

CZU: 538.9

STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE OBȚINUTE PRIN INTERCALARE CU Cd A MONOCRISTALELOR DE GaSe ȘI GaTe

*Elmira VATAVU, Liliana DMITROGLO, Dumitru UNTILĂ,
Veaceslav SPRINCEAN, Mihail CARAMAN*

Universitatea de Stat din Moldova

Formarea prin tratament termic a monocristalelor de GaSe și GaTe în vapori de Cd a materialului compus din cristalite de GaSe și CdSe și, respectiv, de GaTe și CdTe cu dimensiuni nanometrice a fost confirmată prin analiza diagramelor XRD, imaginilor SEM și a difuziei combinate Raman. Nanocompozitele GaSe-CdSe și GaTe-CdTe sunt materiale fotoluminescente (FL) în regiunea oranj-roșu a spectrului. Benzile de FL a compozitelor sunt formate prin suprapunerea benzilor de FL impuritară a cristalitelor componente ale nanocompozitelor GaSe-CdSe și GaTe-CdTe.

Cuvinte-cheie: GaSe, GaTe, Cd, compozit, XRD, Raman, difracție, fotoluminescență.

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIALS PREPARED BY Cd INTERCALATION IN GaSe AND GaTe SINGLE CRYSTALS

XRD, SEM morphology and diffuse Raman scattering analysis carried out for GaSe and GaTe single crystals intercalated by Cd vapor annealing, has proven the formation of GaSe and CdSe nano-crystallites containing material as well as material based on GaTe and CdTe nanosized crystallites. GaSe-CdSe and GaTe-CdTe nanocomposites exhibit photoluminescent properties in the orange-red spectral range. The photoluminescence spectra of as-prepared nanocomposites consist of a superposition of the impurity radiative bands of the composites' components.

Keywords: GaSe, GaTe, Cd, composite, XRD, Raman, Photoluminescence.

Introducere

Monocristalele compușilor A^{III}B^{VI} sunt formate din împachetări elementare de tipul B-A-A-B cu legături covalente puternice între straturile atomare din interiorul împachetării și legături slabe (tip Van-der-Waals) între împachetări [1]. Aranjarea straturilor elementare este în așa mod, încât între împachetări se formează așa-numite fisuri Van der Waals de 3÷4 Å [2]. Astfel, între împachetări pot să se difuzeze atomi și molecule [3].

GaTe și GaSe, doi reprezentanți tipici ai semiconductorilor lamelari, datorită proprietăților optice, electrice și structurale, sunt materiale promițătoare pentru aplicații optoelectronice [4-6], detectori pentru regiunea UV, VIS, raze X și γ [7], celule solare [8] și dispozitive electronice funcționale în diapazonul THz [9]. Pe baza nanolamelor de GaSe și GaTe s-au fabricat fotodetectori [5] și fototranzistori pe suport flexibil [6] pentru regiunile VIS și UV. Lamelele de GaSe cu rețea cristalină hexagonală se clasifică în primele zece materiale pentru dispozitive în domeniul frecvențelor THz [9]. Frecvențele radiației THz corespunzătoare intensității maxime de absorbție se găsesc în diapazonul 0,80÷1,57 THz (26,7÷52,3) cm⁻¹. Sensibilitate supraînaltă manifestă și fotodetectorii pe nanostructuri din semiconductorii lamelari A^{III}B^{VI} și A^{II}B^{VI}. Pe baza nanolamelor și nanofirelor de GaTe și de CdS s-au fabricat fotodetectori cu fotorăspuns limitat de 600 AW⁻¹ [10].

În această lucrare se cercetează structura cristalină, compoziția și proprietățile fotoluminescente ale nanocompozitelor lamelare obținute prin intercalare a monocristalelor GaTe și GaSe cu Cd la temperaturi înalte.

Metode și materiale aplicate

Monocristalele GaSe și GaTe au fost crescute prin metoda Bridgman. Acești compuși au fost sintetizați din elemente chimice Ga (5N), Te (5N) și Se spectral pur luate în cantități stoechiometrice la temperatura de 1270 K pentru GaSe și 1170 K pentru GaTe. Sinteza masei de 20 g de compus a durat 12 ore (4 ore încălzire până la temperatura sintezei). Din lingouri monocristaline au fost despicate plăci cu grosimi din intervalul 50÷300 μm, care au fost introduse în fiole din cuarț odată cu 2·10⁻³ g·cm⁻³ de Cd (5N).

După evacuarea atmosferei din fiole până la 5·10⁻⁵ Torr și ermetizare, fiolele au fost introduse într-un cuptor la temperatura de 630 K și de 730 K pentru GaTe și de 830 K pentru GaSe. Durata tratamentului termic

a fost de la 3 ore până la 60 de ore. Morfologia suprafeței eșantioanelor a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic Zeiss Ultra Plus. Structura cristalină a compozitelor GaSe-CdSe și GaTe-CdTe a fost studiată cu difractometrul Rigaku Ultima IV cu radiația $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ în geometria Bragg-Brentano. Spectrele de emisie atomică au fost înregistrate pe plăci fotografice de tip „Pancrom” cu spectrograful DFS-8 cu rezoluția 6 \AA/mm . Excitarea atomilor din probe s-a făcut cu generatorul IVS-23 în regim de arc electric, la intensități ale curentului în arc de $5\div 7 \text{ A}$.

Spectrele de difuzie combinată (Raman) au fost înregistrate la o instalație în regim de difuzie reversă (180°) cu ajutorul spectrometrului de tipul WITec alpha 300R. Fotoluminescența monocristalelor GaTe, GaSe și a compozitelor GaSe-CdSe, GaTe-CdTe a fost descompusă în spectru cu ajutorul monocromatorului MDR-2 cu rețea de difracție (600 mm^{-1}) și înregistrată cu fotomultiplificatorul electronic cu fotocathod de tipul $\text{Na}_2\text{KSb}+\text{Cs}$.

Rezultate și discuții

Parametrii caracteristici ai semiconductorilor GaSe și GaTe, folosiți la obținerea compozitelor $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$, au fost determinați din măsurări electrice și optice.

Tipul purtătorilor de sarcină majoritari, concentrația și mobilitatea relativă a lor au fost determinate din măsurări ale constantei Hall și ale conductibilității electrice. Energia excitonilor în starea $n=1$, precum și lărgimea benzii interzise a acestor compuși au fost determinate din măsurări ale spectrelor de absorbție la temperatură normală și la 80 K . Parametrii fizici ai cristalelor GaSe și GaTe, folosite pentru obținerea compozitelor GaSe-CdSe și GaTe-CdTe, sunt incluși în Tabelul 1.

Tabelul 1

Parametrii electricsi și optici ai monocristalelor de GaSe și GaTe utilizate la fabricarea compozitelor cu semiconductori $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$

Compusul	Tip	Concentrația purtătorilor de sarcină, cm^{-3}	Mobilitatea $\mu_p/\mu_n, \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\rho_{\perp c}, \Omega\cdot\text{cm}$	E^{ex}, eV	$\alpha_{\perp}, \text{cm}^{-1}, n=1$	E_g, eV
GaSe	p	$5,6\cdot 10^{14}$	$25\div 40$	$30\div 50$	2,020	$8\cdot 10^3$	1,995
GaTe	p	$4\cdot 10^{15}$	$30\div 40$	$8\div 10$	1,667	$7,8\cdot 10^3$	1,650

Întrucât legăturile de valență în stratul de atomi de la suprafața împachetărilor elementare Calc-Me-Me-Calc sunt închise, atomii plasați în fisura Van-der-Waals sunt în stare neutră. Defectele proprii, îndeosebi în stratul atomic de la suprafața împachetărilor elementare, gasindu-se în stare ionizată ușor combină cu atomii intercalați, formează centre de creștere a nanoformațiunilor compuse din atomii intercalați și elementele chimice ale materialului de bază. Aceste centre de germinare a cristalitelor se evidențiază bine în imaginile SEM (Fig.1a) și pot servi ca repere pentru determinarea concentrației defectelor proprii pe suprafața împachetării elementare.

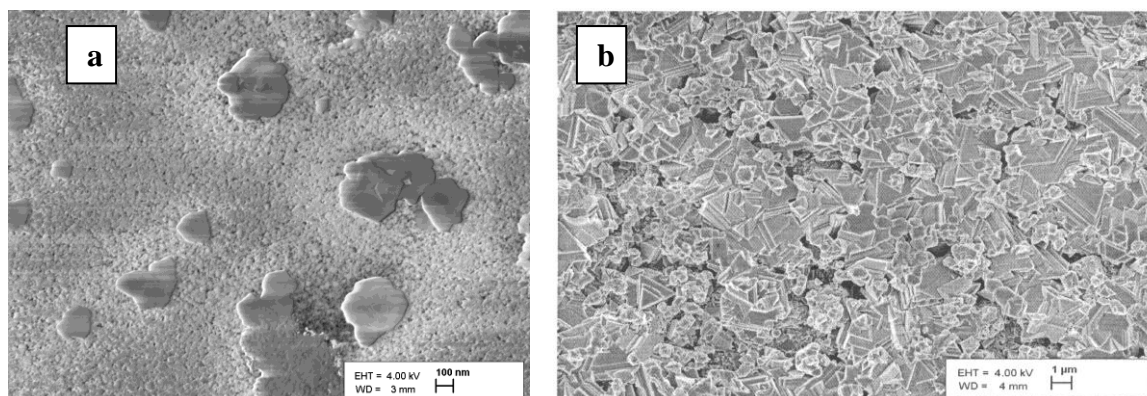


Fig.1. Imaginea SEM a suprafeței plăcilor de GaTe intercalat cu Cd din fază de vapori la temperatura de 630 K timp de 60 de ore (a) și de 750 K timp de 24 de ore (b).

Pentru stratul proaspăt despicat de GaTe concentrația defectelor determinată din Figura 1a este de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Aceste defecte servesc ca centre de inițiere a creșterii cristalitelor compușilor CdTe și CdSe. În Figura 1b este prezentată imaginea SEM a suprafeței lamei de GaTe tratată termic în vapori de Cd la temperatura de 753 K.

Dimensiunile formațiunilor de pe suprafața monocristalului GaTe se măresc odată cu majorarea temperaturii și a duratei tratamentului termic în vapori de Cd (Fig.1, a și b). Noile cristalite se dezvoltă de la forme insulare neordonate la straturi compuse din cristalite cu formă geometrică perfectă și cu grosimi submicrometrice.

Compoziția chimică și structura cristalină a materialelor obținute prin intercalarea plăcilor monocristaline de GaSe și de GaTe cu Cd a fost studiată prin difracția razelor X cu lungimea de undă $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$. Diagrama XRD tipică a compozitului GaSe-CdSe este prezentată în Figura 2.

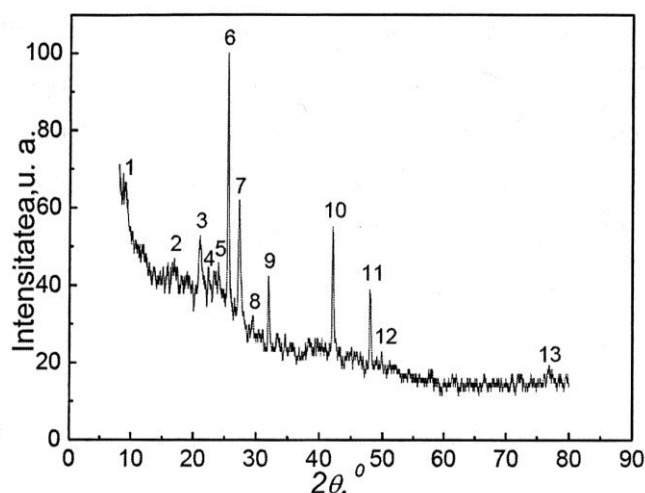


Fig.2. Diagrama XRD a lamei de GaSe tratată în vapori de Cd timp de 24 de ore la temperatura de 830 K.

Unghiurile 2θ corespunzătoare liniilor de difracție a razelor X cu lungimea de undă $1,54060 \text{ \AA}$ și intensitatea lor sunt incluse în Tabelul 2. Identificarea liniilor de difracție s-a făcut cu ajutorul cardului PDF N:00-037-0931 pentru GaSe, PDF N:710441 pentru CdGa_2Se_4 și PDF N:77-2307 (Quality:1) pentru CdSe.

Tabelul 2

Identificarea compozitului GaSe-CdSe după difractogramele XRD

Nr. d/o	830 K		Identificare
	2θ	I (u.a.)	
1	9,05	66,48	[101] CdSe
2	20,96	51,70	[002] GaSe
3	22,46	44,23	[103] GaSe
4	25,49	100,0	[002] CdGa_2Se_4
5	27,27	62,10	[100] GaSe
6	31,93	42,50	[004] GaSe
7	42,08	55,20	[004] GaSe
8	47,93	39,10	[002] CdSe
9	57,91	17,80	[110] CdSe
10	76,93	19,19	[222] CdGa_2Se_4

După cum se vede din acest tabel, odată cu liniile de difracție de la planele atomare ale rețelei hexagonale de GaSe cu parametrii $a=3,750 \text{ \AA}$ și $c=15,995 \text{ \AA}$, sunt prezente și liniile XRD caracteristice compusului CdSe cu rețea cristalină cubică cu parametrul $a=6,077 \text{ \AA}$ și, totodată, sunt prezente două linii la unghiurile 2θ de $25,49^\circ$ și $76,93^\circ$ identificate ca difracție XRD de la ansamblurile de plane cristaline cu indicii Miller (002) și (222) ai monocristalelor tetraedrale CdGa_2Se_4 .

Structura cristalină și compoziția monocristalului obținut prin tratament termic al plăcilor monocristaline de GaTe în vapori de Cd la temperatura 830 K timp de 3 ore clar se vede din diagrama XRD (Fig.3). La această temperatură presiunea vaporilor de Cd este de ~ 50 mm Hg [11]. Reacția de formare a compusului CdTe prin ruperea legăturilor de Ga cu Te la temperaturi mai mici decât temperatura de topire este asigurată energetic, întrucât căldura de formare a compusului CdTe ($\Delta H = -24$ kcal/mol) [12] este mai mică decât a compusului GaTe ($\Delta H = -28,6$ kcal/mol) [13].

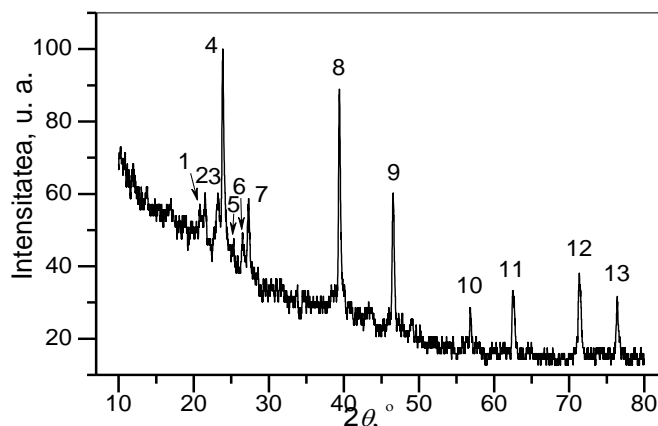


Fig.3. Diagrama XRD a compozitului GaTe-CdTe obținut prin tratament termic al monocristalelor GaTe în vapori de Cd la temperatura de 830 K timp de 3 ore.

Unghiurile de difracție 2θ , intensitatea liniilor XRD și identificarea lor cu cardurile PDF sunt incluse în Tabelul 3. După cum se vede din acest tabel, materialul studiat conține cristalite de GaTe, cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii rețelei: $a=23,6400$ Å, $b=4,0770$ Å, $c=10,4600$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=134,470^\circ$ și cristalitele de CdTe, cu rețea cristalină hexagonală cu parametrii: $a=4,58$ Å, $c=7,50$ Å.

Tabelul 3

Identificarea compoziției materialului obținut prin tratament termic al plăcii de GaTe în vapori de Cd la temperatura de 830 K timp de 3 ore

Valori experimentale			Carduri ICDD-JCPDS				
Nr.	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	Compus	PDF	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{u. a.}$	hkl
1	20,79	57,1	GaTe	44-1127	20,673	10	2 0 1
2	21,50	60,3	GaTe	44-1127	21,045	10	4 0 0
3	23,22	60,3	CdTe	19-0193	23,707	100	0 0 2
4	23,82	100	GaTe	44-1127	23,849	20	0 0 2
5	25,31	47,6	CdTe	19-0193	25,281	80	1 0 1
6	26,51	49,2	GaTe	33-0571	26,425	40	0 3 0
7	27,31	58,7	GaTe	44-1127	27,14	10	1 1 1
8	39,39	58,9	CdTe	19-0193	39,222	100	1 1 0
9	46,55	60,3	GaTe	33-0571	46,551	8	7 1 1
10	56,83	28,6	GaTe	71-0620	56,845	4	7 3 1
11	62,49	33,3	GaTe	71-0620	62,479	18	-6 4 2
12	71,35	38,1	GaTe	71-0620	71,347	56	3 0 3
13	76,39	31,7	CdTe	19-0193	76,154	20	0 0 6

Conturul suficient de larg al liniilor de difracție XRD de la planele atomare ale rețelei cristaline GaTe ($2\theta=56,83^\circ$) și CdTe ($2\theta=39,39^\circ$) indică despre dimensiuni nanometrice ale cristalitelor din compozit. Dimensiunile medii ale cristalitelor d pot fi determinate din analiza conturului liniilor de difracție a razelor X folosind formula Debye-Scherrer [14]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}, \quad (1)$$

unde λ – lungimea de undă a razelor X; β – lărgimea la mijlocul conturului liniei XRD și unghiul de difracție Bragg θ_{hkl} .

Din analiza conturului liniei XRD cu $2\theta=56,83^\circ$ și cu $2\theta=39,39^\circ$ s-au determinat dimensiunile medii ale cristalitelor de GaTe și de CdTe din compozit egale cu 38 nm și, respectiv, cu 65 nm.

Prin excitare cu fascicul de electroni și înregistrare a distribuției electronilor secundari după energie (EDS) s-a determinat repartiția atomilor de Ga, Cd, Se și Te în stratul de la suprafața structurilor lamelare obținute, prin intercalarea plăcilor monocristaline de GaSe și de GaTe cu Cd. Distribuția procentuală a atomilor de Ga, Se, Cd în structurile compozite GaSe-CdSe și de Ga, Te, Cd în structurile compozite GaTe-CdTe este inclusă în Tabelul 4.

Tabelul 4

Distribuția atomilor de Ga, Se, Te și Cd în structurile compozite GaSe-CdSe și GaTe-CdTe obținute prin tratament termic în vapori de Cd la temperatura de 830 K timp de 24 de ore și, respectiv, la temperatura de 630 K timp de 60 de ore

Compus	Element	Concentrația atomică, %	Eroare, %	
GaSe-CdSe	Ga	4,55	1,1	
	Se	52,22	1,4	
	Cd	43,23	1,5	
GaTe-CdTe	Reg. 1	Ga	2,98	0,1
		Te	41,95	1,5
		Cd	55,07	1,7
	Reg. 2	Ga	1,61	0,1
		Te	49,29	1,4
		Cd	49,10	1,7

După cum se vede din Tabelul 4, suprafața eșantionului de GaTe și de GaSe, în rezultatul tratamentului termic în vapori de Cd, se acoperă cu un strat de CdTe și, respectiv, de CdSe în proporție apropiată de stoechiometrică.

Compoziția relativă a elementelor Ga, Cd și Te din compozit în funcție de temperatura tratamentului termic al plăcilor de GaTe în vapori de Cd s-a determinat după intensitatea relativă a liniilor de emisie atomică cu lungimea de undă 2943,6 Å pentru Ga, 3261,0 Å pentru Cd și cu lungimea de undă 2385,8 Å pentru Te. În calitate de linie spectrală cu intensitate relativă unitară s-a luat linia de emisie a carbonului cu lungimea de undă 2478,6 Å (Fig.4). Spectrele de emisie atomică au fost înregistrate cu ajutorul spectrografului DFS-8 cu rezoluția de 6 Å/mm, intensitatea curentului în arc a fost de ~5 A.

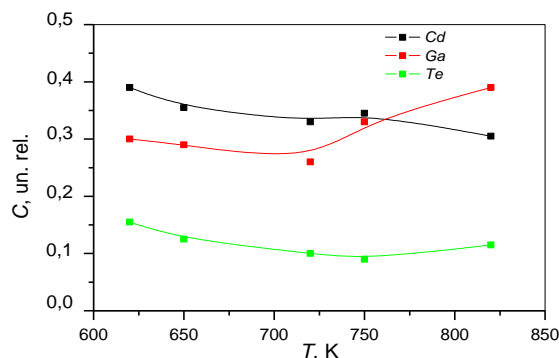


Fig.4. Concentrația relativă a elementelor în stratul de compozit de la suprafața eșantionului în funcție de temperatura tratamentului termic al plăcii de GaTe în vapori de Cd.

După cum se vede din Figura 4, în intervalul de temperaturi 620÷750 K concentrațiile relative ale elementelor Ga, Cd și Te din compoziție sunt în slabă scădere odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic. Această tendință se păstrează pentru Cd până la temperatura apropiată de temperatura de solidificare a compusului GaTe. În intervalul de temperaturi 720÷820 K concentrația Ga este în creștere odată cu temperatura și în slabă creștere este concentrația Te. Aceste variații ale concentrației componentelor elementelor chimice din compozit pot fi cauzate de presiunea înaltă a vaporilor de Cd la temperaturi din intervalul 630÷830 K. Majorarea concentrației relative a atomilor de Ga în compozit de asemenea este determinată de presiunea joasă a vaporilor de Ga la temperaturile tratamentului termic. Presiunea vaporilor de Ga la temperatura de 820 K este de 10^{-9} mm Hg, pe când presiunea vaporilor de Te și Cd este 0,1 mm Hg și, respectiv, 40 mm Hg.

Informație complementară referitor la compoziția materialului obținut prin tratament termic al plăcilor monocristaline de GaTe în vapori de Cd poate fi obținută prin identificarea modurilor de vibrație ale rețelei cristalelor componente ale compozitului. În Figura 5 sunt prezentate spectrele de difuzie combinată a luminii (spectrele Raman) la excitare cu radiația laser cu lungimea de undă 532 nm de la materialele compozite obținute la temperatura de 630 K și, respectiv, de 750 K.

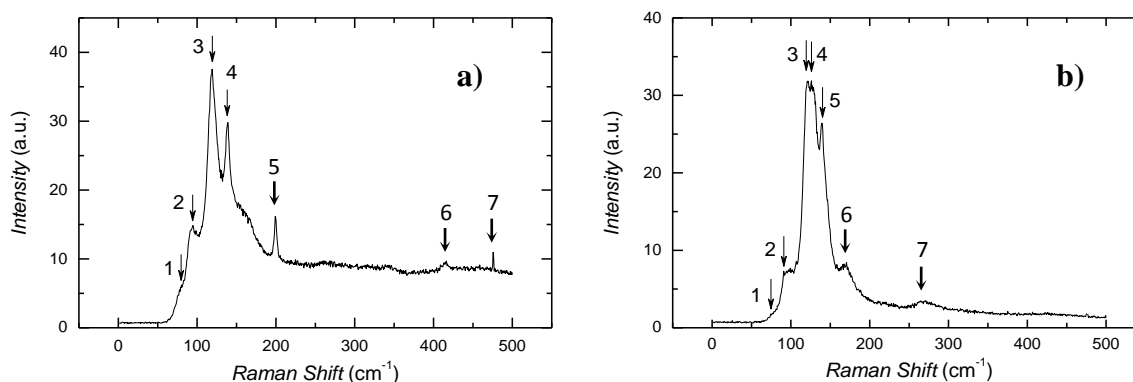


Fig.5. Spectrul difuziei Raman în compozitul GaTe-CdTe obținut la temperatura de 630 K (a) și de 750 K (b).

Frecvențele modurilor de vibrație ale rețelei cristaline a cristalelor de GaTe și CdTe din compozitele obținute la temperatura de 630 K și de 750 K sunt incluse în Tabelul 5.

Tabelul 5

Identificarea modurilor de vibrație din spectrul difuziei Raman în compozitul GaTe-CdTe obținut la temperatura de 630 K și de 750 K

630 K			750 K			v, cm ⁻¹
Nr.	Raman shift (cm ⁻¹)	Interpretare	Nr.	Raman shift (cm ⁻¹)	Interpretare	
1	79,7	GaTe	1	74,7	GaTe	76 [15, 16]
2	94,5	CdTe	2	90,9	CdTe	
3	119,0	CdTe	3	121,0	CdTe	
4	138,9	CdTe	4	126,1	GaTe	126 [16]
5	200,0	GaTe	5	139,4	CdTe	
6	416	TeO ₂	6	170	GaTe	175 [15-17]
7	475	Ga ₂ O ₃	7	265	GaTe	262 [15, 16]

După cum se vede din acest tabel, odată cu liniile de difuzie Raman este prezentă și linia cu maxim centrat la frecvența 416 cm⁻¹, care se identifică ca vibrație a rețelei cristaline a paratellurului (TeO₂). Această linie în [18] se identifică ca vibrație E_{TO}+E_{LO}. Linia Raman cu maxim la 475 cm⁻¹ în [19] se identifică ca vibrație în cristalitele β-Ga₂O₃. Structura lamelară cu fisuri între împachetările Te-Ga-Ga-Te stimulează incorporarea oxigenului în monocristalele GaTe, care la temperaturi înalte (630÷750 K) duce la formarea oxizilor de telluriu și de galiu. La temperaturi de 750 K probabilitatea disocierii oxizilor de Ga₂O₃ și de TeO₂ este în creștere, iar Ga și Te eliberat formează, probabil, compusul Ga₂Te₃.

Majorarea temperaturii tratamentului termic cu 120 K duce, odată cu dispariția liniilor Raman din cristalele de TeO_2 și de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, la lărgirea liniilor Raman caracteristice cristalelor Ga_2O_3 și TeO_2 . Totodată, se mărește intensitatea liniilor Raman identificate ca moduri de vibrație de la rețeaua cubică a compusului CdTe , fapt ce indică despre majorarea concentrației cristalelor de CdTe din compozit.

Spectrul de FL al compozitului GaSe-CdSe la temperatura de 300 K și de 80 K este prezentat în Figura 6. După cum se vede din această prezentare, spectrul FL la temperatura de 300 K (curba 1) se prezintă prin bandă largă în intervalul energetic 1,60÷1,94 eV cu maxim centrat la 1,77 eV. În această regiune spectrală se găsesc benzile impuritate de energie ale compușilor GaSe și CdSe . Domeniul spectral al FL se lărgeste spre energii mari la răcirea eșantionului până la 80 K (curba 2). O astfel de deplasare atât a benzilor de FL cât și de absorbție sunt caracteristice acestor compuși în stare cristalină.

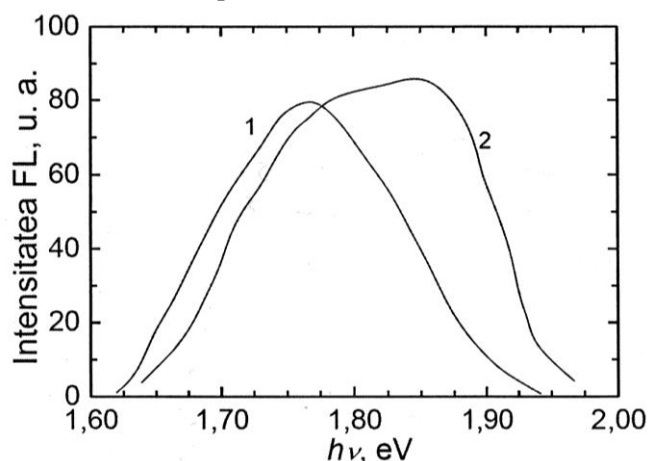


Fig.6. Spectrul de FL la 300 K (curba 1) și la 80 K (curba 2) al compozitului GaSe-CdSe obținut prin tratament termic al plăcilor de GaSe în vapori de Cd la temperatura de 830 K timp de 24 de ore.

Spectrul de FL la 80 K al compozitului GaTe-CdTe la excitare cu flux de radiație de 125 W/cm^2 ($\lambda=532 \text{ nm}$) este prezentat în Figura 7 (curba 1).

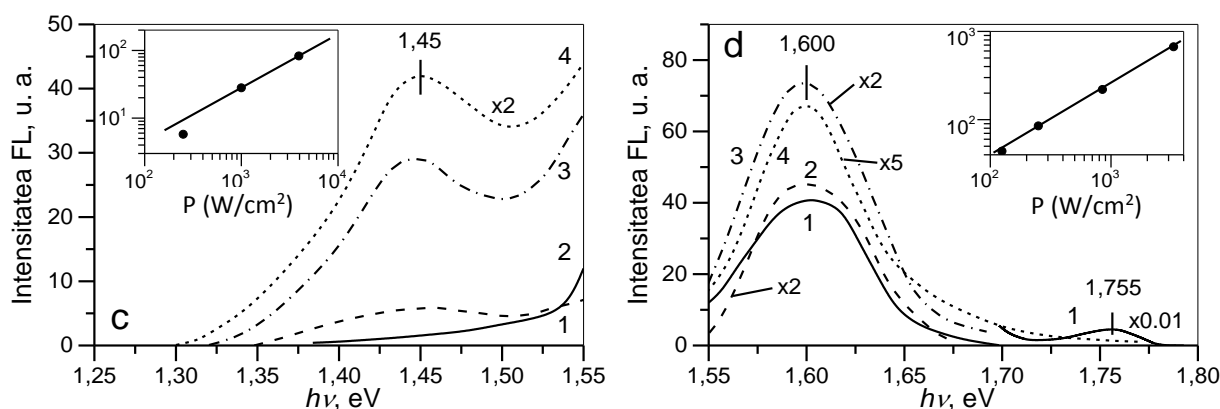


Fig.7. Spectrul de FL al compozitului GaTe-CdTe la 80 K (c, d). $P=0,125 \text{ kW/cm}^2$ (curba 1), $0,25 \text{ kW/cm}^2$ (curba 2), $0,85 \text{ kW/cm}^2$ (curba 3) și $3,3 \text{ kW/cm}^2$ (curba 4).

În acest spectru se evidențiază o bandă intensă complexă cu maxim la energia 1,600 eV, aripa căreia se întinde până la 1,37 eV, și o bandă cu intensitatea mică cu maxim la energia 1,755 eV. Banda de FL cu maxim la 1,600 eV acoperă intervalul spectral în care se include banda impuritară prezentă în cristalele de GaTe nedopate și banda de emisie a excitonilor (liberi și localizați) în CdTe [20]. Lățimea benzii interzise în CdTe la 80 K este egală cu 1,595 eV [21]. Întrucât această bandă acoperă un interval de energii din banda de absorbție a compusului CdTe la 80 K, prezența acesteia poate fi determinată de mecanismul de recombinare luminescentă în cristalele de GaTe . Pentru stabilirea naturii acestor benzi s-a cercetat dependența intensității

ții FL (L) de densitatea fluxului de radiație (Fig.7d, Inset). La majorarea fluxului de excitare de la 125 W/cm² până la 250 W/cm², în regiunea aripii la energii mici ale FL compozitului se formează o bandă cu maxim la energia 1,45 eV. Intensitatea benzilor de FL cu maxim la energiile 1,600 eV și 1,45 eV crește odată cu densitatea fluxului excitant (P) după o funcție de tipul:

$$L \sim P^\alpha. \quad (2)$$

Pentru benzile 1,600 eV și, respectiv, 1,45 eV factorul de putere α este egal cu 0,80 și 0,82. În [22] se arată că valorile factorului de putere $\alpha < 1$ sunt caracteristice pentru benzile de FL de tip donor-acceptor (D-A). Banda FL cu maxim la 1,600 eV bine se interpretează ca recombinare radiativă D-A prin intermediul nivelului donor cu energia 75 meV de la minimumul benzii de conducție și a nivelului acceptor cu energia $E_V + 0,110$ eV în cristalele de GaTe din compozit. Studiile efectuate în [23, 24] demonstrează că banda de FL cu maxim la energia ~1,4 eV este de natură impuritară și se interpretează ca tranziție radiativă D-A în complexul (V_{Cd}).

În [25] s-a demonstrat că vacanțele de Te formează în banda interzisă a compusului CdTe un nivel donor plasat la $E_C - 0,04$ eV, iar defectele de Cd formează niveluri acceptoare cu energia $E_V + 0,115$ eV. Ținând seama că lățimea benzii interzise a compusului CdTe la temperatura de 80 K este egală cu $1,605 \pm 0,002$ eV, banda de FL cu maxim la energia 1,45 eV poate fi considerată ca tranziție electronică între nivelul donor (V_{Te}) și nivelul acceptor (defect de Cd_{Te}). La confirmarea acestei concluzii contribuie și dependența intensității FL a benzii 1,45 eV de densitatea fluxului de radiație excitantă care, după cum se vede din Figura 7a, Inset, este o funcție de tipul (2), cu factorul de putere $\alpha = 0,82$.

Concluzii

Compozitele GaSe-CdSe și GaTe-CdTe obținute prin tratament termic al monocristalelor GaSe și GaTe în vapori de Cd au fost cercetate prin difracție a razelor X (XRD), spectroscopie Raman și fotoluminescență la temperatura camerei și la 80 K. Din analiza imaginilor SEM și a conturului liniilor de difracție a razelor X s-au determinat dimensiunile medii ale cristalitelor de GaSe și CdSe din compozitul GaSe-CdSe și de GaTe și CdTe din compozitul respectiv. Dimensiunile medii ale cristalitelor respective bine se încadrează în diapazonul 10÷100 nm.

Diagramele XRD demonstrează că materialele obținute prin tratament termic al monocristalelor de GaTe și GaSe în vapori de Cd la temperaturi mai mici de punctul de solidificare a acestora sunt compuse din nanocristalite de GaTe și CdTe și, respectiv, de GaSe și CdSe. Prezența nanocristalitelor de CdTe și, respectiv, de CdSe a fost confirmată și prin măsurători de difuzie Raman.

Compozitul GaTe-CdTe obținut prin tratament termic în vapori de Cd al lamelelor de GaTe este un material fotoluminescent în regiunea oranj – IR apropiat. Benzile de FL cu intensitate maximală centrată la 1,45 eV și 1,600 eV se identifică ca recombinare electron-gol de tipul donor-acceptor.

Referințe:

1. PEARSON, W.B. The crystal structures of semiconductors and a general valence rule. In: *Acta Crystallographica*, 1964, vol.17, p.1-15.
2. БЕЛЕНЬКИЙ, Г.Л., САЛАЕВ, Э.Ю., СУЛЕЙМАНОВ, Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах. В: *УФН*, 1988, том 155, №5, с.89-127.
3. MCKINNON, W.R., HAERING, R.R. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol.15. Ed. R.White, J.Bockris and B.Conway. Editors. New York, Plenum Press: 1983, p.235-304.
4. GUPTA, V.P., SRIVASTAVA, V.K. Opto-electronic properties of gallium chalcogenides. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, vol.42, no.12, p.1071-1077.
5. YU, G., LIU, Z., XIE, X. et al. Flexible photodetectors with single-crystalline GaTe nanowires. In: *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol.2, no.30, p.6104-6110.
6. HU, P., WEN, Z., WANG, L. et al. Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors. In: *ACS Nano*. 2012, vol.6, no.7, p.5988-5994.
7. MANDAL, K.C., MERTIRI, A., PABST, G.W. et al. Layered III-VI chalcogenide semiconductor crystals for radiation detectors. In: *Proc. SPIE*, 2008, vol.7079, 70790O.
8. BUCHER, E. Photovoltaic Properties of Solid State Junctions of Layered Semiconductors, In: *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*. Ed. A.Aruchamy. Kluwer Academic Publishers, 1992, p.1-81. ISBN 978-94-015-1301-2
9. YU, B.L., ZENG, F., KARTAZAYEV, V. et al. Terahertz studies of the dielectric response and second-order phonons in a GaSe crystal. In: *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol.87, no.18, p.182104.

10. ZHOU, W., ZHOU, Y., PENG, Y. et al. Ultrahigh sensitivity and gain white light photodetector based on GaTe/Sn : CdS nanoflake/nanowire heterostructures. In: *Nanotechnology*, 2014, vol.25, no.44, p.445202.
11. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / Ed. S.Kasap, P.Capper. Springer, 2007. 1407 p. ISBN 978-0-387-29185-7
12. ROBINSON, P.M., BEVER, M.B. On the thermodynamic properties of the tellurides of cadmium, indium, tin, and lead. In: *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1966, vol.236, p.814-817.
13. GLUSHKO, V.P. *Thermal constants of substances*. Moscow: VINITI, 1972, vol.VI. ISBN: 978-0-471-31855-2
14. GUINIER, A. *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. San-Francisco: W.H. Freeman, 1963. 378 p. ISBN:978-0-486-14134-3
15. SUSOMA, J., LAHTINEN, J., KIM, M. et al. Crystal quality of two-dimensional gallium telluride and gallium selenide using Raman fingerprint. In: *AIP Advances*, 2017, vol.7, no.1, 015014.
16. HUANG, S., TATSUMI, Y., LING, X. et al. In-Plane Optical Anisotropy of Layered Gallium Telluride. In: *ACS Nano*, 2016, vol.10, no.9, p.8964-8972.
17. MEAD, D.G. The far infrared complex reflectivity of GaTe. In: *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1980, vol.1, no.2, p.309-317.
18. PINE, A.S., DRESSELHAUS, G. Raman scattering in paratellurite, TeO₂. In: *Phys. Rev. B*, 1972, vol.5, no.10, p.4087-4093.
19. DU, X., LI, Zh., LUAN, C. et al. Preparation and characterization of Sn-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial films by MOCVD. In: *Journal of Materials Science*, 2015, vol.50, no.8, p.3252-3257.
20. VATAVU, S., ZHAO, H., PADMA, V. et al. Photoluminescence studies of CdTe films and junctions. In: *Thin Solid Films*, 2007, vol.515, no.15, p.6107-6111.
21. FONTHAL, G., TIRADO-MEJIA, L., MARIN-HURTADO, J.I. et al. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. In: *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, vol.61, no.4, p.579-583.
22. SCHMIDT, T., LISCHKA, K., ZULEHNER, W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. In: *Phys. Rev. B*, 1992, vol.45, no.16, p.8989-8994.
23. VATAVU, S., ZHAO, H., CARAMAN, Iu. et al. Photoluminescence studies of CdTe/SnO₂ and CdTe/CdS heterojunctions: The influence of oxygen and the CdCl₂ heat treatment. In: *Thin Solid Films*, 2011, vol.519, p.7176-7179.
24. SONG, S.H., WANG, J.F., LALEV, G.M. et al. Photoluminescence characterization of Cd-annealing effects on high purity CdTe single crystals. In: *J. Cryst. Growth*, 2003, vol.252, no.1, p.102-106.
25. MATHEW, X., ARIZMENDI, J.R., CAMPOS, J. et al. Shallow levels in the band gap of CdTe films deposited on metallic substrates. In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2001, vol.70, p.379-393.

Notă: Aceste cercetări au fost efectuate parțial în cadrul Proiectului instituțional 15.817.02.34A.

Date despre autori:

Elmira VATAVU, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: elmira_cuculescu@yahoo.com

ORCID: 0000-0002-0471-9931

Liliana DMITROGLO, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: dmitrogloliliana@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-0703-5217

Dumitru UNTILĂ, doctor, cercetător științific, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: dumitru.untila@yahoo.com

ORCID: 0000-0001-5552-4977

Veaceslav SPRINCEAN, lector universitar, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: sprincean@gmail.com

ORCID: 0000-0001-6719-7387

Mihail CARAMAN, doctor habilitat, profesor universitar, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mihailcaraman@yahoo.com

ORCID: 0000-0001-8225-8600

Prezentat la 04.06.2019