

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2012

Sv tlana Sajdlová

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV APLIKOVANÉ FYZIKY A MATEMATIKY

**Vybrané optické a transportní
vlastnosti polykrystalu Ga₂Te₃**

Bakalářská práce

AUTOR PRÁCE: Světlana Sajdllová

VEDOUCÍ PRÁCE: RNDr. Petr Janíček, Ph.D.

2012

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Applied Physics and Mathematics

**Selected optical and transport
properties of polycrystalline gallium
telluride**

Bachelor's thesis

AUTHOR: Světlana Sajdllová

SUPERVISOR: RNDr. Petr Janíček, Ph.D.

2012

Prohlá-uji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skuteností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezentováním a postupným svěřením své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22.6.2012

Svatlana Sajdlová

Ráda bych poděkovala RNDr. Petru Janíčkovi, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce a pozornost, kterou mně věnoval, doc. Ing. Jiřím Drahošovi, Dr. a Mgr. Janu Mistríkovi, Ph.D. za konzultace, cenné rady a za zapůjčení odborné literatury. Dále děkuji doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc., Ing. Tomáši Plecháčkovi, Ph.D., Ing. Milanu Vlčekovi, CSc., Ing. Vladimíru Kuckovi a Josefu Dabujánovi za pomoc při vypracování experimentální části bakalářské práce. Velké díky patří všem z Ústavu aplikované fyziky a matematiky University Pardubice za příjemnou pracovní atmosféru.

A v neposlední řadě patří moje poděkování rodině za pochopení, trpělivost a morální podporu po celou dobu mého studia.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Světlana Sajdlová**
Osobní číslo: **C09674**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vybrané optické a transportní vlastnosti polykrystalu Ga₂Te₃**
Zadávající katedra: **Ústav aplikované fyziky a matematiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Rešeršní část
 - i) Proveďte literární rešerši prací věnovaných přípravě a fyzikálním vlastnostem materiálu Ga₂Te₃.
 - ii) Zhodnoťte vlastnosti materiálu Ga₂Te₃ z hlediska potenciální aplikace.
2. Experimentální část
 - i) Proveďte syntézu polykrystalického Ga₂Te₃.
 - ii) Pomocí práškové rentgenové difrakce ověřte fázové složení připraveného materiálu.
 - iii) Pomocí lisování za vysokých teplot (tzv. hot pressingu) připravte tabletu polykrystalického Ga₂Te₃.
 - iv) Porovnejte šířku zakázaného pásu určenou z výsledků optických a elektrických měření.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Odborné články na téma příprava a vlastnosti materiálů na bázi Ga₂Te₃.
2. D. M. Rowe: Thermoelectrics handbook (Taylor & Francis, CRC Press, 2006)
3. H. Fujiwara: Spectroscopic ellipsometry: Principles and Applications (John Wiley & Sons, Chichester, 2007)

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Petr Janíček, Ph.D.

Ústav aplikované fyziky a matematiky

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Slavomír Pírk, CSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2012

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zabývá vyšetřením optických a transportních vlastností polovodiče Ga_2Te_3 s ohledem na závislosti indexu lomu a absorpčního koeficientu na energii fotonu dopadajícího záření a dále teplotní závislost elektrické vodivosti.

Z výsledků těchto měření byla zjištěna šířka zakázaného pásu E_g polovodiče Ga_2Te_3 . Jako výsledek byly porovnány její hodnoty určené z optických a transportních měření.

Pro měření byly vylisované polykrystalické vzorky metodou horkého pressing. Materiál Ga_2Te_3 byl připraven syntézou a následnou temperací z elementárních prvků v stechiometrickém poměru.

Klí ová slova: Ga_2Te_3 , pásová struktura, šířka zakázaného pásu, absorpční hrana, mezipásové přechody, optický a termický gap

SUMMARY

The aim of this study was to investigate the optical and transport properties of gallium telluride with measurements of dependence of the refractive index and absorption coefficient to incident radiation energy; next temperature dependence of electrical conductivity.

As the results of these measurements optical and thermal width of forbidden gap E_g of semiconductor Ga_2Te_3 was observed. Its values determined from optical and transport measurements were compared as the result.

Polycrystalline samples for the measurement were made by hot ó pressing method. Material Ga_2Te_3 was prepared by synthesis of the basic elements in a stoichiometric ratio and subsequent tempering.

Keywords: Ga_2Te_3 , band structure, band gap, absorption edge, interband transitions, optical and thermal gap

Obsah

Úvod.....	10
1 Teoretická část.....	11
1.1 Základní fyzikální vlastnosti Ga ₂ Te ₃	11
1.1.2 Struktura krystal Ga ₂ Te ₃ a defekty v nich.....	12
1.1.3 Specifické vlastnosti polovodiče Ga ₂ Te ₃	12
1.2 Pásová struktura polovodiče.....	13
1.3 Vybrané transportní vlastnosti polovodiče.....	15
1.3.1 Nosiče náboje v polovodiči.....	15
1.3.2 Elektrická vodivost.....	16
1.4 Optické jevy v polovodiči.....	16
1.4.1 Optické konstanty.....	17
1.4.2 Absorpce světelného záření.....	17
1.4.3 Přímé a nepřímé mezipásové přechody.....	18
1.4.4 Teorie spektroskopické elipsometrie.....	19
1.5 Vybrané metody analýzy pevných látek.....	21
1.5.1 Rentgenová difrakční analýza.....	21
1.5.2 Energiově-disperzní spektroskopie.....	21
2 Experimentální část.....	23
2.1 Příprava polykrystalického Ga ₂ Te ₃	23
2.2 Příprava vzorků pro měření.....	23
2.3 Rentgenodifrakční analýza.....	25
2.4 Energiově-disperzní analýza.....	25
2.5 Redukce Ga ₂ Te ₃ vodíkem.....	25
2.6 Měření elektrické vodivosti.....	26
2.7 Měření optických vlastností.....	27
3 Výsledky a diskuze.....	28
3.1 Rentgenodifrakční analýza.....	28
3.2 Energiově-disperzní spektroskopie před redukcí.....	28
3.3 Elektrická vodivost a určení termického gapu.....	29
3.4 Optické vlastnosti a určení optického gapu.....	31
Závěr.....	33
Bibliografické citace.....	34

Úvod

Polovodiče typu $A_2^{III}B_3^{VI}$, tzv. chalkogenidy jsou zatím málo studované v porovnání s ostatními skupinami polovodičů. Dobře jsou prozkoumány jejich některé specifické vlastnosti: příměsí v nich nezpůsobují nevlastní vodivost, po ztavení zůstávají polovodičové a odolávají vysokým dávkám radioaktivního záření.

K takovým polovodičům patří i Ga_2Te_3 .

Ga_2Te_3 je sloučenina s defektní krystalovou mřížkou typu sfaleritu ZnS. Právě velké množství defektů v jeho mřížce má velký vliv na jeho fyzikální vlastnosti. Má malou tepelnou a elektrickou vodivost, vysoký Seebeckův koeficient a nízkou pohyblivost nositelů proudu. To omezuje prostor pro jeho použití jako termistoru, ale vysoká odolnost vůči vysokým dávkám radioaktivního záření umožňuje používání těchto polovodičů jako izolátorů v jaderné energetice.

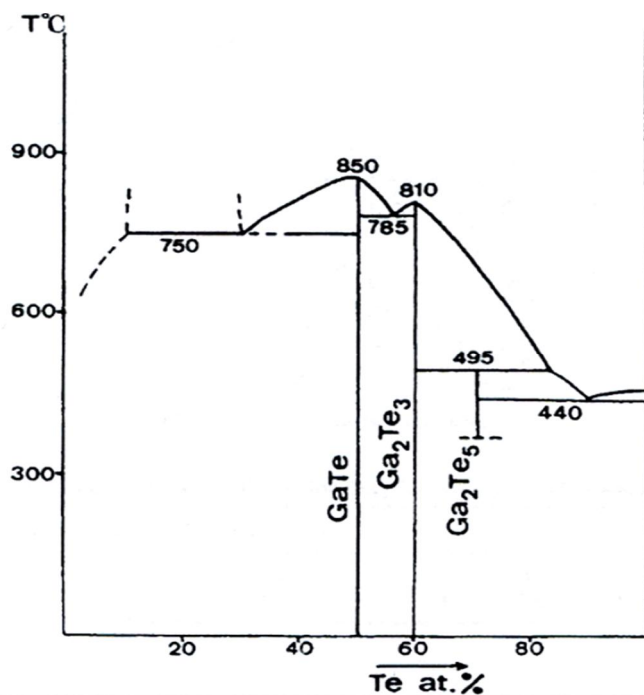
1 Teoretická část

1.1 Základní fyzikální vlastnosti Ga_2Te_3

Ga_2Te_3 patří do skupiny polovodičů $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (A ó Ga, In; B ó S, Se, Te) a je klasifikován jako kovový tellurid. Při pokojové teplotě je Ga_2Te_3 černá, křehká, krystalická látka s hustotou $5,57 \text{ g/cm}^3$ [1].

Molekulová hmotnost Ga_2Te_3 je soumou molekulových hmotností jeho prvků: $2 \cdot 69,72 + 3 \cdot 127,60 = 522,24 \text{ g/mol}$. Ga_2Te_3 není rozpustný ve vodě, kyselinách a alkalických roztocích, rozkládá se v koncentrované kyselině dusičnanové a lučavce královské. Při zahřátí na vzduchu Ga_2Te_3 oxiduje.

Ga_2Te_3 se nejčastěji připravuje syntézou elementárních prvků Ga a Te při vysokých teplotách. Ga_2Te_3 má bod tání kolem $790 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obrázku 1 je znázorněn fázový diagram Ga-Te.



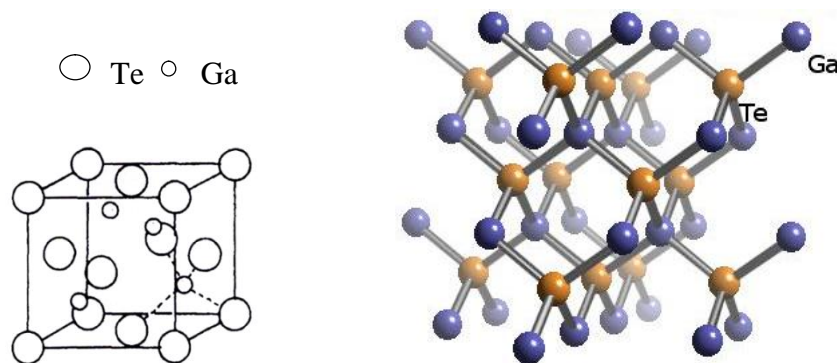
Obr. 1 Fázový diagram Ga-Te [2]

Ga_2Te_3 by měl být polovodičem s zakázaným pásem E_g , vypočítanou z optických měření $1,08 \text{ eV}$ [3] a z teplotní závislosti elektrické vodivosti při teplotě $T > 500 \text{ K}$ kolem $1,0 \text{ eV}$ [4].

1.1.2 Struktura krystalů Ga_2Te_3 a defekty v nich

Ga_2Te_3 krystalizuje v prostorové grupě $R\bar{4}3m$. Jeho mřížka typu sfaleritu se skládá ze dvou samostatných plošně-centrovaných kubických mřížek. Uzlové body jedné z nich jsou obsazeny atomy Ga, druhou mřížku vytvářejí atomy Te. Mřížky jsou vzájemně posunuty ve směru tělesové úhlopříčky o čtvrtinu její délky. Každý atom Ga je obklopen tetraedricky uspořádanou šesti atomy Te a naopak. Atomy v těchto krystalech jsou vázány iontově i kovalentní vazbou.

Výstavba krystalové mřížky Ga_2Te_3 je ilustrována na obrázku 2.



Obr. 2 Výstavba krystalové mřížky Ga_2Te_3 [1,2]

Ga_2Te_3 připravený ze stechiometrické taveniny je polovodič typu p , ale jeho krystaly mohou vykazovat buď nadstechiometrii galia nebo telluru. To může mít za následek, že Ga_2Te_3 se v závislosti na obsahu nadstechiometrického Ga nebo Te může chovat jako n - nebo p -typ polovodiče. Vzorky s nadstechiometrickým Ga jsou p -typu.

Stechiometrie významným způsobem ovlivňuje řadu dalších transportních vlastností krystalu Ga_2Te_3 . Je velmi zajímavé, že tato sloučenina vykazuje pravidelnou vakantní strukturu. Nenalzáme tedy poměr prvků 1:1 ale 2:3: tj. 1/3 kationtové podmřížky zůstává neobsazena. To se například projeví malou tepelnou vodivostí, která se blíží tepelné vodivosti skel.

1.1.3 Specifické vlastnosti polovodiče Ga_2Te_3

Strukturální defekty, které jsou představeny stechiometrickými vakancemi s koncentrací $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [3] určují specifické vlastnosti polovodiče Ga_2Te_3 .

Hlavní specifikum spoívá v tom, že p ím si v Ga_2Te_3 nezp sobují nevlastní vodivost. Bylo prokázáno, že mezi atomy p ím si a atomy krystal Ga_2Te_3 nevznikají chemické vazby. P í tom nezáleží na koncentraci a druhu p ím si. Vodivost v t chto krystalech z stává vlastní [5].

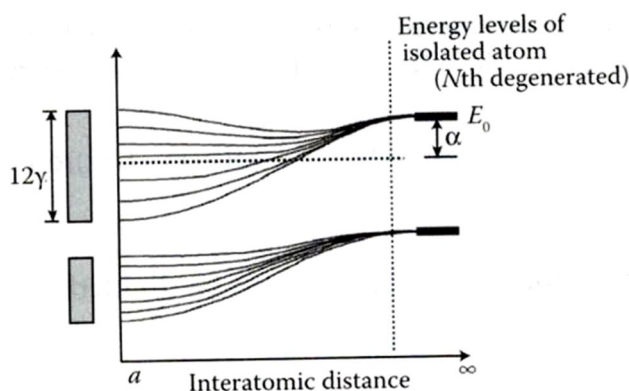
Charakteristickým znakem pro vlastní polovodi je rovnost koncentrace volných elektron a d r. To znamená, že u vlastního polovodi e nelze zm ít Hall v jev, protože elektrony a díry mají r zné znaménko Hallova jevu [6].

Uí v sedmdesátých letech v dci zjistili dal-í zajímavou vlastnost polovodi typu $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (In_2Te_3 , Ga_2Se_3 a Ga_2Te_3): odolnost v í vysokým dávkám radioaktivního zá ení. Jejich elektrické a tepelné vlastnosti se prakticky nem ní s ozá ením [5].

1.2 Pásová struktura polovodičů

Klasický polovodi je složen z atom , které tvo í pravidelnou, uspo ádanou strukturu. P ekryvem atomových vlnových funkcí vznikne energetická pásová struktura. Energetické pásy znázor ují dovolené energetické stavy, v nichfl se mohou vyskytovat elektrony.

V pevných látkách v d sledku vzájemné interakce atom krystalové m íflky dochází k roz-t pení p vodních hladin na celé pásy, tvo ené hustou, prakticky spojitou ádou dovolených hodnot energie (viz obr. 3).

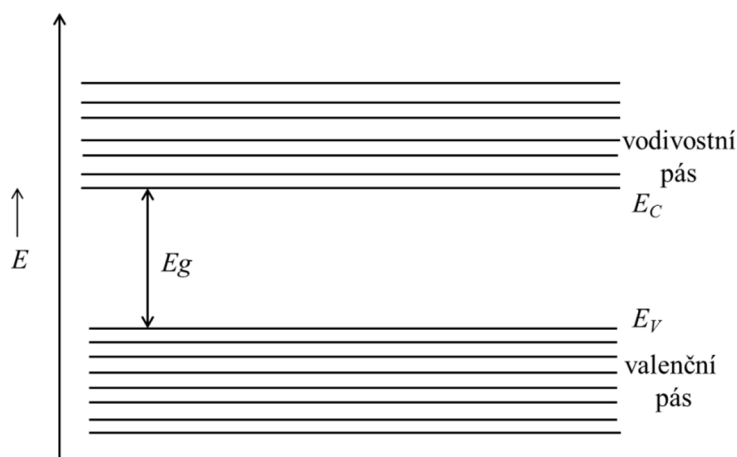


Obr. 3 Vznik pásové struktury [7]

Pás je tvo en mnoha energetickými hladinami a podle Pauliho principu mohou být na jedné hladin pouze dva elektrony. Elektron se v polovodi i vyskytuje buď jako volný nebo vázaný v kovalentní vazb . Mnoflina v-ech p ípustných

energetických stav vázaných elektron tvoří *valenční pás*. Množina volných elektron představuje *vodivostní pás*. Oba tyto pásy jsou odděleny energetickou bariérou - tzv. *zakázaným pásem*, jeho šířka se značí E_g . U polovodičů rozhodující roli hraje vzájemná poloha mezi horním okrajem valenčního pásu s energií E_V a dolním okrajem vodivostního pásu s energií E_C (viz obr. 4):

$$E_g = E_C - E_V. \quad (1)$$



Obr.4 Pásový model vodivosti

Zakázaný pás energií představuje stavy, ve kterých se nenacházejí žádné částice. Šířka zakázaného pásu je základním parametrem polovodičových materiálů. Index g pochází z anglického *gap* - meze. Tato energie se udává v elektronvoltech a její hodnota pro polovodiče je menší než 3 eV.

Aby se zvýšila vodivost polovodiče, je nutné, aby elektron získal energii E_g zakázaného pásu. Existují následující možnosti, jak může elektron z valenčního pásu překonat zakázaný pás a dostat se do vodivostního pásu:

1. tepelná excitace;
2. světelná excitace (vnitřní fotoefekt) - elektron může energii získat dopadem elektromagnetického záření (světla);
3. excitace silným elektrickým polem.

Z toho vyplývá, že podle způsobu excitace můžeme pro polovodiče mít dva typy zakázaného pásu, tzv. termický a optický gap.

1.3 Vybrané transportní vlastnosti polovodičů

Při studiu transportních jevů v pevných látkách také vycházíme z pásové teorie pevných látek. Při vysvětlování transportních jevů je nutno brát zřetel na krystalovou strukturu látky, chemické složení a obsah prvků v ní, které mají značný vliv na vlastnosti polovodičů.

1.3.1 Nosiče náboje v polovodičích

Elektrické vlastnosti polovodičů jsou dány především nosiči elektrického náboje: elektrony nebo dírami.

Vodivost polovodičů se dělí na vlastní a nevlastní, které také říkáme přímsová.

Polovodič, který je dokonale čistý a má stejný počet elektronů a děr, se nazývá vlastní polovodič. Tyto polovodiče mají plně obsazený valenční pás a ve vodivostním pásu při teplotě blízké 0 K nejsou elektrony.

Dodáme-li energii (např. zvýšením teploty) tomuto polovodiči dojde k excitaci (vybuzení) elektronů, které přejdou do vyšších energetických hladin vodivostního pásu. V krystalu se objeví pohybující elektron a na jeho místě vznikne šdírã, kterou považujeme za částici s kladným nábojem. Atom bez elektronu se snaží získat jeden elektron ze sousedního elektronového páru a takto díry cestují po krystalu. Tento popsáný děj se nazývá generace páru elektronódíra. Zapojíme-li polovodič do elektrického obvodu, vzniká v něm elektrické pole, které způsobuje uspořádaný pohyb děr ve směru elektrické intenzity a volných elektronů ve směru opačném. Výsledný elektrický proud v polovodiči je součtem proudu elektronového a dírového. Právě popsáný typ elektrické vodivosti se nazývá vlastní vodivost.

Aby bylo v polovodiči více elektronů nebo děr, pouštějí se přím si. Pak takové vodivosti říkáme přímsová nebo nevlastní vodivost polovodičů. Nevlastní polovodič je mírně znečištěn přím semi. Náboje v polovodičích přenáejí pouze pohyblivé nosiče náboje – elektrony a díry. Nevlastní polovodič obsahuje vždy oba typy nosičů náboje. Ty nosiče, jejichž koncentrace v polovodiči převládá, se nazývají většinové nebo-li majoritní (z latinského major = většín). Ty, které jsou v polovodiči v menšině, se označují názvem minoritní (z latinského minor = menšín). Výslednou vodivost polovodičů určují majoritní nosiče.

V polovodi i P (angl. - pozitiv) jsou majoritní nosi e díry a minoritní elektrony. Ten vznikne vpravením mén valen ního atomu do krystalové m ífle polovodi e. V polovodi i N (angl. - negative) je tomu naopak: majoritní nosi e jsou elektrony a minoritní díry.

1.3.2 Elektrická vodivost

Polovodi e jsou materiály, jejich elektrická vodivost závisí jak na vn jích podmínkách teploty, tlaku, dopadajícím zá ením, radioaktivit , tak i na složení látky a množství p ím sí v ní.

V oblasti nízkých teplot se polovodi e chovají jako izolanty a v oblasti vysokých teplot jako vodi e. Za normálních podmínek se jejich konduktivita nachází v rozmezí 10^{-8} a $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, což je mén í než u vodi a v t í než u izolant .

P i studiu polovodi je obvykle m ena m rná elektrická vodivost σ , která je s elektrickou vodivostí G a s elektrickým odporem R spojena vztahem:

$$G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{l}, \quad (2)$$

kde l je délka krystalu a S je plocha daného polovodi e kolmá ke sm ru proudu.

M rná elektrická vodivost nebo konduktivita je fyzikální veli ina, která závisí na teplot a u polovodi je tato závislost velmi výrazná. Platí pro ni vztah podle Arrheniovy rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (3)$$

kde E_g je í ka zakázaného pásu, tzv. aktiva ní energie, T - termodynamická teplota a $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je tzv. Boltzmannova konstanta. Jednotkou konduktivity jsou: $\text{S/m} = \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

1.4 Optické jevy v polovodiích

Optické vlastnosti jsou d leffité zejména p i zkoumání fyzikálních charakteristik látek, protože nap . absorpce sv tla závisí i na energetickém rozlofení elektron v látce a m ífle nám tedy poskytnout cenné informace o pásové struktu e látky.

1.4.1 Optické konstanty

Optické konstanty dávají informace o optických vlastnostech pevných látek. Jejich měření v infra-červené oblasti spektra umožňuje získat hodnoty rychlosti pásové zakázaných energií, polohu hladin v pásu, typ optických přechodů a velikosti hmotnosti nositelů proudu v polovodičích.

Světlo představuje elektromagnetickou vlnu šířící se daným prostředím. Při interakci této vlny s pevnou látkou hraje důležitou roli index lomu, tedy jeho komplexní vyjádření:

$$N = n - ik. \quad (4)$$

Reálná složka n je index lomu, který charakterizuje rychlost šíření světla v daném prostředí. Imaginární složka k je extinkční koeficient, který charakterizuje tlumení elektromagnetické vlny v absorbujícím prostředí.

Extinkčním koeficientem je svázaná experimentálně snadno měřitelná veličina - absorpční koeficient α :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (5)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího záření.

Absorpční koeficient popisuje rychlost absorpce intenzity elektromagnetické vlny, která se šíří daným prostředím a jeho převrácená hodnota definuje penetrační délku. To je délka uražená světlem v materiálu, při které dojde k poklesu intenzity šestikrát:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (6)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla, α absorpční koeficient a x je tloušťka měřeného vzorku.

1.4.2 Absorpce světelného záření

Při interakci záření s pevnou látkou může být část tohoto záření při průchodu pohlcena a zbytek projde látkou. Při pohlcení mluvíme o absorpci světelného záření.

Pro polovodiče je charakteristická vysoká reflexe a silná absorpce ve viditelné části spektra, proto měření absorpčního spektra je jedním z nejjednodušších způsobů studia pásové struktury pevných látek.

Absorp ní spektra udávají závislost absorp ního koeficientu na frekvenci nebo energii foton ův tla. Absorpce v polovodi ích lze rozdlít na ůty i typy [8]:

1. absorpce vyvolaná p echodem elektron ů mezi pásy,
2. absorpce volnými nositeli,
3. absorpce elektrony vázanými na hladinách ne istot,
4. absorpce m ífle.

Dále se budeme zabývat pouze absorpcí spojenou s p echody mezi pásy.

P i interakcí foton ů s polovodi ovým materiálem dochází k excitaci elektron ů z valen ního pásu do vodivostního. P itom platí, fle energie dopadajících foton ů je v t-í nefl íka zakázaného pásu tohoto polovodi e. V oblasti men-ích energií (u polovodi ů je to infra ervená oblast spektra), kdy foton není schopen excitovat valen ní elektron, je absorpce malá. Kdyfl se energie fotonu p íblíflí co do velikosti energii E_g , absorpce prudce stoupne. Tento typický pr b h absorpce s energií nazýváme absorp ní hranou.

Výsledný tvar absorp ního spektra závisí na typu materiálu a na podmínkách experimentu.

1.4.3 Přímé a nepřímé mezipásové přechody

Absorpce ův tla v polovodi ích siln závisí na struktu e pásu polovodi e. M ůžeme rozli-ít dva typy optických mezipásových p echod ů elektron ů z valen ního do vodivostního pásu:

1. p ímé, kterých se zú ast ůje pouze foton a valen ní elektron;
2. nep ímé, které jsou navíc provázeny absorpcí fononu.

P ímé polovodi e, tj. polovodi e, u nichfl se minimum vodivostního pásu vyskytuje p i stejném vlnovém vektoru (k) jako maximum valen ního pásu, se vyzna ůjí siln j-í absorpcí ův tla charakterizovanou v t-ím absorp ního koeficientem $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Pro p ímý p echod platí vztah:

$$\alpha = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7)$$

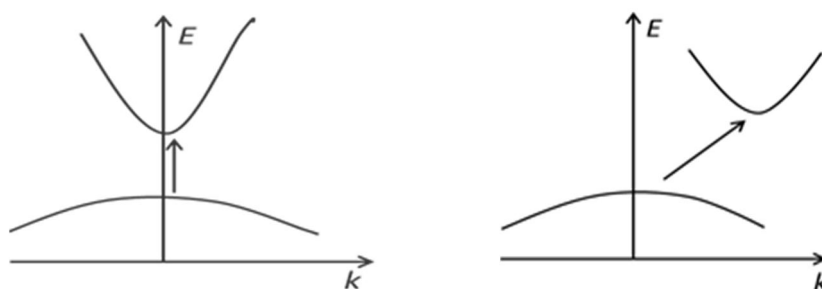
kde A je konstanta, $h\nu$ je energie dopadajícího fotonu a E_g v daném p ípad ů je p ímý gap.

Nep ímé polovodi e, tj. polovodi e, u kterých se minimum vodivostního pásu nenachází p i stejném vlnovém vektoru jako maximum valen ního pásu, jsou známy men-ím absorp ního koeficientem $\alpha \sim 10-10^3 \text{ cm}^{-1}$ a platí pro n :

$$\alpha = A \cdot (h\nu - E_g \pm E_p)^2, \quad (8)$$

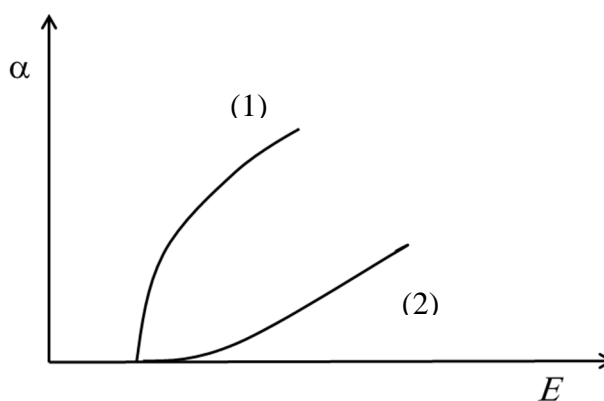
kde E_g je nep ímý gap a E_p je energie fonon .

Na obr.5 jsou zobrazeny p ímé a nep ímé p echody.



Obr. 5 P ímý (a) a nep ímý (b) p echod

Polovodi e s p ímým zakázáním pásem mají absorp ní hranu strm j-í ne fl polovodi e s nep ímým zakázáním pásem (viz obr. 6).



Obr. 6 Absorp ní hrana p ímého (1) a nep ímého (2) polovodi e

Základní podmínka, aby se jeden z t chto p echod mohl uskute nit, je platnost zákona o zachování energie, který íká, fl e energie fotonu musí být dostate ná, aby mohla excitovat elektron. Dal-í podmínka je zachování hybnosti a dostate ná pravd podobnost p echodu P_k .

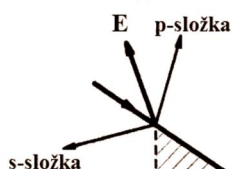
1.4.4 Teorie spektroskopické elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je jedna z hlavních optických metod pro zkoumání polovodi . Je -íroce ufl ívaná p edev-ím pro p esné m ení optických konstant tenkých vrstev.

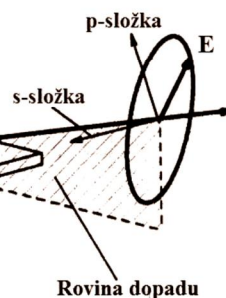
Tato metoda je nedestruktivní a je založena na úhlovém dopadu světla a na změně polarizace světla po odrazu na rozhraní dvou různých prostředí. Na obrázku 7 je zobrazen odraz polarizovaného světla od povrchu vzorku. Dopadající světelný paprsek je lineárně polarizovaný. Vektor elektrického pole kmitá v jednom směru a může být rozložen do dvou složek: na složku rovnoběžnou k rovině dopadu (p-rovina) a složku kolmou k rovině dopadu (s-rovina). Složky *p*- a *s*- jsou kolmé vůči sobě navzájem a v daném směru šíření paprsku.

Charakter paprsku po odrazu je dán koeficientem odrazu vzorku. Koeficient odrazu v *p*-rovině je označen r_p a v *s*-rovině r_s , jsou známy jako Fresnelovy koeficienty odrazu a jsou to komplexní čísla. Obecně je odražený paprsek elipticky polarizovaný.

1. Lineárně polarizované světlo...



3. Elipticky polarizované světlo...



2. Odraz od vzorku...

Obr. 7 Odraz polarizovaného světla od povrchu vzorku [9]

Experimentální data naměřené na elipsometru jsou tvořena dvěma parametry ψ a $\hat{\epsilon}$, kde $\hat{\epsilon}$ je rozdíl fází a ψ je azimut. Elipsometrické parametry ψ a $\hat{\epsilon}$ jsou definovány pomocí Fresnelových koeficientů odrazu polarizovaného světla pomocí rovnice:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot e^{i\hat{\epsilon}} \quad (9)$$

Z naměřených elipsometrických úhlů $\hat{\epsilon}$ a ψ můžeme za předpokladu jednoduchého rozhraní vypočítat optické konstanty n a k následujícími rovnicemi:

$$N = \tan \theta \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \theta}{(\rho + 1)^2}}, \quad (10)$$

kde N je komplexní index lomu prostředí (vzorku), θ je úhel dopadu polarizované vlny a ρ bylo definováno v rovnici 9.

Zpracování elipsometrických experimentálních dat je velmi složitá a vyžaduje užití pokročilých technik.

1.5 Vybrané metody analýzy pevných látek

Při materiálovém výzkumu a při charakterizaci materiálů je nezbytná analýza pevných látek. Pomocí ní dostaneme informaci o fázovém složení dané látky, velikosti krystalitů, jejich tvaru a uspořádání. K analýzám pevných látek se dnes používá ohromná škála komerčně dostupných přístrojů.

1.5.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určení morfologických parametrů a identifikaci struktury vzorků pevných látek. XRD poskytuje kvantitativní charakteristiky a je experimentálně poměrně jednoduchá. Tato metoda využívá difrakce rentgenového záření na mřížce krystalických látek. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází k rozptylu a následné interferenci rentgenového záření, která vede ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a jejich uspořádání.

Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého se dá identifikovat.

V mezinárodní databázi JCPDF se nachází karty desítek tisíc standardních krystalických fází (minerály, anorganické i organické sloučeniny), které se porovnávají s reálnými vzorky.

1.5.2 Energeticky-disperzní spektroskopie

Energeticky-disperzní spektroskopie nebo elektronová mikroanalýza (EDX, Energy Dispersive X-ray mikroanalýza) je metoda elementární analýzy, která při excitaci atomů vyvolává elektrony mikroskopem a tím vzniká rentgenové záření. Excitovaná oblast závisí na voltáži, takže drsnost a morfologie povrchu

analyzovaného vzorku mají na měření vliv. Často se používá jako součást skenovací elektronové mikroskopie tzv. SEM, která poskytuje komplexní informace o topografii povrchu vzorku, o jeho mikrostruktuře, chemickém složení a dalších vlastnostech.

Pro měření EDX vzorek nesmí obsahovat hodně vody nebo jiné tekuté látky a musí být stabilní pod působením elektronového svazku. Další podmínka: vzorek by měl být vodivý, aby nedocházelo k nabíjení elektrony (pokovování, uhlík).

EDX slouží hlavně ke stanovení těžkých prvků: H, He a Li nelze detekovat. Nevýhodou EDX je překryv některých prvků např. Pb-S.

2 Experimentální část

2.1 Příprava polykrystalického Ga₂Te₃

Příprava sloučeniny Ga₂Te₃ probíhala následovně :

1. Navážení do ampule a zatahování
2. Syntéza
3. Temperace
4. Mletí
5. Lisování za vysokých teplot

Do ampule z křemenného skla byly naváženy v stechiometrickém poměru elementární prvky Ga čistoty 5N a Te čistoty 5N o celkové hmotnosti 5 g s přesností 0,0002 g. Ampule byla před použitím několik hodin zalita zředěnou kyselinou dusičnou (1:3). Před navážení byla kyselina odstraněna, ampule byla několikrát promyta destilovanou vodou a vysušena vyfoukáním na plynovém kahanu. Poté byla ampule s materiálem evakuována na zbytkový tlak cca 10^{-3} Pa a zatavena. Následovala syntéza, která byla prováděna v elektrické odporové peci při teplotě 950 °C po dobu 90 minut. Po vyjmutí z pece byla ampule volně chlazena na pokojovou teplotu. Materiál v ampuli byl dále temperován v odporové peci při teplotě 700 °C po dobu sedmi dnů. Vytemperovaný vzorek byl pomlet ve vibračním mlýnu v hexanu po dobu 1 minuty.

2.2 Příprava vzorků pro měření

Takto připravený materiál byl dále lisován při teplotě 380 °C. Lisování vzorků bylo prováděno na lisovacím zařízení (viz obr. 8) metodou hot-pressing v grafitových matricích.

Průběh lisování můžeme popsat čtyřmi kroky (viz také obr. 9):

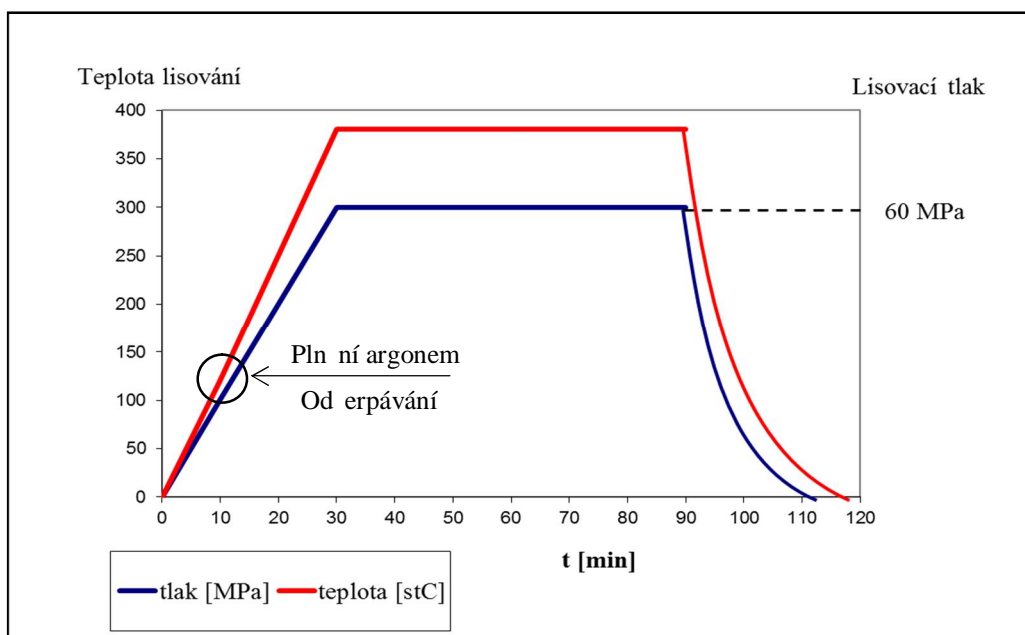
1. Předehřev s evakuací do teploty 120 °C a předlisování silou 100 kg* během 20 minut.

Na konci předehřevu se soustava proplachuje argonem čistoty 4.6 a plní se na tlak cca 150 kPa, který se udržuje do konce lisování.



Obr. 8 Vysokoteplotní lis

2. Lineární vzestup lisovacího tlaku na 60 MPa a teploty na 380 °C během 30 minut.
3. Lisování při konstantním lisovacím tlaku a teplotě po dobu 1 hod.
4. Konec lisování odlehčením lisovacího tlaku a samovolným chlazením na pokojovou teplotu.



Obr. 9 Průběh lisování vzorků

Pro měření elektrické vodivosti byly použity vzorky lisované v grafitové matrici o rozměrech 3,5x15 mm. Pro měření optických vlastností byly použity kulaté vzorky lisované v grafitové matrici s průměrem 10 mm. Hustota vylisovaných vzorků byla kolem 93 % teoretické hustoty. Zbytek nevylisovaného materiálu byl použit pro analýzu rentgenovou diffrakcí.

Velmi důležitá je příprava vzorků pro optická měření, protože spektrum závisí nejenom na vlnové délce ale také na nerovnosti povrchu. Cílem přípravy je získání obrazu skutečné struktury uvnitř hmotného vzorku. Nejprve se vzorek brousí hrubým, pak postupně jemnějším a jemnějším brusným papírem a to pomocí leštícího stroje. Výsledkem je vzorek s naleštěným povrchem bez rýh a s minimální povrchovou drsností.

2.3 Rentgenodifrakční analýza

Za použití XRD difrakční analýzy byla zkoumána struktura, fázové složení a byly určeny mříčkové konstanty mletého materiálu. Měření probíhalo na difraktometru D8 ADVANCE (Bruker AXS, Německo). Záznam difrakční intenzity probíhal za pokojové teploty s úhlovým krokem $0,02^\circ$ a periodou 8 s. Rozsah měřených difrakčních úhlů se pohyboval v rozsahu $5 \text{ } \acute{0} \text{ } 80^\circ$ (2θ).

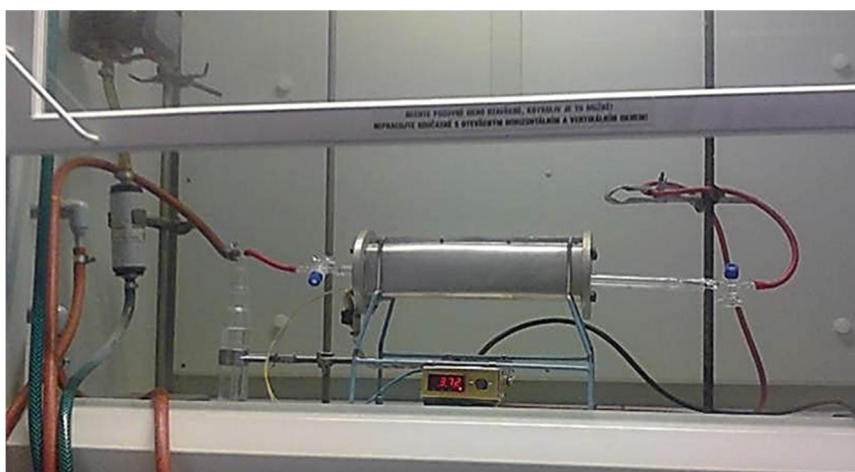
2.4 Energiově disperzní analýza

Vylisované vzorky byly analyzovány pomocí elektronového mikroskopu JEOL JSM 6500LV a rentgenového energiově disperzního mikroanalyzátoru IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). Urychlovací napětí primárního svazku elektronů bylo 20 kV.

2.5 Redukce Ga_2Te_3 vodíkem

Protože Ga_2Te_3 na vzduchu absorbuje kyslík a přitom se na povrchu vytváří oxid TeO_2 [10] vzorky Ga_2Te_3 pro transportní a optické měření byly redukovány vodíkem.

Do křemenné trubice byl vložen polykrystalický vzorek Ga_2Te_3 a dán do pece. Do trubice se přiváděl z jedné strany vodík přes promývačku. Druhý konec byl uzavřen zátkou s trubičkou protaženou do kapiláry. Mírným proudem vodíku byl postupně vytlačován vzduch. Celá aparatura se nacházela v digestoři (viz obr. 10).



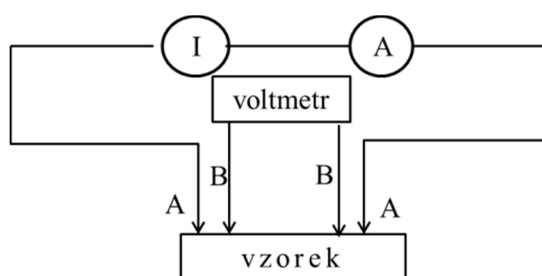
Obr. 10 Aparatura k redukci vodíkem

Redukce probíhala při $380 \text{ } \bullet\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Měření optických a transportních vlastností bylo provedeno ihned po redukci.

2.6 Měření elektrické vodivosti

Konduktivita (má elektrická vodivost) vzorku polovodiče se nejčastěji určuje tzv. čtyřbodovou metodou, která byla použita i pro naše měření.

Tato metoda spočívá v použití čtyř bodových hrotových dotek, které se přitlačí k povrchu měřeného vzorku polovodiče. Vzorky jsou ve tvaru kruhových nebo obdélníkových destiček. Jedna dvojice hrotových dotek slouží jako proudový zdroj elektrického proudu, druhá dvojice k měření úbytku napětí (viz obr. 11, na kterém je I zdroj proudu).



Obr. 11 Schéma zapojení elektrického obvodu pro měření konduktivity polovodiče čtyřbodovou metodou

Konduktivita je určena teoreticky odvozeným vztahem:

$$\sigma = \frac{I}{U} = \frac{1}{hF(h/s)F'(d/s)}, \quad (11)$$

ve kterém I značí proud přivedený na dvojici dotek A, U úbytek napětí na dvojici hrotů B a h tloušťku vzorku. Hodnoty funkcí F a F' jsou závislé na vzájemném vztahu rozměru vzorku a vzdálenosti doteků s a představují tzv. korekční faktory. Označení d vyjadřuje buď průměr kruhových vzorků, nebo délku kratší strany obdélníkového vzorku.

Měření se provádělo v inertní atmosféře (Argon 4.6) v rozsahu teplot 25 až 400 °C při regulovaném vzestupu teploty (dynamicky) s intervalem 5 °C.

Vzorek tvaru obdélníkové destičky o velikosti plochy 15x3,5 mm byl napájen proudovým proudem (amplituda a frekvence sinusového signálu volitelná) 88 Hz. Velikost proudu a napětí byly měřeny Lock-in voltmetrem EG&G5209. Při výpočtu měřené vodivosti byly použity korekční faktory na konečný tvar vzorku. Programování teplot a výpočty vodivosti byly uskutečнены pomocí počítačového programu LabVIEW.

Elektrická vodivost byla měřena u vzorku Ga₂Te₃ před redukcí a po ní.

2.7 Měření optických vlastností

Optické vlastnosti byly měřeny pomocí elipsometru VASE (J.A. Woollam Co. Inc.), a to na základě vyhodnocení změny polarizace světla odraženého od vzorku (viz obr. 12). Povrch vzorku před měřením byl vyleštěn pro dokonalý odraz dopadajícího záření.

Měření bylo provedeno ve spektrálním oboru 0.565 eV (250 nm až 2500 nm). Úhel dopadu byl 65°. Navíc byla měřena reflektivita při úhlu dopadu 18°. Z předpokladu jednoduchého rozhraní byly z naměřených elipsometrických parametrů určen index lomu a extinkční koeficient materiálu. Zpracování výsledků probíhalo pomocí počítačového programu WVASE.

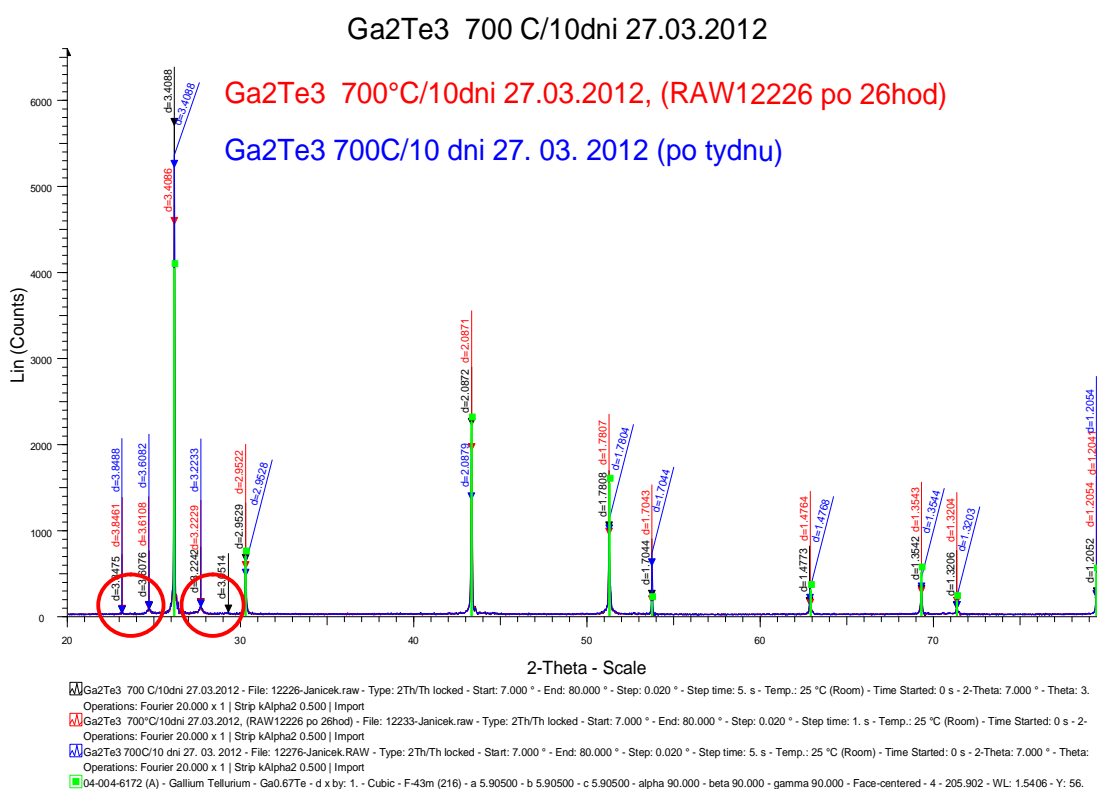


Obr. 12 Elipsometr VASE

3 Výsledky a diskuze

3.1 Rentgenodifrakční analýza

Vzorek Ga_2Te_3 byl podroben rentgenodifrakční analýze 3krát v intervalech 26 hodin a 7 dn (viz obr. 13). Měně vzorek byl porovnán s difraktogramem $\text{Ga}_{0,67}\text{Te}$ v databázi, který má kubickou plo- n centrovanou krystalovou mřížku s parametrem $a = 0,5905$ nm.



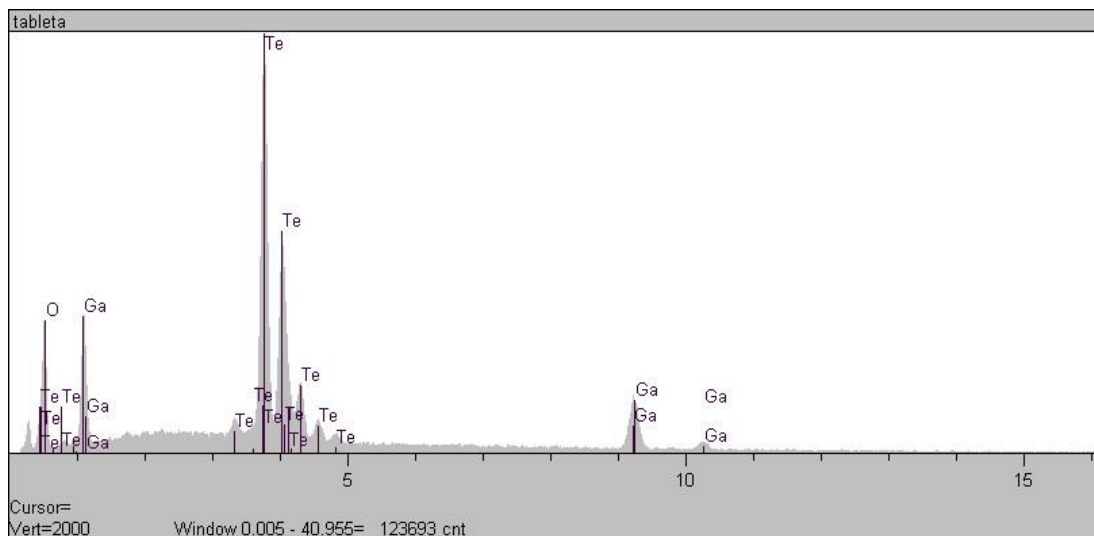
Obr. 13 Difraktogram Ga_2Te_3

Difraktogramy ukázaly, že se skutečně jedná o vzorek Ga_2Te_3 , který je fázově stejný. Po týdnu nebyla pozorována změna fáze. Označené oblasti na difraktogramu ukazují na existenci superstruktur v mřížce Ga_2Te_3 , které jsou způsobeny vakancemi [11].

3.2 Energoivě disperzní spektroskopie před redukcí

Ke stanovení přítomnosti a zastoupení jednotlivých prvků ve vylišovaném vzorku Ga_2Te_3 byla použita energioivě disperzní spektroskopie (viz obr. 14). Z jejího výsledku je vidět, že mimo prvky sloučeniny Ga a Te vzorek obsahuje kyslík.

Předpokládáme tedy, že na povrchu Ga_2Te_3 vznikla vrstva oxidu, jak je popsáno v literatuře [10]. To byl jeden z důvodů redukce vzorku vodíkem.



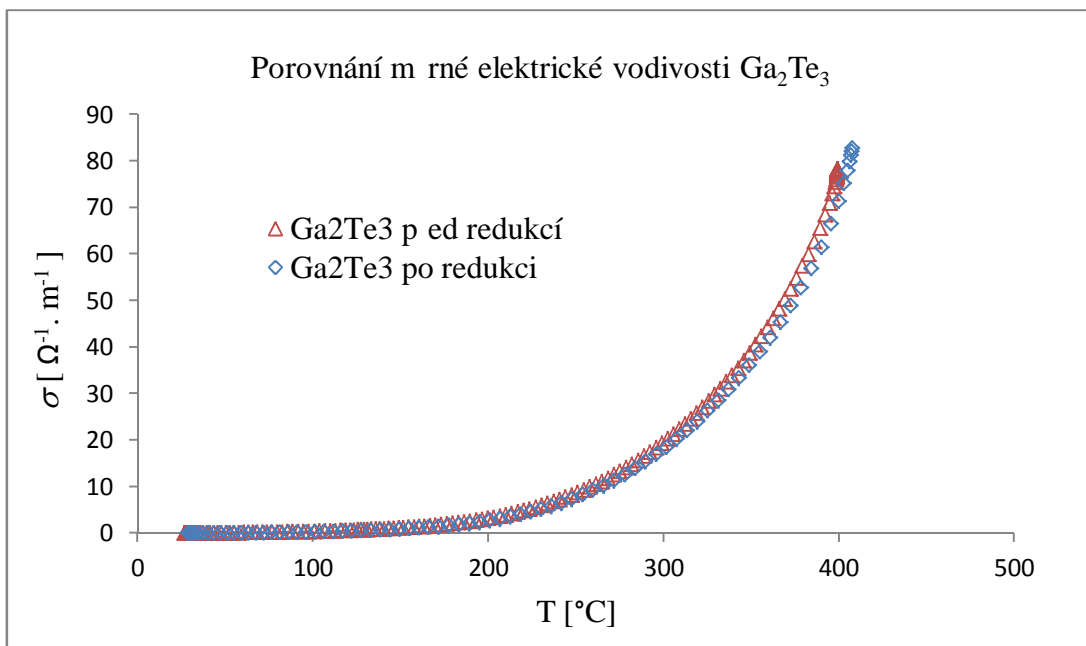
Obr.14 Spektrum Ga_2Te_3

3.3 Elektrická vodivost a určení termického gapu

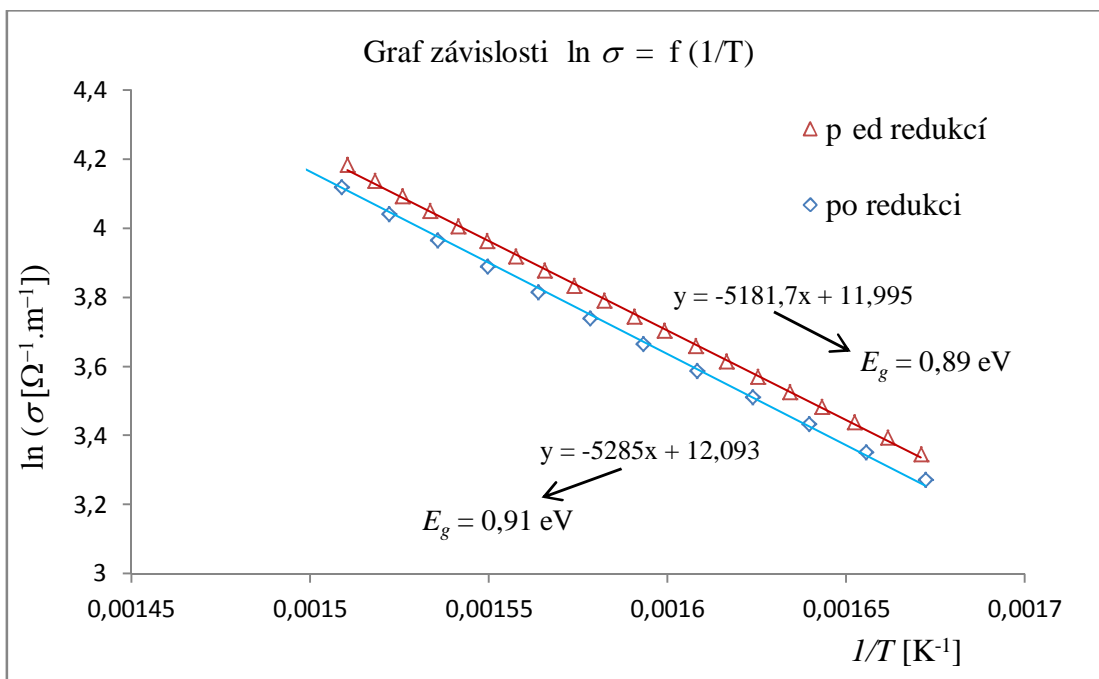
Elektrická vodivost, která byla naměřena u vzorku Ga_2Te_3 před redukcí a po ní je znázorněna v grafu (viz obr. 15).

Z grafu je zřejmé, že elektrická vodivost v obou případech mění roste s teplotou. To je průběh charakteristický pro vlastní polovodiče. Také je vidět, že vodivost je velmi nízká a redukcí vodíkem se nezmenila. Pravděpodobně je to proto, že vodík nepronikl do hloubky vzorku a tedy se objemové vlastnosti vzorku příliš nezmenily.

Z grafu závislosti logaritmu vodivosti na převrácené hodnotě termodynamické teploty byla ze směrnice přímky v oblasti vlastní vodivosti vypočítána hodnota E_g ($\ln \sigma = E_g/2k_B T$). Pro vzorek před redukcí $E_g = 0,89$ eV. Pro vzorek po redukcí $E_g = 0,91$ eV (viz obr. 16).



Obr. 15 Graf teplotní závislost elektrické vodivosti Ga_2Te_3

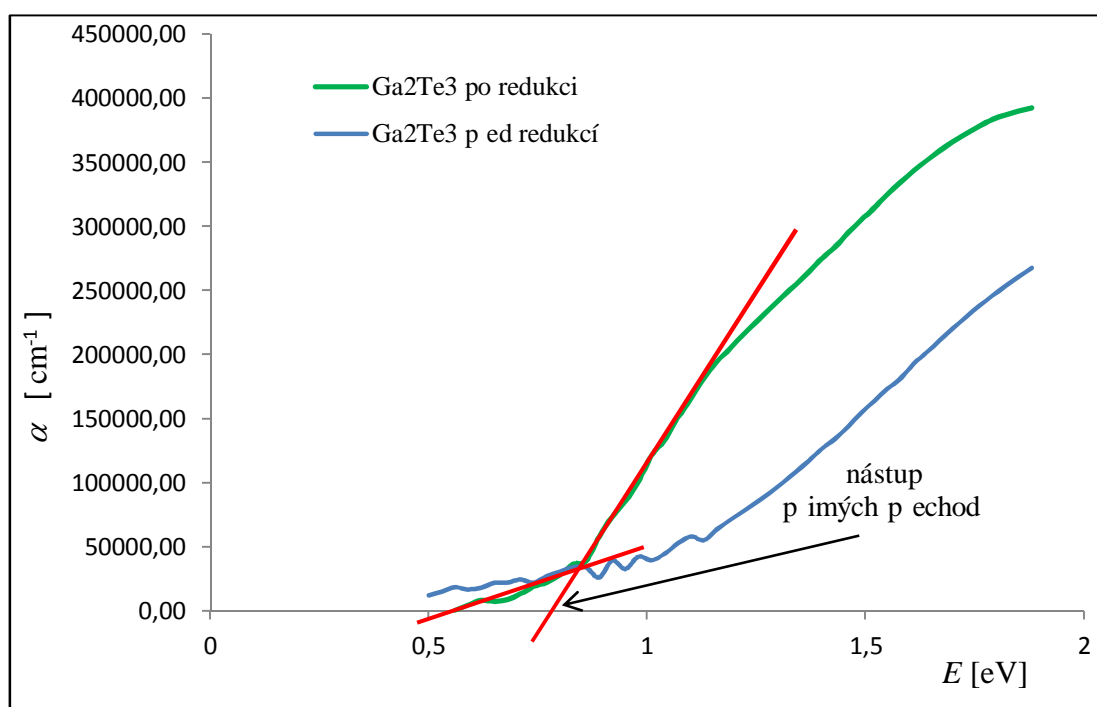


Obr. 16 Ur ení hodnoty termického gapu

3.4 Optické vlastnosti a určení optického gapu

Z experimentálně zjištěných hodnot indexu lomu a extinkčního koeficientu byl pomocí rovnice 5 vypočítán koeficient absorpce α pro Ga_2Te_3 před i po redukcí. Dále byly sestaveny grafy závislosti α na energii pro oba dva vzorky (viz obr. 17). Vidíme, že absorpční hrany obou vzorků se liší. Souvisí to s kvalitou povrchu připravených vzorků, která je u optických měření velmi důležitá. Vzorky byly vybrané a následně vyleštěny, ale vrstva oxidu TeO_2 na povrchu mohla ovlivnit výsledky měření. Po redukcí vzorku vodíkem byla tato oxidovaná oblast šopravena a naměřené hodnoty jsou jiné.

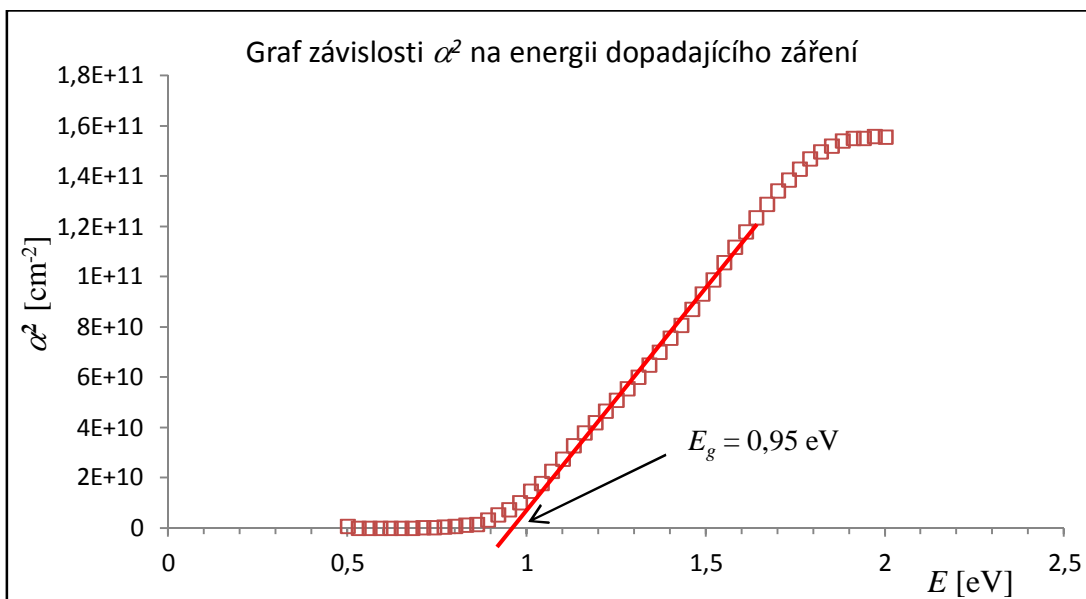
Absorpční hranu vzorku před redukcí proto nebudeme považovat za odpovídající Ga_2Te_3 a interpretaci podrobíme vzorek po redukcí.



Obr.17 Srovnání průběhu absorpční hrany Ga_2Te_3 před redukcí i po redukcí

Absorpční hranu redukovaného vzorku můžeme rozdělit na dvě části. První v oblasti nízkých hodnot absorpce, která je pozvolnější, může odpovídat nepřímým přechodům, ale může být také způsobena například vakancemi v krystalové struktuře Ga_2Te_3 . Ta druhá je strmější a leží v oblasti vyšších hodnot absorpce, což odpovídá přímým přechodům.

Z literatury víme, že Ga_2Te_3 je polovodič s přímým gapem [2]. Proto podle rovnice 7, která popisuje absorpci přímých přechodů, byl pro další vyhodnocení sestaven graf α^2 v závislosti na energii dopadajícího záření (viz obr.18). Z grafu byla stanovena šířka zakázaného pásu, jejíž hodnota se rovná $E_g = 0,95$ eV. Tato hodnota optického gapu se blíží k hodnotě termického gapu, získaného z teplotní závislosti množné elektrické vodivosti.



Obr. 18 Určení optického gapu Ga_2Te_3 po redukci

Závěr

Cílem bakalářské práce bylo vyšetření vybraných optických a transportních vlastností polovodiče Ga_2Te_3 měřením závislosti absorpčního koeficientu na energii foton dopadajícího záření a teplotní závislosti elektrické vodivosti. Jako výsledek těchto měření bylo zjištěno a srovnání hodnoty optického a termického gapu.

Materiál Ga_2Te_3 byl připraven syntézou z elementárních prvků Ga a Te v stechiometrickém poměru a následnou temperací při teplotě $700\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu sedmi dnů. Pro měření byly vylisované polykrystalické vzorky metodou hot-ó-pressing v grafitových maticích. Vylisovaný polovodič byl *p* typu. Všechny vzorky byly povrchově upraveny broušením a leštěním.

Vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a metodou EDX použitou na tablety po lisování. Difraktogram RTG ukázal strukturu atomové mřížky a fázovou čistotu připravených vzorků. Předpokládali jsme, že vzorek oxiduje a zdá se nám, že tento předpoklad byl potvrzen metodou EDX. Pro odstranění povrchové vrstvy oxidu byly vzorky redukovány vodíkem.

U vzorků byla změněna teplotní závislost měřené elektrické vodivosti před i po redukcí vodíkem. Změnou teplotní závislosti měřené elektrické vodivosti byl určen termický gap. Hodnota termického gapu nebyla redukcí vodíkem příliš změněna: před redukcí $E_g = 0,89\text{ eV}$ a po redukcí $E_g = 0,91\text{ eV}$.

Z optických měření byl vypočítán koeficient absorpce α pro Ga_2Te_3 před i po redukcí. Absorpční hrana obou měření se podstatně liší. Interpretaci byl podroben jenom vzorek po redukcí. Bylo zjištěno, že Ga_2Te_3 je polovodič s přímým přechodem a jeho optický gap se rovná $E_g = 0,95\text{ eV}$.

Vidíme, že termický a optický gap mají velmi blízké hodnoty, které odpovídají hodnotám publikovaným v literatuře.

Bibliografické citace

- [1] [Http://jpkc.whut.edu.cn/web18/main/wangluo/webelements/webelements/compounds/text/ga/ga2te3-12024270.html](http://jpkc.whut.edu.cn/web18/main/wangluo/webelements/webelements/compounds/text/ga/ga2te3-12024270.html). [online]. [cit. 2012-06-21].
- [2] GUYMONT, M., A. TOMAS a M. GUITTARD. The structure of Ga₂Te₃ An X-ray and high-resolution elektron mikroskopy study. *Philosophical Magazine A*. 1992, Vol. 66, No. 1, s. 133-139.
- [3] SEN, S a D. N. BOSE. Elektrical and optical properties of singl crystal In₂Te₃ and Ga₂Te₃. *Solid State Communications*. 1984, Vol.50, No.1, pp.39-42.
- [4] SEKI, Y., M. KUSAKABE a S. KASHIDA. Dielectric and ac conductivity studies in as-grown Ga₂Te₃ crystals with the defect zinc-blende structure. *Phys. Status Solidi A* 207. 2010, No. 1, 2036210. DOI: 10.1002.
- [5] MALJUKIN, JU. *Di lektriki i poluprovodniki v detektorakh izluchenija*. Kharkov: In-t monokristallov, 2006, 357 p. ISBN 96-602-4144-5, pp. 5 ó 64.
- [6] FRANK, Helmar. *Polovodi e v teorii a praxi*. 1. vyd. Praha II: Státní nakladatelství technické literatury, 1955, 336 p.
- [7] TSURUMI, Takaaki. *Nanoscale physics for materials science*. Boca Raton, CRC Press, 2010, 267 p., ISBN 14-398-0059-6.
- [8] ZÁV TOVÁ, Milena. Absorp ní hrana polovodi . *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. Praha: Jednota eských matematik a fyzik , 1963, No. 3, Vol. 8, 131ô 144. ISSN 0032-2423. Dostupné z:
http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/139488/PokrokyMFA_08-1963-3_3.pdf
- [9] VL KOVÁ, Marie. *M ení tlou–ky biokompatibilních vrstev pomocí optické interferometrie a spektrální elipsometrie*. 2010. Bakalá ská práce. ESKÉ VYSOKÉ U ENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO IN ENÝRSTVÍ, Katedra biomedicínské techniky. Vedoucí práce Doc. RNDr. Zden k Kluiber, CSc. Ph.D.

[10] JULIEN, C. et al. Optical and Electrical Properties of Ga₂Te₃ Crystals. *Phys. Status Solidi*. 1994, No. 207, Vol. 145, 207-215.

[11] KUROSAKI, Ken, Hideaki MATSUMOTO, Anek CHAROENPHAKDEE, Shinsuke YAMANAKA, Manabu ISHIMARU a Yoshihiko HIROTSU. Unexpectedly low thermal conductivity in natural nanostructured bulk Ga₂Te₃. *Applied Physics Letters*. 2008, Vol. 93, No. 1, 012101-1-3. ISSN 00036951. DOI: 10.1063/1.2940591.

Dostupné z: <http://link.aip.org/link/APPLAB/v93/i1/p012101/s1>

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Vybrané optické a transportní vlastnosti polykrystalu Ga_2Te_3
Autor práce	Svatlana Sajdlová
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2012
Vedoucí práce	RNDr. Petr Janíček, Ph.D.
Anotace	<p>Výčetní optických a transportních vlastností polovodiče Ga_2Te_3 měnícím závislostí indexu lomu a absorpčního koeficientu na energii foton dopadajícího záření a dále teplotní závislosti elektrické vodivosti.</p> <p>Určení a porovnání hodnoty šířky zakázaného pásu E_g polovodiče Ga_2Te_3 z optických a transportních měření.</p>
Klíčová slova	Ga_2Te_3 , pásová struktura, šířka zakázaného pásu, absorpční hrana, mezipásové přechody, optický a termický gap