

STRUCTURI NANOLAMELARE SEMICONDUCTOR GaSe:Cd – OXID PROPRIU CA ADSORBANT SELECTIV DE GAZE

Liliana DMITROGLO, Igor EVTODIEV, Iuliana CARAMAN*,
Adrian DAFINEI**, Gheorghe LAZAR

Universitatea de Stat din Moldova

*Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău (România)

**Universitatea din București (România)

Din monocristale ϵ -GaSe crescute prin metoda Bridgman au fost obținute lame cu grosimi de $10\div 300\ \mu\text{m}$ cu axa C_6 orientată perpendicular pe suprafața (001). Prin tratament la temperatura de $450\div 580^\circ\text{C}$ suprafețele lamelor au fost acoperite cu oxid propriu (Ga_2O_3) nanostructurat. Absorbția moleculelor polare din atmosferă (H_2O , CO, CON) s-a studiat prin metoda spectroscopiei IR absorbționale.

Au fost determinate benzile de absorbție ale acestor molecule și dependența transmitanței optice în funcție de concentrația moleculelor adsorbite.

Cuvinte-cheie: monocristale, oxid propriu, absorbție de lumină, spectru, concentrație, molecule polare, bandă de absorbție, rezonanță optică.

GaSe:Cd SEMICONDUCTOR – OWN OXIDE NANOLAMELLAR STRUCTURES AS A SELECTIVE GAS ABSORBER

A lamella with the thickness of $10\div 300\ \mu\text{m}$ and C_6 axis oriented perpendicular to (001) surface were obtained from ϵ -GaSe single crystals grown by Bridgeman method. By a heat treatment at the temperature of $450\div 580^\circ\text{C}$ the lamella surfaces were coated with the own nanostructured (Ga_2O_3) oxide. The absorption of polar molecules from the (H_2O , CO, CON) atmosphere was studied by using absorbtional IR spectroscopy. These molecules absorption bands and optical transparency dependence on the absorbed molecules concentration were determined.

Keywords: single crystals, own oxide, light absorption, spectrum, concentration, polar molecules, absorption band, optical resonance.

Introducere

Compusul ϵ -GaSe se cristalizează în rețea hexagonală. Celula elementară a acestui compus este alcătuită din două împachetări stratificate planare de tipul Se-Ga-Ga-Se legate între ele prin forțe polarizaționale slabe [1-2]. Legăturile de valență la suprafața împachetării sunt închise, ceea ce determină concentrația mică a stărilor de suprafață $\sim 10^{17}\ \text{cm}^{-2}$. Aceste particularități structurale conduc la anizotropia puternică a proprietăților fizice, iar densitatea mică de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină de neechilibru – la radiații ionizante (X , γ) și particule accelerate (neutroni, protoni), ceea ce determină direcțiile aplicative [3-4]. Legăturile slabe dintre împachetările stratificate au permis obținerea lamelor plan-paralele perfecte optice cu grosimi multiple la o împachetare stratificată $\sim 8\ \text{nm}$. Totodată, între împachetări ușor se deplasează atomii de Na, Li și Ni [5-7]. Prin tratament termic în atmosferă normală la temperatura de $\sim 700\ \text{K}$ suprafața lamelor s-a acoperit cu un amestec de oxizi de Ga (Ga_2O_3) și Se. Concentrația oxidului de galiu, determinată după intensitatea benzilor de vibrație a legăturilor GaO, alcătuita mai mult de 85% față de a celorlalți compuși nou-formați.

Au fost studiate spectrele de absorbție ale structurilor lamelare oxid GaSe intercalat cu Cd în regiunea benzilor de absorbție vibraționale ale componentelor moleculare din atmosferă de CO, CO_2 , în domeniul IR.

Metodica experimentului și obținerea eşantioanelor

Intercalarea lamelor GaSe cu Cd s-a efectuat prin tratament termic în atmosferă de vapori de Cd în intervalul de temperaturi $450\div 580^\circ\text{C}$. Concentrația atomilor de Cd în vapori a fost variată cu temperatura tratamentului termic și cantitatea de Cd introdusă în fiolă. Intercalarea la temperatura de $450\div 480^\circ\text{C}$ cu durata scurtă influențează procesul de formare a nivelelor ionizante cu energie mică de care se leagă excitonii, energia de legătură a lor fiind de $\sim 10\ \text{meV}$. La o durată lungă de timp (24 ore) în intervalul de temperaturi $550\div 580^\circ\text{C}$ în lamele de GaSe se formează o concentrație suficient de mare de defecte, care efectiv modifică structura eşantionului, mai ales a suprafețelor exterioare (Fig.1).

Rezultate experimentale și interpretări

În Figura 1 este prezentată imaginea AFM a suprafeței (0001) a lamei de GaSe după tratarea termică la temperatura de 480°C timp de 2 ore.

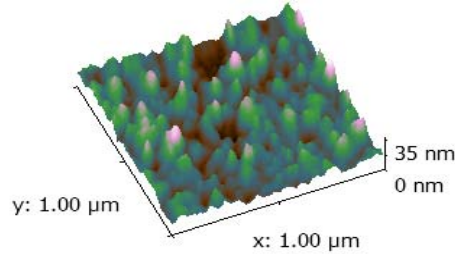


Fig.1. Imaginea AFM a suprafeței lamei de GaSe intercalată cu Cd din fază cu vapori la temperatura de 480°C.

În Figura 2 este prezentat spectrul de transmisie tipic al coloanei de aer cu lungimea de 10 cm. În regiunea (4000÷400) cm^{-1} , spectrul de transmisie este compus dintr-un șir de benzi de vibrație a atomilor de C, O, H în moleculele H_2O , CH, CO, C-O-O (CO_2). În spectru predomină benzile de vibrație- rotație (BVR) a vaporilor de apă în regiunile (3500÷3900) cm^{-1} și (1300÷1800) cm^{-1} și benzile de absorbție ale moleculelor de dioxid de carbon cu centrul la 2357 cm^{-1} și 661,4 cm^{-1} [8]. Banda de vibrație- rotație a oxidului de carbon CO de intensitate mult mai mică este prezentă în regiunea (2020÷2070) cm^{-1} [9].

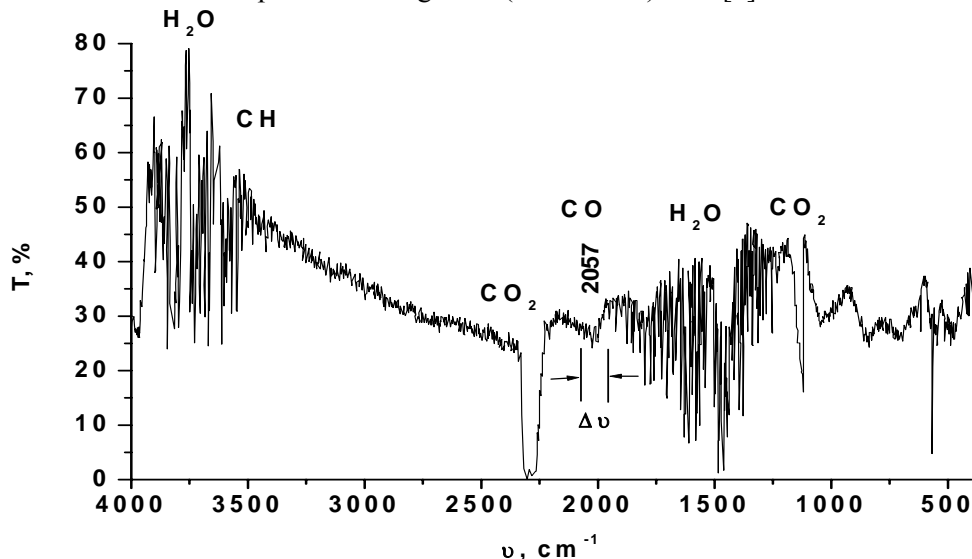


Fig.2. Spectrul de transmisie a atmosferei normale ($p=760$ mm Hg) în regiunea (400÷4000) cm^{-1} .

Totodată, în regiunea (400÷1200) cm^{-1} se evidențiază benzile armonicilor modelor de bază de vibrație a atomilor în aceste molecule. Pentru determinări cantitative ale dioxidului de carbon (CO_2) și ale oxidului CO a fost analizată structura BVR cu centrele la 2350 cm^{-1} și 2057 cm^{-1} , respectiv. Tipul și structura moleculelor cărora le aparțin benzi slab conturate pot fi stabilite după valoarea constantei rotative B, care poate fi determinată de unda corespunzătoare ramurilor R și P, utilizând formula prezentată în [10]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \sqrt{8KT_B/hc}, \quad [\text{cm}^{-1}]$$

unde k – constanta Boltzmann, h – constanta Planck, c – viteza luminii.

În Figura 3 este prezentat un fragment al spectrului de reflexie FTIR de la stratul de oxid propriu crescut pe suprafața (0001) a filmului de GaSe. În spectrul $R(\tilde{\nu})$ se evidențiază un șir de benzi cu reflexie scăzută. Lățimea benzii interzise a oxidului Ga_2O_3 este de $\sim 4,5$ eV și practic este transparent la lungimi de undă $t_g > 280$ nm. Întrucât stratul de oxid propriu este compus din microcristalite, în intervalul de lungimi de undă $\lambda > \lambda_g$ are loc reflexia difuză a luminii. Așadar, minimele lui R corespund micșorării transmitanței optice a cristalelor și, deci, reprezintă nu altceva decât benzi de absorbție. Numerele de undă și interpretarea

benzilor de absorbție ale stratului de oxid propriu de pe suprafața monocristalului GaSe sunt date în Tabel. După cum observăm din acest Tabel, structura spectrului $R(\tilde{\nu})$ în intervalul $\tilde{\nu} > 1250 \text{ cm}^{-1}$ este determinată de absorbția moleculelor de apă (H_2O) adsorbite pe suprafață și de CO_2 intercalate în stratul de Ga_2O_3 .

La numere de undă $\tilde{\nu} < 1250 \text{ cm}^{-1}$ are loc absorbția fononică propriu-zisă în oxidul Ga_2O_3 . În această regiune a spectrului are loc absorbția monofononică a (LO și TO) și de impurități. În regiunea $680\div 740 \text{ cm}^{-1}$ se evidențiază structura benzii de vibrație- rotație (R-P) a moleculei liniare SeO_2 . Energia modului normal de vibrație corespunde minimului absolut ($716,425 \text{ cm}^{-1}$, Fig.4).

Tabel

Caracteristicile spectrelor vibraționale ale micro- și nanoparticulelor de GaSe acoperite cu oxid propriu

Nr.crt.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	R, %	Interpretare	Indexare
1	5240,0	11,60	$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$ Vapori H_2O	$\tilde{\nu}_1 = 3651,0 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1595,0 \text{ cm}^{-1}$,
2	3800	27,37	$\tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_1, \text{H}_2\text{O}$	$\tilde{\nu}_3 = 3755,6 \text{ cm}^{-1}$,
3	2520,51	68,5	Banda rotație-vibrație PQR mol. CO_2 $\tilde{\nu}_3 - \text{CO}_2$	
4	2368,16	60,45		
5	2352,73	71,05		
6	2343,02	59,05		
7	1637,27	36,93	PQR- H_2O , $\tilde{\nu}_2$	
8	1382,71	39,42	$\tilde{\nu}_1 - \text{CO}_2$	
9	716,425	0		
10	2800÷2900		$\tilde{\nu}_V - \text{SeO}_2$	

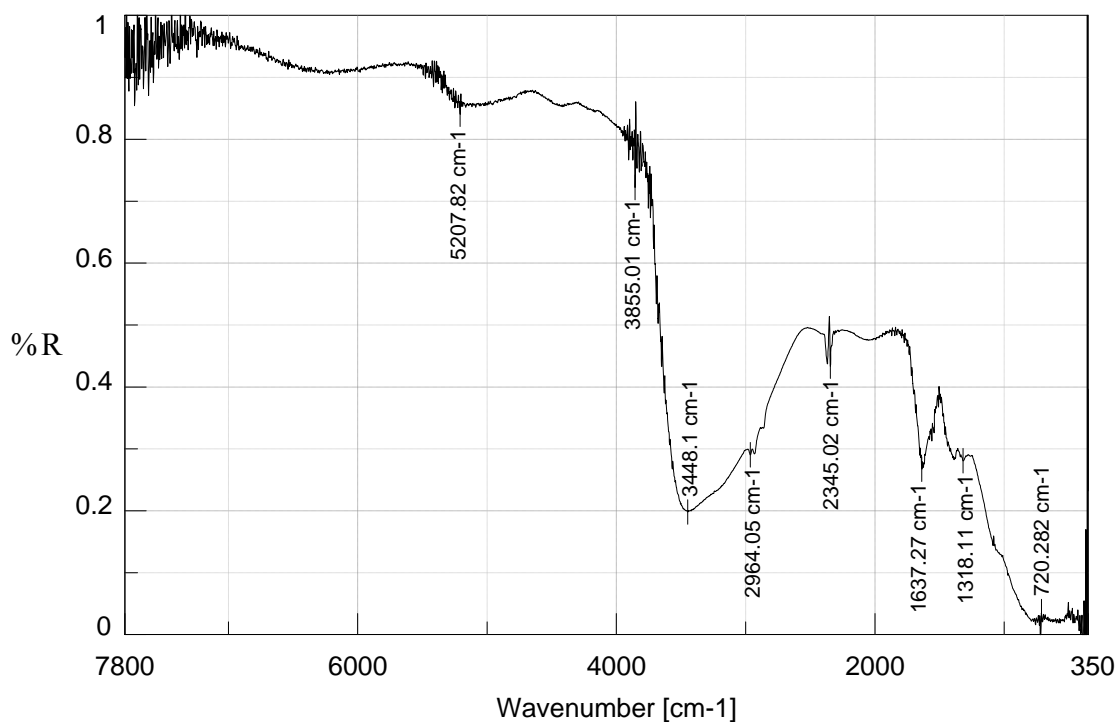


Fig.3. Spectrul de reflexie FTIR ridicat la T = 293 K de la stratul de oxid propriu crescut pe suprafața (0001) a filmului de GaSe.

Întrucât la energii ale fotonilor mai mici decât energia fononilor transversali optici fundamentali ($\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_{TO}$) lumina practic nu pătrunde în probă, în acest interval dependența $R(\tilde{\nu})$ reprezintă spectrul de reflexie propriu-zisă de la suprafața stratului de oxid (Ga_2O_3). Valoarea relativ mică a coeficientului de reflexie (R) în intervalul $\tilde{\nu} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ este determinată de mărimea indicelui de refracție care pentru oxidul Ga_2O_3 la $\tilde{\nu} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ este $\sim 1,9$. Maximele bine pronunțate ale caracteristicii $R(\tilde{\nu})$ din regiunea $\tilde{\nu} < 250 \text{ cm}^{-1}$ ($202,49 \text{ cm}^{-1}$, $151,38 \text{ cm}^{-1}$, $133,06 \text{ cm}^{-1}$) sunt determinate, probabil, de vibrațiile perechilor Ga din interiorul împachetării stratificate Se-Ga-Ga-Se cu oxidul de pe suprafața filmului, care s-au intercalat în spațiul dintre împachetări. Pe când, după cum s-a menționat mai sus, banda $119,5 \text{ cm}^{-1}$, precum și banda $106,06 \text{ cm}^{-1}$, sunt asociate vibrației perechilor Ga-Se din împachetările vecine. La majorarea temperaturii de oxidare de la 680°C la 770°C , structura spectrului $R(\tilde{\nu})$ în linii mari se păstrează, nu mai are loc oxidarea mai pronunțată a suprafeței cristalitelor de GaSe (se micșorează coeficientul de reflexie – de la 0,143 până la 0,120, $\tilde{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$).

Totodată, din Figura 4 observăm că intensitatea modurilor de vibrație- rotație $\tilde{\nu}_1$ și $\tilde{\nu}_3$ (Tab.1) ale moleculelor CO_2 inițial este în creștere (de la $60 \mu\text{m}$ până la $\sim 10\div 15 \mu\text{m}$) și în continuare intensitatea acestor benzi descrește rapid odată cu dimensiunea particulelor. Această dinamică a benzilor de absorbție poate fi interpretată numai dacă admitem că în ansamblu moleculele de CO_2 se intercalează în straturile de GaSe. CO_2 este o moleculă liniară cu lungimea de $\sim 2,2 \text{ \AA}$.

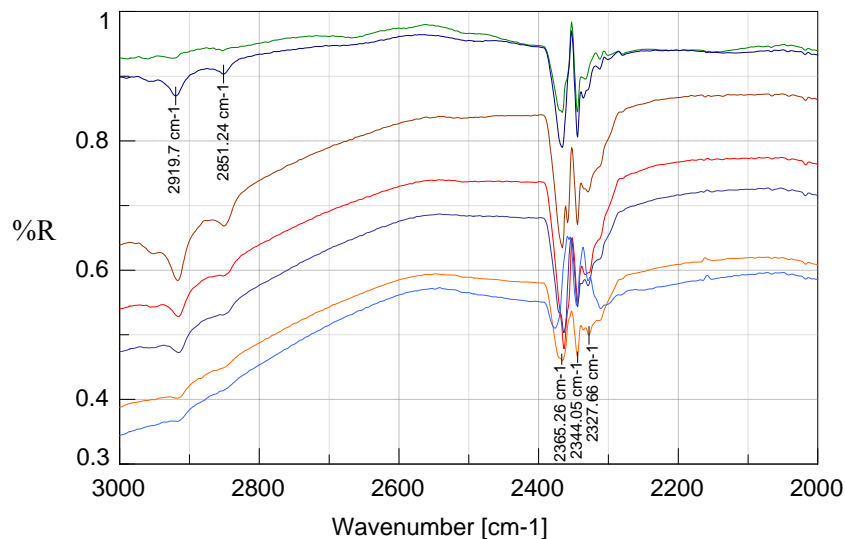
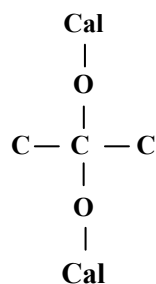


Fig.4. Spectrul $R(\tilde{\nu})$ de la monocristal de GaSe (d), cristal deformat mecanic (d_o) și particule de GaSe cu dimensiunile medii de la $d_1 = 60 \mu\text{m}$ până la $\sim d_5 = 0,1 \mu\text{m}$.

Prezența în spectrul $R(\tilde{\nu})$ a benzilor de absorbție determinată de vibrațiile $\tilde{\nu}_1$ și $\tilde{\nu}_3$ indică la faptul că aceste molecule sunt localizate în spațiul dintre împachetările stratificate și sunt orientate perpendicular pe suprafața împachetării. Întrucât în intervalul numerelor de undă $800\div 1400 \text{ cm}^{-1}$ de obicei sunt localizate moduri de vibrație ale scheletelor macromoleculelor, putem admite că moleculele de CO_2 intercalate în GaSe formează schelete de tipul:



La dimensiuni mari ale particulelor, lipsesc legăturile carbonului cu moleculele vecine și în spectrul $R(\tilde{\nu})$ sunt prezente vibrațiile caracteristice pentru legăturile liniare $O = C = O$. La dimensiuni mici ale particulelor, capacitatea de intercalare a moleculelor de CO_2 din atmosferă crește și, ca rezultat, se formează legături noi ale carbonului. Aceste formațiuni noi, natural, conduc la mărirea dimensiunii parametrului c al rețelei cristaline, fapt pus în evidență în roentgenogramele înregistrate de la pulberile de GaSe. În intervalul spectral $\tilde{\nu} < 2000 \text{ cm}^{-1}$ se evidențiază dinamica la trei benzi de vibrație ($\tilde{\nu}_a=420,8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_b=720,3 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_c=859,0 \text{ cm}^{-1}$).

Concluzii

- La dispersarea monocristalelor în particule cu dimensiuni submicronice suferă modificări esențiale toată gama de stări energetice ale materialului. Acest proces este condiționat de prezența intercalanților, adsorbției pe suprafață, a deformațiilor rețelei cristaline și de limitarea dimensiunii nanocristalelor pentru propagarea vibrațiilor proprii.
- În intervalul spectral $\tilde{\nu} < 2000 \text{ cm}^{-1}$ se evidențiază dinamica la trei benzi de vibrație ($\tilde{\nu}_a=420,8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_b=720,3 \text{ cm}^{-1}$ și $\tilde{\nu}_c=859,0 \text{ cm}^{-1}$).
- Particulele de GaSe acoperite cu strat de oxid propriu (Ga_2O_3) sunt captatori eficienți ai moleculelor de apă, oxid și dioxid de carbon din atmosferă și pot servi ca receptori optici ai acestora în starea de gaz.

Referințe:

1. Von Frank Jellinek, Haves Hans, Z.Naturf. // Appl. Surf. Sci., 1961, no.16b, p.718-715.
2. Ueno K., Takeda N., Sasaki K., Komo A. // Appl. Surf. Sci., 1997, no.113/114, p.38-42.
3. Ковалюк З.Д., Литовченко П.Г., Политанская О.А., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Ластовецкий В.Ф., Литовченко О.П., Дубовой В.К., Поливцев Л.А. // ФТП, 2007, №415, с.570-574.
4. Savchyn V.P., Kytsai V.B. Thin Sol. Film., 2000, no.361/362, p.123-125.
5. Marquez F., Sequra A., Munoz V., Gonsalez G. // Surface and Interface Analyses, 2002, no.34, p.460-463.
6. Osman M.A., Othman A.A. // Physica B, 1997, no.239, p.231-237.
7. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Лукиянец Б.А., Попович Д.И. // ФТТ, 2007, №40/4, p.681.
8. Криксунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники. - Москва, 1978, с.172.
9. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Vyvyan J.R. Introduction to Spectroscopy. - Brooks/Coole, 2008, p.655.
10. Benwell C.N. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. - McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 1983, p.101.

Prezentat la 27.11.2012