STUDIUL STRUCTURII ŞI MECANISME DE GENERARE-RECOMBINARE ÎN COMPOZITE NANOLAMELARE OBŢINUTE PRIN INTERCALAREA CU Cd A MONOCRISTALELOR GaSe ŞI GaSe:Eu

Dumitru UNTILA, Liliana DMITROGLO,
Igor EVTODIEV, Iuliana CARAMAN[*]*,*
Efimia LUCHIAN, Irina ROTARU, Tatiana GOROBCIC
[*]*Universitatea "Vasile Alecsandri", Bacău, România*

Specificul legăturilor chimice dintre atomi şi multiplele posibilităţi de aranjare ale împachetărilor elementare Se-Ga-Ga-Se una faţă de alta duce la formarea fisurilor între împachetări cu lăţimi comensurabile cu acestea, ale atomilor şi moleculelor. Structura lamelară a monocristalelor şi prezenţa fisurilor între împachetări odată cu proprietăţile mecanice specifice stimulează intercalarea atomilor între împachetări. Prin tratament la temperatura cuprinsă în intervalul 720÷860 K al plăcilor monocristaline de GaSe în vapori de Cd, s-a obţinut intercalarea acestora în cristalele GaSe. Astfel, atomii de Cd sunt plasaţi între două plane atomare de Se. Procesul de intercalare şi de formare a compozitului este prezentat în imaginea 2D a suprafeţei lamei de GaSe supusă tratamentului în vapori de Cd la temperatura 853 K timp de 40 min (Fig.1). Compoziţia chimică a materialului obţinut este studiată prin intermediul XRD cu radiaţia CuK_α (λ=1,54182 Å) şi difuzia combinată a luminii la excitarea vibraţiilor caracteristice cu radiaţia laserului Ar^+ (λ=483 nm).

În Fig.2 este prezentată difractograma XRD a eşantionului obţinut prin tratament la temperatura 853 K timp de 24 de ore în vapori de Cd ai plăcilor GaSe.

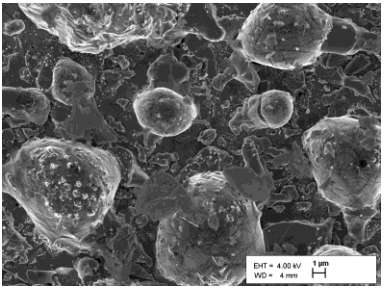


Fig.1. Morfologia suprafeţei plăcii tratate la temperatura 853 K timp de 40 min

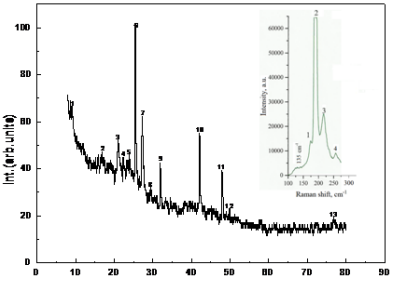


Fig.2. Difractograma XRD a compozitului GaSe-CdSe obţinut la temperatura 853 timp de 24 de ore; **Inset** – segment al spectrului Raman al compozitului CdSe-GaSe

După cum se vede din difractogramă, odată cu liniile de difracție caracteristice pentru cristalele de GaSe sunt prezente şi liniile de difracție de la ansamblul de plane (002), (001), (103) al cristalelor de CdSe. Prezența cristalelor de CdSe în materialul studiat este confirmată prin prezența liniei Raman cu $\tilde{\nu}$=174,4 cm^{-1} (Fig.2, Inset) care se identifică ca vibrație fundamentală optică transversală.

Printre proprietățile GaSe este acumularea impurităților la interfața împachetărilor elementare …Se-Ga-Ga-Se... Prin intercalare, în spațiul dintre împachetări se formează un strat atomar de Cd, care duce la formarea lamei de CdSe.

După cum se vede din Fig.3, cu creşterea duratei procesului de intercalare, asimetria benzii excitonice n=1 se măreşte în regiunea energiilor mari. Totodată, are loc atenuarea intensității benzii excitonice n=2. Prezența neomogenității structurale modifică conturul benzii excitonice n=1. Banda de absorbție este suma câtorva contururi distribuite normal pe lângă linia centrală. Rezultanta suprapunerii benzilor descrise cu funcții elementare Lorentz şi Gauss pentru excitonii direcți reprezintă bine-cunoscutul contur Voigt [3]:

$$\alpha(E) = \left(\frac{4ln2}{\pi G}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} exp\left[(\llbracket -4ln2)\rrbracket^2 \left(\frac{E_v - E_c}{G}\right)^2\right] \alpha_H \cdot g_H(E, E_v) dE_v \qquad (1)$$

cu $g_H(E, E_v) = \dfrac{g_H}{4(\llbracket E - E_v)\rrbracket^2 + G_H^2}$, (2)

unde G – lărgimea neomogenă a benzii excitonice; G_H – lărgimea omogenă a benzii excitonice; α_H – coeficientul de absorbție; E_c – energia centrului liniei excitonice.

Dacă se ține cont de mecanismele de lărgire a conturului liniei excitonice şi de lărgirea Urbach, conturul liniei excitonice ia forma:

$$\alpha(\nu) = \sum A_i g_i \llbracket (h\nu - E_i) G_i \rrbracket + A_g \frac{1}{1 + exp\left[\frac{E_0 - h\nu}{G_g\,(T)}\right]} \cdot \frac{1}{1 - exp\left[-2\pi\sqrt{\frac{R}{h\nu - E_g}}\right]}, \qquad (3)$$

unde A_i şi g_i este amplitudinea şi forma liniilor stărilor de bază şi excitate a excitonilor: G_i – lățimea liniilor respective; A_g şi G_g – nivelul continuumului şi lățimea continuumului excitonic; R – ridbergul excitonic; E_0– energia obținută prin extrapolarea marginii Urbach. Al doilea termen în formula (3) reprezintă continuumul spectrului excitonic la energii $E \leq E_g$. După cum se vede din Fig.3 (curba 5), marginea benzii de absorbție excitonică se descrie bine cu formula empirică pentru conturul complex al benzii excitonice. Spectrul $\alpha(h\nu)$ al lamei de GaSe cu grosimea (~12 μm) conține odată cu linia n=1 şi linia care reprezintă prima stare excitată a excitonilor direcți.

Nivelele energetice ale excitonilor cu raza mare (excitoni Wannier-Mott) se descriu cu expresia [2]:

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \quad (4)$$

După valorile energiei liniilor de absorbţie excitonice a lamei de GaSe cu grosimea 12 μm, $E_{n=1}$=2,104 eV şi $E_{n=2}$=2,119 eV, s-a determinat energia de legătură a excitonului R_{ex}=20 meV. Masa redusă μ_{ex} a perechii electron-gol se determină din egalitatea:

$$R_{ex} = \frac{\mu_{ex} e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2} \quad (5)$$

Permitivitatea dielectrică ε_{ex} a semiconductorului GaSe este egală cu 7,95. Astfel masa redusă $\mu_{ex}=8{,}3\cdot10^{-2}m_0$. Raza medie a excitonilor a_{ex} calculată din egalitatea $a_{ex} = \varepsilon_r \left(\frac{\mu}{m_0} \right)^{-1} a_H$ este egală cu 50,4 Å. Raza eşantionului n=1 în plăcile GaSe intercalat cu Cd la temperatura 853 K timp de 10 min este egală cu 53,3 Å. Raza excitonului din formula (5) este invers proporţională cu permitivitatea dielectrică relativă ε. Astfel majorarea razei medii a excitonului n=1 în eşantioanele GaSe intercalate cu Cd indică faptul că permitivitatea dielectrică a compozitului startificat este mai mică decât a cristalului GaSe, fapt confirmat experimental.

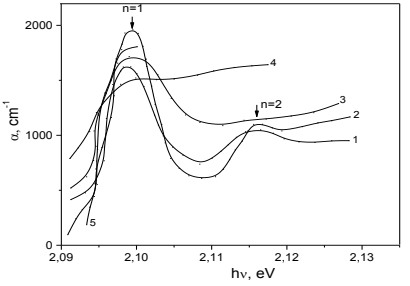


Fig.3. Absorbţia excitonică în cristalele GaSe (curba 1) şi GaSe intercalat cu Cd la temperatura 853 K timp de 10, 20 şi 40 min (curbele 2-4)

După cum se vede din Fig.4a, spectrul FL al compozitului CdSe-GaSe la temperatura 78 K reprezintă suma spectrelor componentelor compozitului şi constă din banda FL impuritară a compusului GaSe şi banda de luminescenţă donor-acceptor a cristalitelor CdSe. Fotoluminescenţa compozitului GaSe:Eu-CdSe, de asemenea, conţine banda de FL a centrului Eu^{3+} în GaSe cu maxim la 2,17 eV, banda de emisie donor-acceptor şi impuritară a componentei GaSe şi banda de margine a compusului CdSe (Fig.4b). Odată cu structura cristalină a compusului GaSe intercalat cu Cd în lucrare, sunt prezentate cercetările structurale ale cristalelor GaSe dopate cu Eu neinterca-

lat şi intercalat cu Cd din fază de vapori, cât şi spectrele de fotoluminescență ale acestora (Fig.4a,b).

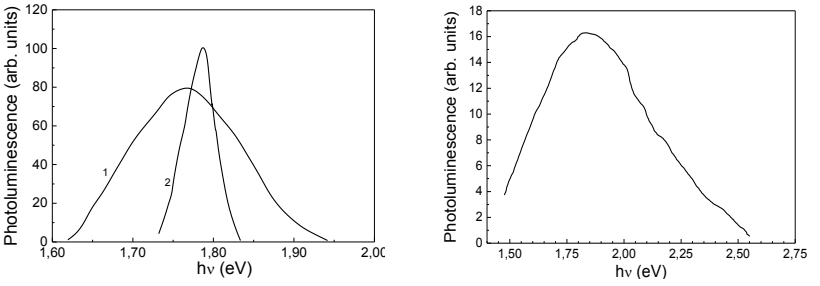


Fig.4. a) Fotoluminescența la temperatura 78 K a compozitului CdSe-GaSe obținut la temperatura 853 K timp de 24 ore (curba 1) şi a monocristalului CdSe (curba 2); b) spectrul de emisie FL al compozitului GaSe:Eu-CdSe la la temperatura 78 K

Concluzii

- Prin intercalarea cristalelor stratificate de GaSe cu Cd din faza cu vapori la temperatura 830 K, se obține un compozit din cristalite de CdSe şi GaSe.
- Spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale, la temperatura 78K a cristalelor GaSe şi a compozitului GaSe-CdSe cu concentrație mică de CdSe, este format din benzile de absorbție ale excitonilor direcți în starea n=1 şi prima stare excitată a acestora.
- Fotoluminescența compozitelor CdSe-GaSe şi CdSe-GaSe:Eu conține benzile de emisie ale componentelor compozitului.

Referințe:

1. ADAMS, J.A., BOSTWICK, A.A., OHUCHIAND, F.S., OLMSTEAD, M.A. Chemical passivity of III-VI bilayer terminated Si(111). In: *Appl.Phys. Lett.* 2005, no.87/17, p.171906/1-4.
2. WANNIER, G.H. Wave Functions nd effective Hamiltonian for Bloch electrons in an electric field. In: *Phys.Rev.* 1960, no.117, p.432-439.