

## PARTICULARITĂȚILE LUMINESCENȚEI TIOINDATULUI DE ZINC DOPAT CU MANGAN

Efim Aramă<sup>1</sup>, Victor Vovc<sup>1</sup>, Eugen Gheorghiu<sup>2</sup>, Valentina Pântea<sup>3</sup>,  
Natalia Gubceac<sup>1</sup>, Victoria Melinte<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Universitatea de Stat de Medicină „N. Testemițanu”, Chișinău, Moldova

<sup>2</sup>Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Moldova

<sup>3</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova

### Summary

#### *Luminescence of single crystals of manganese-doped zinc indium binary sulfides*

Radiative recombination spectra of Mn-doped zinc tioindat single crystals have been analyzed in the work. The emission spectra interval close to its maximum  $(1,91 \pm 0,2)$  eV contains a number of the special features which were identified by us as intra-center transitions. We attribute the special features observed on the complex emission spectra to this type of transition by their decomposition into simple lines, using Alentsev – Foch method.

### Rezumat

În lucrare se analizează particularitățile spectrelor de iradiere ale tioindatului de zinc dopat cu mangan. Segmentul spectrului de iradiere din apropierea maximumului  $(1,91 \pm 0,2)$  eV înregistrează un șir de particularități identificate, după părerea noastră, ca tranziții intercentru. Identificarea a fost realizată în urma descompunerii spectrului înregistrat experimental, utilizând metoda Alentz-Fok.

### Introducere

Dezvoltarea de perspectivă a microelectronicii și optoelectronicii contemporane înaintea exigențe 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 atipice multifuncționale. În modificarea spectrului de proprietăți fizice un rol deosebit ocupă problema dopanților și modificarea spectrului energetic al purtătorilor de sarcină sub influența lor. După cum s-a arătat în lucrările [1-4], pentru orice elaborare, structură electronică sunt necesare substanțe cu anumite caracteristici concrete: rezistivitatea de întuneric, domenii spectrale ale fotosensibilității și alți parametri. În particular, pentru confecționarea detectorului de radiație ultravioletă este necesară folosirea cristalelor cu rezistență relativ mică, iar pentru tubul analizor de imagine sunt necesare straturi cu rezistență mare. În scopul gestionării caracteristicilor și a proprietăților compușilor ternari  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  a fost utilizată metoda dopării controlată în procesul de creștere. Însă în cazul compușilor defectuoși la care se atribuie și compușii  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  dirijarea proprietăților fizice prin dopare este departe de a fi un lucru trivial [5]. Această deficiență este menționată și de V. Coșkin în cercetările descrise în lucrarea [6].

Atît din punct de vedere teoretic, cît și aplicativ, este actuală studierea comportării elementelor din grupa de tranziție în diferite combinații cu proprietăți de semiconductor. Problema respectivă se studiază intens pentru compușii din grupele  $A''B^V$  și  $A'''B^V$  [7]. În această ordine de idei a crescut considerabil interesul științific față de compușii semiconductori complecși. Din categoria semiconductorilor cu perspectivă fac parte compușii din secțiunea  $A''B^V - B_2'''C_3^V$ , inclusiv cei din grupa  $A''B_2'''C_4^V$ . Din această familie de materiale se

evidențiază cristalele stratificate  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x = (1 \div 5)$ ). Din punct de vedere tehnologic structura de straturi, specificul legăturilor chimice și proprietatea de autocurățire a împachetărilor tetraplanare permite obținerea pe baza lor a structurilor lamelare cu suprafețe plan paralele de dimensiuni diferite, inclusiv și de dimensiuni de ordinul nanostructurilor. Tehnologia performantă de obținere a acestor structuri lamelare este descrisă în lucrarea [3]. Deși datorită structurii cristaline lamelare compuşii  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  (cu legături chimice covalente puternice în straturi și legături chimice slabe Van der Waals între straturi), au anumite avantaje față de alte materiale semiconductoare, totuși ele nu și-au găsit domeniile de aplicație meritate [8]. Situația menționată mai sus este condiționată de câteva probleme majore rămase nesoluționate. Prima ține de faptul, că la fel ca și alte materiale stratificate, aceste cristale, de regulă, se obțin în câteva modificații politipice. O altă problemă dificilă se pune în legătură cu studierea modificării proprietăților fizice ale structurilor stratificate sub influența diferitor dopanți, precum și controlul structurii defectelor proprii [9]. În astfel de materiale alături de dopajul tradițional prin substituție se manifestă fenomenul intercalării impurităților între straturi. Ca rezultat, modificarea caracteristicilor materialului este mai pronunțată, întrucât impuritățile intercalate pot duce la modificarea nu numai a caracteristicilor purtătorilor de sarcină, dar și la geneza nivelelor de impurități, și la schimbarea cardinală a proprietăților fundamentale ale materialului. Aceste materiale sunt destul de sensibile și față de modalitățile de excitație a purtătorilor de sarcină de neechilibru. Problemele enunțate mai sus determină actualitatea studiului proprietăților fizice ale politipului tioidat de zinc dopat cu mangan în diferite concentrații. În literatura de specialitate sunt cunoscute rezultate experimentale privind comportarea manganului în  $ZnS : Mn^{+2}$ ;  $ZnMnS$ ;  $CdS : Mn^{+2}$ ;  $CdMnS$  și pentru alte componente [10, 11]. Practic în literatură lipsesc informații privitor la comportarea elementelor din grupa de tranziție asupra modificării spectrului energetic al purtătorilor de sarcină în compuşii ternari, cum ar fi  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  și alți compuşii.

Avînd în vedere lacunele sus menționate în lucrarea de față se analizează mecanismele de recombinare a purtătorilor de sarcină în compusul  $ZnIn_2S_4$  dopat cu mangan cu concentrații diferite și modificarea lor sub influența temperaturii și concentrației manganului, de asemenea și dependența formei spectrelor de luminescență de diferite moduri de excitație: electronic sau fonic.

### Rezultate

În lucrare sunt ridicate spectrele de recombinare radiativă a monocristalelor  $ZnIn_2S_4:(Mn)$  cu concentrații diferite ale manganului, utilizînd metodici standarde la temperaturile de 80 și 300K. Probele studiate se obțineau în volum închis din fază gazoasă prin metoda reacțiilor chimice de transport din componente elementare luate în proporții stoechiometrice Tehnologia de obținere a politipului  $ZnIn_2S_4$  dopat cu mangan cu concentrații diferite este descrisă în lucrarea [3]. Această metodă permite introducerea controlată a impurității de  $Mn$  în cristal nemijlocit în procesul de creștere a monocristalelor, utilizînd un singur ciclu tehnologic. Probele prezentau monocristale perfecte cu grosimea (250 ÷ 300)  $\mu m$  și suprafața aproximativ de un centimetru patrat. Concentrația manganului în politipul studiat varia în intervalul  $(5 \cdot 10^{18} \div 2,5 \cdot 10^{20}) cm^{-3}$ . Eșantioanele studiate aveau tipul  $n$  de conducție. Tipul conductivității electrice a fost determinat în baza analizei efectelor galvanomagnetice pentru probele studiate.

Pentru necesitatea analizei spectrelor de iradiere la structurile studiate s-au ridicat și spectrele de absorbție.

Pentru lărgimea benzii energetice interzise a materialelor stratificate studiate s-au obținut următoarele valori:

$$E_g(300K) = (2,86 \pm 0,05)eV ; E_g(77K) = (2,95 \pm 0,05)eV .$$

Spectrele recombinării radiative a compuşilor dopați au fost ridicate pentru lamele cu aria suprafeței 0,3  $cm^2$  și grosimea (200÷300)  $\mu m$  pentru două moduri de excitație: cu flux de

electroni cu energia de pînă la 60 keV și densitatea curentului de pînă la  $10^{-2}$  A  $\text{cm}^{-2}$  și energia cuantelor de excitare (laser) fiind 3,67 eV ( $\lambda = 337$  nm).

Pe figurile 1a și 1b sunt prezentate dependența intensității integrale de nivelul și modul de excitare: 1a – excitare fonică și 1b – excitare electronică. Dependența intensității integrale de nivelul și modul de excitare a fost ridicată la temperatura 80K pentru două probe cu diferite concentrații ale Mn.

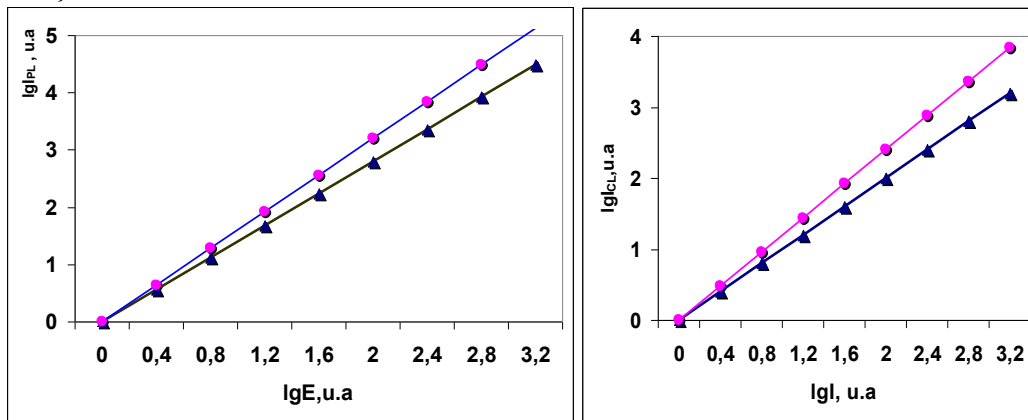


Fig.1. Dependența intensității radiative integrale de nivelul de excitare:  
 1 – concentrația Mn -  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  
 2 – concentrația Mn -  $1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .  
 1a – la excitare fonică, 1b – la excitare electronică a probelor  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4:\text{Mn}$ ,  $T = 80\text{K}$ .  
 1 –  $[\text{Mn}] 6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ; 2 –  $[\text{Mn}] 1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Din analiza rezultatelor obținute s-a putut determina forma funcției  $I_{ir} \approx E^\alpha$ , unde pentru excitare fonică  $\alpha = (1,3 \div 1,8)$  în dependență concentrația Mn (cu mărirea concentrației Mn  $\alpha$  crește și el), iar pentru excitare electronică  $\alpha = (0,96 \div 1,01)$  și cu creșterea concentrației Mn  $\alpha$  deaseneea crește. În lucrarea dată, în principiu, se analizează modificarea acestei fișii odată cu schimbarea concentrației dopantului și temperaturii.

Deosebiri esențiale în structura energetică a acestui segment excitat în mod diferit nu s-au înregistrat. Făcînd abstracție de alte componente ale acestui spectru, datele obținute experimental s-au comparat cu datele materialului nedopat. În structura spectrelor de iradiere ale politipului dopat s-a observat o fișie spectrală specifică care lipsește în materialul nedopat și anume 1,91eV .

Pe Fig.2 este prezentat un segment spectral radiativ al politipului  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})$ , dopat cu Mn cu concentrația  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  la temperatura 300 K.

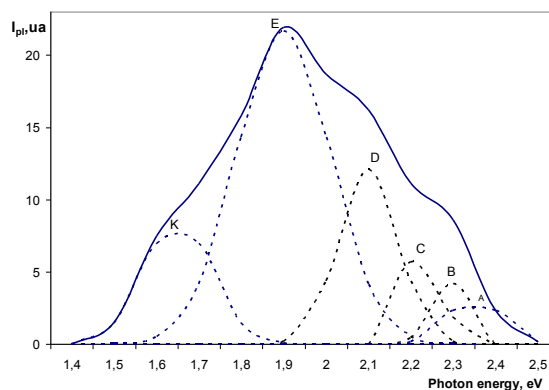


Рис.2. Segment spectral radiativ al politipului  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})$ , dopat cu Mn cu concentrația  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  la 300K.

Spectrele recombinării radiative în diapazonul spectral cercetat are o structură neelementară. În acest spectru se evidențiază o linie cu maximul energetic  $(1,91 \pm 0,003)$  eV, care lipsește în spectrul probei nedopate și are o dependență neobișnuită comparativ cu cristalele fără Mn, nu se deplasează cu schimbarea temperaturii în intervalul  $(80 \div 300)$  K. Intensitatea ei crește proporțional cu creșterea concentrației manganului. Această linie spectrală lipsește în materialul nedopat. Din datele experimentale se observă că segmentul spectral dat are o formă compusă și semilărgime destul de mare. Datele respective semnifică că în acest spectru contribuția cea mai mare o au diferite tranziții optice ce sunt condiționate de prezența manganului în rețeaua cristalină. În continuare s-a folosit metoda cunoscută de descompunere a spectrului compus în benzi spectrale elementare propusă de Alentsev – Foch [9]. În spectrul compus se evidențiază un șir de particularități caracteristice, prezentate pe figură prin linii punctate. Liniile sunt marcate A, B, C, D, E, K.

Experimental pentru această fișie de iradiere s-au evidențiat urătoarele: intensitatea de iradiere a acestei fișii crește proporțional cu concentrația dopantului, spre exemplu concentrația manganului a crescut de 3 ori, respectiv de 3 ori a crescut și intensitatea proceselor de recombinare, ce se explică prin creșterea respectivă a concentrației centrelor de recombinare determinate de manganul inclus în proba respectivă; cu schimbarea concentrației manganului în cristal nu se modifică poziția energetică a acestei fișii, în schimb, odată cu majorarea concentrației manganului se schimbă esențial forma fișiei de iradiere, înregistrându-se o creștere esențială a semilățimii fișiei studiate. Maximumul fișiei de iradiere, care, după părerea noastră este determinată de includerea manganului în poltipul studiat, nu se deplasează la schimbarea temperaturii pentru diapazonul de temperaturi  $(80K)$  și  $(300K)$ . Situații analogice celor descrise mai sus sunt cunoscute în literatura de specialitate, spre exemplu, pentru  $ZnS$  dopat cu mangan [8], pentru  $GaSb$  dopat deasemenea cu mangan.

Pentru evidențierea experimentală a specificului metodei de excitare utilizată s-au înregistrat dependențele intensității integrale de iradiere de nivelul energetic și tipul excitantului pentru politipii studiați. În figura 1 sunt prezentate două dependențe experimentale  $I_{ir} = f(E)$  ridicate pentru  $ZnIn_2S_4$  la temperatura  $80K$ , concentrația dopantului  $6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  (spectrul 1) și  $1,9 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  (spectrul 2), dopant în experimentul analizat este manganul. Figura 1 reprezintă dependența intensității de iradiere în raport de nivelul excitării fotonice pentru probele menționate; figura 1b reprezintă rezultatele pentru cazul excitării electronice. Analiza rezultatelor experimentale reprezentate în această figură ne permite să conchidem că dependența intensității de iradiere de nivelul energetic al excitantului are forma  $I_{ir} \sim E^\alpha$  din experiment pentru excitația fonică  $\alpha = (1,4 \div 1,6)$  în dependență de concentrația manganului: cu creșterea concentrației manganului  $\alpha$  crește de la 1,4 pentru cazul  $6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  până la 1,6 pentru proba ce conține mangan  $1,9 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ . Pentru excitarea electronică ( $\alpha = 0,96 \div 1,20$ ) la fel  $\alpha = 0,96$  proba cu  $6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  mangan și 1,2 pentru proba  $1,9 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ , cu creșterea concentrației manganului și pentru acest tip de excitare de asemenea crește. Forma segmentului analizat nu se schimbă esențial. În caz de necesitate instalația utilizată în experiment permite înregistrarea spectrelor de iradiere în două modalități, cunoscute sub denumirea la „reflexie” și respectiv la „transparență”. Pentru ambele înregistrări rezultatele experimentale discutate mai sus au aceeași formă.

În figura 2 se prezintă segmentul spectrului de iradiere pentru politipul  $ZnIn_2S_4$  dopat cu mangan în concentrația dopantului  $6,2 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  înregistrat la temperatura de  $300K$ , evidențându-se o structură compusă a acestui segment spectral. Pentru analiza structurii acestui spectru și descompunerea lui în spectre simple gaussiene ne-am folosit de metoda Alentsev - Foch [9]. Maximele spectrelor simple evidențiate, corespund particularităților înregistrate experimental pe alurile din stânga și dreapta a acestui segment. Particularitățile au maximele

energetice nominalizate:  $A(E_{\max} = (2,25 \pm 0,05)eV)$ ;  $B(E_{\max} = (2,17 \pm 0,05)eV)$ ;  
 $C(E_{\max} = (2,54 \pm 0,05)eV)$ ;  $D(E_{\max} = (2,07 \pm 0,05)eV)$ ;  $E(E_{\max} = (1,91 \pm 0,05)eV)$ ;  
 $K(E_{\max} = (1,61 \pm 0,05)eV)$ .

În figură 3 se prezintă structura spectrală a acestui politip cu concentrația dopantului  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  înregistrat la temperatura  $80\text{K}$ . Rezultatele experimentale confirmă o modificare energetică a formei acestui segment, o majorare a intensității de iradiere aproximativ de 3 ori cu păstrarea poziției energetice a tuturor particularităților evidențiate la temperatura  $300\text{K}$ .

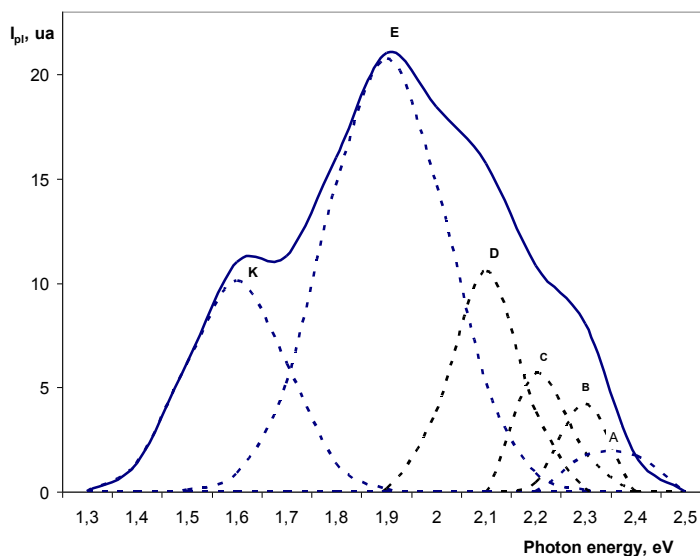


Fig.3. Spectrul de radiație a politipului  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , dopat cu mangan cu concentrația  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , при  $80\text{K}$ .

În figura 4 este prezentat segmentul spectral pentru  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  dopat cu mangan în concentrații de  $1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  înregistrat la temperatura  $80\text{K}$ . Majorarea concentrației dopantului în acest caz (3,06 ori) conduce la majorarea respectivă a intensității de iradiere tot de 3 ori. Se evidențiază o schimbare esențială a formei segmentului spectral cu păstrarea poziției energetice a tuturor particularităților spectrale enunțate pentru concentrația manganului  $6,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , prezentate în figura 3.

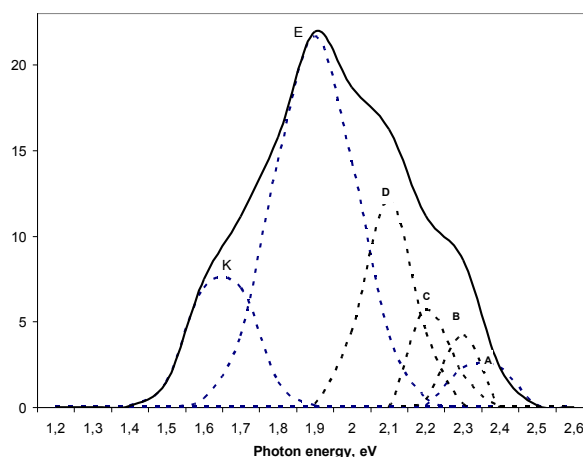


Fig. 4. Segmentul spectral radiativ al politipul  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  (III), dopat cu mangan cu concentrația  $1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la temperatura  $80\text{K}$ .

Rezultatele experimentale prezentate permit să concluzionăm că particularitățile de structură a segmentului spectral sunt determinate de tranzițiile intercentru de tipul Mn-Mn. Tipul tranzițiilor optice intercentru depinde de structura cristalină și simetria politipului. Identificarea tranzițiilor optice răspunzătoare de particularitățile spectrelor de iradiere este o problemă dificilă pentru acest politip, care necesită cercetări suplimentare.

### Concluzii

1. S-au analizat particularitățile principale ale spectrelor de recombinare radiativă a politipului  $ZnIn_2S_4$ , dopat cu mangan.
2. S-a demonstrat că manganul amplifică procesele de recombinare radiativă în  $ZnIn_2S_4$ .
3. Au fost înregistrate experimental un șir de linii spectrale cu maximurile energetice de 1,6; 1,91; 2,02; 2,14; 2,17 și 2,25 eV, care, după părerea noastră, sunt condiționate de tranzițiile intercentru.
4. Calculele teoretice care corespund tranzițiilor optice prezintă o problemă destul de complicată ceea ce necesită cercetări suplimentare.

### Bibliografie

1. Е.Д. Арама, Н.С.Грушко, В.Ф.Житарь, С.И.Радауцан. Электрические и фотоэлектрические характеристики диодов Ni-  $ZnIn_2S_4$ . Доклады АН СССР, 1976, т. 227, 6, pp. 1329-1331.
2. Е.Д. Арама, Н.С.Грушко В.Ф.Житарь С.И.Радауцан. Влияние базы на параметры диодов, изготовленных из высокоомного  $ZnIn_2S_4$ . Письма в ЖТФ, 1977, т. 3, 6, pp. 254-258.
3. E. Arama. Proprietățile optice ale sulfizilor multicomponenți stratificați. Chișinău, 2004.
4. Житарь В. Ф., Павленко В. И. Анизотропия фотопроводимости и люминесценции монокристаллов  $ZnIn_2S_4$  и  $ZnIn_2S_4:Cu^{2+}$ . *Неорганические Материалы*, 2010, т.46, pp. 346-348.
5. Н. Горюнова. Сложные алмазоподобные материалы. – М., Сов. радио, 1968. -268 с.
6. Кошкин В.М., Атрощенко Л.В. Термодинамическое исследование растворимости примесей в полупроводниках// Изв. АН СССР, Неорганические Материалы, 1970, №4, С. 714-719.
7. Д.Г. Андрианов, Н. М. Павлов, А. С. Савельев. ФТП, 14, с. 1202, (1980).
8. Омелеяновский Э.М., Фистуль В.И. Примесь переходных элементов в полупроводниках. Высшая школа. 2003.
9. М.В. Фок. Академия Наук СССР, Труды Физического Института им. П. Н. Лебедева, 1972, т. 59, с.3.
10. Е.И. Георгицэ, Л.М. Гуцулеак и др. ФТП, 1991, т. 25, в. 11, pp. 1960.
11. В.Ф. Агикян, Н.Н. Васильев. ФТП, 42, с. 816 (2000).

**TRAININGUL COGNITIV LA PERSOANELE  
CU EDENTAȚIE PARȚIALĂ ȘI DEREGLĂRI COGNITIVE**  
**Victor Lacusta, Rita Savocikin, Victoria Cereș, Angela Gîlea, Irina Șincarenco**  
Catedra Medicina alternativă și complementară, USMF „Nicolae Testemițanu”

### Summary

#### *Cognitive training in people with partially edentulous and cognitive disturbance*

The article presents the main principles of the cognitive-motor training used for the correction of visual-spacial attention and working memory in people with partially edentulous. It was shown that in order to increase the effectiveness of correction of cognitive disorders each patient needs training on individual programs (cognitive-mioactivation or cognitive miorelaxing)