# METODE EXPERIMENTALE DE STUDIERE A STĂRILOR DE SUPRAFAŢĂ ÎN COMPUŞII STRATIFICAŢI DE TIP $A^{III}B^{VI}$

**Octavian Blaj** şi **Roman Scurtu**, st., Facultatea de Fizică
**Igor Evtodiev**, dr., conf., cond. ştiinţific
Universitatea de Stat a Moldovei

Atenţia sporită a cercetărilor asupra problemei stărilor de suprafaţă este motivată prin aceea că rezultatele acestor studii au stat la baza îmbunătăţirii calităţii şi eficienţei unor dispozitive semiconductoare utilizate pe scară largă în numeroase domenii ale ştiinţei şi tehnicii.

Studiul stărilor de suprafaţă a monoselenurii de galiu prin metoda fotoemisiei electronice, spectroscopiei Auger şi elipsometriei cu rezoluţia de 0,02 dintr-un monostrat [1] confirmă încă odată că legăturile la suprafaţa monoselenurii de galiu sunt închise, iar suprafeţele defecte ale selenurii de galiu, atît nedopate cît şi dopate, au o activitate chimică ridicată.

Ca obiect de studiu au fost alese eşantioane de p-GaSe<Cu> obţinute prin metoda Bridgman şi Stokbarger. Analiza microelementelor de cupru în cristale a fost investigată prin metode spectroscopice de analiză [2]. Spectrul energetic al stărilor localizate, create de defectele native şi a celor impuritare în volumul eşantionului, a fost studiat prin metoda curenţilor stimulaţi termic (CST), iar suprafaţa selenurii de galiu dopate cu atomi de cupru a fost investigată prin metoda luminescenţei stimulate termic (LST). În lucrarea [3] a fost studiată influenţa atomilor impuritari de cupru asupra marginii absorbţiei fundamentale.

Eşantionul este trecut în starea de neechilibru prin excitarea cu fotoni din domeniul benzii fundamentale de absorbţie şi, totodată, prin răcirea eşantionului pînă la temperatura T, care îndestulează relaţia $kT<\Delta E$ (aici $\Delta E$ este energia de ionizare a capturilor). Ca rezultat, o parte din purtătorii de sarcină generaţi se captează pe nivele de suprafaţă, iar alţii – pe centrele localizate pe întreg volumul eşantionului. Apoi la mărirea lentă a temperaturii, se analizează conductibilitatea electrică şi luminescenţa în funcţie de temperatură. Atomii impuritari de cupru creează stări de captură în banda interzisă a monoselenurii de galiu care se manifestă prin formarea benzii la 95 K, 120 K a benzii duble din domeniul temperaturilor de la 145 K pînă la 195 K.

*Spectrul energetic al stărilor de suprafaţă în GaSe<Sn>*

Compuşii chimici ai elementelor din grupele III şi IV din sistemul periodic, din punct de vedere al structurii cristaline, formează două clase de cristale, cunoscute sub denumirea de cristale cu defecte ale reţelei ($A_2^{III}B_3^{VI}$)si cristale de tip pachet pelicular ($A^{III}B^{VI}$). Pachetul pelicular constă din patru pelicule

monoatomice aranjate în ordinea halogen-metal-metal-halogen. Anionii şi cationii alcătuiesc plane atomice, perpendiculare pe axul de ordin superior C.

În dependenţă de tipul aranjării diferitor straturi atomice unul faţă de altul cristalele de tip $A^{III}B^{VI}$ pot avea structură ce corespunde diferitor politipi. Prin metoda de creştere a cristalului din topitura GaSe se capătă în modificaţie ε, pe când GaSe se cristalizează într-o structură de tip β. Legăturile slabe între pachete permit obţinerea prin despicarea a peliculelor monocristale cu suprafeţe ideale şi grosimi până la câteva sute de angstremi. Acesta permite studierea spectrelor de absorbţie într-un domeniu larg de energii.

Au fost cercetate particularităţile absorbţiei optice în vecinătatea frontierei roşii a fâşiei fundamentale de absorbţie a cristalelor peliculare GaS, GaSe, GaTe, InSe şi a cristalelor cu defecte structurale $Ga_2S_3$, $Ga_2Se_3$, $Ga_2Te_3$, $In_2S_3$ (în care 2/3 din poliţiile atomice în subreţeaua cationică sunt vacante), într-un domeniu larg de temperaturi: de la 2 K până la 400 K.

Analiza spectrelor de absorbţie polarizate au confirmat că în cristale ε-GaSe, energetic cel mai jos situată ca şi în cristalele β-GaS starea excitonului indirect, tranziţiile optice în care sunt permise pentru polarizaţia E||C şi parţial pentru E⊥C. La temperatura de 4,2 K lărgimea benzii interzise indirecte este egală cu 2,105 eV.

Natura particularităţilor spectrelor optice ale cristalelor – GaSe a fost determinată şi cu ajutorul măsurătorilor spectrelor se absorbţie ale soluţiilor solide $GaS_xSe_{1-x}$, $GaSe_xTe_{1-x}$ şi $Ga_{1-x}In_xSe$, care pentru $x \leq 0{,}15$ au aceeaşi structură cristalină ca şi ε-GaSe. S-a constatat că înlocuirea cationilor de Ga cu In mai slab influenţează asupra poziţiei energetice a excitonului n=1 decât substituţia anionului se Se cu S sau Te. Aceasta a permis să se conchidă superioritatea orbitalelor anionilor în densitatea electronică.

Excitonii direcţi în cristale InSe au fost cercetaţi prin absorbţie şi luminescenţă. Energia de legătură a fâşiei fundamentale este de 16 meV. Particularităţi cu caracter electronic în monocristale GaSe, GaS şi InSe au fost observate şi la energii mari ale fotonilor incidenţi cu ajutorul metodicilor spectroscopiei modulaţionale. Conturul liniilor de absorbţie şi dependenţa intensităţii lor de temperatură ne permit să presupunem că aceste stări au aceeaşi natură ca şi excitonul n=1 de la frontiera roşie de absorbţie. A fost stabilit că energia de legătură a excitonilor direcţi în cristale GaTe este egală cu 16 meV.

Studiul spectrelor de luminescenţă a cristalelor ε-GaSe la temperaturi joase (≤4,2 K) a permis stabilirea fenomenului de aranjare şi orientare a excitonilor şi condensarea excitonilor în picături pe lângă centrele de condensare în cristale GaS.

Stările excitonice în cristalele de tip $A_2^{III}B_3^{VI}$ ($Ga_2S_3$, $Ga_2Se_3$, $Ga_2Te_3$, $In_2S_3$) au fost cercetate prin metoda modulaţiei şi a lungimii de undă.

Catodoluminiscenţa şi fotoluminescenţa compuşilor binari ZnSe, CdS şi ZnTe a fost studiată pentru diferite nivele de excitaţie şi temperaturi. Banda roşie de radiaţie din ZnTe, la recombinarea excitonului legat de centrul de captare izoelectronic al oxigenului, este formată din benzi de lăţimi egale, printre care, de rând cu repetările fononice LO, se observă şi o structură mult mai fină cu distanţa caracteristică de 7-8 meV. S-a arătat că structura fină menţionată a ZnTe este cauzată de radiaţia fononului, fononilor-LO şi plasmonilor de frecvenţă joasă.

Pentru concentraţii reduse ale plasmei de purtători de bandă în CdS la temperatura T=77 K intensitatea satelitului – LO al benzii de radiaţie verzi fără fotoni la recombinarea electronilor liberi cu golurile legate pe acceptori este mai joasă decât intensitatea benzii de radiaţie fără fotoni.

Structura fină a benzii largi verzi de radiaţie a cristalului de CdS la temperatura T=4,2 K este condiţionată de interacţiunea puternică a perechilor donor-acceptor cu plasmonii de frecvenţă joasă.

Studiul proprietăţilor fotoelectrice şi fotoluminescente permit obţinerea unor informaţii utile privitor la spectrul energetic al stărilor electronice şi caracteristicile tranziţiilor optice în semiconductori.

Compusul chimic GaSe se cristalizează sub forma stratificată şi aparţine la grupa spaţială de simetrie $D^6_{3h}$. Celula elementară este compusă din două împachetări de tipul Se-Ga-Ga-Se deplasate unul faţă de altul cu aproximativ ½ din constanta α a reţelei. Legăturile dintre atomi în interiorul împachetării stratificate sunt preponderent covalente, pe când dintre împachetări sunt slabe, de tip polarizaţionale.

Defectele structurale se manifestă pronunţat prin modificarea spectrelor excitonice de absorbţie şi de luminescenţă.

Structura stratificată cu legături slabe dintre împachetările elementare (Se-Ga-Ga-Se) conduc la localizarea atomilor sau moleculelor impuritare, în deosebi, în spaţiul dintre planele paralele ale subreţelei halogenului.

Esenţa metodei luminescenţei (conductivităţii electrice) termostimulate constă în aceea că prin excitare cu lumina din domeniul benzii fundamentale de absorbţie eşantionul este trecut în stare de neechilibru, o parte din purtătorii de sarcină generaţi se captează pe niveluri de suprafaţă prin răcirea eşantionului până la temperatura T, care îndestulează condiţia $KT<\Delta E$ (aici $\Delta E$ este energia de ionizare a capturilor). Apoi, la ridicarea lentă a temperaturii se analizează luminescenţa (sau conductivitatea electrică) în funcţie de temperatură.

Studiul luminescenţei stimulate termic (LST) a fost efectuat în domeniul de temperaturi de la 77 până la 400K. Probele supuse cercetării se montează în criostatul optic C care, pe parcursul investigaţiilor, permite creşterea liniară în funcţie de timp a temperaturii eşantionului ($T=T_0+\beta t$, unde $T_0=77K$, $dT/dt=\beta$). Temperatura probei este măsurată cu ajutorul termocuplului cuplu-constanta. Coeficientul termic $\beta$ poate fi stabilit fix la una din mărimi din intervalul $10K/min \leq \beta \leq 100K/min$.

**Referinţe**


1. Mayer F., De Kluizenoar E. E., Den Engelsen D. Elipsometric determination of the optical anisotropy of gallium selenide // J. Opt. Soc. America. – 1973 . – Vol. 63. – Nr. 5 . – p. 529 – 532 .
2. Anghel Sergiu, Evtodiev Igor, Caraman Mihail. Analiza microelementelor în cristale // Conferinţa ştiinţifică studenţească. – Chişinău: U.S.M. – 2004. – p.139.
3. Evtodiev Igor, Cuculescu Elmira, Caraman Mihail, Anghel Sergiu. Optical properties of the crystal GaSe and InSe doped with Cu // 2nd International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. – Chişinău. – 2004. – p.79.