

FOTOLUMINESCENȚA STRATURILOR NANOLAMELARE DE GaSe OBȚINUTE PRIN INTERCALAREA CU Cd

Dmitroglu L.¹, Evtodiev I.^{1*}, Caraman Iu.², Nedeff V.², Dafinei A.³

¹Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova

²Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Calea Mărășești, 157, Bacău, 600115, România

³Universitatea din București, bd. M. Kogălniceanu 36-46, Sector 5, 050107, București, România

*e-mail: jevtodiev@yahoo.com

S-au analizat spectrele de emisie fotoluminescentă a lamelor monocristaline p-GaSe cu concentrația golurilor $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și a lamelor intercalate cu Cd în fază de vapori la temperatura 500 °C. Durata tratamentului termic a fost de 20 și 24 ore. Spectrul de emisie al cristalelor de GaSe conține liniile excitonilor direcți localizați cu energia de legătură ~6 meV, prima repetare fononică a acestora ($\hbar\omega_f = 20 \text{ meV}$) și banda de emisie a excitonilor indirecti cu emisia fononilor cu energia 15 meV. Spectrul de emisie a compozitelor obținute prin intercalarea lamelor de GaSe cu Cd se obține în rezultatul suprapunerii benzilor de emisie a compusului CdSe și banda impuritară a monoseleniurii de galiu. Structura spectrului FL depinde de durata tratamentului termic. La majorarea timpului de tratament se amplifică subbanda corespunzătoare compusului CdSe.

Cuvinte-cheie: GaSe, intercalare, fotoluminescență, straturi nanolamelare, tratamente termic.

The photoluminescence emission spectra of p-GaSe single crystal lamella with the holes concentration of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and of the lamella intercalated with Cd at 500 °C were analyzed. The annealing duration was of 20 and 24 hrs. The emission spectrum of GaSe lamella contains the lines of the direct exciton localized with the binding energy of ~6 meV, the first phonon replica of which is ($\hbar\omega_{ph} = 20 \text{ meV}$) and the indirect exciton emission band with emission of phonons with the energy of 15 meV. The emission spectrum of the composites obtained by GaSe lamella intercalation with Cd is obtained as a result of superimposing of the emission bands of CdSe compound with the impurity band of gallium selenide. The photoluminescence spectrum structure depends on heat treatment duration. At the annealing duration increase the subband corresponding to CdSe compound is more pronounced.

Keywords: GaSe, intercalation, photoluminescence, nanolamellar layers, thermal treatment.

INTRODUCERE

Ga și Se luate în cantități stoichiometrice formează compuși cu structură stabilă - GaSe stratificat și Ga₂Se₃ cu rețea hexagonală [1]. Acești compuși sunt pe larg investigați, pentru obținerea materialelor cu structură electronică bidimensională. GaSe se cristalizează sub formă de plachete stratificate de tipul Se-Ga-Ga-Se, caracterizate prin legături stabile dintre planele atomilor de Se [2]. O particularitate a legăturilor compusului GaSe constă în aceea, că permite difuzarea atomilor și ionilor în spațiul dintre planele atomilor de Se. Dacă elementele din grupa I cum ar fi Li sau K păstrează neutralitatea la temperaturile 500 ÷ 600°C [3], atunci metalele din grupa a II (Cd și Zn) la temperaturi mari pot forma legături chimice cu Se [4]. Prin această metodă pot fi obținute structuri lamelare cu puncte metalice și heterojoncțiuni de tipul A^{III}B^{VI} - A^{II}B^{VI}.

În lucrare se studiază transformările structurale care intervin în lamele

monocristaline de GaSe cu grosimi submicronice în rezultatul tratamentului termic la temperatura 480÷500 °C în vapori de Cd.

Întrucât legăturile dintre planele atomare de Se din împachetările Se-Ga-Ga-Se sunt slabe, preponderent atomii de Cd se intercalează între aceste plane. Temperatura de 480...500 °C este suficientă pentru formarea a noi legături chimice între atomii de Cd și Se cu formarea clusterilor de Ga.

METODICA EXPERIMENTULUI

Monocristalele lamelare p-GaSe (politipul hexagonal - ε) au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger din material sintezat preventiv a elementelor Ga și Se de puritate 5 N luate în cantități stoichiometrice. Plăcile plan-paralele cu grosimi de la 5 μm până la 300 μm au fost obținute prin despicare din lingou. Plăcile cu aria 0,5...1,0 cm², odată cu 2...5 mg/cm³ de Cd puritate 5 N, au fost introduse în fiole de cuarț și după evacuarea

pînă la $5 \cdot 10^{-6}$ torr au fost ermetizate și supuse tratamentului la temperatura $550 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 ore. În rezultatul acestui procedeu tehnologic, pe suprafețele lamelor, inițial șlefuite perfect, se formează microdefecte sub formă de puncte metalice. Acestea sînt microgranule din galiu, întrucît la temperatura $550 \div 580 \text{ }^\circ\text{C}$ sînt în stare lichidă. Structura suprafeței perpendiculare la axa C_6 a fost analizată cu microscopul SFM de tipul Nanoscope III^a Dimension 3000 SPM. Diametrul ascuțișului sondei- nu mai mare de 10 nm.

În calitate de sursă pentru excitarea fotoluminescenței s-a utilizat laserul He- N_2 ($\lambda=337,4 \text{ nm}$, $W=100 \text{ mWt}$). Intensitatea fascicolului de radiație putea fi variată cu ajutorul filtrelor optice neutre în limitele de la 10 mWt/cm^2 pînă la $0,7 \text{ Wt/cm}^2$. Fotoluminescența eșantioanelor primare de GaSe și a probelor de GaSe intercalate cu Cd s-a măsurat în intervalul de temperaturi de la 78 K pînă la temperatura ambiantă. Radiația emisă de eșantion a fost descompusă în spectru cu un monocromator cu rețea de difracție plană 600 mm^{-1} cu aria suprafeței $150 \times 135 \text{ mm}^2$. Spectrul de emisie de la suprafața perpendiculară la axa cristalografică C_6 a fost înregistrat cu fotomultiplicatorul cu fotocatod (caracteristica spectrală S-11). Etalonarea instalației monocromator-receptor s-a făcut folosind ca sursă de lumină o lampă cu filament conic din wolfram la temperatura 2800 K și termoelementul de tipul Vth-1 cu fereastră din cuarț ca receptor. Temperatura eșantionului în intervalul de la 78 K pînă la 300 K a fost măsurată cu ajutorul termocuplului diferențial Cu-Constantan.

REZULTATE EXPERIMENTALE

În Fig. 1 este prezentată imaginea AFM a suprafeței (0001) a lamei de GaSe:Cd după tratamentul termic la temperatura $480 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de ~ 4 ore (Fig. 1a).

Majorarea temperaturii sau a duratei tratamentului termic la temperatură înaltă duce la nanostructurarea suprafeței (Fig. 1b).

Odată cu structura submicronică granulară a suprafeței sînt prezente coagulări sub formă de micropicături de formă inelară din Ga în stare lichidă la temperatura $580 \text{ }^\circ\text{C}$.

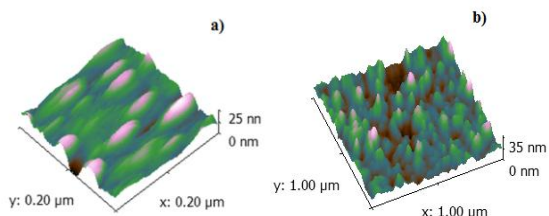


Fig. 1. Imaginea AFM a suprafeței lamei de GaSe:Cd: a) GaSe cu puncte de Ga; b) compozitul lamelar CdSe-GaSe cu clusteri de Ga.

La excitarea suprafeței (001) a lamei monocristaline GaSe cu radiația $\lambda=337,4 \text{ nm}$ (densitatea pe suprafață $\sim 100 \div 160 \text{ mW/cm}^2$) are loc emisia fotoluminescență (FL) de culoare roșie și intensitate mică la temperatura camerei. Distribuția spectrală a intensității FL este prezentată în Fig.1, curba 1. Spectrul FL la temperatura $T=300 \text{ K}$ este compus din două benzi cu maxim a intensității la $h\nu_1=2,00 \text{ eV}$, subbanda „a” și cu maxim de intensitate la $h\nu_2=1,94 \text{ eV}$ cu contur larg, care cuprinde intervalul de energii pînă la $h\nu \approx 1,8 \text{ eV}$.

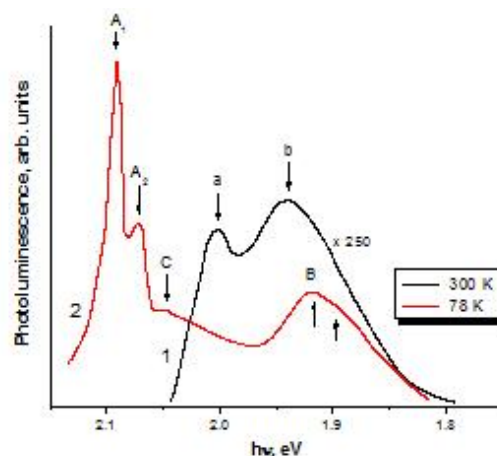


Fig. 2. Spectrele fotoluminescenței cristalelor ε -GaSe la temperatura 300 K (curba 1) și la temperatura 78 K (curba 2). Excitare cu $\lambda=337,4 \text{ nm}$, densitatea energetică $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$

Energia maximului de intensitate a benzii FL de margine „a” coincide cu maximul benzii de margine a din spectrul de absorbție la această temperatură [5], interpretată ca absorbție excitonică în starea $n=1$. Așadar, putem admite că banda „a” ($h\nu_1=2,0 \text{ eV}$) reprezintă emisia luminescență obținută în rezultatul anihilării excitonilor direcți ($n=1$). Dacă admitem că energia de legătură a excitonilor direcți este egală cu $R=20 \text{ meV}$ [6], atunci lățimea benzii interzise

directe la $T=300$ K va fi egală cu $E_a=2,027$ eV.

Micșorarea temperaturii eșantionului de la 300 K pînă la 78 K duce la transformări structurale a benzii de margine odată cu deplasarea acesteia spre energii mari cu ~ 87 meV. Banda de margine la temperatura $T=78$ K este compusă din două subbenzi: A_1 cu maxim la $h\nu_1=2,092$ eV și A_2 cu maxim la $h\nu_2=2,072$ eV. Întrucît maximul benzii de emisie FL a excitonilor direcți liberi la temperatura 80 K corespunde energiei 2,098 eV [7] banda A_1 poate fi considerată ca emisie radiativă a excitonilor direcți, localizați cu energia de legătură ~ 6 meV. Banda de emisie A_2 reprezintă prima repetare fononică a benzii A_1 cu emisia fononului $\hbar\omega_f=20$ meV. Banda C cu maxim la 2,04 eV univoc se interpretează ca emisia excitonilor indirecti liberi, formați în punctul M al benzii Brillouin, cu emisia fononilor ~ 15 meV.

Spectrele de emisie FL a lamelor GaSe intercalate cu Cd din fază cu vapori timp de 24 ore și 20 ore la temperatura 500 °C sînt prezentate în Fig. 3 (curbele 1, 5). Pentru comparație, aici sînt prezente spectrele de emisie FL de la monocristalele de CdSe la temperatura 78 K (curba 4) și 300 K (curba 3).

Să analizăm influența duratei tratamentului termic la temperatura $t=500$ °C asupra structurii spectrului FL la temperatura $T=293$ K. Aceste două spectre sînt curbe fără structură cu maxime de intensitate la 1,78 eV și 1,72 eV, respectiv, cu contur puternic asimetric spre energii mari. După cum se vede din Fig. 3 majorarea duratei tratamentului eșantioanelor la temperatura $t=500$ °C duce la mărirea duratei procesului de intercalare cu 4 ore și conduce la deplasarea spre energii mici cu ~ 60 meV a maximului de emisie și totodată la majorarea de ~ 2 ori a intensității.

Așadar, maximul benzii FL la temperatura $t=500$ °C timp de 24 ore este în același interval de energii cu banda de emisie a cristalelor CdSe la $T=300$ K. Totodată are loc slăbirea intensității la energii mici, regiune în care se manifestă luminescența impuritară [8-10] în GaSe nedopat și dopat cu Mn, Cd, Sn, Cr.

Spectrul FL a monocristalului CdSe la această temperatură Fig. 3 (curba 3), este o

curbă cu maxim la 1,72 eV. După cum se vede din comparația spectrelor de FL, GaSe supus intercalării cu Cd (Fig. 3, curba 1) și CdSe (Fig.3, curba 3) este ușor de observat buna coincidență a maximelor. Alungirea conturului benzii de FL spre energii mari este rezultatul suprapunerii benzii impuritate de FL a lamelor de GaSe (Fig. 2, curba 1) și CdSe (Fig. 3, curba 3).

După cum s-a menționat mai sus, la micșorarea temperaturii de la 300 K la 78 K, intensitatea FL impuritate în GaSe se mărește cu mai mult de 200 ori. Dacă ținem cont de amplificarea termică a FL lamelor de GaSe este evidentă natura fotoluminescenței la energia $h\nu > 1,8$ eV, fapt care conduce la ponderea FL compozitului obținut prin intercalarea GaSe cu Cd (Fig. 3, curbele 2 și 6). Structura complexă a conturului FL lamelor GaSe intercalate cu Cd probabil este cauzată de faptul că în rezultatul acestui procedeu tehnologic se formează compozit din lame de GaSe și CdSe. Astfel, FL structurilor obținute prin intercalarea plăcilor de GaSe cu Cd este rezultatul suprapunerii spectrelor de emisie a componentelor CdSe și GaSe.

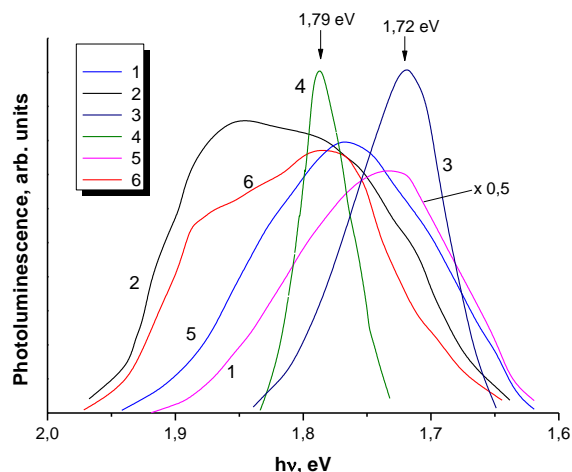


Fig. 3. Spectrele de emisie FL a lamelor de GaSe intercalate cu Cd din fază cu vapori: curba 1- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 2- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 3,4 - spectrele de emisie a monocristalului CdSe la temperatura 300 K; curba 5 - GaSe tratat la temperatura de 500 °C timp de 20 h; curba 6- GaSe tratat la temperatura de 500 °C timp de 20 h. Temperatura eșantionului 300 K (curbele 1,3,5) și 78 K (curbele 2,4,6).

Putem conchide, că structura complexă a spectrelor FL, găsește interpretare dacă

admitem că în rezultatul intercalării cu Cd a cristalelor de GaSe se obține un compozit lamelar din împachetări elementare de GaSe-CdSe și Ga metalic.

La mărirea temperaturii eșantionului de GaSe intercalat cu Cd timp de 24 ore de la 78 K pînă la 300 K intensitatea benzii FL monoton descrește. Dependența intensității FL (I_L) de temperatură (T) în intervalul de temperaturi de la 78 K pînă la 300 K după cum se vede din Fig.3 bine se descrie cu expresia [11]:

$$I_L = I_0 \left(1 + A \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \right),$$

unde I_0 –intensitatea FL extrapolată către 0 K, E_a - energia de activare termică a FL, A –o constantă egală cu raportul probabilităților tranzițiilor emisionale și non-emisionale, k – konstanta Boltzmann. Energia de activare termică a FL, E_a în intervalul de temperaturi 80...300 K este o mărime constantă egală cu 23 meV. Așadar, putem admite că atomii de Cd din vapori la temperatura 500 °C intercalează între planele atomilor de Se din împachetările stratificate Se-Ga-Ga-Se formînd straturi de CdSe.

Această concluzie este argumentată și prin aceea că la doparea cu Cd (în concentrație de la 0,01 pînă la 0,1 % at) în procesul de sinteză a compusului GaSe, atomii de Cd formează nivele acceptoare adînci (0,26-0,28) eV .

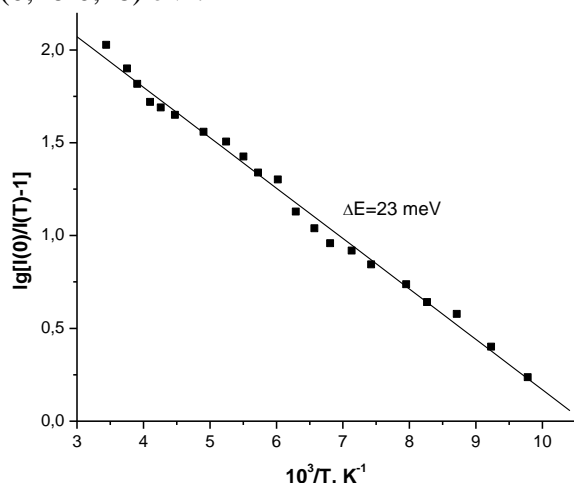


Fig. 4. Energia de activare termică a FL.

Energia de activare termică a benzilor impuritate ale spectrelor de emisie luminescentă a cristalelor GaSe dopate cu Cd de asemenea este de ordinul sutelor de meV

(130÷370 meV), pe cînd din dependența FL de temperatură a cristalelor GaSe intercalate cu Cd se obține energia de activare a FL mult mai mică - 23 meV (Fig. 4).

Mărimea relativ mică a energiei de activare termică a FL (23 meV) găsește interpretare dacă admitem că atomii de Ga care se obțin în rezultatul formării planelor de CdSe formează nivel donor cu energie mică în CdSe. Atunci banda de emisie FL cu maxim de intensitate larg (1,72÷1,73) eV la 300 K și (1,79÷1,80) eV la 78 K se obține în rezultatul tranziției nivel donor neionizat – banda de valență în straturile de CdSe a compozitului.

CONCLUZII

1. Spectrul de emisie FL a lamelor de *p*-GaSe (cu concentrația medie a golurilor $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) nedopat, atît la temperatura camerei (300 K), cît și la 78 K, conține bandă de emisie a excitonilor direcți localizați la defectele acceptoare proprii cu energia de legătură ~ 6 meV, a excitonilor indirecti cu emisia fononilor ~ 15 meV și banda determinată de defectele structurale proprii și impuritățile necontrolabile cu maxim la 1,92 eV.

2. Tratatamentul termic de lungă durată ($t=24$ h) la temperatura 480÷500 °C a lamelor de GaSe în vapori de Cd, conduce la formarea straturilor de CdSe prin ruperea legăturilor de valență dintre atomii de Ga din planele atomare a împachetărilor ...Se-Se-Ga-Ga-Se-Se...

3. Spectrul de emisie a lamelor GaSe tratate în vapori de Cd la temperatura 480÷500 °C are un contur asimetric format prin suprapunerea benzilor de emisie impuritară a compusului GaSe și CdSe din compozit.

4. Energia de activare termică a FL a compozitului lamelar GaSe - CdSe determinată din graficul stingerii termice a FL este egală cu 23 meV.

BIBLIOGRAFIE

1. Schubert K., Dorre E., Kluge M. Kristallstruktur von GaSe und InTe. Zetschr. f. Metallkunde, 46, 1955, p. 216.

2. Ueno K., Takeda N., Sasaki K., Coma A. Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor GaSe. *Appl. Surface Science*, 113/114, 1997, p. 38-42.
3. Julien C. M., Balkanski, M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds. *Mater. Science and Engin. B*, 100, 2003, p. 263-270.
4. Henri C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.*, 51, 1980, p. 4494-4500.
5. Kim Ch-D, Jang Ki-Won., Young-III Lee. Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals. *Solid State Commun.*, 130, 2004, p. 701-704.
6. Cappozzi V., Minafra A. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, 1981, p. 4335-4346.
7. Voitkovsky J. P., Mercier A. Photoluminescence of GaSe. *Il Nuovo Cimento*, 22 B (2), 1974, p. 273-292.
8. Sigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Photoluminescence spectra of pGaSe doped with Cd. *J. Appl. Phys.*, 69 (11), 1991, p. 7936-7938.
9. Sigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Radiative Centers in Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Mn. *J. Appl. Phys.*, 38, 1999, p. 3506-3507.
10. Chung C. H., Hahu S. R., Park H.L., Kim H.T., Lee S. I. J. Photoluminescence of Mn-, Cr-doped and undoped ϵ -GaSe. *Journal of Luminescence*, 40&41, 1988, p. 405-406.
11. Krustok J., Collan H., Hjelt K. Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy. *J. Appl. Phys.*, 81, 1997, p. 1442-1445.

Prezentat la redacție la 11 septembrie 2012