

CATODO ȘI RÖENTGHENO – LUMINOFORI ÎN BAZA $CdGa_2S_4$

Dr.conf.univ. A. Maciuga, dr.conf.univ. R. Radu, dr.conf.univ. V. Pîntea, dr.hab.prof.univ. P. Stoicev, V. Palancică.

Universitatea Tehnică a Moldovei

ÎNTRUDUCERE

Luminoforii sunt substanțele care luminează sub acțiunea diferitor surse de excitare. În funcție de aceasta deosebim luminofori – excitarea cărora are loc sub acțiunea luminii din diapazonul ultra-violet, vizibil sau infraroșu; catodoluminofori – excitarea cu flux de electroni accelerați; electroluminofori – excitarea prin câmp electric și röntghenoluminofori – excitarea sub acțiunea razelor X [1, 2].

Luminoforii au o aplicație largă în diferite domenii ale activității practice cum ar fi: televiziunea alb-negru, în culori, ecrane pentru oscilografe și tuburi pentru radiolocație, etc. Luminoforii sunt de neînlocuit pentru vizualizarea radiației infraroșii. Proprietățile luminescente ale substanțelor neorganice sunt condiționate de defectele structurale și de impuritățile care afectează rețeaua cristalină a compușilor ce formează baza luminoforului și care apar în procesul de sinteză. Defectele structurale reprezintă vacanțe, sau atomi și ioni aranjați în spațiul dintre nodurile rețelei cristaline. Luminescența bazei, în așa caz, este neactivată. În caz contrar, când în procesul de sintetizare se introduc în mod special ioni sau atomi ale elementelor străine bazei, se manifestă luminescența activată.

În prezenta lucrare ne vom referi la luminofori, în care luminescența este legată cu recombinația sarcinilor de sens opus (electroni și goluri) și care se numesc luminofori de recombinație. În calitate de bază la acești luminofori servesc compușii semiconductori tripli. Rețeaua lor cristalină este acel mediu în care se dezvoltă fenomenul de luminescență, ceea ce dă posibilitatea de a varia în diapazon larg proprietățile luminescente, prin schimbarea componenței bazei sau a luminoforului în întregime.

În calitate de material de studiu a fost folosit luminofor format pe baza monocristalelor de tiogallat de cadmiu ($CdGa_2S_4$) și $ZnS:Cu(0,15\%Cu)$ în formă de praf. Preventiv, $CdGa_2S_4$ a fost supus prelucrării mecanice și transformat în praf. Proba finală conținea 95% $CdGa_2S_4$ și respectiv 5% $ZnS:Cu$. Acest amestec a fost depus și fixat pe o placă de sticlă și prelucrat în mod special. Grosimea stratului depus fiind de ordinul 0,5 mm.

1. INSTALAȚIILE DE MĂSURARE

Instalația experimentală a fost realizată pe baza microscopului electronic YЭМВ-100K. 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.

Sistemul de captare și înregistrare a radiației catodoluminescente a microscopului electronic este reprezentat pe (fig. 1), ce conține partea optică, care dădea posibilitatea de a acumula radiația optică de pe suprafața probei și sistema de înregistrare a luminescenței catodice.

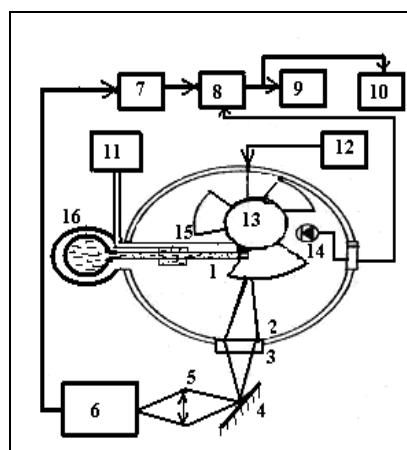


Figura 1. Sistemul de captare și înregistrare a radiației luminescente: 1 - proba pentru cercetări; 2, 3, 5 - lentile de cuarț; 4 - oglindă; 6 - sistem de dispersare bazat pe oglinda de difracție; 7 - fotomultiplicator; 8 - detector sincron; 9 - potențiometrul înregistrator; 10 - voltmetru electronic;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

Fluxul de lumină, de pe suprafața probei cu ajutorul lentilelor de cuarț și oglinzii, se focusa pe fotomultiplicatorul, ФЭУ-18, atașat la spectrograful ИСП-51. În calitate de dispozitive de înregistrare pentru lungimile de undă cuprinse în intervalul (3800-10000) Å. Modularea sistemii date permitea de a obține impulsul fluxului de electroni de o durată $\approx 100 \mu ks$. 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 efectuează 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 și împiedică formarea unui câmp electric de semn contrar câmpului accelerat, și ceea ce ar fi condus la micșorarea energiei electronilor accelerați care bombardează suprafața materialului și în așa mod ar fi micșorat eficacitatea catodoluminescenței.

În lucrarea dată, de asemenea sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale cu aplicarea razelor X. Instalația folosită pentru cercetări este reprezentată pe (fig. 2). În calitate de sursă de raze X, a fost folosită o instalație portativă, produsă în serie, care nu cere răcire suplimentară cu apă. Ea este alcătuită dintr-un tub de raze X cu anodul din cupru (Cu). Blocul de alimentare asigură tensiune înaltă în limitele 5 – 45 kV și curenți anodici, până la $5 \cdot 10^{-4} A$.

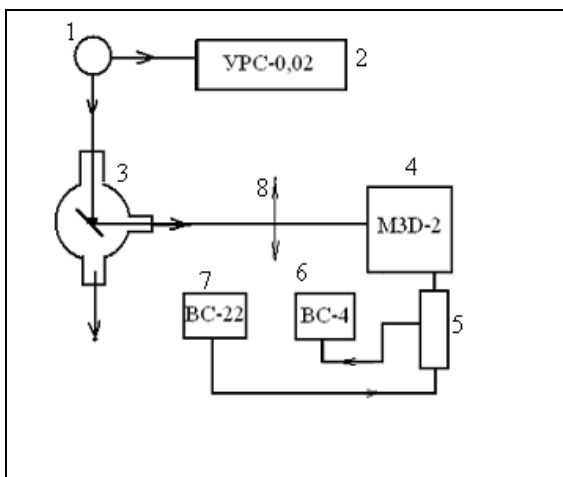


Figura 2. Macheta instalației. 1 - tub de raze X BCM – I; 2 - bloc de alimentare cu tensiune catodică și tensiune anodică; 3 - vasul Diuar, cu sistemul de evacuare a aerului; 4 - sistemul de dispersare (monocromator cu rețea de difracție pe oglindă); 5 – fotomultiplicator; 6 - amplificator a semnalului electric; 7 - bloc de alimentare cu tensiune înaltă ($U \leq 3,8 kV$); 8 - sistemul de lentile prin care se focusează radiația luminescentă.

2. CARACTERISTICELE SPECTRALE ALE LUMINOFORULUI ($CdGa_2S_4$) - ZnS : Cu

În fig. 3 sunt expuse atât spectrele componentelor: bazei $CdGa_2S_4$ și activatorului ZnS : Cu cât și a luminoforului $CdGa_2S_4 \div ZnS : Cu$. Observăm că spectrul tiogalatalui de cadmiu, transformat prin prelucrare mecanică și termică din monocristal în praf, diferă esențial de spectrul de emisie al monocristalului de $CdGa_2S_4$ (fig. 4). Este o singură coincidență – în ambele spectre se evidențiază maximumul $2,07 eV$. Spectrul activatorului ZnS : Cu conține maximumul absolut la $\approx 2,35 eV$ și un platou la $\approx 2,70 eV$, având semilățimea $h\nu/2 \approx 0,55 eV$, față de $0,28 eV$ pentru $CdGa_2S_4$, pastilă. Spectrul luminoforului $CdGa_2S_4 \div ZnS : Cu$ conține maximumul absolut la $\approx 2,07 eV$, un maximum relativ slab la $\approx 2,35 eV$ și un platou la $\approx 2,70 eV$. Semilățimea spectrului este considerabil mai mare, alcătuită $\approx 0,70 eV$.

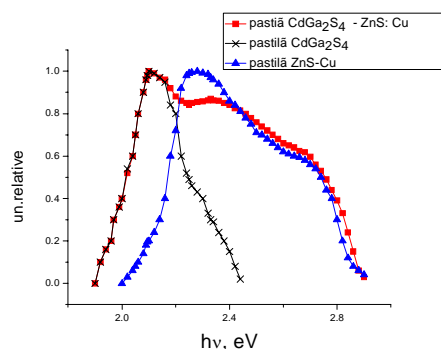


Figura 3. Spectrele de röntghenoluminescență la 300 K

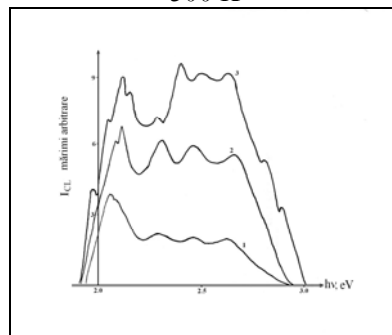


Figura 4 Spectrele de CL ale monocristalelor de $CdGa_2S_4$ la 300 K.

Densitatea superficială de excitare:

$$j_1 = 3,6 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}, \quad j = 2 \cdot j_1, \quad j_3 = 3,5 j_1.$$

3. ANALIZA DATELOR EXPERIMENTALE

Specificul excitației cu raze X sau electroni accelerați în comparație cu fotoexcitația, constă în faptul că în acest caz asupra luminoforului acționează fotoni cu energii considerabil mult mai mari. Emisia luminoforului nu este provocată nemijlocit de acțiunea razelor X, dar de electronii zmulși din atomii sau ionii bazei luminoforului de către radiația röntghen. În contestul dat, röntghenoluminescența are aceleași particularități ca și catodoluminescența. Deosebirea constă doar în faptul că eficacitatea excitației cu razele X crește cu creșterea coeficientului de absorbție a radiației X, care, după cum se cunoaște, crește în funcție de numărul atomic al elementelor.

De aceea în calitate de röntghenoluminofori este rațional de folosit compuși care conțin elemente grele, cum ar fi Cd , Ba , W , etc.

Eficacitatea luminoforilor la fel ca și a ecranelor realizate pe baza lor poate fi apreciată [3] conform relației în care întră câțiva coeficienți adimensionali

$$G = \alpha \cdot \eta \cdot \beta \cdot \kappa,$$

unde α - partea absorbită a radiației excitante, β - partea radiației luminoforului, care este de pe suprafața lui.

La excitația cu electroni accelerați, care sunt „absorbiți” de stratul relativ subțire al luminoforului, coeficienții α și β sunt relativ mari ($\approx 0,9$ fiecare) și de aceea eficacitatea luminoforului este determinată de η și K , unde η - coeficientul care caracterizează gradul de transformare a energiei radiației excitante în radiația vizibilă, luminescentă. Coeficientul K se numește coeficientul corespondenței spectrale [4, 5]. El atinge valoarea maximă egală cu unitatea, când fâșia de luminescență coincide cu fâșia de sensibilitate a detectorului de lumină. În cazul excitației cu raze X, α este mult mai mic din care cauză intensitatea röntghenoluminescenței este mai mică ca intensitatea catodoluminescenței.

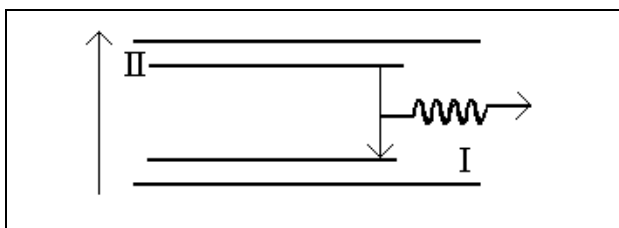


Figura 5. Modelul tranzițiilor fenomenului de luminescență în luminoforii $CdGa_2S_4 \div ZnS : Cu$

Modelul clasic al procesului de luminescență în cazul luminoforilor formați pe baza materialelor semiconductoare este expus de autorii [6]. Conform acestui model (fig.5) nivelul de bază este aranjat aproape de banda de valență, iar nivelul excitat II-mai jos de banda de conductibilitate. După excitarea produsă de electronii zmulși de la atomii bazei (Cd) și formarea electronilor și golurilor, pentru nivelul I este mai mare probabilitatea de a acapara electronii din zona de conductibilitate, iar pentru nivelul II – golurile din zona de valență. Luminescența apare ca rezultatul tranziției electronului de pe nivelul II pe nivelul I. Adică se realizează tranziția donor – acceptor.

Spectrul $CdGa_2S_4 \div ZnS : Cu$ (95%, 5%) demonstrează că are loc o „activare” a $CdGa_2S_4$ și că folosind diferiți activatori se pot diversifica proprietățile luminescente ale bazei atât după intensitatea cât și după semilățimea benzii de emisie.

Bibliografie

1. Zhitar' V.F., Machiuga A.I. *Rekombinacionnoe izluchenie tiogalatta pri e'lectronnom vozbuzhdenii. Izv. AN MSSR, ser. fiz. tehn. i matem. nauc, 1996 №1, s. 57-60.*
2. R. Radu, A. Maciuga, I. Stratan, V. Pîntea. *Modelarea procesului de uscare a textolului de sticlă. Conf.Tehn.-șt. Jub. a Colab. Doct. și Stud., UTM, V-2, 8-9 octombrie, Chișinău 2004, pag.39-40.*
3. A. M. Gurvich. *Vvedenie v fizicheskuyu ximiyu kristallofosforovoyu. Moskva, „Vy'sshaya shkola” 1982.*
4. Fok M.B. *Vvedenie v kinetiku lyuminescenzii kristallofosforov, M. „Nauka”, 1964, s. 283.*
5. Antonov-Romanovschi V.V. *Kinetika fotolyuminescenzii kristallofosforov. M., „Nauka”, 1966, s. 323.*
6. A. M. Gurvich, Katomina R.V., Myagkova M.G., Petrova I.Yu., Tsimbak M.I., *Zhurnal prikladnoi spektroskopii. 1977, t.26, str. 75.*