

08 Влияние температуры подложки на свойства пленок GaS, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы

© М.А. Кудряшов,^{1,2} Л.А. Мочалов,^{1,2} М.А. Вшивцев,¹ И.О. Прохоров,^{1,2} Ю.М. Спивак,³ В.А. Мошников,³
Ю.П. Кудряшова,² П.В. Мосягин,² Е.А. Слаповская,² В.М. Малышев¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603155 Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ymkanageeva@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2023 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2023 г.

Принято к публикации 17 января 2024 г.

Методом плазмохимического осаждения из газовой фазы впервые получены тонкие пленки GaS. В качестве прекурсоров использованы высокочистые элементарные Ga и S. Плазму возбуждали высокочастотным генератором (40.68 MHz) при пониженном давлении 0.1 Torr. Изучены состав, структурные и оптические свойства пленок GaS в зависимости от температуры подложки. Все пленки являлись высокопрозрачными (75%) в диапазоне 400–1100 nm.

Ключевые слова: сульфид галлия, пленки, PECVD, структура, оптические свойства.

DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57536.156-23

Введение

Большой интерес к двумерным (2D) материалам привел к обширным исследованиям их физических, химических и механических свойств. Монохалькогениды элементов третьей группы, такие как сульфид, селенид, теллурид галлия, GaX (X=S, Se, Te), являются одним из последних дополнений к семейству 2D-материалов и представляют особый интерес для оптоэлектронных приложений УФ видимого диапазона из-за их значительной ширины запрещенной зоны [1]. Среди них особый интерес представляет GaS, обладающий наибольшей шириной запрещенной зоны около 2.4 eV для объемного материала [2], которая увеличивается из-за эффектов квантового ограничения до 3.2 eV для монослоя [3]. Хотя моносульфид галлия является непрямозонным полупроводником, сообщалось о его прямой запрещенной зоне в 3.04 eV [4].

GaS является нетоксичным материалом, обладающим высокой химической и термической стабильностью, а также устойчивостью к окислению. Он показывает высокий модуль Юнга (173 GPa) и разрывное напряжение около 4.5% [5]. Моносульфид галлия кристаллизуется в гексагональную слоистую структуру, состоящую из стопки ковалентно связанных тетраэдров S–Ga–Ga–S вдоль оси *c*, между которыми имеются слабые силы Ван-дер-Ваальса. Наиболее стабильной формой при нормальных условиях является β -GaS ($a = b = 3.585 \text{ \AA}$, $c = 15.50 \text{ \AA}$), который представляет собой диамагнитный полупроводник [6]. GaS, обогащенный галлием, относится к полупроводникам *n*-типа, а GaS, обогащенный

серой, — к полупроводникам *p*-типа [7]. Обнаружено, что объемный GaS *p*-типа демонстрирует достаточно высокую подвижность дырок вдоль оси *c* ($80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) для этого материала [8]. Кроме того, моносульфид галлия проявляет фотолюминесценцию в зелено-синей области [9], а также демонстрирует широкополосную прозрачность в инфракрасном и терагерцовом диапазонах [10].

Результаты исследований электронного и оптического откликов моносульфида галлия как в объемной, так и в двумерной формах показывают, что GaS можно использовать в транзисторах, газовых сенсорах, фотодетекторах, нелинейно-оптических устройствах, катализаторах, солнечных элементах и т.д. [11–16].

Существует достаточно много способов получения пленок GaS, среди которых можно выделить химическое осаждение из газовой фазы [17], магнетронное распыление [18], молекулярно-лучевую эпитаксию [19], атомно-слоевое осаждение [20], осаждение из растворов [21], ионно-лучевое распыление [22] и т.д. Однако работ по получению пленок моносульфида галлия плазмохимическим осаждением из газовой фазы элементарных прекурсоров найдено не было. К тому же известно, что условия осаждения могут влиять на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок. В связи с этим нами были получены пленки GaS плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD), где в качестве прекурсоров использовались элементарные галлий и сера, и изучено влияние температуры подложки на их свойства. Такой метод позволяет решить такую проблему, как загрязнение конечных материалов

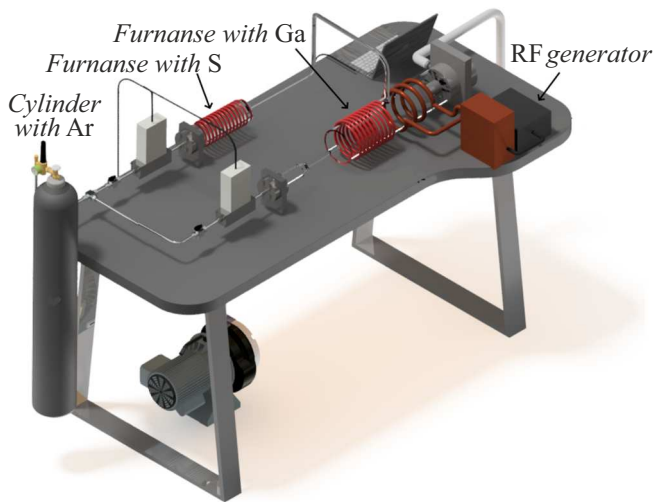


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для синтеза тонких пленок GaS.

в результате неполной конверсии прекурсоров, а чистота осаждаемых пленок в этом случае определяется только чистотой исходных веществ.

1. Экспериментальная часть

На рис. 1 представлена схема плазмохимической установки. Данная установка состоит из системы подачи исходных веществ, кварцевого трубчатого плазмохимического реактора, ВЧ генератора с устройством согласования и внешним индуктором, а также системы откачки. Об аналогичном типе установки было ранее сообщено в работах [23–25].

Галлий с чистотой 6N и элементарную серу с чистотой 5N загружали в специальные загрузочные емкости, изготовленные из высокочистого кварца и снабженные внешними резистивными нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. Температура источника галлия составляла 850°C, температура источника серы — 120°C. Высокочистый аргон (99.999 vol.%) продувался через прекурсоры со скоростью потока 10 ml/min. Плазменный разряд возбуждался четырехвитковым внешним ВЧ индуктором, мощность плазмы составляла 50 W. Пленки осаждали на сапфир (001) размерами 10 × 10 mm. В некоторых экспериментах также использовали покрывное стекло. Температура подложек изменялась в диапазоне 150–350°C. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживалось постоянным 0.1 Torr. Средняя толщина пленок, измеренная с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М, составила около 50 nm. Скорость роста пленок в наших экспериментах была около 25 nm/h.

Состав полученных пленок был изучен с помощью энергодисперсионной приставки X-MaxN 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа

JSM IT-300LV (JEOL). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 10 до 60° с шагом 0.1°. Морфологическое состояние поверхности пленок сульфида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме. В качестве оценки поверхности мы использовали арифметическую шероховатость, которая оценивалась методом АСМ с площади образца 10 × 10 μm. Исходная шероховатость поверхности подложки сапфира, использованной в экспериментах, составила ~ 0.1 nm. Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре UV mini-1240 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 200–1100 nm с шагом 1 nm. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2. Результаты и их обсуждение

Температура подложки определяла состав получаемых пленок сульфида галлия (см. таблицу).

При температурах 150 и 250°C составы были близки к стехиометрии GaS. Однако при самой высокой температуре подложки наблюдалось заметное увеличение содержания серы в пленках.

На рис. 2 представлено влияние температуры подложки на структуру получаемых пленок сульфида галлия. При минимальной температуре подложки (150°C) плен-

Состав пленок GaS в зависимости от температуры сапфировой подложки

Температура подложки, °C	Состав, at.%
150	Ga ₄₇ S ₅₃
250	Ga ₄₈ S ₅₂
350	Ga ₄₅ S ₅₅

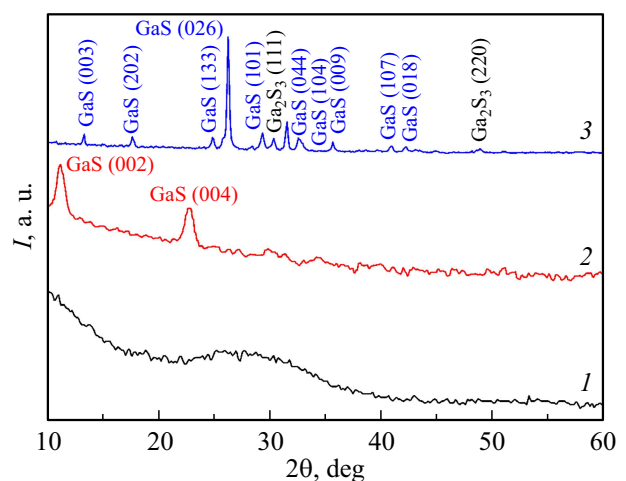


Рис. 2. Дифрактограммы пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир при различной температуре подложки: 150 (1), 250 (2) и 350°C (3).

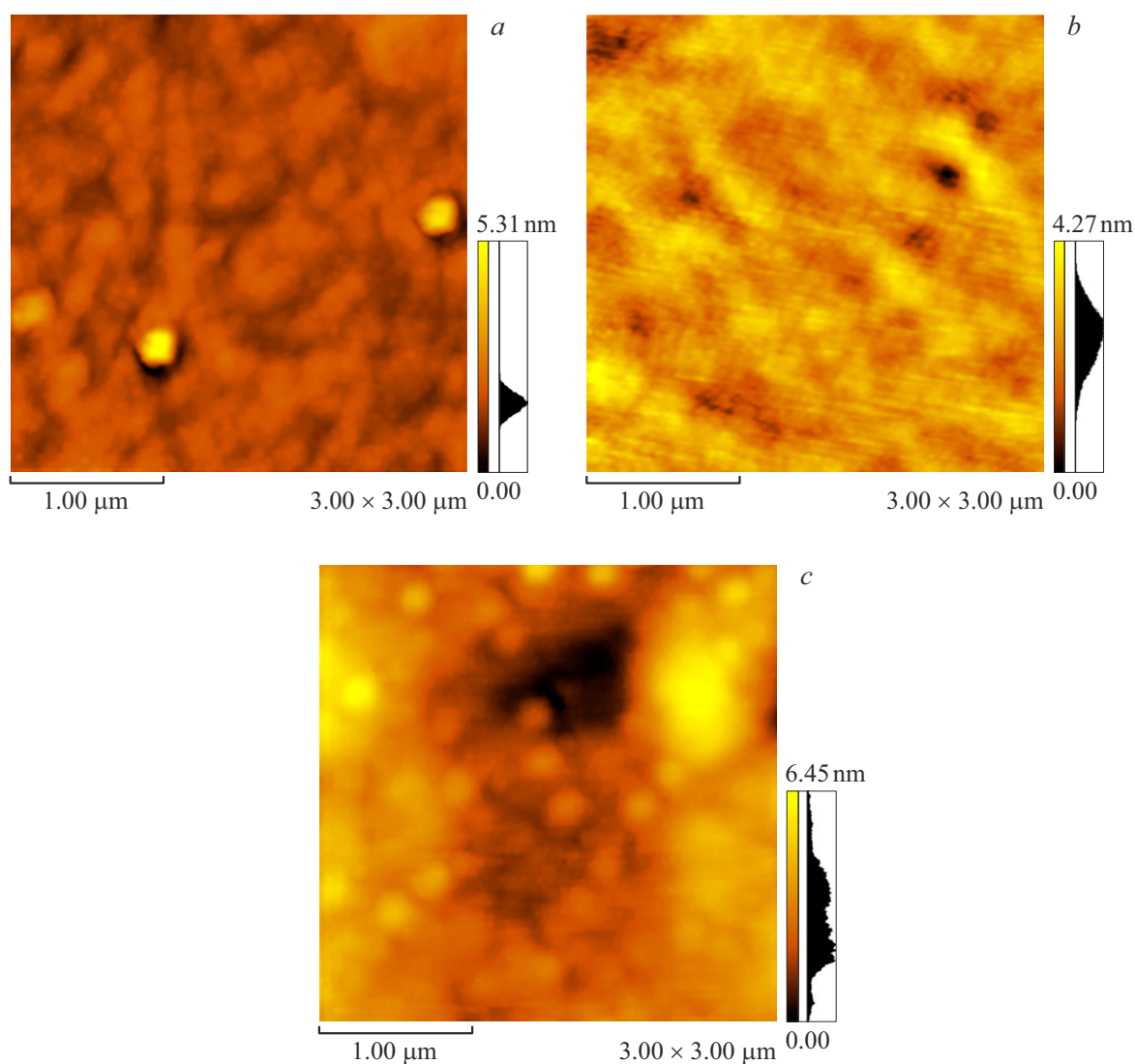


Рис. 3. АСМ изображения пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир при различной температуре подложки: 150 (а), 250 (b) и 350°С (с).

ка была рентгеноаморфной. Повышение температуры до 250°С позволило вырастить пленку, близкую к текстуре. В этом случае наблюдались дифракционные пики вблизи 11.4° и 23°, соответствующие плоскостям (002) и (004) β -GaS. Рефлексы β -GaS достаточно широкие, что указывает на то, что пленки являются дефектными и поликристаллическими с малыми размерами доменов. Наклон кривой РФА говорит о присутствии аморфной фазы. Присутствие только пиков (002) и (004) указывает на предпочтительную ориентацию оси c . Дифрактограмма тонкой пленки сульфида галлия, полученной при максимальной температуре подложки 350°С (кривая 3), свидетельствует о поликристалличности пленки. Анализ кривой РФА показывает, что фазы представляют собой β -GaS и α -Ga₂S₃. Это согласуется с результатами по исследованию состава пленок, где при 350°С наблюдается наибольшее содержание серы. Различные фазы могут быть получены при различных условиях

роста в некоторых полупроводниковых кристаллах, и это является одним из основных характерных свойств полупроводников A^{III}B^{VI} [26].

Температура подложки также оказывала влияние на морфологию поверхности получаемых пленок сульфида галлия (рис. 3). Увеличение температуры сапфировой подложки от 150 до 250°С и далее до 350°С приводило к росту шероховатости от 0.22 до 0.44 и 0.97 nm соответственно. Данный факт связан с ростом размеров зерен микроструктуры пленки. Это явно видно из АСМ снимка пленки, полученной при максимальной температуре подложки (рис. 3, с), где обнаружено формирование на поверхности сферических зерен размером 240 nm. Схожее поведение, хотя и незначительно выраженное, обнаружено в работе [27]. Формирование столь гладких пленок на сапфире говорит в пользу послойного роста по механизму Франка-ван дер Мерве.

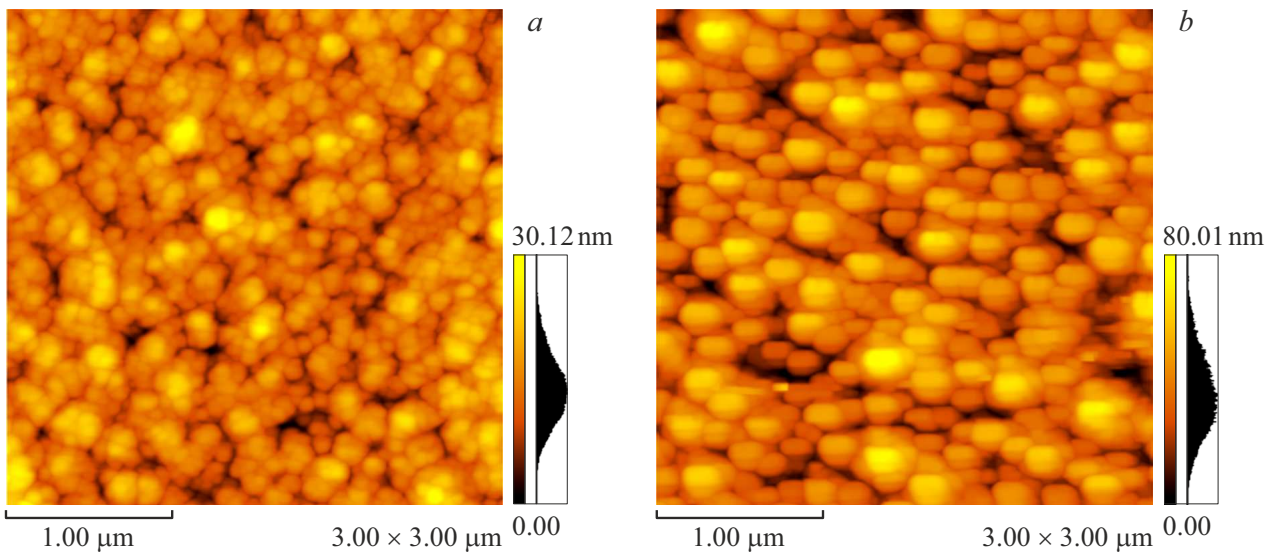


Рис. 4. АСМ изображения пленок сульфида галлия, осажденных на покровное стекло при температурах подложки 150 (а) и 250°C (b).

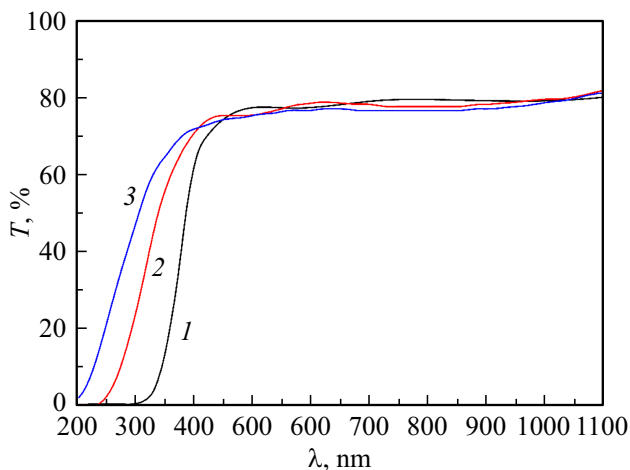


Рис. 5. Спектры пропускания пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир при различной температуре подложки: 150 (1), 250 (2) и 350°C (3).

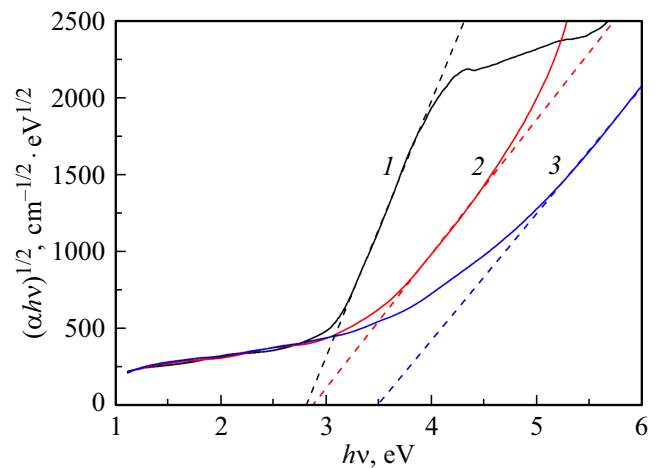


Рис. 6. Спектры поглощения в координатах $\alpha hv^{1/2}$ от hv для пленок сульфида галлия, осажденных на сапфир при различной температуре подложки: 150 (1), 250 (2) и 350°C (3).

Более заметное увеличение размера зерен и шероховатости поверхности в зависимости от температуры подложки обнаружено в случае использования покровного стекла (рис. 4), где размеры зерен растут с 130 до 200 nm, а шероховатость с 3.26 до 10.12 nm. Более развитая поверхность пленок на стеклянной подложке, по-видимому, связана с островковым механизмом роста Вольмера–Вебера.

На рис. 5 представлены зависимости спектров пропускания пленок GaS от температуры подложки. Все пленки являются высокопрозрачными в видимом и ближнем ИК диапазонах (75%). С учетом малого отражения света от пленок коэффициент поглощения (α) рассчитывали

из коэффициента пропускания (T) и толщины пленки (d), как $\alpha = \ln(T)/d$.

Учитывая, что, согласно рентгенофазовому анализу, пленки содержат либо аморфную фазу, либо смесь двух кристаллических фаз, ширину запрещенной зоны определяли из зависимости $\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$. Эта зависимость показана на рис. 6. Для чистой рентгеноаморфной пленки Ga₄₇S₅₃ запрещенная зона составила около 2.81 eV, а пленок Ga₄₈S₅₂ и Ga₄₅S₅₅ — 2.87 и 3.48 eV соответственно. Следует отметить, что метод и условия осаждения существенно влияют на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок сульфида галлия. Например, для пленок GaS, полученных осаждением из растворов и термическим

испарением, энергия прямой запрещенной зоны была равна 2.76 [21] и 2.55 eV [28] соответственно, атомно-слоевым осаждением — 3.1–3.3 eV [20], химическим осаждением с модулированным потоком — 3.2–3.6 eV в зависимости от температуры подложки [27]. В нашем случае рост ширины запрещенной зоны для пленки, полученной при температуре подложки 350°C, мы также связываем с появлением фазы α -Ga₂S₃, которая имеет изначально большое значение E_g , чем фаза β -GaS.

Заключение

Тонкие пленки GaS были получены в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы при различной температуре подложки. Температура подложки определяла состав и свойства пленок. Рост температуры приводит к изменению структуры пленки от рентгеноаморфной до поликристаллической. Пленка GaS, полученная при максимальной температуре подложки (350°C), содержит две фазы — β -GaS и α -Ga₂S₃. Увеличение температуры сапфировой подложки приводит к росту шероховатости поверхности пленок от 0.22 до 0.97 nm. При этом все пленки являются высокопрозрачными (75%) в диапазоне 400–1100 nm, а их ширина запрещенной зоны увеличивается от 2.81 до 3.48 eV. Рост ширины запрещенной зоны для пленки, полученной при температуре подложки 350°C, по-видимому, связан с появлением фазы α -Ga₂S₃. Наиболее оптимальная температура подложки для роста пленок β -GaS в наших условиях составила 250°C.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.S. Jung, F. Shojaei, K. Park, J.Y. Oh, H.S. Im, D.M. Jang, J. Park, H.S. Kang. *ACS Nano*, **9** (10), 9585 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b04876
- [2] P. Hu, L. Wang, M. Yoon, J. Zhang, W. Feng, X. Wang, Z. Wen, J.C. Idrobo, Y. Miyamoto, D.B. Geohegan, K. Xiao. *Nano Lett.*, **13** (4), 1649 (2013). DOI: 10.1021/nl400107k
- [3] Y. Gutiérrez, M.M. Giangregorio, S. Dicorato, F. Palumbo, M. Losurdo. *Front. Chem.*, **9**, 781467 (2021). DOI: 10.3389/fchem.2021.781467
- [4] C.H. Ho, S.L. Lin. *J. Appl. Phys.*, **100** (8), 083508 (2006). DOI: 10.1063/1.2358192
- [5] B. Chitara, A. Ya'akovitz. *Nanoscale*, **10** (27), 13022 (2018). DOI: 10.1039/C8NR01065J
- [6] C. Jastrzebski, K. Olkowska, D.J. Jastrzebski, M. Wierzbicki, W. Gebicki, S. Podsiadlo. *J. Phys. Condens. Matter.*, **31** (7), 075303 (2019). DOI: 10.1088/1361-648X/aaf53b
- [7] R.M.A. Lieth, F. Van Der Maesen. *Phys. Status Solidi*, **10** (1), 73 (1972). DOI: 10.1002/pssa.2210100107
- [8] R. Minder, G. Ottaviani, C. Canali. *J. Phys. Chem. Solids*, **37** (4), 417 (1976). DOI: 10.1016/0022-3697(76)90023-8
- [9] A. Cingolani, A. Minafra, P. Tantalò, C. Paorici. *Phys. Status Solidi*, **4** (1), K83 (1971). DOI: 10.1002/pssa.2210040150
- [10] J.F. Molloy, M. Naftaly, Y.M. Andreev, G.V. Lanski, I.N. Lapin, A.I. Potekaev, K.A. Kokh, A.V. Shabalina, A.V. Shaiduko, V.A. Svetlichnyi. *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (10), 1995 (2014). DOI: 10.1039/C3CE42230E
- [11] D.J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H.S.S.R. Matte, M. Grayson, C.N.R. Rao, V.P. Dravid. *Adv. Mater.*, **24** (26), 3549 (2012). DOI: 10.1002/adma.201201361
- [12] S. Yang, Y. Li, X. Wang, N. Huo, J.B. Xia, S.S. Li, J. Li. *Nanoscale*, **6** (5), 2582 (2014). DOI: 10.1039/C3NR05965K
- [13] Y. Lu, J. Chen, T. Chen, Y. Shu, R.J. Chang, Y. Sheng, V. Shautsova, N. Mkhize, P. Holdway, H. Bhaskaran, J.H. Warner. *Adv. Mater.*, **32** (7), 1906958 (2020). DOI: 10.1002/adma.201906958
- [14] H. Lu, Y. Chen, K. Yang, Y. Kuang, Z. Li, Y. Liu. *Front. Mater.*, **8**, 775048 (2021). DOI: 10.3389/fmats.2021.775048
- [15] A. Harvey, C. Backes, Z. Gholamvand, D. Hanlon, D. Mcateer, H.C. Nerl, E. Mcguire, A. Seral-Ascaso, Q.M. Ramasse, N. Mcevoy, S. Winters, N.C. Berner, D. Mccloskey, J.F. Donegan, G.S. Duesberg, V. Nicolosi, J.N. Coleman. *Chem. Mater.*, **27** (9), 3483 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00910
- [16] E. Cuculescu, I. Evtodiev, M. Caraman, M. Rusu. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8** (3), 1077 (2006).
- [17] X. Wang, Y. Sheng, R.J. Chang, J.K. Lee, Y. Zhou, S. Li, T. Chen, H. Huang, B.F. Porter, H. Bhaskaran, J.H. Warner. *ACS Omega*, **3** (7), 7897 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b00749
- [18] M. Ohyama, H. Ito, M. Takeuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (7R), 4780 (2005). DOI: 10.1143/JJAP.44.4780
- [19] N. Okamoto, H. Tanaka, N. Hara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2A), L104 (2001). DOI: 10.1143/JJAP.40.L104
- [20] J. Kuhs, Z. Hens, C. Detavernier. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **37**, 020915 (2019). DOI: 10.1116/1.5079553
- [21] H. Ertap, T. Baydar, M. Yüsek, M. Karabulut. *Turkish J. Phys.*, **40** (3), 12 (2016). DOI: 10.3906/fiz-1604-14
- [22] K. Morii, H. Ikeda, Y. Nakayama. *Mater. Lett.*, **17** (5), 274 (1993). DOI: 10.1016/0167-577X(93)90013-N
- [23] L. Mochalov, A. Logunov, I. Prokhorov, M. Vshivtsev, M. Kudryashov, Yu. Kudryashova, V. Malyshev, Yu. Spivak, E. Greshnyakov, A. Knyazev, D. Fukina, P. Yunin, V. Moshnikov. *Opt. Quant. Electron.*, **54**, 646 (2022). DOI: 10.1007/s11082-022-03979-z
- [24] L. Mochalov, A. Logunov, M. Kudryashov, I. Prokhorov, T. Sazanova, P. Yunin, V. Pryakhina, I. Vorotuntsev, V. Malyshev, A. Polyakov, S.J. Pearton. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **10**, 073002 (2021). DOI: 10.1149/2162-8777/ac0e11
- [25] L. Mochalov, A. Logunov, D. Gogova, S. Zelentsov, I. Prokhorov, N. Starostin, A. Letnianchik, V. Vorotyntsev. *Opt. Quant. Electron.*, **52**, 510 (2020). DOI: 10.1007/s11082-020-02625-w

- [26] M. Parlak, Ç. Erçelebi. *Thin Solid Films*, **322** (1–2), 334 (1998). DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00929-2
- [27] C. Sanz, C. Guillén, M.T. Gutiérrez. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42** (8), 085108 (2009). DOI: 10.1088/0022-3727/42/8/085108
- [28] G. Micocci, R. Rella, A. Tepore. *Thin Solid Films*, **172** (2), 179 (1989). DOI: 10.1016/0040-6090(89)90647-0