

03

## Оптические спектры кристаллов GaSe и GaS различной толщины

© В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.agekyan@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2017 г.)

Исследованы спектры пропускания кристаллов GaSe и GaS различной толщины, полученные методом механического расслаивания объемных кристаллов. В тонких образцах GaSe квантово-размерные сдвиги экситонных резонансов достигают 12 meV, что близко к величине энергии связи экситона. Высокоэнергетические межзонные переходы в GaSe и GaS наблюдаются около 3.4 и 3.7 eV соответственно.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.46002.348

В последнее время активно ведутся экспериментальные и теоретические исследования зонной структуры и экситонных состояний в ультратонких, вплоть до одного атомного слоя, кристаллах. В этом отношении привлекательны кристаллы, отдельные слои которых связаны друг с другом лишь силами Ван-дер-Ваальса и слабыми кулоновскими силами. Популярными объектами такого типа являются кристаллы группы III–VI [1–7], обладающие сильными нелинейными оптическими свойствами, в частности, в таких кристаллах низок порог генерации гармоник [8,9]. Отсутствие валентных связей между слоями позволяет создавать ненапряженные гетероструктуры с высоким качеством интерфейсов даже при сильном различии постоянных решетки по обе стороны от интерфейса, это показано на примере структуры с квантовыми ямами InSe/GaSe [10].

В настоящей работе исследовались спектры пропускания кристаллов селенида и сульфида галлия различной толщины. В этих кристаллах валентные связи замкнуты внутри слоя, состоящего из четырех атомных плоскостей VI–Ga–Ga–VI (тетрапакет — TP). В зависимости от взаимного расположения слоев образуются различные политипы с гексагональной или ромбоэдрической симметрией решетки. Объемные кристаллы GaSe обычно являются смесью  $\gamma$  и  $\epsilon$  модификаций, у которых ширина запрещенной зоны различается лишь на несколько meV. GaS имеет лишь  $\beta$  модификацию. В GaSe энергии прямого и непрямого межзонных переходов практически совпадают, в GaS прямой переход находится выше непрямого на 0.2 eV.

Развитие методов получения кристаллов с малым числом элементарных слоев является актуальной задачей. Формирование однородных по толщине кристаллов селенида и сульфида галлия с большими латеральными размерами часто встречает затруднения вследствие слабого взаимодействия между слоевыми пакетами. На плоских подложках обычно растут сложные нерегулярные структуры дендритного типа [11]. В случае применения лазерного расслаивания объемных кристал-

лов образуются нанотрубки и структуры в форме лукович [12]. Одним из методов является расслаивание кристаллов, помещенных в жидкость, с помощью ультразвука с последующим перемещением тонких кристаллов на твердую подложку [13]. В случае применения таких технологий объектом исследования является образец, состоящий из набора кристаллов с различными толщинами и латеральными размерами, что затрудняет интерпретацию оптических спектров.

В настоящей работе тонкие кристаллы GaSe и GaS были изготовлены с помощью механического расслаивания объемных кристаллов, выращенных методом Бриджмена. О высоком качестве этих кристаллов свидетельствует спектр люминесценции, где наблюдается лишь полоса излучения экситона (рис. 1). Был получен набор образцов, каждый из которых имеет большие латеральные размеры и одинаковую толщину по всей площади. В спектрах пропускания этих образцов (рис. 2, 3) наблюдается регулярная система интерференционных полос.

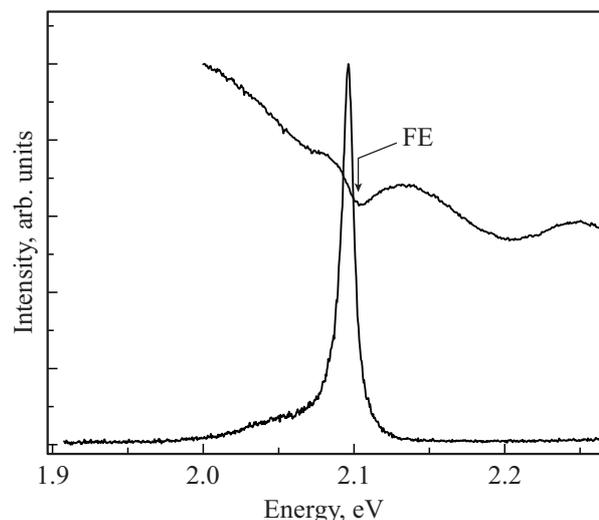
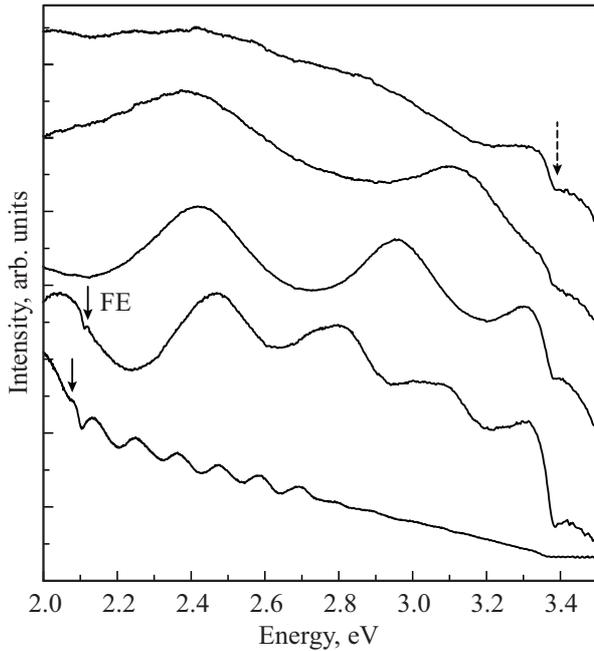


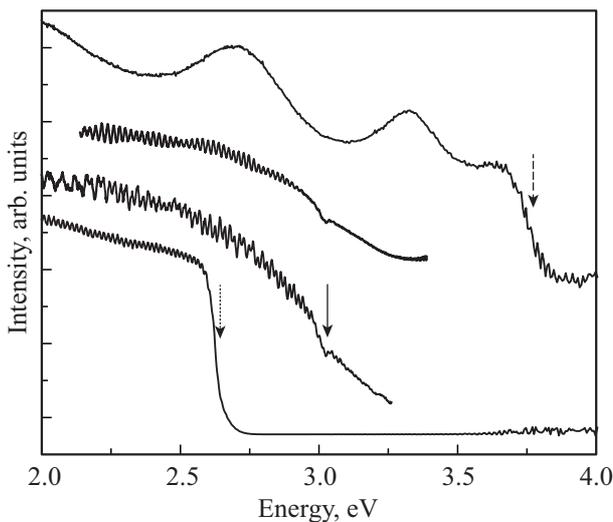
Рис. 1. Спектры пропускания и люминесценции GaSe, FE — полоса основного состояния экситона.  $T = 80$  K.

Интерференционная картина усложняется в образцах, на поверхности которых образовались ступени, в самых тонких образцах интерференция не наблюдается (верхний спектр на рис. 2).

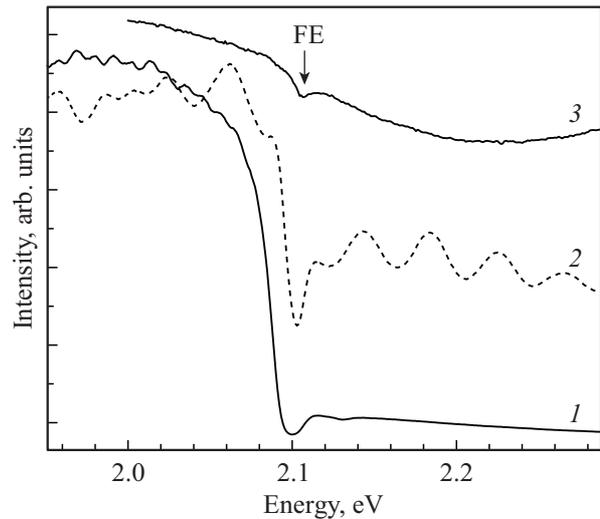
Рассмотрим основное состояние экситона, энергия которого в объемном кристалле селенида галлия равна 2.10 eV при  $T = 80$  K [14]. На рис. 4 представлены спектры пропускания кристаллов селенида галлия в



**Рис. 2.** Спектры пропускания кристаллов GaSe различной толщины; сплошными стрелками показан экситонный резонанс FE первого межзонного перехода, штриховой стрелкой обозначен высокоэнергетический межзонный переход.  $T = 80$  K.



**Рис. 3.** Спектры пропускания кристаллов GaS различной толщины. Пунктирная стрелка — непрямой межзонный переход, сплошная стрелка — экситон первого прямого перехода, штриховая стрелка — высокоэнергетический прямой межзонный переход.  $T = 80$  K.



**Рис. 4.** Спектры пропускания кристаллов GaSe в области основного состояния экситона FE. Толщина образцов уменьшается от 1 к 3.  $T = 80$  K.

области прямого перехода. В самом тонком кристалле квантово-размерный сдвиг линии основного состояния экситона равен 12 meV. Энергия связи экситона в GaSe равна 20 meV, то есть мы имеем случай промежуточный между слабым и сильным конфайнментами, когда толщина кристалла и размер экситона близки по величине. В направлении, перпендикулярном слоям, значения диэлектрической проницаемости и приведенной эффективной массы носителей в GaSe равны 7.6 и  $0.14m_0$ , что соответствует экситонному радиусу около 3 nm. Постоянная решетки GaSe в направлении перпендикулярном слоям составляет 2.4 nm ( $\gamma$  модификация) и 1.6 nm ( $\epsilon$  модификация). Можно сделать вывод, что толщина нашего самого тонкого кристалла равна нескольким TP Se–Ga–Ga–Se.

В работе [13] особенности в области 3 eV в спектре пропускания селенида галлия отнесены к основному экситонному состоянию кристалла толщиной в один TP, которое смещено в сторону высоких энергий на 1 eV относительно энергии экситона в объемном GaSe. По нашему мнению, это утверждение недостаточно обосновано, поскольку спектр пропускания, приведенный в работе [13], получен не от одного кристалла определенной толщины, а от набора кристаллов, имеющих разные толщины. Отметим, что в спектре пропускания кристаллов селенида галлия с различными толщинами, в области выше 3 eV наблюдаются особенности, относящиеся к высокоэнергетическому межзонному переходу (отмечены стрелками на рис. 2).

В кристалле GaS ( $\beta$  модификация) расстояние между слоями существенно меньше, чем в  $\gamma$  модификации, и валентные связи внутри TP S–Ga–Ga–S значительно сильнее, чем в TP Se–Ga–Ga–Se. Методом механического расслаивания не удалось получить кристаллы GaS столь же тонкие, как GaSe. В спектрах пропуска-

ния кристаллов сульфида галлия различной толщины, приведенных на рис. 3, наблюдаются не прямой переход, экситонный резонанс прямого перехода и высокоэнергетический межзонный переход около 3.7 eV.

Итак, методом механического расщипывания получены ультратонкие кристаллы группы III–VI, в которых величина квантово-размерного сдвига основного состояния экситона близка к величине его энергии связи в объемном кристалле. Высокоэнергетические межзонные переходы в GaSe и GaS находятся около 3.4 и 3.7 eV соответственно.

## Список литературы

- [1] S.L. Stoll, E.G. Gillan, A.R. Barron. *Chem. Vapor Deposition* **2**, 182 (1996).
- [2] V. Chikan, D.F. Kelley. *Nano Lett.* **2**, 141 (2002).
- [3] A. Keys, S.G. Bott, A.R. Barron. *Chem. Mater.* **11**, 3578 (1999).
- [4] H. Peng, S. Meister, C.K. Chan, X.F. Zhang, Y. Cui. *Nano Lett.* **7**, 199 (2007).
- [5] V. Zolyomi, N.D. Drummond, V.I. Fal'ko. *Phys. Rev. B* **87**, 195403 (2013).
- [6] C.J. Zhang, X. Liu, V. Nicolosi. *Bioenergetics* **5**, 221 (2016).
- [7] J. Shao, H. Mirafzal, J.R. Petker, J.L.S. Cosio, D.F. Kelley, T. Ye. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19102 (2009).
- [8] J.M. Auerhammer, E.R. Eliel. *Opt. Lett.* **21**, 773 (1996).
- [9] L. Kador, D. Haarer. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 731 (1996).
- [10] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, A. Chevy. *J. Appl. Phys.* **80**, 3817 (1996).
- [11] E. Ertap, T. Baydar, Yuksek, M. Karabulut. *Turk. J. Phys.* **40**, 297 (2016).
- [12] U.K. Gautam, S.R.C. Vivekchand, A. Govindaraj, G.U. Kulkarni, N.R. Selvi, C.N.R. Rao. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3658 (2005).
- [13] D.V. Rybkovskiy, N.R. Arutyunyan, A.S. Orekhov, I.A. Gromchenko, I.V. Vorobiev, A.V. Osadchy, E.Yu. Salaev, T.K. Baykara, K.R. Allakhverdiev, E.D. Obraztsova. *Phys. Rev B* **84**, 085314 (2011).
- [14] Г.Л. Беленький, В.Б. Стопачинский. *УФН* **140**, 254 (1983).