

Particularitățile de structură a spectrelor de iradiere ale tioindatului de zinc dopat cu mangan ($ZnIn_2S_4 : Mn$)

E. Aramă*, E. Gheorghiu**, V. Pîtea***

*Universitatea de Stat de Medicină „N. Testemițanu”

**Universitatea de Stat Tiraspol

*** Universitatea Tehnică din Moldova

pintea-vutm@mail.ru

Abstract - The present paper analyzes the structure of radiation spectra recorded for $ZnIn_2S_4$ doped manganese ($ZnIn_2S_4 : Mn$), using different ways of excitement. It showed some features identified as transitions optical impurity type intercentru.

Index Terms – cristale stratificate, excitație fonică, excitație electronică, fotoluminescență, tranziții optice.

I. INTRODUCERE

Asigurarea cerințelor de perspectivă a microelectronicii și optoelectronicii contemporane înaintea condițiilor destul de riguroase față de materialele utilizate. Tehnica actuală și perspectiva de modificare necesită tehnologii noi de obținere și studiere a proprietăților fizice a materialelor cu proprietăți neobișnuite multifuncționale. În această ordine de idei a crescut considerabil interesul științific față de compușii semiconductori complecși. Din categoria semiconductoarelor cu perspectivă fac parte compușii formați în secțiunea $A^{II}B^{VI} - B_2^{III}C_3^{VI}$, inclusiv cei de tipul $A^{II}B_2^{III}C_3^{VI}$. Printre acești compuși un interes deosebit prezintă cristalele stratificate $Zn_xIn_{2-x}S_{3+x}$, $x=1\div 5$. Structura de straturi, specificul legăturilor chimice și proprietatea de autocurățire a împachetărilor tetraplanare permit a obține pe baza lor structuri lamelare cu suprafețe plan paralele la dimensiuni diferite, inclusiv și de dimensiuni de ordinul nanostructurale. Datorită structurii cristaline lamelare (cu legături covalente puternice în straturi și legături slabe Van der Waals între straturi) și a proprietăților unice cu anumite avantaje față de alte materiale semiconductoare, totuși aceste materiale nu și-au găsit aplicațiile meritate. Aceasta este condiționată de câteva probleme majore rămase nesoluționate. Prima ține de faptul că la fel ca și alte materiale stratificate acești semiconductori, de regulă, se obțin sub formă a câteva variante de politipi. O altă problemă majoră ține de doparea cu impurități,

controlul lor și al defectelor proprii. În astfel de materiale alături de dopantul tradițional prin substituție sau interstițial se manifestă fenomenul intercalării impurităților între straturi. Ca rezultat variantele de modificare a caracteristicilor materialului sunt mult mai extinse, întrucât impuritățile intercalate pot duce la modificarea nu numai a concentrațiilor purtătorilor și la geneza nivelelor de impurități, ci și la schimbarea cardinală a proprietăților fundamentale ale materialului. Sunt destul de sensibile aceste materiale și față de modalitățile de excitare a purtătorilor de sarcină. Problemele enunțate mai sus și determină actualitatea studiului proprietăților fizice ale politipului tioindatului de zinc cum dopat cu diferite impurități așa și nedopat în raport cu tehnologia utilizată în experiment.

În literatura de specialitate [1–3] sunt cunoscute rezultate ce confirmă o comportare neobișnuită a elementelor din grupa de tranziție în diferite matrice, cum ar fi în combinațiile de tipul $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^V$. Comportarea neobișnuită este determinată de tranzițiile intercentru în stările necomplete 3d specifice acestor elemente ca dopanți. Tranzițiile optice intercentru sunt spectrele de absorbție și spectrele de iradiere specifice materialelor cu lărgimea mare a benzii energetice interzise. Tranzițiile intercentru, afară de un interes pur teoretic, au și un aspect aplicativ, inclusiv optica intercentrelor de mangan bivalent. Pentru fizica și ingineria semiconductoarelor un interes deosebit prezintă

studierea materialelor din grupa $A''B^{VI}$ în care concentrația cationilor de mangan (Mn^{+2}) poate varia în diapazonul de la sutimi până la zeci de procente. Pentru un așa interval larg de concentrații manganul se poate prezenta ca un dopant sau activator paramagnetic și ca o componentă a unui aliaj de tipul $A_{1-x}''Mn_xB^{VI}$, ce esențial modifică proprietățile fizice fundamentale. Sunt cunoscute rezultate experimentale, în acest context pentru $ZnS:Mn^{+2}$, $ZnMnS$, $CdS:Mn^{+2}$, $CdMnS$ și pentru alte componente [4]. Practic în literatură lipsesc rezultatele privitor la comportarea elementelor din grupa de tranziție asupra modificării spectrului energetic al purtătorilor de sarcină în combinațiile chimice ternare, cum ar fi $Zn_xIn_2S_{3+x}$, $x=1\div5$ și alte combinații.

II. ANALIZA REZULTATELE EXPERIMENTALE

În lucrarea dată se analizează mecanismele de recombinare a purtătorilor de sarcină în compusul $ZnIn_2S_4$ dopat cu mangan în diferite concentrații și modificarea lor sub influența temperaturii, concentrației dopantului și nivelele energetice de excitație a purtătorilor de sarcină de neechilibru.

Tehnologia de obținere a politipului $ZnIn_2S_4$ dopat cu mangan în diferite concentrații este descrisă în [5].

Concentrația manganului în politipul studiat varia în intervalul $(5\cdot 10^{18} \div 2,5\cdot 10^{20})\text{cm}^{-3}$. Eșanțioanele studiate aveau tipul de conductivitate p.

Concentrația purtătorilor de sarcină de echilibru determinată din măsurătoarele galvanomagnetice pentru probele studiate la temperaturile (77K) și (300K) varia în intervalul: la 300K, $(3\div 6)\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$, la 77K, $(1,7\div 2)\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Rötghenografia eşanțioanelor studiate confirmă o structură cristalină hexagonală stratificată cu perioadele rețelei:

$$a = 15,45 \text{ \AA}; c = 12,45 \text{ \AA}.$$

Din analiza structurii spectrelor s-a obținut pentru lărgimea benzii energetice interzise: $E_g(300K) = (2,86 \mp 0,05)\text{eV}$,

$E_g(77K) = (2,95 \pm 0,05)\text{eV}$. În condiția excluderii modificării spectrelor de iradiere sub influența efectelor de interferență, spectrele de iradiere au fost ridicate de la plăci cu aria $\approx 0,3\text{cm}^2$ și grosimea (200÷300) μm . Înregistrarea semnalului de iradiere s-a realizat utilizând metoda spectroscopiei modulate. Excitarea purtătorilor de sarcină de neechilibru s-a realizat utilizând două metode: excitarea fonică, laserul cu excitația la $\lambda_{ex} \approx 337\text{nm}$, $E_f = 3,67\text{eV}$; excitarea electronică (fascicul de electroni), energia electronilor (CL) varia în experiment $(\pm 20 \div 60)\text{keV}$, densitatea curentului excitantului se schimbă în intervalul $(10^{-7} \div 10^{-2})\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cum spectrele de FL așa și spectrele de CL s-au ridicat la două temperaturi: temperatura de 80K și 300K. În caz de necesitate instalația utilizată permite înregistrarea spectrelor de FL în două modalități experimentale cunoscute respectiv la „reflexie” și la „transparentă”.

Pentru evidențierea experimentală a specificului metodei de excitație utilizată s-a analizat dependența intensității integrale de iradiere de nivelul energetic și tipul excitantului pentru eşanțioanele studiate.

În figura 1a și 1b sunt prezentate două dependențe $I_{ir} = f(E)$, ridicate pentru prima probă la temperatura 80K, concentrația dopantului este $2,2\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ (dopantul este Mn); figura 1a, înregistrează rezultatele pentru - cazul excitării fonice, 1b – cazul excitării electronice. Analiza rezultatelor prezentate în această figură ne permite să evidențiem forma explicită a funcției $I_{ir} \approx E^\alpha$; unde pentru excitația fonică $\alpha = (1,3 \div 1,8)$ în raport de concentrația manganului: cu creșterea concentrației manganului α crește; pentru excitația electronică $\alpha = (0,96 \div 1,01)$ la fel cu creșterea concentrației manganului și pentru această formă de excitație α crește. Doparea cu mangan în concentrații $6,2\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$, contribuie la majorarea intensității de iradiere în comparație cu materialele nedopate.

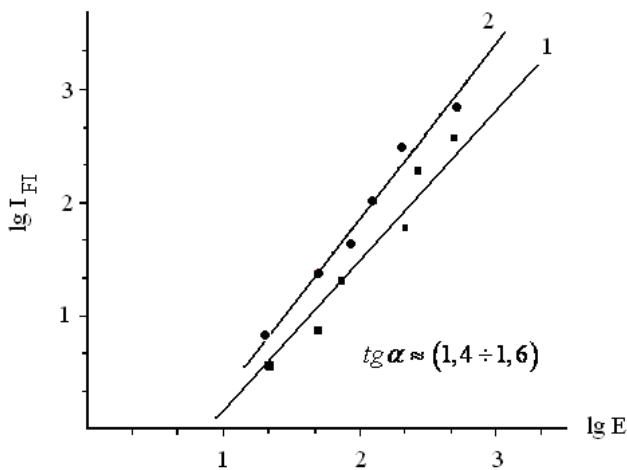


Fig.1a. Dependența intensității de iradiere de nivelul de excitare fonică pentru monocristalele $ZnIn_2S_4:Mn$,
 1- $[Mn] - 6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$; 2 - $[Mn] - 1,9 \cdot 10^{20} cm^{-3}$

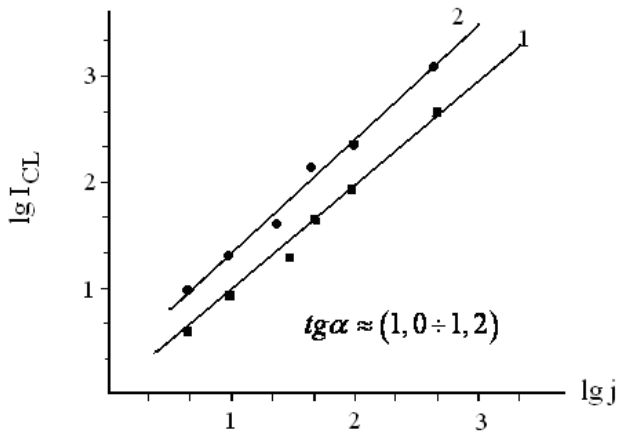


Fig.1b. Dependența intensității de iradiere de intensitatea curentului de excitare electronică pentru $ZnIn_2S_4:Mn$,
 1- $[Mn] - 6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$; 2- $[Mn] - 1,9 \cdot 10^{20} cm^{-3}$.

În fig.2 este reprezentat spectrul de iradiere ridicat pentru proba dopată cu Mn la temperatura camerei. Spectrul reprezentat în această figură, are o formă asimetrică cu semilățimea mai mare ca în cazul materialului nedopat, ceea ce confirmă că în procesul de recombinare își aduc aportul mai multe mecanisme, inclusiv și mecanismul impuritar intercentru de tipul $Mn-Mn$. Utilizând procedura Alens-Fok de descompunere în componente simple am evidențiat o serie de tranziții optice de forma intercentru specifice Mn, cu energiile: 1,6; 1,90; 2,02; 2,14; 2,17; 2,25 eV. (Liniile segmentate sunt spectrele simple obținute, spre exemplu în urma

aplicării metodei Alens-fok), structuri de aceeași formă sunt obținute și pentru alte particularități energetice.

Identificarea nemijlocită al acestor tranziții de tipul intercentru va fi realizat suplimentar.

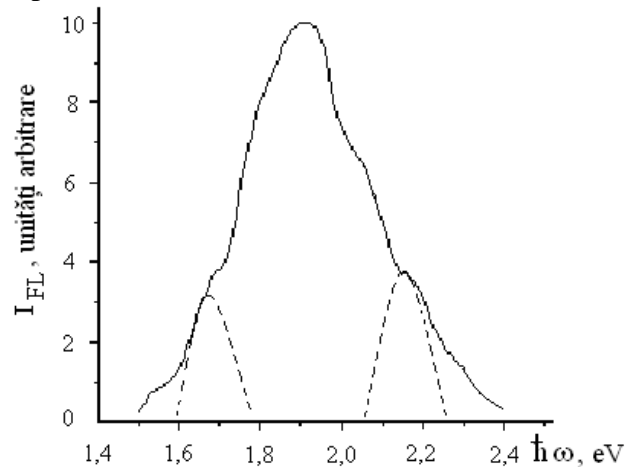


Fig. 2. Structura spectrului de iradiere ale $ZnIn_2S_4:Mn$, $[Mn] - 6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, $T = 300K$.

III. CONCLUZII

- ✓ S-a evidențiat particularitățile de structură a spectrelor de iradiere ale $ZnIn_2S_4:Mn$.
- ✓ Se demonstrează că Mn activează procesele de iradiere în $ZnIn_2S_4$.
- ✓ S-au evidențiat o serie de tranziții optice de forma intercentru cu energiile: 1,6; 1,90; 2,02; 2,14; 2,17; 2,25 eV.

IV. REFERINȚE

1. В.Ф. Агикян, ФТТ, 44, №11, с. 1921 (2002).
2. Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельев, ФТП, 14, с. 1202, (1980).
3. Ю.В. Воронов, Труды О.Л. Ф.И. им. П.Н. Лебедева, том. 68, с.3, 1973.
4. В.Ф. Агикян, Н.Н. Васильев, ФТТ, 42, с. 816 (2000).
5. E. Aramă, E. Georghită, V. Pîntea, ș.a. Prepararea compușilor $Zn_xIn_{2-x}S_{3+x}$ prin metoda reacțiilor chimice de transport. UTM, Meridian Ingineresc, Nr.4, pag.48-50, Chişinău 2008.
6. М.В. Фок: Академия Наук СССР, Труды О.Л. Ф.И. им. П.Н. Лебедева, том.59, с.3, (1972).