

CZU:

## **STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI TRANSFORMĂRILE DE FAZĂ ALE COMPUSULUI *GaSe*, DISPERSAT MECANIC ȘI OXIDAT TERMIC ÎN ATMOSFERA NORMALĂ**

**Igor Evtodiev**, conf.dr.; **Dumitru Untila**, student  
(Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Moldova)

**Liviu Leontie**, dr.  
(Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași, România.)

**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, Moldova)

În lucrare, prin intermediul difracției de raze X, se studiază transformările structurale ale cristalelor de *GaSe*, dispersate mecanic pînă la dimensiuni medii de 0,1÷60 μm și oxidate termic în atmosferă normală.

Lărgirea conturului liniilor de difracție, cît și împrăștierea intensă de fond a radiației  $Cu_{K\alpha}$  de la ansamblurile de plane (100), (101) (004) sunt cauzate de deformațiile interne, pe cînd deplasările planelor atomice în împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se* conduc la transformări de fază. La dimensiuni ale cristalitelor de 10÷5 μm și mai mici se observă micșorarea intensității liniilor de difracție de la ansamblul de plane (1011) (2010) (1016) ceea ce indică despre păstrarea ordinei de aranjare la distanțe mici.

### **Introducere**

Multiplele cercetări ale compușilor stratificați de tipul  $A^{III}B^{VI}$  din ultimii ani, au determinat unele direcții perspective de utilizare tehnică ale acestor materiale. Soluțiile tehnice cu aceste materiale sunt determinate de posibilitatea obținerii structurilor planare cu oxid ( $Ga_2O_3$ ) propriu [1] a nanoparticulelor și a nanotuburilor [2] în diverse nanotehnologii planare [3-4].

Monocristalele de *GaSe* sunt formate din împachetări stratificate de tipul *Se-Ga-Ga-Se*, legate între ele cu forțe polarizaționale [5]. Atomii de *Ga* și *Se* au o așa aranjare încît formează o rețea hexagonală, dens împachetată bidimensională. Fiecare atom de *Ga* este înconjurat de patru atomi de *Se* și un alt atom de metal. În funcție de modul de aranjare al planelor atomare, se obțin patru modificaliile cristaline ( $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$  și  $\delta$ ) [6]. În lucrare se cercetează structura microcristalelor de *GaSe* cu strat de  $Ga_2O_3$  pe suprafață, obținute prin dispersare mecanică a monocristalelor  $\epsilon$ -*GaSe* și oxidate în atmosferă normală.

### **Prepararea eșantioanelor și metodică experimentului**

Monocristale de *GaSe*, optic și electric omogene, au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger din substanță preventiv sintetizată. Substanța inițială,

dispersată mecanic în particule cu dimensiunea  $0,5 \div 15 \mu\text{m}$ , în cantitate de  $10 \div 15 \text{ g}$ , se introduce în fiole din cuarț care după evacuarea atmosferei pînă la presiunea gazelor remanente mai mică de  $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , ermetizate, se trec prin gradientul de temperatură ( $1020 \div 800$ ) $^{\circ}\text{C}$ , cu viteza de  $0,3 \div 0,5 \text{ mm/oră}$ .

Concentrația elementelor de impurități în *Ga* a fost determinată prin analiza spectrală absorbțională, cu ajutorul analizatorului Varian-1000m cu precizia de pînă la  $10^{-9} \text{ g}$  în probă. În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele analizei cantitative a elementelor primare din *Ga*. Compusul *GaSe* a fost sintetizat din componente elementare, *Ga* și *Se*, luate în cantități stoichiometrice, cu precizia  $0,1 \text{ mg}$ .

Tabelul 1

Analiza cantitativă a elementelor primare în Ga 99,999%

| Ga 99,999%                         |                |  |                |            |                |            |                |
|------------------------------------|----------------|--|----------------|------------|----------------|------------|----------------|
| Impuritate                         | Cantitate, ppm | Impuritate   | Cantitate, ppb | Impuritate | Cantitate, ppb | Impuritate | Cantitate, ppm |
| <i>Al</i>                          | < 1            | <i>Be</i>  | < 1            | <i>V</i>   | < 0,5          | <i>Cr</i>  | < 1            |
| <i>Ca</i>                          | < 5            | <i>Ti</i>  | < 0,5          | <i>Co</i>  | < 1            | <i>Se</i>  | < 5            |
| <i>Cu</i>                          | < 1            | <i>Fe</i>  | < 2            | <i>Ge</i>  | < 30           | <i>Na</i>  | < 2            |
| <i>In</i>                          | < 3            | <i>Mg</i>  | < 1            | <i>Mn</i>  | < 1            | <i>S</i>   | < 1            |
| <i>Ni</i>                          | < 1            | <i>P</i>   | < 1            | <i>Pb</i>  | < 1            | <i>Zn</i>  | < 1            |
| <i>Si</i>                          | < 1            | <i>Sn</i>  | < 2            | <i>Te</i>  | < 2            |            |                |
| <i>K</i>                           | < 10           | <i>Bi</i>  | < 5            | <i>B</i>   | < 1            |            |                |
| Stock No. 10187<br>Lot No. 270 406 |                | Determined by Glow Discharge Mass Spectrographic (GDMS) analysis |                |            |                |            |                |

Sinteza compusului s-a petrecut într-un cuptor cu două domenii de temperaturi – unul pentru *Ga*, cu temperatura  $1100^{\circ}\text{C}$  și al doilea pentru calcogen (*Se*), cu temperatura  $200^{\circ}\text{C}$ . Timp de 8 ore în acest regim de temperaturi se sintetizează pînă la  $15 \text{ g}$  de compus. Filmele de oxid propriu ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) pe suprafața cristalelor GaSe au fost obținute prin oxidare a plăcilor în atmosfera normală la temperatura  $\sim 620^{\circ}\text{C}$ , timp de  $0,5 \div 1 \text{ ore}$ .

Prezența stratului de oxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) s-a identificat cu ajutorul difractogramelor înregistrate la difractometrul XRD 6000 Shimadzu, cu radiația  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ).

### Rezultatele experimentale și interpretarea lor

Oxidul de *Ga* se cristalizează în două modifiacții politipice – monoclinică cu parametrii rețelei  $a = 12,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,038 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,807 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103,82^{\circ}$  și romboedrică centrată cu parametrii  $a = 5,310 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55,600^{\circ}$  [7]. Caracteristic pentru difractograme de la modifiacția  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -monoclinic, este prezența liniilor intense, corespunzătoare difracției de la sistemele de plane (400) ( $2q = 30,12^{\circ}$ ); (002) ( $2q = 31,72^{\circ}$ ); (111) cu  $2q = 35,208^{\circ}$ . În scopul cercetării influenței dimensiunii particulelor asupra structurii de fază a compusului *GaSe* prin dispersare mecanică a monocristalelor  $\epsilon$ -*GaSe* au fost obținute pulberi cu diametrul

mediu de la  $\sim 60 \mu\text{m}$  pînă la  $\leq 0,1 \mu\text{m}$ . Roentgenogramele tipice a patru probe sunt prezentate în Fig. 1 (a, b, c, d).

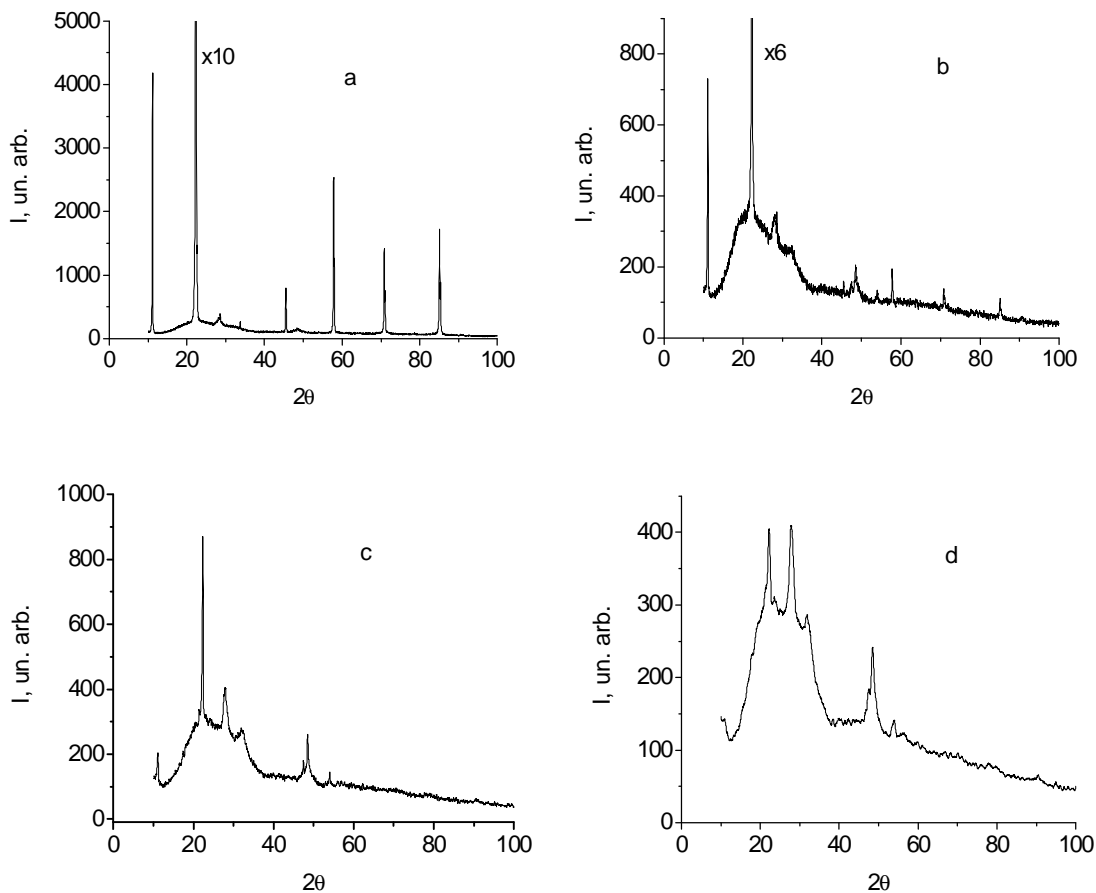


Fig. 1. Influența cristalitelor de *GaSe* asupra dinamicii difracției radiației roentgen de la pulbere cu diametrul mediu: a -  $60 \mu\text{m}$ , b -  $8 \mu\text{m}$ , c -  $2,2 \mu\text{m}$ , d -  $1,3 \mu\text{m}$ .

După cum este ușor de observat, odată cu micșorarea dimensiunii particulelor are loc lărgirea liniilor de difracție și formarea unei difuzii de fond. În rezultatul pulverizării mecanice are loc deplasarea planelor atomare unul față de altul, atât în interiorul împachetării stratificate, cât și între împachetări. Astfel în probe apar deformații interne, care conduc la lărgirea reflexiilor și la apariția împrăștierii de fond în deosebi în regiunea unghiurilor  $2\theta$  caracteristice pentru sistemele de plane cu distanțe minime dintre ele, cum ar fi 100, 101 (004). Unghiurile  $2\theta$  a liniilor de difracție și sistemele de plane la care are loc difracția de raze X pentru probele cercetate sunt introduse în Tabelul 1.

Totodată are loc intensificarea liniilor cu  $2q = 32^\circ$  și  $48,50^\circ$ . La micșorarea dimensiunii cristalitelor de la  $10 \div 5 \mu\text{m}$ , și mai mici, se atestă micșorarea intensității

liniilor de difracție de la sistemul de plane depărtate (indici Miller mari) (1011) (2010) (1016) ceea ce servește ca indicatori despre păstrarea coordonaticii la distanțe mici. La dimensiuni submicronice ale pulberilor apare probabilitatea restructurării rețelei cristaline și formarea fazei  $Ga_2Se_3$  (evidențierea) reflexului la  $2q = 23,54^\circ$ . Dispariția reflexelor cu valori mari ale indicelui Miller se explică și prin aceea că, în primul rând, se micșorează grosimea particulelor determinate de forțele de coeziune dintre împachetările stratificate mult mai slabe decât dintre atomii din intervalul acestora.

Tabelul 1

Unghiurile  $2\theta$  a liniilor de difracție și sistemele de plane la care are loc difracția de raze X pentru probe cu diametre diferite

| $\varnothing$ pulberii, mm  | $2\theta$ ( $^\circ$ ) |       |            |       |       |                             |               |               |        |        |
|-----------------------------|------------------------|-------|------------|-------|-------|-----------------------------|---------------|---------------|--------|--------|
|                             | 10,88                  | 22,2  | 23,54      | 27,82 | 31,82 | 47,52                       | 45,48         | -             | -      | -      |
| 0,0001                      | 10,88                  | 22,2  | 23,54      | 27,82 | 31,82 | 47,52                       | 45,48         | -             | -      | -      |
| 0,0005                      | 11,10                  | 22,32 | -          | 27,92 | 31,96 | 47,44                       | 48,50         | 54,02         | -      | -      |
| 0,005                       | 11,14                  | 22,32 | -          | 28,56 | 32,0  | 45,5                        | 48,44         | 57,76         | 70,82  | 85,06  |
| 0,015                       | 11,18                  | 22,36 | -          | 28,58 | -     | 45,5                        | 48,5          | 57,80         | 70,86  | 85,08  |
| 0,06                        | 11,18                  | 22,36 | -          | -     | -     | 45,5                        | -             | 57,80         | 70,86  | 85,08  |
| Planele $\varepsilon$ -GaSe | (002)                  | (004) | $Ga_2Se_3$ | (100) | (200) | (1016), $Ga_2Se_3, Ga_2O_3$ | (110)+ (1014) | (2113) (0020) | (1011) | (2010) |

Limitarea dimensiunii cristalitelor și prezența deformațiilor considerabile în interiorul acestora pot influența asupra mecanismului de formare a stratului de oxid propriu pe suprafața lor, cât și asupra procesului de difuzie a oxigenului în intervalul cristalitelor dispersate mecanic. La dimensiuni mici a cristalitelor intens se captează oxigenul, ceea ce intensifică procesul de oxidare la suprafață și formarea fazei  $Ga_2O_3$  (reflexul  $2q = 47,5^\circ$ ).

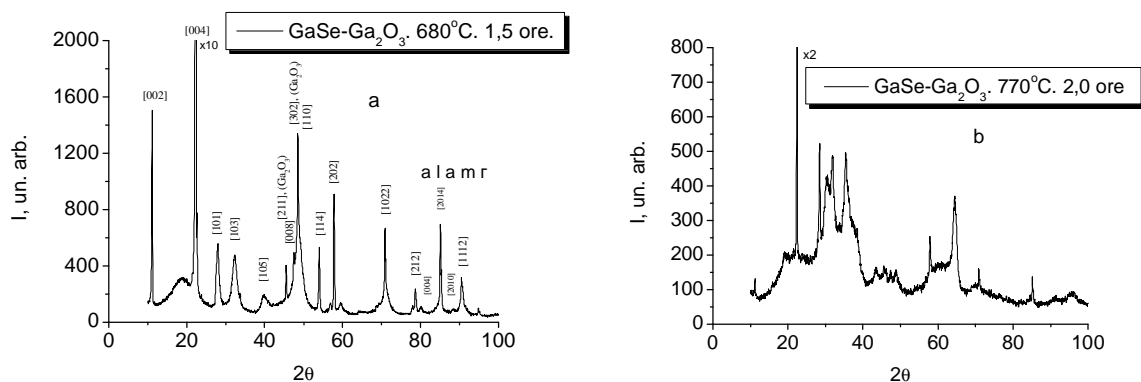


Fig. 2. Difractogramele înregistrate de la particule cu diametrul mediu de  $15\div 20\ \mu\text{m}$  dispersate mecanic din monocristal de  $GaSe$  și oxidate în atmosferă la temperatura  $680^\circ\text{C}$  (a) și  $770^\circ\text{C}$  (b) timp de 1,5 ore și, respectiv 2 ore

În Fig. 2 a și b sunt prezentate difractogramele înregistrate de la particule cu diametrul mediu de  $15 \div 20 \mu\text{m}$  dispersate mecanic din monocristal de *GaSe* și oxidate în atmosferă la temperatura  $680^\circ\text{C}$  (a) și  $770^\circ\text{C}$  (b) timp de 1,5 ore.

După cum se vede din compararea difractogramelor în rezultatul tratamentului termic, odată cu formarea oxidului propriu ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , vezi reflexele  $2q = 47,5^\circ$ ) au loc și un șir de transformări de fază. La temperatura de oxidare de  $680^\circ\text{C}$  se formează și faza romboedrică  $\gamma$  ( $2q = 85,36^\circ$ ), Fig. 2a. Mult mai pronunțate sunt schimbările în rețeaua cristalină a monoseleniurii de galiu în rezultatul căreia se formează noi faze cum ar fi compușii selenului și a galiului cu oxigenul, dar și a unor compuși de tipul  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  sau ternari. În Tabelul 2 sunt introduse unghiurile de difracție și unele identificări structurale ale compoziției materialului format prin tratament termic a pulberii de *GaSe* în atmosfera normală la temperatura  $770^\circ\text{C}$ .

Tabelul 2

Unghiurile de difracție și identificări structurale a compoziției materialului format prin tratament termic a pulberii de *GaSe* în atmosfera normală la temperatura  $770^\circ\text{C}$

| 2θ                   | 11,22                  | 19,12                                 | 22,40                  | 28,44                | 30,48                  | 31,84                  |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Planele de difracție | (002)                  | $10\bar{2}$                           | (004)                  | 102, 103             | $10\bar{4}$            | $20\bar{2}$            |
| Politipul compusului | $\epsilon\text{-GaSe}$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>monoclinic | $\epsilon\text{-GaSe}$ | $\delta\text{-GaSe}$ | $\epsilon\text{-GaSe}$ | $\epsilon\text{-GaSe}$ |

| 2θ                   | 35,38 | 38,48                                 | 43,40               | 45,54                  | 47,36                                 | 48,74                  |
|----------------------|-------|---------------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Planele de difracție | ?     | (202)                                 | (100)               | (1016)                 | (302)                                 | (107)                  |
| Politipul compusului | ?     | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>monoclinic | $\beta\text{-GaSe}$ | $\epsilon\text{-GaSe}$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>monoclinic | $\epsilon\text{-GaSe}$ |

| 2θ                   | 57,28                | 64,44                                 | 70,88  | 85,10   | 91,32 | 95,58 |
|----------------------|----------------------|---------------------------------------|--|---|-------|-------|
| Planele de difracție | (203)                | $21\bar{7}$                           | (1022)<br>(0012)                               | (2010)<br>(0014)                                  | ?     | ?     |
| Politipul compusului | $\delta\text{-GaSe}$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$<br>monoclinic | $\delta\text{-GaSe}$<br>$\epsilon\text{-GaSe}$ | $\epsilon\text{-GaSe}$<br>( $\beta\text{-GaSe}$ ) | ?     | ?     |

### Concluzii

1. Odată cu micșorarea dimensiunii cristalitelor de la 60  $\mu\text{m}$  pînă la  $\sim 1 \mu\text{m}$  are loc deformarea rețelei cristaline, ceea ce contribuie la lărgirea conturului reflexelor dintre planele apropiate (100) (200) (002) ș.a.

2. La micșorarea dimensiunii cristalitelor, de la  $10\div 5 \mu\text{m}$  și mai mici, se atestă micșorarea intensității liniilor de difracție de la sistemul de plane depărtate (indici Miller mari) (1011) (2010) (1016) ceea ce servește ca indicatori despre păstrarea coordonaticii la distanțe mici. La dimensiuni submicronice a pulberilor apare probabilitatea restructurării rețelei cristaline și formarea fazei  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

3. Defectele structurale de pe suprafața pulberilor de  $\text{GaSe}$  servesc ca centre de obținere a oxidului propriu. Odată cu micșorarea dimensiunii particulelor are loc majorarea ratei de captare a oxigenului și de formare a oxidului  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

4. În rezultatul dispersării mecanice a monocristalelor de  $\epsilon\text{-GaSe}$  în pulbere cu dimensiuni mai mici de 60  $\mu\text{m}$  și oxidarea acestora la temperaturi  $680\div 770^\circ\text{C}$ , are loc formarea oxidului  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , a compusului  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  și transformarea de fază  $\epsilon\text{-}\delta$ .

### Referințe

1. Драпак, С.И., Гаврилюк, С.В., Ковалюк, З.Д., Литвин, О.С. ФТП. 42 (4) (2008) 423-430.
2. Gautam, U.K., Vivekchand, S.R.C., Govindaraj, A., Kulkarni, G.U., Selvi, N.R. and Rao, C.N.R.. J. Am. Chem. Soc., 127 (11) 2005 3658–3659.
3. Balitskii, O.A.. Materials Letters. 60/5 (2006) 594-599.
4. Gautam, U.K., Vivekchand, S.R.C., Govindaraj, A., Rao, C.N.R. Chemical Communications (31) (2005) 3995-3997.
5. Basinski, Z.S., Dove, D.B. and Mooser, E. Helv. phys. Acta 34 (1961) 373; J. appl. Phys. 34 (1963) 469.
6. Бродин, М.С., Блонский, И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Киев, Наука Думка 1986, 253 стр.
7. Benazeth, S. et al. Acta Crystallogr., Sec. C. 44, 234 (1988). (Bibl. Electr. XRD).

CZU:

## **STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI TRANSFORMĂRILE DE FAZĂ ALE COMPUSULUI *GaSe*, DISPERSAT MECANIC ȘI OXIDAT TERMIC ÎN ATMOSFERA NORMALĂ**

**Igor Evtodiev**, conf.dr.; **Dumitru Untila**, student  
(Universitatea de Stat din Moldova, Chisinau, Moldova)

**Liviu Leontie**, dr.  
(Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași, România.)

**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, Moldova)

În lucrare, prin intermediul difracției de raze X, se studiază transformările structurale ale cristalelor de *GaSe*, dispersate mecanic pînă la dimensiuni medii de  $0,1 \div 60 \mu\text{m}$  și oxidate termic în atmosferă normală.

Lărgirea conturului liniilor de difracție, cît și împrăștierea intensă de fond a radiației  $Cu_{K\alpha}$  de la ansamblurile de plane (100), (101) (004) sunt cauzate de deformațiile interne, pe cînd deplasările planelor atomice în împachetările stratificate *Se-Ga-Ga-Se* conduc la transformări de fază. La dimensiuni ale cristalitelor de  $10 \div 5 \mu\text{m}$  și mai mici se observă micșorarea intensității liniilor de difracție de la ansamblul de plane (1011) (2010) (1016) ceea ce indică despre păstrarea ordinei de aranjare la distanțe mici.

Prezentat la redacție la 17.10.09