

TRANZIȚII EXCITONICE INDIRECTE ÎN CRISTALELE DE GaSe: Cd

Liliana DMITROGLO

LCȘ „Fonică și Metrologie Fizică”

The investigation of indirect excitonic transitions in GaSe: Cd crystals, grown by Bridgman method is brought in this paper. The gallium selenide doping with cadmium atoms was carried out during the synthesis process. At GaSe doping with 0,5% at of Cd the majority charge carriers are holes with the concentration of $6,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The GaSe undoped crystals indirect band gap at the temperatures of 298 K and 77K equals to 1,920 eV and 2,008 eV accordingly. Cd forms in ϵ -GaSe compound band gap at acceptor level at 0,116 eV under the valence band top.

Introducere

Anizotropia puternică structurală în semiconductorii stratificați $A^{III} B^{VI}$ se manifestă îndeosebi asupra proprietăților optice și mecanice ale acestora. Neliniaritatea caracteristicilor optice la excitații externe (presiune, câmp electric intens) și-a găsit interpretare pe baza modelului diferitelor potențiale deformaționale în interiorul împachetărilor stratificate și în interîmpachetări [1-2]. Aceste particularități determină specificul structurii benzilor electronice, iar ca urmare – și al spectrelor optice în regiunea benzii fundamentale de absorbție [3]. Totodată, structura benzilor electronice este legată de modul de aranjare a atomilor în rețeaua cristalină și de interacțiunile dintre aceștia [4]. *GaSe* este un compus stratificat cu proprietăți anizotrope puternice. Anizotropia optică a compusului *GaSe* este bine studiată prin măsurări ale coeficientului de absorbție și reflexie în diferite polarizări ale radiației incidente [5].

Măsurătorile optice au asigurat cu date experimentale calculul structurii benzilor electronice, inițial pentru poltipul β -*GaSe*, în continuare fiind extinse pentru calculul benzilor electronice ale poltipurilor ϵ și γ -*GaSe* [6]. Pe baza acestor calcule tranziții optice directe se realizează atât în polaritatea $\vec{E} \perp \vec{e}$, cât și în $\vec{E} \parallel \vec{C}$, pe când tranzițiile optice indirecte sunt permise în polaritatea $\vec{E} \parallel \vec{C}$. Prezența defectelor structurale proprii și, totodată, interacțiunea excitonilor direcți în starea $n=1$ la temperatura 293 K și mai mare influențează puternic asupra marginii benzii de absorbție a compusului *GaSe*, regiune în care se manifestă tranzițiile optice indirecte. Întrucât tranzițiile optice indirecte (M-X) în polaritatea $\vec{E} \perp \vec{C}$ sunt parțial interzise, coeficienții de absorbție în această regiune a spectrului este $\alpha \leq 10 \text{ cm}^{-1}$. În lucrare se analizează metodele experimentale de determinare a coeficienților de absorbție mici, erorile măsurărilor și spectrul de absorbție a monoselenurii de galiu la $T = 293 \text{ K}$.

Metodica experimentului și eșantioanele

Cristalele de *GaSe* au fost crescute prin metoda Bridgman din materiale elementare *Ga* (5N) și *Se* (4N) luate în cantități stoechiometrice. Fiolele de cuarț cu materialul inițial cu greutatea de 15÷25 g, după evacuarea gazelor remanente până la presiunea $p \leq 10^{-1} \text{ Torr}$, au fost ermetizate și introduse într-un cuptor cu două regiuni termice. Gradientul de temperaturi dintre sectoarele termice a fost de $\sim 50 \text{ K/cm}$. Temperaturile în secțiunile cuptorului au fost de 1050 K și 750 K cu micșorare lentă până la temperatura camerei pe un sector cu lungimea de 15 cm. Viteza de deplasare a fiolei cu topitura prin gradientul de temperaturi a fost 0,4 K/h. Cadmiul impuritar în cantități de până la 0,5% at. a fost introdus în fiolă odată cu componentele primare (*Ga* și *Se*). După sinteza compusului și creștere, monocristalele au fost supuse unui tratament termic la temperatura $\sim 710 \text{ K}$ timp de 78 ore. Eșantioanele pentru măsurătorile reflexiei R și transmisiei t au fost obținute prin despicare de-a lungul planelor lamelare. Pentru măsurători la temperaturi de 78 K eșantioanele au fost montate într-un criostat pentru azot lichid de tipul „Karl Zeitz” cu ferestre din cuarț. Grosimile lamelor *GaSe* și *GaSe: Cd* de ordinul micrometric s-au determinat din structura interferențială a transmisiei (reflexiei) în regiunea de transparență optică și, pentru grosimi de centimetri, cu măsurătorul IZA-2. Spectrele de transmisie și reflexie la incidența radiației sub unghi $\varphi \leq 10^0$ au fost înregistrate cu spectrofotometrul „Specord M40” cu rezoluția energetică de $\sim 1 \text{ meV}$.

În regiunea tranzițiilor optice indirecte coeficientul de absorbție este mult mai mic decât coeficientul de absorbție la tranziții directe. Pentru a efectua măsurători ale dependenței spectrale a coeficientului de absorbție

de ordinul $\alpha \leq 10 \text{ cm}^{-1}$ sunt necesare eșantioane cu grosimi $d > 1 \text{ mm}$. În eșantioane groase are loc împrăștierea luminii la defectele structurale și macrodefecte structurale, ceea ce reduce precizia măsurătorilor. Aceasta sursă de erori se exclude dacă coeficientul de absorbție se determină din măsurători ale fotosensibilității S din expresia prezentată în [8]:

$$S / S_{\max} = [\exp(-\alpha t_1) - \exp(\alpha t_2) a^\alpha b^\beta], \quad (1)$$

unde t_1, t_2 – grosimea eșantionului în care se măsoară fotorăspunsul. Aici $\gamma = \frac{t_2}{(t_2 - t_1)}, \beta = \frac{t_1}{(t_2 - t_1)}$.

Concentrația purtătorilor de sarcină (golorilor) în eșantioanele $GaSe$ și $GaSe: Cd$ studiate a fost de $\sim 1,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și $6,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Eșantioanele cu grosimi de $2 \div 3 \text{ cm}$ sunt optice transparente fără microdefecte și centre de împrăștiere a luminii. Aceste particularități ale cristalelor de $GaSe$ și $GaSe: Cd$, odată cu posibilitatea obținerii plăcilor monocristaline optic omogene cu grosimi de $(3-5) \text{ cm}$, indică la posibilitatea măsurărilor directe ale coeficientului de absorbție α . Coeficientul de absorbție la lungimea de undă λ s-a determinat din măsurători ale transmitanței t și reflexiei R din formula prezentată în [2]:

$$t = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda \alpha / 4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}}. \quad (2)$$

Dacă notăm prin $\Delta I_0, \Delta I$ eroarea în determinarea intensității fascicolului de lumină incident pe eșantion și a celui trecut (reflectat) prin eșantion, atunci eroarea relativă în determinarea coeficientului de absorbție se dă prin expresia prezentată în [1]:

$$\frac{\Delta t_\alpha}{\gamma_\alpha} = \frac{2}{dK_\lambda} \cdot \frac{dI}{I_0}. \quad (3)$$

Graficul funcției (3) pentru eroarea în determinarea grosimii eșantionului $\Delta = 0,01$, transmitanței $\frac{\Delta t}{t} \approx 0,05$ și

$\frac{\Delta R}{R} \approx 0,05$ este prezentat în Figura 1.

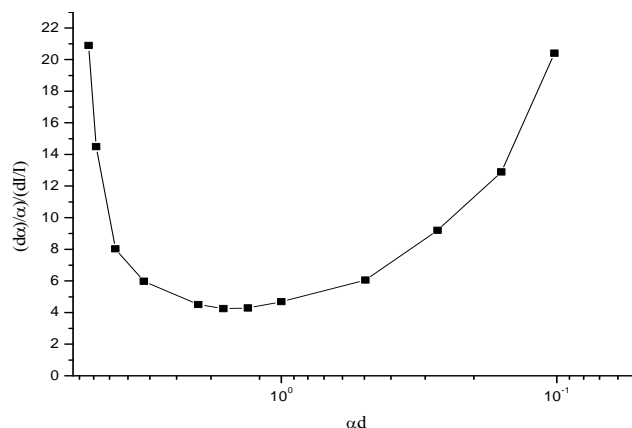


Fig.1. Dependența erorii relative la determinarea coeficientului de absorbție în funcție de produsul αd .

Eroarea minimă corespunde $\alpha d \approx 1,3$. Așadar, pentru măsurători ale coeficientului de absorbție de ordinul $1 \div 10 \text{ cm}^{-1}$ s-au pregătit câte patru probe de fiecare compus GaS și $Cu:GaSe$ cu grosimi de la $0,1 \text{ mm}$ până la $0,83 \text{ cm}$.

Rezultate experimentale și interpretări

În $GaSe$ axa optică C este orientată normal la suprafața lamelor planale obținute prin despicare din blocuri cristaline. Blocurile monocristaline sunt compuse din împachetări stratificate de tipul Hal-Me-Me-Hal. Legăturile chimice în interiorul împachetării sunt puternice (ionocovalente), pe când legăturile dintre straturi sunt polarizaționale. Prin metoda Bridgman de creștere a monocristalelor se obțin doi politipi ϵ și γ și, de cele

mai multe ori – un amestec din acești politipi. Cristalele din acești politipi sunt compuse din straturi identice, unele dintre care sunt deplasate, creând astfel defecte structurale proprii [9]. Concentrația acestor defecte este de același ordin de mărime cu concentrația purtătorilor de sarcină liberi (10^{15} cm^{-3}) [10]. Schematic, aranjarea planelor atomare de *Se* și *Ga* este prezentată în Figura 2. Din această prezentare observăm că legăturile de valență ale atomilor de *Se* din planele atomare ale împachetării stratificate sunt închise, fapt ce determină concentrația mică a stărilor de suprafață. Varietatea aranjării planelor atomare unul față de altul și a acestora în împachetările elementare este factorul care determină densitatea defectelor proprii și, prin acestea, mărimea coeficientului de absorbție a luminii în regiunea $h\nu < E_g$.

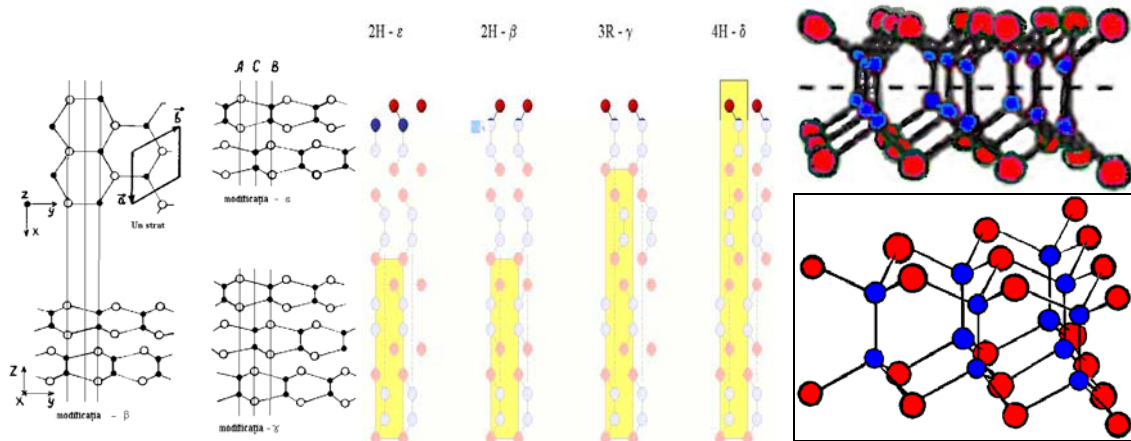


Fig.2. Distribuția relativă a straturilor pentru diferite modificări ale cristalelor *GaSe*.

Pentru măsurarea distribuției spectrale a coeficientului de absorbție în regiunea tranzițiilor optice indirecte au fost pregătite eșantioane plan paralele care îndeșteau condiția erorii minime $0,8 \leq \alpha d \leq 2,0$, cu aria suprafeței ($S \leq 25 \text{ mm}^2$) suficientă pentru înregistrarea dependenței spectrale a transparenței optice. Din spectrele $t(h\nu)$ și $R(h\nu)$ s-a calculat, cu ajutorul relației (2), coeficientul de absorbție $1,8 \div 2,05 \text{ eV}$ la trei temperaturi: 77 K, 300 K, 380 K.

Dependența spectrală a coeficientului de absorbție la energii mai mici decât banda excitonică cu $n=1$ se descrie cu o funcție exponențială de tipul celei prezentate în [11]:

$$\alpha(h\nu, T) = a_0 \exp\left[\frac{\sigma}{kT}(h\nu - E_0)\right]. \quad (4)$$

Aici σ este un parametru dependent de temperaturi și energie a fononilor. După cum se vede din Figura 3, la coeficienți de absorbție $\alpha \leq 50 \text{ cm}^{-1}$ dependența $\alpha(h\nu)$ se deosebește de o funcție exponențială, ceea ce indică la includerea în procesul de absorbție a unui nou mod de tranziții electronice (tranziții optice directe sau indirecte).

La tranziții optice directe funcția $\alpha(h\nu)$ se scrie după cum urmează [12]:

$$\alpha(h\nu) \sim (E_g^d - h\nu)^{1/2} \quad (5)$$

iar în cazul tranzițiilor optice indirecte *a se vedea* [13]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{c_1(h\nu + E_f - E_g^i)^2}{\exp(E_f/kT) - 1} + \frac{C_2(h\nu - E_f - E_g^i)^2}{1 - \exp(-E_f/kT)}, \quad (6)$$

unde C_1, C_2 – constante independente de $h\nu$ și temperatură, E_f – energia medie a fononilor.

Din Figura 3 (curbele 1 și 2) observăm că dependența spectrală a coeficientului de absorbție a compusului *GaSe* se descrie bine la temperaturi $T > 290 \text{ K}$ cu funcția (2). Prin extrapolarea segmentelor liniare la $ah\nu=0$ s-a determinat lățimea benzii interzise indirecte egală cu 1,920 eV și 1,888 eV la temperatura de 300 K și 380 K, respectiv, și la energia medie a fononilor egală cu 18 meV.

La temperatura 78 K caracteristica $(\alpha(h\nu) \times h\nu)^{1/2}$ se descrie cu două segmente cu un salt de majorare a coeficientului de absorbție în regiunea 2,008 eV.

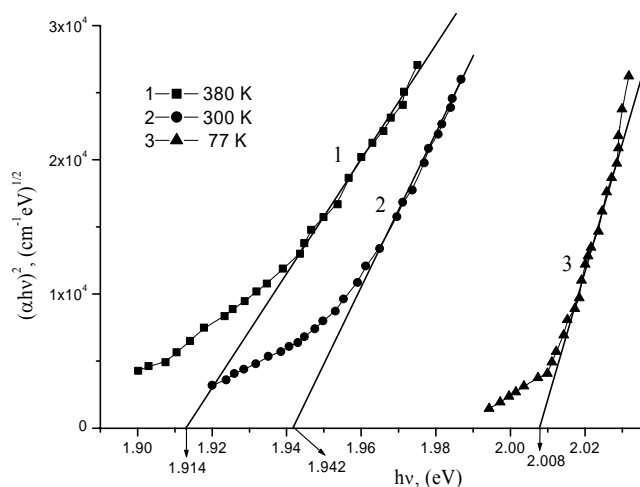


Fig.3 a. Dependenta $\alpha(h\nu) \cdot (cm^{-1} \cdot eV)^{1/2} = f(h\nu)$ pentru compusul *GaSe* la temperatura 1 – 380 K, 2 – 300 K, 3 – 77 K.

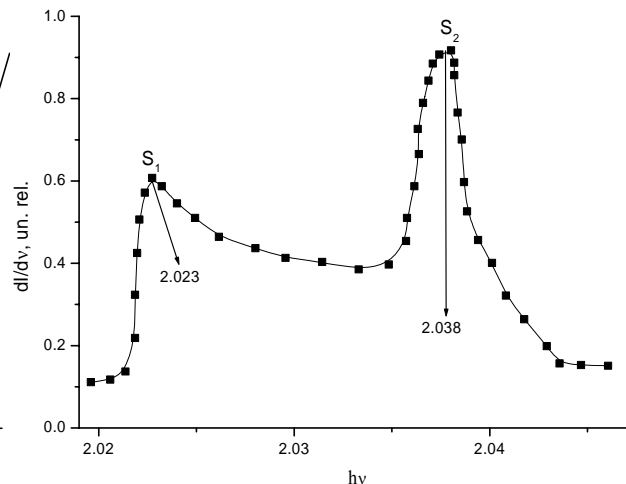


Fig.3 b. Derivata intensității luminii care trecere prin eșantionul cu grosimea 1,3 cm de frecvență la $T=78$ K.

Perfecțiunea ideală a eșantioanelor *GaSe* conduce la formarea benzilor de absorbție a excitonilor direcți într-un interval larg de temperaturi ($T \leq 300K$) [14]. Acest fapt indică la probabilitatea formării excitonilor indirecti.

În spectrele de absorbție tranzițiile indirecte permise în starea excitonică E_n , în cazul modelului cristalului tridimensional, se scrie sub forma:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_n \pm h\nu_f)^{1/2}, \quad (7)$$

unde $h\nu_f$ – energia fononilor, iar pentru modelul bidimensional:

$$\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_n \pm h\nu_f). \quad (8)$$

În spectrele experimentale de transmisie benzile de absorbție excitonice se evidențiază numai după schimbarea pantei curbei de absorbție.

Posibilitatea defectării excitonilor indirecti crește dacă se înregistrează derivata după lungimea de undă a coeficientului de absorbție. În acest caz, pragurile slabe ale excitonilor indirecti se transformă în picuri clare [15]. În Figura 3b este prezentată derivata intensității luminii trecute prin monocristale *GaSe* cu grosimea de 1,38 cm (polarizarea $\vec{E} \perp \vec{C}$). Intervalul energetic dintre picurile $dI/dv=(h\nu)$ este egal cu 16 meV, mărime care corelează bine cu energia medie a fononilor în *GaSe* la temperatura de 293 și 380 K, determinată din caracteristicile $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$.

Caracterul dependenței $\alpha(h\nu)$ în eșantioanele *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* în regiunea marginii benzii de absorbție intrinseci se schimbă.

Dacă în regiunea coeficienților de absorbție ($10^4 \div 10^2$) cm^{-1} marginea benzii excitonice se descrie cu o funcție exponențială de tipul (4), atunci la $\alpha < (50 \div 80) cm^{-1}$ la cele trei temperaturi într-un interval îngust de energii se observă o dependență $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$ (Fig.4). O așa caracteristică corespunde tranzițiilor optice indirecte. Această dependență la coeficienții $\alpha(h\nu) > 100 cm^{-1}$ trece în exponențială. Este cunoscut că *Cd* ca dopant creează în banda interzisă a compusului *GaSe* nivele acceptoare ionizate la 0,112 eV de la banda de valență [16], la 0,13 eV și 0,18 eV de la banda de valență [17]. De asemenea, *Cd* formează în banda interzisă de *GaSe* un nivel donor cu energia 0,37 eV de la minimul benzii de conducție.

Prin extrapolarea segmentului liniar al caracteristicii $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$ la $\alpha(h\nu)=0$ (Fig.4) se obțin energiile 1,910 eV, 1,941 eV și 2,008 eV la temperatura 380 K, 300 K și 78 K, respectiv.

Cunoscând lățimea benzii interzise directe în cristalele *GaSe* nedopate 2,124 eV la 78K [14], s-a determinat energia nivelului acceptor format de atomii impuritari de *Cd* egală cu 0,116 de la maximul benzii de valență.

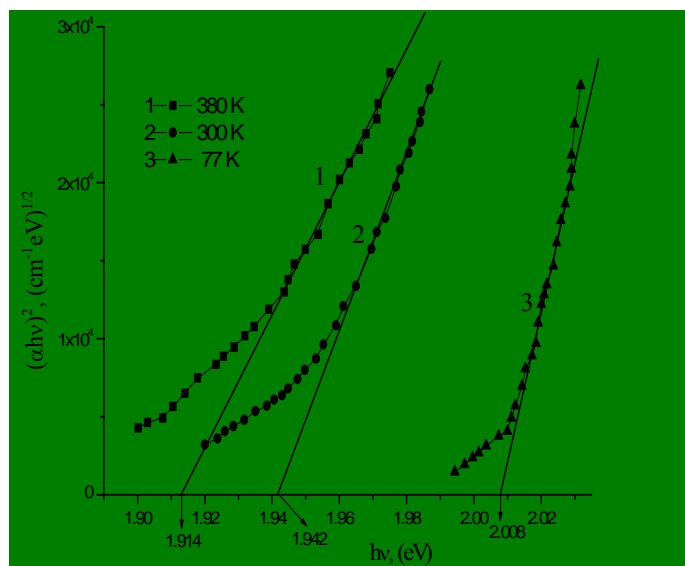


Fig.4. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție a eșantioanelor *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd* la temperatura: 1 – 380 K, 2 – 300 K, 3 – 77 K.

Concluzii

Prin sinteza componentelor elementare luate în cantități stoichiometrice au fost crescute monocristale de *GaSe* și *GaSe* dopate cu 0,5% at. de *Cd*, care au permis măsurători ale coeficientului de absorbție până la unități de cm^{-1} cu precizia $\leq 5\%$. În cristalele *GaSe* nedopate marginea benzii fundamentale de absorbție (la $\alpha \leq 50 \text{ cm}^{-1}$) este determinată de tranziții optice indirecte, care se realizează cu emisia și absorbția fononilor LO cu energia medie 16 meV.

Lățimea benzii interzise indirecte este egală cu 1,888 eV, 1,920 eV și 2,008 eV la temperatura 77 K, 300 K și 380 K, respectiv.

Cd ca dopant creează în banda interzisă a compusului *GaSe* nivele energetice donoare adânci și acceptori localizați la 0,116 eV de la banda de valență.

Referințe:

- Guthier M., Polian A., Besson J.M., and Ghevy A. // *Phys. Rev.*, 1992, B45, p.4221.
- Kuroda N., Ueno O., and Nishina Y. // *J. Phys. Sol.*, Japon, 1986, no.55, p.58.
- Johnson E.J. Поглощение вблизи края фундаментальной полосы. - В сб.: Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) / Под ред. Р.Уиллордсона, А.Бира. - Москва: Мир, 1970, с.166-277.
- Phillips J.C. Excitonic Instabilities and Band Theory of III-IV Sandwich Semiconductors // *Phys. Rev.*, 1969, no.188(3), p.1225-1228.
- Le Toulec R., Piccioli N., Chervin J.C. // *Phys. Rev.*, 1980, no.22B, p.6162.
- H.Komimura, K.Nakoo, Y.Nishina. Two-dimensional indirect exciton in Layer-type semiconductor GaSe // *Phys. Rev. Lett.*, 1995, no.22(25), p.1379-1381.
- Robertson J. Electronic structure of GaSe, GaS, GaTe, InSe // *J. Phys.C.*, 1979, no.12, p.4777.
- T.S.Mass. Photoconductivity Reports on progress in physics, 1965, vol.28, p.15-80.
- Lee S.-H., Hsu Y.-K., Hsu H.-C. *Sap J. Appl. Phys.*, 2005, no.42, p.5217-5221.
- De Blasi C., Manno D., Rizzo A., Cryst J., *Growth*, 100 (1990), p.347.
- Schierber M. Exciton absorption fails in one dimensional systems // *Phys. Rev.(b)*, 1986, no.34(4), p.2914-2916.
- Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B. *Semiconductor Opto-Electronics* Butterworth. - Co(publlshers) Lied, 1973, p.67.
- Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света полупроводников. - Минск: Наука и техника, 1975, с.91.
- Evtodiev I. Study of electronic states in crystals $\text{GaSe} <\text{Cd}, \text{Sn}>$ // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2002, vol.1, no.1, p.52-56.
- Разбирин Б.С., Мушинский В.П., Караман М.И., Старухин А.Н., Гамарц Е.М. // *ФТП*, 1978, №12(1), с.38-42.
- Schmid Ph., Voichovsky V.P., Mercier A. // *Phys. Stat. Solide A.*, 1974, no.21, p.433.
- Shigetomi S., Ikari T., Nakashima H. // *J. App. Phys.*, 1993, no.73(9), p.4886.

Prezentat la 04.07.2011