

02 Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок GaS и гетероструктуры GaS/InSe

© А.Г. Гусейнов¹, В.М. Салманов¹, Р.М. Мамедов¹, А.А. Салманова², Ф.М. Ахмедова¹

¹ Бакинский государственный университет,
AZ1148 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
AZ1010 Баку, Азербайджан

e-mail: vagif_salmanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 16.07.2018 г.

В окончательной редакции 08.11.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

Экспериментально получены тонкие пленки GaS методом SILAR, проанализирована их структура и исследованы оптические и фотоэлектрические свойства. При помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), атомного силового микроскопа (AFM), спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) исследованы внутреннее строение и структура полученных образцов. Из спектра поглощения определена ширина запрещенной зоны GaS. На основе кристаллов GaS и тонких пленок InSe созданы гетеропереходы *p*-GaS/*n*-InSe. Экспериментально исследованы вольт-амперные, оптические, фотоэлектрические и люминесцентные характеристики гетеропереходов *p*-GaS/*n*-InSe.

DOI: 10.21883/OS.2019.05.47649.205-18

Введение

Соединение GaS относится к широкозонным полупроводникам и кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $P63/mn$ с параметрами ячейки $a = 0.3578$ nm, $c = 1.547$ nm [1,2]. В направлении оси c между взаимосвязанными атомными плоскостями галлия существует слабая связь ван-дер-ваальсова характера, которая способствует легкому механическому скалыванию кристалла в направлении, перпендикулярном оси c . Следовательно имеется возможность получения 2D-структуры на основе GaS либо методом интеркалирования, либо отслоением кристаллического слитка механическим способом.

Ширина запрещенной зоны GaS при 295 K составляет 2.53–3 eV, а край полосы фундаментального оптического поглощения формируется прямыми переходами [3]. Теоретические расчеты энергетической зонной структуры зоны проводимости GaS показали, что в точке „Г“ в центре зоны Бриллюэна расположены три минимума с разной кривизной. Минимумы удалены от дна зоны проводимости на 8 meV (два минимума) и на 22 meV (один минимум) [4]. Следовательно, неравновесные электроны из этих подзон могут осуществлять излучательные рекомбинации с энергиями 2.53, 2.61 и 2.75 eV. Таким образом, кристаллы GaS являются перспективным материалом в качестве рабочего элемента светодиода, излучающих свет от синего до зеленого. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты получения тонких пленок GaS и гетеропереходов GaS/InSe, анализ их структуры и исследование их оптических и фотоэлектрических свойств.

Техника эксперимента

Монокристаллы сульфида галлия были выращены методом Бриджмена в горизонтальном варианте. Поверхность кристалла получалась зеркально гладкой в направлении, перпендикулярном кристаллической оси. В этом направлении кристаллы легко скалывались на пластинки с плоскопараллельными поверхностями. Тонкие пленки GaS на стеклянной подложке были получены методом ионной адсорбции и реакции (метод SILAR) из раствора, содержащего сульфат галлия $Ga_2(SO_4)_3$ и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$) с добавлением винной кислоты ($C_4H_6O_6$). Для получения гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe на свежесколотой поверхности GaS методом взрывного испарения были нанесены пленки из *n*-InSe толщиной ~ 80 nm. Пленки *n*-InSe имели поликристаллическую структуру.

В качестве источников излучения использовались галогенная лампа накаливания и импульсный Nd : YAG-лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 355 nm. Длительность лазерного импульса составляла 12 ns с максимальной мощностью ~ 10 MW/cm². Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров.

Спектры поглощения исследованных образцов были измерены с помощью спектрофотометра UV-VIS Lambda 25 (Perkin Elmer). При исследовании спектров фотолюминесценции был использован автоматизированный монохроматор с двойной дисперсией M833 (спектральное разрешение ~ 0.024 nm на длине волны

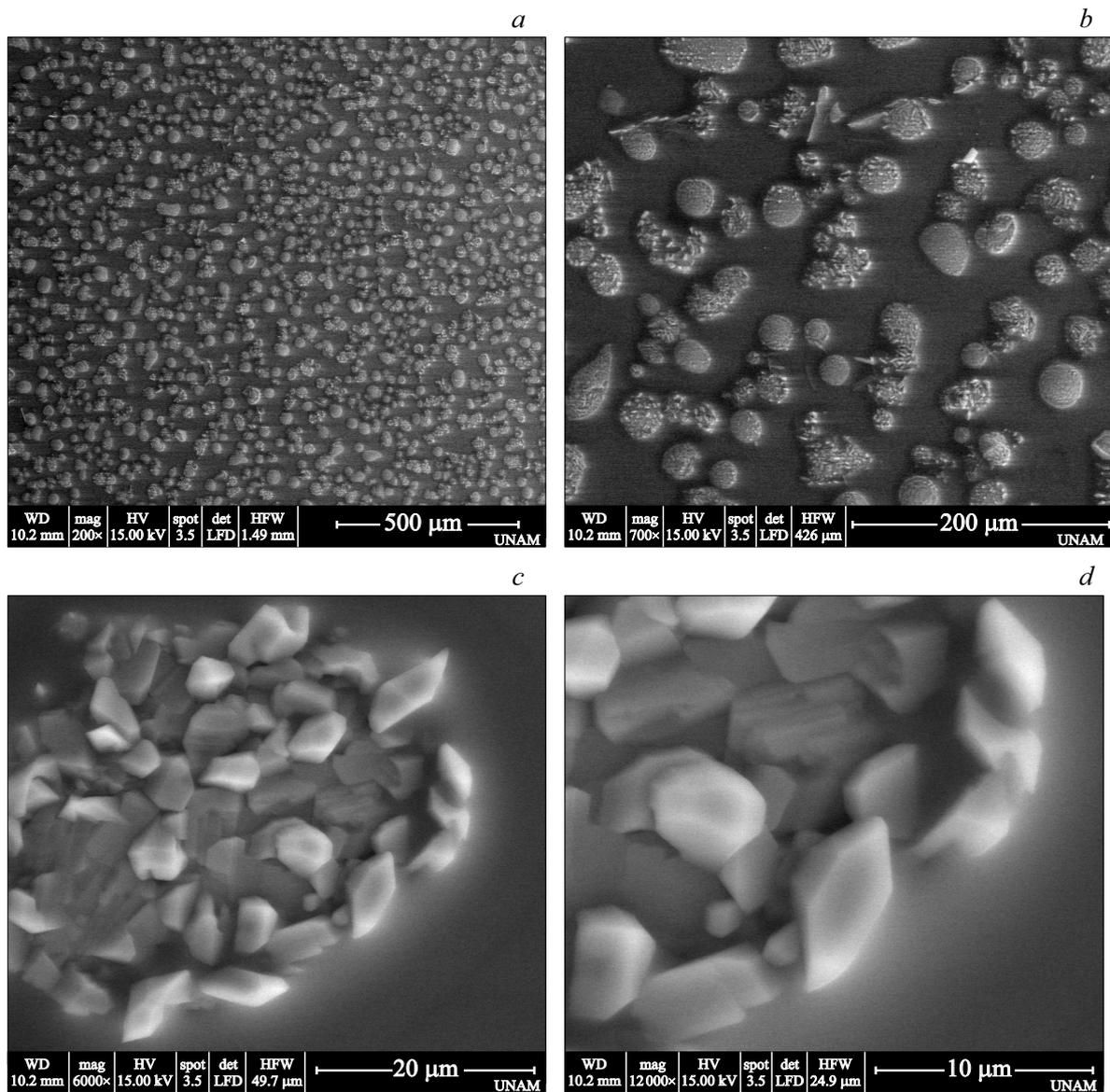


Рис. 1. SEM-изображение тонких пленок GaS на стеклянной подложке при различных увеличениях: *a* — 200×, *b* — 700×, *c* — 6000×, *d* — 12000×.

600 nm) с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350–2000 nm. Регистрация импульсов фототока производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS-2012C) одиночные наносекундные импульсы.

При помощи дифракционного анализа рентгеновских лучей (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM) и атомного силового микроскопа (AFM) исследованы внутреннее строение и структура полученных образцов.

На рис. 1 представлены изображения тонких пленок GaS, полученные с помощью электронного микроскопа (SEM). Видно, что частицы GaS неоднородно распределены на поверхности.

На рис. 2, *a* показано изображение AFM тонких пленок GaS. Как видно из рисунка, пленка не гомогенно распределена на стеклянной подложке. На рис. 2, *b* приведен спектр XRD тонких пленок GaS. Спектр задается для углов 2θ , в интервале от 10° до 70° . Рентгеноструктурным анализом установлено, что выращенные тонкие пленки GaS имеют кристаллическую структуру и обладают гексагональной сингонией.

Оптический спектр поглощения тонких пленок GaS приведен на рис. 3, *a*. Как видно из рисунка, спектр охватывает диапазон длин волн в интервале 400–1100 nm. Начиная с 600 nm, в сторону коротких длин волн наблюдается резкое увеличение коэффициента поглощения. Из зависимости $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 3, *b*) определена ширина запрещенной зоны в GaS, которая оказалась

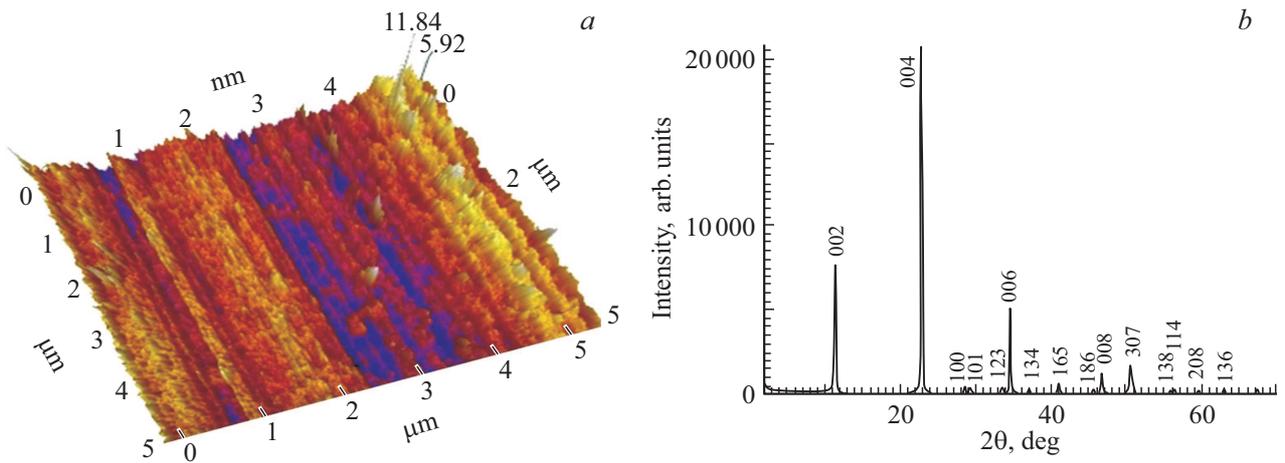


Рис. 2. *a* — изображение AFM тонких пленок GaS, *b* — спектр XRD тонких пленок GaS.

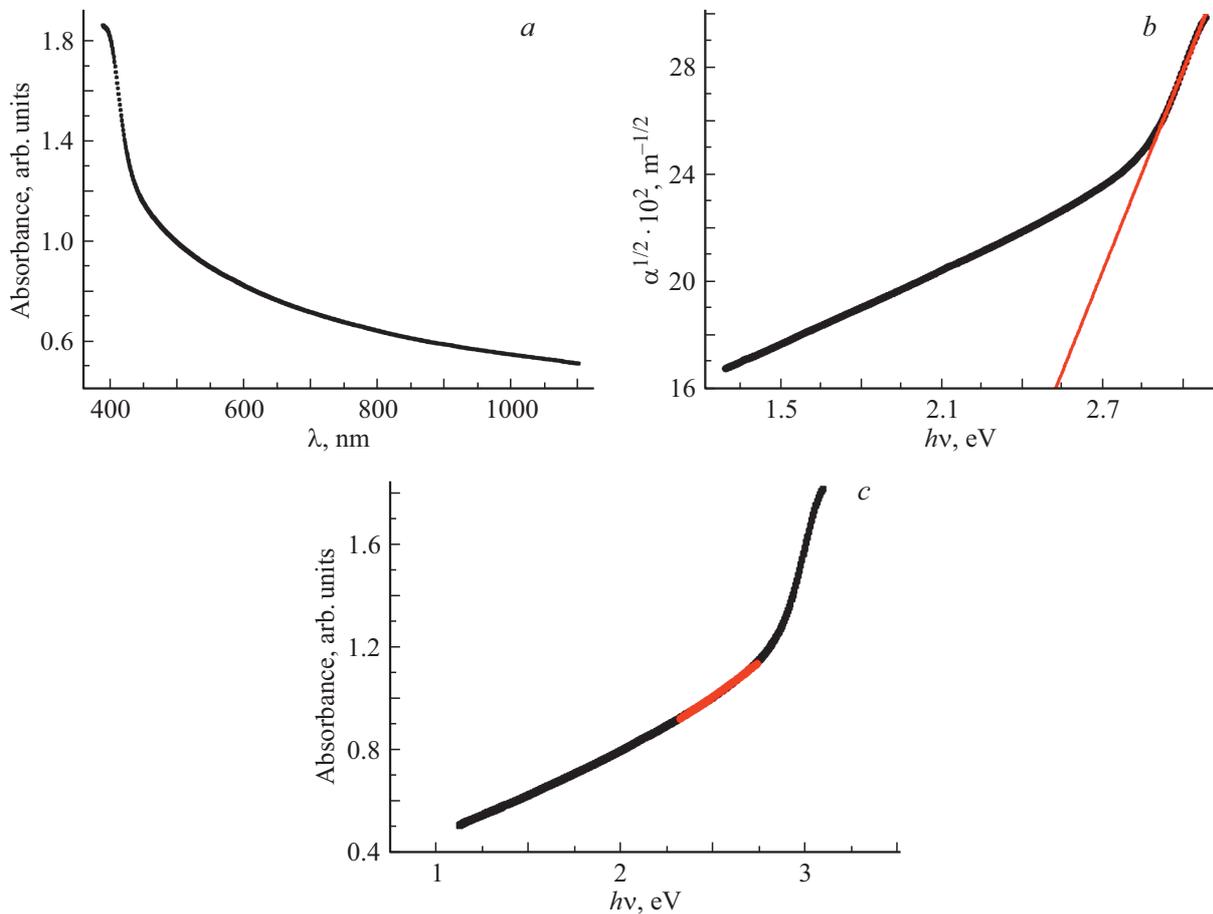


Рис. 3. *a* — спектр поглощения тонких пленок GaS на стеклянной подложке, *b* — зависимость для тонких пленок GaS, *c* — длинноволновый край спектра поглощения тонких пленок GaS.

равной $E_g = 2.53$ eV. Эта величина находится в удовлетворительном согласии с результатами работ [5,6] для непрямого перехода в GaS.

Из рис. 3, *c* видно, что начиная с энергии ~ 1.2 eV длинноволновой край спектра поглощения тонких пленок GaS изменяется экспоненциально с увеличением

энергии по правилу Урбаха [7,8]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_u}\right),$$

где E_u — энергия Урбаха, E_0 — некоторая характеристическая энергия. Энергия Урбаха ~ 1.93 eV, определенная

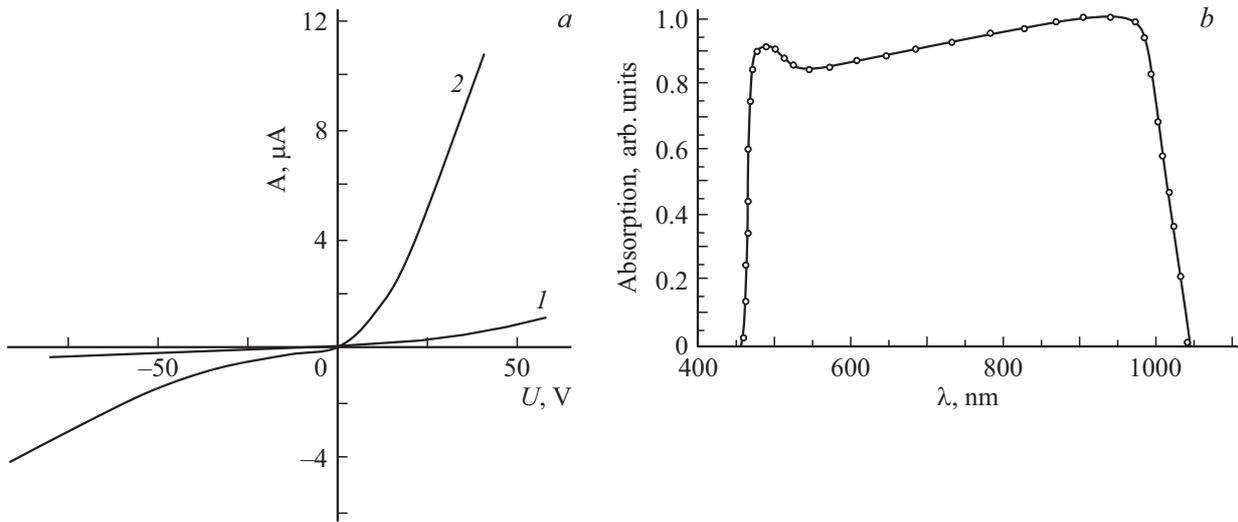


Рис. 4. *a* — ВАХ гетероперехода *p*-GaS/*n*-InSe, предварительно облученного лазерным излучением, в темноте (1) и при освещении (2) светом лампы накаливания 200лк; *b* — спектральная зависимость фототока гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe.

из экспериментальных измерений, удовлетворительно согласуется с расчетными данными.

Следует отметить, что фотоэлектрические свойства кристаллов GaS были подробно исследованы в работе [9]. Аналогичные исследования структурных, оптических и фотоэлектрических свойств ранее нами были проведены в тонких пленках InSe [10]. На основе этих исследований, проведенных в GaS и InSe, были сформированы гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe.

Полученная нами гетероструктура *p*-GaS/*n*-InSe обладает диодной характеристикой, коэффициент выпрямления при 2V составляет $\sim 2 \cdot 10^2$ (рис. 4, *a*). Как показывают экспериментальные результаты, лазерное излучение значительно влияет на вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных образцов. При высоких уровнях оптического возбуждения ($W \approx 6 \text{ MW/cm}^2$) фоточувствительность гетероструктуры возрастает на два порядка.

На рис. 4, *b* представлен спектр поглощения гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe. Как видно из рисунка, оптический спектр гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe охватывает широкую область длин волн от 400 до 1100 nm. При этом длинноволновая область спектра относится к тонкой пленке *n*-InSe, тогда как коротковолновая сторона спектра определяется поглощением в кристалле *p*-GaS.

Фотопроводимость гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe измерялась в режиме постоянного освещения монохроматическим светом структуры со стороны сульфида галлия. На рис. 5 представлены спектры фототока гетероструктуры при температурах 100 и 295 K. При 100 K участок спектра в области 2.4–2.9 eV является спектром отдельного кристалла GaS с шириной запрещенной зоны 2.53 eV, которая проявляется в виде горба на спектре при той же энергии. С дальнейшим увеличением энергии кванта фоточувствительность кристалла возрастает и

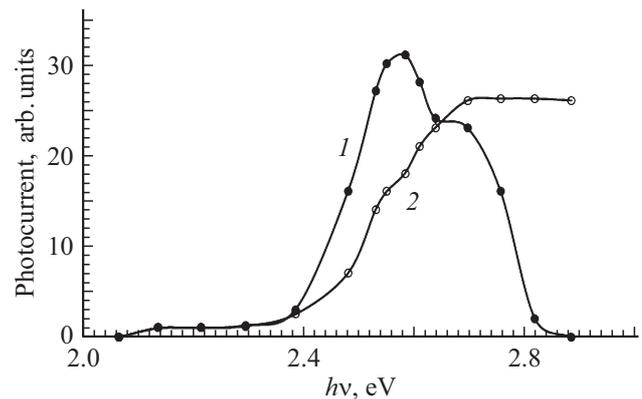


Рис. 5. Спектры фототока гетероструктуры *p*-GaS/*n*-InSe при освещении со стороны GaS при различных температурах: 1 — 295 K, 2 — 100 K.

выше 2.7 eV остается постоянной. Такая зависимость объясняется наличием пяти подзон в зоне проводимости, в которых неравновесные электроны обладают разными временами жизни и почти полным отсутствием поверхностных рекомбинационных центров в GaS.

При 295 K в области выше 2.53 eV происходит гашение фототока. Предполагаем, что оно обусловлено тепловым опустошением мелких уровней прилипания в GaS. Наличие в GaS мелких уровней прилипания обнаружено в работе [11,12]. На спектре фототока проявляется примесная фотопроводимость в области 2.1–2.4 eV, т.е. у края собственной фотопроводимости, которая усиливается с увеличением температуры. Отсутствие вкладов неравновесных носителей, генерированных оптическим поглощением в тонкой пленке селенида индия, на фототок обусловлено наличием потенциаль-

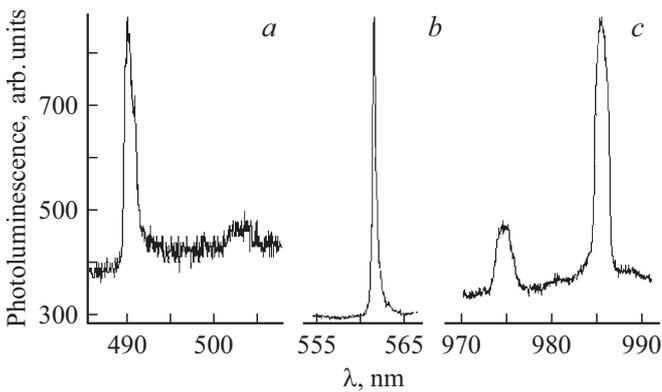


Рис. 6. Спектры люминесценции гетероперехода p -GaS/ n -InSe под действием лазерного излучения.

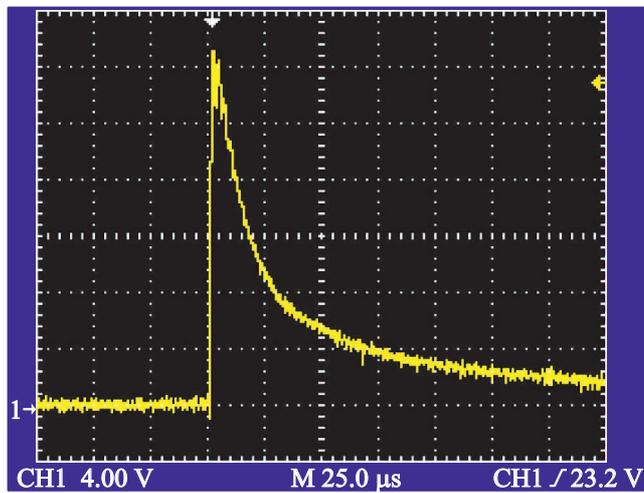


Рис. 7. Кривая релаксации фототока в гетеропереходе p -GaS/ n -InSe под действием лазерного излучения.

ных барьеров для электронов и дырок на границе гетероперехода p -GaS/ n -InSe и их высокоскоростными рекомбинациями в области объемного заряда.

На рис. 6 представлены спектры фотолюминесценции гетероперехода p -GaS/ n -InSe под действием 3-й гармоники Nd : YAG-лазера ($\eta\omega = 3.70$ eV). Возбуждение осуществлялось со стороны GaS (широкозонное окно). Наблюдаемые линии излучения условно можно разделить на две части. Коротковолновые линии излучения с максимумами $\lambda_1 = 490$ nm (с полушириной ~ 10 Å) и $\lambda_2 = 561$ nm относятся к излучениям, связанным с GaS (рис. 6, a и b), а длинноволновые линии излучения $\lambda_3 = 975$ nm и $\lambda_4 = 986$ nm относятся к тонкой пленке InSe (рис. 6, c).

По нашему мнению, коротковолновая линия излучения соответствует оптическому переходу в области края полосы поглощения GaS, поскольку ширина запрещенной зоны GaS равна 2.5 eV [6]. Излучение с максимумом λ_2 может быть обусловлено акцепторным уровнем, расположенным в запрещенной зоне GaS с

энергией активации $E_a = 0.37$ eV, или вакансией Ga [13]. Что касается длинноволновой линии излучения, относящейся к InSe, это довольно известная линия, связанная с оптическим переходом зона–зона ($\hbar\nu = 1.27$ eV) и аннигиляцией свободных экситонов ($\hbar\omega = 1.25$ eV) с энергией связи ~ 20 meV [14].

На рис. 7 представлена кривая релаксации фототока в гетеропереходе p -GaS/ n -InSe. Исследование кривых релаксации неравновесной фотопроводимости под действием лазерного излучения также подтверждает наличие двух каналов рекомбинации в GaS, собственного и примесного. Релаксация фототока происходит через быстрый и медленный каналы рекомбинации. Время τ быстрой релаксации, составляющее ~ 15 μ s, связано с собственным переходом, а время медленной — обусловлено примесным возбуждением и составляет $\tau \sim 200$ μ s.

Заключение

Методом химического осаждения из раствора получены тонкие пленки GaS, толщина пленок составляла 0.2 μ m. SEM-изображение тонкой пленки GaS показывает, что частицы неоднородно распределены на поверхности. Исследование XRD показывает, что тонкие пленки GaS имеют гексагональную кристаллическую структуру. Из спектра поглощения определена ширина запрещенной зоны GaS, которая оказалось равной $E_g = 2.53$ eV. Термическим испарением InSe на поверхность кристалла GaS создан гетеропереход p -GaS/ n -InSe. Показано, что после лазерной обработки происходит увеличение фоточувствительности гетероструктуры p -GaS/ n -InSe на два порядка. Установлено, что обнаруженная в гетеропереходах p -GaS/ n -InSe линия излучения с максимумом 490 nm, с полушириной ~ 10 Å может явиться эффективным источником света, излучающим в ближней голубой области спектра. Быстрые фототоки ($\tau \sim 15$ μ s), наблюдаемые в кривых релаксации неравновесной фотопроводимости p -GaS/ n -InSe, позволяют утверждать, что на их основе можно создать детекторы лазерного излучения, работающие при комнатной температуре.

Список литературы

- [1] Masanori Ohyama, Hiroshi Ito, Manabu Takeuchi. // Jap. J. Appl. Phys. 2005. V. 44(7A), P. 4780–4783. doi 10.1143/JJAP.44.4780
- [2] Finkman E., Rizzo A. // Sol. St. Commun. 1974. V. 5. N 11–12. P. 1841–1845.
- [3] Kipperman A.H.M., van der Leeden G.A. // Sol. St. Commun. 1968. V. 6. N 9. P. 657–662.
- [4] Wei An, Feng Wu, Hong Jiang, Guang-Shan Tian, Xin-Zheng Li. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 084701.
- [5] Tomoyoshi Aono, Kunio Kase, Akira Kinoshita. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 2818.
- [6] Hoa C.H., Lin S.L. // J. Appl. Phys. 2006. V. 00. N 8. P. 83508.
- [7] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 306 с.

- [8] Давыдов А.С., Лубченко А.Ф. // ДАН СССР. 1968. Т. 179. № 6. С. 1301–1303.
- [9] Гарибов А.А., Мадатов Р.С., Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Мустафаев Ю.М., Ахмедов Ф.И., Джахангиров М.М. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 5. С. 599–602.
- [10] Кязымзаде А.Г., Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М., Салманова А.А., Ахмедова Ф.Ш. // Изв. вузов. 2017. Т. 60. № 10. С. 30–33.
- [11] Delice S., Bulur E., Gasanly N.M. // J. Phil. Mag. 2015. V. 95. P. 998–1006.
- [12] Guler A., Isik M., Ahmedova F., Guseinov A., Gasanly N. // J. Luminesc. 2018. 33 (4). P. 759–763. doi 10.1002/bio.3473
- [13] Tomoyoshi Aono, Kunio Kase, Akira Kinoshita. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 2818.
- [14] Hoa C.H., Lin S.L. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 083508.