Absorbția optică și fotoluminescența compozitului Ga_2S_3-Ga_2O_3

Iuliana Caraman
Departamentul de Inginerie
Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău
Bacău, Romania
iucaraman@yahoo.ca

Igor Evtodiev, Dumitru Untila
Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu"
Academia de Științe a Moldovei
Chișinău, Republica Moldova

Igor Evtodiev, Dumitru Untila, Liliana Dmitroglo, Silvia Evtodiev, Veaceslav Sprincean, Mihail Caraman
Facultatea de Fizică și Inginerie
Universitatea de Stat din Moldova
Chișinău, Republica Moldova
ievtodiev@yahoo.com, dumitru.untila@yahoo.com, dmitroglioliliana@yahoo.com, silvicaidi@yahoo.com, sprincean@gmail.com, mihailcaraman@yahoo.com

Silvia Evtodiev
Universitatea de Studii Politice și Economice Europene "Constantin Stere"
Chișinău, Republica Moldova

Leonid Palachi
Universitatea Liberă Internațională din Moldova
Chișinău, Republica Moldova

Rezumat* — În această lucrare sunt studiate absorbția optică și fotoluminescența cristalelor de Ga_2S_3, obținute prin metoda CVT în atmosferă de I_2, și a compozitului Ga_2S_3–Ga_2O_3, obținut prin tratament termic al monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă normală, la temperatura 1073K. S-a determinat că în rezultatul tratamentului termic de lungă durată (12 ore) suprafața cristalelor de Ga_2S_3 se acoperă cu un strat granular de Ga_2O_3. Din măsurări ale reflexiei difuze, lățimea benzii interzise a stratului de Ga_2O_3 de pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 a fost aproximată ca fiind egală cu 4,47 eV. La 300K, marginea benzii de absorbție a cristalelor de Ga_2S_3 este formată din trei sectoare în care au loc tranziții optice directe cu lățimea benzii interzise egală cu 3,020 eV, 3,178 eV și 3,312 eV, iar la 80K - cu 3,196 eV, 3,302 eV și 3,422 eV. Spectrul de FL a cristalelor de Ga_2S_3 conține doar o singură bandă în regiunea roșu a spectrului, ce se interpretează ca emisie radiativă a stratului de Ga_2S_3, iar spectrul de FL al compozitului Ga_2S_3–Ga_2O_3 pe lângă banda roșie conține și o bandă în regiunea violet–albastru a spectrului, ce se identifică ca emisie radiativă în cristalele de oxid din compozitul Ga_2O_3-Ga_2S_3.

***Termeni cheie* — Ga_2S_3, oxidare, Ga_2O_3, absorbție optică, fotoluminescență.**

I. INTRODUCERE

Compusul Ga_2S_3 se cercetează intens ultimii ani datorită lățimii benzii interzise ($E_g \simeq 3{,}2$ eV), fotosensibilității în regiunea UV, fotoluminescenței în regiunea violet–albastru a spectrului, proprietății de adsorbție a oxigenului. Ga_2S_3 se consideră ca material de perspectivă în domeniul opticii neliniare și a electronicii cuantice [1-5].

Ga_2S_3 este un compus polimorf cu temperatură de topire egală cu 1400K [6]. Sunt cunoscute trei faze α, β și γ-Ga_2S_3. α-Ga_2S_3 are rețea cubică (de tip sfalerit) cu constanta a = 0,516 nm, grupa spațială $F\bar{4}3m$. La temperatura 830-870K faza α-Ga_2S_3 trece în faza hexagonală β-Ga_2S_3 cu parametrii rețelei cristaline a = 0,368 nm, c = 0,603 nm, grupa spațială $P6_3mc$. La temperatura 1288K faza β-Ga_2S_3 trece în faza stabilă γ-Ga_2S_3, grupa spațială $F\bar{4}3m$, cu rețea cristalină cubică și constanta rețelei a = 0,5181 nm [7].

Prin TT al compușilor Ga cu S, Se, N, în atmosferă normală la temperaturi din intervalul 750-1200K suprafața acestora se acoperă cu un strat din oxizi ai elementelor componente [8-10]. Este cunoscut că compusul Ga_2O_3 există în două modificații α-Ga_2O_3 la temperaturi joase (T < 900K) și β-Ga_2O_3 cu structură și proprietăți fizice stabile la temperaturi T > 900K. În condiții de temperatură și umiditate normală, faza α-Ga_2O_3 în timp se transformă în faza monoclinică stabilă β-Ga_2O_3 [11].

β-Ga_2O_3 manifestă proprietăți caracteristice semiconductorilor cu banda interzisă largă. Lățimea benzii interzise determinată din măsurări ale spectrelor de absorbție la temperatura camerei variază în intervalul 4,2-4,9 eV, și depinde de tehnologia de obținere și calitatea cristalitelor [12-14]. Ga_2O_3 fiind un semiconductor cu conductibilitate electrică de tip n și transmitanță optică în regiunea UV-VIS superioară celei a oxidului ITO, poate servi ca electrod transparent optic în dispozitivele optoelectronice. În [15] prin TT al nanofirelor de Ga_2O_3 în atmosferă de H_2S s-a obținut un material compozit (Ga_2O_3-Ga_2S_3) cu fotoluminescență intensă în regiunea violet–albastru a spectrului. Structura spectrului de FL și intensitatea acesteia depind de temperatura tratamentului termic (TT). În intervalul de temperaturi 670-870K intensitatea FL este în creștere odată cu temperatura.

În lucrare se studiază spectrele de absorbție și fotoluminescența cristalelor de Ga_2S_3 și a compozitului Ga_2O_3-Ga_2S_3 obținut prin TT al monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă normală.

II. Detalii experimentale

Monocristalele de Ga_2S_3 au fost obținute prin metoda transportului în vapori de I_2 în gradient de temperaturi 1030-1070K, timp de 72 ore, a compusului Ga_2S_3 sintezat din componente elementare *Ga* (5N) și *S* (5N) luate în cantități stoichiometrice. Sinteza compusului s-a efectuat, la temperatura 1550K, timp de 24 ore, în fiole din cuarț cu suprafața internă acoperită cu un strat de carbon. Atmosfera din fiolă a fost evacuată până la presiunea de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. A fost obținut un material policristalin de culoare galbenă, cu microcavităţi goale în interior. Oxidarea parțială a monocristalelor de Ga_2S_3 s-a efectuat prin TT în atmosferă normală la temperatura 1073K timp de 3 ore.

Coeficientul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție fundamentale a cristalelor Ga_2S_3 a fost calculat din măsurări ale transmitanței t și a coeficientului de reflexie R utilizând formula [16, 17]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (1)$$

Pe suprafața eșantioanelor s-a obținut un strat de oxid nanostructurat microgranular în care are loc difuzia intensă a luminii incidente. Marginea benzii de absorbție a stratului de oxid de pe suprafața cristalelor de Ga_2S_3 a fost cercetată prin măsurări ale coeficientului reflexiei difuze R_d. Absorbanța stratului de oxid a fost determinată folosind funcția Kubelka-Munk ($F(R)$) [18]:

$$F(R) = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d}. \quad (2)$$

Spectrele de fotoluminescență (FL) a cristalelor primare de Ga_2S_3 și a compozitului Ga_2O_3–Ga_2S_3, au fost măsurate în intervalul de temperaturi 80-300K, la o instalație asamblată pe baza monocromatorului cu putere optică înaltă MDR-2, cu rețele de difracție 1200 mm^{-1} și 600 mm^{-1}, completat cu un amplificator fotoelectric, cu fotocatod Sommer [(*Na*$_2$*K*)*Sb-Cs*]. Fotoluminescența a fost excitată cu radiația laserului N_2 (λ = 337,4 nm, puterea medie 20 mW, $\tau = 10^{-8}$ s) și cu radiația lămpii *Hg* cu lungimea de undă 255,3 nm. Densitatea fasciculului de radiație putea fi atenuată în intervalul $1\text{-}10^{-4}$, cu un set de filtre optice neutre.

III. Rezultate și discuții

Calcogenurile $A_2^{III}B_3^{VI}$, reprezentanți tipici a cărora sunt compușii Ga_2Se_3, In_2Se_3, In_2S_3, sunt semiconductori cu bandă interzisă directă, pe când monocalcogenurile de galiu și indiu (*GaS*, *GaSe*, *InSe*) sunt semiconductori în care în regiunea marginii benzii de absorbție se realizează atât tranziții optice directe, cât și indirecte. Coeficientul de absorbție în regiunea marginii benzii fundamentale a acestor materiale în stare monocristalină atinge valori mai mari de 10^3 cm^{-1} [19].

Datorită calității înalte a monocristalelor monocalcogenurilor de *Ga* și *In*, marginea benzii de absorbție a acestora este formată de excitoni direcți și indirecți. Coeficientul de absorbție în maximul benzii excitonilor direcți în starea $n = 1$ este de $\sim 10^3\text{-}10^4$ cm^{-1} [20, 21].

Spectrul de absorbție în regiunea marginii benzii de absorbție a cristalelor β-Ga_2S_3, la 300K, este prezentat în Fig. 1, curba 1. În regiunea 3,00-3,35 eV se evidențiază trei sectoare de creștere bruscă a coeficientului de absorbție odată cu energia. În sectorul „A", la energii mai mici de 3,07 eV, coeficientul de absorbție este mai mic de 250 cm^{-1}. În cel de-al doilea interval energetic (B) (3,17 eV < $h\nu$ < 3,19 eV) coeficientul de absorbție crește de la ~260 cm^{-1} până la 780 cm^{-1}. O majorare mult mai mare a coeficientului de absorbție se observă la energii mai mari de 3,30 eV (sectorul C). O structură analogică a spectrului de absorbție se păstrează și la temperatura 80K (Fig. 1, curba 2).

O structură cu praguri de absorbție în regiunea benzii fundamentale se observă și în straturile subțiri a compușilor $A^{III}B^{V}$ care se obține în rezultatul tranzițiilor optice dintre subbenzile de valență în minimul benzii de conducție [22]. Benzile de absorbție din regiunea marginii benzii fundamentale cu absorbanță mică ($\alpha \leq 500$ cm^{-1}) sunt caracteristice pentru tranzițiile optice indirecte sau absorbției impuritare. De exemplu, în regiunea marginii benzii de absorbție a semiconductorului indirect *GaS*, coeficientul de absorbție are valori mai mici de ~500 cm^{-1} [23].

Datorită faptului că monocristalele cercetate în lucrare au fost crescute în atmosferă de iod (I_2), în aceste cristale sunt prezenți atomi de iod, care generează în banda interzisă a compusului Ga_2S_3 nivele energetice impuritare [24]. Astfel este posibilă absorbția radiației prin intermediul stărilor impuritare ale iodului. Concentrația iodului în cristalele de Ga_2S_3 poate fi micșorată prin TT în vid.

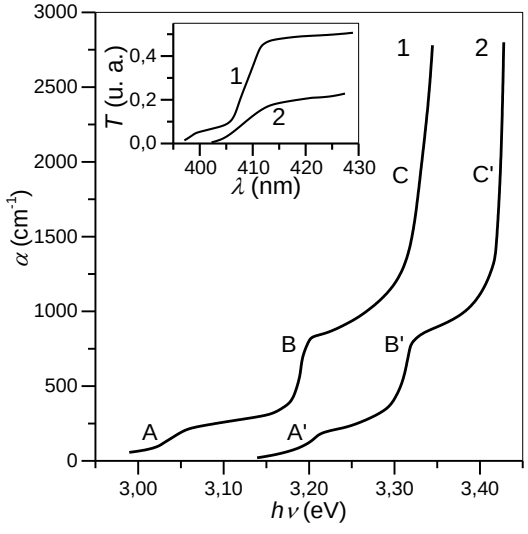


Fig. 1. Spectrele de absorbție a cristalelor de β-Ga_2S_3 la temperatura 300K (curba 1) și 80K (curba 2). Inset: Transmisia optică a cristalului cu grosimea de 175 μm, obținut în atmosferă de I_2, netratat termic (curba 1) și după TT în vid timp de 30 min (curba 2).

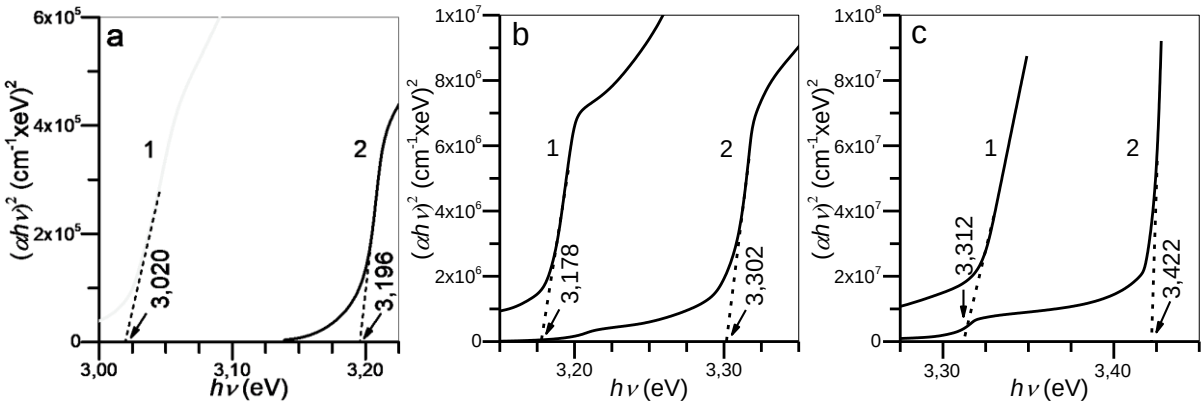


Fig. 2 Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a cristalelor de β-Ga_2S_3 la temperatura 300K (curba 1) și 80K (curba 2), în diferite regiuni spectrale.

Pentru identificarea influenței impurităților de iod o grupă de monocristale Ga_2S_3 au fost TT în vid la temperatura 1073K, timp de 24 ore. După cum se vede din Fig. 1, Inset, în rezultatul TT, odată cu micșorarea transmitanței T la lungimi de undă $\lambda > 412$ nm, are loc micșorarea pantei $T(\lambda)$ în regiunea A. Un astfel de comportament al spectrului de absorbție poate fi cauzat de defectele structurale induse în rețeaua cristalină a compusului Ga_2S_3 prin TT în vid. În rezultatul acestui tratament cristalele capătă o culoare albă difuză.

Coeficientul de absorbție $\alpha(h\nu)$ în regiunea de margine a spectrului crește odată cu energia (Fig. 2) și bine se descrie cu o funcție de putere caracteristică tranzițiilor optice directe:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu}\left(h\nu - E_{gd}\right)^{1/2}. \qquad (2)$$

unde A este o constantă care nu depinde de energie, iar E_{gd} este lățimea benzii optice directe.

Lățimile benzilor interzise în sectoarele A-C ale spectrului determinate prin extrapolarea la zero a coeficientului de absorbție sunt egale cu 3,020 eV, 3,178 eV și 3,312 eV la temperatura 300K (Fig. 2, curbele 1), și 3,196 eV, 3,302 eV și 3,422 eV la 80K (Fig. 2, curbele 2). Coeficienții termici de deplasare a benzilor de absorbție A-C în aproximația dependenței liniare a lățimii benzii interzise de temperatură sunt egali cu $7{,}7\cdot10^{-4}$ eV/K, $5{,}6\cdot10^{-4}$ eV/K și, respectiv, $9{,}2\cdot10^{-4}$ eV/K.

Marginea benzii de absorbție a cristalelor Ga_2S_3 a fost cercetată prin metoda spectroscopiei optice modulate [25]. Spectrul de reflexie modulată termic la temperatura 300K conține în intervalul de energii 3,0-3,4 eV un șir de benzi, interpretate de autori ca tranziții optice directe cu formarea excitonilor [26]. Energia minimelor benzilor din spectrul $\Delta R/\Delta T = f(h\nu)$ la T = 300K corelează bine cu lățimile benzilor interzise directe determinate din spectrele de absorbție (Fig. 2).

În rezultatul TT în atmosferă normală la temperatură înaltă a monocristalelor de Ga_2S_3 suprafața acestora se acoperă cu un strat de oxid Ga_2O_3 de culoare albă care împrăștie intens radiația incidentă. Din acest considerent absorbanța stratului de Ga_2O_3 a fost determinată din măsurări ale coeficientului de reflexie difuză folosind formula (2). Dependența spectrală a funcției $F(R)$ de la suprafața compozitului Ga_2O_3–Ga_2S_3 la temperatura 300K este prezentată în Fig. 3. După cum se vede din această prezentare, funcția $F(R)$ descrește rapid în intervalul lungimilor de undă 255-275 nm, trecând la o micșorare monotonă la lungimi de undă $\lambda > 285$ nm. Marginea benzii de absorbție a stratului de oxid (Ga_2O_3) de pe suprafața plăcii monocristaline de Ga_2S_3, la temperatura camerei, determinată prin extrapolarea funcției $F(R)$ la zero, se găsește la lungimea de undă 277,5 nm, ceea ce corespunde energiei de ~4,47 eV.

Menționăm că prin oxidare termică a compușilor galiului, așa ca *GaN*, *GaSe*, suprafața acestora se acoperă cu un strat de oxid (Ga_2O_3) alcătuit din formațiuni cu dimensiuni nanometrice (nanoparticule, nanocristalite, tuburi, fire). Marginea benzii de absorbție a oxidului Ga_2O_3 pe suprafața acestor semiconductori depinde de procedeele aplicate pentru obținerea straturilor de Ga_2O_3 și variază de la 4,45 eV până la 4,82 eV [9, 10, 27, 28].

Spectrele de FL la temperatura 80K a cristalelor de Ga_2S_3 până la și după TT la temperatura 1073K în atmosferă normală sunt prezentate în Fig. 4. Spectrele de FL a acestor eșantioane conțin o bandă largă în intervalul de energii 1,4-2,6 eV cu maxim slab conturat la 1,820 eV. Odată cu banda de FL din regiunea roșu-IR apropiat, în spectrul de FL a monocristalelor de Ga_2S_3, la temperatura 10K, este prezentă o bandă de emisie în regiunea verde cu maxim la 2,4 eV [5]. Aceste benzi în lucrările [5, 26] sunt interpretate ca recombinare de tipul donor-acceptor.

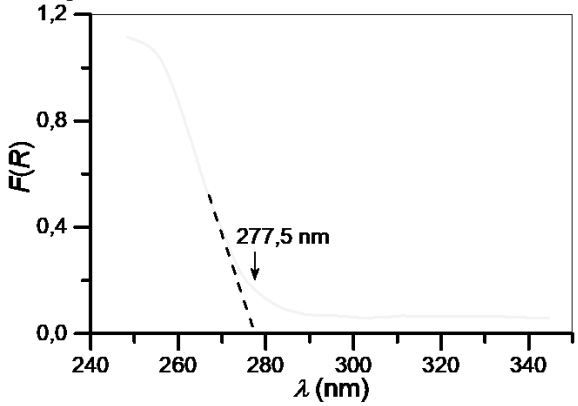


Fig. 3 Dependența spectrală a funcției $F(R)$ de la structurile Ga_2O_3–Ga_2S_3.

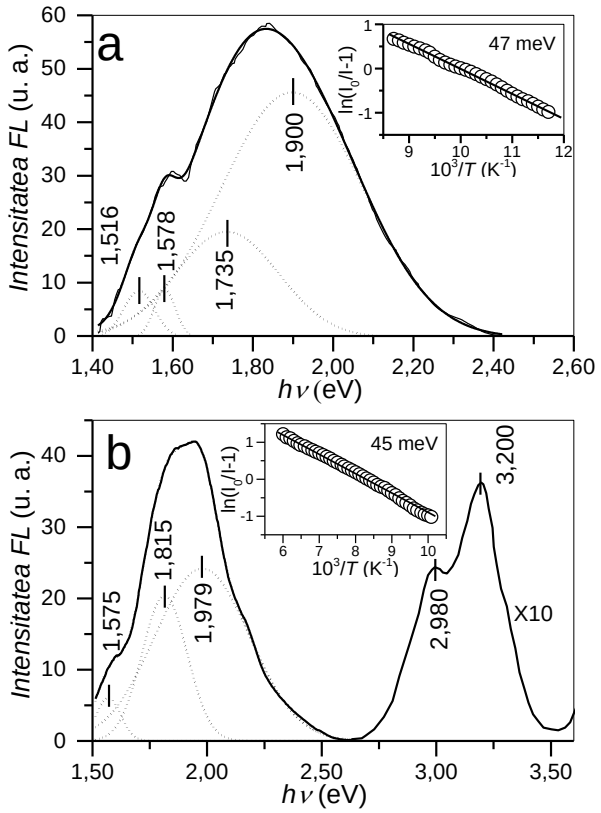


Fig. 4 Spectrele de FL, la 80K, a cristalelor de Ga_2S_3 până la (a) și după TT în atmosferă normală la temperatura 1073K (b). Inset: dependența de temperatură a intensității benzii roșii.

Din Fig. 4a se vede că banda de FL are o structură complexă și se obține în rezultatul suprapunerii câtorva benzi. Conturul benzii de FL, la temperatura 80K, se descompune în patru curbe elementare cu maxime la 1,516 eV, 1,578 eV, 1,735 eV și 1,900 eV. Monocristalele Ga_2S_3 sunt de tip *n* ceea ce indică prezența nivelelor donoare în banda interzisă a acestora.

Spectrul de FL la temperatura 80K a compozitului obținut prin TT a cristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă normală la temperatura 1073K (Fig. 4b) este compus din două benzi separate energetic: o bandă roșie cu maxim slab conturat la 1,97 eV și o bandă de intensitate mai mică cu maxim în regiunea violet. Banda roșie se lărgește spre energii mari și se întinde până la ~2,60 eV. Conturul acestei benzi se descompune bine în trei curbe elementare de tip Gauss, cu maxime la 1,575 eV, 1,815 eV și 1,979 eV.

După cum se vede din Fig. 3, marginea benzii de absorbție a stratului de Ga_2O_3 de pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 se găsește la lungimea de undă 277,5 nm (4,47 eV) și este cu 0,8 eV mai mare decât energia fotonilor care excită FL (λ = 337,4 nm, 3,67 eV). În această regiune a spectrului radiația cu energia 3,67 eV slab se absoarbe în stratul de Ga_2O_3, dar bine se absoarbe într-un strat cu grosime submicronică a cristalului Ga_2S_3 ($\alpha > 2700$ cm^{-1}). Astfel, putem admite că banda roșie de FL este emisă de către stratul de compozit de la interfața Ga_2O_3-Ga_2S_3. Banda cu energia 1,578 eV din spectrul de FL a cristalelor de Ga_2S_3 până la TT (Fig. 4a) și 1,575 eV după TT în atmosferă normală (Fig. 4b) sunt de aceeași natură. Intervalul energetic dintre benzile de FL cu energie mai mare de 1,58 eV, după cum se vede din Fig. 4a și b, este de ~80 meV. Putem admite că atomii de oxigen difuzați în stratul de Ga_2S_3 de la interfața Ga_2O_3-Ga_2S_3 formează nivele energetice donoare cu energie mai mică (~80 meV) față de nivelele donoare proprii în cristalele de Ga_2S_3.

După cum se vede din Fig. 4, Inset, stingerea termică a fotoluminescenței cristalelor de Ga_2S_3 netratate și TT în atmosferă normală, în intervalul de temperaturi 80-290K se descrie bine cu formula [29]:

$$L(T) = \frac{L(0)}{1+a\ e^{-\frac{E_T}{kT}}}. \qquad (2)$$

unde $L(T)$ și $L(0)$ este intensitatea luminescenței la temperatura T și, respectiv, la temperatura inițială, a – o constantă care nu depinde de temperatură, E_t – energia de activare termică a FL, k–constanta Boltzman.

Energia de activare termică a benzilor de FL cu intensitate maximă este de 47 meV pentru cristalele de Ga_2S_3 primare și, respectiv, 45 meV pentru compozitul Ga_2O_3-Ga_2S_3. Așadar, energia de activare termică a FL cristalelor de Ga_2S_3 nu depinde de transformările structurale survenite în rezultatul oxidării. Astfel, putem admite că energia $E_T \simeq 45$ meV corespunde energiei nivelului acceptor prin intermediul căruia se realizează procesul de emisie FL în banda roșie a cristalelor de Ga_2S_3 netratate și a celor TT. Acest nivel energetic este generat de defectele proprii în cristalul Ga_2S_3. Totodată, spectrul de FL a compozitului Ga_2O_3-Ga_2S_3 conține și o bandă de emisie în regiunea violet-albastru a spectrului. După cum se vede din Fig. 4b, această bandă este compusă din două subbenzi cu maxime la 2,98 eV și 3,20 eV. Banda cu maxim la 3,20 eV corelează bine cu lățimea benzii interzise directe (Fig. 2a) determinate de pragul de absorbție de margine, pe când banda 2,98 eV se găsește în regiunea de transparență atât a cristalelor de Ga_2S_3, cât și a stratului de oxid Ga_2O_3. În această regiune coeficientul de absorbție a cristalelor de Ga_2S_3 este mai mic de 100 cm^{-1}. Astfel, banda violet-albastru poate fi datorată tranzițiilor luminescente atât în cristalitele de Ga_2O_3, cât și de Ga_2S_3 din compozitul Ga_2O_3-Ga_2S_3.

Pentru identificarea naturii acestei benzi de FL eșantionul din compozit Ga_2O_3-Ga_2S_3 a fost supus oxidării suplimentare timp de 24 ore la aceeași temperatură în atmosferă normală. În rezultatul acestui procedeu, are loc granularea suprafeței eșantionului în particule de culoare albă. Spectrul de FL la temperatura 80K a acestor granule conține o singură bandă de emisie FL în intervalul de energie 2,55-3,6 eV. Astfel, se poate concluziona că banda de FL din regiunea violet–albastru se obține în rezultatul recombinării radiative a purtătorilor de sarcină de neechilibru în stratul de Ga_2O_3 a compozitului Ga_2S_3-Ga_2O_3. Menționăm că o bandă de emisie în regiunea violet–albastru a spectrului se obține în spectrele de catodoluminescență (CL) și de FL a formațiunilor de Ga_2O_3 cu dimensiuni nanometrice [30, 31].

IV. Concluzii

S-au studiat spectrele de absorbție și FL a cristalelor de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVT, în atmosferă de I_2 și a compozitului Ga_2S_3 – oxid Ga_2O_3 obținut prin TT a monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă normală, la temperatura 1073K.

Marginea benzii de absorbție a cristalelor de Ga_2S_3 este formată din trei sectoare în care au loc tranziții optice directe cu lățimea benzii interzise egală cu 3,020 eV, 3,178 eV și 3,312 eV la 300K, și 3,196 eV, 3,302 eV și 3,422 eV la 80K. Lățimea benzii interzise a stratului de Ga_2O_3 de pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 din măsurări ale reflexiei difuze a fost aproximată ca fiind egală cu 4,47 eV.

Banda de FL a cristalelor de Ga_2S_3 a fost descompusă în patru subbenzi de tip Gauss cu maxime la 1,516 eV, 1,578 eV, 1,735 eV și 1,900 eV. Energia de activare termică a FL din regiunea maximului de intensitate, determinată din măsurări ale stingerii termice a FL, este egală cu 47 meV pentru cristalele de Ga_2S_3. Spectrul de FL al compozitului Ga_2S_3 – oxid propriu conține două benzi: una în regiunea roșu, iar alta în regiunea violet–albastru a spectrului. Banda roșie are structură complexă și se descompune bine în trei curbe de tip Gauss, cu maxime la 1,575 eV, 1,815 eV și 1,979 eV. Banda de FL din regiunea violet–albastru este compusă din două subbenzi cu maxime la 2,980 eV și 3,200 eV. Banda roșie se interpretează ca emisie radiativă a stratului de Ga_2S_3 de la interfața oxid – semiconductor, iar banda violet–albastru se identifică ca emisie radiativă în cristalele de oxid Ga_2O_3 din compozitul Ga_2O_3-Ga_2S_3.

Contribuții/Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută financiar de către Universitatea de Stat din Moldova, Proiect Instituțional 15.817.02.34A.

Bibliografie

[1] I. Caraman, D. Rusu, E. Ardeleanu, and I. Evtodiev, "The detectors of UV and X radiation based on Ga_2S_3 and GaSe semiconductors intercalated with *Cd*", J. Optoelectron. Biomed. Mater., vol. 7, pp. 27-32, 2015.

[2] M. J. Zhang, X. M. Jiang, L. J. Zhou, and G. C. Guo, "Two phases of Ga_2S_3: promising infrared second-order nonlinear optical materials with very high laser induced damage thresholds", J. Mater. Chem. C, vol. 1, pp. 4754-4760, 2013.

[3] F. Chen, S. Dai, C. Lin, Q. Yu, and Q. Zhang, "Performance improvement of transparent germanium–gallium–sulfur glass ceramic by gold doping for third-order optical nonlinearities", Opt. express, vol. 21, pp. 24847-24855, 2013.

[4] H. Senoh, H. Kageyama, T. Takeuchi, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Sakaebe at al., "Gallium (III) sulfide as an active material in lithium secondary batteries", J. Power Sources, vol. 196, pp. 5631-5636, 2011.

[5] J. S. Lee, Y. H. Won, H. N. Kim, C. D. Kim, and W. T. Kim, "Photoluminescence of Ga_2S_3 and Ga_2S_3:*Mn* single crystals", Solid State Commun, vol. 97, pp. 1101-1104, 1996.

[6] A. V. Kertman, N. V. Kraeva, and O. V. Andreev, "Phase diagram of the *MgS*- Ga_2S_3 system", Russ. J. Inorg. Chem., vol. 51, pp. 980-982, 2006.

[7] Z.S. Medvedeva (ed.), "Physico-chemical properties of semiconductor materials", Moscow: Nauka, 1979.

[8] O. A. Balitskii, "Self-organised nanostructures, obtained by oxidation of III–VI compounds", Mater. Lett., vol. 60, pp. 594-599, 2006.

[9] W. Wei, Z. Qin, S. Zhao, F. Liu, S. Fan, J. Zheng, and G. Zhang, "Structural properties of β-Ga2O3 formed by dry thermal oxidization process on GaN", Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 15, pp. 578-581, 2012.

[10] E. Filippo, M. Siciliano, A. Genga, G. Micocci, A. Tepore, and T. Siciliano, "Single crystalline β-Ga2O3 nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer", Mater. Res. Bull., vol. 48, pp. 1741-1744, 2013.

[11] A. E.Vol, "Stroenie i svoistva dvoinykh metallicheskikh system (Structure and properties of binary metallic systems) ", vol. 2. Moscow: Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit., 1962.

[12] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga2O3 thin films", Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp. 4166-4168, 2000.

[13] H. H. Tippins, "Optical absorption and photoconductivity in the band edge of β−Ga2O3", Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys., vol. 140, pp. A316-A319, 1965.

[14] Z. Chen, X. Wang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo, "The impact of growth temperature on the structural and optical properties of catalyst-free β-Ga2O3 nanostructures", Mater. Res. Express, vol. 3, pp. 025003, 2016.

[15] K. M. Othonos, M. Zervos, C. Christofides, and A. Othonos, "Ultrafast spectroscopy and red emission from β-Ga_2O_3/β-Ga_2S_3 nanowires", Nanoscale Res. Lett., vol. 10, p. 304, 2015.

[16] M. Born, and E. Wolf, "Principles of optics", London: Pergamon Press Ltd, 1968.

[17] A. Cantarero, J. Martinez-Pastor, A. Segura, and A. Chevy, "Excitonic absorption and Urbach's tail in bismuth sulfide single crystals", Appl. Phys. A, vol. 45, pp. 125-132, 1988.

[18] W.W. Wendlandt, and H.G. Hecht (eds.), "Reflectance spectroscopy", New York: Wiley Interscience, 1966.

[19] V. P. Mushinsky, and M. I. Karaman, "The optical properties of gallium and indium chalcogenides", Chisinau: Shtiintsa, 1972.

[20] B. S. Razbirin, M. I. Karaman, V. P. Mushinskii, and A. N. Starukhin, "Indirect excitons and phononless transitions in GaS", Sov. Phys. Semicond., vol. 7, pp. 753-755, 1973.

[21] B. S. Razbirin, V. P. Mushinskii, M. I. Karaman, A. N. Starukhin, and E. M. Gamarts, "Differential indirect

exciton spectra of layer GaS crystals", Sov. Phys. Semicond., vol. 1, pp. 19-21, 1978.

[22] M. Cardona, "Optical absorption above the fundamental edge", in Semiconductors and semimetals, vol. 3. Optical properties of III-V compounds, New York: Academic Press, 1967, pp. 125-151.

[23] I. Caraman, E. Vatavu, L. Leontie, M. Stamate, and D. Untila, "Crystalline structure and optical properties of *GaS-CdS* nanocomposite", Phys. Status Solidi C, vol. 12, pp. 70-75, 2015.

[24] T. Aono, and K. Kase, "Green photoemission of Ga_2S_3 crystals", Solid State Commun., vol. 81, p. 303-305, 1992.

[25] M. Cardona, "Modulation spectroscopy", New York: Academic Press, 1969.

[26] C. H. Ho, and H. H. Chen, "Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga_2S_3", Sci. Rep., vol. 4, pp. 06143, 2014.

[27] S. Kumar, C. Tessarek, S. Christiansen, and R. Singh, "A comparative study of β-Ga2O3 nanowires grown on different substrates using CVD technique", J. Alloys Compd., vol. 587, pp. 812-818, 2014.

[28] E. Filippo, M. Tepore, F. Baldassarre, T. Siciliano, G. Micocci, G. Quarta et al., "Synthesis of β-Ga2O3 microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of GaSe single crystal", Appl. Surf. Sci., vol. 338, pp. 69-74, 2015.

[29] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, and H. Collan, "Deep center luminescence in p-type CdTe", J. Appl. Phys., vol. 80, pp. 1757-1762, 1996.

[30] X. Li, C. Xia, X. He, G. Pei, J. Zhang, and J. Xu, "Study on nitridation processes of beta-Ga_2O_3 single crystal", Chin. Opt. Lett., vol. 6, pp. 282-285, 2008.

[31] S. Kumar, G. Sarau, C. Tessarek, M. Y. Bashouti, A. Hähnel, S. Christiansen et al., "Study of iron-catalysed growth of β-Ga_2O_3 nanowires and their detailed characterization using TEM, Raman and cathodoluminescence techniques", J. Physics D: Appl. Phys., vol. 47, pp. 435101, 2014.