

CZU: 621.315.592

FOTOLUMINESCENȚA MONOCRISTALELOR GaSe INTERCALATE CU Cd DIN SOLUȚIE DE CdCl₂

Dmitroglu L.*

Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova

*e-mail: dmitrogloliliana@yahoo.com

Prin tratament termic la temperatura 753 K și 853 K a plăcilor monocristaline de GaSe în vapori de Cd, timp de la 10 min până la 24 h, s-a obținut un material compus din cristalite de CdSe și GaSe cu dimensiuni medii de 34 nm și, respectiv, 30 nm. În rezultatul interacțiunii atomilor de Cd cu atomii de Se, atât pe suprafața exterioară, cât și la interfața dintre împachetările Se-Ga-Ga-Se, se formează straturi de CdSe. Cristalitele de CdSe pe suprafață cresc sub forma de plăci pe direcția axei cristalografice C₆. Spectrele de fotoluminescență (PL) la temperaturi de 78 K și 300 K ale compozitului, conțin benzile dominante din spectrele de emisie luminescentă a componentelor compozitului GaSe și CdSe.

Cuvinte-cheie: semiconductor, compozit, banda interzisă, energie, spectre de fotoluminescență.

The photoluminescence of lamellar GaSe single crystals obtained by vapor phase and electrolytic intercalation from aqueous solution of CdCl₂ was studied. By heat treatment at 753 K and 853 K of GaSe single crystal plates in Cd vapors during from 10 min to 24 hrs a new material, composed from CdSe and GaSe crystallites with the average dimensions of 34 nm and 30 nm respectively, was obtained. As a result of Cd atoms interaction with Se atoms the CdSe layers are formed on the external surface as well at Se-Ga-Ga-Se packing external surface. Cd²⁺⁺ ions electrochemically intercalated do not modify of the cristaline structure of the lamellar nanocomposite. CdSe crystallites on the surface are growing in the form of plates in the direction of C₆ crystallographic axis. The photoluminescence PL spectrum of the obtained from Cd vapors compoite at the temperatures of 78 K and 300 K contains dominant bands of the luminescence emission spectrum of GaSe and CdSe composite components but the PL spectrum of the composite obtained from H₂O-CdCl₂ solution contains the non-phononic emission bands of the indirect non-excited excitons and of the indirect localized excitons.

Keywords: semiconductor, composite, band gap, energy, photoluminescence PL spectra.

INTRODUCERE

Compușii din clasa semiconductorilor $A^{III}B^{VI}$ în stare monocristalină reprezintă materiale stratificate compuse din împachetări elementare de tipul B-A-A-B, cu legături slabe între ele, realizate de forțe polarizaționale. În interiorul împachetărilor elementare acționează forțe ionic-covalente puternice [1]. GaSe, în stare monocristalină, este un material transparent optic într-un interval larg de lungimi de undă (0.6÷28 μm) [2, 3], cu conductibilitate electrică prin goluri [4] și bandă interzisă de ~ 2.0 eV [5]. Aceste proprietăți odată cu anizotropia structurală înaltă determină direcțiile prioritare de aplicare, care odată cu dispozitivele fotoelectrice [6], includ diverse aplicații optice liniare și neliniare de la modulatori electrooptici și generatori de oscilații electromagnetice în domeniul frecvențelor de ordinul THz [7]. Domeniul proprietăților compușilor stratificați, în particular a compusului GaSe, poate fi lărgit prin dopare

[8] și intercalare [9]. Elementele din grupele I, II, IV (Cu, Cd, Zn, Sn) și din grupa lantanidelor (Gd, Er) [10, 11], în calitate de dopant duc la mărirea concentrației golurilor de la 10^{14} cm^{-3} până la 10^{17} cm^{-3} [12, 13].

În lucrare se studiază structura cristalină, morfologia suprafeței și fotoluminescența microcompozitului GaSe și GaSe intercalat cu Cd din soluție de CdCl₂.

PROCEDURI EXPERIMENTALE

În calitate de material primar pentru intercalare s-au luat plăci monocristaline de GaSe crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger, într-un cuptor cu trei secții. Din lingouri monocristaline de GaSe au fost despicate plăci plan-paralele, cu aria suprafeței de $0.5 \div 2 \text{ cm}^2$ și grosimi de la 60 μm până la 300 μm. Eșantioanele selectate au fost de tip p, cu concentrația golurilor de $2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Plăcile monocristaline au fost introduse în fiole din cuarț odată cu

cantitatea de 2.5 mg/cm^3 de Cd metalic. După evacuarea atmosferei până la $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, fiolele au fost ermetizate și apoi introduse într-un cuptor cu temperatura reglabilă în intervalul 620–840 K. Tratatul termic al fiolelor s-a petrecut la temperaturi de la 753 K până la 830 K, cu durata de 12 ore și 24 ore.

Compoziția chimică a eșantioanelor primare de GaSe și a materialului obținut prin intercalare s-au studiat prin metoda difracției de raze X (cu lungimea de undă $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154182 \text{ nm}$) la un difractometru DRON-4 și a difuziei combinate a luminii la o instalație micro-Raman.

Tabel. Parametrii de structură ai compusului GaSe tratate în vapori de Cd, la temperatura 753 K

Nr. d/o	Valori experimentale			ICDD-JCPDS card			
	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{ht-f}}$	Com pusul	PDF	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{nt-f}}$	hkl
1	22,33	45,43	GaSe	811971	22,338	99.3	0 0 6
2	25,56	100	CdSe	NIST POWD-12	25,480	99.9	1 1 1
3	27,33	52,8	GaSe	370931	27,623	4	1 0 0
4	29,50	32,24	CdSe	NIST POWD-12	29,505	40	2 2 0
5	42,17	75,3	CdSe	1*	42,044	55	2 2 0
6	66,5	24,7	CdSe	2*	66,280	30	2 1 0
7	68,14	21,3	GaSe	796611	68,499	1	1 1 16
8	73,5	20,00	CdSe	811911	73,511	26	0 0 17
9	76,93	20,00	CdSe	1*	76,851	4	4 2 2

1*Takohashi. Guvermental Industrial Research Institut Osaka, Japonia (1967)
2*General Electric Company, Wembley, England

Măsurări ale fotoluminescenței (FL) s-au efectuat la temperaturi din intervalul 78–300 K, la excitare cu radiația laser $\text{N}_2\text{-He}$ cu $\lambda = 337,4 \text{ nm}$ și puterea medie 100 mW.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În Fig. 1, Inset 1 și Inset 2, sunt prezentate contururile liniilor XRD cu $2\theta = 22.33^{\circ}$ de la planele cu indicii Miller (0 0 6) ale rețelei hexagonale $\epsilon\text{-GaSe}$ și $2\theta = 42.17^{\circ}$ de la planele cu indicii Miller (2 2 0) ale rețelei wurtzit de CdSe.

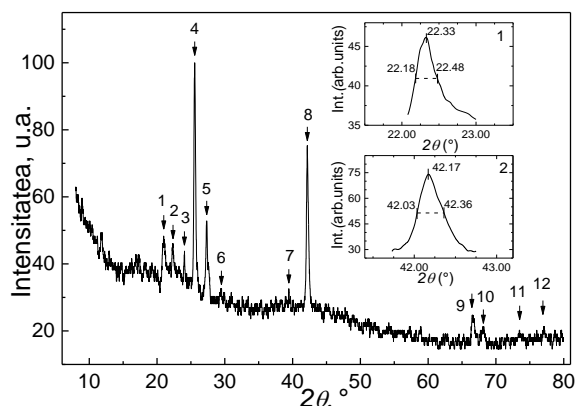


Fig. 1. Difractograma XRD a compusului GaSe intercalat cu Cd la temperatura 753 K.

Inset 1 - conturul liniei XRD cu $2\theta = 22,33^{\circ}$ de la planele cu indicii Miller (0 0 6) ale rețelei hexagonale $\epsilon\text{-GaSe}$;

Inset 2 - conturul liniei XRD cu $2\theta = 42,17^{\circ}$ de la planele cu indicii Miller (2 2 0) ale rețelei wurtzit de CdSe

Semilățimea acestor reflexe XRD este de $5,18 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ și $5,72 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$, din care se obțin dimensiunile medii ale cristalitelor de $\sim 30 \text{ nm}$ pentru compusul GaSe și, respectiv $\sim 34 \text{ nm}$ pentru CdSe. Parametrii rețelei hexagonale a cristalelor GaSe calculați după unghiurile 2θ ale planelor cu indicii Miller (0 0 4), (2 0 2) și (0 0 12) sunt $a = 3.756 \text{ \AA}$; $c = 15.863 \text{ \AA}$.

Prin intercalarea lamelor de GaSe cu Cd, după cum se vede din difractograma XRD prezentată în Fig. 1 și Tab. 1, se formează un compozit alcătuit din microcristale de CdSe și GaSe.

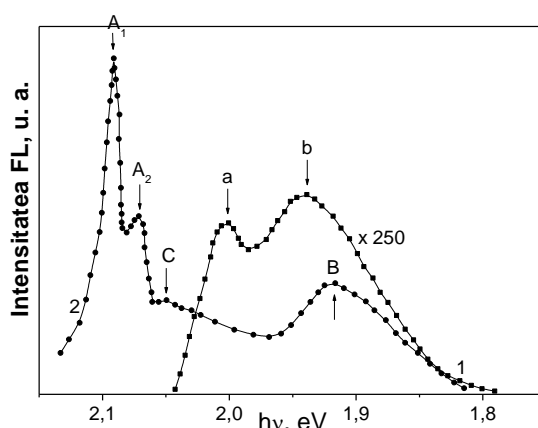


Fig. 2. Spectrele de fotoluminescență ale cristalelor $\epsilon\text{-GaSe}$ la temperatura 300 K (curba 1) și la temperatura 78 K (curba 2). Excitare cu $\lambda = 337,4 \text{ nm}$, densitatea energetică $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$

La excitarea suprafeței (1000) a lamei monocristaline GaSe cu radiația $\lambda=337,4$ nm (densitatea pe suprafață $\sim 100\div 160$ mW/cm²) are loc emisia luminescentă (FL) de intensitate mică în regiunea roșie a spectrului (fig.2, curba 1).

Banda de emisie la această temperatură este compusă din două subbenzi, una „a” cu contur îngust cu maxim de intensitate la $h\nu_1=2,0$ eV și alta „b” cu contur larg și maxim la $h\nu_2=1,94$ eV. Energia maximului de intensitate a benzii FL de margine ($h\nu_1$) coincide cu maximul de margine a distribuției spectrale a coeficientului de absorbție, particularitate de natură excitonică [14].

Corelația bună dintre spectrele de absorbție și spectrul FL din fig. 2 (curba 1) admite că banda „a” ($h\nu_1=2,0$ eV) corespunde emisie luminescente a excitonilor direcți ($n=1$). Dacă admitem că în intervalul de temperaturi $78\div 300$ K energia de legătură a excitonilor direcți ($R=20$ meV) nu depinde de temperatură, atunci lățimea benzii interzise directe la $T=300$ K este $E_a=2,025$ eV. Mult mai bogat este spectrul FL la temperatura 78 K. La micșorarea temperaturii de la cameră pînă la 78 K, intensitatea luminescenței se mărește cu mai mult de 200 ori (fig.3, curba 2). Totodată banda de margine odată cu deplasarea spre energii mari cu ~ 87 meV se descompune în două subbenzi A_1 ($h\nu_1=2,092$ eV) și A_2 ($h\nu_2=2,072$ eV). Structura spectrului de emisie FL la $T=80$ K în regiunea marginii benzii fundamentale este bine studiată în [15]. Linia de emisie FL a excitonilor direcți liberi la temperatura 80 K corespunde energiei 2,098 eV.

Așadar, putem considera că banda de margine A_1 se obține în rezultatul emisie luminescente a excitonilor direcți localizați cu energia de legătură de ~ 6 meV. Linia A_2 cu energia 2,072 eV o putem considera ca prima repetare fononică a excitonilor direcți cu emisia fononului ~ 24 meV. De asemenea, pragul C ($h\nu_3=2,047$ eV) se interpretează ca emisia FL a excitonilor indirecti cu emisia fononului ~ 14 meV. După cum se vede din comparația curbelor 1 și 2 din fig. 3, la micșorarea temperaturii de la 300 K la 78 K banda „b” slab se deplasează spre energii mici, amplificându-se substanțial după intensitate.

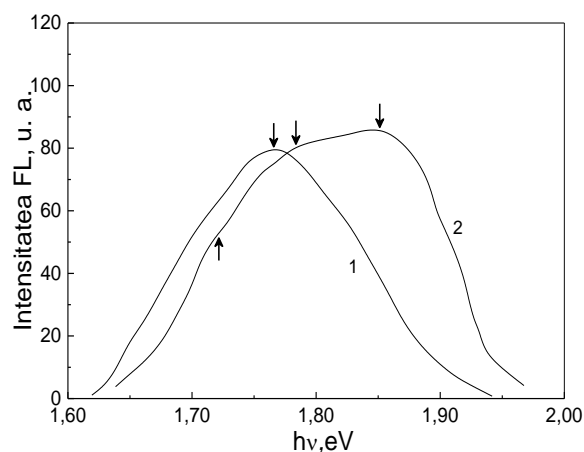


Fig. 3. Spectrele de fotoluminescență la temperatura 78 K a compozitului CdSe-GaSe obținut prin tratament termic al plăcilor de GaSe în vapori de Cd la temperatura 833 K, timp de 20 ore (curba 1) și la temperatura 300 K (curba 2)

Dinamica modificării intensității benzilor „b” și B poate fi interpretată dacă admitem că acestea se obțin în rezultatul recombinării luminescente donor-acceptor.

Pentru comparație analizăm spectrele de FL a compozitului CdSe-GaSe, obținut prin tratament termic a plăcilor GaSe în vapori de Cd și a compozitului obținut prin intercalare electrochimică din soluție de 5% de CdCl₂.

Spectrul de FL La temperaturile 298 K și 78 K, al microcompozitului GaSe-CdSe obținut prin intercalare cu Cd la temperatura 853 K, conține atât banda impuritară caracteristică pentru GaSe (1,846 eV), cât și banda de emisie a compusului CdSe cu maxim la 1,72 eV ($T=300$ K) și 1,79 eV ($T=78$ K). De asemenea, la $T=78$ K se observă o alungire a spectrului de PL pînă la $\sim 1,65$ eV.

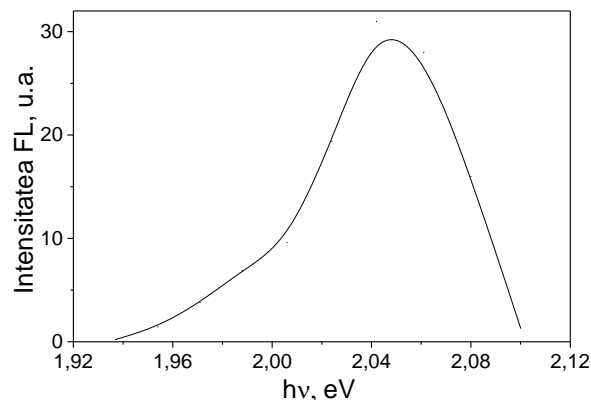


Fig. 4. Spectrul de fotoluminescență la temperatura 80 K a monocristalului de GaSe intercalat cu Cd din soluție de CdCl₂, timp de 40 min

Suprafața plăcilor de GaSe supuse intercalării electrolitice rămâne fără schimbări pronunțate, necătînd la faptul că grosimea plăcilor se mărește cu $\sim 30\%$ față de plăcile primare. Fotoluminescența a fost înregistrată de la suprafața (0001) a plăcilor GaSe intercalate cu ioni Cd^{2+} la temperatura 80 K (fig.4).

Straturile de ioni și atomi neutri de Cd, după cum se vede din fig. 4, ecranează legăturile excitonice, fapt care se manifestă prin absența benzii A (fig. 2) din spectrele FL a eșantioanelor de GaSe primare. Totodată, se modifică forma conturului benzii donor-acceptor caracteristică pentru fotoluminescența cristalelor GaSe nedopate, prin faptul că maximul benzii FL bine corelează cu lățimea benzii interzise a tranzițiilor optice indirecte (2,055 eV). Banda de FL a compozitului GaSe: Cd^{2+} bine se descompune în două curbe elementare (gaussieni) cu maxim la 2,050 eV și 1,990 eV (fig. 5).

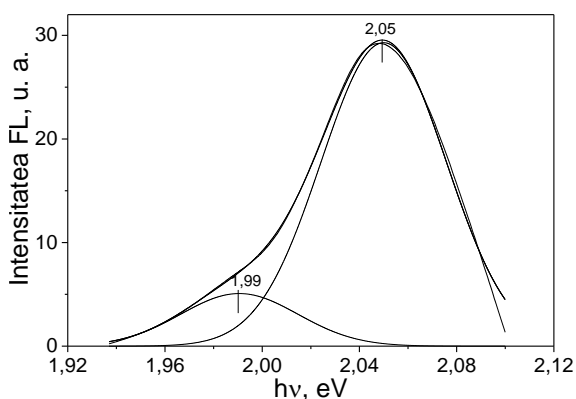


Fig. 5. Structura benzilor FL cu maxim la energia 2,05 eV

Banda FL cu maxim la 2,050 eV energetic coincide cu banda monofonică de emisie a excitonilor indirecti [16].

Cd dopat în GaSe în cantități de la 0,01 % at pînă la 1,0 % at, creează în banda interzisă a cristalelor GaSe două tipuri de nivele acceptoare cu energia 0,13 eV și 0,18 eV de la maximul benzii de valență în centrul zonei Brillouin [17]. La temperatura 80 K lățimea benzii interzise a compusului GaSe este egală cu 2,118 eV [18]. Privind la acești parametri, energetici (lățimea benzii interzise și energia nivelului acceptor), putem conchide că ionii Cd^{2+} implementați între planele

atomare de Se a două împachetări elementare (se-Ga-Ga-Se) megieșe sînt în stare liberă și nu modifică diagrama energetică a stărilor energetice din banda interzisă a compusului GaSe. Din diagrama schematică a nivelelor energetice în GaSe la 80 K [18], clar rezultă că în materialul studiat, odată cu banda de emisie a excitonilor indirecti care formează banda de emisie FL, dominantă (fig.5), are loc și anihilarea radiativă a excitonilor indirecti localizați, care formează banda de emisie FL cu maxim la 1,990 eV. Energia de legătură a excitonilor indirecti este egală cu 0,103 eV. Menționăm, că energii de legătură a excitonilor indirecti de ordinul 0,103 eV se obțin și în cristalele GaSe dopate cu Cu, în procesul de sinteză și de creștere a monocristalelor GaSe:Cd [18]. Astfel putem considera de ioni Cd^{2+} intercalați între împachetările stratificate Se-Ga-Ga-Se ecranează legăturile excitonilor directi (cu energia de legătură 21 meV), dar stimulează legarea perechilor electron-gol în punctul M al zonei Brillouin. Ecranarea efectivă a excitonilor directi de către ionii de Cd intercalați între împachetările elementare este datorată faptului, că raza excitonilor directi în GaSe este de ordinul a cîtorva (\sim trei împachetări) împachetări elementare, iar raza Bohr a excitonilor indirecti în GaSe este de ordinul a 6 Å, mărime care bine se încadrează în dimensiunile unei împachetări stratificate Se-Ga-Ga-Se.

CONCLUZII

- microcristalitele de CdSe cresc preponderent pe direcția perpendiculară la suprafața naturală (0 0 0 1) a lamei de GaSe;
- formațiunile obținute prin microstructurarea lamelor GaSe și prin formarea compusului CdSe în micro- și nanoparticule, ecranează legăturile electron-gol (excitonul) în cristalele GaSe, dar stimulează FL excitonilor indirecti. Spectrele FL a compozitului microcristalin GaSe-CdSe este compus din benzile de emisie a excitonilor indirecti în cristalitele de GaSe și din banda de emisie recombinatorie în cristalitele CdSe;
- ionii Cd^{2+} nu modifică structura cristalină a plăcilor monocristaline de GaSe în care au fost intercalați, dar efectiv ecranează

legăturile excitonilor direcți cu raza mult mai mare decât grosimea împachetărilor elementare;

- spectrul de FL al nanocompozitului obținut prin intercalare electrolitică a ionilor Cd^{2++} în spațiul Van-der-Waals, conține benzile de emisie nonfononică ale excitonilor indirecti liberi și localizați.

BIBLIOGRAFIE

1. Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structure, ed. by F. Levy, D. Reidel Publ. Company, Dordrecht-Holland/Boston, USA, 372 p. (1976).
2. V. G. Voevodin, O. V. Voevodina, S. A. Bereznaia, Z. V. Korotcenko, N. C. Fernelius, S. T. Goldstein, A. N. Morozov, S. Yu. Sarkisov. *Optical Materials*, 26, pp. 495-499 (2004)
3. K. L. Vodopyanov, L. A. Kulevskii. *Optics Communic.* 11, pp. 375-378 (1995)
4. Depeursinge, Y; Depeursinge, C. *Journal of Physics C: Solid State* 12, pp. 4851-4856 (1979)
5. Le Toullec R., Piccioli N., Chervin J.C. (1980). *Phys. Rev. B.* 22, pp. 6162-6170 (1980).
6. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. *ЖТФ* 77 (12), pp. 80-82 (2007).
7. L. Yan-Zhao, W. Xin-Bing, M. Liang, Z. Du-Luo, C. Zu-Hai. *Chin. Phys. Lett.* 28 (3), 034201 (2011).
8. A. Kuhn, R. Chevalier, and A. Rimsky. *Acta Crystallogr.* 31, pp. 2841-2842 (1975)
9. C. M. Julien, *Mater. Sci. Engin.*, R40 (2), pp. 47-102 (2003).
10. B. Gürbulak, M. Yildirim, S. Tüzemen, H. Efeoğlu and Y. K. Yoğurtçu. *J. Appl. Phys.* 83, pp. 2030-2034 (1998).
11. Yu-Kuei Hsu, Chen-Shiung Chang and Wen-Feng Hsieh. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, pp. 4222-4225 (2003).
12. S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima, J. *Appl. Phys.* 73 (9), pp. 4686-4688 (1993)
13. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nakashima. *J. Appl. Phys.* 80 (8), pp. 4779-4781 (1996)
14. A. Seyhan, O. Karabulat, B.G. Acmoglu, B. Astan, and R. Turan, *Cryst. Res. Technol.* 40/9 (2005) 893.
15. A. Kuhn, R. Chevalier, and A. Rimsky, *Acta Crystallogr.* 31 (1975) 2841.
16. V. Capozzi. *Phys. Rev. B* 23 (2), pp. 836-840 (1981).
17. S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nishimura. *J. Appl. Phys.* 69 (11), pp. 7936-7938 (1991).
18. V. Capozzi and Minafra A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14(29), pp. 4335-4346 (1981).

Prezentat la redacție la 7 mai 2015