

NANOCOMPOSITES AND NANOSTRUCTURES WITH AIIIBVI SEMICONDUCTORS AND OXIDES FOR OPTOELECTRONIC DEVICES AND RECEPTORS OF GREENHOUSE GASES

DMITROGLO LILIANA^{1*}, CARAMAN IULIANA², UNTILA DUMITRU^{1,3},
EVTODIEV SILVIA^{1,4}, EVTODIEV IGOR^{1,3}

¹Faculté de Physique et d'Ingénierie, L'Université d'Etat de Moldova, Alexei Mateevici, 60,
Chişinău, 2009, Moldova

² Université "Vasile Alecsandri" du Bacău, Calea Mărăşeşti 156, Bacău, 600115, Roumanie

³ Institut d'Ingénierie Électronique et Nanotechnologies "D. Ghîţu", Académie des Sciences de Moldova,
Academiei, 3/3, Chisinau, 2028, Moldova

⁴ Université de Science Politique et Économique Européenne "Constantin Stere", Stefan cel Mare si Sfânt, 200,
Chişinău, 2004, Moldova

Abstract: Ga₂O₃- Ga₂S₃-GaS composite is a photosensitive material in the violet-UV spectral range. The peak of electrical conductivity spectral dependence is found in the region 290-320 nm. In this region are also found both ozone absorption band and dangerous radiation for living organisms. Thus Ga₂S₃-GaS and Ga₂O₃-GaSe composites can serve as ozone and CO₂ receptors.

Keywords: oxides, composite, electrical conductivity, monocrystallites, nanomaterials.

1. INTRODUCTION

Les semi-conducteurs A^{III}B^{VI}, notamment les monocalcogénides *GaS*, *GaSe*, *GaTe* et *InSe*, appartiennent aux classe de semi-conducteurs lamellaires. Les monocristaux de ces composites sont composés de paquets stratifiés de type B-A-A-B avec des liaisons ioniques covalentes fortes entre les atomes d'intérieur du paquets e et les liaisons polarisationelles faibles d'entre le paquets [1]. Les paquets sont disposés un par rapport à l'autre et entre eux sont formées des fissures avec la largeur proportionnelle à la taille des molécules avec deux ou trois atomes [2]. Comme les liaisons de valence sur la surface du paquets s sont fermées, entre le paquets, peuvent intercaler des atomes ou des molécules en état ionisé ou neutres [3]. Ces fissures peuvent servir comme un dépôt des molécules et des atomes, en particulier de gaz non polaires tels que le CO₂, les oxydes ionisées de CO²⁻ et divers hydrocarbures.

En même temps, ces matériaux ayant la largeur du bande interdite dans l'intervalle d'énergie de la 3,0 eV (*GaS*) à 1,3 eV (*InSe*), particularités caractéristiques pour la transition optique, sont considéré comme matériels de perspective pour opto-électronique et nano-électronique [4].

Dans le rapport sont examinées les propriétés photoélectriques des hétérojonctions obtenus par le traitement thermique dans l'atmosphère normale des composés de *GaS*, *GaSe* et *InSe*, meme la sensibilité de recepteurs des gases de CO₂ et de CO sur la base des nanocomposites, obtenues par le traitement thermique de longue durée.

2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Les composés de *GaS*, *GaSe*, *InSe* et *CdTe* sont synthèse du composants élémentaires de Ga (5N), In (5N), S (4N), (5N) et Te (5N), pris en quantités stoechiométrique. Les monocristaux de ces composés ont été cultivés par la méthode Bridgman. De plaque monocristallines d' une épaisseur de 2 à 3 mm ont été divisé des lames

monocristallines d' épaisseur micrométrique. Les lames ont été obtenus avec des surfaces lisses à niveau atomique, orientées perpendiculairement à l'axe cristallographique C_6 . Les structures l'oxyde -semi-conductrices ont été obtenues par chauffage des lames dans une atmosphère normale. L'épaisseur de la couche d'oxyde dépend de la durée et la température du traitement. Dans le Tab.1 sont présentés les caractéristiques électriques et optiques des lames monocristallines initiale, la température et la durée du traitement thermique. En qualité d'électrodes ohmiques ont été utilisés en couches minces de In .

Tableau 1. Caractéristiques électriques et optiques des cristaux GaS , $GaSe$, $GaTe$ et des structures l'oxyde- semi-conductrices

Matière	Structure cristalline	Conductivité électrique, $\sigma, \Omega^{-1}cm^{-1}$	Largeur de bande interdite, eV	Température d'oxydation, °C	Durée d'oxydation, h	Morphologie de la couche d'oxyde, épaisseur, μm	Conductivité électrique de la couche d'oxyde, $\Omega^{-1}cm^{-1}$
GaS	hexagonale	$3 \cdot 10^{-9} \vec{E} \perp \vec{C}$ $2,5 \div 3,5 \cdot 10^{-9} \vec{E} \parallel \vec{C}$	2,75	870÷880	~5÷7	Insulaire d~0,7÷1,2	$2 \div 3 \cdot 10^{-4} \vec{E} \perp \vec{C}$ $1 \cdot 10^{-8} \vec{E} \parallel \vec{C}$
GaSe	hexagonale	$5 \div 7 \cdot 10^{-7} \vec{E} \perp \vec{C}$ $1 \div 4 \cdot 10^{-4} \vec{E} \parallel \vec{C}$	2,01	900÷920	2÷4	Homogène Rouge-brun d~0,5÷1,0	$2 \cdot 10^{-6} \vec{E} \perp \vec{C}$ $6 \cdot 10^{-4} \vec{E} \parallel \vec{C}$
GaTe	monoclinique	$2 \div 3 \cdot 10^{-4} \vec{E} \perp \vec{C}$ $5 \div 6 \cdot 10^{-3} \vec{E} \parallel \vec{C}$	1,72	780÷800	1÷2	jaune- brun d~1,2	$4 \div 7 \cdot 10^{-5} \vec{E} \perp \vec{C}$ $1 \cdot 10^{-2} \vec{E} \parallel \vec{C}$
InSe	rhomboédrique	$3 \div 8 \cdot 10^{-4} \vec{E} \perp \vec{C}$ $5 \div 6 \cdot 10^{-3} \vec{E} \parallel \vec{C}$	1,39	630÷650	1÷2	Noir-violette d~0,3÷0,7	$2 \cdot 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2} \vec{E} \perp \vec{C}$ $1 \div 5 \cdot 10^{-2} \vec{E} \parallel \vec{C}$

Après le dépôt des couches de In , les échantillons ont été soumis à un traitement thermique à 180°C sous vide pendant trois heures. La conductivité électrique sur la direction parallèle et perpendiculaire à l'axe C_6 de échantillons a été mesurée par le voltmètre-électromètre V8-30 avec la résistance interne $\sim 10^{13} \Omega$.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le traitement thermique à la température de $20 \div 500^\circ C$, inférieure à point de fusion de composé $A^{III}B^{VI}$ avec la durée de plus de 60 h, on obtient un matériau constitué de cristallites de Ga_2O_3 (In_2O_3), S / SeO_3 et autres dans l'état ionisé. Le traitement thermique des plaques de GaS , $GaSe$ et $InSe$ dans l'atmosphère normale à la température T de $500^\circ C$ pour un court terme ($20 \div 60$ min) conduire a l'obtention de hétérojonctions-oxyde-semiconducteur avec une couche d'oxyde d'épaisseur submicronique. Il est étudié l'absorbance du dioxyde de carbone dans le composite Ga_2O_3 - $GaSe$ par les spectres d'absorption IR. Le proces d'obtention de ces structures a été étudié par la méthode de diffraction des rayons X. Au debut, il y a la restructuration de réseau cristalline hexagonale avec la formation de composés Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 et In_2Se_3 , suivie par la dissociation de ceux-ci pour donner les oxydes Ga_2O_3 (In_2O_3). En sélectionnant la durée de l'oxydation ont été obtenues les composites de type Ga_2O_3 - Ga_2S_3 (Ga_2Se_3)- $GaSe$ (GaS) et $InSe$ - In_2Se_3 - In_2O_3 . La concentration de la phase Ga_2S_3 (Ga_2Se_3) - GaS și Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 - $GaSe$ est de l'ordre $5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$ et $(2 \div 3) \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Dans une atmosphère enrichie en gaz de la combustion du diesel, la conductivité électrique se diminue, mais la variation de celle-ci dépend de la température du gaz. Comme le montre de Tab.1, conductivité électrique sur la surface (0001) du monocristallites étudié on trouvera dans l'intervalle de $10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ à $10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Dans le même temps, la conductivité électrique sur la direction de l'axe C_6 est augmentée de deux à trois ordres de grandeur. Ainsi, les matériaux étudiés ont l'anisotropie de la conductivité électrique de 10 à 1000. Garder des plaques de GaS , $GaSe$ et $InSe$ dans l'atmosphère normale de longue durée, conduire à couverture de la surface (0001) avec une couche d'oxyde, surtout Ga_2O_3 et In_2O_3 . Si la conductivité des structures l'oxyde-semi-conductrices sur la base de

l'oxyde Ga_2O_3 est réduite de 1÷2 ordres de grandeur, la conductivité de la couche d'oxyde de In est réduite dans les deux à trois ordres de grandeur. La présence de la fissure de 1÷3 Å entre les paquets élémentaires, permettre la diffusion des molécules O_2 et C_2 entre paquets. En particulier, l'oxygène faire les liaisons de valence avec S et Se des plans atomiques de paquets élémentaires. Ainsi, sont obtenues des structures avec points de connexion sur la direction parallèle à l'axe C_6 . Les fréquences de vibration propre du liaisons $C = O$ dans les molécules de monoxyde, les molécules $C-O$ et $C-O_2$, dépendent de la configuration où ces liens sont inclus et sont comprises dans l'intervalle de $960 \div 1100 \text{ cm}^{-1}$. Sur la Fig.1 sont présentés la dépendance de l'intensité relative de la bande d'absorption à nombre d'onde 965 cm^{-1} (vibration de la liaison $C-O$) présent dans les spectres d'absorption des lames GaS d'une épaisseur de $17 \mu\text{m}$ et $GaSe$ ($28 \mu\text{m}$), maintenus dans l'atmosphère enrichie en CO_2 en fonction de la durée du traitement. La dépendance $I/I_{\text{max}}(t)$ est une courbe caractéristique du procédé de saturation et se compose de trois secteurs. La distance entre les atomes $C-O$ dans les molécules de mono- et dioxyde de carbone est de $0,11 \text{ nm}$, taille qui s'adapte facilement dans la fissure entre les paquets stratifiés.

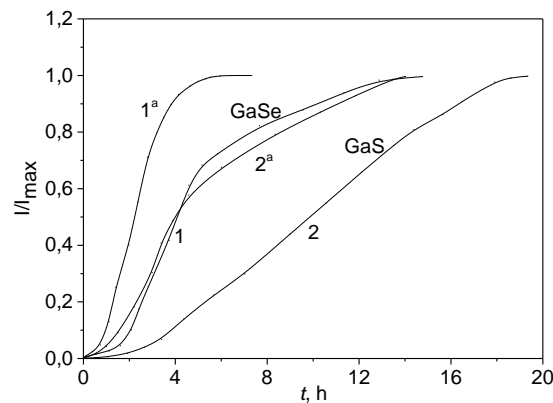


Fig.1. La dépendance de l'intensité relative de la bande d'absorption avec un maximum à 965 cm^{-1} en fonction de la durée de vie de la lame de GaS et de l'atmosphère enrichie en CO_2 $GaSe$ à la température $T = 298 \text{ K}$ (courbe 1-2) et $T = 373 \text{ K}$ (courbe 1^a-2^a).

Comme illustré sur la Fig. 1, l'intensité relative de la bande de vibration $C-O$ dépend de la faiblement du temps. Dans l'intervalle du temps de $\sim 1,5$ heures, a lieu l'implémentation des molécules de CO et de CO_2 en l'espace Van der Waals d'entre paquets. La diffusion de molécules de CO_2 dans l'intérieur du paquets, conduire à la déformation des plans atomiques, respectivement, élargir la fissure qui peut diffuser les molécules. Remplissage les vacances de l'espace entre les atomes a lieu en lames de $GaSe$ plus de $\approx 13 \text{ h}$, mais en lames de GaS , plus de $19 \div 20 \text{ h}$. Il est connu que la densité des états de surface qui peuvent d'occuper les molécules diffusent est de 10^{10} cm^{-2} . Ainsi nous pouvons admettre que pendant 12 h se produit l'accumulation des molécules de CO_2 . Ce processus sera plus rapide à haute températures. Comme cela est illustré sur la Fig. 1 (courbe 1 et 2) la saturation de plaques GaS et $GaSe$ à la température de 80°C se produit en 5 h et 13 h . La dépendance $\Delta\sigma(C)$ de la concentration de dioxyde de carbone est une courbe avec un maximum faiblement exposées à la température $850 \div 920^\circ\text{C}$, la température moyenne des gaz émis par les moteurs à combustion interne.

La couche d'oxyde Ga_2O_3 sur la surface (0001) des monocristaux de GaS et $GaSe$, a une structure de forme nanogranulaire. L'implémentation des molécules de CO_2 dans la couche de Ga_2O_3 ou In_2O_3 sur la surface du lame monocristalline de $GaSe$ et respectivement $InSe$, conduisent à un changement de diagramme à niveaux de recombinaison dans la couche d'oxyde. Sur la Fig. 2 est présenté la dépendance de la conductivité électrique sur la de surface de structure Ga_2O_3 - $GaSe$ en fonction de la durée de conservation dans l'atmosphère du CO_2 . Le temps de $0,4 \text{ h}$ a lieu l'augmentation de la conductivité électrique, après quoi la conductivité électrique se diminue ayant une valeur de $\sim 1,2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, après $\sim 50 \text{ min}$. La couche de Ga_2O_3 sur la surface de la plaque de $GaSe$ a les porteurs de charge majoritaires, l'électrons.

L'adsorption des molécules de CO_2 dans la couche de Ga_2O_3 forme de nouveaux points de connexion entre les monocristallites de Ga_2O_3 contribuant à l'augmentation de la conductivité électrique avec environ un ordre de grandeur. En même temps, les molécules de CO_2 en grandes quantités forment des grappes polaire, que l'induisant dans la bande interdite du composé Ga_2O_3 des niveaux accepteurs. Ainsi, a lieu une compensation de porteurs de charge libres dans la couche d'oxyde et respectivement se diminue la conductivité électrique de la

couche de $Ga_2O_3-CO_2$. Comme est représenté sur la Fig. 2 les structures $GaSe$ -l'oxyde propre, peuvent former la base de récepteurs optique et électrique rezistives de dioxyde de carbone.

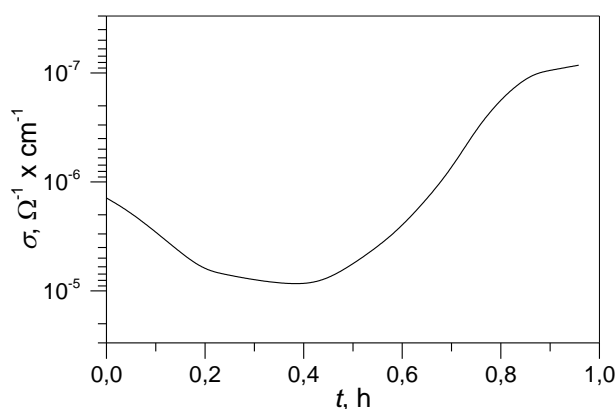


Fig.2. Conductivité électrique sur la surface de structure Ga_2O_3-GaSe en fonction de la durée de conservation à la température normale de la structure de Ga_2O_3-GaS dans l'atmosphère de CO_2 .

4. CONCLUSIONS

Il a été élaboré la technologie d'obtenir de couche d'oxyde propre (Ga_2O_3/In_2O_3) sur la surface des monocristallites GaS , $GaSe$, $GaTe$ et $InSe$.

On a déterminé la dépendance de l'intensité relative de la bande d'absorption IR avec une numéro d'onde 965 cm^{-1} dans les spectres d'absorption des lames de GaS et $GaSe$, gardé dans l'atmosphère de CO_2 , de la durée du traitement. Le domaine de la sensibilité optique des plaques dépend de la température des molécules de l'entrelacement des processus d'intercalation de molécules de CO_2 dans l'espace Van der Waals.

Le dioxyde de carbone adsorbé sur la surface de couche d'oxyde propre sur la surface (0001) de plaque $GaSe$ modifie la diagramme d'énergie des états localisés, fait qui se manifeste par la variation de la conductivité électrique sur la surface.

Structures GaS -l'oxyde propre et $GaSe$ -l'oxyde propre, peuvent fonctionner comme récepteurs de dioxyde de carbone. La sensibilité relative du récepteur dépend de la température et est en augmentant dans l' intervalle de températures $25\div 80^\circ\text{C}$.

RÉFÉRENCES

- [1] Maschke K., Overhof H. Influence of stacking disorder on the dc conductivity of layered semiconductors, *Physical Review B*, vol. 15, no. 4, 1977, p. 2058-2061.
- [2] Rybkovskiy D. V., Vorobyev I. V., Osadchy A. V. and Obratsova E. D. Ab Initio Electronic Band Structure Calculation of Two-Dimensional Nanoparticles of Gallium Selenide, *Journal Nano-Electronics & Optoelectronics*, vol.7, no.1, 2012, p.65-67.
- [3] Ubbelohde A. R., Intercalation Compounds. *Physcs and Chemistry of Materials with Layered Structures*, vol. 6, 1979, p. 1-31.
- [4] Kumar S., Majeed Khan M.A., Nanoparticle Thin Films, *Journal of Materials Science &Technology*, vol. 29, no. 12, 2013, p.1151-1155.
- [5] Mas-Ballest, R., Gómez-Navarro C., Gómez-Herrero J. & Zamora, F., 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale vol.1, no.3, 2011, p.20-30.*
- [6] J.D. Cain, E.D. Hanson, F. Shi, V.P. Dravid, *Emerging Opportunities in the Two-Dimensional Chalcogenide Systems and Architecture*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016.