

# FOTOREZISTORI ÎN BAZA NANOCOMPOZITULUI OBTINUT PRIN OXIDAREA CRISTALELOR DE GaSe CA DETECTORI DE OXID ATMOSFERIC

CZU: 621.383.5:53.084

DOI: <https://doi.org/10.52673/18570461.24.1-72.01>Doctor în științe fizice **Veaceslav SPRINCEAN**E-mail: [sprincean@gmail.com](mailto:sprincean@gmail.com)ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6719-7387>

Universitatea de Stat din Moldova

## PHOTORESISTORS BASED ON NANOCOMPOSITE OBTAINED BY OXIDATION OF GaSe CRYSTALS AS ATMOSPHERIC OXIDE DETECTORS

**Summary.** A novel nanocomposite material based on  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  crystallites photosensitive in the wavelength range from 500 nm to 600 nm of the electromagnetic spectrum was obtained by heat treatment in air at 900 °C of GaSe plates for 30 min. Upon increasing the duration of the heat treatment up to 6 h, complete oxidation of the GaSe plates occurs with the formation of the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layer with bandgap width of 4.60 eV and photosensitivity in the ultraviolet region (UV-C). The photosensitivity bands of photoresistors based on  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  composite and nanostructured  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  oxide fall within the absorption band in the green-red and UV-C region, respectively, and the respective photoresistors can serve as airborne ozone detectors.

**Keywords:** photosensitivity, photoresistor, single crystals, gallium oxide  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , GaSe, nanostructures.

**Rezumat.** Prin tratamentul termic în aer la temperatura de 900 °C al plăcilor de GaSe cu durata de 30 min s-a obținut un material nanocompozit din cristalite de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  și  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  fotosensibil în intervalul lungimilor de undă de la 500 nm până la 600 nm al spectrului. La majorarea duratei tratamentului termic până la 6 ore are loc oxidarea completă a plăcilor de GaSe cu formarea stratului de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  cu lărgime a benzii interzise de 4,60 eV și fotosensibilitate în regiunea ultravioletă (UV-C). Benzile de fotosensibilitate ale fotorezistorilor pe baza compozitului  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  și ale oxidului nanostructurat  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  se încadrează în banda de absorbție din regiunea verde-roșu și respectiv UV-C, iar fotorezistorii respectivi pot servi ca detectori de ozon în aer.

**Cuvinte-cheie:** fotosensibilitate, fotorezistor, monocristale, oxid de galiu  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , plăci de GaSe, nanostructuri.

## INTRODUCERE

Interesul față de fotodetectorii de radiații din regiunea UV-C cu bandă de sensibilitate îngustă este determinat de aria largă aplicativă a acestora, inclusiv a senzorilor de incendiu, fotodetectorii pentru comunicații pe canal optic pentru monitorizarea UV a stratului de ozon atmosferic ș.a.

Întrucât ozonul (moleculile  $\text{O}_3$ ) se consideră ca un gaz toxic și un oxidant puternic, se impune necesitatea de senzori de acest gaz pentru protecția instalațiilor electrice de înaltă putere, de control al proceselor tehnologice în industria chimică, farmaceutică și alimentară. Calitatea de bază, care determină proprietățile fizice și chimice ale ozonului, este cantitatea mare de energie emisă (~24 Kkal) la descompunerea moleculei. Sub influența radiației UV ozonul disociază în oxigen molecular cu degajarea căldurii. Din cauza căldurii degajate și a măririi de volum, ozonul este un gaz foarte exploziv [1]. Asupra concentrației ozonului din

aer influențează factorii de degradare a vegetației, întrucât în acest proces are loc emisia oxidului, care sub influența ozonului este convertit în oxigen molecular și dioxid de azot conform reacției [1]



În ultimii ani au fost elaborate multiple tipuri de detectori (senzori) de ozon, printre care mai răspândiți sunt senzorii rezistivi pe baza oxidurilor metalice și senzorii absorbționali [2; 3]. Este de menționat sensibilitatea înaltă a straturilor subțiri de  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  la detectarea ozonului, studiate în lucrarea [4]. Măsurări directe ale concentrației ozonului în amestec de gaze  $\text{NO}/\text{NO}_2 + \text{O}_3$  de înaltă precizie au fost realizate prin metoda spectroscopiei CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) folosind sursa de radiație violetă cu lungimea de undă 404 nm [5].

În această lucrare sunt analizate condițiile tehnologice de obținere a straturilor nanostructurate de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  prin tratament termic (TT) în aer a lamelor monocristaline de GaSe, compoziția chimică, morfolo-

gia suprafeței și fotoconductibilitatea straturilor nanostructurate de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe bază de  $\rho$ -GaSe. În urma acestor studii au fost elaborate mostre experimentale de fotoreceptori cu bandă de sensibilitate corelată cu benzile electronice de absorbție din regiunile UV-C și cea vizibilă ale ozonului.

### MATERIALE ȘI METODICA EXPERIMENTULUI

Compusul GaSe a fost sintetizat din componente elementare Ga(6N) și Se(5N) luate în cantități stoichiometrice într-un cuptor cu două sectoare termice la temperatura de 1300 °C timp de 12 ore. Au fost obținute monocristalele GaSe de tipul p cu concentrație a golurilor  $\rho \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  și mobilitate  $\mu \approx 25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Structura cristalină a materialelor sintetizate a fost studiată prin metoda difracției razelor X (XRD) cu difractometrul Rigaku Ultima IV cu radiația  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$ . Morfologia suprafeței stratului format pe suprafețele plăcilor de GaSe în urma TT la temperatura de 900 °C a fost analizată folosind imaginile înregistrate cu microscopul cu scanare a fascicolului de electroni (SEM) de tipul SEM Zeiss Ultra Plus. Cu acest microscop electronic, completat cu accesoriu pentru înregistrarea spectrelor EDXS, s-a determinat compoziția elementală a suprafeței eșantioanelor sintetizate. Spectrele de împrăștiere difuză de la suprafața straturilor microstructurate au fost măsurate cu spectrofotometrul de tipul Specord M-40 completat cu accesoriu pentru măsurări ale reflexiei difuze sub un unghi de 90°. Pentru fabricarea fotoreceptorilor au fost folosite lame de GaSe cu grosimea de  $\sim 50 \mu\text{m}$  și aria suprafeței de  $\sim 5 \times 8 \text{ mm}^2$ , pe suprafața cărora s-au depus prin evaporare în vid ( $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ ) câte două fâșii de In la distanța de  $\sim 2 \text{ mm}$  în calitate de electrozi. Au fost fabricați fotorezistori din  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și compozite  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GaSe nanostructurate cu aria suprafeței de  $\sim 8 \times 12 \text{ mm}^2$  și grosimea de 100÷150  $\mu\text{m}$ . După depunerea pe una dintre suprafețele acestor plăci a câte două fâșii de In la distanța de 4÷6 mm, acestea au fost supuse TT la temperatura de  $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 min. Fotocurentul prin fotorezistori a fost înregistrat cu electrometru-voltmetru de tipul V7-30. Spectrele fotorăspunsului au fost înregistrate la o instalație asamblată pe baza monocromatorului MDR-2 completat cu rețele de difracție cu  $1200 \text{ mm}^{-1}$  și  $600 \text{ mm}^{-1}$ . În calitate de sursă de radiație în regiunea ultravioletă s-a folosit lampa cu Hidrogen-Deuteriu (H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>) de tipul DVS-25 și lampa cu arc electric în Xe de tipul DKS3-1000, iar în regiunea vizibilă a spectrului s-a folosit lampa cu filament de W în atmosferă inertă cu puterea de 50 W.

Prezența ozonului din atmosferă a fost detectată după variația transmitanței unei coloane de aer îmbogățită cu O<sub>3</sub> cu lungimea de 50 cm. Ozonul a fost generat cu radiația UV-vis a lămpii cu arc electric în Xe cu puterea de 1000 W. Măsurările s-au făcut la distanța de  $\sim 1,5 \text{ m}$  de la lampă. În calitate de sursă de radiație cu spectru continuu în intervalul benzii de absorbție a ozonului din intervalul lungimilor de undă 200÷320 nm cu maxim de intensitate la 255 nm (4,86 eV) s-a folosit lampa cu emisie D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> cu puterea de 25 W, iar pentru banda din regiunea spectrală 550÷700 nm cu maxim la 590 nm (2,10 eV) s-a folosit o lampă cu filament (6 V, 20 W). În calitate de receptori ai radiației înregistrate s-au folosit fotorezistori pe bază de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectiv. Măsurările transmitanței coloanei aer-O<sub>3</sub> s-au realizat simultan în ambele benzi de absorbție a ozonului (banda UV-C și banda verde-roșu) la lungimi de undă 255 nm și 590 nm.

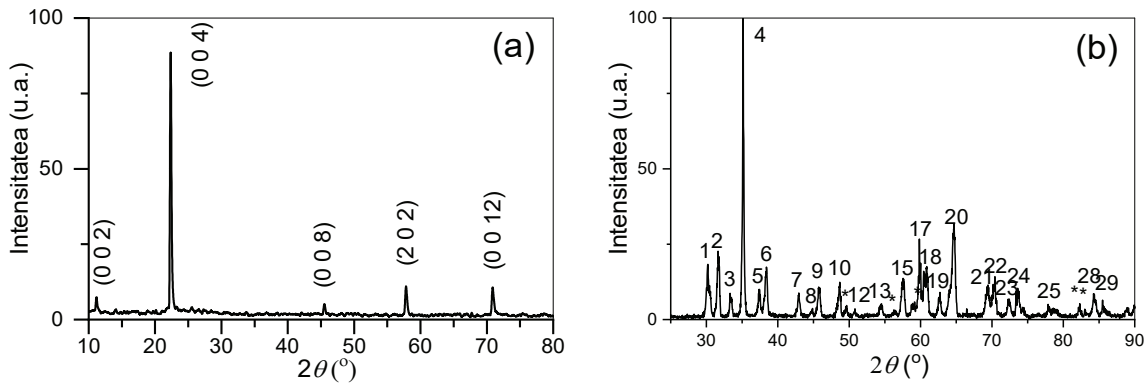
### REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

După cum se vede în figura 1a, în diagrama XRD a cristalului GaSe se evidențiază patru linii intense la unghiurile  $2\theta$  egale cu 11,10°, 22,26°, 45,60° și 57,88°. Aceste linii, conform cardului PDF 370931, se identifică drept difracție a razelor cu lungimea de undă  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$  de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (0 0 2), (0 0 4), (0 0 8) și (2 0 2) a structurii hexagonale a politipului  $\epsilon$ -GaSe cu parametrii rețelei  $a = 3,749 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,907 \text{ \AA}$  și  $\gamma = 120^\circ$ .

Diagrama XRD a materialului obținut prin oxidarea plăcilor de GaSe cu grosimea  $d \leq 100 \mu\text{m}$  este prezentată în figura 1. Liniile de difracție a razelor X din această diagramă, conform cardului PDF 43-1012, corespund politipului  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupa spațială C2/m) cu parametrii celulei monoclinice  $a = 12,23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,800 \text{ \AA}$  și  $\beta = 103,7^\circ$ .

Compoziția elementală a materialului obținut prin oxidarea termică a plăcilor de  $\epsilon$ -GaSe a fost studiată folosind spectrele EDXS. În figura 2 sunt prezentate spectrele EDX ale materialului obținut prin oxidarea plăcilor monocristaline de GaSe la temperatura de 820 °C și de 900 °C timp de 30 min. și 6 ore, respectiv. Tot aici sunt prezentate concentrațiile atomilor din aceste probe. Potrivit diagramei, carbonul este absorbit pe suprafața probei din atmosferă, iar Cu este ca impuritate în galiul folosit la obținerea monocristalelor de GaSe.

Prezența la suprafața probei TT în aer la 900 °C timp de 6 ore de GaSe a surplusului de 0,31% at. de Cu este rezultat experimental. După pașaportul tehnic al materialului Ga(6N), cantitatea de Cu este mult sub 0,3% at. Una dintre explicațiile acestei



**Figura 1.** Diagrama XRD a cristalelor GaSe crescute prin metoda Bridgman (a) și diagrama XRD a materialului obținut prin TT la 900 °C în aer timp de 6 ore a monocristalelor GaSe cu indicii Miller: 1 –  $(\bar{4} 0 1)$ ; 2 –  $(0 0 2)$ ; 3 –  $(\bar{1} 1 1)$ ; 4 –  $(1 1 1)$ ; 5 –  $(4 0 1)$ ; 6 –  $(\bar{3} 1 1)$ ; 7 –  $(2 0 2)$ ; 8 –  $(6 0 0)$ ; 9 –  $(1 1 2)$ ; 10 –  $(5 1 0)$ ; 15 –  $(\bar{3} 1 3)$ ; 20 –  $(0 2 0)$ ; 22 –  $(0 2 2)$ ; 28 –  $(3 1 4)$ .

cantități mici de Cu rezidă în faptul că ionii de  $\text{Cu}^{+1}$ , având raza ionică mai mare ca razele elementelor componente Ga, Se și O, au o probabilitate mică de a se distribui uniform în materialul inițial și în compozițiile sintetizate. După cum se știe, calcogenii de lamelați posedă proprietatea de autocurățire, datorită căreia atomii impuri se acumulează în spațiul dintre împachetările elementare [6]. Ionii de Cu, îndeosebi la temperaturi înalte, difuzează spre suprafața plăcilor de GaSe formând clusterne cu concentrații mult mai mari decât în galiul inițial (date obținute experimental). Această interpretare este susținută și de faptul că în rezultatul TT în aer a plăcilor de GaSe (din același lingou) la temperatura de 820 °C timp de 30 min. nu se detectează urme ale ionilor de Cu (figura 2a).

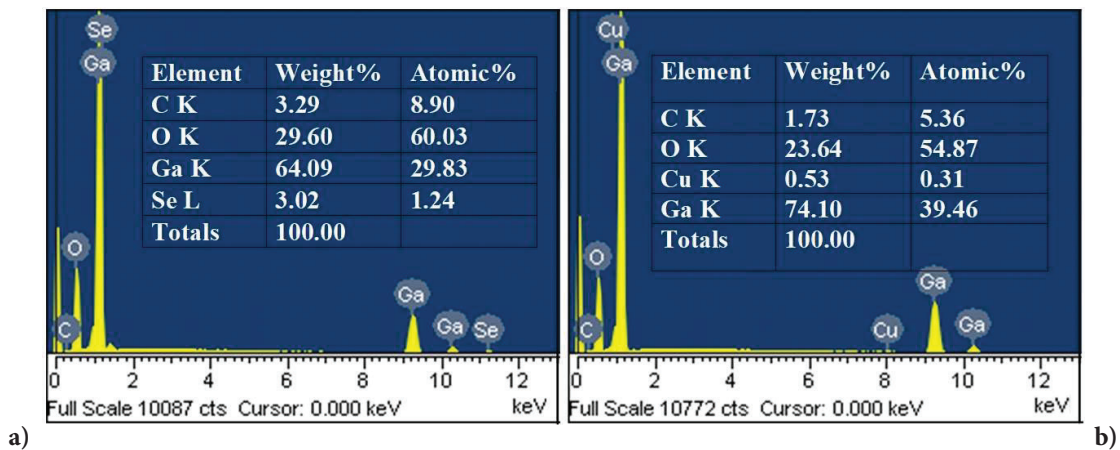
Putem admite că în stratul de la suprafața eșantionului obținut la temperatura de 820 °C se conține, odată cu oxidul  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , și o cantitate mică (~1,0%) de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  nanostructurat. Grosimea stratului de material penetrat prin spectroscopia EDX poate fi apreciată

folosind formula Kanaya-Okayama [7]:

$$R = \frac{0,0276}{\rho} \frac{A}{Z^{\delta}} E_0^Y [\mu\text{m}], \quad (2)$$

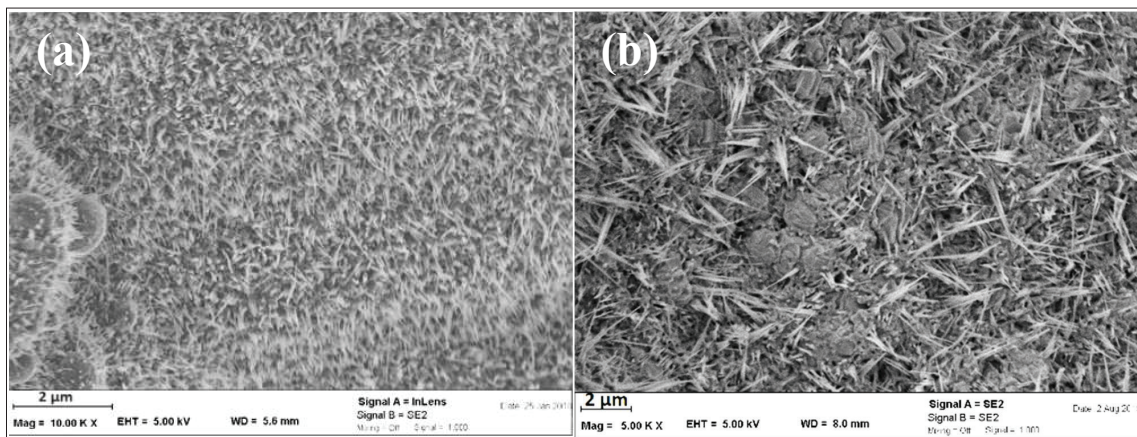
unde R – grosimea stratului în ( $\mu\text{m}$ ),  $\rho$  – densitatea ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $E_0$  – energia electronilor (keV), A și Z – respectiv greutatea atomică și numărul de ordine ale elementului chimic. Grosimea stratului de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  și  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  de pe suprafața plăcii de GaSe, care poate fi penetrată cu fascicolul de electroni cu energia  $E_0=20$  keV pentru densitatea  $\rho_{\text{Ga}_2\text{O}_3}=5,88$   $\text{g}/\text{cm}^3$  și  $\rho_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}=4,92$   $\text{g}/\text{cm}^3$  este de ~1,0  $\mu\text{m}$  și 1,06  $\mu\text{m}$ , respectiv. Întrucât inițierea stratului de  $\rho\text{-Ga}_2\text{O}_3$  are loc la suprafață, iar faza  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  se formează în volumul plăcii de GaSe [8; 9], raportul concentrației  $C_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}/C_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$  în materialul format prin TT în aer la temperatura 820 °C timp de 30 min va fi în creștere odată cu grosimea stratului de compozit  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

În lucrarea [10] au fost minuțios studiate transformările de fază în monocristalele GaSe la TT în aer la temperaturi din intervalul 400÷900 °C, fiind demonstrat faptul că faza  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  se formează la temperatura



**Figura 2.** Spectrele EDXS ale suprafeței plăcii monocristaline GaSe supuse TT în aer la temperatura de 820 °C timp de 30 min. (a) și la temperatura de 900 °C timp de 6 ore (b).





**Figura 3.** Imaginile SEM ale suprafeței (0 0 0 1) a monocristalului  $\epsilon$ -GaSe după TT în aer la temperatura de 900 °C timp de 30 min. (a) și nanostructurarea stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut la 900 °C timp de 6 ore (b).

de 650 °C și mai mare. La temperatura TT de 900 °C această fază trece în  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

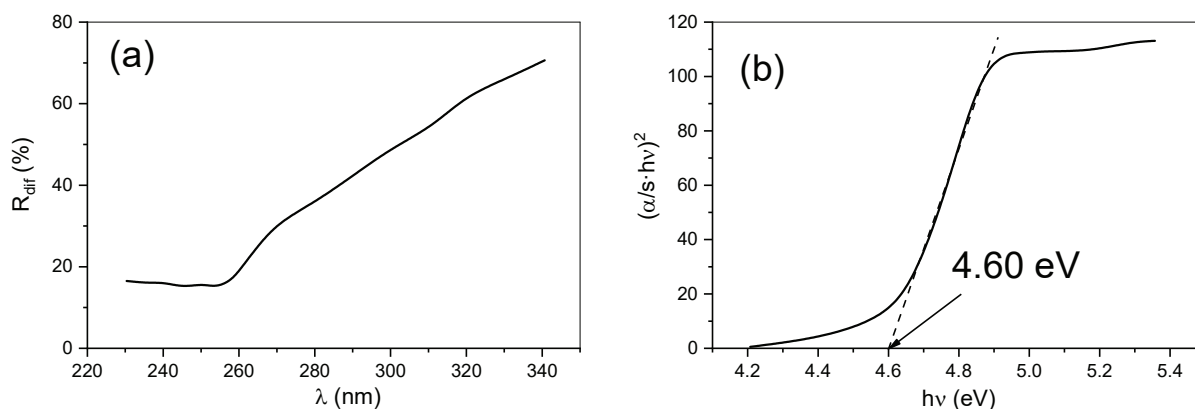
Pe suprafața ondulară a suprafeței eșantionului obținut la temperatura 900 °C se observă nanofire recipiente (figura 3a, b). Marginea benzii de absorbție a acestui eșantion a fost analizată din spectrul de reflexie difuză (figura 4b) folosind funcția Kubelka-Munk [11]:

$$F(R_d) = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d} = \frac{\alpha}{s},$$

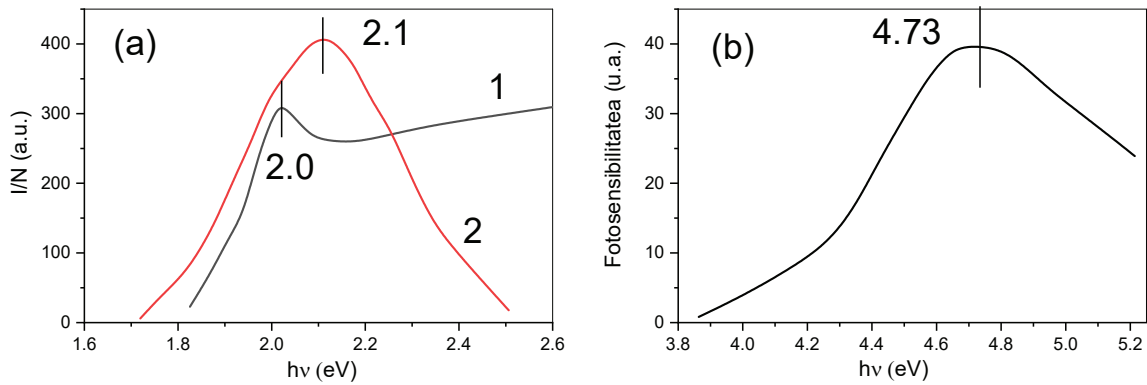
unde  $R_d$  este coeficientul de reflexie difuză a radiației incidente,  $\alpha$  – coeficientul de absorbție în cm<sup>-1</sup> și este factorul de împrăștiere a radiației, mărime care nu depinde de  $\lambda$  pentru particule mai mari ca lungimea de undă [12]. Lățimea benzii interzise a stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinată prin extrapolarea curbei  $(\alpha/s \cdot hv)^2$  la energia fotonilor  $hv=0$ , după cum se vede în figura 4b, este egală cu 4,60 eV.

În lucrările [13-15] se demonstrează că atât în monocristalele de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cât și în  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructurat, marginea benzii de absorbție este formată din două subbenzi cu margini la 4,79 eV (259 nm) și

4,52 eV (274 nm) prin tranziții optice bandă-bandă și respectiv prin tranziții electronice de pe un nivel acceptoriu în bandă de conducție [15]. Totodată, în lucrările [16-19] se demonstrează că lățimea benzii interzise a oxidului  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructurat variază în intervalul larg de energie de la 5,1 eV (240 nm) până la 4,4 eV (280 nm), în dependență de temperatura de obținere a materialului din intervalul 875÷1000 °C, de concentrația dopanților (Sn, Fe), de compoziția soluției [19] sau de compoziția atmosferei în care se face TT [20]. Lățimea benzii interzise a micro- și nanoparticulelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, călite în oxigen (O<sub>2</sub>) și azot (N<sub>2</sub>) la temperatura de 900 °C, este mai mică cu ~0,42 eV față de valoarea medie a lungimii benzii interzise a compusului  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> egală cu 4,8 eV. În conformitate cu cele menționate mai sus, lățimea benzii interzise a ansamblului de nanoformațiuni de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obținute prin TT în aer la temperatura de 900 °C timp de 6 ore a lamelor de GaSe determinate experimental (figura 4b) egale cu 4,60 eV, are multiple confirmări descrise în literatura de specialitate.



**Figura 4.** Spectrul de reflexie difuză a luminii de la suprafața stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format pe suprafețele plăcii de GaSe prin TT în aer la temperatura de 900 °C timp de 6 ore (a) și analiza marginii de absorbție a stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).



**Figura 5.** Fotosensibilitatea monocristalelor  $\epsilon$ -GaSe (a, curba 1) și a compozitului  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$  obținut prin TT în aer la temperatura  $900^\circ\text{C}$  timp de 30 min. a plăcilor de GaSe cu grosimea  $\sim 140\ \mu\text{m}$  (a, curba 2) și a fotorezistorului pe bază de nano- microcristalite de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  obținut prin TT în aer la  $900^\circ\text{C}$  timp de 6 ore a plăcilor de GaSe cu grosimea de  $\sim 140\ \mu\text{m}$  (b).

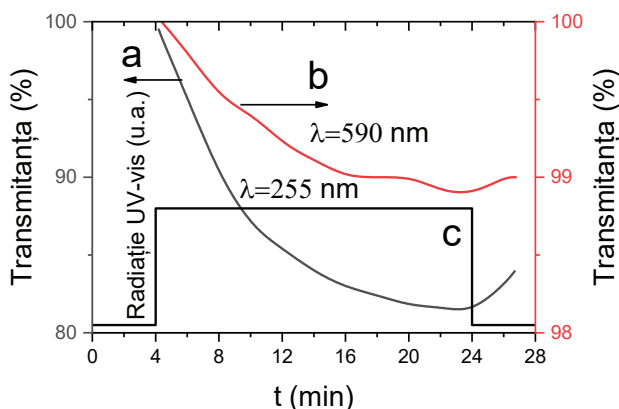
În figura 5a este prezentată dependența intensității fotocurentului raportată la numărul de fotoni incidenti de lungimea de undă a fotorezistorului pe baza unei plăci monocristaline de GaSe (figura 5a, curba 1) și a compozitului  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  (curba 2). Marginea benzii de absorbție a cristalelor  $\epsilon$ -GaSe este formată din absorbția excitonică cu maxim de intensitate centrată la  $618\ \text{nm}$  ( $2,0\ \text{eV}$ ), energia de legătură a perechii electron-gol fiind de  $20\ \text{meV}$  [21-23]. Astfel, la temperatura camerei excitonii sunt parțial ionizați termic. După cum se vede din figura 5a (curba 1) distribuția spectrală a fotocurentului raportat la numărul de fotoni incidenti (FS) pe suprafața fotorezistorului de  $\epsilon$ -GaSe conține un pic cu maxim centrat la  $2,0\ \text{eV}$  mărime care coincide cu maximum benzii excitonice. Această particularitate este determinată de surplusul de purtători de sarcină de neechilibru generați prin disocierea termică a excitonilor. Caracteristic pentru spectrul FC al cristalelor GaSe este majorarea fotocurentului odată cu energia fotonilor incidenti determinată de densitatea mică a stărilor de suprafață și de majorarea coeficientului de absorbție. Fotorezistorul pe baza compozitului  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$  obținut prin TT în aer la  $900^\circ\text{C}$  timp de 30 min. a plăcii de GaSe posedă fotosensibilitate în intervalul lungimilor de undă de la  $500\ \text{nm}$  ( $2,48\ \text{eV}$ ) până la  $650\ \text{nm}$  ( $1,90\ \text{eV}$ ) cu maxim centrat la  $2,10\ \text{eV}$  ( $590\ \text{nm}$ ), mărime care corelează bine cu marginea benzii de absorbție a compusului  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . În lucrarea [24] este studiată marginea benzii fundamentale și fotoconductibilitatea monocristalelor  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  din care s-a determinat lărgimea benzii interzise egale cu  $1,84\ \text{eV}$ . Banda de fotoconductibilitate a acestor cristale acoperă intervalul energetic de la  $1,6\ \text{eV}$  până la  $2,4\ \text{eV}$  cu maxim centrat la  $\sim 2,0\ \text{eV}$ . Deplasarea spre energii mari a maximum benzii de fotoconductibilitate a compozitului  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  cu  $\sim 1,0\ \text{eV}$  față de acesta în cristalele  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  poate fi explicată prin micro- și nanogranularea materialului și totodată prin prezența unei concentrații de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  în

șanțion. Această banda de FS se atribuie procesului de fotogenerare a purtătorilor de sarcină de neechilibru în cristalitele de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  din compozitul  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$  din cauza că în această regiune spectrală compusul  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  este optic transparent, iar reflexia multiplă a radiației în aceste cristalite stimulează absorbția fotonilor în cristalitele de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . În figura 5b este prezentată fotosensibilitatea stratului de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  obținut prin oxidare în atmosferă la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  a plăcii de GaSe cu grosimea  $140\ \mu\text{m}$  timp de 6 ore.

Proprietățile fotoelectrice ale compusului  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  în straturi subțiri policristaline și în straturi amorfe sunt analizate în lucrările [25; 26]. Atât fotorezistorii policristalini, cât și acei pe baza stratului amorf de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  manifestă fotosensibilitate în intervalul spectral  $220\div 300\ \text{nm}$  cu maxim centrat la  $254\ \text{nm}$  cu fotorăspunsul de  $\sim 0,05\ \text{A/W}$ .

Menționăm că maximum benzii sensibilității spectrale a fotorezistorului din  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanostructurat, obținut prin TT în aer îmbogățit cu vapori de apă a plăcilor din soluții solide  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  cu  $x=0,17$  studiat anterior [27], corespunde lungimii de undă  $246\ \text{nm}$  ( $5,04\ \text{eV}$ ). Maximum benzii fotosensibilității straturilor de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  variază în funcție de structura și dopantul acestuia [28].

Ozonul este o moleculă formată din trei atomi de oxigen aranjați în vârful unui triunghi isoscel cu unghi de la vârf de  $116^\circ 49'$ . Modurile de vibrație ale acestei molecule, după simetria  $C_{2v}$ , sunt clasificate analogic cu cele ale moleculei  $\text{H}_2\text{O}$ . Vibrații de valență simetrice cu frecvența  $\tilde{\nu}_1 = 1110\ \text{cm}^{-1}$ , vibrații deformaționale simetrice  $\tilde{\nu}_2 = 705\ \text{cm}^{-1}$  și vibrații de valență antisimetrice  $\tilde{\nu}_3 = 1042\ \text{cm}^{-1}$  [29], cei 18 electroni de valență ai moleculei  $\text{O}_3$  sunt repartizați după Herzberg în cinci stări electronice, starea fundamentală  $\tilde{X}$  și patru stări electronice excitate ( $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ ,  $\tilde{D}$ ) cu energii minime cuprinse în intervalul numerelor de undă de la  $10000\ \text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=1000\ \text{nm}$ ) până la  $33000\ \text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=300\ \text{nm}$ ) [30].



**Figura 6.** Transmittanța (T%) la lungimea de undă 255 nm a coloanei de aer – O<sub>3</sub> cu lungimea de 50 cm în funcție de durata iradierii UVC-vizibil a lămpii cu arc electric în Xe cu puterea 1000 W; (a) transmittanța în bandă spectrală 220÷320 nm și (b) transmittanța în banda verde-roșie (500÷700) nm a coloanei de O<sub>3</sub> aer cu lungimea de 3 m; (c) intensitatea radiației UV-vis în timp.

În intervalul lungimilor de undă de la 220 nm (6,20 eV) până la 1000 nm (1,24 eV) se evidențiază bine patru benzi electronice cu structură vibrațională de absorbție a radiației de către moleculele O<sub>3</sub> [29; 30]. Dintre acestea, pentru detectarea ozonului din atmosferă cel mai frecvent sunt folosite banda Hartley, care acoperă intervalul de lungimi de undă de la 230 nm (5,39 eV) până la 300 nm (4,13 eV) cu maxim de intensitate centrat la 255 nm (4,86 eV) și banda din regiunea vizibilă (banda Chapuis) din intervalul 550÷700 nm cu maxim de intensitate ~590 nm (2,10 eV). Coeficientul de absorbție a ozonului atmosferic la presiune normală la lungimea de undă 255 nm este ~120 cm<sup>-1</sup>, pe când în centrul benzii verde-roșu la lungimea de undă 590 nm este ~0.05 cm<sup>-1</sup>.

După cum se vede în figura 5a (curba 2), banda de fotosensibilitate a fotorezistorului obținut prin TT în aer la temperatura de 900 °C timp de 30 min. se încadrează bine în banda de absorbție a ozonului cu maxim de 590 nm. Și banda de fotosensibilitate a fotorezistorului pe bază de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obținut prin TT în aer la temperatura de 900 °C timp de 6 ore a lamei de GaSe, corelează bine cu banda Hartley de absorbție a moleculelor O<sub>3</sub> la presiune normală.

În figura 6 sunt prezentate dependențele  $T(t)$  ale coloanei de aer-O<sub>3</sub> cu lungimea de 50 cm în funcție de durata iradierii lămpii cu arc electric în Xe cu puterea de 1000 W. Așadar, se observă o micșorare mai pronunțată a transmittanței coloanei de aer-O<sub>3</sub> în primele 18 minute atât în banda de absorbție (220÷320) nm, în care coeficientul de transmisie se micșorează de la 100% până la 84%, cât și, respectiv, în banda 500÷700 nm această micșorare a transmittanței este de ~0,07% pentru o coloană de aer cu lungime de 3 m. Coeficientul de absorbție  $\alpha$  a ozonului din atmosferă și transmittanța  $t$  a coloanei de amestec aer-O<sub>3</sub> cu lungimea  $l$  sunt prezente în legea generalizată a lui Lambert [31]:

$$t = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\alpha l), \quad (4)$$

unde  $I_t$ ,  $I_0$  reprezintă intensitatea radiației care trece prin mediul absorbant și, respectiv, prin mediul optic transparent, iar  $\alpha$  este coeficientul de absorbție. După Bouguer, coeficientul de absorbție este proporțional cu concentrația  $C$  a moleculelor absorbante [32]:

$$\alpha = A \cdot C, \quad (5)$$

unde  $A$  este o constantă caracteristică moleculelor date, mărime care nu depinde de lungimea de undă. Pentru coeficientul de transmisie a radiației la lungimea de undă  $\lambda=235$  nm egal cu  $t=0,84$ , din formula (5) rezultă  $A \cdot C=5,8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>.

## CONCLUZII

Nanocompozitul β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> manifestă fotosensibilitate în regiunea verde-roșu a spectrului. Banda de fotosensibilitate se încadrează exact în banda de absorbție a ozonului (O<sub>3</sub>) cu maxim centrat la lungimea de undă 590 nm.

Straturile de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținute prin TT în aer la temperatura 900 °C timp de 30 min. și, respectiv, 6 ore pot servi ca senzori de O<sub>3</sub> din atmosfera normală după benzile de absorbție din regiunea UV-C și, respectiv, regiunea verde-roșu.

## BIBLIOGRAFIE

- Berale, E., Zapan, M. Chimie organică. În: Tehnica, 1977, p. 680.
- Berger, Olena, et al. Influence of microstructure of tungsten oxide thin films on their general performance as ozone and NOx gas sensor. In: Smart Sensors, Actuators, and MEMS. 2003. SPIE.
- Ziegler, Daniele, et al. Barium hexaferrite thick-films for ozone detection at low temperature. In: Solid State Ionics, 2018, vol. 320, 24-32.

4. Korotcenkov, Gh., Brinzari, V., Cho, B.K. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-and SnO<sub>2</sub>-based ozone sensors: Design and characterization. In: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2018, vol. 43, no. 2, 83-132.
5. Washenfelder, R.A., et al. Measurement of atmospheric ozone by cavity ring-down spectroscopy. In: Environmental science & technology, 2011, vol. 45, no. 7, 2938-2944.
6. Medvedeva, Z.S. Khal'kogenidy elementov III B podgruppy periodicheskoy sistemy. Nauka, 1968.
7. Kanaya, K., Okayama, S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 1972, vol. 5, no. 1, 43-58.
8. Kowalski, B.M., et al. Role of humidity in oxidation of ultrathin GaSe. In: Materials Research Express, 2019, vol. 6, no. 8, 085907.
9. Beechem, T.E., et al. Oxidation of ultrathin GaSe. In: Applied physics letters, 2015, vol. 107, no. 17, 173103.
10. Siciliano, T., et al. Thermal oxidation of amorphous GaSe thin films. In: Vacuum, 2013, vol. 92, 65-69.
11. Boldish, S.I., White, W.B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. In: American Mineralogist, 1998, vol. 83, no. 7-8, 865-871.
12. Murphy, A.B. Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with Washenfelder, R.A., et al. Measurement of atmospheric ozone by cavity ring-down spectroscopy. In: Environmental science & technology, 2011, vol. 45, no. 7, 2938-2944.
13. Tippins, H.H. Optical absorption and photoconductivity in the band edge of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: Physical Review, 1965, vol. 140, no. 1A, p. A316.
14. Ueda, N., et al. Anisotropy of electrical and optical properties in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals. In: Applied physics letters, 1997, vol. 71, no. 7, 933-935.
15. Jangir, R., et al. Synthesis and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures grown on GaAs substrates. In: Applied Surface Science, 2011, vol. 257, no. 22, 9323-9328.
16. Chen, Z., et al. The impact of growth temperature on the structural and optical properties of catalyst-free  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. In: Materials Research Express, 2016, vol. 3, no. 2, 025003.
17. Lin, C.H., Lee, C.T. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solar-blind deep ultraviolet light-emitting diodes. In: Journal of Luminescence, 2020, vol. 224, 117326.
18. Du Xuejian, et al. Preparation and characterization of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homoepitaxial films by MOCVD. In: Journal of Materials Science, 2015, vol. 50, 3252-3257.
19. Zhang, N., et al. Structural and electronic characteristics of Fe-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and the annealing effects. In: Journal of Materials Science, 2021, vol. 56, no. 23, 13178-13189.
20. Nieto-Caballero, F.G., et al.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Formed of a Complex Organic by Electrolysis. In: Int. J. Electrochem. Sci, 2015, vol. 10, 9742-9750.
21. Le Toullec, R., et al. Optical constants of  $\beta$ -GaSe. In: Il Nuovo Cimento B (1971-1996), 1977, vol. 38, no. 2, 159-167.
22. Le Toullec, R., Piccioli, N., Chervin, J.C. Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K. In: Physical Review B, 1980, vol. 22, no. 12, 6162-6170.
23. Zalamai, V.V, et al. Wannier-Mott excitons in GaSe single crystals. In: Journal of Optics, 2020, vol. 22, no. 8, 085402.
24. Bletskan, D.I., Kabatsii, V.N., Kranjčec, M. Photoelectric properties of ordered-vacancy Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals. In: Inorganic Materials, 2010, vol. 46, 1290-1295.
25. Huang, Lu, et al. Comparison study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photodetectors grown on sapphire at different oxygen pressures. In: IEEE Photonics Journal, 2017, vol. 9, no. 4, 1-8.
26. Cui, Shujuan, et al. Room-Temperature Fabricated Amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> High-Response-Speed Solar-Blind Photodetector on Rigid and Flexible Substrates. In: Advanced Optical Materials, 2017, vol. 5, no. 19, 1700454.
27. Sprincean, V., et al. Photodetector Based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires on Ga<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Solid Solution Substrate. In: International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, 2023, Springer, 231-241.
28. Zhao, X., et al. Improvement for the performance of solar-blind photodetector based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by doping Zn. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, vol. 50, no. 8, 085102.
29. Banwell, C.N. Fundamentals of molecular spectroscopy. In: McGraw-Hill Book Company 1983, p. 107.
30. Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. In: Van Nostrand-Reinhold, New York, 1966, p. 617.
31. Ditchburn R.W. Light. In: London, Glasgow by Blackie & Son, 1963, p. 413.
32. Landsberg, G. Optica. In: Editura Tehnică București, 1951, p. 430.

**NOTĂ.** Această cercetare a fost finanțată de Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova în cadrul subprogramului *Metode fizice avansate și tehnologii bazate pe UAV pentru monitorizare complexă, evaluare și modelare* cu cifrul 011210 și al proiectului internațional din cadrul programului NATO Știință pentru Pace și Securitate (SPS) *Tehnologii avansate pentru reziliență fizică a infrastructurilor critice* (APRIORI), nr. SPS MYP G6140.