

ABSORBȚIA LUMINII ȘI FOTOLUMINESCENȚA CRISTALELOR *GaSe:Eu*

Dumitru UNTILA

LCȘ „Fonică și Metrologie Fizică”

*GaSe* monocrystals doped with 0,025%, 0,068%, 0,49% at. *Eu*, optically transparent in wavelengths domain  $\lambda > 650$  nm, were grown by Bridgman method. In addition to structural defects in ...*Se-Ga-Ga-Se*... stratified package, introduction of the *Eu* impurities in *GaSe* leads to the formation of  $Eu^{3+}$  luminescence centers. On the elementary package surface of *GaSe* doped with 0,49% at. *Eu*, there are neutral *Eu* atoms, what by thermic treatment at 400÷450°C are forming a  $Eu_2O_3$  and  $Ga_2O_3$  composite layer.

**Introducere**

Monoseleniura de galiu (*GaSe*) este un semiconductor stratificat cu legături covalente între atomii împachetării planare *Se-Ga-Ga-Se* [1] și cu legături polarizaționale slabe între împachetări. La suprafața împachetării legăturile chimice sunt închise, conducând la densitatea mică a stărilor de la suprafață. Specificul structurii cristaline indică prezența proprietăților fizice deosebite (anizotropie puternică a proprietăților optice și electrice), clasând materialul ca fiind unul promițător pentru dispozitive fotoelectrice, optice neliniare, fotonice [2-4]. Caracteristici performante ale dispozitivelor pot fi obținute prin diverse procedee tehnologice, cum ar fi nano-structurare și doparea controlată a materialului primar. În ultimii ani a fost cercetată intens monoseleniura de galiu dopată cu elemente din grupele I, II, IV, cum ar fi: *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Sn* [5-7], metale de tranziție: *Mn*, *Fe*, *Co* [8-9] și pământuri rare: *Er*, *Tm* [10-12]. În elementele din grupa pământurilor rare, nivelul  $4f$  este ocupat parțial cu electroni. Acest fapt contribuie la realizarea tranzițiilor radiative și absorbante pe niveluri  $4s^2$ ,  $5p^6$ . Tranzițiile electronilor de pe nivelul  $4f$ , din interiorul centrului, nu depind de mediul amorf sau cristalin în care se află atomul, precum nici de temperatură, fapt ce determină diversitatea aplicațiilor practice ale materialelor dopate cu pământuri rare. Energia tranzițiilor electronice cu emisie a fotonilor în interiorul centrului  $Eu^{3+}$  este comensurabilă cu lățimea benzii interzise a monoseleniurii de galiu [13,14], ceea ce face posibil transferul de energie între centrul  $Eu^{3+}$  și absorbția excitonică în semiconductor. În lucrare se cercetează diagrama benzii de absorbție fundamentală și fotoluminescența cristalelor *GaSe* dopate cu 0,025% at., 0,068% at. și 0,49% at. de *Eu*.

**Metodica experimentului**

Monocristalele *GaSe* dopate cu 0,025% at., 0,068% at. și 0,49% at. de *Eu* au fost crescute prin metoda Bridgman adaptată la compuși cu presiune înaltă a vaporilor [2]. Compusul a fost sintetizat din elemente primare, *Ga* și *Se*, de puritate 5N, luate în cantități stoichiometrice. Doparea cu *Eu* s-a efectuat în procesul de sinteză a compusului. Difractogramele cu raze X au demonstrat că monocristalele obținute sunt de tipul  $\varepsilon$ -*GaSe*. Distribuția omogenă a dopantului pe lungimea monocristalelor a fost confirmată prin Spectroscopie Atomică Emisională, cu aplicarea metodei de comparare a intensității relative a liniei spectrale cu  $\lambda = 281,30$  nm.

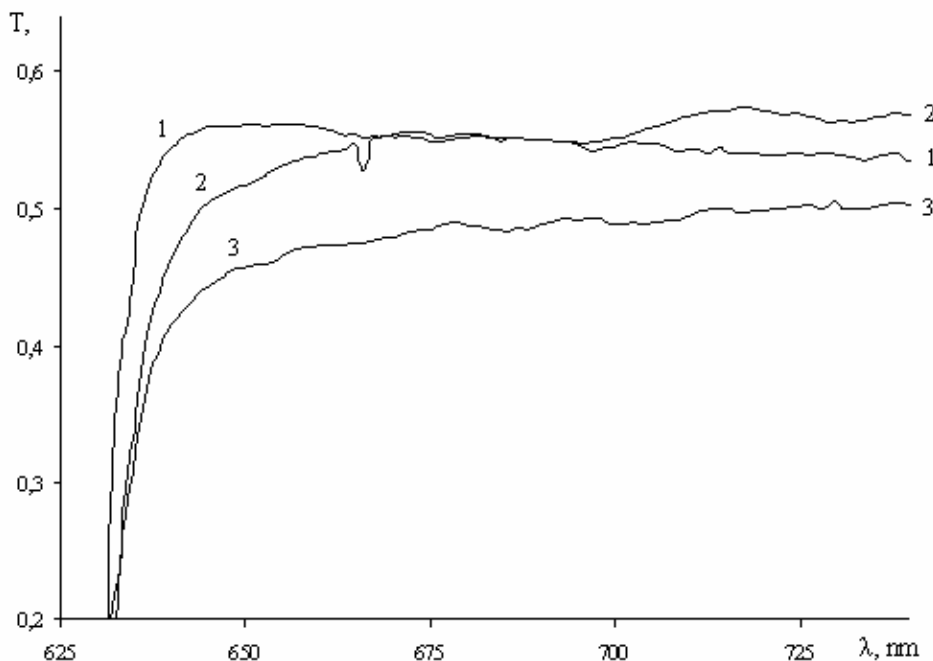
Spectrele de transmisie și reflexie optică au fost măsurate cu spectrofotometrul *Specord M-40*, dotat cu accesoriu pentru măsurarea coeficientului de reflexie, la incidența pe eșantion a razei de lumină sub unghiul de 12°. Spectrele de luminescență au fost înregistrate la instalația fotometrică asamblată pe baza monocromatorului cu rețea de difracție ( $600 \text{ mm}^{-1}$  și  $1200 \text{ mm}^{-1}$ ) de tipul *MIP-2* și fotomultiplicatorul  $\Phi\text{ЭV-100}$ , sensibil în intervalul lungimilor de undă 180÷870 nm. Instalația a fost calibrată după energia fasciculului de lumină incident de la o lampă cu filament bandă ( $2 \times 0,1 \times 10$ ) mm, din wolfram, la temperatura 2800 K.

**Rezultate experimentale**

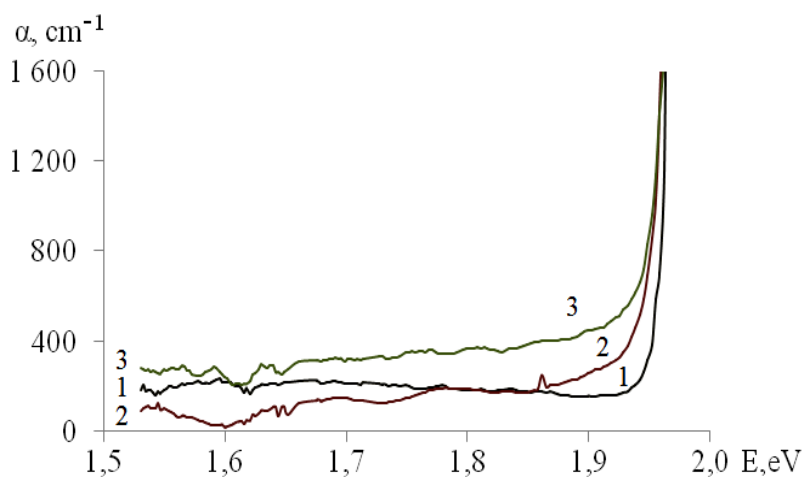
În Figura 1 sunt prezentate spectrele de transmisie optică a plăcilor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. (curba 1), 0,068% at. (curba 2) și 0,49% at. (curba 3) at. de *Eu*. Grosimea plăcilor reprezintă, respectiv, 32  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$  și 35  $\mu\text{m}$ .

Este bine cunoscut că marginea benzii de absorbție a lamelor *GaSe* nedopate este formată de banda de absorbție excitonică în starea  $n=1$  [15]. Maximul benzii de absorbție a excitonilor în starea  $n=1$ , la  $T=298$  K, este la lungimea de undă 616,5 nm ( $h\nu = 2,01$  eV). Lipsa acestei benzi de absorbție în spectrele prezentate în Figura 1 indică faptul că legăturile excitonice sunt ecranate de defectele proprii și de cele induse de către

atomii de *Eu*, în cantități cuprinse în intervalul 0,025÷0,49% at. Prezența dopantului (*Eu*) se manifestă mai pronunțat în spectrele de absorbție optică (Fig.2), în apropierea nemijlocită a marginii benzii de absorbție la lungimi de undă 630÷700 nm (1,95÷1,53 eV).



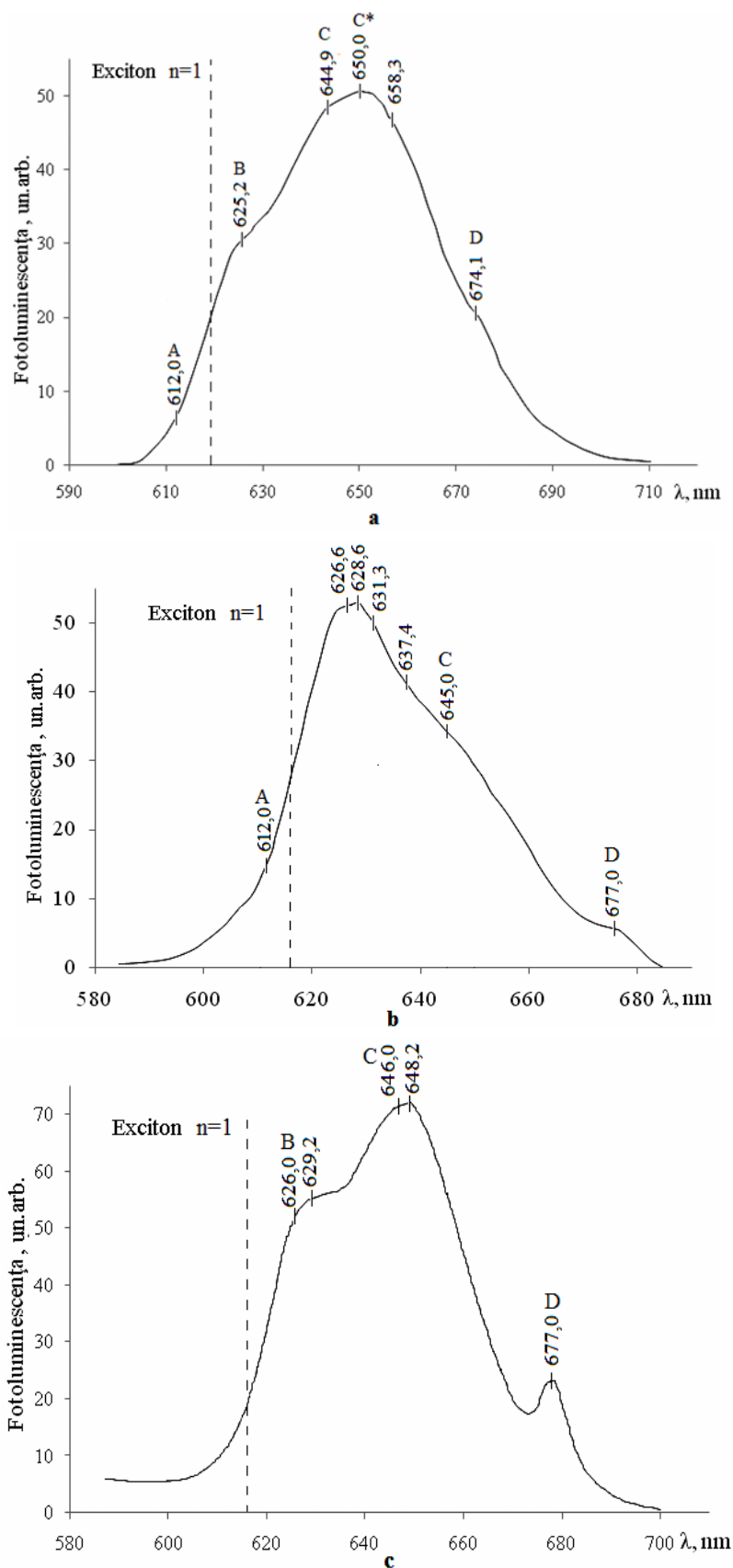
**Fig.1.** Spectrele de transmisie optică a plăcilor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. (curba 1), 0,068% at. (curba 2) și 0,49% at. de *Eu* (curba 3).



**Fig.2.** Spectrele de absorbție optică a plăcilor de *GaSe* dopate cu 0,025% at. (curba 1), 0,068% at. (curba 2) și 0,49% at. de *Eu* (curba 3).

În acest interval de lungimi de undă coeficientul de absorbție este în creștere odată cu majorarea concentrației atomilor de *Eu* în probă. Atomii de *Eu*, element din grupa a III-a a Sistemului periodic, ușor ocupă vacanțele de *Ga*. Totodată, prin tratament termic, surplusul de atomi impuritar din interiorul împachetărilor planare *Se-Ga-Ga-Se* este stocat la suprafața împachetării stratificate, formând stări acceptorii suplimentare.

În Figura 3 (a, b, c) este prezentată dependența spectrală a fotoluminescenței de lungimea de undă a radiației emise de către cristalele *GaSe* dopate cu 0,025% at. (a), 0,068% at. (b) și 0,49% at. de *Eu* (c), la temperatura camerei (298 K).



**Fig.3.** Fotoluminescența monocristalelor *GaSe* dopate cu 0,025% at. (a), 0,068% at. (b) și 0,49% at. de *Eu* (c), în funcție de lungimea de undă.

Linia întreruptă din Figura 3 indică poziția benzii de absorbție a excitonilor în starea  $n=1$  ( $T=298$  K). După cum este ușor de observat din aceste prezentări, cristalele  $GaSe:Eu$  emit radiație fotoluminescentă intensă în regiunea spectrală  $585\div 700$  nm. Caracteristic pentru emisia luminescentă a acestor cristale este prezența emisiei la energii  $h\nu \gg E_g^d$  ( $E_g^d=2,01$  eV, la  $T=298$  K), regiune din interiorul benzii de absorbție fundamentală a monoseleniurii de galiu. O luminescență mai pronunțată, la lungimi de undă  $\lambda < 616,5$  nm, se observă, îndeosebi, la cristalele  $GaSe$  dopate cu  $0,49\%$  atomice de  $Eu$  (Fig.3, c). Fotoluminescența în acest interval de energii poate fi explicată dacă admitem că odată cu emisia bandă-bandă și excitonică are loc emisie, prin intermediul centrelor de luminescență, a ionului  $Eu^{3+}$ .

Starea fundamentală a ionului  $Eu^{3+}$  este  ${}^7F_0$  [16]. Prima stare excitabilă  ${}^7F_1$  este parțial populată în rezultatul tranzițiilor termice. Acest nivel este deplasat spre energii mici, față de  ${}^7F_0$ , cu  $\sim 50$  meV. În aproximația Maxwell-Boltzman, raportul populației nivelurilor  ${}^7F_1$  și  ${}^7F_0$  la temperatura  $298$  K se exprimă prin egalitatea:

$$\frac{N_{7F_1}}{N_{7F_0}} = \exp\left[-\frac{(E_{7F_1} - E_{7F_0})}{kT}\right] \cong \exp(-1,86) \cong 0,16. \quad (1)$$

Pentru ionii  $Eu^{3+}$ , acest raport este egal cu  $0,16$ . Aici  $N_{7F_1}$ ,  $N_{7F_0}$  este populația nivelurilor  ${}^7F_1$  și  ${}^7F_0$ ;  $E_{7F_1}$  și  $E_{7F_0}$  sunt energiile nivelurilor  ${}^7F_1$  și  ${}^7F_0$ . Întrucât  $\sim 16\%$  din ionii  $Eu^{3+}$  se găsesc în starea  ${}^7F_1$ , aceștia vor contribui atât în absorbție, cât și în luminescență.

Din analiza proceselor de relaxare a fotoluminescenței benzii cu maxim de emisie la  $612$  nm, în [17] s-a demonstrat că cea mai mare durată de viață dintre stările excitate o are nivelul  ${}^5D_0$ . Așadar, emisia luminescentă a ionilor  $Eu^{3+}$  este determinată de tranzițiile electronice din starea  ${}^5D_0$  pe nivelurile  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$ . Deci, emisia luminescentă la energii mai mari decât lățimea benzii interzise directe ( $2,01$  eV) a compusului  $GaSe$  are loc în rezultatul tranzițiilor  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ .

După cum se vede din Figura 3, banda de emisie a cristalelor  $GaSe$  dopate cu  $0,025\%$  at.,  $0,068\%$  at. și  $0,49\%$  at. de  $Eu$  este compusă din câteva benzi elementare. Totodată, se observă deplasarea acestor benzi pe scara lungimilor de undă, precum și variația intensității. Dacă pentru concentrațiile  $0,025\%$  at. și  $0,49\%$  at. de  $Eu$  maximul benzii  $FL$  este la  $645\div 650$  nm, atunci acesta se deplasează spre lungimi de undă mici (cu  $\sim 19$  nm) în eșantionul  $GaSe:0,068\%$  at.  $Eu$ . Lungimile de undă ale benzilor de  $FL$  a eșantioanelor studiate și interpretările lor sunt introduse în Tabel.

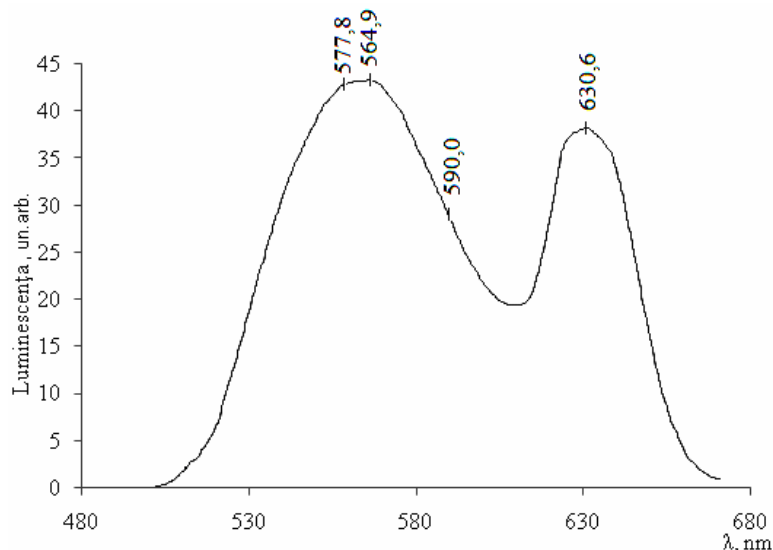
Tabel

Energia benzilor de emisie luminescentă a cristalelor  $\epsilon$ - $GaSe$  dopate cu  $Eu$

Concentrația $Eu$ în probă, % at.	A, nm	Niveluri energetice $Eu^{3+}$	B, nm	Interpretarea	C, nm	Niveluri energetice $Eu^{3+}$	C, nm	Interpretarea	D, nm	Niveluri energetice $Eu^{3+}$
0,025	612	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_2$	625,2	Recombinare donor-acceptor $GaSe$	645	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_3$	650	Recombinare BC-nivel acceptor cu energia $100$ meV	674,1	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_4$
0,068	612	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_2$	626,6		645				677	
0,49	-	-	626,0		646				677	

Lungimile de undă corespunzătoare maximelor subbenzilor  $FL$  ale ionului  $Eu^{3+}$  în cristalele  $GaSe$  (Tab.1) sunt în bună corelare cu diagrama energetică a ionului  $Eu^{3+}$  în fluorit  $CaF_2$  [17] și în sticle pe baza oxidilor bariului [18].

Informație suplimentară despre natura ionului de  $Eu$  în cristalele  $GaSe$  poate fi obținută din analiza spectrelor  $FL$  ale cristalelor  $GaSe:Eu$  supuse oxidării la temperatura de  $400\div 450^\circ C$ . Așadar, în rezultatul tratamentului termic la temperatură înaltă, în atmosferă normală, ionii  $Eu$ , stocați la suprafața împachetărilor elementare, combină cu oxigenul, creând centre de  $Eu_2O_3$  cu dimensiuni micrometrice. Aceste centre preponderent pot să se formeze și cu atomii cvasiliberi de  $Eu$  localizați între planele atomilor de  $Se$ . În Figura 4 este prezentat spectrul  $FL$  al cristalelor  $GaSe:0,068\%$  at.  $Eu$ , tratate la temperatura de  $400\div 450^\circ C$ , timp de  $6$  ore.



**Fig.4.** Fotoluminescența de la suprafața lamei de *GaSe* dopat cu 0,068% at. de *Eu*, oxidată la temperatura de  $\sim 400\div 450^\circ\text{C}$ .

Se observă lipsa benzilor caracteristice ionului  $\text{Eu}^{3+}$  (612 nm, 645 nm și 677 nm). Banda FL cu maxim la 630,6 nm se evidențiază în cristale *GaSe* nedopate și este de natură impuritară. În [19] această bandă este interpretată ca emisie la tranziția electronilor de pe nivelul donor (D) pe nivelul acceptor (A). Totodată, pe lângă banda D-A în *GaSe* este prezentă o bandă FL largă (460÷600 nm), cu maxim la 553 nm, caracteristică pentru oxizi, de tipul  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

### Concluzii

- ✓ În rezultatul dopării cristalelor *GaSe* cu 0,025% at., 0,068% at. și 0,49% at. de *Eu*, în rețeaua hexagonală a seleniurii de galiu se formează centre de luminescență ale ionilor  $\text{Eu}^{3+}$ , care determină structura benzii de emisie în regiunea roșu-oranj a spectrului.
- ✓ Starea fundamentală a ionului  $\text{Eu}^{3+}$  este  $^7F_0$ . În rezultatul tranzițiilor termice, la temperatura 298 K,  $\sim 16\%$  din ionii  $\text{Eu}^{3+}$  sunt în starea  $^7F_1$ .
- ✓ Spectrul de absorbție al cristalelor *GaSe:Eu*, în regiunea marginii benzii fundamentale, este determinat de stările energetice create de atomii impuritari de *Eu*, localizați la suprafața împachetărilor stratificate, și de defectele proprii ale cristalului de *GaSe*.
- ✓ Structura spectrelor de FL în regiunea roșu-oranj a cristalelor *GaSe:Eu* este determinată de tranzițiile electronice în ionul  $\text{Eu}^{3+}$  ce au loc de pe nivelul cu durată maximă de viață,  $^5D_0$ , pe nivelul fundamental  $^7F_0$  și nivelul  $^7F_1$ , parțial populat la temperatura 298 K.
- ✓ În rezultatul tratamentului termic în atmosferă normală al cristalelor *GaSe:Eu*, ionii  $\text{Eu}^{3+}$  formează la suprafața împachetării stratificate, de tipul *Se-Ga-Ga-Se*, oxizii  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

### Referințe:

1. Ueno K., Takeda N., Sasaki K., Koma A. Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor *GaSe* // Appl. Surface Science, 1997, vol.113-114, p.38-42.
2. Singh N.B., Narayanan R., Zhao A.X., Balakrishna V., Hopkins R.H., Suhre D.R., Fernelius N.C., Hopkins F.K., Zelmon D.E. Bridgman growth of *GaSe* crystals for nonlinear optical applications // Materials Science and Engineering: B, 1997, 49, 3, p.243-246.
3. Shi W., Ding Y.J. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7–38.4 and 58.2–3540  $\mu\text{m}$  for variety of potential applications // Appl. Phys. Lett., 2004, no.84, p.1635-1637.
4. Castellano A. *GaSe* detectors for x-ray beams // Appl. Phys. Lett., 1986, no.48, p.298;
5. Shigetomi S., Ikari T. Impurity Effect on Electrical Conduction in n-*GaSe* Doped with *Si*, *Sn* and *Ge* // Jpn. J. Appl. Phys., 2005, no.44, p.7521-7523.
6. Çolakoğlu T., Parlak M. Effect of Cd-doping level on the electrical, structural and photoconductivity properties of *GaSe* thin films // Thin Solid Films, 2005, vol.492, no.1-2, p.52-60.

7. Zerrouki M., Lacharme J.-P., Ghamnia M., S'ebenne C.A., Eddrief M., Abidri B. Study of Fe deposition upon a layered compound: *GaSe* // Applied Surface Science, 2000, vol.166, no.1, p.143-148.
8. Shigetomi S., Sakai K., Ikari T. Photoluminescence of layered semiconductor *GaS* doped with *Mn* // Physica Status Solidi (B), 2004, vol.241, no.11, p.2607-2612.
9. Shigetomi S.; Ikari T.; Nakashima H. Impurity levels in layer semiconductor p-*GaSe* doped with *Mn* // Journal of Applied Physics, 76 (1), p.310-314.
10. Hsu Y.-K., Chang C.-S., Huang W.-C. Electrical properties of *GaSe* doped with *Er* // Journal of Applied Physics, 2004, no.96/3, p.1563-1567.
11. Hsu Y.-K., Chang C.-S., Hsieh W.-F. Photoluminescence Study of *GaSe* doped with *Er* // Jpn. J. Appl. Phys., 2003, no.42, p.4222-4225.
12. Kim C.-D., Jang K.-W., Lee Y.-I. Optical properties of *Tm*-doped *GaSe* single crystals // Solid State Communications, 2004, vol.130, no.10, p.701-704.
13. Evtodiev I. Anisotropy of the Exciton Processes in *GaSe* Crystals with Low *S* and *Te* Concentrations // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2009, vol.4, no.1, p.76-88.
14. Караман М.И., Мушинский В.П., Силаев В.И. Спектры поглощения монокристаллов *GaSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>* // ФТП, 1969, том.3, вып.12, с.1876.
15. Shigetomi S., Ikari T. Optical properties of *GaSe* grown with an excess and a lack of *Ga* atoms // J. Appl. Phys., 2003, vol.94, no.8, p.5399-5401.
16. Untila D., Racoveț O., Evtodiev S., Caraman M. Absorbția luminii și fotoluminescența ionilor *Eu<sup>3+</sup>* în cristalele de *CaF<sub>2</sub>* // Studia Universitatis. Seria „Științe exacte și economice”, 2012, nr.2(52).
17. Феофилов П.П. Линейчатая люминесценция активированных кристаллов (Редкоземельные ионы в монокристаллах *MeF<sub>2</sub>*) // Известия АН СССР. Серия физическая, 1962, т.26, №4, с.435-449.
18. Marimuthu K., Surendra B.S., Muralidharan G., Arumugam S., Jayasankar C.K. Structural and optical studies of *Eu<sup>3+</sup>* ions in alkali borate glasses // Phys. Stat. Sol.(A), 2009, vol.206, p.131-139.
19. Capozzi V. Direct and Indirect Excitonic Emission in *GaSe* // Phys. Rev., B23, 1981, p.836-840.

**Notă:** Lucrările au fost efectuate în Laboratorul de Cercetări Științifice „Fotonică și Metrologie Fizică”, în cadrul Proiectului instituțional 11.817.05.12A.

Prezentat la 29.05.2012