

CZU:

SPECTROSCOPIA FTIR A MONOSELENIURII DE INDIU ÎN FILME NANOCRISTALINE

Silvia Evtodiev, masterand; **Dumitru Untila**, student
(Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Moldova)

Iulia Caraman, conf. dr.

(Universitatea din Bacău, Romania)

Delia Davidescu, doctorandă; **Adrian Dafinei**, prof. dr.

(Universitatea din București, Romania)

Leonid Palachi, conf.dr.

(ULIM, Chisinau, Republica Moldova)

În lucrare, cu ajutorul spectrelor *FTIR* de transmisie și reflexie optică (*T*, *R*) în domeniul numerelor de undă de la 15000 cm^{-1} până la 100 cm^{-1} , se investighează modele de vibrație de la filme monocristaline cu grosimi de $0,15\div 82,0\text{ }\mu\text{m}$ din *InSe* și influența dimensiunii oxidului propriu și a cristalitelor *InSe* asupra modurilor de vibrație. Filmele monocristaline de *InSe* au fost obținute prin despicare de la un bloc monocristalin, crescut prin metoda Bridgman-Stockbargher. Pulberile micro și nanodimensionale au fost fabricate prin măcinare mecanică din monoseleniură de indiu cu modificarea

Introducere

Metalul *In* cu calcogenul *Se*, formează compuși stratificați *InSe* care sunt reprezentanți ai clasei de semiconductori stratificați cu proprietăți fizice anizotrope bine pronunțate. În aceste cristale forțele ce realizează legăturile dintre atomi în limitele împachetării stratificate și dintre împachetări, sunt diferite. Împachetarea stratificată a monoseleniurii de indiu este formată din patru plane atomare aranjate în ordinea ...-*Se-In-In-Se*-... .

Diagrama de fază a straturilor subțiri compuse din *In* și *Se* conține patru compuși stabili: *In₄Se₃*, *InSe*, *In₅Se₆* și *In₂Se₃* [1]. Monoseleniura de galiu (*InSe*) în monocristale este un semiconductor stratificat cu conductivitate electrică mixtă (ionico-electronică), banda interzisă a căruia corespunde randamentului energetic maximal al celulelor solare [2-5].

Deasemenea *InSe*, ca și *GaSe*, sunt materiale efective pentru elaborări opto-electronice, în deosebi a dispozitivelor de conversie a luminii [7, 8], în dispozitivele opticii neliniare [12], în acumulatori de energie cu electrolit solid [13].

Dacă în interiorul împachetării, unde ponderea atomilor de metal prevalează, legăturile sunt ionic-covalente, atunci din împachetări aceste legături sunt slabe (de natură polarizațională), ceea ce și determină specificul proprietăților fizice și modurile de vibrație ale acestora.

Legăturile slabe, dintre împachetările stratificate, permit obținerea, prin cleavare, a filmelor cu grosimi necesare pentru cercetări optice într-un interval larg de lungimi de undă [14].

Prepararea eșantioanelor și metodica experimentului

Cristalele *InSe*, stoichiometrice și cu abateri mici de la stoichiometrie, cât și dopate cu *Cd*, au fost obținute prin metoda Bridgman. Au fost sintetizați acești compuși în lingouri a câte 25 g. Pentru sinteză s-a folosit *In* de înaltă puritate (*In* (vezi Tabelul 1), *Se*-spectral pur OC). De asemenea, de puritate înaltă a fost și elementul *Cd* (4N), folosit în calitate de dopant. Concentrația elementelor auxiliare în *In* a fost determinată prin analiza spectrală absorbțională, cu ajutorul analizatorului Varian-1000, cu precizia de pînă la 10^{-9} g în probă. În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele analizei cantitative a elementelor din *In*.

Tabelul 1

Analiza cantitativă a elementelor primare în In 99,9995%

Impu- ritate	<i>Al</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Pb</i>	<i>Mg</i>	<i>Hg</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Ag</i>	<i>Tl</i>	<i>Sn</i>
Cantitate, ppm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<1	<0,1	<1	<0,1	<0,1	<0,3

Spectrele FTIR de transmisie și reflexie optică (T , R) au fost ridicate la temperatura normală cu ajutorul spectrometrului Jasco FT/IR-6300, în domeniul spectral $15000\text{ cm}^{-1}\div 100\text{ cm}^{-1}$, cu rezoluția de 4 cm^{-1} și de $0,5\text{ cm}^{-1}$, de la filme monocristaline cu grosimi de $0,15\div 82,00\text{ }\mu\text{m}$, din $InSe$ monocristalin, și reflexie difuză (RD) pentru pulberi micro și nanodimensionale, preparate din monoseleniură de indiu. Filmele monocristaline de $InSe$ au fost obținute prin despicare de la un bloc monocristalin, crescut prin metoda Bridgman-Stockbargher.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor

În Fig. 1 (a) este prezentat un fragment din spectrul FTIR de transmisie optică (T), a filmului cu grosimea $82\text{ }\mu\text{m}$ din $InSe$ monocristalin. Intervalul lărgit al numerelor de undă de la 500 cm^{-1} până la 100 cm^{-1} este prezentat în suplimentul (b), din Fig.1.

Fluctuațiile transmitanței optice din regiunea $7800\div 400\text{ cm}^{-1}$ sunt determinate de interferența multiplă a luminii în eșantioanele plan paralele măsurate. Pe când benzile de absorbție puse în evidență în regiunea numerelor de undă $430\div 100\text{ cm}^{-1}$ sunt determinate de vibrațiile rețelei cristaline și ale impurităților (defectele structurale, atomi auxiliari).

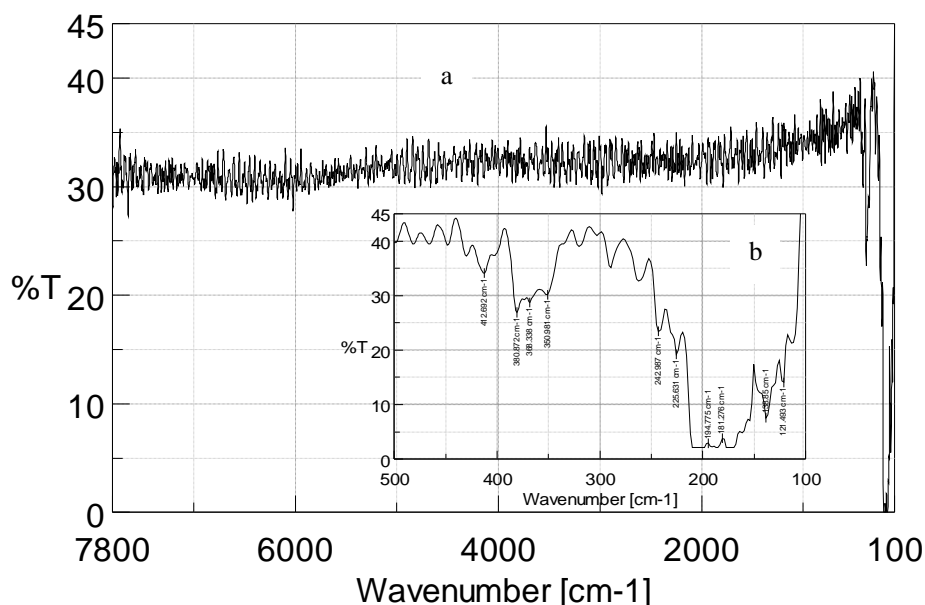


Fig. 1. Spectrul de transmisie a filmului monocristalin cu grosimea $82\text{ }\mu\text{m}$ din $InSe$ monocristalin

În Fig. 2 este prezentat spectrul de transmisie, ridicat cu rezoluția de 4 cm^{-1} , de la filmul monocristalin de $InSe: Cd$, cu grosimea $d = 6,5\text{ }\mu\text{m}$, obținut prin despicare de la un bloc monocristalin. Structura de maxime și minime, de transmisie bine ordonate, este rezultatul interferenței fascicolului de lumină

reflectat de la suprafețele plan paralele ale eșantionului. Aranjarea ordonată a extremităților caracteristicii $T(\tilde{n})$ servește drept confirmare a dispersiei slabe a indicelui de refracție în diapazonul numerelor de undă de la 7800 cm^{-1} pînă la 250 cm^{-1} . În acest interval spectral, se evidențiază două benzi de absorbție, relativ înguste, localizate la $\sim 250\text{ cm}^{-1}$ și 422 cm^{-1} . Banda 422 cm^{-1} corelează bine cu energia a doi fononi de tipul A_{LO} . Banda 250 cm^{-1} este prezentă în majoritatea cristalelor crescute prin metoda Bridgman. Tratarea termică a cristalelor *InSe* la temperatura $\sim 420^\circ\text{C}$ în condiții normale conduce la micșorarea intensității acestei benzi, ceea ce indică despre natura impuritară a acestuia.

Particularitatea **A** (fig.2,b) se interpretează ca mod de vibrație fundamental, dublu degenerat $E(LO)$, pe cînd banda de absorbție **B** (fig.2,b) univoc se interpretează ca fonon dublu degenerat $E(TO)$. Întrucît celula elementară a fazei romboedrice de *InSe* nu posedă centru de inversie, fononii fundamentali LO și TO sunt bine pronunțați, atît în spectrele de absorbție (reflexie) *IR*, cît și în spectrele Raman [6].

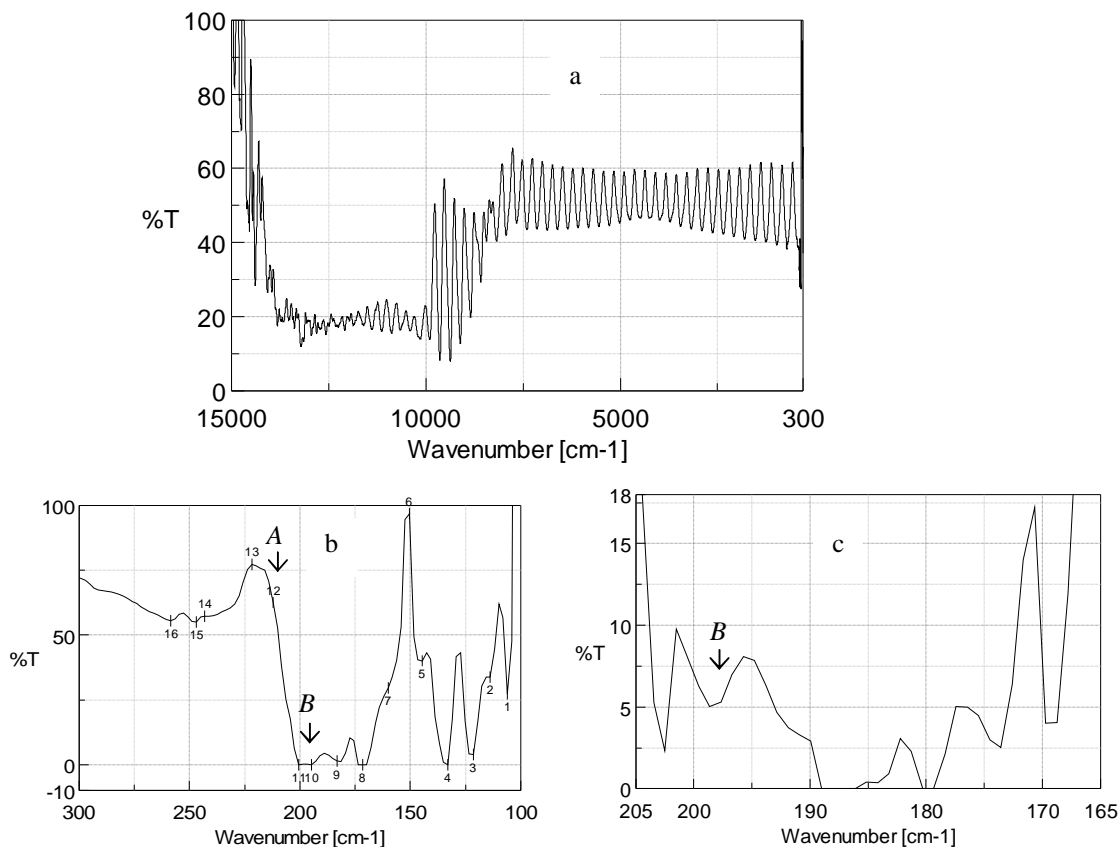


Fig. 2. Spectrul de transmisie al filmului monocristalin de *InSe:Cd* 0,25 %at. cu grosimea $d = 6,5\ \mu\text{m}$ (a) și $0,7\ \mu\text{m}$ (b, c). Rezoluția 4 cm^{-1} (a, b) și $0,5\text{ cm}^{-1}$ (c). (Indexațiile sunt introduse în Tabelul 2)

Tabelul 2

Indexațiile din Figura 2

	Număr de undă, cm^{-1}	T, %		Număr de undă, cm^{-1}	T, %
1	106.066	27,5	9	183.204	1,42
2	113.780	33,8	10	194.775	0
3	121.493	40,1	11	200.561	0
4	133.064	0	12	212.131	62,6
5	144.635	40,1	13	221.774	77,3
6	150.420	96,8	14	242.987	57,3
7	160.063	29,6	15	246.844	55,1
8	171.634	0	16	258.415	55,5

Grosimea, suficient de mică, a eșantionului ($\sim 0,7 \mu\text{m}$) a permis înregistrarea cu un grad înalt de precizie, a spectrului de transmisie optică în regiunea absorbției monofonice (fig. 2 b, c). După cum se vede în regiunea absorbției monofonice se evidențiază, cel puțin trei benzi intense de absorbție, cu maxime $203 \div 190 \text{ cm}^{-1}$, 180 cm^{-1} și $173 \div 170 \text{ cm}^{-1}$. De asemenea, sunt bine pronunțate un șir de benzi, la numere de undă $\tilde{n} = 150 \text{ cm}^{-1}$, determinate de prezența impurităților și a defectelor proprii.

În conformitate cu teoria grupelor, pentru faza $\gamma\text{-InSe}$ [15] în spectrele IR de absorbție și de reflexie sunt active câte două tipuri de vibrații elementare LO și TO și anume vibrații nedegenerate de tipul A , degenerate (E). În fig. 2 este prezentat segmentul din spectrul de transmisie în intervalul spectral $165 \div 205 \text{ cm}^{-1}$. Rezoluția înregistrării acestor spectre a fost de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. În această regiune spectrală sunt puse în evidență, în deosebi, benzile de absorbție a fononilor transversali optici determinate de vibrația atomilor Met-Met și Cal-Met.

Minimumul absolut al caracteristicii $T(\tilde{n})$ este localizat la 202 cm^{-1} și corespunde energiei fononilor $A(w_{TO})$.

Spectrul de reflexie tipic de la film monocristalin de InSe cu grosimea $82 \mu\text{m}$ este prezentat în Fig. 3. Aici, în regiunea $2800 \text{ cm}^{-1} \div 3700 \text{ cm}^{-1}$ și 1600 cm^{-1} se găsesc benzile de absorbție (\tilde{n}_1, \tilde{n}_3) și \tilde{n}_2 a moleculelor H_2O . Spectrele de vibrație a moleculelor de CO_2 intercalate în cristalele $\gamma\text{-InSe}$ sunt localizate în regiunea $950 \div 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Vibrațiile monofonice fundamentale se manifestă prin banda de reflexie a razelor remanente și absorbție totală în regiunea $170 \div 220 \text{ cm}^{-1}$.

În regiunea numerelor de undă $150 \div 220 \text{ cm}^{-1}$ în spectrul de reflexie FTIR Fig.3 se vede o bandă îngustă cu coeficient de reflexie de $\sim 70\%$ caracteristic pentru reflexia luminii în regiunea razelor remanente. Energia modei de vibrație monofonică LO în acest spectru se localizează în vecinătatea minimumului absolut

din spectru $R(\tilde{\nu})$ ($\nu = 217 \text{ cm}^{-1}$), pe cînd poziția fononului fundamental w_{TO} coincide întocmai cu minimul localizat la 202 cm^{-1} . Totodată spectrul de reflexie conține un șir de puncte bine evidențiate, determinate de modurile de vibrație, atât a atomilor din interiorul unei împachetări stratificate, cât și a perechilor calcogen – dintr-o împachetare, și metalul din împachetarea alăturată. Aceste moduri de vibrație sunt localizate în regiunea numerelor de undă $100 \div 170 \text{ cm}^{-1}$.

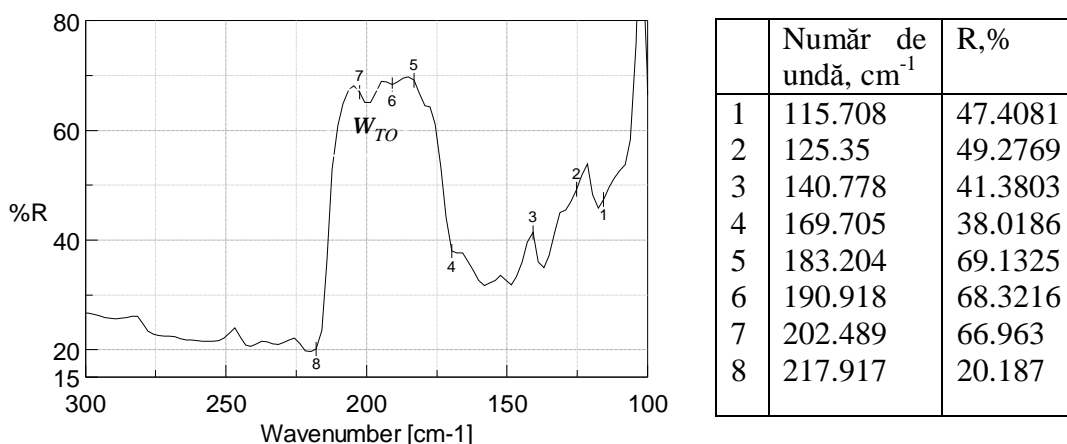


Fig. 3. Spectrul de reflexie FTIR a monocristalului de *InSe*. Grosimea $d = 82 \mu\text{m}$. Rezoluția 4 cm^{-1} . $T=298 \text{ K}$.

Modurile de vibrație ale modificaliției $\gamma\text{-InSe}$, identificate pe baza spectrului FTIR de absorbție în filme cristaline perfecte (vezi tabloul de interferență) cu grosimi submicronice și de reflexie, sunt introduse în tabelul 3.

Tabelul 3

Modurile de vibrație a modificaliției $\gamma\text{-InSe}$

Modul vibrației	Tip vibrație	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}
$A(3^2)$ [13]		115,5
	impuritate	127,5
	impuritate	144,6
$E(4^2)$		171,3
$E(2)$	w_{TO}	191,5
$A(2^1)$	w_{TO}	202,0
$A(2^1)$	w_{LO}	211,0

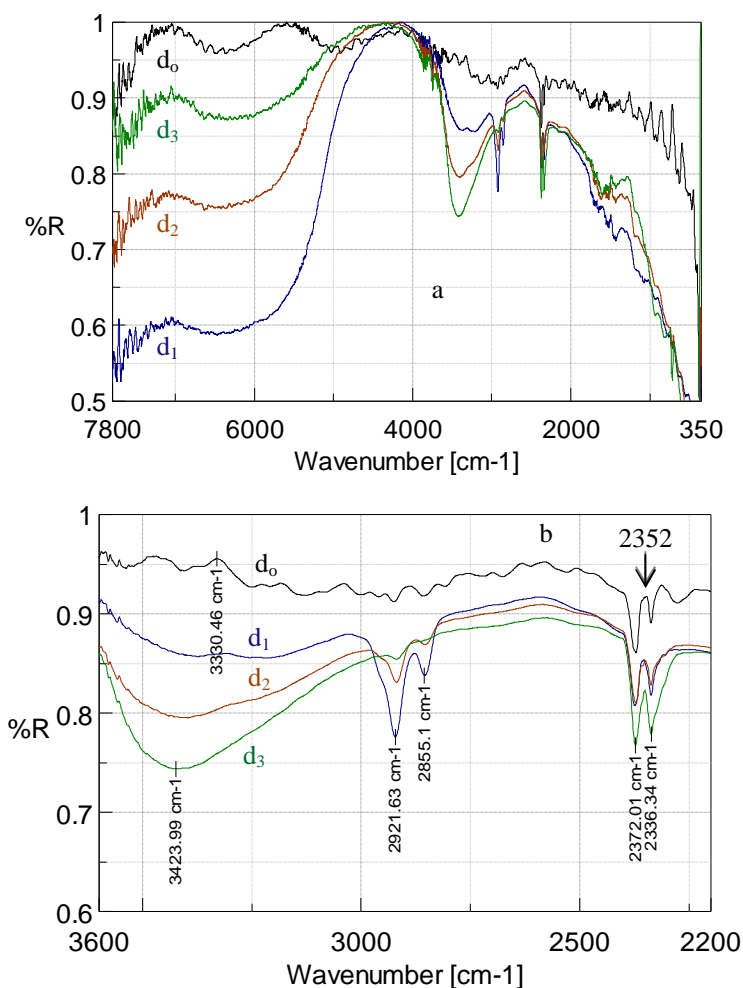


Fig. 4. Spectrele de reflexie pentru pulberile de *InSe* ($d_1=0,15 \mu\text{m}$, $d_2=0,37 \mu\text{m}$, $d_3=0,70 \mu\text{m}$) preparate din monocristal de *InSe* (indexare d_0).

În continuare, vom analiza prin reflexie difuză, spectrele de reflexie *FTIR* de la eșantioane de *InSe* sub formă de microparticule. După cum se vede din fig. 4b, intensitatea benzii cu maxim la $3423,9 \text{ cm}^{-1}$ se schimbă după intensitate. Această legătură ne permite să conchidem că moleculele H_2O se adsorb preponderent pe suprafața exterioară a particulelor de *InSe*. Vibrațiile legăturii *Se* de la suprafața împachetării stratificate și suprafața exterioară a particulei de *InSe* cu hidrogenul din stratul de H_2O de pe suprafață formează banda de vibrație- rotație (ramurile P și R) cu maxime la 2855 și $2921,6 \text{ cm}^{-1}$.

Intervalul $\Delta\tilde{n}$, dintre maximele ramurilor P și R, depinde de constanta giroscopică β a moleculei și se scrie prin formula aproximativă [14]

$$\Delta\tilde{n} \cong \sqrt{8kT \cdot B/hc} \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

Aici c [cm/s].

Constanta relativă B pentru această bandă de vibrație- rotație este $2,73 \text{ cm}^{-1}$, mărime care corelează cu această constantă, determinată din spectrul de rotație din domeniul microundelor [15]. Distanța medie dintre atomii Se și hidrogenul din molecula apei adsorbite pe suprafață este egală cu $\approx 0,68 \text{ \AA}$.

Micșorarea coeficientului de reflexie difuză R_d , la numere de undă $\tilde{\nu} < 7000 \text{ cm}^{-1}$, este determinată de micșorarea transmitanței optice a particulelor. La majorarea duratei oxidării, de la 150 min pînă la 300 min, au loc transformări chimice în stratul de oxid propriu, In_2O_3 , care conduc la majorarea R_d proporțional în intervalul spectral $6000 \div 2000 \text{ cm}^{-1}$. În intervalul $\tilde{\nu} < 7000 \text{ cm}^{-1}$, în stratul de oxid propriu de pe suprafața particulelor de $InSe$, în afară de interacțiunea luminii cu sarcinile electrice legate, predomină interacțiunea cu purtătorii de sarcină liberi. Valoarea mică a coeficientului R_d în intervalul $\sim 1500 \div 400 \text{ cm}^{-1}$ este determinată de valoarea mică a indicelui de refracție a oxidului de indiu.

Concluzii

1. Benzile la numere de undă $\tilde{\nu} = 150 \text{ cm}^{-1}$ sunt determinate de prezența impurităților și a defectelor proprii, iar banda de absorbție localizată la 202 cm^{-1} corespunde energiei fononilor fundamentali nedegenerați $A(w_{TO})$.

2. Benzile de absorbție, ale filmului monocristalin de $InSe$, localizate în regiunea $2800 \text{ cm}^{-1} - 3700 \text{ cm}^{-1}$ și 1600 cm^{-1} corespund benzilor de absorbție $(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_3)$ și $\tilde{\nu}_2$ a moleculelor H_2O adsorbite pe suprafața lamelor de $InSe$, iar benzile de vibrație a moleculelor de CO_2 intercalate în cristalele $\gamma-InSe$ sunt localizate în regiunea $950 \div 1400 \text{ cm}^{-1}$.

3. Vibrațiile monofononice fundamentale se manifestă prin banda de reflexie a razelor remanente și absorbție totală în regiunea $170 \div 220 \text{ cm}^{-1}$.

Referințe

1. Likformann, A., Eitienne, J., C.R.Acad. Sci. C 275 (1972) 1907
2. Kuroda, N., Munakata, I., Nishina, Y.. Solid State Commun. 33(1980) 687
3. Guesdon, J.P., Kobbi, B., Julien, C., Balkanski, M.. Phys. Stat. Solidi A 102 (1987) 327.
4. Segura, A., Wunstei, K. and Chevy, A.. Appl. Phys. A 31 (1983)139.
5. Blasi, C.De., Mieocci, G., Rizo, A., Tepore, A., S.Cryst Growth 75 (1982) 482.
6. Zolfaghari, M., Jain, K.P., Movi, H.S., Balkanski, M., Julien, C., Chevy, A.. Matter. Scien. Engin. B 38 (1996) 161.

7. Martinez-Pastor, J., Segura, A., Valdés, J. L. and Chevy, A.: J. Appl. Phys. 62 (1987) 1477.
8. Shigetomi, A. and Kari, T.I. J. Appl. Phys. 88 (2000) 1520.
9. Eckhoff, W.C., Putnam, R.S., Wang, S., Curl, R.F. and Tittel, F.K. Appl. Phys.B. 63 (1966) 437.
10. Gomes da Costa, P., Balkanski, M. and Wallis, R.F.. Phys. Rev. B 43 (1991) 7066.
11. Mosca, D.H., Mattoso, N., Lepienski, C.M., Veiga, W., Mazzaro, I., Etgens, V.H. and Eddrief, M., J. Appl. Phys. 91 (2002) 140.
12. Poulet, H. et Mathieu, J.-P. Spectres de vibration et symmetric des cristaux. Gordon and Beach, Paris-Londres-New York. 1970, p.354.
13. Бродин, М.С., Блонский, И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах, Киев, 1986.
14. Herzberg, G.. Molecular spectra and molecular structure 1. Diatomic molecules. New York, 1939, p. 92.
15. Shin-Piaw, C., Ann. de Physique 10, 173 (1938).

CZU:

SPECTROSCOPIA FTIR A MONOSELENIURII DE INDIU ÎN FILME NANOCRISTALINE

Silvia Evtodiev, masterand; **Dumitru Untila**, student
(Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Moldova)

Iulia Caraman, conf. dr.
(Universitatea din Bacău, Romania)

Delia Davidescu, doctorandă; **Adrian Dafinei**, prof. dr.
(Universitatea din București, Romania)

Leonid Palachi, conf.dr.
(ULIM, Chisinau, Republica Moldova)

În lucrare, cu ajutorul spectrelor *FTIR* de transmisie și reflexie optică (*T*, *R*) în domeniul numerelor de undă de la 15000 cm^{-1} până la 100 cm^{-1} , se investighează modele de vibrație de la filme monocristaline cu grosimi de $0,15\div 82,0\text{ }\mu\text{m}$ din *InSe* și influența dimensiunii oxidului propriu și a cristalitelor *InSe* asupra modurilor de vibrație. Filmele monocristaline de *InSe* au fost obținute prin despicare de la un bloc monocristalin, crescut prin metoda Bridgman-Stockbargher. Pulberile micro și nanodimensionale au fost fabricate prin măcinare mecanică din monoseleniură de indiu cu modificarea γ .

Prezentat la redacție la 17.10.09