SULFURA DE GALIU ÎN APLICAȚII FOTODETECTOARE: ANALIZA STRUCTURALĂ VS. TEHNOLOGIA DE PREPARARE

Gheorghe GHILEȚCII,
Facultatea de Fizică și Inginerie

CZU: 621.383.5 + 621.315.592 *ghiletchii.gheorghe@usm.md*

Sulfura de galiu este un material semiconductor III-VI care datorită proprietăților fizice se poate regăsi în fază GaS sau Ga_2S_3. Ga_2S_3 are patru forme alotropice: γGa_2S_3 cu rețeaua cristalină cubică, grupa spațială F-43 m (nr. 216) cu parametrul rețelei cristaline a=5,181 Å; β Ga_2S_3 cu rețeaua cristalină de tip wurtzite, grupa spațială P63mc (nr. 186) cu parametrii rețelei cristaline =3,685 Å, c=6,028 Å; α'Ga_2S_3 cu rețeaua cristalină monoclinică, grupa spațială Cc (nr. 9).cu parametrii, a=11,107 Å, b=6,395 Å, c=7.021 Å, c=121,17 Å, β=121,17°; αGa_2S_3 cu rețeaua cristalină hexagonală, grupul spațial P61 (nr. 169) și modificarea P65 cu parametrii rețelei pentru grupa spațială P61 a=6,385 Å, c=18,040 Å.

Au fost analizate probe preparate prin metoda CSS pe suport de Si(100) la temperatura acestuia de 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, sursa fiind de pulberea de α'Ga_2S_3. Pentru studiul straturilor subțiri semiconductoare s-a utilizat difractometrul de raze X în configurația GI-XRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) (Fig.1). În această configurație tubul de raze X (anod de Cu $\lambda_{K\alpha 1}$ 1,54060 Å, $\lambda_{K\alpha 2}$ 1,54439 Å) împreună cu „optica incidentă" se fixează sub unghiul ω față de planul probei, iar „optica difractată" anexată la detector se mișcă cu viteza de 2θ/s în același plan cu proba și optica incidentă. Reieșind din compararea poziției maximelor de pe tablourile de difracție obținute și baza de date ICDD PDF4+ s-a stabilit că probele au componența de fază (Tab.1): fγGa_2S_3 PDF4+ 00-0430916; αGa_2S_3 PDF4+ 04-007-1422; GaS PDF4+ 04-003-3336.

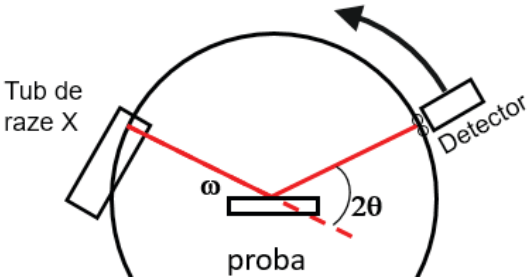


Fig.1. Reprezentarea schematică a GI-XRD.

Efectuarea analizei cantitative și precizarea parametrilor rețelei cristaline s-a utilizat metoda Rietveld refinement [1], care constă în minimizarea diferenței dintre intensitatea observată (y_{obsi}) și cea calculată (y_{ci}) în fiecare punct *i* al tabloului de difracție prin metoda celor mai mici pătrate. Acest model ține cont de următorii factori reprezentați în relația (1) pentru (y_{ci}) produs de un eșantion compus din *n* faze. Cele menționate sunt aplicabile și în cazul analizei straturilor subțiri semiconductoare policristaline.

$$y_{ci} = \sum_{j=1}^{n} \left[s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) p_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) T_{hkl} A \right]_j + y_{bi}, \quad (1)$$

unde: *s*- factorul de scară, $LP(2\theta_{hkl})p_{hkl}$- factorul de polarizare Lorentz, p_{hkl}- factorul de multiplicitate, F_{hkl}- factorul de structură, $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$- funcția de profil a maximului provenit de la reflexia de la planul cu *hkl* dat, AA- factorul de absorbție, y_{bi}- intensitatea fonului în punctul *i*, T_{hkl}- factorul de texturare, în aproximația March-Dollase [2] are forma (2) unde φ- unghiul dintre direcția cristalografică de texturare și planul cu indicii *hkl,* τ- factor care se precizează.

$$T_{hkl} = \left(\tau^2 cos^2 \varphi + \frac{1}{\tau} sin^2 \varphi \right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (2)$$

Pentru determinarea dimensiunii cristalitelor și a distorsiunii s-a utilizat metoda Williamson-Hall [3] modificată pentru funcția de profil Pseudo-Voight. În lucrarea [4] s-a demonstrat că dependența factorului de scară pentru faza *p* și fracția masică a acesteia în eșantionul dat (3):

$$w_p = \frac{s_p (Z\ M\ V)_p}{\sum_{j=1}^{n} s_j (Z\ M\ V)_j}, \qquad (3)$$

$$\begin{cases} w_p = \dfrac{s_p (Z\ M\ V)_p}{\sum_{j=1}^{n} s_j (Z\ M\ V)_j}, \\ \sum w_p = 1 \end{cases} \qquad (4)$$

unde: s_p -factorul de scară a fazei *p*; Z- numărul de unități de formulă în celula elementară; M-masa unei unități moleculare; V-volumul celulei elementare. Pentru determinarea fracției masice s-a rezolvat sistemul (4).

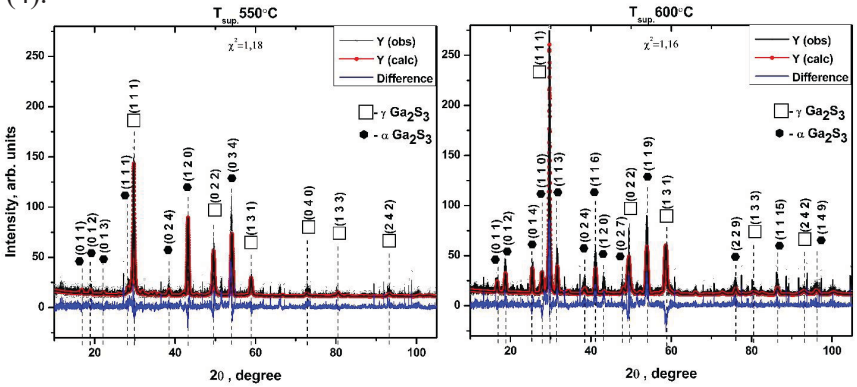


Fig.3. Difractograma și rezultatul Rietveld refinement-ului pentru probele cu temperatura suportului de 550°C și 600°C (pentru γGa_2S_3 $\tau\ (111) = 0{,}539$)

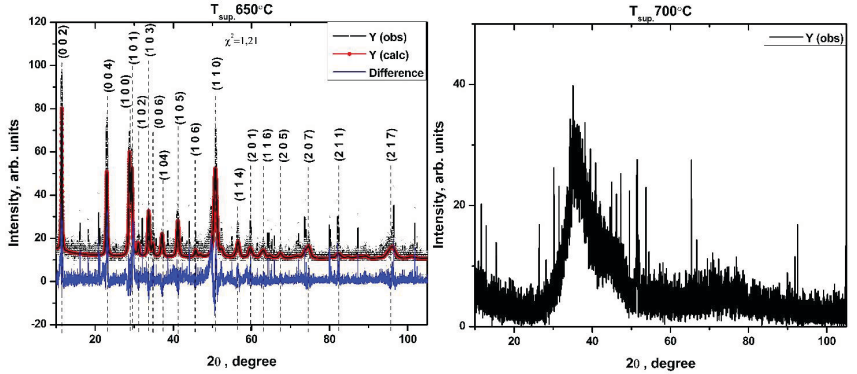


Fig.4. Difractograma și rezultatul Rietveld refinement-ului ului pentru probele cu temperatura suportului de 650°C și tabloul de difracție pentru proba cu temperatura suportului de 700°C

Tab.1. Analiza calitative și cantitative ale probelor de sulfură de galiu preparate pe suporturi de Si

T_{suport}, °C	Faza	w_p, %	Dimensiunea medie a cristalitelor, Å	strain, %	Constanta rețelei crsitaline - ICDDpdf 4+, Å	Constanta rețelei crsitaline - Rietveld refinement., Å
550	γGa_2S_3	67,2	221,4±0,2	0,20±0,02	a=5,215	a=5,195
	αGa_2S_3	32,8	305±14	0,23±0,08	a=6,385; c=18,04	a=6,388; c=17,307
600	γGa_2S_3	17,9	906±45	0,38±0,05	a=5,215	a=5,203
	αGa_2S_3	83,1	241±2	0,20±0,04	a=6,385; c=18,04	a=6,405; c=18,053
650	GaS	100	505±15	0,71±0,07	a=3,586;c=15,498	a=3,584; c=15,499
700	amorf	100	-	-	-	-

Concluzii: În rezultatul depunerii prin metoda CSS din sursa de α`Ga_2S_3 pe suportul de Si(100) la temperaturile acestuia de 550°C și 600°C se formează un amestec de γGa_2S_3 și αGa_2S_3, la temperatura de 650°C se formează GaS, iar la temperatura de 700°C se formează un strat de material amorf. La mărirea temperaturii de la 550°C la 600°C se micșorează concentrația fazei γGa_2S_3, se mărește dimensiunea cristalitelor și valoarea lui ε de la 221,4Å la 906Å și respectiv de la 0,20% la 0,38%, pe când concentrația fazei αGa_2S_3 crește, dimensiunea cristalitelor se micșorează de la 273Å la 241Å, iar valoarea lui ε creste de la 0,16% la 0,20%. În proba cu T_{suport}=600°C faza γGa_2S_3 are $\tau\ (111) = 0{,}539$ indicând asupra prezenței texturării plastice.

Bibliografie:

1. PECHARSKY V., ZAVALIJ P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd Ed. Springer, 2009, 741p, ISBN 978-0-387-09578-3
2. DOLLASE, W.A. Correction of intensities for preferred orientati-

on in powder diffractometry: Application of the March model. In: *J. Appl. Cryst.*, 1986, vol. 19, pp.267 - 272.
3. LANGFORD J.L. Accuracy in Powder Diffraction II. In: *NIST Spec. Publ.* E. Prince, J.K. Stalick (Eds.), 1992, vol. 846, pp.110-126.
4. HILL R.J., HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Powder Diffraction Data using the Rietveld Method. In: *J. Appl. Cryst.*, 1987, 20, 467-474.

Lucrare susținută de proiectul din cadrul programului de stat: 20.80009.5007.12

Recomandat:
Sergiu VATAVU doctor, conferenţiar universitar