

**STRUCTURA ȘI FOTOLUMINESCENȚA
COMPOZITELOR OBTINUTE PRIN TRATAMENT
TERMIC ÎN VAPORI
DE Cd A MONOCRISTALELOR DE Ga₂S₃**

Elmira VATAVU, Iuliana CARAMAN, Igor EVTODIEV,
Mihail CARAMAN, Liviu LEONTIE**,
Efîmia LUCHIAN, Dumitru UNTILA*

**Universitatea „Vasile Alecsandri”, Bacău, România*

***Universitatea „Al.I. Cuza”, Iași, România*

Ga₂S₃ este un semiconductor cu banda interzisă largă, din clasa materialelor cu concentrație de $\sim 10^{20}$ cm⁻³ de defecte structurale proprii. În stare monocristalină Ga₂S₃ se obțin trei modificații α (cu rețea cubică), β și γ (cu rețea hexagonală). Datorită varietății structurale, lățimea benzii interzise a cristalelor Ga₂S₃ variază în limite largi, de la 2,5 eV până la 3,3 eV, la temperatura camerei. Monocristalele γ -Ga₂S₃ sunt compuse din împachetări lamelare, care se despică în plăci cu grosimi micrometrice. Plăcile monocristaline de γ -Ga₂S₃ au fost crescute prin metoda transportului molecular folosind iodul în calitate de transportator. Plăcile de Ga₂S₃ cu grosimi de 200÷500 μ m obținute prin despicare din monocristale au fost supuse tratamentului termic la temperatura 830 K cu durată de la 10 min până la 3 ore, în vapori de Cd. Presiunea vaporilor de Cd a fost cuprinsă în limitele 0,1÷1,0 mm. col. Hg.

În Fig.1 este prezentată diagrama XRD a compusului β -Ga₂S₃ tratat în vapori de Cd. Indexarea liniilor intense din diagramă este prezentată în Tab.1. După cum se vede din Fig.1 și Tab.1, în urma tratamentului în vapori de Cd, la temperatura 560°C, timp de 3 ore, a monocristalului de β -Ga₂S₃, se formează un compozit de microcristale α -Ga₂S₃, β -Ga₂S₃, CdS și CdGa₂S₄.

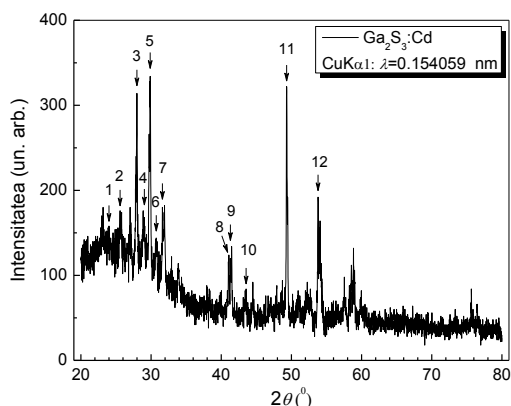


Fig.1. Diagrama XRD a compusului Ga_2S_3 tratat în vapori de Cd, la $T = 480^\circ\text{C}$, timp de 3 ore

Prezența cristalelor $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ în compozit este cauzată de faptul că în urma tratamentului termic la temperatura 560°C faza β cu structură neordonată trece în structură ordonată și stabilă $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Astfel, prin tratament termic în vapori de Cd, de lungă durată, se obține un compozit din patru tipuri de microcristale $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$, CdS și CdGa_2S_4 .

Tabelul 1

Identificarea reflexelor XRD indicate în Fig.1

Valori experimentali			Fișe ICDD-JCPDS	
Nr.	2θ (°)	I (a. u.)	h k l	Compus
1	24,00	158	4 0 0	CdS
2	25,58	176	2 0 2	$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$
3	27,98	314	1 1 1	$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$
4	29,04	168	0 0 2	CdGa_2S_4
5	29,88	334	0 0 2	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$
6	30,74	144	2 2 1	CdGa_2S_4
7	31,62	180	1 1 2	Ga_2S_3
8	41,10	124	1 0 2	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$
9	41,30	120	3 1 3	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$
10	43,54	84	4 4 4	CdS
11	49,32	322	1 1 0	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$
12	53,80	192	1 1 0	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$

Marginea benzii de absorbție a cristalelelor Ga₂S₃ neintercalate la temperatura 300 K se găsește în intervalul de energii (3,32÷3,36) eV. La temperaturi joase T = 78 K, marginea benzii de absorbție se deplasează spre energii mari și se găsește în regiunea ~3,65 eV. Pentru a stabili caracterul tranzițiilor optice, se analizează funcțiile $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ și $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, din care se determină tipul tranzițiilor electronice și lățimea benzii interzise.

Spectrul de fotoluminescență al cristalelelor stratificate β-Ga₂S₃, la temperatura 78 K, este compus din două benzi cu maxime la 1,873 eV (B₂) și 2,84 eV (B₁). Raportul intensităților benzii A și benzii B este de ~ 25. Cristalele Ga₂S₃ sunt de tip n, astfel energiile nivelelor corespunzătoare celor 2 benzi de fotoluminescență pot fi 0,43 eV și 1,40 eV respectiv pentru benzile A și B. Lățimea relativ mare a benzii A și lipsa structurii vibraționale sunt factori care indică despre emisia intensă de fononi odată cu tranzițiile bandă nivel de recombinare receptor. Semilățimea benzii A de FL în intervalul de temperaturi 80÷290 K slab depinde de temperatură (se mărește cu ~ 30 meV), ceea ce are loc în cazul când temperatura Debey este înaltă (θ = 280 K).

În Fig. 2, a, este prezentat spectrul de emisie luminescentă a monocristalelelor Ga₂S₃ supuse tratamentului în vapori de Cd, la temperatura de 480°C, timp de 6 ore. Energiile benzilor de luminescență sunt introduse în Tab.2. Tot aici, este prezentată și interpretarea cea mai probabilă a structurii spectrului de FL.

În intervalul de temperaturi 78÷293 K, intensitatea FL integrală a benzii dominante (hν≈1,84 eV) se micșorează mai mult de 5 ori. În Fig. 2, b, este prezentată atenuarea termică a FL a benzii dominante cu maxim în regiunea 1,64÷1,76 eV. După cum se vede din această prezentare a FL a cristalelelor Ga₂S₃ intercalate cu Cd, intensitatea FL (L) se descrie bine cu ajutorul formulei (1):

$$L = L(0) \left(1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \right), \quad (1)$$

unde ΔE este energia stingerii termice a fotoluminescenței, L(0) – intensitatea emisie luminescente la T = 0 K; K – constanta Stefan-Boltzman.

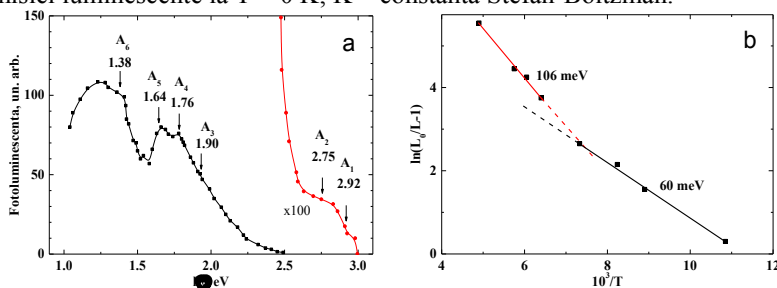


Fig. 2. Spectrul de emisie luminescentă a monocristalelelor Ga₂S₃ intercalate cu Cd (a) și atenuarea termică a FL a benzii dominante cu maxim în regiunea 1,64÷1,76 eV (b)

Tabelul 2

Energia particulelor în spectrele de absorbție și emisie luminescentă a monocristalelor Ga_2S_3 și Ga_2S_3 tratate în vapori de Cd

Material	Energia benzilor de FL la $T = 78 \text{ K}$, eV					
	B ₁	B ₂				
Ga_2S_3	2,840	1,873				
Ga_2S_3 tratat în vapori de Cd	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
	2,92	2,75	1,90	1,76	1,64	1,38

În intervalul de temperaturi $78 \div 293 \text{ K}$, intensitatea FL benzii B₂ scade după exponentă cu factorul 60 meV, iar la temperaturi mai mari, această atenuare este mai pronunțată, factorul exponentei fiind 100 meV (Fig. 2, b). Așadar, în cristalele Ga_2S_3 intercalate cu Cd, energia de activare termică a benzii oranj este de 60 meV, în intervalul de temperaturi $78 \div 140 \text{ K}$, și 106 meV, la temperaturi mai mari de 140 K.

Concluzii

Prin tratament la temperatura 560°C timp de 3 ore a monocristalelor lamelare $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ în vapori de Cd se obține compozitul din componente microcristaline $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, CdS și CdGa_2S_4 .

Marginea benzii de absorbție a cristalelor primare Ga_2S_3 la temperatura camerei se găsește în intervalul de energii (3,32÷3,36) eV.

Atomii de Cd intercalați în monocristalele hexagonale $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ duc la transformări structurale $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 \rightarrow \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Compozitul obținut este un material fotoluminescent în regiunea oranj-roșu a spectrului. Energia de activare termică a fotoluminescenței din domeniul roșu al spectrului este egală cu 60 meV la temperaturi din intervalul (78÷140) K și 106 meV la temperaturi $T \geq 140 \text{ K}$.