf.uni-kiel.de

- Studiul și cercetarea nanotuburilor

Cercetător științific

Universitatea Christian-Albrechts- Universität din Kiel, Facultatea de Inginerie [01/09/2009 – 31/03/2010]

Adresă: Str.Kaiserstraße 2, D-24143 Kiel (Germania) - http://www.tf.uni-kiel.de

- Cercetare în domeniul nanotehnologiilor

IT Consultant

Agentia Națională pentru Ocuparea Forței de Muncă [11/12/2003 – 02/09/2004]

Adresă: Str. Vasile Alecsandri, 1, MD-2009 Chisinau (Moldova) - https://anofm.md/

Inginer Programator

Universitatea de Stat din Moldova, Centrul Tehnologii Informaționale [01/02/2003 – 20/12/2003] Adresă: Str. Mateevici, 60, MD-2009 Chisinau (Moldova) - <u>www.usm.md</u>

- Întreținere calculatoare

Tehnician

Universitatea de Stat din Moldova [01/04/2002 - 31/12/2002] Adresă: Str. Mateevici, 60, MD-

2009 Chisinau (Moldova) - <u>www.usm.md</u> -Întreținerea aparatajului tehnic.

EDUCAȚIE ȘI FORMARE PROFESIONALĂ MikroTik Certificat

Compania IT-LAB [16/01/2015 - 14/03/2015]

Adresă: Chișinău (Moldova)

- Certified Network Associate (MTCNA)

Studii doctorale

Universitatea de Stat din Moldova [01/11/2004 – 01/11/2007]

Adresă: Chișinău (Moldova)

Nivelul CEC: Nivelul 8 CEC

Fizica și Ingineria Semiconductorilor

Nanotehnologii

Certificat de absolvire a cursurilor

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași [01/07/2006 - 15/08/2007] Adresă: Bulevardul

Carol I 1, 700506 Iași (România) www.uaic.ro

Nivelul CEC: Nivelul 8 CEC

- Școala doctorală de vară "Microsoft Research"

Diplomă de licență

Universitatea de Stat din Moldova [01/09/1999 – 30/06/2003] Adresă: str. Mateevici 60, MD-2009 Chișinău (Moldova) <u>www.usm.md</u>

Clasificare națională: Nivelul 6 CEC

Diplomă de Bacalaureat

Universitatea de Stat din Moldova [01/09/1998 – 30/06/1999] Adresă: str. Mateevici 60, MD-2009 Chișinău (Moldova) <u>www.usm.md</u>

Nivelul CEC: Nivelul 1 CEC

Atestat

Şcoala medie Işnovăţ [01/09/1987 – 30/06/1998]

Adresă: Ișnovăț (Moldova)

Clasificare națională: Nivelul 1 CEC

Diplomă de master

Universitate de Stat din Moldova [01/09/2003 – 30/06/2004] Adresă: str. Mateevici 60, MD-2009

Chișinău (Moldova) www.usm.md

Nivelul CEC: Nivelul 7 CEC

COMPETENȚE LINGVISTICE

Limbă maternă: română

Alte limbi: rusă C2 engleză B1

COMPETENȚE ORGANIZATORICE

-Aptitudini de organizare a activității, identificare de responsabilități, conducerea echipelor, asigurarea îndeplinirii sarcinilor;

- Experien ă în logistic, ca urmare a formării profesionale dobândite ț la locul de muncă.