



# Структурные и оптические свойства тонких пленок сульфида галлия, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы

Л. А. Мочалов<sup>1,2</sup>, М. А. Кудряшов<sup>1,2</sup>, М. А. Вшивцев<sup>1</sup>,  
И. О. Прохоров<sup>1,2</sup>, П. А. Юнин<sup>2</sup>, Т. С. Сазанова<sup>1</sup>,  
Ю. П. Кудряшова<sup>2</sup>, В. М. Малышев<sup>1</sup>, А. Д. Куликов<sup>1</sup>,  
В. М. Воротынцева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Сульфиды галлия обладают широкой запрещенной зоной в диапазоне 2,85–3,05 эВ и перспективны для использования в фотовольтаике и оптоэлектронике, нелинейной оптики, оптоэлектроники, терагерцевых устройствах, а также в качестве пассивирующих слоев в полупроводниковых приборах III–V групп. В данной работе тонкие пленки сульфида галлия  $Ga_xS_{1-x}$  впервые были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с помощью транспортной реакции с участием хлора, при этом непосредственно высокочистые элементы (Ga и S) были использованы в качестве исходных веществ. Неравновесная низкотемпературная плазма ВЧ-разряда (40,68 МГц) при пониженном давлении (0,01 Торр) являлась инициатором химических превращений. Были изучены зависимости состава, морфологии поверхности, структурных и оптических свойств полученных пленок от мощности плазменного разряда.

**Ключевые слова:** сульфид галлия, тонкие пленки, PECVD

# Structural and Optical Properties of Gallium Sulfide Thin Films Obtained by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

L. A. Mochalov<sup>1,2</sup>, M. A. Kudryashov<sup>1,2</sup>, M. A. Vshivtsev<sup>1</sup>,  
I. O. Prokhorov<sup>1,2</sup>, P. A. Yunin<sup>2</sup>, T. S. Sazanova<sup>1</sup>,  
Yu. P. Kudryashova<sup>2</sup>, V. M. Malyshev<sup>1</sup>, A. D. Kulikov<sup>1</sup>,  
V. M. Vorotyntsev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia

Gallium sulfides have a wide band gap in the range of 2.85–3.05 eV and are promising for use in the field of photovoltaics and optoelectronics, nonlinear optics, optoelectronics, terahertz devices, and also as the passivation layers in the group III–V semiconductor devices. In this paper, thin films of gallium sulfide  $Ga_xS_{1-x}$  were obtained for the first time by the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using a chlorine-involved transport reaction, while the direct high-purity elements (Ga and S) were applied as the original substances. The nonequilibrium low-temperature plasma of an RF discharge (40.68 MHz) at a reduced pressure (0.01 Torr) was the initiator of chemical transformations. The dependences of composition, surface morphology, structural and optical properties of the obtained films on the plasma discharge power were studied.

**Keywords:** gallium sulfide, thin films, PECVD

Article received: 25.01.2023

Article accepted: 25.02.2023

## INTRODUCTION

The history of the gallium chalcogenide study dates back more than 50 years. Most of the publications discussed the bulk samples. Almost immediately, it was found that gallium chalcogenides had a strong radiation resis-



Статья получена: 25.01.2023  
Статья принята: 25.02.2023

## ВВЕДЕНИЕ

История изучения халькогенидов галлия насчитывает более 50 лет. В основном в публикациях обсуждались объемные образцы. Практически сразу было установлено, что халькогениды галлия обладают сильной радиационной устойчивостью, величина которой на 2-3 порядка выше, чем у классических полупроводников на основе кремния и германия. Типичным представителем халькогенидов галлия являются сульфиды галлия, которые привлекательны благодаря своей относительно низкой стоимости, экологичности и химической стабильности. Кристаллический сульфид галлия существует в четырех стехиометрических составах: GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S и Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [1]. Кроме этого, наиболее часто встречающиеся формы GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> проявляют полиморфизм, где гексагональный β-GaS и моноклинный α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> являются наиболее стабильными кристаллическими структурами при нормальных условиях. Энергия непрямой запрещенной зоны объемного β-GaS составляет около 2,5 эВ, что примерно на 0,5 эВ ниже энергии прямой запрещенной зоны [2]. С другой стороны, α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет энергию запрещенной зоны около 3,42 эВ [3]. Ввиду достаточно большой запрещенной зоны сульфиды галлия являются кандидатом на роль буферного слоя в фотогальванических элементах [4]. Также они могут применяться при изготовлении фотодетекторов и газовых сенсоров [5-7].

Моносульфид галлия (GaS) может найти применение в оптоэлектронных устройствах УФ и видимого диапазона [8]. Объемные кристаллы GaS проявляют фотолюминесценцию в сине-зеленой области [9]. Однако в виде слоев GaS является перспективным материалом для изготовления приборов, излучающие синий/УФ свет [10]. Напротив, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> проявляет максимальную прозрачность в диапазоне 0,48-24 мкм и может найти применение в терагерцевых устройствах [11]. Моноклинный α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показывает низкотемпературную фотолюминесценцию с двумя полосами при -1,99 и -2,79 эВ, связанными с дефектами, а также слабоинтенсивную полосу вблизи 3,36 эВ от межзонного перехода [12]. При этом нанокристаллические квантовые точки Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> дают сине-зеленую эмиссию света с квантовой эффективностью до 25,7% [13], которые потенциально можно использовать в качестве материалов для флуоресцентных зондов. Благодаря своим анизотропным свойствам обе стехиометрические формы сульфида галлия

tance, the value of which was 2-3 orders of magnitude higher than that of classic silicon- and germanium-based semiconductors. A typical representative of gallium chalcogenides are gallium sulfides being highly attractive due to their relatively low cost, environmental friendliness and chemical stability. Crystalline gallium sulfide exists in four stoichiometric compositions - GaS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S and Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub> [1]. In addition, the most common forms of GaS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> demonstrate polymorphism, when hexagonal β-GaS and monoclinic α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are the most stable crystal structures under normal conditions. The indirect band gap energy of bulk β-GaS is about 2.5 eV that is approximately 0.5 eV lower than the direct band gap energy [2]. On the other part, α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> has a band gap energy of about 3.42 eV [3]. In view of the rather large band gap, gallium sulfides are a candidate for the role of a buffer layer in the photovoltaic cells [4]. They can also be used to manufacture the photodetectors and gas sensors [5-7].

Gallium monosulfide (GaS) can be used in the optoelectronic devices in the UV and visible range [8]. The bulk GaS crystals show photoluminescence in the blue-green region [9]. However, in the form of layers, GaS is a promising material for the manufacture of blue/UV light emitting devices [10]. On the contrary, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> demonstrates maximum transparency in the range of 0.48-24 μm and can be used in the terahertz devices [11]. Monoclinic α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> shows low-temperature photoluminescence with two bands at -1.99 and -2.79 eV related to the defects, as well as a low-intensity band near 3.36 eV from the interband transition [12]. Moreover, the nanocrystalline Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots lead to the blue-green light emission with a quantum efficiency of up to 25.7% [13] that can potentially be used as the materials for fluorescent probes. Due to their anisotropic properties, both stoichiometric forms of gallium sulfide are available for use in the nonlinear optical applications [14, 15].

Various methods are used to obtain thin films of gallium sulfide, such as the glow microwave discharge [16], pulsed laser deposition [17], chemical vapor deposition [5], atomic layer deposition [18], deposition from solutions [19], thermal evaporation [20], etc. The chemical composition of gallium sulfide thin films strongly depends on the deposition method and conditions [21], leaving room for uncertainty in the relations between the rated composition, assumed structure, and the properties observed. For example, the deposition method and parameters significantly determine the band gap of final GaS films [22-25]. Moreover, GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, or a combination of both phases can be synthesized depending on the growth conditions. Therefore, determination of the dependence of "preparation method - composition - physical and chemical properties" of gallium sulfides



привлекательны для использования в нелинейно-оптических приложениях [14, 15].

Для получения тонких пленок сульфида галлия применяются разные методы, такие как тлеющий микроволновый разряд [16], импульсное лазерное осаждение [17], химическое осаждение из газовой фазы [5], атомно-слоевое осаждение [18], осаждение из растворов [19], термическое испарение [20] и т. д. Химический состав тонких пленок сульфида галлия сильно зависит от способа и условий осаждения [21], оставляя место для неопределенности в отношениях между номинальным составом, предполагаемой структурой и наблюдаемыми свойствами. Например, метод и параметры осаждения существенно определяет ширину запрещенной зоны конечных пленок GaS [22–25]. Также в зависимости от условий роста может синтезироваться GaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> или комбинация обеих фаз. Поэтому установление зависимости «способ получения – состав – физико-химические свойства» пленок сульфидов галлия, полученных разными способами, по-прежнему остается актуальной задачей.

Целью работы было установление зависимости структурных и оптических свойств пленок Ga<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>, полученных плазмохимическим осаждением из газовой фазы, от мощности плазменного разряда.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение плазмохимической установки синтеза тонких пленок сульфида галлия приведено на рис. 1. Также принцип действия установки сообщался нами в работах [26–31]. Металлический Ga с чистотой 4N и элементарную S 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 – 200 °C. Источник галлия, через который пропускali пары хлора, располагался в непосредственной близости от зоны плазмы. Пары серы доставлялись по нагреваемым (450 °C) кварцевым линиям в зону реакции потоком высокочистого аргона (99,999 об. %), который также использовали в качестве плазмообразующего газа. Кроме того, высокочистый водород (99,999 об. %) добавляли в трубчатый реактор для связывания ионов хлора и удаления газообразной фазы HCl из реакционной смеси.

Плазменный разряд возбуждался 4-витковым внешним ВЧ-индуктором, мощность генератора составляла 30–100 Вт. Общее давление в системе во время экспериментов поддерживалось постоян-

films obtained by various methods, still remains an urgent problem.

The aim of this paper was to establish the dependence of the structural and optical properties of Ga<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> films obtained by the plasma-enhanced chemical vapor deposition on the plasma discharge power.

### EXPERIMENTAL PROCEDURE

A scheme of the plasma-chemical setup for the synthesis of gallium sulfide thin films is shown in Fig. 1. The operating principle of the installation was reported in [26–31]. 4N-purity metal Ga and 5N-purity elemental S were loaded into the special reservoirs made of high-purity quartz and equipped with the external resistance heating elements and thermocouples for temperature control. The gallium source temperature was 850 °C, the sulfur source temperature was 200 °C. The source of gallium, through which chlorine vapor was passed, was located in the immediate vicinity of the plasma region. Sulfur vapor was delivered via the heated (450 °C) quartz lines to the reaction region by a flow of high-purity argon (99.999 vol. %) that was also used as a plasma-feed gas. In addition, high purity hydrogen (99.999 vol. %) was added to the tubular reactor to bind chloride ions and remove the gaseous HCl phase from the reaction mixture.

The plasma discharge was excited by a 4-turn external RF inductor, the generator power was 30–100 W. The total system pressure during the experiments was kept constant at 0.01 Torr. The initiation of the element interaction reaction occurred due to the mechanisms of electron impact/electron attachment in the plasma discharge, the solid reaction products were deposited on a substrate heated to 150 °C and made of high-purity oriented epi-polished sapphire (0001).

The plasma discharge was studied by the optical emission spectroscopy using an HR4000CJ-UV-NIR spectrometer (Avantes, Holland) in the range of 180–1100 nm with a resolution of 1.2 nm. The X-ray phase analysis was performed using a Bruker D8 Discover diffractometer at 2θ angles from 10 to 60° with an increment of 0.1°. The surface morphology of gallium sulfide films was studied by the atomic force microscopy (AFM) using an SPM-9700 scanning probe microscope (Shimadzu, Japan). The elemental analysis of the films was performed using a JSM IT-300LV (JEOL) SEM with an X-MaxN 20 energy-dispersive elemental analysis attachment (Oxford Instruments) under the high vacuum conditions and an accelerating voltage of 20 kV. The optical transmission spectra were measured using an Agilent Carry 5000 double-beam spectrophotometer (Agilent Technologies Inc., USA) in the wavelength range 200–1100 nm with an increment of 1 nm.

ным 0,01 Торр. Инициирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 150 °С подложку, выполненную из высокочистого ориентированного эпитопированного сапфира (0001).

Плазменный разряд исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии при помощи спектрометра HR4000CJ-UV-NIR (Avantes, Голландия) в диапазоне 180÷1100 нм с разрешением 1,2 нм. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 10 до 60° с шагом 0,1°. Морфологию поверхности пленок сульфида галлия изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония). Исследования элементного анализа пленок были выполнены на СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой для проведения элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в условиях высокого вакуума и ускоряющего напряжения 20 кВ. Спектры оптического пропускания были измерены на двухлучевом спектрофотометре Agilent Cary 5000 (Agilent Technologies Inc., США) в диапазоне длин волн 200÷1100 нм с шагом 1 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда смесей Ar-S, Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga и Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S при мощности генератора 30 Вт представлены на рис. 2а.

В условиях плазменного разряда сера демонстрирует высокую реакционную способность благодаря большому сечению захвата и сродству к электрону ( $\epsilon = -2,07$  eV). Это отражается в эмиссионном спектре плазмы появлением широких максимумов молекулярных фрагментов серы (S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub>) в области 270–370 нм (кривая 1). Взаимодействие высокоэнергетичных электронов в разряде плазмы с молекулами серы S<sub>8</sub> сопровождается образованием димерных фрагментов S<sub>2</sub> в возбужденном состоянии согласно следующему суммарному процессу:



В спектре на фоне широких максимумов в области 270–450 нм, наблюдаются эмиссионные полосы возбужденных фрагментов S<sub>2</sub> при 282,9; 290; 293; 336,9; 394; 419,3; 447,8 нм. Эмиссионные линии атомарных фрагментов серы в спектре плазмы в наших условиях не обнаружены.

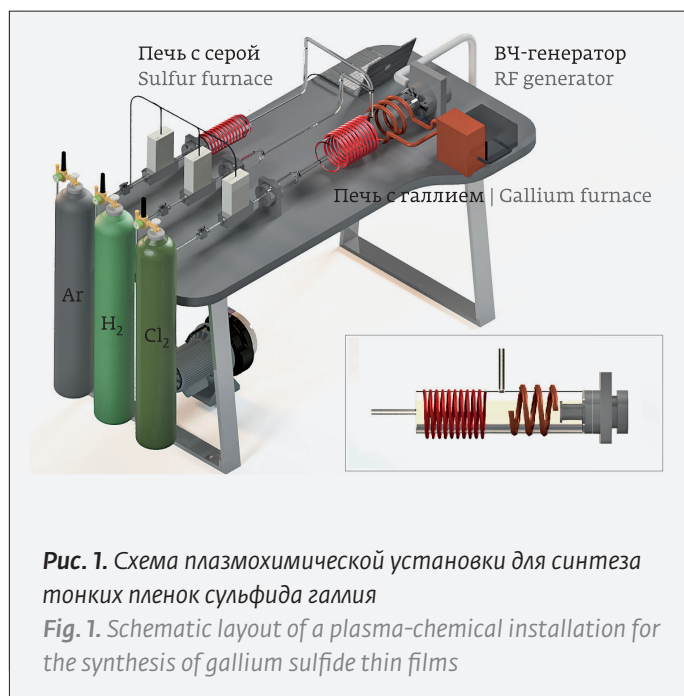


Рис. 1. Схема плазмохимической установки для синтеза тонких пленок сульфида галлия

Fig. 1. Schematic layout of a plasma-chemical installation for the synthesis of gallium sulfide thin films

## RESULTS AND DISCUSSION

The optical emission spectra of the plasma discharge of Ar-S, Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga, and Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S mixtures at a generator power of 30 W are shown in Fig. 2a.

Under the plasma discharge conditions, sulfur demonstrates high reactivity due to its large capture cross-section and electron affinity ( $\epsilon = -2.07$  eV). This is indicated in the plasma emission spectrum by the occurrence of broad maxima of sulfur molecular fragments (S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub>) in the region of 270–370 nm (curve 1). The interaction of high-energy electrons in the plasma discharge with S<sub>8</sub> sulfur molecules is accompanied by the formation of S<sub>2</sub> dimer fragments in an excited state according to the following overall process:



In the spectrum against the background of broad maxima in the region of 270–450 nm, there are the emission bands of excited S<sub>2</sub> fragments at 282.9, 290, 293, 336.9, 394, 419.3, 447.8 nm. The emission lines of sulfur atomic fragments in the plasma spectrum in our conditions are not found.

In the plasma spectrum of the Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga mixture (curve 2), the excited Ga(I) gallium atoms are represented by the intense emission lines at 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 nm, as well as a group of less intense lines in the region of 225–272 nm [32]:

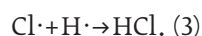


В спектре плазмы смеси Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga (кривая 2) возбужденные атомы галлия Ga(I) представлены интенсивными эмиссионными линиями при 287,4; 294,4; 403,3; 417,2 нм, а также группой менее интенсивных линий в области 225–272 нм [32]:



Кроме того, в спектре наблюдается слабоинтенсивная линия атомов хлора Cl(I) при 837,56 нм. Характерные для Cl(I) линии при 725,6; 741,4; 754,7 нм, по-видимому, скрыты линиями Ar(I).

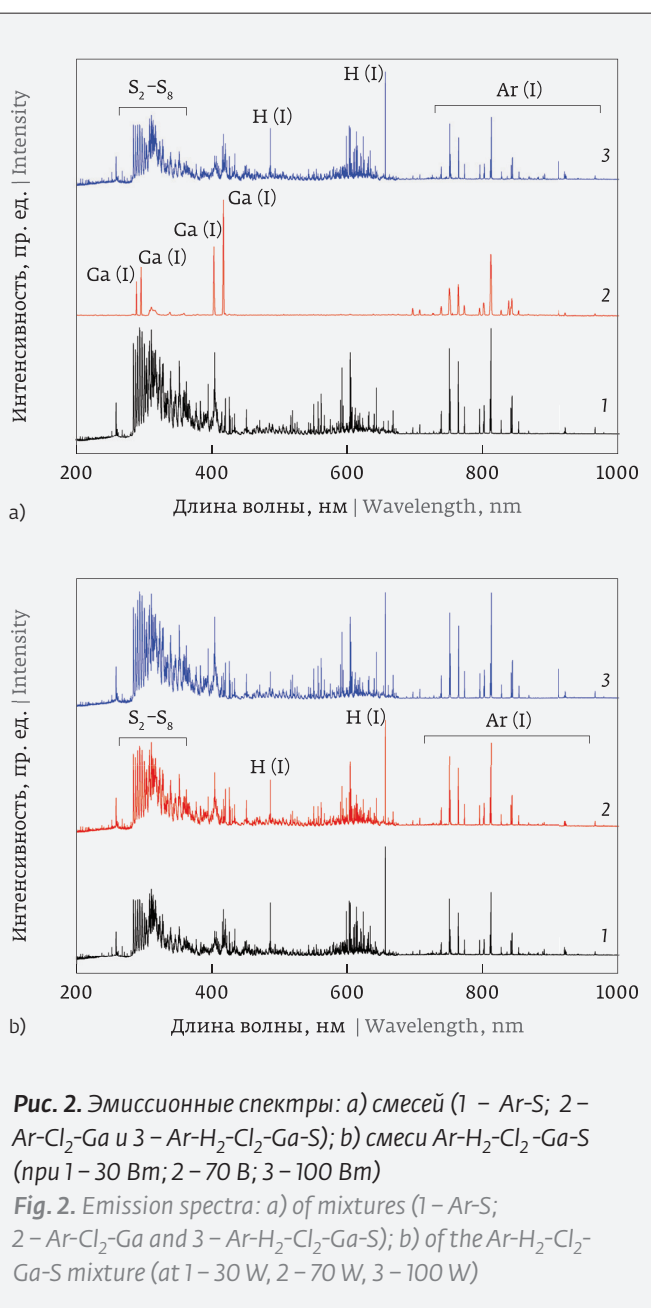
В спектре плазмы смеси Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S (кривая 3) обнаружены эмиссионные линии водорода, наиболее интенсивные из которых H<sub>α</sub> (656,27 нм) и H<sub>β</sub> (486,13 нм) серии Бальмера. Видно, что добавление к смеси Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga паров серы сопровождается значительным уменьшением интенсивности линий Ga(I), а добавление водорода ведет к исчезновению линии хлора Cl(I) при 837,56 нм. Утилизация радикалов хлора происходит при взаимодействии их с радикалами водорода с образованием HCl::



На рис. 2b представлены полученные эмиссионные спектры химически активной плазмы смеси Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S при различной мощности генератора. При увеличении мощности вкладываемой в разряд плазмы наблюдается возрастание интенсивности полос в области 270–370 нм от молекулярных фрагментов серы S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub> и линий атомов аргона. Линии атомов галлия Ga(I) при 287,4; 294,4; 403,3; 417,2 нм в присутствии серы слабоинтенсивные и заметна только наиболее выраженная линия при 417,2 нм. Кроме того, возрастание мощности генератора сопровождается уменьшением интенсивности линий от молекул и атомов водорода.

Можно предположить, что при невысоких значениях мощности плазмы возможно образование как сульфидов галлия, так и сульфохлоридов в результате неполной конверсии хлорида галлия, полученного транспортной реакцией. Увеличение мощности генератора приводит к более полному связыванию хлора и водорода в HCl и образованию твердой фазы Ga<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>.

Были получены пленки различного состава в зависимости от мощности плазменного разряда (таблица 1). При использовании минимальной мощности плазмы 30 Вт пленки сульфида галлия содержали достаточно большое количество хлора – до 15±2 ат. %. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт привело к отсутствию хлора в полученных пленках.



**Рис. 2.** Эмиссионные спектры: а) смесей (1 – Ar-S; 2 – Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga и 3 – Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S); б) смеси Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S (при 1 – 30 Вт; 2 – 70 Вт; 3 – 100 Вт)  
**Fig. 2.** Emission spectra: a) of mixtures (1 – Ar-S; 2 – Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga and 3 – Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S); b) of the Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S mixture (at 1 – 30 W, 2 – 70 W, 3 – 100 W)

In addition, a low-intensive line of Cl(I) chlorine atoms at 837.56 nm is observed in the spectrum. The lines specific for Cl(I) at 725.6, 741.4, and 754.7 nm are apparently hidden by the Ar(I) lines.

In the plasma spectrum of the Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S mixture (curve 3), the hydrogen emission lines are found, the most intense of which are H<sub>α</sub> (656.27 nm) and H<sub>β</sub> (486.13 nm) of the Balmer series. It can be seen that the addition of sulfur vapor to the Ar-Cl<sub>2</sub>-Ga mixture is accompanied by a significant intensity decrease of Ga(I) lines, and the hydrogen addition leads to the disappearance of Cl(I) chlorine line at 837.56 nm. Disposal of chlorine radicals

Однако полученная пленка содержала избыток серы. В то же время при дальнейшем увеличении мощности плазмы до 100 Вт содержание серы падает, и стехиометрия пленки приближается к  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Таким образом, более мощная плазма способствовала лучшей конверсии исходных веществ.

Структура синтезированных пленок была изучена с помощью рентгеновского фазового анализа. Соответствующие дифрактограммы изображены на рис. 3. Почти все пленки являются рентгеноаморфными, кроме случая с максимальной мощностью плазмы. В пленке, содержащей хлор, аморфное галло наиболее выражено. При максимальной мощности плазмы дифрактограмма пленки  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$ , помимо широкого фона от аморфной фазы, содержит рефлекс вблизи  $49^\circ$ , относящийся к плоскости (300) гексагональной фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  [COD 1530882]. Наблюдаемый дифракционный пик является достаточно широким, что указывает на дефектность и поликристалличность с малыми размерами доменов пленки. Наличие только одного рефлекса может предполагать текстуру, ориентированную вдоль оси  $c$ , однако кривая качания составляет больше  $10^\circ$ .

На рис. 4 показано влияние мощности плазмы на морфологию поверхности полученных пленок сульфида галлия. Согласно снятым АСМ-изображениям, поверхность пленки  $\text{Ga}_{37}\text{S}_{48}\text{Cl}_{15}$  с шероховатостью около 4,71 нм содержит фрагменты кубической формы размером 135 нм. С ростом мощности плазмы до 70 Вт морфология существенно изменяется, на поверхности пленки  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$  явно видны квазисферические зерна размером около 160 нм. При этом шероховатость снижается до 1,50 нм. Похожий рельеф поверхности пленок сульфида галлия обнаружен в работах [18,33]. Максимальная мощность плазмы (100 Вт), соответствующая пленки  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$ , приводит к дальнейшему уменьшению шероховатости поверхности до 0,10 нм, на которой трудно выделить какие-либо фрагменты. Наблюдаемое уменьшение шероховатости поверхности с ростом мощности плазмы мы связываем с более интенсивным ионным травлением поверхности, приводящим к удалению слабосвязанных фрагментов с поверхности. Таким образом, мощность плазмы является очень важным параметром осаждения, определяющим морфологию поверхности пленок сульфида галлия, включая размер и форму зерен.

Были исследованы оптические свойства пленок сульфида галлия, а также влияние их состава (мощности плазмы) на спектры пропускания (рис. 5). Видно, что все пленки имели достаточно высокую прозрачность в видимом и ближнем ИК-диапазоне (70%). В то же время исчезновения хлора и постепен-

**Таблица.** Состав пленок и параметры получения  
**Table.** Film composition and production parameters

Мощность плазмы, Вт Plasma power, W	Состав Composition
30	$\text{Ga}_{37}\text{S}_{48}\text{Cl}_{15}$
70	$\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$
100	$\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$

occurs when they interact with the hydrogen radicals to generate HCl:

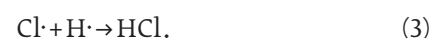
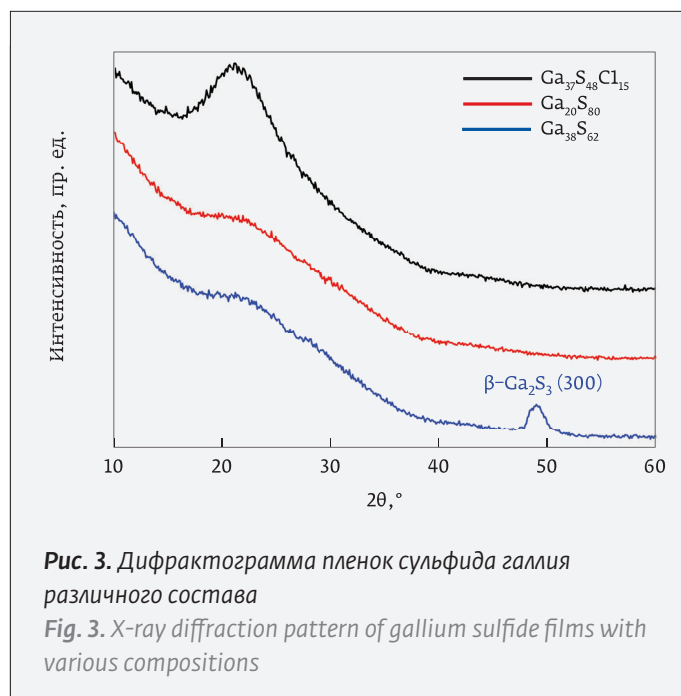


Fig. 2b shows the obtained emission spectra of the chemically active plasma of the Ar-H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Ga-S mixture at various generator power values. With an increase in the plasma power put into the discharge, an increased intensity of the bands in the region of 270–370 nm from the S<sub>2</sub>-S<sub>8</sub> sulfur molecular fragments and lines of argon atoms is observed. The lines of Ga(I) gallium atoms at 287.4, 294.4, 403.3, and 417.2 nm in the presence of sulfur are low intensive, and only the most significant line at 417.2 nm is noticeable. In addition, an increase in the generator power is accompanied by the decreased intensity of lines from the hydrogen molecules and atoms.

It can be assumed that in the case of low values of the plasma power, the formation of both gallium sulfides and sulfochlorides is possible as a result of incomplete



**Рис. 3.** Дифрактограмма пленок сульфида галлия различного состава

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern of gallium sulfide films with various compositions

ное уменьшение серы в пленках приводит к сдвигу края оптического поглощения в сторону более низких энергий. С учетом малого отражения света от пленок коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) рассчитывали из коэффициента пропускания ( $T$ ) и толщины пленки ( $d$ ), как

$$\alpha = \ln(T)/d. \quad (4)$$

Для определения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) материала строилась зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего фотона в координатах Тауца. Принимая во внимание, что полученные пленки в основном состоят из аморфной фазы, эта зависимость имеет следующий вид:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2, \quad (5)$$

где  $A$  – постоянная,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота падающего света. Влияние энергии фотона ( $h\nu$ ) на  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  для тонких пленок разного состава показано на рис. 6. Оптическая запрещенная зона была оценена из экстраполяции линейной части кривых на ось абсцисс. Пленка, содержащая хлор, имеет наибольшее значение  $E_g$ , приблизительно равное 3,48 эВ. О В пленках, не содержащих хлор, оптическая запрещенная зона уменьшается до 3 и 2,86 эВ для состава  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$  и  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$  соответственно. Ранее было определено, что запрещенная зона для  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  составляет 2,48 эВ [34]. Таким образом, можно предположить, что формирование кристаллической фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , наряду с аморфной в пленке  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$ , найдено из исследований структуры пленок с помощью рентгенофазового анализа,

conversion of gallium chloride obtained by the transport reaction. Increase in the generator power leads to a more complete binding of chlorine and hydrogen in HCl and formation of the  $\text{Ga}_x\text{S}_{1-x}$  solid phase.

The films with various compositions were obtained depending on the plasma discharge power (Table 1). When using the minimum plasma power of 30 W, the gallium sulfide films contained a fairly large amount of chlorine, up to  $15 \pm 2$  at.%. Increase of the plasma power up to 70 W led to the absence of chlorine in the obtained films. However, the resulting film contained an excess of sulfur. Moreover, as the plasma power increases further to 100 W, the sulfur content is decreased and the film stoichiometry approaches  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Thus, a more powerful plasma contributed to a better conversion of the source substances.

The structure of the synthesized films was studied using the X-ray diffraction (XRD) measurements. The relevant XRD curves are shown in Fig. 3. Almost all films are X-ray amorphous, except for the case with the maximum plasma power. In the chlorine-contained film, the amorphous ring is the most pronounced. At the maximum plasma power, the diffraction pattern of the  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$  film, in addition to a broad background of the amorphous phase, contains a reflection near  $49^\circ$  that belongs to the (300) plane of the  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  hexagonal phase [COD 1530882]. The observed diffraction peak is rather broad that indicates defectiveness and polycrystallinity with the small film domain sizes. Availability of only one reflection may suggest a texture oriented along the  $c$  axis, however, the rocking curve is greater than  $10^\circ$ .

Figure 4 shows the plasma power effect on the surface morphology of the obtained films of gallium sul-

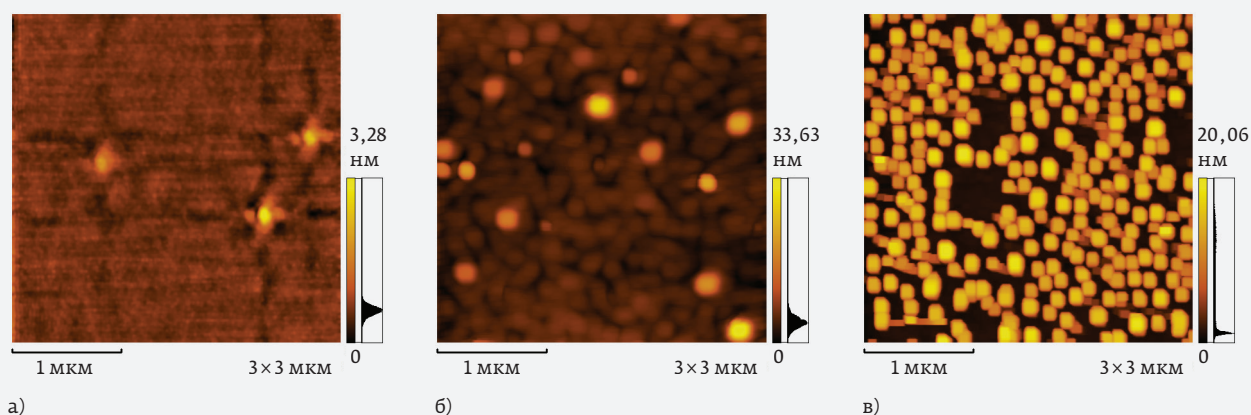


Рис. 4. АСМ-изображения пленок  $\text{Ga}_{37}\text{S}_{48}\text{Cl}_{15}$  (а),  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$  (б) и  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$  (с)  
 Fig. 4. AFM images of (a)  $\text{Ga}_{37}\text{S}_{48}\text{Cl}_{15}$ , (b)  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$ , and (c)  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$  films

ответственно за снижение  $E_g$  относительно пленки  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$ .

## ВЫВОДЫ

Получение пленок сульфида галлия было осуществлено с помощью транспортной реакции с участием хлора в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы, где высокочистые элементы Ga и S были использованы в качестве прекурсоров. Исследуемые пленки имеют оптическую запрещенную зону от 3,48 до 2,86 эВ, которая уменьшается с увеличением мощности плазменного разряда. Установлено, что последовательное повышение мощности плазмы при неизменности остальных параметров процесса приводит к исчезновению хлора в конечных пленках вследствие лучшей конверсии реагирующих веществ. При максимальной мощности плазмы стехиометрия пленки близка к  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , где найдено образование кристаллической фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , а оптическая запрещенная зона имеет наименьшее значение 2,86 эВ. С ростом мощности плазмы происходит снижение шероховатости поверхности пленок с 4,71 нм до 0,10 нм из-за одновременных процессов осаждения и ионного травления, вследствие удаления веществ, слабо связанных с поверхностью. Наконец, измерения оптического пропускания показали, что тонкие пленки сульфида галлия имеют высокий коэффициент пропускания 70%, что очень важно для многих оптических применений.

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

## REFERENCES

1. Alderhami S. A., Collison D., Lewis D. J., McNaughton P. D., O'Brien P., Spencer B. F., Vitorica-Yrezabala I., Whitehead G. Accessing  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  by solventless thermolysis of gallium xanthates: a low-temperature limit for crystalline products. *Dalton Trans.* 2019; 48(41):15605–15612. DOI: 10.1039/C9DT02061F.
2. Zappia M. I., Bianca G., Bellani S., Curreli N., Sofer Z., Serri M., Najafi L., Piccinni M., Oropesa-Nuñez R., Marvan P., Pellegrini V., Kriegel I., Prato M., Cupolillo A., Bonaccorso F. Two-Dimensional Gallium Sulfide Nanoflakes for UV-Selective Photoelectrochemical-type Photodetectors. *J. Phys. Chem. C.* 2021; 125(22):11857–11866. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03597.
3. Jones A. C., O'Brien P. *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications.* 1997; CHAPTER 1. Basic Concepts. P. 1–42. DOI: 10.1002/9783527614639.ch1.
4. Cuculescu E., Evtodiev I., Caraman M., Rusu M. Optical and photoelectrical properties of GaS and CdTe thin FILMS, components of GaS/CdTe heterojunctions. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2006; 8(3):1077–1081.
5. Lu Y., Chen J., Chen T., Shu Y., Chang R.-J., Sheng Y., Shahtsova V., Mkhize N., Holdway P., Bhaskaran H., Warner J. H. Controlling Defects in Continuous 2D GaS Films for High-Performance Wavelength-Tunable UV-Discriminating Photodetectors. *Adv. Mater.* 2020; 32(7):1906958. DOI: 10.1002/adma.201906958.
6. Alsaif M. M. Y. A., Pillai N., Kuriakose S., Walia S., Jannat A., Xu K., Alkathiri T., Mohiuddin M., Daeneke T., Kalantar-Zadeh K., Zhen Ou J., Zavabeti A. Atomically Thin Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> from Skin of Liquid Metals for Electrical, Optical, and Sensing Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019; 2(7):4665–4672. DOI: 10.1021/acsnm.9b01133.

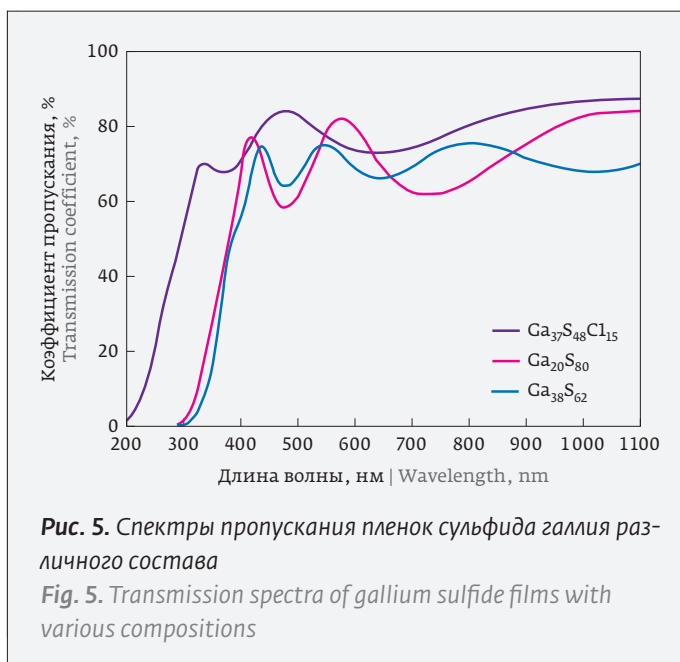


Рис. 5. Спектры пропускания пленок сульфида галлия различного состава

Fig. 5. Transmission spectra of gallium sulfide films with various compositions

vide. According to the AFM images taken, the surface of the  $\text{Ga}_{37}\text{S}_{48}\text{Cl}_{15}$  film with a roughness of about 4.71 nm contains fragments with a cubic shape and a size of 135 nm. As the plasma power increases to 70 W, the morphology is changed significantly, and the quasi-spherical grains about 160 nm in size are clearly visible on the  $\text{Ga}_{20}\text{S}_{80}$  film surface. In this case, the roughness is decreased to 1.50 nm. A similar relief of the gallium sulfide film surface was found in [18, 33]. The maximum plasma power (100 W) relevant to the  $\text{Ga}_{38}\text{S}_{62}$  film

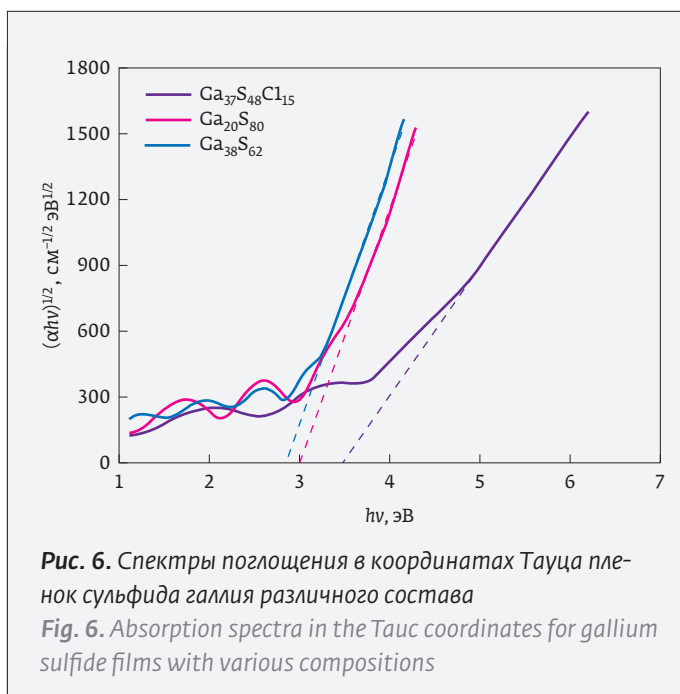


Рис. 6. Спектры поглощения в координатах Тауца пленок сульфида галлия различного состава

Fig. 6. Absorption spectra in the Tauc coordinates for gallium sulfide films with various compositions





7. Yang S., Li Y., Wang X., Huo N., Xia J.-B., Li S.-S., Li J. High performance few-layer GaS photodetector and its unique photo-response in different gas environments. *Nanoscale*. 2014; 6(5):2582–2587. DOI: 10.1039/C3NR05965K.
8. Gutiérrez Y., Giangregorio M. M., Dicorato S., Palumbo F., Losurdo M. Exploring the Thickness-Dependence of the Properties of Layered Gallium Sulfide. *Front. Chem.* 2021; 9:781467. DOI: 10.3389/fchem.2021.781467.
9. Cingolani A., Minafra A., Tantalò P., Paorici C. Edge emission in GaSe and Ga S. *Phys. Status Solidi A*. 1971; 4(1): K83–K85. DOI: 10.1002/pssa.2210040150.
10. Jung C. S., Shojaei F., Park K., Oh J. Y., Im H. S., Jang D. M., Park J., Kang H. S. Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide. *ACS Nano*. 2015; 9(10):9585–9593. DOI: 10.1021/acsnano.5b04876.
11. Huang Z., Huang J.-G., Kokh K. A., Svetlichnyi V. A., Shabalina A. V., Andreev Y. M., Lanski G. V. Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Optical properties and perspectives for THz applications. 2015. *40-th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*. DOI: 10.1109/irmmw-thz.2015.7327440.
12. Ho C.-H., Chen H.-H. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Sci Rep.* 2014; 4:6143. DOI: 10.1038/srep06143.
13. Hu Z. M., Fei G. T., Zhang L. D. Synthesis and tunable emission of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quantum dots. *Materials Letters*. 2019; 239:17–20. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.046.
14. Lu H., Chen Y., Yang K., Kuang Y., Li Z., Liu Y. Ultrafast Nonlinear Optical Response and Carrier Dynamics in Layered Gallium Sulfide (GaS) Single-Crystalline Thin Films. *Front. Mater.* 2021; 8:775048. DOI: 10.3389/fmats.2021.775048.
15. Kokh K., Lapin I. N., Svetlichnyi V., Galiyeva P., Bakhadur A., Andreev Y. Synthesis and Bridgman Growth of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Crystals. *Key Eng. Mater.* 2016; 683:71–76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.71.
16. Chen X., Hou X., Cao X., Ding X., Chen L., Zhao G., Wang X. Gallium sulfide thin film grown on GaAs(100) by microwave glow discharge. *Journal of Crystal Growth*. 1997; 173(1–2):51–56. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00808-1.
17. Eriguchi K., Biao C., Das S., Yu K. M., Wu J., Dubon O. D. Temperature-dependent growth of hexagonal and monoclinic gallium sulfide films by pulsed-laser deposition. *AIP Advances*. 2020; 10(10):105215. DOI: 10.1063/5.0021938.
18. Meng X., Libera J. A., Fister T. T., Zhou H., Hedlund J. K., Fenter P., Elam J. W. Atomic Layer Deposition of Gallium Sulfide Films Using Hexakis(dimethylamido) digallium and Hydrogen Sulfide. *Chem. Mater.* 2014; 26(2):1029–1039. DOI: 10.1021/cm4031057.
19. Ahamad T., Alshehri S. M. Green Synthesis and Characterization of Gallium(III) Sulphide (α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Nanoparticles at Room Temperature. *Nano Hybrids*. 2014; 6:37–46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NH.6.37.
20. Rao P., Kumar S., Sahoo N. K. Influence of boat material on the structure, stoichiometry and optical properties of gallium sulphide films prepared by thermal evaporation. *Mater. Chem. Phys.* 2015; 149–150:164–171. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.10.002.
21. Kim J., Park W., Lee J.-H., Seong M.-J. Simultaneous growth of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and GaS thin films using physical vapor deposition with GaS powder as a single precursor. *Nanotechnology*. 2019; 30(38):384001. DOI: 10.1088/1361-6528/ab284c.
22. Ertaş H., Baydar T., Yükek M., Karabulut M. Structural and optical properties of gallium sulfide thin film. *Turk. J. Phys.* 2016; 40(3):297–303. DOI: 10.3906/fiz-1604-14.
23. Micocci G., Rella R., Tepore A. Conductivity and optical absorption in amorphous gallium sulphide thin films. *Thin Solid Films*. 1989; 172(2):179–183. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90647-0.
24. Kuhs J., Hens Z., Detavernier C. Plasma enhanced atomic layer deposition of gallium sulfide thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019; 37(2):020915. DOI: 10.1116/1.5079553.
25. Sanz C., Guillén C., Gutiérrez M. T. Influence of the synthesis conditions on gallium sulfide thin films prepared by modulated flux deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009; 42(8):085108. DOI: 10.1088/0022-3727/42/8/085108.
26. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Kudryashova Yu., Vshvitshev M., Malyshev V. Lead-based chalcogenide thin films for mid-IR photoreceivers: plasma synthesis, semiconductor, and optical properties. *Opt. Mater. Express*. 2022; 12(4):1741–1753. DOI: 10.1364/OME.455345.
27. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P., Pryakhina V., Vorotuntsev I., Malyshev V., Polyakov A., Pearton S. J. Heteroepitaxial Growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films of Various Phase Composition by Oxidation of Ga in Hydrogen-Oxygen Plasmas. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021; 10:073002. DOI: 10.1149/2162-8777/ac0e11.
28. Mochalov L., Logunov A., Prokhorov I., Vshvitshev M., Kudryashov M., Kudryashova Yu., Malyshev V., Spivak Yu., Greshnyakov E., Knyazev A., Fukina D., Yunin P., Moshnikov V. Variety of ZnO nanostructured materials prepared by PECVD. *Opt. Quant. Electron.* 2022; 54:646. DOI: 10.1007/s11082-022-03979-z.
29. Mochalov L., Logunov A., Gogova D., Zelentsov S., Prokhorov I., Starostin N.,

leads to a further decrease in the surface roughness to 0.10 nm, where it is difficult to distinguish any fragments. We attribute the observed surface roughness decrease with the raised plasma power to the more intense surface ion etching that leads to the removal of weakly bound fragments from the surface. Thus, the plasma power is a very important deposition parameter that determines the surface morphology of gallium sulfide films, including the grain size and shape.

We studied the optical properties of gallium sulfide films, as well as the effect of their composition (plasma power) on the transmission spectra (Fig. 5). It can be seen that all films have sufficiently high transparency in the visible and near-IR ranges (70%). Moreover, the chlorine disappearance and gradually reduced sulfur in the films lead to a shift in the optical absorption edge towards the lower energies. Having considered the small light reflection from the films, the absorption coefficient ( $\alpha$ ) was calculated based on the transmission coefficient ( $T$ ) and film thickness ( $d$ ) as follows:

$$\alpha = \ln(T)/d. \quad (4)$$

To determine the band gap ( $E_g$ ) of the material, the dependence of absorption coefficient on the incident photon energy was determined in the Tauc coordinates. Having considered that the obtained films mainly consist of an amorphous phase, this dependence has the following form:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^2, \quad (5)$$

where  $A$  is a constant,  $h$  is Planck's constant,  $v$  is an incident frequency. The photon energy ( $hv$ ) influence on  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$  for thin films with various compositions is shown in Fig. 6. The optical band gap was estimated based on the extrapolation of the linear curves to the x-axis. The chlorine-contained film has the highest  $E_g$  value that is approximately equal to 3.48 eV. As for the chlorine-free films, the optical band gap is decreased to 3 and 2.86 eV for Ga<sub>20</sub>S<sub>80</sub> and Ga<sub>38</sub>S<sub>62</sub>, respectively. Previously, it was determined that the band gap for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> was 2.48 eV [34]. Thus, it can be assumed that formation of the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystalline phase, along with the amorphous phase in the Ga<sub>38</sub>S<sub>62</sub> film obtained during the X-ray phase analysis of the film structure, is responsible for the decrease in  $E_g$  relative to the Ga<sub>20</sub>S<sub>80</sub> film.

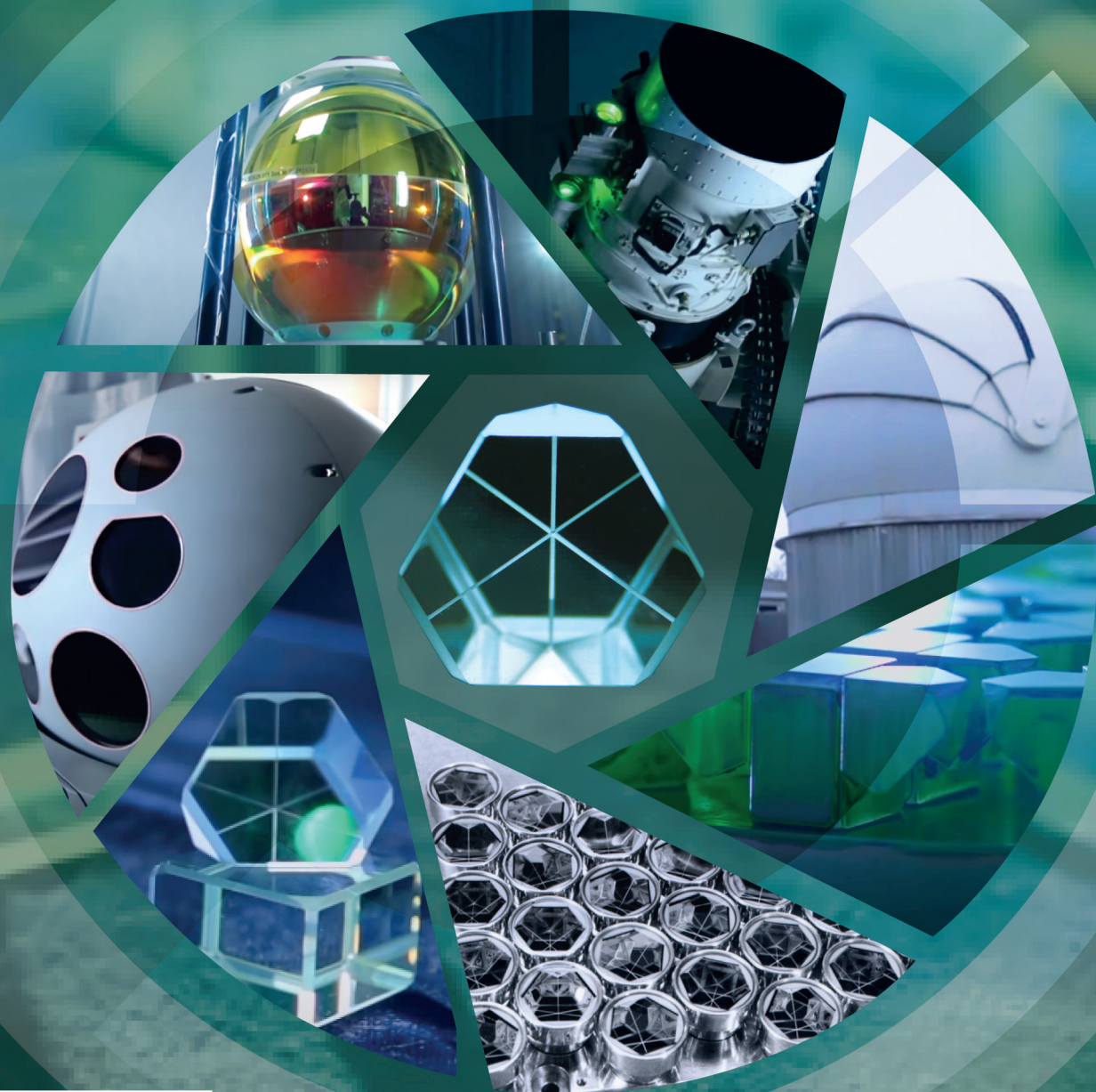
## CONCLUSIONS

The gallium sulfide films were prepared using a transport reaction with the chlorine participation under the conditions of low-temperature nonequilibrium plasma, when the high-purity elements Ga and S



# АО «НПК «СПП»

АО «НПК «СПП» разрабатывает оптико-электронные и лазерные измерительные системы для космических, полигонных, корабельных и авиационных комплексов, экологического мониторинга и оптической связи.



Москва,  
ул. Авиамоторная, д.53,  
тел.: +7 (495) 234-98-47



- Letnianchik A., Vorotyntsev V. Synthesis of gallium oxide via interaction of gallium with iodide pentoxide in plasma. *Opt. Quant. Electron.* 2020; 52:510. DOI: 10.1007/s11082-020-02625-w.
30. Mochalov L., Logunov A., Prokhorov I., Sazanova T., Kudrin A., Yunin P., Zelentsov S., Letnianchik A., Starostin N., Boreman G., Vorotyntsev V. Plasma-Chemical Synthesis of Lead Sulphide Thin Films for Near-IR Photodetectors. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2021; 41:493–506. DOI: 10.1007/s11090-020-10123-w.
  31. Mochalov, L.A., Kudryashov, M.A., Logunov, A.A., Kudryashova, Yu. P., Malyshev V. M., Drozdov P. N., Kovalev, A.V., Vorotyntsev, V. M. Plasma-Chemical Synthesis of Ytterbium Doped As-S Thin Films. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2021; 41:1661–1670. DOI: 10.1007/s11090-021-10190-7.
  32. Shirai T., Reader J., Kramida A. E., Sugar J. Spectral Data for Gallium: Ga I through Ga XXXI. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2007; 36(2):509. DOI: 10.1063/1.2207144.
  33. Shakhmatov V. A., Lebedev Y. A., Lacoste A., Bechu S. Emission spectroscopy of a dipolar plasma source in hydrogen under low pressures. *High Temperature.* 2016; 54(4):467–474. (In Russ).
  34. Шахматов В. А., Лебедев Ю. А., Лакосте А., Бечу С. Эмиссионная спектроскопия дипольного источника плазмы в водороде при низких давлениях. *ТВТ.* 2016; 54(4):491–499. DOI: 10.7868/S0040364416040219.
  35. Horley G. A., Lazell M. R., O'Brien P. Deposition of Thin Films of Gallium Sulfide from a Novel Liquid Single-Source Precursor, Ga(SOCNEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, by Aerosol-Assisted CVD. *Chem. Vap. Depos.* 1999; 5(5):203–205. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3862(199910)5:5<203::AID-CVDE203>3E3.0.CO;2-L.
  36. Isik M., Gasanly N. M., Gasanova L. Spectroscopic ellipsometry investigation of optical properties of β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> single crystals. *Opt. Mater.* 2018; 86:95–99. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.09.049.

#### АВТОРЫ:

Л. А. Мочалов ORCID: 0000-0002-7842-8563;  
М. А. Кудряшов ORCID: 0000-0002-3090-1622;  
М. А. Вшивцев;  
И. О. Прохоров ORCID: 0009-0003-5180-5394;  
П. А. Юнин ORCID: 0000-0001-7081-2934;  
Т. С. Сазанова ORCID: 0000-0003-2580-821X;  
Ю. П. Кудряшова;  
В. М. Малышев;  
А. Д. Куликов;  
В. М. Воротынцев ORCID: 0000-0001-9451-937X.

#### ВКЛАД АВТОРОВ

Л. А. Мочалов: идея, проведение эксперимента, обсуждения; М. А. Кудряшов: проведение эксперимента, обработка и обсуждения; М. А. Вшивцев: дизайн эксперимента; И. О. Прохоров: проведение эксперимента; П. А. Юнин: проведение эксперимента; Т. С. Сазанова: проведение эксперимента, обработка результатов; Ю. П. Кудряшова: обработка результатов; В. М. Малышев: предложения и замечания; А. Д. Куликов: обработка результатов; В. М. Воротынцев: организация работы, обсуждения.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Мы сообщаем, что у нас нет известных конфликтов интересов, связанных с этой публикацией. Подтверждаем, что рукопись прочитана и одобрена всеми названными авторами и что других лиц, удовлетворяющих критериям авторства, но не указанных в списке, нет. Мы также подтверждаем, что порядок авторов, перечисленных в рукописи, был нами всеми одобрен.

were used as the precursors. The films under study have an optical band gap from 3.48 to 2.86 eV to be decreased with the increasing plasma discharge power. It has been determined that a consistent increase in the plasma power, with other process parameters remaining unchanged, leads to the chlorine disappearance in the final films due to the better conversion of the reactants. At the maximum plasma power, the film stoichiometry is close to Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, where formation of the β-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystalline phase is found, and the optical band gap has the smallest value of 2.86 eV. As the plasma power is increased, the surface roughness of the films decreases from 4.71 nm to 0.10 nm due to the simultaneous deposition and ion etching processes after the removal of substances weakly bound to the surface. Finally, the optical transmission measurements have shown that the gallium sulfide thin films have a high transmission coefficient of 70% that is very important for many optical applications.

The study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-19-20081, <https://rscf.ru/project/22-19-20081/>.

#### AUTHORS:

L. A. Mochalov ORCID: 0000-0002-7842-8563;  
M. A. Kudryashov ORCID: 0000-0002-3090-1622;  
M. A. Vshivtsev;  
I. O. Prokhorov ORCID: 0009-0003-5180-5394;  
P. A. Yunin ORCID: 0000-0001-7081-2934;  
T. S. Sazanova ORCID: 0000-0003-2580-821X;  
Yu. P. Kudryashova;  
V. M. Malyshev;  
A. D. Kulikov;  
V. M. Vorotyntsev ORCID: 0000-0001-9451-937X.

#### CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

L. A. Mochalov: idea, experiment, discussion; M. A. Kudryashov: experiment, processing and discussion; M. A. Vshivtsev: experiment design; I. O. Prokhorov: experiment; P. A. Yunin: experiment; T. S. Sazanova: experiment, results processing; Yu. P. Kudryashova: results processing; V. M. Malyshev: suggestions and comments; A. D. Kulikov: results processing; V. M. Vorotyntsev: organization of work, discussions.

#### CONFLICT OF INTEREST

We inform you that we have no known conflicts of interest related to this publication. We confirm that the manuscript has been read and approved by all the named authors and that there are no other persons meeting the criteria of authorship, but not listed in the list. We also confirm that the order of the authors listed in the manuscript has been approved by all of us.



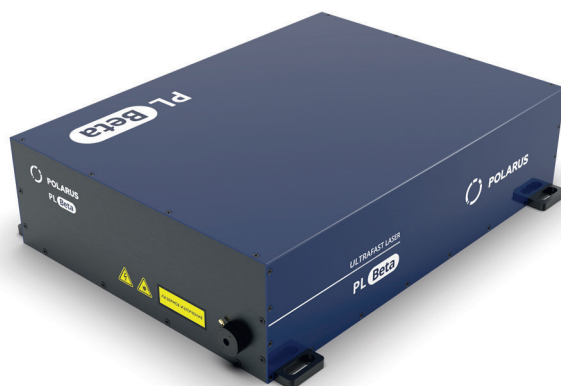
# POLARUS

[www.polaruslaser.ru](http://www.polaruslaser.ru)

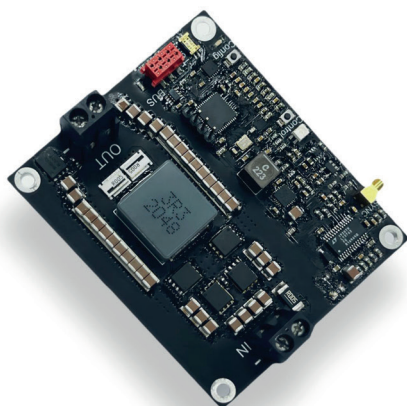
## ВОЛОКОННЫЕ ЛАЗЕРЫ УЛЬТРАКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ ЭЛЕКТРОНИКА ДЛЯ ЛАЗЕРОВ

Компания «Поларус» — российский разработчик и производитель волоконных лазерных источников ультракоротких импульсов и электроники для лазеров. Компания находится в Москве, г. Троицк. Подробная информация на сайте: [www.polaruslaser.ru](http://www.polaruslaser.ru)

В линейке продуктов представлены иттербиевые волоконные пикосекундные лазерные источники с различной выходной средней мощностью до 50 Вт и энергией в импульсе до 20 мкДж., а также задающие волоконные лазеры с разной фиксированной длительностью импульса 40 пс, 1-10 нс. Возможны дополнительные опции, например, генератор 2 гармоник и/или селектор импульсов. Уникальные характеристики излучения и стабильность наших лазеров позволяют использовать их для исследовательских задач в области взаимодействия излучения с веществом, а также для промышленного применения. ООО «Поларус» также адаптирует лазерные источники под индивидуальные задачи заказчиков, если это необходимо.



	PL/B- 30	PL/B- 64	PL/G- 30	PL/G- 64
<b>Длина волны, нм</b>	1030	1064	1030	1064
<b>Длительность импульса, пс</b>	40±5	40±5	40±5	40±5
<b>Максимальная выходная мощность, Вт</b>	10-40	10-40	10	10
<b>Энергия в импульсе, мкДж</b>	<20		<6	
<b>Диаметр выходного пучка, мм</b>	<1,5		<1,5	
<b>Частота следования импульсов, МГц</b>	1-10		0,3-10	
<b>Качество пучка M2</b>	<1,3		<1,3	



Комплект электроники Laser Control System включает в себя систему управления и синхронизации лазера, драйвера лазерных диодов, датчики и другое. Доступны к заказу: драйвер лазерного диода «бабочка», драйвер задающего лазерного диода, драйвер мощных лазерных диодов, генератор электрических импульсов и задержек. Все устройства имеют стандартную общую шину управления и универсальный графический интерфейс для гибкого конфигурирования. Устройства могут быть использованы по отдельности и в любой необходимой конфигурации.

На территории компании возможна демонстрация работы лазеров, а также выполнение услуг по микрообработке материалов: резке, сверлении и абляции керамики, полупроводников, стекол, пластиков, пленок и тд.

Преимуществами нашей компании являются гибкая ценовая политика и высокий технологический уровень производства.

Наши контакты: +7 (499) 271-71-75 (доб. 1015), [info@polaruslaser.ru](mailto:info@polaruslaser.ru)