

CZU 621.315.592

## PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ALE MONOCRISTALELOR $ZnIn_2S_4:Ni$

**Efim Aramă**

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

S-a elaborat tehnologia de dopare a monocristalelor de  $ZnIn_2S_4$  dopat cu  $Ni$ . A fost stabilită influența impurității de  $Ni$  asupra marginii de absorbție, spectrelor fotoconductibilității și de excitare a fotoluminescenței la temperatura de 300 K. Au fost identificate nivelurile energetice 2.50, 2.64 și 2.81 eV. Este prezentată dinamica caracteristicilor în funcție de concentrația dopantului și interpretarea lor.

### Introducere

Sulfizii multicompenți stratificați  $ZnIn_2S_4$  posedă fotosensibilitate mai mare atât pentru radiația din domeniul vizibil al spectrului, cât și în UV apropiat [1, 2]. Pe baza lor s-au elaborat detectoare de radiație UV, fotovaricapi ș.a. [3, 5]. Elaborările menționate motivează necesitatea investigării parametrilor electrofizici ale acestor materiale, ținându-se cont de importanța lor atât pentru cercetările fundamentale, cât și pentru aplicate.

În faza inițială a studierii influenței impurităților dopante asupra proprietăților fizice, au fost efectuate cercetări ale unor compuși, rezultatele obținute însă s-au dovedit a fi contradictorii, situație care putea fi explicată atât prin calitatea nesatisfăcătoare a cristalelor cercetate, cât și prin modificarea politipului utilizat în acest scop. De exemplu, în lucrarea [6] s-a ajuns la concluzia că impuritățile de dopaj cu concentrația de până la  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  influențează nesemnificativ proprietățile compușilor  $In_2Te_3$ ,  $Ga_2Se_3$ , dopați cu impurități. Folosind adausul de  $CuS$  în calitate de dopant, S. Shionoya a obținut monocristalele compusului  $ZnIn_2S_4:Cu$ . Cercetând spectrele fotoluminescenței la temperatura 300 K, cercetătorul a observat un maximum pronunțat cu energia 2,5 eV, cauzat de atomii impuritari de  $Cu$  [7].

În lucrarea [8] s-a stabilit influența slabă a impurităților de dopaj  $In$ ,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Mn$  asupra parametrilor electrofizici ai compusului  $Hg_3In_2Te_6$ , concentrația lor ajungând până la  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Totodată, în cadrul aceleiași lucrări, s-a menționat o influență semnificativă a elementelor impuritate cu 3d-orbitali incompleți asupra transparenței optice. În legătură cu cele relatate, în prezenta lucrare se analizează unele proprietăți ale cristalelor de  $ZnIn_2S_4:Ni$  care conțin vacanțe cationice în rețeaua cristalină stoechiometrică.

## Metodele de cercetare a monocristalelor $ZnIn_2S_4:Ni$

Monocristalele de  $ZnIn_2S_4$  dopate cu  $Ni$  au fost preparate din faza gazoasă prin metoda reacțiilor chimice de transport, folosind iodul în calitate de agent de transport. Analogic compusului special nedopat [4], în încărcătura inițială se utilizau elemente chimice cu un grad înalt de curățenie. Analiza conținutului dopantului în cristale s-a efectuat cu microanalizorul spectral de masă cu laser „Lamma-1000” cu limita de rezoluție pe suprafață  $1,0 \mu m$  care asigură obținerea informației despre prezența în monocristale a atomilor de  $Ni$  obținută din aceste analize, coincide cu datele încărcăturii stoechiometrice inițiale.

Ridicarea spectrelor absorbției de margine s-a efectuat la instalație ce conținea monocromatorul de difracție M3Д-2 cu rezoluția  $\pm 0,02 eV$ . Coeficientul de absorbție a fost determinat conform metodologiei descrise în lucrarea [8]. Instalația pentru ridicarea spectrelor de excitare a luminiscentei include o sursă halogenă (iod) de incandescență, un modulator de lumină, un monocromator M3Д-2, un condensator, un filtru de lumină, un multiplicator, detector de înregistrare sincronică și dispozitiv de înscriere pe hârtie. Frecvența de modulare a radiației excitante de la sursă e de  $300 Hz$ . Radiația de excitare (în cazul luminiscentei  $< 10^{-3}$ ) emisă de sursă se separă cu ajutorul filtrului respectiv. Pentru eșantioanele dopate cu  $Ni$ , semnalul de la fotomultiplicator a fost înregistrat în curent continuu cu electrometrul, deoarece luminiscenta dura câteva  $ms$ . Pentru o mai mare precizie măsurările s-au efectuat pe cristale de diferite grosimi. Semnalul a fost ridicat de pe muchia (0001).

## Rezultatele obținute și discuția lor

Monocristalele obținute aveau rezistență înaltă (rezistivitate de întuneric  $\rho_{i>10}^9 Ohm cm$ ) și conductibilitate electronică (de tipul  $n$ ). În tabelul ce urmează sunt prezentate concentrațiile impurității de  $Ni$  în cristale, rezistivitatea de întuneric, raportul rezistivităților de întuneric și la iluminare ( $\rho_i/\rho_l$ ), parametrul caracteristic  $\Delta$  și lățimea benzii interzise  $E_g$ .

Parametrii principali ai monocristalelor  $ZnIn_2S_4:Ni$

N/r	Concentrația impurității de $Ni$ , $cm^{-3}$	$\rho_i$ , $Ohm cm$	$\rho_i/\rho_l$ (la $100 lx$ )	$\Delta$ , $meV$	$E_g$ , $eV$
1	$1.2 \cdot 10^{19}$	$8.5 \cdot 10^9$	$7.5 \cdot 10^2$	52	2.45
2	$3.7 \cdot 10^{19}$	$6.6 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^3$	44	2.30
3	$1.0 \cdot 10^{20}$	$1.6 \cdot 10^7$	21	38	2.31
4	$1.9 \cdot 10^{20}$	$7.0 \cdot 10^8$	29	39	2.25

La doparea monocristalelor cu elemente de tranziție influența impurităților se manifestă, în primul rând, prin modul de amplasare a atomilor impuritari în rețeaua cristalină și, în al doilea rând, prin valența ce se modifică pentru formarea legăturilor chimice.

În figura 1 sunt prezentate spectrele de absorbție ale monocristalelor  $ZnIn_2S_4$  dopate cu  $Ni$  pentru diferite concentrații. Se observă o corelare strictă dintre

concentrația  $Ni$  și coeficientul de absorbție  $\alpha$ , iar marginea de absorbție se deplasează corespunzător spre lungimile de undă lungi ale spectrului. O particularitate remarcabilă a acestor spectre este că, la concentrații mici ale impurității dopante, concomitent cu deplasarea pragului de absorbție, are loc și micșorarea înclinației caracteristicii ( $\Delta$ ). Menționăm că, pentru concentrația  $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , marginea de absorbție este mai abruptă decât în cazul cristalelor special nedopate, pentru care  $\Delta=98.0 \text{ meV}$ . Posibil că la concentrații relativ mici impuritatea dopantă de  $Ni$  remediază acele defecte care se formează în procesul de preparare fără adausuri dopante.

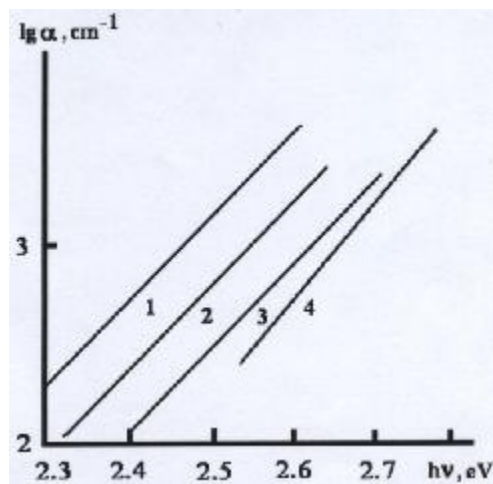


Fig. 1. Coeficientul de absorbție a monocristalelor  $ZnIn_2S_4:Ni$  cu concentrația,  $\text{cm}^{-3}$ :  $1,9 \cdot 10^{20}$  (1),  $1,0 \cdot 10^{20}$  (2),  $3,7 \cdot 10^{19}$  (3),  $1,2 \cdot 10^{19}$  (4).

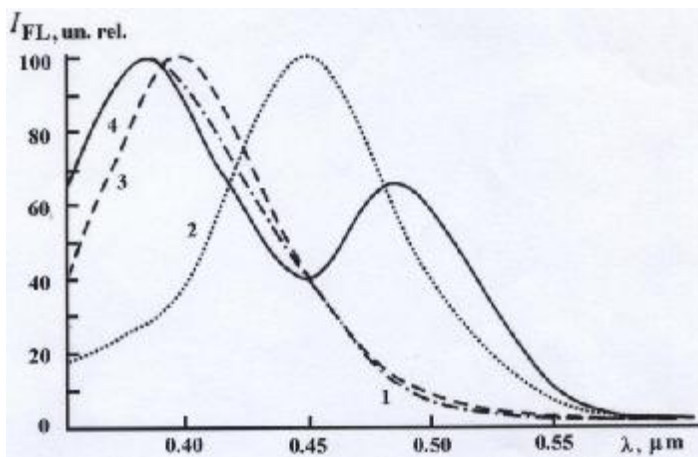


Fig. 2. Spectrele de excitare a fotoluminiscenței  $ZnIn_2S_4:Ni$  cu concentrația,  $\text{cm}^{-3}$ :  $1,9 \cdot 10^{20}$  (1),  $1,0 \cdot 10^{20}$  (2),  $3,7 \cdot 10^{19}$  (3),  $1,2 \cdot 10^{19}$  (4).

Dependența spectrală a excitării fotoluminiscenței cristalelor dopate cu  $Ni$  este prezentată în figura 2. În spectru se poate evidenția un maximum intensiv cu energia  $3.9 \text{ eV}$  ( $\lambda=0,4 \mu\text{m}$ ), ce este în legătură cu excitarea purtătorilor de sarcină

din banda de valență și trecerea lor în banda de conducție ( $E_v \rightarrow E_c$ ). Micșorarea eficienței excitării la lungimi de undă mai mici este condiționată, probabil, de creșterea coeficientului de absorbție în acest domeniu al spectrului. În consecință, lumina în cristal pătrunde la adâncimi mai mici și purtătorii de sarcină neechilibrați recombină fără emisie în stratul din apropierea nemijlocită a suprafeței.

Micșorarea nivelului de excitare în panta descendentă a maximumului dinspre undele lungi ale spectrului este condiționată de micșorarea exponențială a coeficientului de absorbție  $\alpha$ .

În domeniul de unde lungi se observă maximume intensive cu energia de 2.81 și 2.64 eV, și o particularitate mai puțin pronunțată la 2.5 eV. La concentrații mari particularitățile nu se manifestă, cu excepția uneia: la mărirea concentrației impurității dopantului, are loc deplasarea pantei descendente a spectrului dinspre lungimile de undă lungi. De regulă, metalele de tranziție creează nu unul, ci câteva niveluri energetice adânci. Rezultatele obținute confirmă această regularitate. Deoarece procesele de emisie sunt supuse stingerii legate de concentrația impurității, nivelul impuritar poate să se manifeste în spectru numai într-un anumit interval de concentrații. Particularitatea cu energia 2.5 eV poate fi condiționată de impuritatea *Ni* sau, după cum este menționat în [6], de impuritățile necontrolate de *Cu*. Benzile cu maximumele de 2.81 și 2.64 eV, sunt condiționate de prezența impurităților de *Ni*.

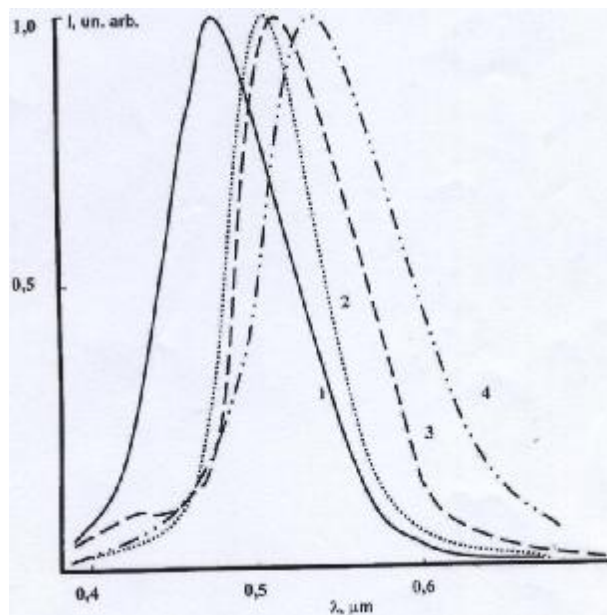


Fig. 3. Spectrele fotoconducției monocristalelor  $ZnIn_2S_4:Ni$  cu concentrația,  $cm^{-3}$ :  $1,9 \cdot 10^{20}$  (1),  $1,0 \cdot 10^{20}$  (2),  $3,7 \cdot 10^{19}$  (3),  $1,2 \cdot 10^{19}$  (4).

În figura 3 sunt prezentate spectrele fotoconducției (FC) monocristalelor  $ZnIn_2S_4$  dopate cu *Ni* pentru diferite concentrații. După cum se poate observa, maximumul FC propriu se stinge, iar cel condiționat de impuritate se deplasează în domeniul lungimilor de undă mici, în așa fel încât cea mai mare deplasare se

observă la concentrații mici (curba 2, tabel E = 2.45 eV). La concentrații mari, valorile energiei maximurilor impuritate și a celor proprii spectrelor FC coincid cu maximurile similare ale cristalelor special nedopate. Caracteristicile luxamperice (CLA;) și a FC proprii sunt liniare ( $n=1$ ) la iluminări slabe, și supraliniare ( $n=2$ ) la iluminări mai intensive [9]. La doparea cu  $Ni$ , indicele de putere  $n$  al CLA nu depinde de iluminare, astfel încât la mărirea concentrației înclinația se micșorează ( $n=0.65$ ). Aceasta mărturisește despre schimbarea mecanismului de recombinare din donor-acceptor în cel impuritar. Analiza datelor demonstrează că proprietățile studiate se modifică cel mai efectiv atunci când concentrația atomilor de  $Ni$  este  $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Astfel, în rezultatul comparării datelor obținute cu datele lucrărilor [6, 7] se demonstrează că impuritatea de  $Ni$  influențează cel mai efectiv asupra proprietăților studiate ale  $ZnIn_2S_4$ .

Din analiza dependenței spectrale a fotoconducției în monocristalele de  $ZnIn_2S_4$  dopate cu  $Ni$  rezultă că ele posedă o particularitate comună ce constă în nedepistarea unor niveluri suplimentare în comparație cu cristalele special nedopate. Aceste particularități permit să presupunem că, la introducerea impurității de dopaj, are loc interacțiunea atomilor impuritari cu defectele proprii cristalului și că, de asemenea, se manifestă o dependență slabă a energiei de ionizare de natura donatorilor și acceptorilor introduși. Se poate conchide că atomii impuritari pot ocupa diferite poziții în rețeaua cristalină. Centrii acceptori adânci se pot afla atât în stare ionizată, cât și neutră, iar donorii de pe nivelurile mici sunt complet ionizați.

Interacțiunea coulombiană între centrii cu particule încărcate duce la apariția unor unități structurale noi ce au spectrul nivelurilor energetice situate foarte aproape unul de altul. Din această cauză, depistarea pozițiilor energetice ale acestor niveluri din spectrele fotoconducției este dificilă. Mărirea semilărgimii maximului, odată cu creșterea concentrației dopantului, este un indiciu al posibilității formării benzilor impuritate ce se pot contopi cu benzile permise.

Cel mai spectaculos efect în creșterea conductivității are loc atunci când doparea se face cu metale alcaline, inclusiv cu  $Cs$  [10]. Probabil, aceste elemente generează niveluri donor mici, grație electronului de valență slab legat cu atomul. În favoarea acestei ipoteze vorbește și faptul că rezistivitatea materialelor de tipul  $n$  se micșorează la dopare.

Luând în considerare existența nivelurilor de captare repartizate exponențial, putem conchide că captarea de către capcane a purtătorilor eliberați de la donorii mici duce la o creștere relativ slabă a conductivității cristalelor (comparativ cu concentrația impurităților introduse  $-10^{18} \div 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Într-adevăr, în cristalele special nedopate concentrația electronilor în banda de conducție  $n_0 \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$ , iar coeficientul de adiționare  $\theta \approx 10^6$ . Prin urmare, prezența nivelului donor mic cu concentrație  $N \sim 10^{18}$  stimulează mărirea concentrației electronilor în banda de conducție până la  $N_D \theta \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , iar multiplul micșorării rezistivității va fi  $N_D \theta / n_0 \approx 10^6$ , fapt care a fost observat și în cazul dopării cu cezium [11].

## Concluzii

S-a demonstrat că doparea compusului  $ZnIn_2S_4$  cu  $Ni$  duce la deplasarea marginii absorbției fundamentale în domeniul lungimilor de undă lungi a spectrului și generează mărirea de câteva ori a coeficientului de absorbție în comparație cu cristalele nedopate. Dependența marginii de absorbție este strict exponențială.

Odată cu mărirea concentrației dopantului, crește și deplasarea marginii de absorbție în domeniul undelor lungi. Cea mai mare influență a impurității de  $Ni$  asupra proceselor de recombinare s-a depistat la concentrația de  $1.2 \cdot 10^{19}$ , la care se schimbă și mecanismul recombinării. S-au determinat valorile nivelurilor energetice 2.50, 2.64 și 2.81 eV condiționate de impuritatea de  $Ni$ .

## Bibliografie

1. Алиев, В. О., Гусейнов, Э. Р., Алиев, О. М., Алиев Р. Я., *Синтез и свойства монокристаллов  $LnIn_2S_6$*  // Изв. РАН, сер. Неорганические материалы, 2000, Т. 36, №8, стр. 908-912.
2. Aramă, E., *Proprietățile optice ale sulfizilor multicompenți stratificați*. Chișinău, 2004, 200 p.
3. Zhitar, V.F., Moldovyan, N.A., Arama, E., Radautsan S., *Short-wavelength radiation detection on the layered sulphides*. // Annual Semiconductor conference, Sinaia, Romania, ICCE, 1992, p. 267-270.
4. Ababii, I., Arama, E., Zhitar, V., *UV Dosimeter for medical Application* // Analele Științifice ale USM, seria „Științe fizico-matematice”, 2002, p. 45-49.
5. Ababii, I., Aramă, E., *Dozimetru pentru recepționarea Ultravioletului în Medicină* // Analele științifice al USMF, 2002, V.1, p. 164-171.
6. Кокшин, В. М., Атрощенко, Л. В., *Термодинамическое исследование растворимости примесей в полупроводниках* // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1970, Т., №4, стр. 714-719.
7. Shionoya, S., Tamoto, Y., *Luminescence of  $ZnIn_2S_4:Cu$  Single Crystals* // Phys. Soc. Jap., 1964, V.19, n. 7, p. 1142-1149.
8. Герасименко, В.С., Грушка, Г.Г., Шеремет, Г.П., *Решеточное поглощение в модифицированном примесями телуриде индия* // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1984, Т. 20, №8, стр. 1323-1326.
9. Житарь, В.Ф., Дону, В.С., Молдовян, Н.А., *Рекомбинационные центры и ловушки в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$*  // Сб. Всесоюз. Конф. «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев, изд. «Штиинца», 1976, стр. 156-158.
10. Aramă, E. *Note nepublicate*.
11. Житарь, В.Ф., Молдовян, Н.А., Арама Е.Д., *Эффект прилипания в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$*  // Известия АН МССР, серия физ. тех. и матем. наук, 1977, 3, стр. 84-86.

## OPTICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF THE MONOCRYSTALS $ZnIn_2S_4:Ni$

**Efim Aramă**

(Universitatea de Medicină și Farmacie „Nicoale Testimițanu”,  
Republic of Moldova)

The method of doping of the monocrystals  $ZnIn_2S_4:Ni$  has been elaborated. The influence of this doping substance on the margin of absorption was established, spectra of photoconductivity and the existence of luminescence at the temperature of 300 K. The energetical levels of energies 2.50; 2.64; 2.81 eV were identified. The dynamics of the characteristics depending on the concentration of doping substance and their interpretation is presented.

Prezentat la redacție la 06.04.07

CZU: 535.37

## FOTOLUMINISCENȚA STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnSe

**Mihail Popa** (Universitatea de Stat „Alecu Russo”, R. Moldova)

**Gheorghe Ioan Rusu** (Universitatea „Al. I. Cuza”, România)

Straturile subțiri de ZnSe au fost depuse pe suporturi de sticlă prin metoda evaporării termice în vid în volum cvazi-închis.

Au fost studiate curbele de relaxare a fotoluminiscentei straturilor subțiri de ZnSe. Timpul de viață a purtătorilor de sarcină de neechilibru, determinat din panta dependenței de tip  $\ln(J_{FL} / J_{FL}(0)) = f(t)$  este de circa 15.38 μm.

Dependența spectrală a fotoluminiscentei straturilor subțiri de ZnSe prezintă o curbă cu un maxim localizat la aproximativ 2.01 eV. Diferența dintre lărgimea benzii interzise ( $E_g = 2.67$  eV) și energia acestui maxim ne indică un nivel de localizare al centrelor de recombinare.

### Introducere

Prin luminescență se înțelege fenomenul prin care o substanță dată transformă energia primită în lumină vizibilă. Acest proces are loc la o temperatură la care radiațiile vizibile încă nu pot fi generate prin radiații termice.

Luminescența se deosebește de radiația termică a corpului dat, deoarece este o emisie excedentară în raport cu radiația termică.

Emisia fotonului are loc în două cazuri:

- când un electron liber din banda de conducție se recombina cu un gol din banda de valență (recombinare bandă-bandă);
- când un electron liber se recombina cu o impuritate din banda interzisă sau un gol liber se recombina cu un electron localizat (recombinare prin intermediul capcanelor).