

C.Z.U. 538.546

## FOTOLUMINESCENȚA COMPUȘILOR CERAMICI $CdIn_2O_4$ și $CdGa_2O_4$

**Vasile Jitari, Stepan Muntean, Galina Volodina, Tatiana Shemiakova**

(Institutul de Fizică Aplicată, Republica Moldova)

**Efim Aramă**

(Universitatea de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemitanu”,  
Republica Moldova)

Probele cristaline de  $CdIn_2O_4$  și  $CdGa_2O_4$  de singonie cubică au fost preparate printr-o metodă similară celei aplicate la prepararea materialelor ceramice. Spectrele de fotoluminescență au fost măsurate la temperatura 77 și 300 K sub influența excitației laserului de argon. Ele constau din benzi intensive înguste roșii, generate datorită recombinației.

### Introducere

În prezent, conform relațiilor autorilor [1, 2], obiectul cercetărilor științifice în domeniu îl constituie diferite tipuri de oxizi în formă de cristale, pelicule și ceramice. Un interes deosebit îl prezintă, în acest sens, compușii de tipul  $A^{II}B_2^{III}C^{VI}_4$ , datorită proprietăților lor fotoluminescente excelente în domeniul vizibil al spectrului, excitate de radiația laser sau razele X [3,4]. Din categoria acestora fac parte compușii cu spectrele liniare în domeniul roșu al spectrului [5]. În acești compuși a fost observată, de asemenea, radiația stimulată, fapt care a condus la utilizarea lor în laserele ce funcționează în domeniul vizibil [6]. În ceramica  $ZnGa_2O_4$  a fost depistată și descrisă o singură bandă intensivă cu maximum ce variază de la 520 până la 580 nm, a cărei poziție depinde de condițiile de excitație [4]. Pornind de la faptul cunoscut că în sistemul  $In_2O_3$ - $CdO$  se conține compusul  $CdIn_2O_4$ , s-a pus problema obținerii, prin metode simple, a compușilor ceramici  $CdIn_2O_4$  și  $CdGa_2O_4$  și a studierii fotoluminescenței lor.

### Experimentul

Ambii compuși au fost obținuți prin coacere în decurs de 50 ore din materialele oxizilor presați  $CdO$  și  $In_2O_3$ ,  $CdO$  și  $Ga_2O_3$  luați în cantități stoechiometrice la temperatura 1070 și, respectiv, 1179 K. Analiza difracției razelor X a fost efectuată cu ajutorul difractometrului DRON - UMI. Analiza probelor de difracție a produselor finale a demonstrat că ele conțin linii spectrale caracteristice policristalelor  $CdIn_2O_4$  și  $CdGa_2O_4$  (în corespundere cu ASTM 12-675 și 20-863). Ambele materiale sunt de culoare albă. Compușii au structură cubică cu grupa spațială  $Fd3m$ , parametrii cristalografici fiind de 9.115 și, respectiv, 8.602 Å. Monocristalele acestor tiocompuși analogi au fost supuse, în condiții identice, tratamentului termic în rezultatul căruia s-au transformat în structuri policristaline. Structura tetragonală  $CdGa_2S_4$  se transformă în structură cubică  $CdGa_2O_4$ , iar

structura cubică  $CdIn_2S_4$  nu se transformă în  $CdIn_2O_4$ , ci se formează un amestec de  $In_2O_3$  și  $CdO$ .

În materialele ceramice  $CdGa_2O_4$  a fost măsurată dependența rezistivității de întuneric ( $\rho_i$ ) de temperatură, valorile ei fiind de ordinul a 30 și 40  $Ohm\ cm^{-1}$  la 4 și 300  $K$  respectiv. Caracteristica conține o particularitate slabă la 75  $K$ . Spectrele de fotoluminescență au fost ridicate în domeniul lungimilor de undă 500-900  $nm$  la temperaturile 77 și 300  $K$ , utilizând și filtrele 2-60 și 3-71. Excitarea fotoluminescenței s-a produs cu ajutorul radiației laser cu lungimea de undă  $\lambda=479.5\ nm$  (laser cu Argon). Ridicarea spectrelor fotoluminescenței s-a efectuat la instalația cu rezoluție spectrală înaltă în regim automat de înscriere.

### Rezultatele și discuția lor

Într-un șir de lucrări sunt descrise condițiile ce permit obținerea probelor monofazice ale compușilor  $CdGa_2O_4$  și  $CdIn_2S_4$ . Rezultatele obținute nu confirmă afirmațiile din [7] cu privire la calificarea drept condiții optime pentru  $CdIn_2O_4$  a duratei tratamentului termic de 10 ore și a temperaturii de 1070  $K$ . S-a constatat că, după 24 de ore de prelucrare termică, materialul obținut încă nu are structură monofazică. În lucrarea [8] se menționează posibilitatea sintetizării mai multor compuși, inclusiv ai celor studiați în prezenta lucrare, printr-o metoda diferită de cea utilizată de noi. În particular, după cum se menționează în [8], componentele stoechiometrice de  $CdO$  și  $In_2O_3$  au fost încărcate în fiole din Pt și supuse tratamentului termic timp de 16 ore la temperatura 1270  $K$  la presiunea de 3  $Kbar$ . Apoi, prin metoda fluxului în sistem echicurent, la temperatura de 1320  $K$ , în decurs de 4 ore au fost obținute cristale ce aveau culoare verde. În lucrările menționate au fost publicate date referitor la conductivitatea și energia internă a compușilor sintetizați. Noi am obținut compusul  $CdGa_2O_4$  prin mai multe metode, inclusiv prin metoda de recoacere a monocristalelor tiocompușilor respectivi. Spectrele fotoluminescenței compusului  $CdIn_2O_4$ , măsurate la temperaturile 300 și, respectiv, 77  $K$  în aer și la temperatura 300  $K$  în vid sunt prezentate în figura 1. Ele sunt analogice după formă. Cele mai intensive s-au dovedit a fi benzile înguste cu maximurile între 688 și 712  $nm$  ( $T=300\ K$ ), având semilățimea  $\Delta hn \approx 0.04\ eV$ . La micșorarea temperaturii până la 77  $K$ , intensitatea primei fâșii descrește aproximativ de două ori și se despică, deplasarea de temperatură fiind  $\frac{dE}{dT} = -1.06 \cdot 10^{-4} eV \cdot K^{-1}$ . Intensitatea celei de-a doua fâșii în vid este slabă, însă atât la 77  $K$ , cât și la 300  $K$ , crește. În toate cazurile cercetate această fâșie nu este elementară. Dacă ea este considerată drept o singură bandă, atunci coeficientul deplasării termice are valoarea  $\frac{dE}{dT} = -1.05 \cdot 10^{-4} eV \cdot K^{-1}$ . În condițiile aerului, este depistată o fâșie slabă cu maximul la 512  $nm$  (2.42  $eV$ ), observată atât la 77, cât și la 300  $K$ , însă slab vizibilă când măsurările se efectuează în vid. A fost studiat modul în care filtrele influențează spectrele de fotoluminescență. Spectrele au fost ridicate, folosind filtrul 3-71, după cum este prezentat în fig. 2. La temperatura 300

$K$  se observă benzi compuse intensive cu maximurile la 695, 728 și una slab evidențiată la 735 nm. Micșorarea temperaturii duce la creșterea intensității primei fâșii și deplasarea maximului acesteia până la 686 nm. Pentru fâșia a doua, viceversa, intensitatea se micșorează, iar maximul ei atinge 718 nm. Fâșia slab pronunțată la 77 K se manifestă slab. Spectrele de fotoluminescență au fost măsurate utilizându-se filtrul 2 – 60 după cum este prezentat în fig. 3.

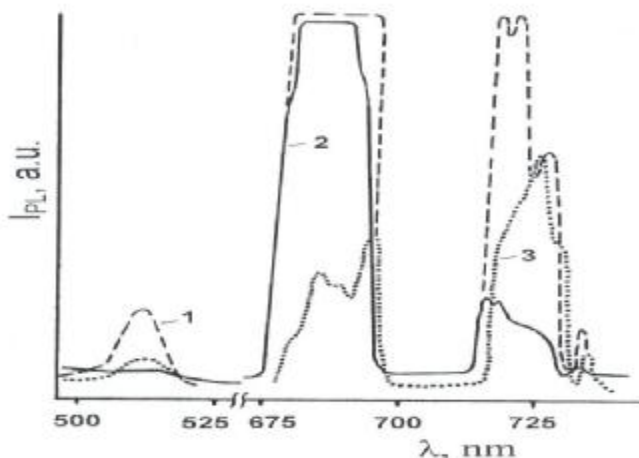


Fig. 1. Spectrele de fotoluminescență a ceramicii  $CdIn_2O_4$ :  
1 -  $T=300$  K în aer, 2 -  $T=300$  K în vid, 3 -  $T=77$  K în aer.

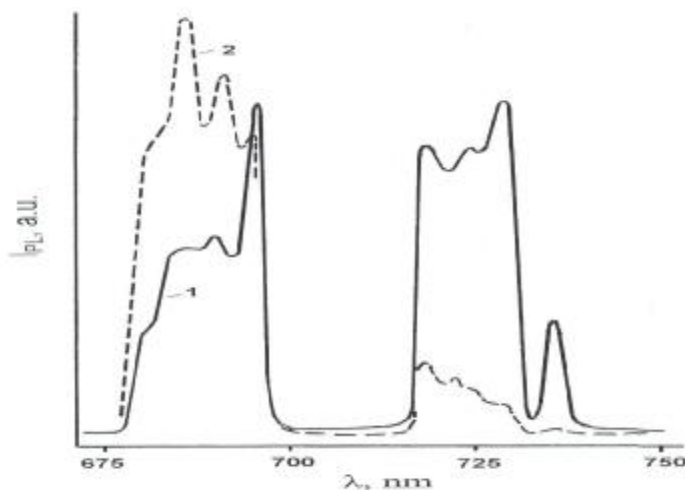


Fig. 2. Spectrele de fotoluminescență a probelor  $CdIn_2O_4$  ridicate utilizând filtrul 3 - 71:  
1 -  $T=300$  K, 2 -  $T=77$  K.

În aceste condiții se observă câteva particularități ale spectrelor. Benzile intensive au fost înregistrate la 300 K cu maximurile la 665 nm (fâșie îngustă), 751 nm (4 linii spectrale), 797 nm (3 linii) și 840 nm (fâșie îngustă). Descreșterea temperaturii până la 77 K duce la descreșterea intensității lor și la o deplasare

nesemnificativă a valorii acestor maximuri, și anume: 665, 750, 809 și 840 nm, respectiv.

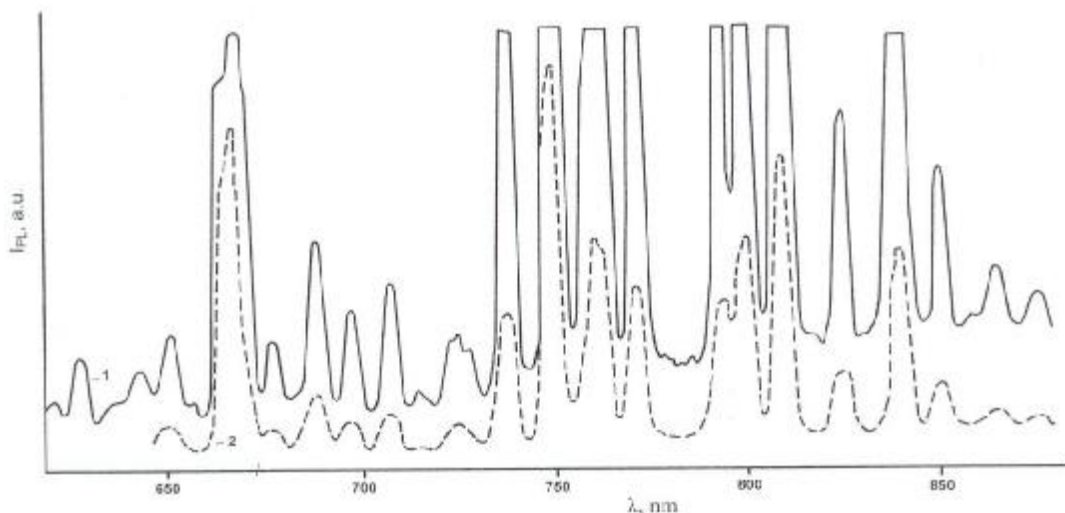


Fig. 3. Spectrele de fotoluminescență a compusului  $CdIn_2O_4$  măsurate cu filtrul 2 - 60: 1 -  $T=300$  K, 2 -  $T=77$  K.

De obicei pentru a elucidate rezultatele experimentale obținute ele trebuie să fie comparate cu hotarul de absorbție și datele obținute din spectrele fotoconductivității. Analiza complexă poate explica originea liniilor de fotoluminescență. Menționăm că compusul  $CdIn_2S_4$  poate fi considerat analog cu  $CdIn_2O_4$ . Este cunoscut faptul că tiocompusul are banda interzisă directă  $E_g=2.62$  eV [9]. Emisia de margine în cristale a fost înregistrată la  $T=105$  K în domeniul de lungimi de undă  $\lambda \approx 500$  nm ( $E_g \approx 2.5$  eV) a cărei intensitate este cu 3÷4 ordine de mărime mai slabă decât intensitatea condiționată de centre impuritate ale fotoluminescenței. Pentru oxizi se poate obține  $E_g > 2.6$  eV, deci fâșiile înregistrate de noi aparțin domeniilor fotoluminescenței de lungimi de undă lungi. Ca regulă, acești compuși includ defecte structurale cum ar fi vacanțele  $V_o$ ,  $In_{Cd}$  (ce se manifestă ca donor), pe când vacanțele  $Cd_m$ ,  $V_{Cd}$  și  $V_m$  au rolul de acceptori. Cu toate că cristalele  $CdIn_2S_4$  posedă un grad înalt de perfecțiune de lungă durată, autorii [10] au menționat că și în probele stoechiometrice concentrațiile defectelor de antistructură ( $Cd_m$ ,  $In_{Cd}$ ) variază într-un domeniu larg și pot atinge valoarea de  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Centrii impuritari de suprafață în acest compus pot fi puși în legătură anume cu aceste defecte. Este mult mai probabil că benzile de fotoluminescență în  $CdIn_2O_4$  sunt datorate recombinării cu participarea nemijlocită a acestor centri. Pentru stabilirea gradului de certitudine a acestei afirmații sunt necesare însă cercetări suplimentare.

Spectrele fotoluminescenței compusului  $CdGa_2O_4$  la 300 și 77 K sunt prezentate în fig. 4. Ele conțin o fâșie îngustă intensivă cu maximumul la 684 nm ( $T \approx 300$  K), având semilărgimea  $\Delta h\nu \approx 0.01$  eV. Pe panta ascendentă, au fost rezoluționate două benzi satelit înguste slab intensive. Mai mult, poate fi observată

prezența unei benzi slabe la lungimea de undă  $718\text{ nm}$  cu sateliți vizibili intensivi. La descreșterea temperaturii până la  $77\text{ K}$ , intensitatea primei fâșii înguste crește și are loc dublarea ei în două fâșii cu maximurile la  $684$  și  $694\text{ nm}$ . Crește și intensitatea fâșiei cu lungime de undă mare; maximul ei rămâne în aceeași poziție  $718\text{ nm}$  și sateliții săi slabi, de asemenea, se păstrează și rămân pe poziții neschimbate. Ambele benzi, indiferent de temperatură, sunt fâșii compuse, iar coeficientul deplasării energiei odată cu variația temperaturii are o valoare nesemnificativă, abia observabilă. Spectrele de fotoluminescență măsurate la  $300\text{ K}$  folosind filtrul 3 – 71 sunt redată în fig. 5.

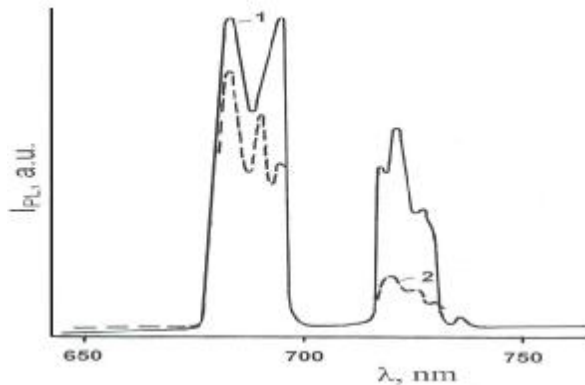


Fig. 4. Spectrele de fotoluminescență a ceramicii  $CdGa_2O_4$ : 1 –  $T = 77\text{ K}$ , 2 –  $T = 300\text{ K}$ .

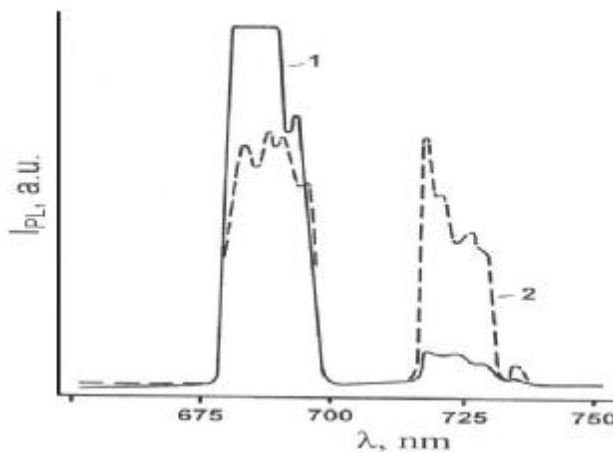


Fig. 5. Spectrele de fotoluminescență a probelor de  $CdGa_2O_4$  ridicate utilizând filtrul 3 - 71: 1 –  $T = 300\text{ K}$ , 2 –  $T = 77\text{ K}$ .

Spectrele conțin o fâșie roșie intensivă cu maximul la  $684\text{ nm}$  și  $\Delta h\nu \approx 0.04\text{ eV}$ . Pe panta dinspre lungimile de undă lungi se observă un satelit de intensitate slabă cu maximul la  $682\text{ nm}$ . A fost depistată o fâșie complexă slabă cu maximul la  $718\text{ nm}$ . La temperatura  $77\text{ K}$ , intensitatea primei fâșii descrește ~ cu o treime din valoarea sa, banda descompunându-se în 4 sateliți cu centrul la  $688\text{ nm}$ . Cea de a doua fâșie rămâne la  $718\text{ nm}$ , intensitatea ei se mărește ~ de trei ori și conține maximuri slabe pe panta dinspre lungimile de undă lungi. Spectrul a fost

măsurat folosind filtrul 2 – 60. Benzile intensive măsurate la 300 K au maximurile la 665, 752, 810 și 836 nm. Aceste maximuri, suportând o deplasare mică de-a lungul spectrului și întrucâtva micșorate după intensitate, se păstrează și la temperatura 77 K.

Catodoluminescența condiționată de tranziția bandă – bandă cu maximul la  $E_g=3.80$  eV a fost observată și la 80 K în monocristalele de  $CdGa_2S_4$  [11]. În lucrarea [11] se constată existența unei fâșii cu maximul la 3.19 eV care apare datorită tranzițiilor optice ale electronilor din banda de conducție  $E_c$  pe nivelul acceptor în apropiere de banda de valență  $E_v$ . Desigur,  $E_g^{min} \geq 3.80$  eV pentru  $CdGa_2O_4$ , adică toate particularitățile de fotoluminescență descrise mai sus se atribuie la lungimi de undă lungi și sunt generate de defecte analogice celor din  $CdIn_2O_4$ , cu o singură diferență: atomii de *In* din semiconductor sunt înlocuiți cu atomii de *Ga* în ceramică. Menționăm că fotoluminescența în semiconductorii de acest tip, cât și posibilitatea de a elabora laseri pe baza lor sunt suficient de studiate. În particular, rezultate similare sunt menționate în lucrările [12] pentru monocristale și policristalele  $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ .

### Concluzii

$CdIn_2O_4$  și  $CdGa_2O_4$  au fost obținute prin metoda folosită tradițional la prepararea ceramicelor. Sunt prezentate condițiile experimentale de creștere a lor, măsurate și prezentate spectrele de fotoluminescență. S-a constatat că în spectrele de fotoluminescență se manifestă fâșii înguste intensive care sunt generate de recombinarea centrilor de structură. Prin posibilitatea activării cu elemente impuritate, compușii  $CdIn_2O_4$  și  $CdGa_2O_4$  sunt materiale de perspectivă pentru domeniul ingineriei biomedicale, în special, în domeniul elaborării laserilor și luminoforilor efectivi, similari cu  $ZnGa_2O_4$ ,  $CaGa_2S_4$ .

### Bibliografie

1. Mikhail, P., Hulliger, J., Ramseyer, K., *Cathodoluminescence and photoluminescence of  $Sm^{n+}$  ( $n=2,3$ ) in oxide environments* // Sol. State Commun., 1999, V. 112, p. 483 – 488.
2. Zou, Z., Je., J., Sayama, K., Arakawa, H., *Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst* // Nature, , 2001, V. 414, p. 625-627.
3. Tagiev, V.G., Guseinov, G.G., Dzhabbarov, R.B. et al., *Synthesis and luminescent properties of  $ZnGa_2S_4:Eu,F$  and  $ZnGa_2O_4:Eu,F$*  // Inorganic Materials, 2000, V. 36, n. 12, p. 1189-1191.
4. Volodina, G., Muntean, S., Zhitar, V., Arama, E., *Preparation and luminescence in  $ZnGa_2O_4$*  // Abstracts International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, 2001, p. 76.
5. Zhitar, V., Ursaki, V., Muntean, S., Arama, E., Shemyakova, T., *Photoluminescence in  $ZnGa_2O_4$*  // Abstracts 2<sup>nd</sup> International Conference on

- Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, 2004, p. 89.
6. Kuleshov, N.V., Scherbitskii, V.G., Mihailov, V.P. et al., *Stimulated emission and excited-state absorption in Co:ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals* // Optics and Spectroscopy, 1999, V. 87, n. 1, p. 76-80.
  7. Morozova, L., Komarov, A., *Interaction of oxides and phase ratio in the system In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CdO* // Journal of Inorganic Chemistry, 1991, V. 36, n. 1, p. 240-243.
  8. Shannon, R., Gillson, J., Bouchard, R., *Single crystal synthesis and electrical properties of CdSnO<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> and CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* // J. Phys. Chem. Solids, 1977, V. 38, p. 877-881.
  9. Kulikova, O., Kulyuk, L., Radautsan, S. et al., *Influence of defect generation processes in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal on the photoluminescence and RS* // phys. stat. sol. (a), 1988, V. 107, n. 2, p. 373-377.
  10. Budyanu, V., Damaskin, I., Zenchenko, V. et al., *Long-term ordering processes in partly inversed spinel crystals* // Reports of the Academy of Science of the USSR, 1990, V. 311, n. 4, p. 874 – 877.
  11. Machuga, A.I., Zhitar, V. F., Arama, E.D., *Interband emission of cadmium thiogallate* // Semiconductors, 2000, V. 34, n. 6, p. 626 – 628.
  12. Iida, S., Matsumoto, T., Morita T. et al., *Lasing possibility in rare-earth element doped thiogallate compounds* // Proc. 12<sup>th</sup> International Conference Ternary and Multinary Compounds, Japan. J. Appl. Phys., 2000, V. 1. 39, Suppl. 39-1, p. 429-433.

## PHOTOLUMINESCENCE OF CERAMIC COMPOUNDS $CdIn_2O_4$ AND $CdGa_2O_4$

**Vasile Jitari, Stepan Muntean, Galina Volodina, Tatiana Shemiakova**  
(Institute of Applied Physics, Republic of Moldova)

**Efim Arama** (Universitatea de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemitanu”,  
Republic of Moldova)

Crystalline samples of  $CdIn_2O_4$  and  $CdGa_2O_4$  of cubic syngony have been prepared using a method similar to that commonly used for preparation of ceramic materials. Photoluminescence spectra measured at temperature 77 and 300 K under Ar laser excitation consist of intensive narrow red bands generated due to recombination involving centers defined by the intrinsic defect structure.

Prezentat la redacție la 06.04.07