

CZU: 621.315.592

## FOTOLUMINESCENȚA IONILOR $\text{Eu}^{3+}$ ÎN STRUCTURI NANOLAMELARE DE *GaSe* INTERCALAT CU *Cd*

Untila D.\*

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

\*e-mail: [dumitru.untila@yahoo.com](mailto:dumitru.untila@yahoo.com)

În prezenta lucrare s-a studiat structura cristalină și fotoluminescența (PL) la temperatura 78K a compozitului obținut prin intercalarea lamelor monocristaline de *GaSe:Eu*, cu *Cd* din fază de vapori, la temperaturi de 753K. Compozitul studiat este alcătuit din monocristalite de *CdSe* și *GaSe* microstructurat, și centre de  $\text{Eu}^{3+}$ . Spectrul de PL al lamelor monocristaline de *GaSe* dopat cu *Eu* este compus din benzile de emisie a ionului  $\text{Eu}^{3+}$  în *GaSe* (tranzițiile  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2,4}$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ), banda de emisie a excitonilor indirecti în cristalitele *GaSe* și banda de emisie a cristalitelor de *CdSe* din compozit.

Cuvinte-cheie: *GaSe*, *Eu*, *Cd*, intercalare, structură cristalină, fotoluminescență.

In this work were studied the crystalline structure and photoluminescence (PL) at 78K of the composite obtained by *Cd* intercalation of *GaSe:Eu* single crystalline lamella, at 753K temperature. The studied composite consist of microstructured *CdSe* and *GaSe*, and  $\text{Eu}^{3+}$  centers. The PL specter of *Eu* doped *GaSe* single crystalline lamella intercalated with *Cd* is composed from  $\text{Eu}^{3+}$  ion emission bands in *GaSe* (transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2,4}$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ), emission band of indirect excitons in *GaSe* crystallites and emission band of *CdSe* crystallites from compound.

Keywords: *GaSe*, *Eu*, *Cd*, intercalation, crystalline structure, photoluminescence.

### INTRODUCERE

Compușii din clasa semiconductorilor lamelari  $A^{III}B^{VI}$  (*GaS*, *GaSe*, *InSe*) reprezintă materiale de perspectivă pentru dispozitive optoelectronice. Monocristalele acestor compuși reprezintă structuri atomare planare de tipul B-A-A-B. *GaSe*, în stare monocristalină, este un material transparent optic într-un interval larg de lungimi de undă ( $0,6 \div 28 \mu\text{m}$ ) [1, 2], cu conductibilitate electrică prin goluri [3] și bandă interzisă de  $\sim 2,0 \text{ eV}$  [4].

Aceste proprietăți, odată cu anizotropia înaltă structurală, determină direcțiile prioritare de aplicare, care odată cu dispozitivele fotoelectrice [5], includ diverse aplicații în optica liniară și neliniară, modulatori electrooptici și generatori de oscilații electromagnetice în domeniul frecvențelor de ordinul THz [6].

Domeniul proprietăților compușilor stratificați, și în particular al compusului *GaSe*, poate fi lărgit prin dopare [7] și intercalare [8].

În această lucrare sunt studiate structura cristalină și luminescența microcompozitului obținut prin intercalarea monocristalelor de *GaSe:Eu*, cu *Cd* din fază de vapori.

### PROCEDURI EXPERIMENTALE

În calitate de material primar pentru intercalare s-au luat plăci monocristaline de *GaSe:Eu* (0,49% at. și 1,0% at.) crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger.

Doparea cu *Eu* a compusului *GaSe* s-a efectuat la etapa sintezei materialului. Din lingouri monocristaline de *GaSe:Eu* au fost despicate plăci plan-paralele, cu aria suprafeței de  $0,5 \div 2 \text{ cm}^2$ . Plăcile monocristaline cu grosimea de la  $15 \mu\text{m}$  până la  $600 \mu\text{m}$ , au fost introduse în fiole din cuarț împreună cu cantitatea de  $2,5 \text{ mg/cm}^3$  de *Cd* metalic. După evacuarea atmosferei până la  $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ , fiolele au fost ermetizate și apoi introduse într-un cuptor cu temperatura stabilizată. Tratamentul termic al fiolelor s-a petrecut la temperaturi de la 753K până la 830K, cu durata de 12 ore și 24 ore.

Compoziția eșantioanelor primare și a materialului obținut prin intercalare s-a studiat prin metoda XRD, cu un difractometru DRON-4, cu lungimea de undă a radiației emise  $\text{Cu}_{K\alpha}$  de 0,154182 nm.

## REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În Fig. 1 sunt prezentate diagramele XRD, în intervalul de unghiuri  $2\theta$  de la  $10^\circ$  până la  $80^\circ$ , ale compușilor *GaSe* neintercalat (a) și *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu* (b) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori, la temperatura 753K, timp de 24 ore (c).

Identificarea liniilor de difracție a razelor X din Fig. 1, c, este prezentată în tabelul 1.

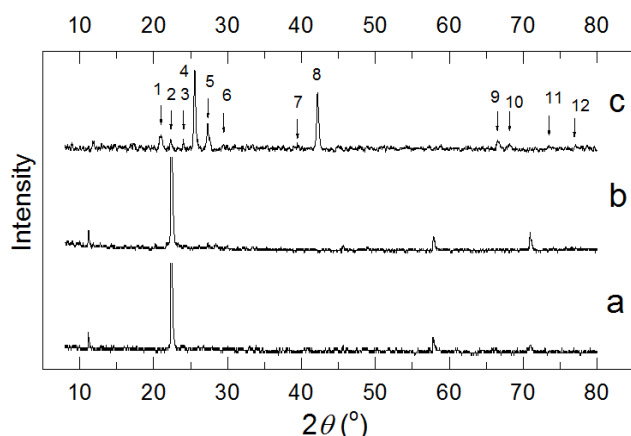


Fig. 1. Diagramele XRD ale compușilor *GaSe* neintercalat (a), *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu* (b) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la temperatura 753K, timp de 24 ore (c)

Tabelul 1. Identificarea liniilor de difracție a razelor X de la compusul *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la temperatura 753K, timp de 24 ore

Nr.	Valori experimentale			Carduri ICDD-JCPDS			
	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Int.	Proba	PDF	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Int.	h k l
1	20,99	14,45					
2	22,35	10,42	<i>GaSe</i>	81-1971	22,338	99,3	0 0 6
3	24,05	10,66					
4	25,56	69,34	<i>CdSe</i>	65-2891	25,480	99,9	1 1 1
5	27,35	24,22	<i>GaSe</i>	78-1740	27,442	88,1	1 0 0
6	29,52	5,97	<i>CdSe</i>	65-2891	29,505	40	2 2 0
7	39,45	7,63	<i>GaSe</i>	29-0628	39,479	20	1 0 10
8	42,17	49,98	<i>CdSe</i>	19-0191	42,044	55	2 2 0
9	66,50	9,78	<i>CdSe</i>	08-0459	66,386	8	2 1 0
10	68,16	6,51					
11	73,50	4,99	<i>GaSe</i>	81-1971	73,511	26	0 1 17
12	76,95	4,67	<i>CdSe</i>	19-0191	76,851	4	4 2 2

Spectrele de FL la temperatura 78K, a cristalelor *GaSe* dopate cu 0,49% at. (curba 1) și 1,0% at. de *Eu* (curba 2) sunt prezentate în Fig. 2. După cum se vede din această

prezentare spectrele de FL ale acestor două eșantioane sunt identice după formă. Majorarea de ~2 ori a concentrației dopantului duce la o amplificare neproportională a intensității benzilor de luminescență A și B. Intensitatea relativă a benzii A crește mai mult de 2,5 ori, pe când pentru banda B acest raport este mai mic.

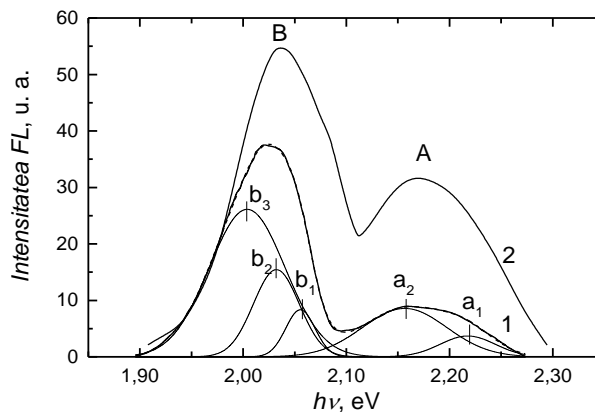


Fig. 2 Spectrul de FL de la *GaSe:Eu* (0,49 at.%) (curba 1) și *GaSe:Eu* (1,00 at.%) (curba 2), la  $T = 78K$ . Linia întreruptă – suma benzilor elementare

Banda A cu maxim la  $\sim 2,16$  eV pentru *GaSe:Eu* 1,0% at., la  $T = 78K$  (curba 2), are un contur slab asimetric în regiunea energiilor mari. Mult mai clar se evidențiază o structură compusă din cel puțin două subbenzi în spectrul de FL al cristalelor dopate cu 0,49% at. de *Eu* (curba 1). De asemenea, o structură complexă are și banda B cu maxim la  $\sim 2,04$  eV. Pentru a determina structura spectrului de FL a compusului *GaSe:0,49% at. Eu*, la temperatura 78K, acesta s-a descompus în curbe elementare. După cum se vede din Fig. 2, benzile A și B (curba 1) pot fi prezentate prin două și, respectiv, trei curbe de tip Gauss, cu maxim la energia 2,218 eV și 2,156 eV (banda A) și 2,055 eV, 2,032 eV și 2,004 eV (banda B). O structură analogică, dar de intensitate mai mare se obține și pentru spectrul de FL la concentrația de 1,0% at. de *Eu* în *GaSe*.

În conformitate cu diagrama energetică a nivelelor ionului  $Eu^{3+}$  [9, 10], subbanda de FL descrisă cu curba  $a_1$ , se obține în rezultatul tranziției  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ , iar subbanda  $a_2$ , se obține în rezultatul tranziției  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . De asemenea, în rezultatul tranziției dipol a ionului  $Eu^{3+}$  de pe nivelul  ${}^5D_0$  pe nivelul  ${}^7F_2$  se obține o structură din două

subbenzi  $b_2$  și  $b_3$ , cu maxime la 2,032 eV și 2,004 eV. Energia corespunzătoare maximului curbei  $b_1$ , egală cu 2,055 eV bine corelează cu banda de emisie a excitonilor indirecti în cristalitele de *GaSe* la temperatura 78K [11].

Spectrul de FL a compozitului *GaSe:Eu-CdSe*, la temperatura 78K, reprezintă o bandă slab conturată, care acoperă un interval larg de energii de la ~1,4 eV până la ~2,55 eV (Fig. 3).

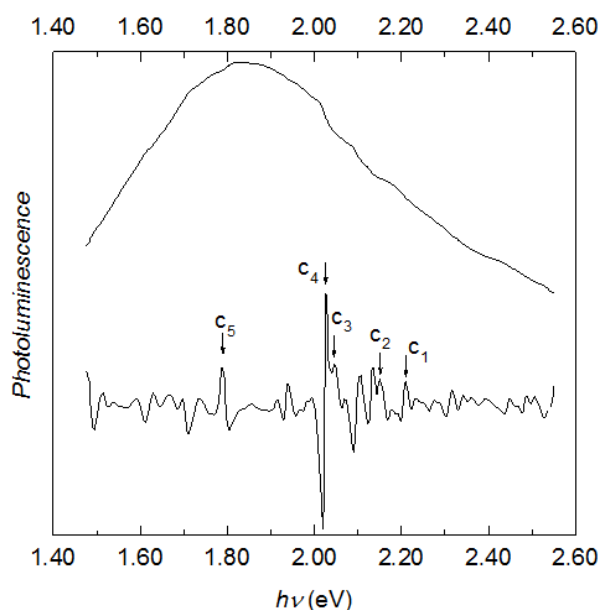


Fig. 3. Spectrul de FL a compozitului *GaSe:Eu - CdSe*, la temperatura 78K și derivata a doua.

Dacă comparăm spectrele de FL ale compozitului obținut pe baza compusului *GaSe* [12], cu spectrele compozitului *GaSe:Eu-CdSe* (Fig. 3) se vede deplasarea maximului benzii de FL de la 1,85 eV până la 2,1 eV și, totodată, o lărgire a benzii în domeniul energiilor mari până la ~2,9 eV. Pentru a evidenția particularitățile de bază ale spectrului de FL, în Fig. 3 este prezentat și spectrul derivatei secunde în intervalul de energii de la 1,5 eV până la 2,6 eV. Maximele bine pronunțate din acest spectru reprezintă benzile componente de emisie FL. Aici bine se evidențiază maximele  $c_1$  (2,210 eV),  $c_2$  (2,150 eV),  $c_3$  (2,045 eV),  $c_4$  (2,026 eV) și  $c_5$  (1,790 eV). Interpretarea acestor benzi efectuată în urma calculelor ce au la bază valorile energetice ale nivelelor ionului  $Eu^{3+}$  [10] este prezentată în Tabelul 2.

Tabelul 2. Interpretarea benzilor componente ale emisie FL a compozitului *GaSe:Eu-CdSe*.

Banda	Energia tranziției, eV		Tranziția electronică
	experimental	teoretic	
$c_1$	2,210	2,220	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$
$c_2$	2,150	2,154	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
$c_3$	2,045	2,044	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$
$c_4$	2,026	2,026	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$c_5$	1,790	1,798	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

Prezența acestor particularități în spectrul de FL a compozitului de *GaSe:Eu-CdSe* poate fi explicată dacă se admite că în procesul de FL au loc tranziții radiative a ionului  $Eu^{3+}$  în cristalitele de *GaSe* și tranziții donor-acceptor în cristalitele de *CdSe* a compozitului.

## CONCLUZII

- prin intercalarea cu *Cd* din fază de vapori a plăcilor de *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu*, s-a obținut compozit microcristalin *GaSe:Eu-CdSe*. În calitate de centre de formare a cristalitelor de *CdSe* servesc defectele de pe suprafața exterioară și cele de pe interfața împachetărilor elementare a monocristalelor *GaSe:Eu*.

- Europiul ca dopant în concentrație de 0,49% at. și 1,0% at., formează în cristalele de *GaSe* centre de luminescență de tipul  $Eu^{3+}$ . Spectrul de FL a cristalelor *GaSe:Eu* conține benzile de emisie FL a ionului  $Eu^{3+}$  și banda de emisie a excitonilor indirecti în *GaSe*.

- Compozitul *GaSe:Eu-CdSe* este un material fotoluminescent în regiunea energiilor 1,45-2,55 eV. Spectrul de FL a acestui material conține benzile de emisie a ionului  $Eu^{3+}$  (tranzițiile  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2,4}$ ,  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$ ) în *GaSe* și banda de emisie a cristalitelor de *CdSe* din compozit.

## BIBLIOGRAFIE

1. K. L. Vodopyanov, and L. A. Kulevskii. New dispersion relationships for *GaSe* in the 0.65–18  $\mu\text{m}$  spectral region (1995). *Optics Communications*, 118 (3-4), pp. 375-378.
2. V. G. Voevodin, O. V. Voevodina, S. A. Bereznaya, Z. V. Korotchenko, A. N. Morozov, S. Yu. Sarkisov, N. C. Fernelius, J.

T.Goldstein. Large single crystals of gallium selenide: growing, doping by In and characterization (2004). *Optical Materials*, 26, pp. 495-499.

3. Y. Depeursinge, and C. Depeursinge. Photovoltaic effect in GaSe (1979). *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12, pp. 4851-4856.

4. R. Le Toullec, N. Piccioli, J. C. Chervin. Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K (1980). *Physical Review B*, 22, pp. 6162-6170.

5. A. G. Kyazym-zade, A. A. Agaeva, V. M. Salmanov, A. G. Mokhtari. Optical detectors on GaSe and InSe layered crystals (2007). *Technical Physics*, 52 (12), pp. 1611-1613.

6. Lu Y.-Z., Wang X.-B., Miao L., Zuo D.-L., Cheng Z.-H. Terahertz Generation in Nonlinear Crystals with Mid-Infrared CO<sub>2</sub> Laser (2011). *Chin. Phys. Lett.*, 28 (3), pp. 1-4 (034201).

7. A. Kuhn. Atomic structure of a 4H GaSe polytype named  $\delta$ -type (1975). *Acta Cryst.*, B31, pp. 2841-2842.

8. C. M. Julien. Lithium intercalated compounds: Charge transfer and related properties (2003). *Materials Science and Engineering*, R 40, pp. 47-102.

9. Cees Ronda [ed.]. *Luminescence (From Theory to Applications)* (2008). WILEY-VCH Verlag GmbH, p. 69.

10. Shyama P. Sinha. *Europium* (1967). Springer-Verlag, New York, p. 188.

11. V. Capozzi, and A. Minafra. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe (1981). *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, pp. 4335-4346.

1. 12. D. Untila, V. Canțer, M. Caraman, I. Evtodiev, L. Leontie, L. Dmitroglo. Photoluminescence properties of lamellar nano-composites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals (2015) (2014). *Phys. Status Solidi C*, 12 (1-2), pp. 65-69.

Prezentat la redacție la 7 mai 2015