

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SUSTRATO SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE ALEACIONES GaSb:Ni

## INFLUENCE OF THE SUBSTRATE TEMPERATURE ON OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF GaSb:Ni ALLOYS

Heiddy P. Quiroz, Anderson Dussan

Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Facultad de Ciencias, Departamento de Física,  
Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Dirección: Cra. 30 No. 45-03  
Edificio 404 Lab. 121C, Ciudad Universitaria, Bogotá D.C., 11001 - Colombia.

(Recibido: 01/2017. Aceptado: 05/2017)

### Resumen

Películas delgadas de aleaciones ternarias de GaSb:Ni fueron preparadas por el método de pulverización catódica (DC magnetron Co-Sputtering) variando la temperatura de sustrato ( $T_s$ ). A partir de medidas de transmitancia espectral y difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidas las constantes ópticas y las propiedades estructurales del material, respectivamente. Fases predominantes de GaSb y NiSb fueron observadas para todas las variaciones de  $T_s$ . A partir de medidas de absorción del material el valor de la banda de energía prohibida o “band gap” fue obtenido, variando entre 0,63 eV y 0,72 eV. Se reporta el coeficiente de extinción  $\kappa$  en función de la longitud de onda de las películas de GaSb:Ni.

**Palabras clave:** GaSb:Ni, Semiconductores, Aleaciones metálicas.

### Abstract

GaSb:Ni ternary alloys thin films were deposited via sputtering method (DC magnetron Co-Sputtering) varying the substrate temperature ( $T_s$ ). From spectra transmittance measurements and X-ray diffraction (XRD) were obtained the optical constants and structural properties of material, respectively. Predominant phases of GaSb and NiSb were observed for all  $T_s$  variations. From absorption measurements, the value of energy band forbidden or “band gap” was obtained varying between 0,63 eV and 0,72 eV. The extinction coefficient  $\kappa$  as a function of wavelength of the GaSb:Ni thin films, was reported.

**Keywords:** GaSb:Ni, Semiconductors, Metallic alloys.

### Introducción

Recientemente y aún con muy poco reporte en la literatura, matrices semiconductoras como anfitrionas de elementos metálicos han sido exploradas para aplicaciones en dispositivos ópticos [1], electro-ópticos [2, 3] y celdas solares [4, 5]. Específicamente el compuesto binario GaSb se encuentra entre los semiconductores III-V como material relevante para la disposición de aleaciones o sistemas ternarios con elementos de transición [6, 7]; este interés, se suscita alrededor de la obtención de sistemas con bajo valor de la banda de energía prohibida o “band gap” y/o la evidencia de propiedades magnéticas para aplicaciones en espintrónica [8].

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas y estructurales de aleaciones de GaSb:Ni obtenidas por el método de síntesis de pulverización catódica o comúnmente conocido como DC “magnetron Co-Sputtering”. La influencia en el aumento de la temperatura de sustrato sobre la estructura y las fases predominantes GaSb y NiSb permitió evidenciar un favorecimiento en el aumento de la cristalinidad del material. Los valores de las constantes ópticas del sistema GaSb:Ni fueron obtenidas a partir de medidas de transmitancia espectral y reflectancia.

## **Materiales y Métodos**

Películas delgadas nanoestructuradas de GaSb:Ni fueron sintetizadas por el método de DC magnetron Co-Sputtering en un ambiente controlado de argón, usando como blancos GaSb y GaNi. Cada uno de los blancos tenía un diámetro de 762 mm y 3 mm de espesor, con una pureza del 99,99%. Todas las muestras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio tipo Boro-silicato, previamente sometidos a un proceso de limpieza con Alconox. La temperatura del sustrato se varió entre 423 K a 573 K, usando como fuente de calefacción lámparas IR (infrarrojo) y control PID (Proporcional Integrativo Derivativo).

En el proceso de síntesis de las muestras, la potencia aplicada a los blancos de GaSb y GaNi fue de 100 W y de 75 W, respectivamente; la presión de trabajo en la cámara fue 3,33 Pa con una distancia sustrato-blanco de 7 cm y un tiempo de depósito de 15 min. Las muestras fueron sometidas a procesos de recocido a 623 K in situ durante 2h, en condiciones de alto vacío ( $\sim 1,33 \times 10^{-4}$  Torr), posterior a la etapa de preparación.

Las muestras de GaSb:Ni fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos X utilizando un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K $\alpha$ : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para la identificación de fases presentes en las muestras fue el X'Pert HighScore Plus [9] usando refinamiento Rietveld.

Para la obtención de las propiedades ópticas se utilizó un espectrofotómetro marca Cary 5000 UV-VIS-NIR de alto rendimiento en el rango desde 175 nm a 3300 nm, trabajando a presión atmosférica y temperatura ambiente.

## **Resultados y Discusión**

En la figura 1 se presentan los patrones de difracción de las películas de GaSb:Ni cuando la temperatura del sustrato fue variada de 423 K a 573 K. A partir de refinamiento Rietveld fue posible identificar dos fases presentes en el material: GaSb (PDF 00-007-0215) y NiSb (PDF 00-041-1439).

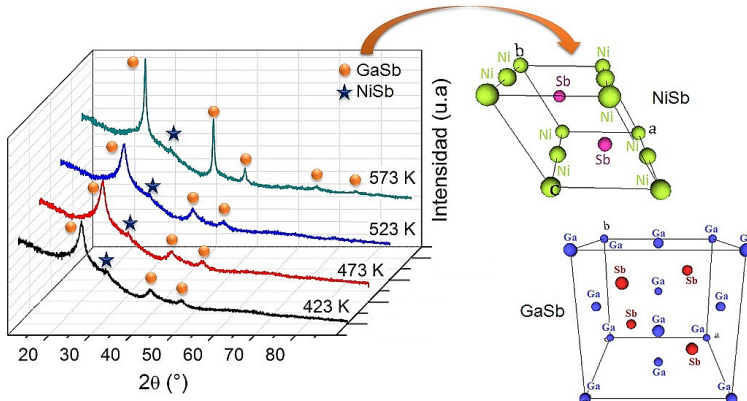


FIGURA 1. Patrones de XRD de películas de GaSb:Ni variando  $T_s$ . Las estructuras cristalinas mostradas corresponden a las fases de NiSb (superior derecha) y GaSb (inferior derecha)

Las fases observadas en la formación del sistema ternario depositado (ver Figura1), se encuentran dentro de la formación binaria posible del sistema Ga-Sb-Ni que dependen de los parámetros y métodos de síntesis (Ga-Sb, Ga-Ni y Sb-Ni) [10, 11]. Los parámetros cristalinos correspondientes a la fase de GaSb con una estructura tipo blanda de zinc (parte inferior derecha de la Figura 1) son reportados en la Tabla 1.

Parámetros Cristalinos					
<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Grupo Espacial</b>	<b>Nº</b>	<b>Grupo Espacial</b>
6,09	6,09	6,09	F-43m		216
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b><math>\gamma</math> (°)</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Sistema Cristalino</b>	
90	90	90	226,42	Cúbico	

TABLA 1. Parámetros estructurales de la Fase GaSb.

Teniendo en cuenta la concentración de los elementos en los blancos (GaSb, GaNi), la mezcla de éstos en el estado vapor es rica en Ga generando una reacción eutéctica degenerada a una temperatura alrededor  $\sim 302$  K [10]; lo anterior favorece la

formación y estabilidad térmica de la fase GaSb. Esto puede evidenciarse en la Figura 1 donde un incremento de  $T_s$  beneficia el aumento en la cristalinidad y no afecta la formación de la fase.

Por otra parte, es importante precisar que durante el proceso de depósito se tiene una reacción pobre en Ni la cual se caracteriza por favorecer la formación de tres fases termodinámicamente estables: GaSb,  $Ga_3Ni_2$  y NiSb [10]; no obstante, cuando el porcentaje atómico del Ni es inferior al 17% [12] y la mezcla es rica en Ga, no se observa la formación de la fase  $Ga_3Ni_2$ , mientras que la fase NiSb cristaliza a temperaturas menores a 723 K [10]. Al variar la  $T_s$  no se observa un aumento en la cristalinidad de la fase NiSb (Figura 1) debido a que la solubilidad en fase sólida del Ni en Sb es menor a 0,2% por debajo de 723 K [10, 12]. En la Tabla 2 se presentan los parámetros estructurales obtenidos para la fase NiSb, la cual tiene una estructura hexagonal.

Parámetros Cristalinos				
<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Grupo Espacial</b>	<b>Nº Grupo Espacial</b>
3,92	3,92	5,13	P63/mmc	194
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b><math>\gamma</math> (°)</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Sistema Cristalino</b>
90	90	120	68,57	Hexagonal

TABLA 2. Parámetros estructurales de la Fase NiSb.

En la Figura 2 se presentan las medidas de transmitancia y reflectancia especular para las muestras de GaSb:Ni, cuando la temperatura del sustrato fue variada entre 423 K y 573 K. A partir de la Figura 2a se puede observar la presencia de algunas franjas de interferencia y una zona de alta absorción en la región del UV y el visible.

Sin embargo, teniendo en cuenta la característica de opacidad en las películas fabricadas, se realizaron medidas de reflectancia especular (Figura 2b), permitiendo la observación de diferentes regiones de alta reflectividad en el visible y la región del infrarrojo. Lo anterior está en concordancia con las medidas de transmitancia espectral (valores de  $\lambda > 2000$  nm Figura 2a). Utilizando la Ley de Beer [13]

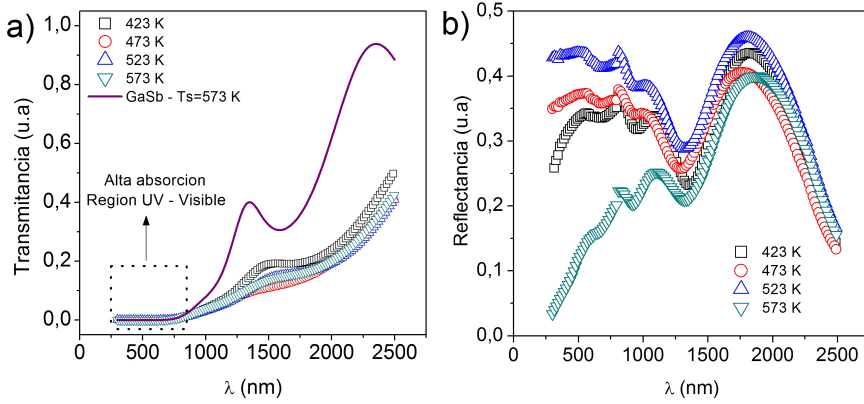


FIGURA 2. a) *Transmitancia* y b) *Reflectancia* en función de la longitud de onda para las películas de GaSb:Ni, en función de  $T_s$  y para la película de GaSb a  $T_s = 573$  K.

fue posible determinar el coeficiente de absorción de las películas a partir de la relación:

$$\alpha = \frac{2,303}{d} A \quad (1)$$

Siendo  $d$  el espesor de las películas y  $A = 1 - T - R$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $T$  la transmitancia y  $R$  la reflectancia.

En la Figura 3 se presentan las medidas de absorbancia en función de la energía cuando la temperatura de sustrato fue variada. Teniendo en cuenta la fuerte contribución de la fase GaSb en el material (ver Figura 1) la brecha de energía prohibida (“band gap”) considerada es asumida como un material de “band gap” ( $E_g$ ) directo.

Como se puede observar en la Figura 3 y los valores reportados para el “band gap” (ver Tabla 3), existe un corrimiento hacia valores menores de 0,72 eV, valor reportado para el “band gap” del GaSb [14]; esto puede ser asociado a la presencia de la fase NiSb característica de una aleación metálica [10, 11]. Sin embargo, cuando la temperatura del sustrato fue de 573 K el “band gap” obtenido fue de 0,72 eV, lo cual puede estar relacionado con el aumento de la cristalinidad del material favoreciendo la presencia de la fase de GaSb con respecto a la fase de NiSb.

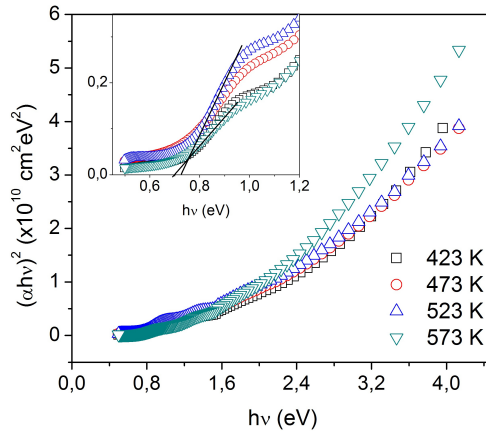


FIGURA 3. Curvas de absorción en función de  $h\nu$  de películas delgadas de GaSb:Ni variando  $T_s$ .

Temperatura de Sustrato(K)	$E_g$ (eV) $\pm 0,01$
423	0,73
423	0,70
523	0,67
573	0,72

TABLA 3. Valores de “band gap” obtenidos para las películas de GaSb:Ni variando  $T_s$ .

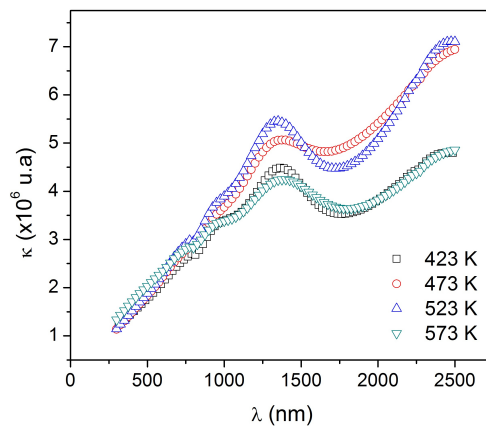


FIGURA 4. Coeficiente de extinción  $\kappa$  en función de la longitud de onda de las películas de GaSb:Ni variando  $T_s$ .

Una vez conocido el coeficiente de absorción, es posible calcular el coeficiente de extinción  $\kappa$  a partir de la relación de la Ley de Beer-Lambert [15]:  $\kappa(\lambda) = \alpha\lambda/4\pi$ , el cual está relacionado con la probabilidad de que se produzca una interacción entre los electrones del material y la onda electromagnética incidente. A partir de la Figura 4, se observa claramente valores altos de  $\kappa$  alrededor de 1400 nm y 2400 nm indicando procesos de absorción debido a la presencia de fases de aleaciones metálicas (NiSb) y las transiciones en el “band gap” del material.

## Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de GaSb:Ni por el método de DC magnetron Co-Sputtering variando la temperatura de sustrato. A partir de las medidas de XRD se identificaron claramente la formación de dos fases cristalinas GaSb y NiSb estables termodinámicamente y que afectan fuertemente las propiedades ópticas del material. Valores del  $E_g$  y  $\kappa$  fueron obtenidos para todas las muestras a partir de medidas de reflectancia y transmitancia. Se observó que el aumento de la temperatura de sustrato favorece la presencia de la fase GaSb aumentando la cristalinidad de las películas.

## Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia - Colciencias con el proyecto Código Quipú N° 201010020958.

## Referencias

- [1] E. I. Vaughan, N. Rahimi, G. Balakrishnan, and A. A. Hecht, *J Electron Mater* **44**, 3288 (2015).
- [2] N. Seña, A. Dussan, F. Mesa, E. Castaño, and R. González-Hernández, *J Appl Phys* **120**, 051704 (2016).
- [3] J. A. Calderón, F. Mesa, and A. Dussan, *Appl Surf Sci* **396**, 1113 (2017).



- 
- [4] Y. Wang, X. Zhang, X. Zhang, and N. Chen, *Renewable Energy* **48**, 231 (2012).
- [5] H. Y. Lee, H. L. Huang, O. P. Pchelyakov, and N. A. Pakhanov, *Prog Photovolt* **24**, 195 (2016).
- [6] S. Kamilla, S. Hazra, B. Samantaray, and S. Basu, *Solid State Sciences* **13**, 232 (2011).
- [7] Y. Lu, S. Song, X. Shen, Z. Song, G. Wang, and S. Dai, *Thin Solid Films* **589**, 215 (2015).
- [8] J. A. Gaj and J. Kossut, eds., in *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [9] Panalytical, *Software XŽpert Highscore Plus* (2017).
- [10] M. L. Clanche, S. Députier, J. Jégaden, R. Guérin, Y. Ballini, and A. Guivarc’h, *J Alloys Compd* **206**, 21 (1994).
- [11] S. L. Markovski, K. Micke, K. W. Richter, F. J. van Loo, and H. Ipsen, *J Alloys Compd* **302**, 128 (2000).
- [12] I. Sutopo, *Int. J. Eng. Technol.* **11**, 94 (2011).
- [13] H. P. Quiroz, *Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su Aplicación en Sensores Ópticos (tesis de maestría)* (Bogotá, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 2014) p. 33.
- [14] C. Cotirlan, R. Ghita, C. Negrila, C. Logofatu, F. Frumosu, and G. Lungu, *Phys Rev Appl* **363**, 83 (2016).
- [15] R. Swanepoel, *J Phys E* **16**, 1214 (1983).