CZU: 538.956

FOTOLUMINESCENŢA STRATURILOR NANOLAMELARE DE GaSe OBŢINUTE PRIN INTERCALAREA CU Cd

Dmitroglo L.[1], Evtodiev I.[1*], Caraman Iu.[2], Nedeff V.[2], Dafinei A.[3]
[1]Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chişinău, MD-2009, Republica Moldova
[2]Universitatea „Vasile Alecsandri" din Bacău, Calea Mărăşeşti, 157, Bacău, 600115, România
[3]Universitatea din Bucureşti, bd. M. Kogălniceanu 36-46, Sector 5, 050107, Bucureşti, România
[*]e-mail: ievtodiev@yahoo.com

S-au analizat spectrele de emisie fotoluminescentă a lamelor monocristaline p-GaSe cu concentraţia golurilor $3\cdot10^{14}$ cm^{-3} şi a lamelor intercalate cu Cd în fază de vapori la temperatura 500 °C. Durata tratamentului termic a fost de 20 şi 24 ore. Spectrul de emisie al cristalelor de GaSe conţine liniile excitonilor direcţi localizaţi cu energia de legătură ~6 meV, prima repetare fononică a acestora ($\hbar\omega_f$ =20 meV) şi banda de emisie a excitonilor indirecţi cu emisia fononilor cu energia 15 meV. Spectrul de emisie a compozitelor obţinute prin intercalarea lamelor de GaSe cu Cd se obţine în rezultatul suprapunerii benzilor de emisie a compusului CdSe şi 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, fotoluminescenţă, straturi nanolamelare, tratamente termic.

The photoluminescence emission spectra of p-GaSe single crystal lamella with the holes concentration of $3\cdot10^{14}$ cm^{-3} an of the lamella intercallated 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 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 intercallation 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 şi Se luate în cantităţi stoichiometrice formează compuşi cu structură stabilă - GaSe stratificat şi Ga_2Se_3 cu reţea hexagonală [1]. Aceşti compuşi sunt pe larg investigaţi, pentru obţinerea materialelor cu structură electronică bidimensională. GaSe se cristalizează sub formă de plachete stratificate de tipul Se-Ga-Ga-Se, caracterizate prin legături stabe dintre planele atomilor de Se [2]. O particularitate a legăturilor compusului GaSe constă în aceea, că permite difuzarea atomilor şi ionilor în spaţiul 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 şi Zn) la temperaturi mari pot forma legături chimice cu Se [4]. Prin această metodă pot fi obţinute structuri lamelare cu puncte metalice şi heterojoncţiuni 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.

Întrucît 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 şi 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 şi Se de puritate 5 N luate în cantităţi stoichiometrice. Plăcile plan-paralele cu grosimi de la 5 μm pînă la 300 μm au fost obţinute prin despicare din lingou. Plăcile cu aria 0,5...1,0 cm^2, odată cu 2...5 mg/cm^3 de Cd puritate 5 N, au fost introduse în fiole de cuarţ şi după evacuarea

pînă la $5 \cdot 10^{-6}$ torr au fost ermetizate şi supuse tratamentului la temperatura 550 °C timp de 24 ore. În rezultatul acestui procedeu tehnologic, pe suprafeţele lamelor, iniţial şlefuite perfect, se formează microdefecte sub formă de puncte metalice. Acestea sînt microgranule din galiu, întrucît la temperatura 550÷580 °C sînt în stare lichidă. Structura suprafeţei perpendiculare la axa C_6 a fost analizată cu microscopul SFM de tipul Nanoscope III[a] Dimension 3000 SPM. Diametrul ascuţişului sondei-nu mai mare de 10 nm.

În calitate de sursă pentru excitarea fotoluminescenţei s-a utilizat laserul He-N_2 (λ=337,4 nm, W=100 mWt). Intensitatea fascicolului de radiaţie putea fi variată cu ajutorul filtrelor optice neutre în limitele de la 10 mWt/cm^2 pînă la 0,7 Wt/cm^2. Fotoluminescenţa eşantioanelor primare de GaSe şi a probelor de GaSe intercalate cu Cd s-a măsurat în intervalul de temperaturi de la 78 K pînă la temperatura ambiantă. Radiaţia emisă de eşantion a fost descompusă în spectru cu un monocromator cu reţea de difracţie plană 600 mm^{-1} cu aria suprafeţei 150×135 mm^2. Spectrul de emisie de la suprafaţa perpendiculară la axa cristalografică C_6 a fost înregistrat cu fotomultiplicatorul cu fotocatod (caracteristica spectrală S-11). Etalonarea instalaţiei monocromator-receptor s-a făcut folosind ca sursă de lumină o lampă cu filament conic din volfram la temperatura 2800 K şi termoelementul de tipul Vth-1 cu fereastră din cuarţ ca receptor. Temperatura eşantionului în intervalul de la 78 K pînă la 300 K a fost măsurată cu ajutorul termocuplului diferenţial Cu-Constantan.

REZULTATE EXPERIMENTALE

În Fig. 1 este prezentată imaginea AFM a suprafeţei (0001) a lamei de GaSe:Cd după tratamentul termic la temperatura 480 °C timp de ~ 4 ore (Fig. 1a).

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

Odată cu structura submicronică granulară a suprafeţei sînt prezente coagulări sub formă de micropicături de formă inelară din Ga în stare lichidă la temperatura 580 °C.

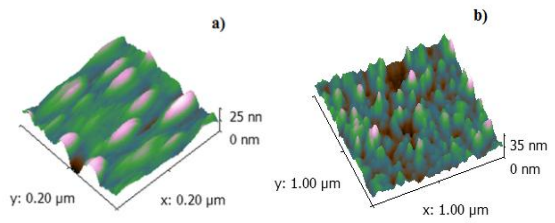


Fig. 1. Imaginea AFM a suprafeţei lamei de GaSe:Cd: a) GaSe cu puncte de Ga;b) compozitul lamelar CdSe-GaSe cu clusteri de Ga.

La excitarea suprafeţei (001) a lamei monocristaline GaSe cu radiaţia λ=337,4 nm (densitatea pe suprafaţă ~ 100÷160 mW/cm^2) are loc emisia fotoluminescentă (FL) de culoare roşie şi intensitate mică la temperatura camerei. Distribuţia spectrală a intensităţii FL este prezentată în Fig.1,curba 1. Spectrul FL la temperatura T=300 K este compus din două benzi cu maxim a intensităţii la $h\nu_1$=2,00 eV, subbanda „a” şi cu maxim de intensitate la $h\nu_2$=1,94 eV cu contur larg, care cuprinde intervalul de energii pînă la $h\nu \approx$1,8 eV.

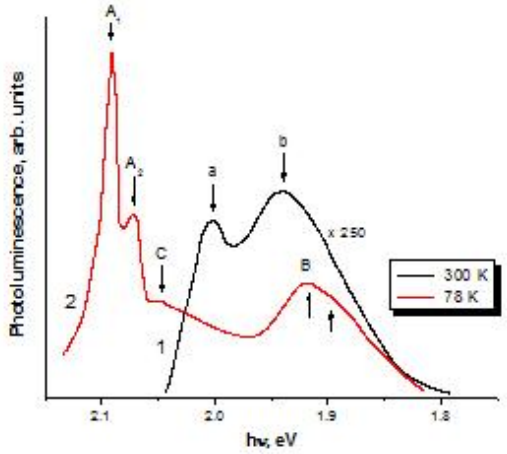


Fig. 2. Spectrele fotoluminescenţei cristalelor ε-GaSe la temperatura 300 K (curba 1) şi la temperatura 78 K (curba 2). Excitare cu λ=337,4 nm, densitatea energetică ~100 mW/cm^2

Energia maximului de intensitate a benzii FL de margine „a” coincide cu maximul benzii de margine a din spectrul de absorbţie la această temperatură [5], interpretată ca absorbţie excitonică în starea n=1. Aşadar, putem admite că banda „a” ($h\nu_1$ =2,0 eV) reprezintă emisiea luminescentă obţinutăîn rezultatul anihilării excitonilor direcţi (n=1). Dacă admitem că energia de legătură a excitonilor direcţi este egală cu R=20 meV [6], atunci lăţimea benzii interzise

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

Micşorarea temperaturii eşantionului 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 şi A_2 cu maxim la $h\nu_2$=2,072 eV. Întrucît maximul benzii de emisie FL a excitonilor direcţi liberi la temperatura 80 K corespunde energiei 2,098 eV [7] banda A_1 poate fi considerată ca emisie radiativă a excitonilor direcţi, localizaţi 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 indirecţi liberi, formaţi 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 şi 20 ore la temperatura 500 °C sînt prezentate în Fig. 3 (curbele 1, 5). Pentru comparaţie, aici sînt prezente spectrele de emisie FL de la monocristalele de CdSe la temperatura 78 K (curba 4) şi 300 K (curba 3).

Să analizăm influienţa 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 şi 1,72 eV, respectiv, cu contur puternic asimetric spre energii mari. După cum se vede din Fig. 3 majorarea duratei tratamentului eşantioanelor la temperatura t=500 °C duce la mărirea duratei procesului de intercalare cu 4 ore şi conduce la deplasarea spre energii mici cu ~ 60 meV a maximului de emisie şi totodată la majorarea de ~2 ori a intensităţii.

Aşadar, maximul benzii FL la temperatura t=500 °C timp de 24 ore este în acelaşi interval de energii cu banda de emisie a cristalelor CdSe la T=300 K. Totodată are loc slăbirea intensităţii la energii mici, regiune în care se manifestă luminescenţa impuritară [8-10] în GaSe nedopat şi 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 comparaţia spectrelor de FL, GaSe supus intercalării cu Cd (Fig. 3, curba 1) şi CdSe (Fig.3, curba 3) este uşor de observat buna coincidenţă a maximelor. Alungirea conturului benzii de FL spre energii mari este rezultatul suprapunerii benzii impuritare de FL a lamelor de GaSe (Fig. 2, curba 1) şi CdSe (Fig. 3, curba 3).

După cum s-a menţionat mai sus, la micşorarea temperaturii de la 300 K la 78 K, intensitatea FL impuritare în GaSe se măreşte cu mai mult de 200 ori. Dacă ţinem cont de amplificarea termică a FL lamelor de GaSe este evidentă natura fotoluminescenţei la energii $h\nu$>1,8 eV, fapt care conduce la ponderea FL compozitului obţinut prin intercalarea GaSe cu Cd (Fig. 3, curbele 2 şi 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 şi CdSe. Astfel, FL structurilor obţinute prin intercalarea plăcilor de GaSe cu Cd este rezultatul suprapunerii spectrelor de emisie a componentelor CdSe şi GaSe.

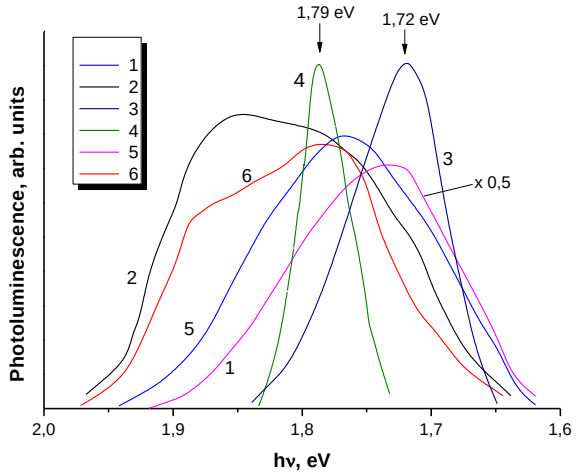


Fig. 3. Spectrele de emisie FL a lamelelor de GaSe intercalate cu Cd din fază de vapori: curba 1- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 2- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 3,4 - spectrele de emisie a monocristalului CdSe la temperatura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

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

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

La mărirea temperaturii eşantionului de GaSe intercalat cu Cd timp de 24 ore de la 78 K pînă la 300 K intensitatea benzii FL monoton descreşte. Dependenţa intensităţii 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 probabilităţilor tranziţiilor emisionale şi 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. Aşadar, putem adimte 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 şi prin aceea că la doparea cu Cd (în concentraţie 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 .

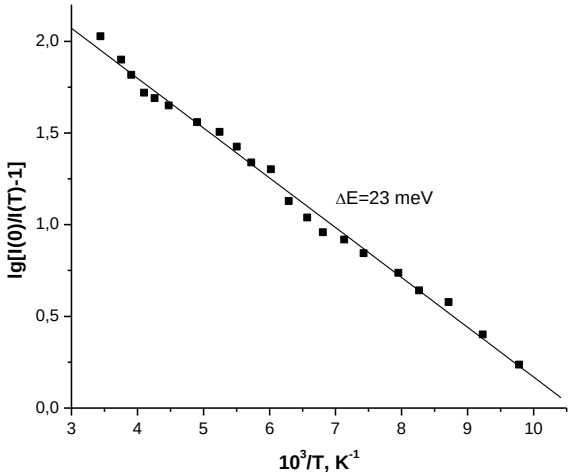


Fig. 4. Energia de activare termică a FL.

Energia de activare termică a benzilor impuritare 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 dependenţa FL de temperatură a cristalelor GaSe intercalate cu Cd se obţine energia de activare a FL mult mai mică - 23 meV (Fig. 4).

Mărimea relativ mică a energiei de activare termică a FL (23 meV) găseşte interpretare dacă admitem că atomii de Ga care se obţin 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 şi (1,79÷1,80) eV la 78 K se obţine în rezultatul tranziţiei nivel donor neionizat – banda de valenţă în straturile de CdSe a compozitului.

CONCLUZII

1. Spectrul de emisie FL a lamelor de *p*-GaSe (cu concentraţia medie a golurilor ~ $3\cdot10^{14}$ cm^{-3}) nedopat, atît la temperatura camerei (300 K), cît şi la 78 K, conţine bandă de emisie a excitonilor direcţi localizaţi la defectele acceptoare proprii cu energia de legătură ~ 6 meV, a excitonilor indirecţi cu emisia fononilor ~15 meV şi banda determinată de defectele structurale proprii şi impurităţile necontrolabile cu maxim la 1,92 eV.

2. Tratamentul 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 valenţă 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 şi 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. Voitchovsky 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 redacţie la 11 septembrie 2012