

## UNELE PROPRIETĂȚI OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI

## DE GaSe ȘI GaS DOPATE CU Cu

*Petru GAȘIN\**, *Elmira CUCULESCU*, *Igor EVTODIEV*, *Sergiu ANGHEL*, *Mihail CARAMAN*

*Catedra Meteorologie, Metrologie și Fizică Experimentală*

*\*Catedra Fizică Aplicată și Informatică*

GaS and GaSe doped with Cu thin films have been deposited by "flash" evaporation. The thickness of the layers varied from 138 to 1450 nm. The absorption spectra in the fundamental band edge region have been studied. The optical band gap has been determined as follows: 2.42 eV for GaS (Cu) and 1.92 eV for GaSe (Cu). The fabrication temperature for obtaining amorphous and nanocrystalline GaSe has been determined as 390 K and 623 K respectively.

**Introducere**

Semiconductorii de tipul  $A^{III}B^{VI}$  se cristalizează sub formă de straturi. În fiecare împachetare stratificată atomii calcogenului și ai metalului formează plane aranjate în ordinea Hal-Me-Me-Hal. Legăturile atomare în interiorul împachetării stratificate sunt realizate de forțe covalente, pe când între împachetări – de forțe polarizabile (de tip Van-der-Waals). Legăturile de valență la suprafața împachetării stratificate în cristalele de GaS și GaSe sunt închise, ceea ce determină o concentrație mică a densității stărilor de suprafață. Concentrația mică a stărilor de suprafață în ansamblu cu valoarea relativ mică a coeficientului de absorbție în banda fundamentală sunt două condiții necesare ce determină performanța parametrilor tehnici ai tranzistoarelor cu efect de câmp de tipul metal-semiconductor, ai tranzistorului bipolar cu heterojuncțiune [1] ș.a. Aceste cerințe le satisfac straturile subțiri din compușii  $A^{III}B^{VI}$ , ceea ce determină că straturile suprasubțiri de GaS și GaSe tot mai larg se folosesc în calitate de strat de acoperire în structurile metal-semiconductor [2,3]. Îmbunătățirea parametrilor tehnici ai dispozitivelor cu strat pasiv de GaS și GaSe se prevede prin micșorarea defectelor structurale, îndeosebi în interiorul împachetării stratificate (în subrețeaua metalului). După cum s-a demonstrat în [4], doparea cristalelor de GaSe cu Cu în concentrații mici ( $\sim 0,1\%$  at.) conduce la micșorarea defectelor în subrețeaua metalului și se manifestă prin micșorarea concentrației nivelelor de captură cu energie mică.

În lucrare se analizează spectrele de absorbție în domeniul marginii benzii fundamentale a straturilor monocristaline de GaS și GaSe dopate cu Cu, din care se determină caracterul tranzițiilor optice și lărgimea benzii optice a acestor materiale.

**Metodica experimentului**

Straturile subțiri de GaS (Cu) și GaSe (Cu) au fost obținute prin evaporare termică a pulberii preparate din monocristalele respective. Pulberea granulară cu dimensiuni  $d \leq 10 \mu\text{m}$  a fost preparată din monocristale de GaS și GaSe cu concentrația atomilor de Cu de  $1\%$  at. Straturile au fost obținute în vid de  $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}$  Torr. Evaporarea cantităților dozate ( $m \approx 2$  mg) de pulbere s-a efectuat de pe o placă de W cu temperatura de  $\sim 2500$  K. Ciclul de evaporare instantanee avea durata de 2 s. Straturile cu grosimea de la 120 nm până la 2000 nm au fost crescute pe substrat de sticlă la temperaturi de 120 și 250°C.

Structura cristalină a straturilor subțiri a fost analizată cu ajutorul unui difractometru de raze X de tipul DRON cu radiația  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), unghiul de difracție  $2\theta$  a fost scanat în intervalul de la  $10^\circ$  până la  $60^\circ$ . Spectrele de transmisie optică  $t(\hbar\omega)$  și de reflexie  $R(\hbar\omega)$  în domeniul energiilor  $1,5 \div 3,6$  eV la temperatura 293 K au fost obținute cu un spectrofotometru de tipul Specord M 40. Măsurătorile de absorbție și reflexie au fost efectuate la straturi nanocristaline la temperatura 293 K, ținându-se seama că pentru compușii GaS și GaSe în domeniul marginii benzii de absorbție fundamentală se satisface inegalitatea  $\frac{k^2}{n^2} \ll 1$  ( $k$  și  $n$  sunt indicii de absorbție și de refracție) [5]. Coeficientul de absorbție  $\alpha$  a fost determinat din expresia

$$t = \frac{(1-R)^2}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}, \quad (1)$$

unde  $d$  este grosimea straturilor analizate, mărime determinată din tabloul de interferență în domeniul de transparență optică a eșantionului.

## Rezultatele experimentale și interpretarea lor

### Structura straturilor de GaS (Cu) și GaSe (Cu)

Straturile subțiri de GaS (Cu) și GaSe (Cu) preparate prin evaporare termică pe substrat din sticlă sunt uniforme pe suprafață, fără microdefecte și au o adhezie bună cu suprafața sticlei. Difractogramele de radiație X au fost înregistrate la straturi cu grosimea de  $\sim 0,25 \mu\text{m}$ . În Figura 1 (a și b) sunt prezentate difractogramele de raze X ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), înregistrate de la straturi preparate pe substraturi de sticlă la temperatura de 390 K și 623 K, respectiv. După cum se vede din aceste imprimări, straturile de GaSe preparate pe suport de sticlă la temperatura de 390 K sunt amorfe, pe când la temperatura substratului de 623 K în strat se formează germeni de cristalizare, a căror difracție de la sistemul de plane (004) formează un maxim la unghiul  $2\theta = 22^\circ$ . Acest maxim are o formă simetrică care poate fi aproximată printr-un profil gaussian.

După cum s-a arătat în [6], semilărgimea maximului de difracție  $\Delta\theta$  este determinată de dimensiunile medii ale germenilor de cristalizare  $l$  și, dacă nu se ține seama de microtensiunile din strat, se scrie sub forma:

$$\Delta\theta = \frac{0,9\lambda}{l \cos\theta}, \quad (2)$$

unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X utilizate,  $\theta$  – unghiul de difracție.

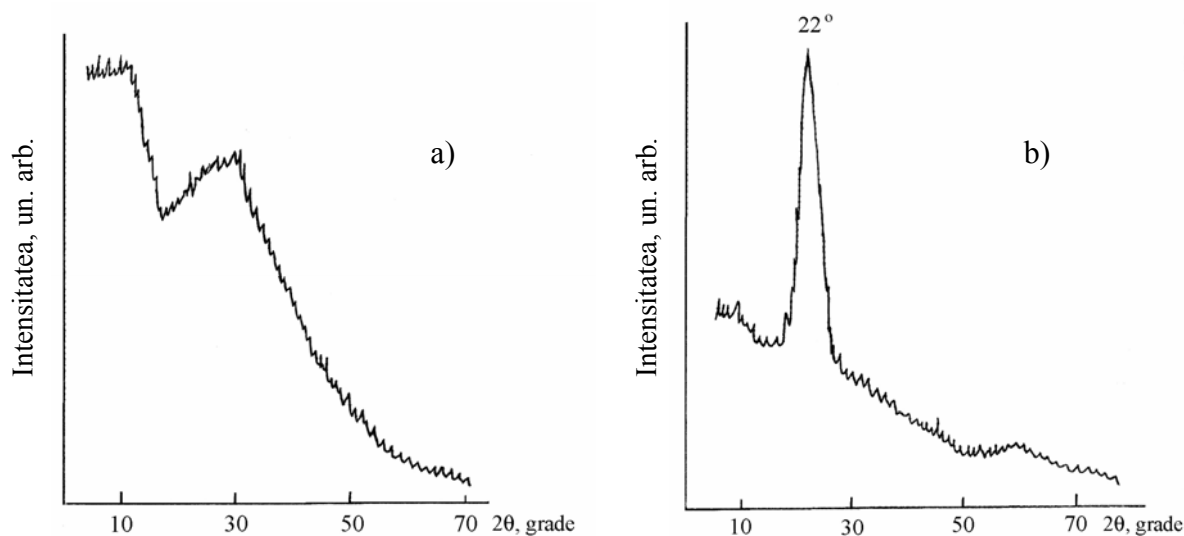


Fig.1. Difractogramele straturilor subțiri de GaSe preparate prin evaporare termică pe suport de sticlă la temperatura de 390 K (a) și 623 K (b).

Valoarea medie a dimensiunii germenilor de cristalizare în direcția (004) evaluată în conformitate cu formula (2) pentru probele cu grosimea de  $0,25 \mu\text{m}$  este de  $\sim 7 \text{ nm}$ . În calcule s-a luat în considerație lărgirea maximului de difracție datorită prezenței conturului instrumental al instalației, care pentru unghiul de difracție  $2\theta \approx 22^\circ$  este de  $1,7^\circ$ .

Dimensiunile cristalitelor în straturile de GaS preparate pe substrat de sticlă la temperatura  $\sim 610 \text{ K}$  pe direcția (004) au avut același ordin de mărime ca și al straturilor de GaSe.

### Absorbția optică în straturile subțiri de GaSe (Cu)

Spectrele caracteristice de absorbție ale straturilor subțiri de GaSe (Cu) preparate pe substrat din sticlă la temperatura 610 K sunt prezentate în Figura 2. Temperatura evaporatorului a variat de la  $2480^\circ\text{C}$  (curba 1) până la  $1470^\circ\text{C}$  (curba 6). După cum se vede, marginea benzilor de absorbție pentru temperaturi ale evaporatorului cuprinse în limitele  $2300\text{--}2480^\circ\text{C}$  este localizată în apropiere de  $2,0 \text{ eV}$ , mărime caracteristică pentru spectrele de absorbție ale cristalelor folosite în calitate de sursă de vapori. La micșorarea temperaturii evaporatorului  $T \leq 2070^\circ\text{C}$ , o dată cu evaporarea compoziției stoechiometrică Ga-Se (1:1) are loc, probabil, formarea compozițiilor chimice (de exemplu,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) sau a compoziției multifazice a acestuia [7], a căror margine a benzii de absorbție este localizată în domeniul IR al spectrului.

Proprietățile optice ale materialelor semiconductoare sunt determinate de indicii de refracție complex

$$n^*(\hbar\omega) = n(\hbar\omega) - ik(\hbar\omega), \quad (3)$$

unde  $n$  este indicele de refracție, iar  $k$  – indicele de absorbție, mărimi ce depind de energia fotonilor incidenți pe eșantion. După cum a fost arătat în [8], marginea benzii de absorbție fundamentală a materialelor sub formă de straturi subțiri poate fi scrisă sub forma:

$$\alpha \hbar \omega = A(\hbar \omega - E_{opt})^\gamma, \quad (4)$$

unde  $A$  este o constantă ( $A = \frac{e^2}{nch^2 m_e^*} (2m_r)^{3/2}$ ),

aici  $m_e^*$  și  $m_r$  sunt masa efectivă și masa redusă a purtătorilor de sarcină majoritari,  $E_{opt}$  este lărgimea benzii optice a materialului respectiv.

După cum se vede din Figura 3, caracteristicile spectrale se prezintă sub formă de linii pentru termenul de putere  $\gamma$  din formula (4) egal cu 2. Totodată, observăm că liniile 1-3 pentru straturile de GaSe (Cu) preparate prin evaporare discretă de pe încălzitor cu temperatura cuprinsă în intervalul (2320÷2480) converg la una și aceeași energie a benzii optice  $E_{opt}$  egală cu 1,92 eV, mărime care bine corelează cu lărgimea benzii optice a cristalelor de GaSe (1% at. Cu) luate ca sursă de vapori. Lărgimea benzii optice  $E_{opt}$  a straturilor preparate prin evaporare de pe placă de wolfram cu temperatura  $T_e \leq 2070^\circ\text{C}$  este mult mai mică de 1,92 eV și are tendința de a se micșora o dată cu temperatura evaporatorului. Așadar, putem concluziona că la aceste temperaturi ale evaporatorului masa de substanță de 2-5 mg în procesul de evaporare își schimbă compoziția stoechiometrică.

#### Absorbția optică în straturile subțiri de GaS (Cu)

În Figura 4 sunt prezentate, pentru comparare, spectrele de absorbție la temperatura normală ( $T = 293\text{ K}$ ) a monocristalelor de GaS și GaS dopate cu cupru având concentrația de la 0,2% at. până la 1% at. După cum este ușor de observat din aceste grafice, prezența atomilor de Cu conduce la mărirea coeficientului de absorbție în tot intervalul spectral – de la 2,4 eV până la 2,9 eV. La energii ale fotonilor  $\hbar \omega \geq 2,62\text{ eV}$  coeficientul de absorbție exponențial crește o dată cu energia. În acest domeniu spectral, pentru concentrații ale atomilor de Cu  $C \leq 0,5\%$  at., caracteristicile  $(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = f(\hbar \omega)$  converg către 2,62 eV, mărime care bine corelează cu lărgimea benzii interzise în cristalele de GaS pentru tranziții optice directe în centrul zonei Brillouin. Mult mai pronunțat (a se vedea curba 4, Fig.4) se evidențiază schimbarea caracterului dependenței  $\alpha = f(\hbar \omega)$  pentru cristalele de GaS (1% at. Cu). Pentru acest material coeficientul de absorbție crește cu mai mult de 10% pe tot intervalul spectral de la 2,35 eV până la 2,9 eV.

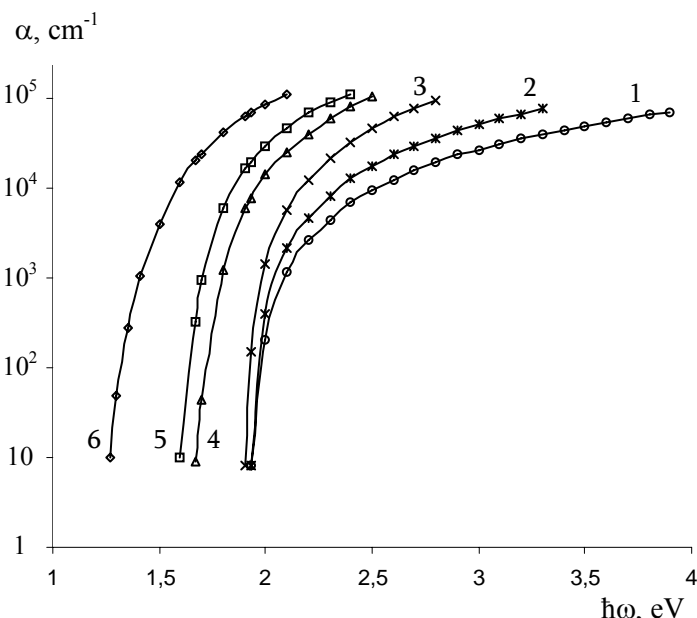


Fig.2. Dependenta spectrală a coeficientului de absorbție al straturilor subțiri de GaSe (Cu) obținute prin evaporare în impuls la temperaturi  $T_e$  diferite ale evaporatorului: 1 – 2480°C; 2 – 2410°C; 3 – 2320°C; 4 – 2070°C; 5 – 1820°C; 6 – 1470°C.

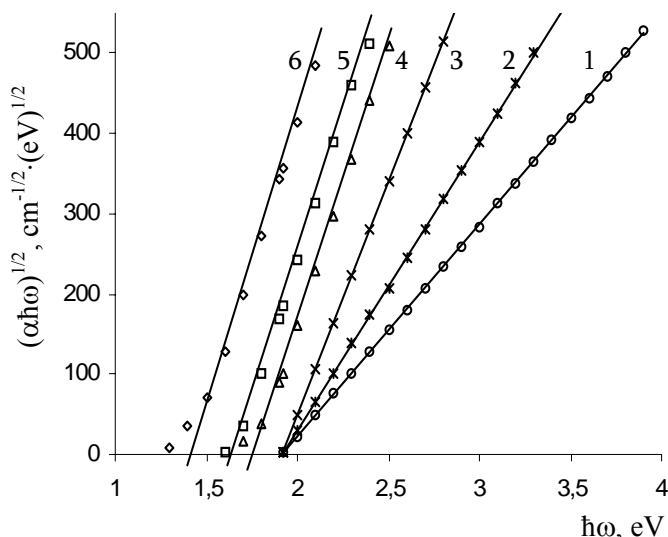
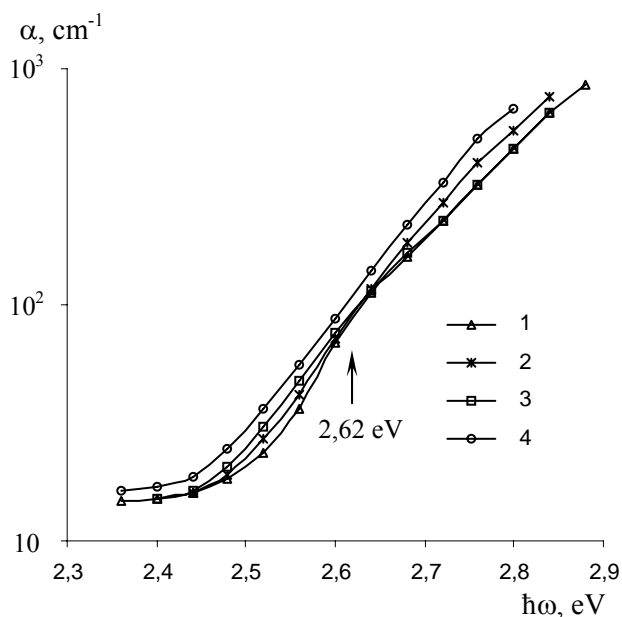


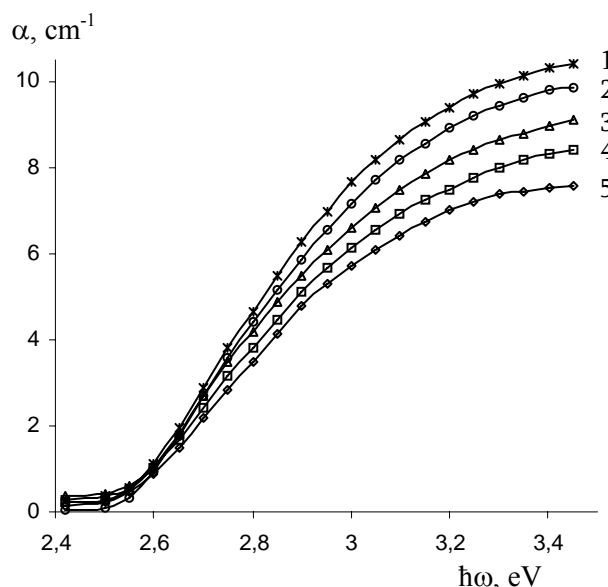
Fig.3. Dependenta  $(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = f(\hbar \omega)$  pentru straturile subțiri de GaSe preparate prin evaporare instantanee la temperaturi  $T_e$  diferite ale evaporatorului: 1 – 2480°C; 2 – 2410°C; 3 – 2320°C; 4 – 2070°C; 5 – 1820°C; 6 – 1470°C.

În cele ce urmează vom analiza spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de GaS (Cu) preparate prin evaporare discretă a cristalelor de GaS (1% at. Cu). Temperatura evaporatorului a fost de 2450°C.

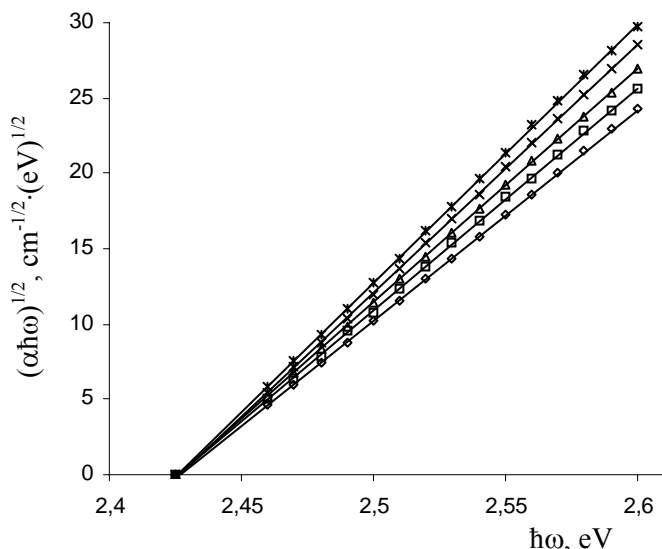
În Figura 5 sunt prezentate caracteristicile spectrale  $\alpha = f(\hbar\omega)$  ale straturilor de GaS (Cu) cu grosimea de la 138 nm (curba 1) până la 1450 nm (curba 6). După cum se vede din această figură, coeficientul de absorbție la energii a fotonilor incidenti  $\hbar\omega > 2,6$  eV este în creștere o dată cu micșorarea grosimii stratului. Această creștere este mult mai pronunțată la energii din adâncul benzii fundamentale, fapt ce servește drept confirmare că absorbția optică în banda fundamentală este determinată de modificarea densității combinate de stări care la grosimi nanometrice ale stratului suferă schimbări esențiale. Putem considera că aportul stărilor de suprafață în mărimea absolută a coeficientului de absorbție în straturi subțiri, precum și în monocristale masive, este suficient de mică.



**Fig.4.** Dependenta spectrală a coeficientului de absorbție al straturilor monocristaline de GaS dopate cu Cu la  $T = 293$  K.  
1 – GaS; 2 – GaS (0,2% at. Cu);  
3 – GaS (0,5% at. Cu); 4 – GaS (1% at. Cu).



**Fig.5.** Dependenta spectrală a coeficientului de absorbție al straturilor subțiri de GaS preparate prin evaporare instantanee a monocristalelor de GaS (1% at. Cu) la  $T = 293$  K.  
Grosimea stratului: 1 – 138 nm; 2 – 340 nm;  
3 – 780 nm; 4 – 1,10  $\mu\text{m}$ ; 5 – 1,45  $\mu\text{m}$ .



**Fig.6.** Dependenta  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  pentru straturile subțiri de GaS (Cu) la  $T = 293$  K.

După cum se vede din Figura 6, distribuția spectrală a coeficientului de absorbție în straturile subțiri de GaS (Cu), în intervalul spectral de la 2,45 eV până la 2,6 eV, satisface formula (4) pentru  $\gamma = 1/2$ . Lărgimea benzii optice obținute prin extrapolarea segmentelor liniare ale funcției  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  spre zero nu depinde de grosimea stratului (pentru  $138 \text{ nm} \leq d \leq 1450 \text{ nm}$ ) și la temperatura normală este egală cu 2,42 eV.

### Concluzii

- ✓ Prin evaporare discretă a pulberii cristaline de GaSe (Cu) pe substrat de sticlă la temperatura de 120°C se obțin straturi amorfice, iar la temperatura de 250°C se obțin straturi nanocristaline. Dimensiunile medii ale cristalitelor pe direcția (004) sunt de  $\sim 7$  nm.

- ✓ Lărgimea benzii optice a straturilor monocristaline de GaSe la temperatura 293 K este egală cu 1,92 eV.
- ✓ Coeficientul de absorbție al straturilor de GaS (Cu) cu grosimi nanometrice (138÷1450) nm în adâncul benzii de absorbție fundamentală crește o dată cu micșorarea grosimii stratului.
- ✓ Caracteristicile spectrale ale coeficientului de absorbție pentru straturile nanometrice de GaS (Cu) se descrie cu o funcție de putere ( $\gamma=2$ ).
- ✓ Lărgimea benzii optice a straturilor de GaS (Cu) la temperatura 293 K este egală cu 2,42 eV.

**Referințe:**

1. Milnes A.G., Feucht D.L. Heterojunctions and metal-semiconductor junctions. - London: Acad. Pres. New York, 1972, p.420.
2. Okamoto N., Takahashi T., Tamaka H., Takikawa M. // Jap. J. Appl. Phys. - 1998. - Vol.37. - P.3248-3251.
3. Fritsche R., Jaeckel B., Klein A., Jaegermann W. // Applied Surface Science. - 2004. - No234. - P.321-327.
4. Evtodiev I., Cuculescu El., Rusu M., Caraman M. Study of recombination mechanisms in crystals GaSe doped with Cu, Cd and Sn // Moldavian Journal of the Physical Sciences. - Vol.4. - No2. - P.216-221.
5. Мушинский В.П., Караман М.И. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия. - Кишинев: Штиинца, 1973. - 114 с.
6. Klug H.P., Alexander L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. - New York: Wiley, 1974, p.348.
7. Медведева З.С. Халькогениды галлия и индия. - Москва: Наука, 1969. - 178 с.
8. Tauc J., Grigorovici R. // Phys. Stat. Sol. - 1966. - No15. - P.627.

*Prezentat la 07.02.2007*