

## LUMINESCENȚA COMPUȘILOR TERNARI SUB INFLUENȚA ELECTRONILOR ACCELERAȚI ȘI RAZELOR X

A. Maciuga, R. Radu, V. Pîntea, I. Stratan, I. Nistiriuc  
Universitatea Tehnică a Moldovei

### INTRODUCERE

Compușii ternari de tipul  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  posedă proprietăți optice deosebite, având o lărgime mare a benzii de energii interzise ( $E_g \approx 3eV$ ), sensibilitate mică la impurități și stabilitate înaltă la radiație ionizatoare. Pentru aplicații practice în optoelectronică un interes deosebit reprezintă studiul luminescenței intensive, fotosensibilității înalte în partea vizibilă și ultravioletă a diapazonului optic.

În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele studierii particularităților spectrelor de iradiere a compușilor ternari  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  cu un nivel înalt de excitare. Excitația luminescenței s-a realizat cu un flux de electroni accelerați și cu raze X cu energii din diapazonul  $20 \div 50 keV$ .

Din familia compușilor  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  s-a studiat tiogalatul de cadmiu ( $CdGa_2S_4$ ).

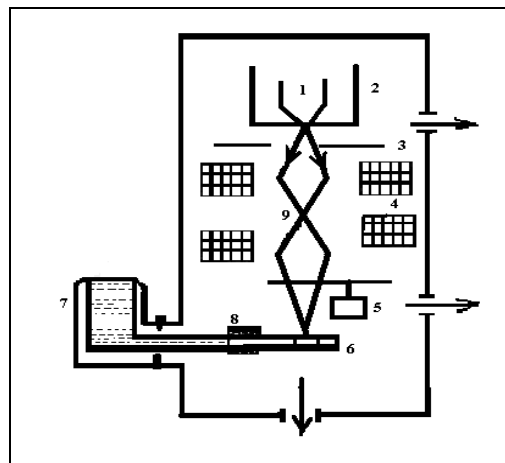
Pentru acest compus sunt realizate tehnologii avansate de creștere, metode experimentale de control a componenței și structurii rețelei cristaline. Probele studiate în prezenta lucrare au fost obținute prin metoda reacțiilor chimice de transport.

Reacțiile de sinteză și creștere a monocristalelor s-a petrecut în containere de cuarț optic cu lungimea de  $150 mm$  și diametrul interior de  $20 mm$ . În containerul, preventiv prelucrat chimic, se introduceau componenții inițiali ( $Ca, Ga, Zn, In, S$ ), în proporțiile corespunzătoare formulei chimice, folosind iodul în calitate de agent de transport, concentrația căruia alcătuia  $4 \frac{mg}{cm^3}$ .

Reacția chimică de transport s-a petrecut la un gradient de temperaturi de până la  $3,5 \frac{K}{mm}$ . Cele mai mari și perfecte monocristale cu dimensiunile  $10 \times 5 \times 3 mm$  au fost obținute la repetarea de mai multe ori a procesului de transport.

### 1. INSTALAȚIILE ȘI DATELE EXPERIMENTALE

Instalația experimentală a fost realizată pe baza microscopului electronic YЭМВ-100K. Schema tunului electronic folosit este reprezentat în figura 1. Proba a fost fixată pe un suport din cupru răcit cu ajutorul azotului lichid și s-a introdus în interiorul camerei de lucru a microscopului, în care sa păstrat un vid nu mai mic de  $10^{-4} mm$  a coloanei de mercur.



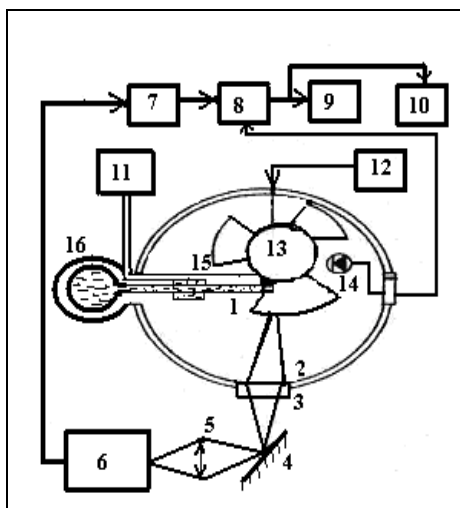
**Figura 1.** Tunul electronic și sistemul de formare a fascicolului de electroni: 1-catodul; 2-electrodul de focusare; 3-anodul; 4-condesorii; 5-modulatorul; 6-proba studiată; 7-vasul Diuar; 8-elementul de încălzire; 9-fascicolul de electroni.

Sistemul de captare și înregistrare a radiației catodoluminescente a microscopului electronic este reprezentat pe fig.2, ce conține partea optică, care dădea posibilitatea de a acumula radiația optică de pe suprafața cristalului (probei) și sistema de înregistrare a luminescenței catodice.

Fluxul de lumină, de pe suprafața probei cu ajutorul lentilelor de cuarț și oglinzii, se focusa pe fotomultiplicator a fost utilizat ФЭУ-18, și alte orificiul aparatului ИСП-51. În calitate de dispozitive de înregistrare pentru lungimile de undă

cuprinse în intervalul  $(3800-10000) \text{ \AA}$ . Modularea sistemului date permitea de a obține impulsul fluxului de curent de o durată de  $100 \mu s$ . Motorul modulatorului de tipul ДИД-2 posedă o frecvență circulară stabilă și se alimentează de la un generator trifazat cu frecvența  $360 Hz$  și amplitudinea de  $36 V$ .

Pentru stabilirea temperaturii în intervalul  $80 \div 300 K$  a fost folosită o sobă electrică, care se alimentează de la un stabilizator inclus în componența microscopului. Controlul temperaturii se efectua cu ajutorul unui termocuplu «cupru-constantan». Probele supuse investigațiilor, preventiv erau acoperite cu un strat metalic semitransparent ( $Al, In$ ) prin evaporarea și, respectiv, depunerea în spațiul vidat. Acest strat de metal exclude acumularea sarcinilor electrice pe suprafața probei ce împiedică formarea unui câmp electric de semn contrar câmpului accelerat, ceea ce ar fi condus la micșorarea energiei electronilor accelerați care bombardează suprafața materialului și în așa mod ar fi micșorat eficacitatea catodoluminescenței.



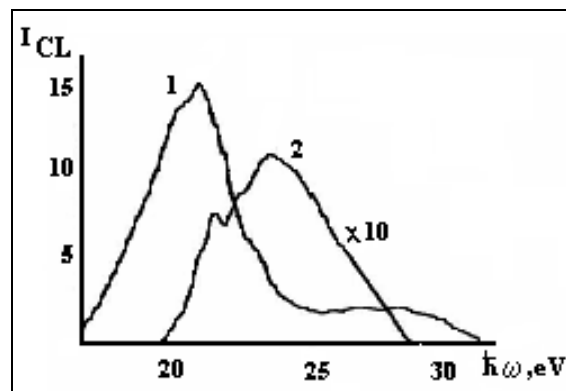
**Figura 2.** Sistemul de captare și înregistrare a radiației luminescente: 1-proba pentru cercetări; 2, 3, 5-lentile de cuarț; 4-oglină; 6-sistem de dispersare barat pe oglinda de difracție; 7-fotomultiplicator; 8-detector sincron; 9-potențiomtru înregistrator; 10-voltmetru electronic; 11-stabilizatorul de temperatură; 12-blocul de alimentare a modulatorului; 13-modulatorul electronic; 14-sursa de tensiune de bază; 15-termocuplu; 16-vasul Diyar.

Spectrul real de emisie a fost calculat după formula 1.

$$I_r(\lambda) = \frac{I_f(\lambda)}{S(\lambda)} \quad (1)$$

unde:  $I_f(\lambda)$ - valoarea semnalului fotoelectric înregistrat de fotomultiplicator pentru lungimea de undă dată;  $S(\lambda)$ - sensibilitatea spectrală a instalației, determinată experimental după metoda descrisă în [1]. Instalația a fost verificată prin înregistrarea spectrului de catodoluminescență de pe o probă de sulfid de cadmiu ( $CdS$ ), spectrul de radiație al căreia era cunoscut în lucrarea [2]. Instalația pentru cercetarea luminescenței sub acțiunea razelor X este descrisă în lucrarea [3].

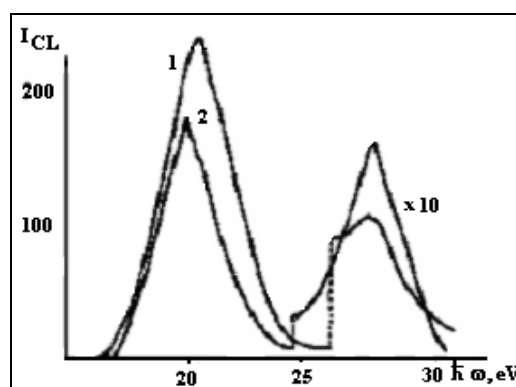
În rezultatul investigațiilor, privind proprietățile catodoluminescente și roentgenoluminescente ale  $CdGa_2S_4$ , a fost stabilit că benzile de luminescență sunt repartizate într-un interval larg de energii:  $1,5 \div 3,8$  eV. Distribuția intensității luminescente în spectru este influențată puternic atât de schimbarea condițiilor de excitație, care se realizează prin varierea tensiunii de accelerare a electronilor și a densității superficiale a curentului anodic în tunul de electroni, cât și prin schimbarea temperaturii. În fig.3 sunt reprezentate spectrele catodoluminescenței la  $300$  K (curba 1) și  $80$  K (curba 2) pentru tiogalatul de cadmiu. Luminescența a fost excitată cu ajutorul unui flux de electroni cu energia  $U \leq 50$  keV și densitatea fluxului de curent  $j = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ .



**Figura 3.** Spectrul CL monocristalelor  $CdGa_2S_4$  la temperaturile de  $300$  K (curba 1) și  $80$  K (curba 2).

Din cele prezentate în fig. 3 se evidențiază o fâșie largă de iradiere cu semilățimea de  $0,5$  eV și maximumul de iradiere ce corespunde energiei de  $2,34$  eV ( $T=300$  K). La micșorarea temperaturii până la  $80$  K are loc o majorare considerabilă (aproape de un ordin) a intensității iradierii și redistribuția ei în spectru (fig. 3, curba 2). Preponderent, partea energiei iradiate, revine energiilor joase ale spectrului iar maximumul de iradiere se deplasează în domeniul energiilor mici și corespunde energiei de  $2,1$  eV, totodată după cum rezultă din cele imaginate în fig. 3 se schimbă și forma spectrelor de iradiere și deplasarea energetică a maximumului de iradiere de la  $2,15$  la  $2,34$  eV cu variația temperaturii de la  $300$  K la  $80$  K.

În fig. 4 sunt reprezentate spectrele catodoluminescenței monocristalelor tiogalatului de cadmiu, la  $80$  K (fig.4, curba 1) unde se observă o bandă intensivă cu maximumul amplasat la  $2,05$  eV, și o bandă destul de slabă cu maximumul iradiației la  $2,75$  eV.



**Figura 4.** Spectrul CL monocristalelor  $CdGa_2S_4$  la temperaturile  $80$  K (curba 1) și  $10$  K (curba 2).

Odată cu micșorarea temperaturii de până la  $10$  K (fig. 4, curba 2) repartizarea energiei în spectru se menține la același nivel. Totodată se observă micșorarea intensității bandei din regiunea energiilor joase și mărirea ei în regiunea energiilor înalte a spectrului.

## 2. ANALIZA DATELOR EXPERIMENTALE

Luminescența  $CdGa_2S_4$  în regiunea spectrală, ce corespunde benzii fundamentale de absorbție, se descrie în lucrările [4,5] însă spectrul real de catodoluminescență a fost calculat conform relației:

$$I(\lambda) = \frac{(1-R)I_0(\lambda)(1-e^{-\alpha x})}{\alpha x}, \quad (2)$$

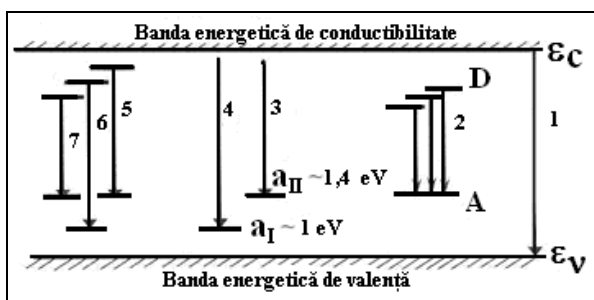
unde  $I(\lambda)$ - spectrul, înregistrat experimental emis din stratul cu grosimea  $X$ , la care pătrund electronii cu energia dată;  $R$ - coeficientul de reflexie  $\approx 10\%$ ,  $\alpha$ - coeficientul spectral de absorbție, ( $10 \leq \alpha \leq 10^4$ )  $cm^{-1}$  care este format din două fâșii de emisie. Fâșia de emisie cu maximumul  $\approx 3,19$  eV are o intensitate relativ mai mică față de intensitatea fâșiei cu maximumul  $3,8$  eV.

Spectrul de roentgenoluminescență a tiogalatalui de cadmiu la  $300$  K reprezintă o zonă cu semilățimea relativ mare  $\approx 0,40$  eV. Maximumul acestei fâșii este situat la  $\approx 2,00$  eV și poziția lui nu variază în funcție de intensitatea fluxului de excitare. Intensitatea fâșiei de luminescență variază aproximativ liniar în funcție de nivelul de excitare.

Fâșiile de luminescență în intervalul înregistrat se identifică ca tranziții de tipul «donor - acceptor» ( $2,10$  eV) și «bandă - acceptor» ( $2,90$  eV).

Nivelurile energetice din banda de energii interzise sunt determinate de defectele structurale care pot fi cauzate de surplusul de cadmiu sau de substituția reciprocă a atomilor de metal  $Cd_{Ga}$ ,  $Ga_{Cd}$  [6,7].

Pentru explicarea naturii fâșiilor de luminescență din diapazonul spectral  $\hbar\omega \geq 3,0$  eV sau făcut comparații cu rezultatele experimentale, obținute prin alte metode, de exemplu: fotoconductibilitatea, electroabsorbția în impurități și altele [4,5]. În acest sens, fâșia cu maximumul la  $3,8$  eV poate fi explicată prin tranzițiile de emisie ale electronilor liberi din banda de conductibilitate în banda de valență, iar maximumul  $3,19$  eV – cu tranzițiile din banda de conductibilitate pe nivelul acceptorului.



**Figura 5.** Modelul nivelelor energetice, tipul tranzițiilor: 1-bandă-bandă; 2- donor-acceptor; 3 - bandă-acceptor  $a_{II}$ ; 4- bandă-acceptor  $a_I$ ; 5, 6, 7-

tranziții de pe distribuție discretă de niveluri din apropierea zonei de conductibilitate.

Reeșind din rezultatele investigațiilor expuse mai sus, se propune modelul nivelelor energetice din banda de energii interzise și a tranzițiilor de emisie, ce asigură fâșiile de luminescență ale tiogalatalui de cadmiu ( $CdGa_2S_4$ ) la temperatura azotului lichid.

## 3. CONCLUZII

- S-a prelucrat tehnologia de creștere a monocristalelor unei familii de tipul  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , pe baza  $CdGa_2S_4$ .
- S-a analizat principiul de lucru a instalației de cercetare a proprietăților luminescente sub acțiunea electronilor accelerați și razelor X.
- În baza datelor experimentale, s-a făcut analiza comparativă a benzilor catodoluminescenței a tiogalatalui de cadmiu.
- S-a propus modelul nivelelor energetice în banda de energii interzise și a tranzițiilor responsabile de fâșiile de luminescență.

### Bibliografie

1. Hasanov I. SH., Kuznecov A. V. *Katodoluminescenciya GaN legirovannoj metodom ionnoy implantaczii. FTP, 1983, t. 17 №2, s. 294.*
2. Vogdankevich', O.V., Devyatkov, A. G., Orlov, V. S. *O mehanizme generaczii izlucheniya v CdS pri e`lektronnom vozvuzhdenii: FTP, 1967, №6, s. 638.*
3. Maciuga, A., Aramă, E., Jitari, V. Radu, R., Stratan, I. Pîntea, V. *Luminescența calcogenilor stratificați sub acțiunea razelor X. Conferința Tehnico-Științifică Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților a UTM. 8-9 octomdrie 2004. Vol. 2, p.49.*
4. Golban, G., Radu, R., Maciuga, A., Burbulea, N. *Tranziții de emisiune bandă-bandă în luminescența catodică a  $CdGa_2S_4$ . Materialele I-lui Simpozion Interuniversitar: Creativitate. Tehnologie. Marketing, Chișinău 26-27 iunie 1996, pag.255.*
5. Machuga, A., Jitar', V., Arame, E. *Mezhzonnoe izluchenie tiogallata kadmiya. FTP, tom.34, vy'p.6, s.652-653.*
6. Maciuga, A., Radu, R., Pîntea, V., Aramă, E., Bajurea, S. *Luminofoři cu persistență mare pe baza tiogalatalui de cadmiu  $CdGa_2S_4$ . Conferința Tehnico - Științifică Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și studenților a UTM. 8-9 octombrie 2004, Vol.2, pag. 23.*
7. Machuga, A., Kukichev, M. *Primesnaya katodolumineschenchiya  $CdGa_2S_4$ . Vsesoyuznaya konferenchiya «Troyny'e poluprovodniki i ih primenenie». Kishinev, Știința, 1983, s.12.*

Aprobat spre publicare: 24.03.2006