

CZU:

## **MODIFICAREA STRUCTURII DE BENZI ENERGETICE AL ANTIMONIDULUI DE GALIU SUB INFLUIENȚA TEMPERATURII**

**Eugen Gheorghită**, prof.dr.hab.; **Alexei Mihălache**, doctorand  
(Universitatea de Stat Tiraspol, Republica Moldova)

În lucrarea dată se prezintă pentru discuție rezultatele studierii efectelor optice și de fotoconducție al antimonidului de galiu nedopat. S-au studiat efectele de transparență optică și de fotoconducție al antimonidului de galiu pentru intervalul de temperaturi ( $4,2 \div 300$  K) în lipsa câmpului magnetic exterior. S-a studiat modificarea structurii de benzi energetice al antimonidului de galiu sub influența temperaturii în intervalul de temperaturi ( $4,2 \div 300$  K).

Interesul cercetării antimonidului de galiu și soluțiilor solide în baza lui, cum ar fi InSb-GaSb, AlSb - GaSb e.c.t. este condiționat de perspectiva lor de a confecționa dispozitive optoelectronice cu caracteristici performante pentru „ferestrele” de transparență ale atmosferei. Dutta și alții [1] au publicat proprietățile structurale ale antimonidului de galiu. Lărgimea benzilor de energie interzisă cu valori înguste sunt compușii antimonizilor din grupa  $A^{III}B^V$ , care reprezintă aplicații cu implicarea lungimilor de undă mari din familia compușilor semiconductoarelor  $A^{III}B^V$ . Lărgimea benzii interzise al antimonidului de galiu ( $1,6 \mu\text{m}$ ) variază pentru antimonizii de indiu, talii ( $>11 \mu\text{m}$ ). Materialele cu lărgimea benzii interzise înguste au interes deosebit fiind folosite pentru construcția dispozitivelor, inclusiv celule solare. Mobilitatea mare a electronilor, de asemenea este o consecință a lărgimii benzii interzise înguste, face utilizarea acestor materiale potențiale pentru aparatele electronice criogene. Astfel compușii semiconductoarelor ce conțin-Sb sânt extrem de utile pentru detectoare și emițătoare în infraroșu în limitele  $1,3-1,55 \mu\text{m}$ , utilizarea fibrelor optice în sistemele de  $3-5 \mu\text{m}$ , prezintă interes în utilizarea senzorilor chimice, comunicarea la distanțe lungi a sistemului utilizat în bază fibrelor optice  $\text{SiO}_2$  și chiar în limitele  $8-12 \mu\text{m}$  regim de vizibilitate în timpul nopții și aplicare în imagini infraroșu.

Antimonidul de galiu nedopat studiat în această lucrare s-a obținut prin următorul proces tehnologic: sinteza antimonidului de galiu în eprubete evacuate din cuarț optic din elementele (galiu, stibiu) pure; containerul cu componentele respective a fost instalat în cuptorul electric în care se menținea temperatura  $900^\circ\text{C}$  conectat cu un vibrator mecanic de frecvența  $50$  Hz. În condițiile tehnologice enunțate mai sus, procesul de sinteză a durat  $24$  ore, apoi cuptorul electric cu containerul în care a decurs sinteza s-a răcit în regim liber. Următoarea etapă a procesului tehnologic de obținere al antimonidului de galiu este omogenizarea și procesul de creștere a monocristalelor în instalația de topire zonală.

Din efectele galvanomagnetice s-a determinat concentrația  $(N_A - N_D) = (2 \cdot 10^{17} \div 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ . Folosind metoda descrisă în lucrarea [2] s-a determinat

lărgimea benzii energetice interzise în concepția că rolul principal în tranzițiile optice îi aparține tranzițiilor directe de tipul (banda energetică de valență – banda energetică de conducție). Structura de benzi energetice al antimonidului de galiu este prezentat în fig. 1 [3] (diagrama tranzițiilor analizată este imaginată).

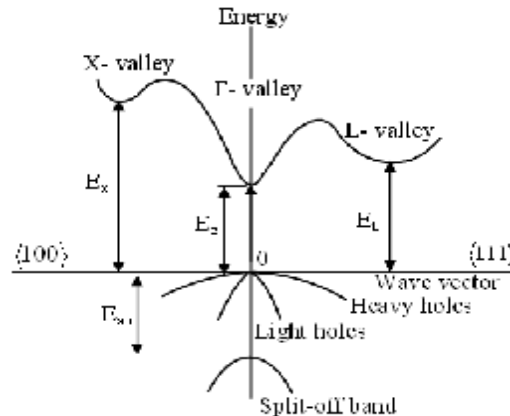


Fig. 1. Structura de benzi energetice al antimonidului de galiu [3].

Din această structură se evidențiază următoarele particularități în banda de conducție, se evidențiază trei minime energetice pentru  $k = 0$  energia corespunde  $E_g = 0,726$  eV și două minime pentru  $k \neq 0$   $E_x = 1,033$  eV;  $E_L = 0,811$  eV. Banda de valență este compusă din banda energetică a gurilor grele și banda energetică a gurilor ușoare și energia despiciții spin-orbită. Cristalele GaSb obținute prin diferite metode sunt de tip-p.

Antimonidul de galiu GaSb face parte din familia semiconductoarelor din grupa  $A^{III}B^V$  cu lărgimea benzii interzise  $E_g = 0,726$  eV la temperatura  $T = 300$  K. În fig. 2 este prezentat dependența lărgimii benzii energetice interzise respectiv lungimii de undă în funcție de constanta rețelei pentru semiconductoarele  $A^{III}B^V$ .

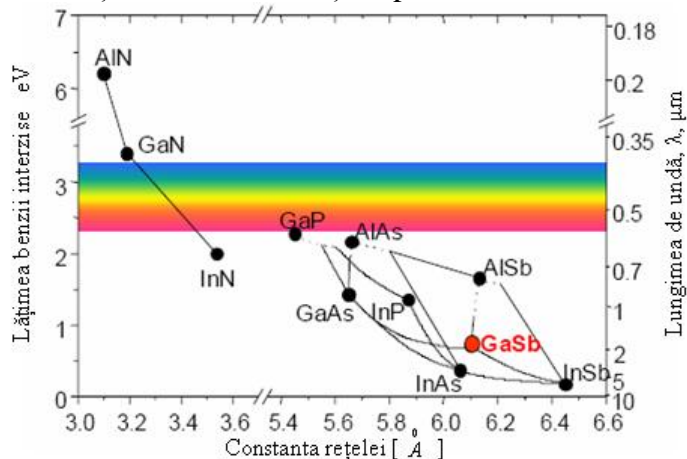


Fig. 2. Dependența lărgimii benzii energetice interzise respectiv lungimea de undă în funcție de constanta rețelei pentru semiconductoarele de tipul  $A^{III}B^V$ .

Antimonidul de galiu în stare cristalină are o structură de tip zinc blendă aparentă la grupa de simetrie  $T_d^2 - F43m$  cu constanta rețelei  $6.09593 \text{ \AA}$ . În comparație cu semiconductoarele elementare cu legături pur covalente, legăturile în compușii de tip zinc –blendă sânt mixte de tipul covalent – ionic. Această structură este ilustrată în fig. 3 care poate fi interpretată ca două rețele cubice-fețe-centrate participând atomii grupelor III și V situați în diferite subrețele.

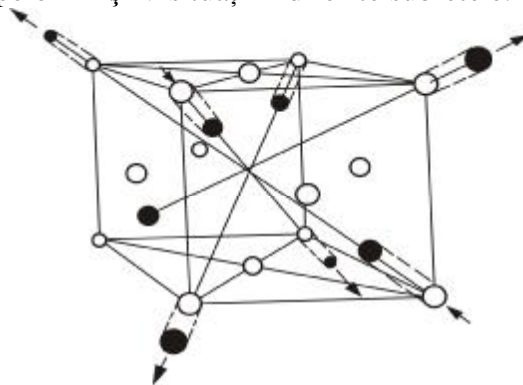


Fig. 3. Structura de tip zinc blendă.

Astfel caracteristica acestui material inclusiv dependența lățimii zonei interzise față de temperatură este importantă. Studiul absorbției fundamentale referindu-se la tranziția din zona de valență în zona de conductibilitate permite cunoașterea lățimii zonei interzise a semiconductoarelor. Așa cum GaSb are banda de energie directă, coeficientul de absorbție pentru tranziția permisă, are loc conform ecuației bine –cunoscute:

$$a = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

unde  $A$  este stabilit în special de indicele de refracție precum și de masa efectivă a electronilor și golurilor,  $h\nu$  - energia de excitație optică,  $E_g$  - este valoarea energiei interzise. Calculele și experimentele tehnice ale dependenței lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură, îndeosebi marginea benzii fundamentale a fost cu succes studiate de către cercetători. Camassel și Anvergne [4] au studiat dependența marginii benzii fundamentale față de temperatură la germaniu și semiconductoarele de tip zinc-blendă inclusiv GaSb folosind măsurările piezoreflector. Lucru similar ale dependenței lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură pentru GaSb a fost enunțat de către Joullie și alții [5]. While Chen și Su [6] au adus la cunoștință dependența lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură pentru GaSb folosind măsurarea fotoluminescenței. A fost studiat dependența lărgimii benzii energetice interzise, cercetând spectru de absorbție a stratului heteroepitaxial GaSb pe GaAs substrat în funcție de temperatură. Stratul epitaxial GaSb crescut din fază lichidă [7], precum depunerea cu ajutorul fascicolului gazos epitaxial [8], corespunzător depunerii vaporilor metaloorganici [9-11]. Folosind curba dependenței lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură poate fi descrisă de expresia empirică:

$$E_g = E_g - aT^2/(T + b) \quad (2)$$

unde  $E_g(0)=0,81$ ,  $\alpha=3,78 \times 10^{-4}$  și  $\beta=94$

Tabelul. 1

Dependența lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură pentru GaSb crescut prin diferite metode, măsurările efectuate prin diferite metode experimentale.

Referință	Creșterea-probei Metoda- Structura	Expresia benzii energetice interzise	Coefficientul de temperatură $E_g (eV/K)$	Metoda experimentală
[12]	-	$E_g = 0.81 - 3.78 \times 10^{-4} T^2 / (T + 94)$	$-3.7 \times 10^{-4}$	piezorelecție
[13]	Metoda Bridgman	-	$-3.5 \times 10^{-4}$	Reflecție electrică
[14]	LPE GaSb/GaSb	$E_g = 0.81 - 4.2 \times 10^{-4} T^2 / (T + 140)$	-	Fotoluminescență
Metoda de lucru	MOCVD GaSB/GaAs	$E_g = 0.81 - 5.46 \times 10^{-4} T^2 / (T + 262)$	$-3.79 \times 10^{-4}$	Absorbția spectrală
experiment	metoda modificată a topirii zonale	$E_g = 0.81 - 3.78 \times 10^{-4} T^2 / (T + 94)$	$3.45 \times 10^{-4}$	Absorbția spectrală

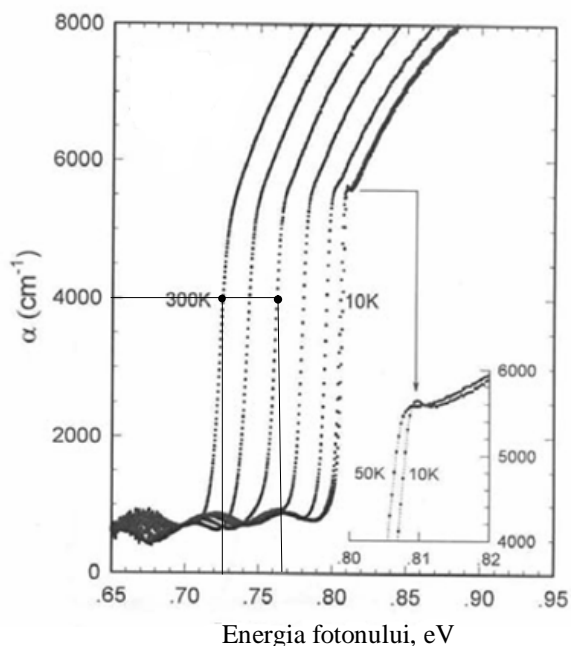


Fig. 4. Spectrul de absorbție în funcție de energia fotonului în intervalul de temperaturi 10- 300 K. Valoarea lărimii benzii interzise la 10 K este de 0.810 eV.

Dependența lărimii zonei interzise față de temperatură este obținută din diagrama pătratică a coeficientului de absorbție față de energia fotonului așa cum este prezentat în fig. 5.

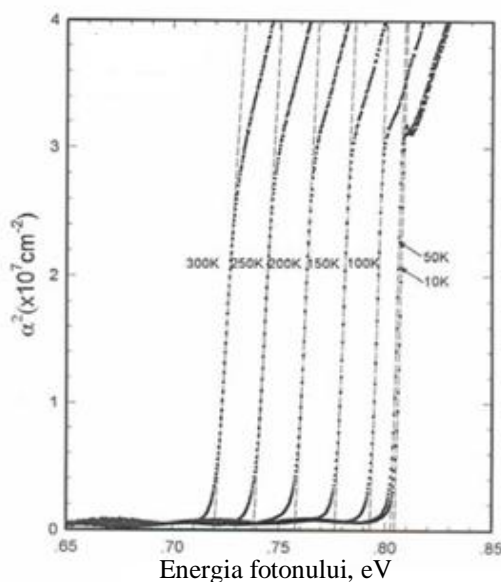


Fig. 5. Dependența coeficientului absorbției pătratic și energiei fotonului în limitele temperaturilor 10-300 K prezentat ca creșterea benzii energiei interzise la descreșterea temperaturii.

Spectrele de absorbție ale antimonidului de galiu nedopat la diferite temperaturi au fost ridicate utilizând cunoscutele metode în literatura de specialitate. Spectrele de absorbție experimentale au forma standard, cu micșorarea temperaturii se deplasează în domeniul spectral al energiilor mari. Concluzie ce corespunde concepțiilor teoretice de structură de benzi energetice al antimonidului de galiu. Folosind metoda descrisă în lucrarea [2] la nivelul coeficientului de absorbție  $4000 \text{ cm}^{-1}$  am determinat lărgimea benzii energetice interzise la diferite temperaturi. Din fig. 4 se observă, la temperatura 150 K valoarea lărgimii benzii energetice interzise  $E_{g1}=0.7781 \text{ eV}$ , la temperatura 300 K valoarea lărgimii benzii energetice interzise este  $E_{g2}=0.7266 \text{ eV}$ . În experiment la fel s-a determinat și coeficientul de temperatură  $dE_g/dT$  al benzii energetice interzise. Respectiv s-au ridicat și spectrele de fotoconducție în același interval de temperaturi, după formele am determinat lărgimea benzii energetice interzise. Rezultatele experimentelor noastre corelează cu cele cunoscute în literatură de specialitate. Pentru comparație ele sunt prezentate în tabelul 1. Forma structurală a spectrelor de absorbție și de fotoconducție ne permite să conchidem că rolul principal la tranzițiile optice aparține tranzițiilor directe de tipul „banda energetică de valență-banda energetică de conducție”.

Datele experimentale obținute pentru  $E_g$  la diferite temperaturi extrase din spectrele de absorbție și spectrele de fotoconducție sunt prezentate în fig. 6. În aceste experimente se analizează numai segmentul absorbției fundamentale. Utilizând cunoscuta concepție teoretică fenomenologică a lui Warșni am calculat dependența  $E_g=E_g(T)$ .

Rezultatele acestor calcule sunt prezentate în fig. 7 (linia plină). Comparând aceste rezultate evidențiem o corelare satisfăcătoare. La fel rezultatele discutate mai sus au permis determinarea coeficientului termic al benzii energetice interzise  $(dE_g/dT)_p$ .

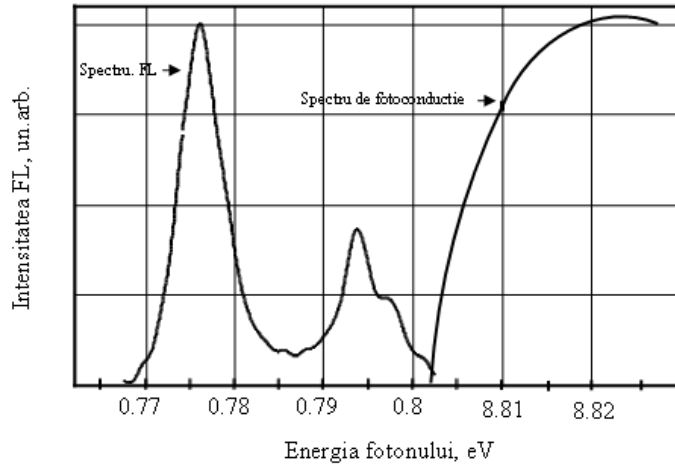


Fig. 6. Spectrul de fotoluminescență al GaSb nedopat la  $T=2$  K în lipsa câmpului magnetic exterior.

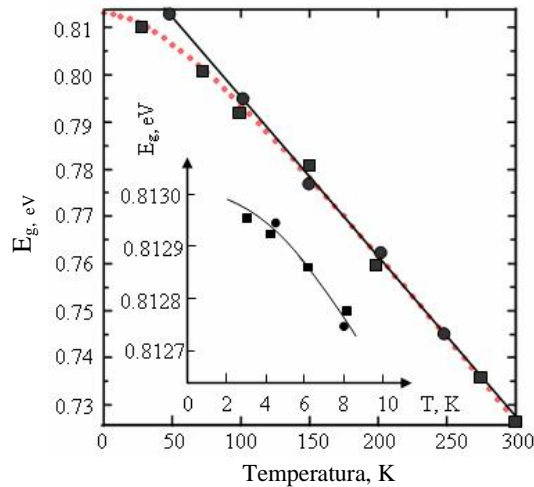


Fig. 7. Dependența lărgimii benzii energetice interzise pentru antimonidul de galiu nedopat.

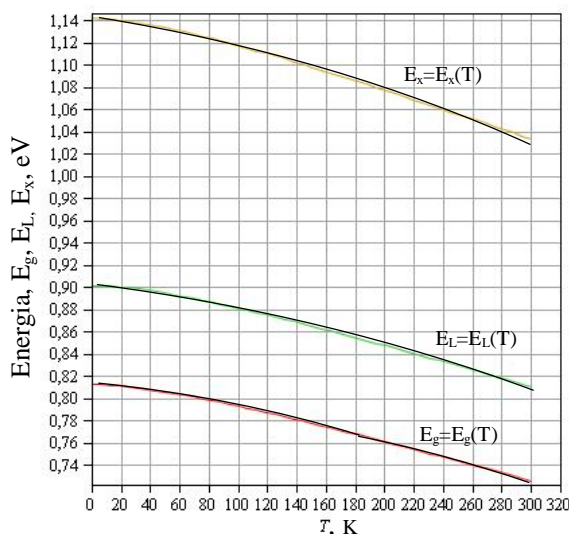
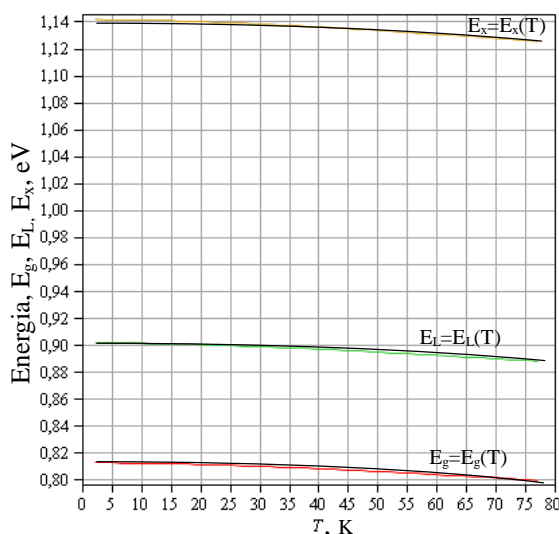
■—■ - din spectrele de absorbție fundamentală; ●—● - din spectrele de fotoconducție;  
Linie plină – calculul teoretic.

Modificarea energiilor  $E_g$ ,  $E_L$ ,  $E_x$  față de temperatură curbele cărora sunt arătate în fig. 8-9 poate fi descrisă de următoarele expresii empirice:

$$E_g = 0.813 - 3.78 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 94) \text{ eV} \quad (3)$$

$$E_x = 1.142 - 4.75 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 94) \text{ eV} \quad (4)$$

$$E_L = 0.902 - 3.97 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 94) \text{ eV} \quad (5)$$

Fig. 8. Dependenta  $E_g$ ,  $E_L$ ,  $E_x$  față de temperatură. ( $0 < T < 300$  K)Fig. 9. Dependenta  $E_g$ ,  $E_L$ ,  $E_x$  față de temperatură. ( $2 \text{ K} < T < 77 \text{ K}$ )

Caracteristica lărgimii benzii energetice interzise provoacă devieri pentru diferite probe fiind caracteristic cristalului individual, în dependență de depunerea tehnică. Cu toate că diferențele parametrilor abordate anterior sunt neînsemnate 0,7 % în jurul valorii zero a temperaturii,  $E_g(0)$ , și 0,5 % a valorii medii, coeficientul temperaturii fiind liniar. Graficul dependenței liniare a lărgimii benzii energetice interzise față de temperatură în jurul valorii 150-300 K redă coeficientul temperaturii medii a lărgimii benzii interzise având valoarea  $3.7 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ , care este în bun acord cu valorile raportate în literatură (vezi tab. 1).

### Bibliografie

1. Dutta, P. S. and Bhat, H. N., *J. Appl. Phys.*, 1997 81 (9): p. 5821-5870.
2. Uhanov, Iu.. Оптические свойства полупроводников М, Наука, 1984, 362 p.
3. Madelung, O.. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп, Мир, Москва, 1967, 469 p.
4. Cammasel, J. and Anvergene, D., *Phys. Rev.* **B12:8**, 3258 (1975).
5. Joullie, Zein Eddin A., and Girault, B., *Phis.Rev* **B23:2**, 928 (1981).
6. Chen, S.C. and Su, Y.K., *J.Appl. Phyz* **66:1**, 350 (1989).
7. Baranov, A.N., Voronina, T.I., Yimogorova, N. S., Kauskaya, L.M. and Yakovlev, Y.P., *Sov. Phys. Semicond.*, **19**, 1676 (1985).
8. Yano, M., Suyuki, Y., Ishii, T., Matshima, Y., and Kimata, M., *Jpn. J. Appl.Phis.*, **17:2**, 2091 (1978).
9. Haywood, S.K., Mason, N.J. and Walker, P. J., *J cryst. Growth*, **93**, 56 (1988).
10. Koljon, T., Sopanen, M., Lipsanen, H. and Tuomi, T., *J. Electron.Mat* **24:11**, 1691 (1995).
11. Subeki, A., Goldys, E.M., Paterson, M.J. and Tansley, T.L., *Mater.Res.*, **14:4**, 1238, (1999).
12. Menna, R.J., Capewell, D.R., Martinelli, R.U., York, P.K. and Endstrom R.E., *Appl.Phys. Lett.*, **59**, 2127 (1991).
13. Choi, H.K., and Eglash, S.J., *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-27**, 1555(1991).
14. Su, C.H., Su,Y.K., and Juamg, F.S., *Solid-State Electron.* **35**, 1385 (1992).

CZU:

## MODIFICATION OF THE GALLIUM ANTIMONIDE ENERGY BAND STRUCTURE UNDER TEMPERATURE CONDITIONS

**Eugen Gheorghita**, Professor, Doctor Habilitat;  
**Alexei Mihalache**, post-graduate student  
(Tiraspol State University, Chisinau, Republic of Moldova)

The given work can be the basis for the discussion of the results of the research into both optical effects and photoconductance of gallium antimonide. The effects of the optical transparency as well as the photoconductance of gallium antimonide in the temperature range of  $4,2 \div 300$  K in the absence of the external magnetic field have been studied. The modification of the gallium antimonide energy band structure under the influence of the temperature range of  $4,2 \div 300$  K has been also investigated.

Prezentat la redacție la 17.08.09