

## STUDI TERMODINAMIKA PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS $Ga_2Te_3$

Yanuar Hamzah<sup>1\*</sup>, Ariswan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika FMIPA Universitas Riau

<sup>2</sup>Jurusan Fisika Pendidikan FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

\*E-mail korespondensi: [yanuar.hamzah@lecturer.unri.ac.id](mailto:yanuar.hamzah@lecturer.unri.ac.id)

### ABSTRACT

*Understanding the thermodynamic properties of  $Ga_2Te_3$  material is a basic concept in material applications.  $Ga_2Te_3$  material has attracted the attention of many researchers, especially its application in photodetector devices, light-emitting diodes, nano-electronics, and lithium storage materials. Therefore, this research studied the Ga-Te system thermodynamically optimized crystal temperature using F\*A\*C\*T software. The availability of thermodynamic data from this study may be helpful in the experiments. A thin layer of  $Ga_2Te_3$  fabricates using the closed space vapor transport method. A thin layer of  $Ga_2Te_3$  characterizes by x-ray diffraction and energy dispersive spectroscopy (EDX). The thin layer of  $Ga_2Te_3$  resulting from deposition is cubic structured crystalline, and its composition is stoichiometric. The results of the thermodynamic study of the deposit of the thin film  $Ga_2Te_3$  explain a thorough understanding of the formation mechanism of the reactions that occur in the closed space vapor transport method in the vertical reactor.*

**Keywords:** Thin Film,  $Ga_2Te_3$ , Deposition, Thermodynamics, Enthalpy.

### ABSTRAK

*Pemahaman sifat-sifat termodinamika material  $Ga_2Te_3$  adalah konsep dasar dalam aplikasi material. Material  $Ga_2Te_3$  telah banyak menarik perhatian para peneliti terutama aplikasinya dalam piranti photodetektor, light-emitting diode, nano-elektronika dan lithium storage material. Oleh karena itu, dalam penelitian ini mempelajari optimasi temperatur kristal biner sistim Ga-Te secara termodinamika menggunakan perangkat lunak F\*A\*C\*T. Tersedianya data termodinamika dari studi ini dapat berguna untuk optimalisasi parameter temperatur kristalisasi lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dalam eksperimen. Lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  difabrikasi dengan menggunakan metoda transportasi uap jarak dekat reaktor vertikal. Lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dikarakterisasi dengan difraksi sinar-x dan energy dispersive spectroscopy (EDX). Lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  hasil deposisi adalah kristalin berstruktur kubik dan komposisinya stoikiometri. Hasil studi termodinamika deposisi lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  menjelaskan pemahaman secara menyeluruh mekanisme formasi reaksi-reaksi yang terjadi pada metoda transportasi uap jarak dekat pada reaktor vertikal.*

**Kata kunci:** Lapisan Tipis,  $Ga_2Te_3$ , Deposisi, Termodinamika, Entalpi.

Diterima 12-09-2022 | Disetujui 15-10-2022 | Dipublikasi 30-11-2022

### PENDAHULUAN

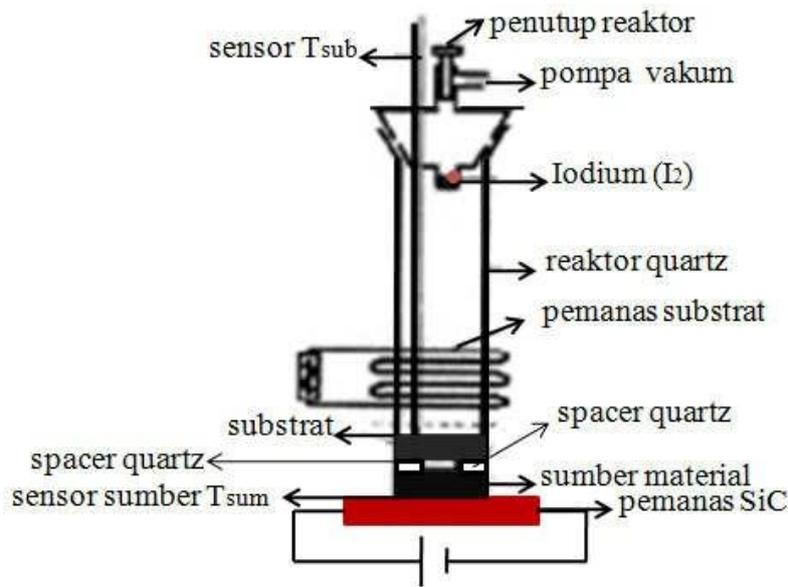
Metoda transportasi uap jarak dekat (*closed-space vapor transport*) menggunakan reaktor horizontal pertama kali digunakan untuk menumbuhkan kristal semikonduktor pada era tahun 1980. Metode ini dapat menumbuhkan material semikonduktor unsur golongan III-V GaAs yang telah dipublikasi pada tahun 1983 [1]. Peneliti lain meneliti kesetimbangan konsentrasi  $As_4$ ,  $As_2$ , and  $Ga_2O$  serta menghitung laju penumbuhan deposisi GaAs

[2]. Lapisan tipis unsur golongan IV-VI  $Pb(Se,Te)_2$  telah berhasil ditumbuhkan dengan menggunakan metode transportasi uap jarak dekat menggunakan reaktor vertikal [3]. Piranti fotovoltaik GaAs dari unsur golongan III-V telah difabrikasi dengan menggunakan metoda transportasi uap berupa sumber material berbentuk powder GaAs dalam reaktor horizontal [4].

Material  $Ga_2Te_3$  adalah material yang sangat banyak diaplikasikan untuk piranti photodetektor, light-emitting diodes, dan

nano-elektronika [5] dan lithium storage material [6]. Lapisan tipis gallium telluride telah berhasil ditumbuhkan pada temperatur 325-370°C menggunakan metoda atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition (AP-MOCVD) [7] dan metode Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) [8].

Fokus penelitian ini adalah mempelajari formasi penumbuhan lapisan tipis  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  secara termodinamika pada substrat gelas slide mikroskop menggunakan metoda transportasi uap jarak dekat dengan reaktor vertikal yang ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Desain transportasi uap reaktor vertikal.

Parameter deposisi seperti temperatur sumber ( $T_{sum}$ ) paduan material dan temperatur substrat ( $T_{sub}$ ) memegang peranan penting pada mekanisme reaksi yang terjadi dalam reaktor. Lapisan tipis hasil deposisi dilakukan karakterisasi struktural difraksi sinar-x, dan penentuan konsentrasi atom (% berat) dengan energy dispersive spectroscopy (EDS).

Dalam penelitian ini, kami menyajikan hipotesis reaksi formasi yang terjadi selama pertumbuhan lapisan tipis  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  dengan metoda transportasi uap jarak dekat dengan reaktor vertikal. Pendekatan termodinamika memainkan peran fase padat yang tumbuh untuk reaksi Ga-Te-I. Variasi entalpi bebas standar (energi Gibbs) dari berbagai reaksi yang mungkin sebagai fungsi dari sumber dan suhu substrat dipelajari untuk menentukan parameter deposisi. Diskusi berikutnya akan memberikan gambaran luas tentang prinsip dan mekanisme reaksi yang berlangsung dalam reaktor vertikal [9]. Studi termodinamika disajikan untuk

memperkirakan temperatur substrat dan sumber deposisi oleh perangkat lunak termodinamika F\*A\*C\*T versi on-line dengan menginput unsur Ga dan Te maka akan didapat semua kemungkinan senyawa-senyawa perpaduan antara Ga dan Te dan didapatkan diagram antara entalpi bebas  $\Delta G_T^0$  dan temperatur (T).

## METODE PENELITIAN

### Pembuatan Paduan Material $\text{Ga}_2\text{Te}_3$

Paduan sumber material  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  dibuat menggunakan metoda *Furnace Bridgman Horizontal* dari campuran stoikiometri Ga dan Te dengan kemurnian 99,99% dari produk *Sigma Aldrich*. Proses pembuatan sumber material semikonduktor  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  dengan metoda Tungku Bridgman Horizontal dengan temperatur 1000°C selama 24 jam. Polikristal  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  yang terbentuk digerus dengan

menggunakan mortar menjadi powder selanjutnya dimampatkan dengan tekanan 300 kg/cm<sup>2</sup> menggunakan *hydraulic press* dengan diameter 1,8 mm dan ketebalan 0,5 mm. Pelet yang terbentuk sudah siap digunakan sebagai sumber material untuk proses deposisi didalam reaktor vertikal.

### Desain Transportasi Uap Reaktor Vertikal

Deposisi paduan material Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dilakukan didalam reaktor dimana sumber material dan substrat diletakkan saling berhadapan didasar reaktor yang dipisahkan oleh cincin (*spacer*) yang terbuat dari gelas *quartz* dengan jarak 1 mm yang dapat divariasikan antara 0,3 sampai 1 mm. Yodium (I<sub>2</sub>) diletakkan pada bagian atas tutup reaktor yang berfungsi sebagai reagent untuk mempercepat reaksi di dalam reaktor. Reaktor divakumkan dengan menggunakan pompa difusi sekitar 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> Torr melalui katup (*valve*) dan dasar reaktor diletakkan diatas batang pemanas terbuat dari material silikon karbit (SiC) seperti terlihat pada Gambar 1.

Reaksi, pembentukan atau dekomposisi, akan menghasilkan evolusi ke keadaan variasi entalpi bebas akan negatif atau tidak sama sekali. Dengan kata lain, entalpi bebas dapat digunakan sebagai kriteria untuk memprediksi situasi keseimbangan atau reaksi spontan. Oleh sebab itu fungsi tempertaur dan tekanan, yang dapat dengan mudah dikontrol selama deposisi. Jika entalpi bebas (*Gibbs*) dinyatakan oleh G, akan ada 3 kemungkinan kasus, dapat ditulis sebagai berikut:

$$\Delta G = 0 \text{ (tanpa ada reaksi)} \quad (1)$$

$$\Delta G < 0 \text{ (reaksi formasi)} \quad (2)$$

$$\Delta G > 0 \text{ (reaksi } decomposition) \quad (3)$$

Persamaan reaksi komponen Qi menurut hukum aksi massa adalaah  $\sum v_i Q_i = 0$ , (v<sub>i</sub>: koefisien stoikiometri komponen Q<sub>i</sub>).

Perbedaan antara produk  $\Delta G_T^0$  dan reagen  $\Delta G$  dapat dipertimbangkan sebagai berikut:

$$\Delta G = \sum v_{Qi} G^0 \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = \sum v_{Qi} G_{Qi}^0 \quad (5)$$

Substitusi persamaan (5) ke (4) dan jika RT ln a<sub>Qi</sub> = (G<sub>Qi</sub> - G<sub>Qi</sub><sup>0</sup>), dan v<sub>Qi</sub> = RT ln a<sub>Qi</sub> = v<sub>Qi</sub> (G<sub>Qi</sub> - G<sub>Qi</sub><sup>0</sup>) atau : v<sub>Qi</sub> positif untuk produk dan negatif untuk reagen, a<sub>Qi</sub> adalah aktivitas komponen Qi didalam persamaan reaksi. Maka didapatkan hubungan sebagai berikut:

$$\Delta G^0 - \Delta G = - RT \ln [(\pi a_{Qi}^{v_{Qi}})] / [(\pi a_{Qi}^{v_{Qi}})] \quad (6)$$

Aktivitas fasa gas sama dengan tekanan parsial p<sub>Qi</sub>. Dengan memasukkan K pada persamaan (6) didapat:

$$\Delta G^0 - \Delta G = - RT \ln K \quad (7)$$

dimana:

$$K = [(\pi a_{Qi}^{v_{Qi}})] / [(\pi a_{Qi}^{v_{Qi}})] \quad (8)$$

Formulasi persamaan (9) ekuivalen dengan persamaan (7):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (9)$$

Pada kondisi kesetimbangan antara dua proses formasi dan dekomposisi  $\Delta G = 0$  persamaan (1), maka persamaan (8) menjadi:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq} \quad (10)$$

K<sub>eq</sub> konstanta kesetimbangan termodinamika jika terjadi peningkatan laju reaksi. Jika dikombinasikan persamaan (9) dan (10) maka didapat:

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K_{eq} + RT \ln K \quad (11)$$

dimana  $\Delta G^0$  terhadap T adalah :  $\Delta G_T^0$

## Diagram $\Delta G_T^0 : T : P$ (Kontrol Atmosfir Gas Iodine dalam Reaktor)

Pada awal reaksi, pemompaan udara di ruang reaktor selama lebih dari 30 menit menurunkan tekanan parsial residual di dalamnya. Tekanan  $10^{-5}$  Torr ( $1,33 \times 10^{-8}$  bar) mudah dicapai dengan kombinasi pompa putar dan difusi. Pembentukan gas yodium dalam reaktor kemudian dikendalikan dengan memanaskan yodium padat  $I_2$  di bagian atas reaktor. Perangkat nitrogen cair digunakan untuk memadatkan uap yodium sehingga tidak mencemari sistem pemompaan. Sublimasi yodium padat dapat diperoleh dengan reaksi kesetimbangan dalam sistem sebagai berikut:



Variasi entalpi bebas sistem berevolusi sebagai fungsi  $pI_2$  (tekanan total), tekanan uap yodium dalam reaktor dan temperatur T (K). Dalam keadaan kesetimbangan adalah:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{eq} = -RT \ln pI_2 \quad (13)$$

Diluar dalam keadaan kesetimbangan adalah:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln K_{eq} \quad (14)$$

Variasi entalpi bebas standar sebagai fungsi temperatur, reaksi ini dapat ditulis sebagai berikut:

$$\Delta G_T^0 = 63493 - 120,01T + 7,129T \ln T + 40,425(10^{-8}T^2) + 0,025(10^{-8}T^{-1}) \quad (15)$$

Tekanan minimum  $pI_2$  dihitung menggunakan persamaan (15) adalah  $4,139 \times 10^{-4}$  bar, dan berdasarkan relasi  $n: P = m RT / MV$ , dimana: m adalah massa gas yodium, M adalah massa molar gas yodium, V adalah volume reaktor, R adalah konstanta gas ideal dan T adalah temperatur. Dalam experiment penelitian pembuatan lapisan tipis  $Ga_2Te_3$ ,

massa minimum yodium adalah 0,85 mg. Dengan diketahuinya rasio kepadatan udara kering gas yodium adalah 8,76 maka gas yodium dalam reaktor dapat mengalir ke bawah untuk mencapai permukaan sumber material  $Ga_2Te_3$  dalam bentuk pelet yang solid di bagian bawah reaktor.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam studi termodinamika formasi deposisi lapisan tipis film tipis  $Ga_2Te_3$  sepengetahuan kami, ini adalah pertama kalinya yang dilaporkan dengan metode transportasi uap jarak dekat dengan reaktor vertikal. Dalam studi ini keberadaan berbagai reaksi dengan menggunakan variasi  $\Delta G_T^0$  sebagai fungsi temperatur T selama waktu deposisi dalam reaktor untuk menentukan parameter optimal dalam eksperimen. Faktor yang dipertimbangkan adalah reaksi terhadap kesetimbangan meskipun temperatur antara sumber dan substrat bervariasi dengan gradien temperatur  $50^\circ C$ . Formasi reaksi yang terjadi dari perangkat lunak termodinamika F\*A\*C\*T versi on-line sebagai data yang digunakan dalam eksperimen.

### Studi Termodinamika Penumbuhan Lapisan Tipis $Ga_2Te_3$

Kondisi awal untuk pengoperasian reaktor dapat ditentukan oleh tekanan uap yodium  $pI_2$ , pada temperatur didasar reaktor,  $T_r$ . Kondisi didefinisikan sesuai dengan panas yang disuplai secara eksternal oleh silikon karbida (SiC) yang diberikan pada tegangan tertentu untuk sebagai energi termal pada temperatur konstan  $T_{so}$  yang disetting menggunakan termokopel untuk memanasi sumber material sumber  $Ga_2Te_3$  dalam bentuk pelet. Setelah sumber material  $Ga_2Te_3$  dipanaskan maka akan terbentuk senyawa-senyawa yang terdiri dari beberapa elemen logam Ga dan beberapa elemen kalkogenida Te. Mekanisme formasi transportasi senyawa padat ini ke permukaan substrat oleh yodium gas ( $I_2$ ), dapat diasumsikan tiga sebagai berikut:

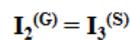
- Langkah 1 - pertama elemen logam diubah menjadi fase gas iodida, oleh "reaksi etsa" (*etching*) sementara fenomena penguapan terjadi secara bersamaan. Yodida dan unsur gas kalkogenida diangkut segera dari permukaan sumber.
- Langkah 2 - Kemudian spesies gas yodida ( $I_2$ ) bergerak menuju substrat dan terjadi proses pencampuran (*mixing*) dengan unsur-unsur logam Ga pada permukaan substrat, parameter yang mengendalikan tahap ini

adalah: temperatur sumber material  $Ga_2Te_3$ , jarak substrat ke sumber dan tekanan gas yodium ( $pI_2$ ).

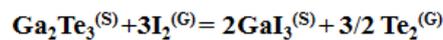
- Langkah 3 - reaksi unsur-unsur logam Ga mengalami deposisi dengan unsur-unsur gas Te untuk pembentukan film tipis padat  $Ga_2Te_3$  yang komposisinya tergantung pada kondisi eksperimental.

Gambar 2 merepresentasikan tiga langkah di atas, reaksi senyawa M, mewakili unsur logam Ga, dan X unsur kalkogenida Te.

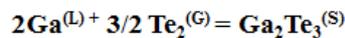
### Langkah 1: reaksi etsa (*etching*)



### Langkah 2: reaksi pencampuran (*mixing*)



### Langkah 3: reaksi deposisi



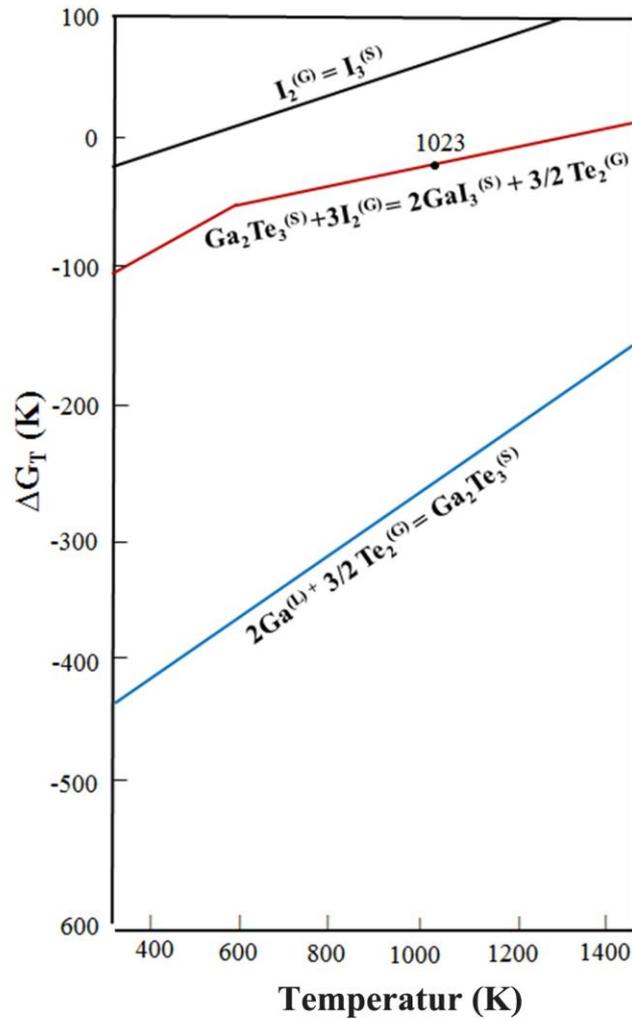
**Formasi  $Ga_2Te_3$ /substrat**

**Gambar 2.** Formasi reaksi deposisi lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dalam reaktor.

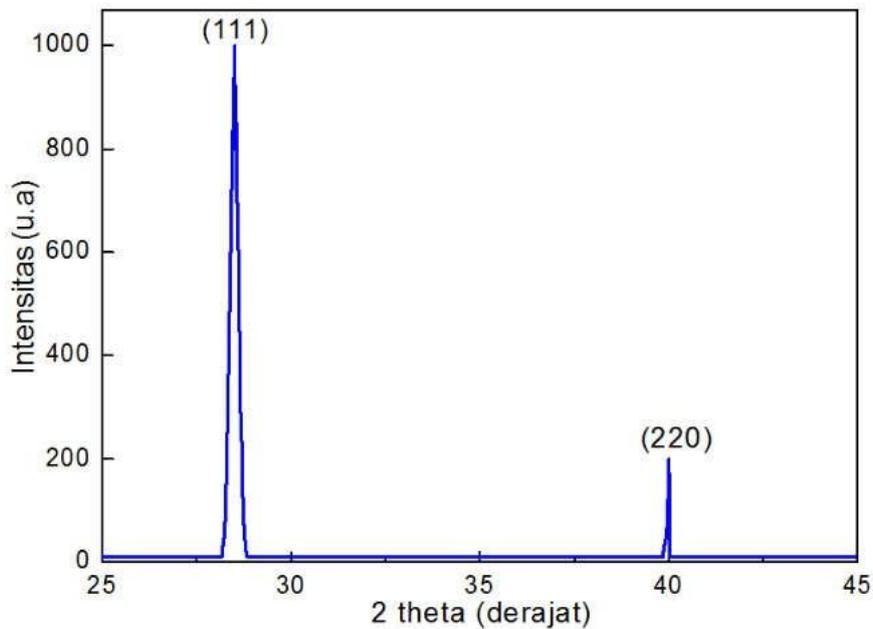
Variasi  $\Delta G_T^0$  sebagai fungsi temperatur dari hasil perangkat lunak termodinamika F\*A\*C\*T versi on-line disajikan pada Gambar 3.

Variasi  $\Delta G_T$  fungsi temperatur untuk reaksi deposisi penumbuhan lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dengan transportasi uap reaktor vertikal dipresentasikan pada Gambar 3. Temperatur optimal reaksi terjadi pada 1023K untuk mendeposisikan material  $Ga_2Te_3$  dengan slope reaksi bernilai positif untuk semua langkah reaksi etsa (*etching*), pencampuran (*mixing*) dan deposisi. Pencampuran Ge + Te dalam fasa cair telah dihitung secara kalorimeter dimana entalpi  $\Delta H_f$  adalah 1200K [10]. Kristal  $Ga_2Te_3$  mendekati stoikiometri bergantung pada temperatur dalam fasa cair [11].

Hasil eksperimen penumbuhan lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  yang dideposisikan pada substrat glas slide mikroskop dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-x, dan penentuan konsentrasi atom (% berat) dengan *energy dispersive spectroscopy* (EDS). Pengukuran difraksi sinar-X pada film tipis  $Ga_2Te_3$  hasil deposisi pada suhu sumber  $750^\circ C$  dengan waktu deposisi 10 menit menunjukkan bahwa lapisan tipis tersebut berstruktur kristal kubik (F-43m) dan pola difraksi sinar-x ini cocok dengan data literatur standart difraksi sinar-x (JCPDS No.35-1490). Puncak dengan intensitas tertinggi pada bidang orientasi (111), hasil ini sesuai dengan referensi [8].



**Gambar 3.** Grafik evolusi  $\Delta G_T$  fungsi temperatur untuk reaksi deposisi penumbuhan lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dengan transportasi uap reaktor vertikal.



**Gambar 4.** Grafik spektrum difraksi sinar-x lapisan tipis  $Ga_2Te_3$  dengan transportasi uap reaktor vertikal.

Analisis *energy dispersive spectroscopy* (EDX) pada lapisan tipis Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> yang dideposisi pada temperatur sumber 750°C menunjukkan rasio Ga:Te 2:3 dimana konsentrasi dalam berat atom (% *weight*) unsur Ga adalah 39,96% dan Te adalah 60,04% dan tidak ada pengotor yodium. Metoda transportasi uap jarak dekat dengan reaktor vertikal telah berhasil untuk pertama kali menumbuhkan lapisan tipis Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

## KESIMPULAN

Pemahaman sifat-sifat termodinamika dari material adalah isu fundamental dalam fisika. Dalam studi ini temperatur penumbuhan lapisan tipis Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dengan metoda transportasi uap jarak dekat menggunakan reaktor vertikal telah dihitung secara termodinamika. Hasil perhitungan dari perangkat lunak termodinamika F\*A\*C\*T versi on-line temperatur optimal reaksi terjadi pada 1023K untuk mendeposisikan material Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dengan slope reaksi bernilai positif. Kualitas lapisan tipis hasil deposisi berstruktur kristal kubik (*F-43m*) dengan rasio konsentrasi Ga:Te adalah 2:3.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada perangkat lunak termodinamika F\*A\*C\*T versi on-line yang mana dengan perangkat lunak ini studi termodinamika untuk memprediksi temperatur optimal dalam eksperimen pembuatan lapisan tipis Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dengan metode transportasi uap reaktor vertikal.

## REFERENSI

1. Chávez, F., Mimila-Arroyo, J., Bailly, F., & Bourgoin, J. C. (1983). Epitaxial GaAs by Close Space Vapor Transport. *J. Appl. Phys.*, **54**(11), 6646–6651.
2. Cote, D., Dodelet, J. P., Lombos, B. A., & Dickson, J. I. (1986). Epitaxy of GaAs by the Close-Spaced Vapor Transport Technique. *J. Electrochem. Soc.*, **133**(9), 1925–1934.
3. Yanuar, H., & Ariswan, A. (2019). Growth Mechanism and Characterization of PbTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> Thin Films Used by Closed- Space Vapor Transport in a Vertical Reactor. *Reaktor*, **19**(1), 11–17.
4. Ritenour, A. J., Boucher, J. W., DeLancey, R., Greenaway, A. L., Aloni, S., Boettcher, S. W. (2015). Doping and Electronic Properties of GaAs Grown by Close Spaced Vapor Transport from Powder Sources for Scalable III-V Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, **8**(1), 278-285.
5. H. Yan, X. Liang, S. Dong, Y. Lei, G. Zhang, R. Chen, J. Hu, M. Jing, S. Wang, X. Su, C. Qin, L. Xiao, & S. Jia. (2021). Exploration of exciton dynamics in GaTe nanoflakes via temperature- and power dependent time-resolved photoluminescence spectra. *Opt. Express*, **29**, 8880–8889.
6. Hoang Huy, V. P., Kim, I. T., & Hur, J. (2022). Gallim-Telluride-Based Composite as Promising Lithium Storage Material. *Nanomaterials (Basel)*, **12**(19), 3362–3373.
7. Gillan, E. G., & Barron, A. R. (1997). Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Gallium Selenide and Telluride Films from Cubane Precursors: Understanding the Envelope of Molecular Control. *Chem. Mater.*, **9**, 3037–3048.
8. Kathryn, G., Keesde Groot, C.H., Chitra, G., Andrew L. H., Ruomeng, H., Marek J., William L., & Gillian R. (2013). Low Pressure Chemical Vapour Deposition of Crystalline Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films from Single Source Precursors Using Telluroether and Selenoether Complexes. *Physics Procedia*, **46**, 142–148.
9. Bhupendra, K., Chandra, S. T., Min-Kyu, P., & Manas, P. (2021). Thermodynamic modelling of the ternary Bi-Ga-Te system

- for potential application in thermoelectric materials. *Calphad*, **74**, 102326.
10. Castanet, R., & Bergman, C., (1977), Thermodynamic functions and structure of gallium + tellurium liquid alloys, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **9**(12), 1127–1132.
  11. Chang-Seok, O., & Dong Nyung, L., (1992), Thermodynamic assessment of the Ga-Te system, *Calphad*, **16**(3), 317–330.



Artikel ini menggunakan lisensi  
[Creative Commons Attribution  
4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)