

CZU: 538.9:621.785.9

## STRUCTURA ȘI COMPOZIȚIA ELEMENTARĂ A STRATULUI DE $Ga_2O_3$ PE SUBSTRAT DE $Ga_2S_3$

*Veaceslav SPRINCEAN*

*Universitatea de Stat din Moldova*

Nanoformațiunile din cristalite monofazice cu rețea cristalină monoclinică de oxid  $Ga_2O_3$  au fost cercetate folosind imaginile suprafeței SEM, diagramele XRD, spectrele de difuzie combinată Raman și spectrele EDS. Oxidul  $Ga_2O_3$  a fost sintetizat prin călire în atmosfera normală a monocristalelor  $Ga_2S_3$ . La temperaturi de călire de 1070 K și 1170 K se obține un strat omogen compus din nanocristalite de  $Ga_2O_3$  cu rețea cristalină monoclinică. Stratul de oxid de la suprafața eșantionului conține un surplus de oxigen și de sulf. Concentrația sulfurii în unitate de arie de  $Ga_2O_3$  se micșorează de la 0,13% at. până la 0,05% at. odată cu majorarea temperaturii de călire de la 970 K la 1170 K.

**Cuvinte-cheie:** *tratament termic, nanoformațiuni, nanofire, nanocristalite, oxizii  $Ga_2S_3$ - $Ga_2O_3$ .*

### THE STRUCTURE AND THE ELEMENTAL COMPOSITION OF THE $Ga_2O_3$ LAYER ON THE SUBSTRATE OF $Ga_2S_3$

Nanostructural formations of single-phase crystallites with  $Ga_2O_3$  monoclinic crystal lattice were investigated using SEM surface images, XRD patterns, Raman and EDS spectra.  $Ga_2O_3$  oxide was synthesized by quenching the  $Ga_2S_3$  single crystals in the normal atmosphere. At quenching temperatures of 1070 and 1170 K, a homogeneous layer of  $Ga_2O_3$  nanocrystallites with monoclinic crystal lattice is formed. The oxide layer on the sample surface contains an excess of oxygen and sulfur. As the quenching temperature increases from 970 to 1170 K, the sulfur concentration per  $Ga_2O_3$  surface unit decreases from 0.13 down to 0.05 at.%.

**Keywords:** *heat treatment, nano-porous, nanowires, nanocrystallites,  $Ga_2S_3$ - $Ga_2O_3$  oxides.*

### Introducere

Oxizii metalici, așa ca  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$  și  $Ga_2O_3$ , sunt folosiți pe larg la fabricarea dispozitivelor optoelectronice în celule solare, senzori de gaze, fotodetectori ș.a. [1-5]. Domeniul aplicativ este în dezvoltare permanentă datorită proprietăților neordinare ale acestor materiale, îndeosebi sub formă de nanoformațiuni [6-9]. Sunt cunoscuți trei oxizi ai galiului:  $Ga_2O_3$  (74,39% Ga),  $GaO$  (81,33% Ga) și  $Ga_2O$  (89,70% Ga).  $GaO$  și  $Ga_2O$  sunt faze nestabile,  $Ga_2O_3$  există în două modifiții:  $\alpha$ - $Ga_2O_3$  este fază stabilă cu structură cristalină romboedrică de tipul korundului  $t < 625^\circ C$  și modifiția  $\beta$ - $Ga_2O_3$  [10] cu rețea cristalină monoclinică este fază stabilă la temperaturi înalte. Cristalele  $\beta$ - $Ga_2S_3$  manifestă proprietăți electrice de semiconductor de tip n.

Prin doparea nanofirelor din  $\beta$ - $Ga_2O_3$  cu Zn în [11] s-a observat schimbarea tipului purtătorului de sarcină majoritar din n în p. Prin doparea nanofirelor de  $\beta$ - $Ga_2O_3$  cu Sn are loc majorarea conductibilității electrice. Nanofirele  $\beta$ - $Ga_2O_3$  dopate cu Sn la excitare cu fotoni din regiunea UV a spectrului este un material cu fotoluminescență înaltă în intervalul lungimilor de undă 460-690 nm. În [9] se demonstrează că straturile subțiri din nanofire de  $\beta$ - $Ga_2O_3$  dopate cu Sn, ca și sulfurile GaS și  $Ga_2S_3$ , sunt materiale de perspectivă pentru majorarea randamentului celulelor solare pe Si, prin conversia radiației UV în vizibil.

$Ga_2O_3$  dopat cu Sn, fiind un material optic transparent în regiunea vizibilă și infraroșu apropiat, cu fotoluminescență intensă în intervalul albastru-oranj al spectrului, manifestă fotosensibilitate înaltă în regiunea UV a spectrului. Sensibilitatea fotodetectorului de tipul Me- $Ga_2O_3$ -Me atinge valoarea de până la 17000 A/W la lungimea de undă 242 nm. Această sensibilitate este determinată de diagrama energetică a nivelurilor impuritate generate de insuficiențele de oxigen în compusul  $Ga_2O_3$  [12].  $\beta$ - $Ga_2O_3$  sub formă de nanoformațiuni se obține prin multiple metode tehnologice, printre care pot fi nominalizate: oxidarea lamelelor subțiri din semiconductor, așa ca GaS, GaP și GaSe [13], prin transport molecular în atmosferă azot-oxigen [14], argon-oxigen [15] din soluții cu concentrații controlabile de galiu [16] ș.a.

În această lucrare se cercetează structura și compoziția elementară a oxidului de galiu obținut prin tratament termic (TT) al monocristalelor  $\beta$ - $Ga_2S_3$  în atmosferă. Tehnologia de obținere a structurilor  $Ga_2O_3$ - $Ga_2S_3$  și a oxidului  $\beta$ - $Ga_2O_3$  prin TT al monocristalelor  $Ga_2S_3$  este bine descrisă în [17].

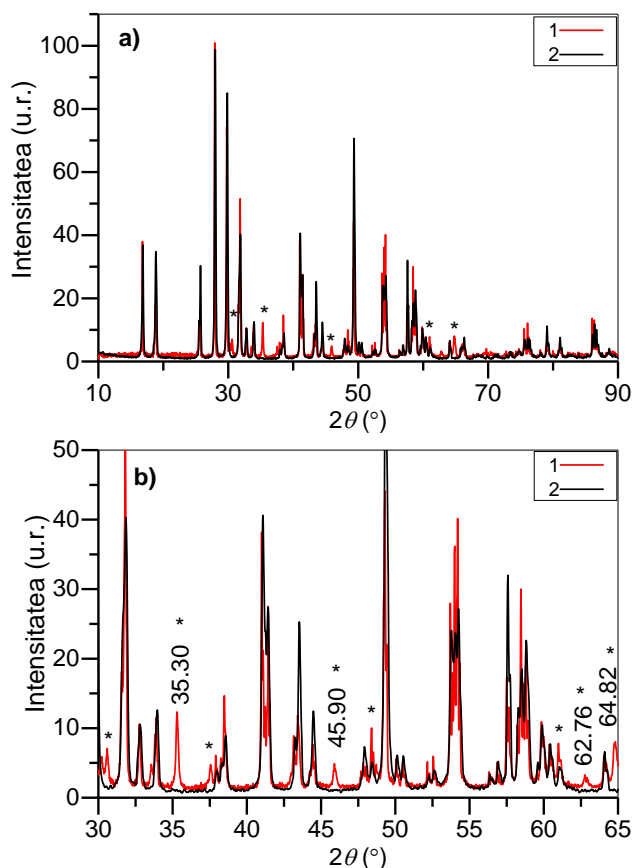
### Proceduri experimentale și eșantioane

Compozitul  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  a fost obținut prin TT la temperatura 1070 K și 1170 K în atmosferă a monocristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Monocristalele  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  au fost obținute prin metoda CVD folosind ca material primar compusul  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  sintetizat din componente elementare Ga(5N) și S(5N). În calitate de gaz transportor au fost folosiți vaporii de  $\text{I}_2$ .

Structura cristalină a materialului obținut a fost studiată cu ajutorul diagramelor XRD înregistrate cu ajutorul difractometrului PAN analitical X Pert PRO la curent de 40 mA și tensiune de 45 kV. Radiația  $\text{CuK}\gamma$  a fost monocromatizată suplimentar prin difracție la un monocristal de siliciu. Eșantionul a fost scanat la unghiuri de difracție  $2\theta$  de la  $10^\circ$  până la  $90^\circ$  cu pasul  $0,008^\circ$ . Temperatura eșantionului a fost stabilizată la valoarea de  $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ , morfologia suprafeței stratului de oxid  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  a fost studiată cu ajutorul microscopului cu scanare a fascicolului de electroni de tipul ZEISS ULTRA PLUS. Compoziția chimică a stratului de oxid de pe suprafața eșantioanelor a fost determinată din analiza spectrelor distribuției după energia electronilor secundari emiși prin metoda EDX cu ajutorul unui accesoriu asamblat la microscopul electronic. Spectrele micro Raman au fost înregistrate cu o instalație de tip WITec alpha 300R, cu rezoluția de  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ .

### Rezultate experimentale și interpretări

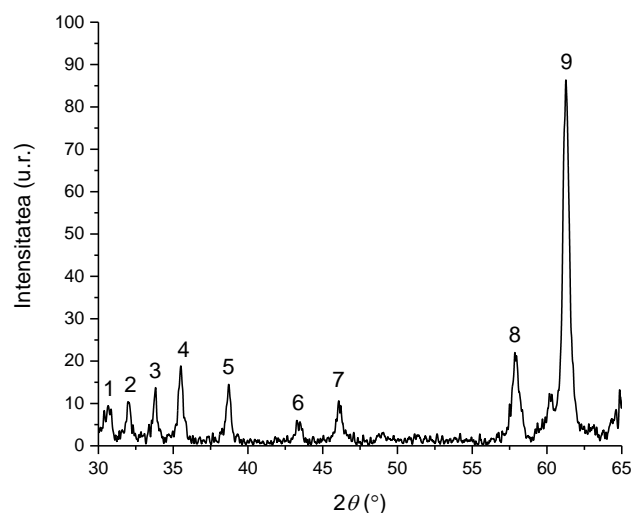
La moment sunt cunoscute cinci modificări polimorfe ale compusului  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  și  $\epsilon$ ). Din aceste cinci modificări numai  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  este fază stabilă termodinamic într-un interval larg de temperaturi [18]. După Geller,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , cu rețea cristalină monoclinică, aparține la grupa spațială  $C_{2h}^3$  cu două unități de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  în celula elementară. De asemenea, și  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  este un compus polimorf. Sunt identificate fazele:  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (hexagonal, grupele spațiale  $P6_3$  și  $P6_3\text{mc}$ );  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (monoclinic, grupa spațială  $B6$ );  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (hexagonal, structura wurtzite, grupa spațială  $P6_3\text{mc}$ ); și  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (cubic, structura de tip „sphalerite”, grupa spațială  $F43$ ) [19,20]. Din aceste cinci modificări polimorfe  $\alpha$  și  $\beta$  sunt faze stabile termodinamic.



**Fig.1.** a) diagrama XRD a monocristalelor primare  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (1) și (2) ale compozitului  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  obținut prin călire la temperatura 1070 K timp de 4 ore a monocristalelor de  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ;  
b) diagrama XRD în intervalul unghiurilor  $2\theta$  de la  $30^\circ$  până la  $65^\circ$ .

În Figura 1 (a, b, curbele 1) sunt prezentate diagramele XRD ale compozitului  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  obținut prin călire în atmosferă la temperatura 1070 K timp de 4 ore a monocristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Din această prezentare se vede bine suprapunerea liniilor XRD, îndeosebi a celor intense, de la ansamblurile de plane cristalografice ale cristalului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  și ale compozitului  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Unghiurile  $2\theta$  și intensitățile relative ale liniilor de difracție sunt în bună concordanță cu acestea din lucrarea [21], în care materialul se identifică ca politipul  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii:  $a=11,1070 \text{ \AA}$ ,  $b=6,3950 \text{ \AA}$ ,  $c=7,0210 \text{ \AA}$ ,  $\beta=121,170^\circ$ . În intervalul unghiurilor de difracție de la  $30^\circ$  până la  $65^\circ$  (Fig.2b) clar se evidențiază linii de difracție la unghiurile  $2\theta$  egale cu  $30,59^\circ$ ;  $35,30^\circ$ ;  $37,51^\circ$ ;  $45,90^\circ$ ;  $48,67^\circ$ ;  $61,20^\circ$ ;  $62,76^\circ$  și  $64,82^\circ$  care nu se evidențiază în diagrama compusului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Fig.1, curba 2) care, conform cardului (PDF 43-1012), se identifică ca linii de difracție de la ansamblurile de plane cu indicii Miller (401),(111),(401),(600),(510),(711),(710) și (712) în cristalele  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii:  $a=12,23 \text{ \AA}$ ,  $b=3,04 \text{ \AA}$ ,  $c=5,80 \text{ \AA}$  și  $\beta=103,7^\circ$ . Prin suprapunerea liniilor de difracție a cristalelor de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  poate fi explicată lărgimea excesivă a liniilor din regiunea unghiurilor  $2\theta$  din intervalele  $31^\circ\div 35^\circ$ ,  $40^\circ\div 45^\circ$  și, îndeosebi, a dubletelor cu maxim centrat la  $54,20^\circ$ .

În Figura 2 este prezentată diagrama XRD a nanoformațiunilor (nanofire cu nanopanglici) selectate de pe suprafața eșantionului obținut prin călire a monocristalelor  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  în atmosferă la temperatura 1070 K timp de 6 ore. Unghiurile  $2\theta$  din intervalul de la  $30^\circ$  până la  $65^\circ$  corespunzătoare liniilor de difracție, intensitatea și indicii Miller (hkl) ai acestor linii sunt incluse în Tabelul 1. După cum se vede din acest tabel, în intervalul unghiurilor  $2\theta$  de la  $30^\circ$  până la  $63^\circ$  sunt prezente numai liniile de difracție a razelor X cu lungimea de undă  $\lambda_{\text{GaK}\alpha}=1,54060 \text{ \AA}$ , care, conform cardului (PDF 43-1012), aparțin modificatei  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii:  $a=12,23 \text{ \AA}$ ,  $b=3,04 \text{ \AA}$ ,  $c=5,80 \text{ \AA}$  și  $\beta=103,7^\circ$ . Așadar, putem conchide că la majorarea duratei TT de la 4 ore la 6 ore la temperatura 1070 K stratul de oxid de pe suprafața cristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  este compus din nanoformațiuni ale politipului  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .



**Fig.2.** Diagrama XRD a nanofirelor  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  selectate de pe suprafața cristalului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  oxidat în atmosferă la temperatura 1070 K timp de 6 ore.

**Tabelul 1**

**Identificarea diagramelor XRD ale oxidului obținut prin TT la temperatura 1070 K timp de 6 ore a monocristalului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$**

Nr. d/o	Experimental		Card PDF 43-1012			
	$2\theta^\circ$	Intensitatea (u.r.)	$2\theta^\circ$	Intensitatea (u.r.)	h k l	Compusul chimic
1	30.65	10	30.484	56	-4 0 1	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
2	31.95	11	31.734	93	-2 0 2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
3	33.85	15	33.471	26	-1 1 1	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
4	35.50	19	35.178	100	1 1 1	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
5	38.70	15	38.404	61	2 0 2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
6	43.25	6	43.080	8	-1 1 2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

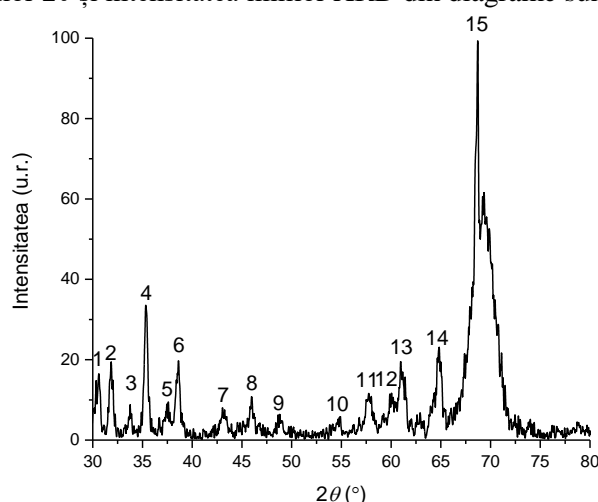
7	46.10	11	45.805	24	1 1 2	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	57.85	24	57.644	24	-3 1 3	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	61.25	89	61.240	-	-7 1 1	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Lărgimea excesivă a liniilor XRD indică la dimensiuni mici ale cristalelor. Dimensiunile cristalelor în nanofirele Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost determinate folosind formula Scherrer:

$$d = \frac{0,9*\lambda}{\beta*cos\theta}$$

unde:  $\theta$  – unghiul de difracție Brogg,  $\beta$  – semilățimea liniei de difracție (FWHM),  $\lambda$  – lungimea de undă a razelor X. Dimensiunea medie a cristalelor de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în nanoformațiuni, determinată din analiza conturului liniei de difracție cu  $2\theta=45,88^\circ$  ( $\lambda=1,5406$  Å,  $\beta=1,2^\circ$ ), este de ~9 nm.

După cum se vede din Figura 3, majorarea temperaturii TT în atmosferă a monocristalelor  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> până la 1173 K timp de 6 ore duce la micșorarea intensității liniilor corespunzătoare difracției de la cristalele de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Valorile unghiurilor  $2\theta$  și intensitatea liniilor XRD din diagrame sunt incluse în Tabelul 2.



**Fig.3.** Diagrama XRD a nanofirelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formate pe suprafața cristalului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oxidat în atmosferă la temperatura 1170 K timp de 6 ore.

**Tabelul 2**

**Intenșitatea diagramelor XRD ale oxidului obținut prin TT la temperatura 1170 K timp de 6 ore a monocristalului Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Nr. d/o	Experimental		Cardul PDF				
	20°	Intenșitatea (u.r.)	Card Nr.	20°	Intenșitatea (u.r.)	h k l	Compusul chimic
1	30.60	17	43-1012	30.484	56	-401	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	29.720	75.9	002	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
2	31.85	20	43-1012	31.738	93	-202	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	31.760	35.5	-312	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
3	33.75	10	43-1012	33.471	26	-111	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	33.860	7.5	-402	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
4	35.30	34	43-1012	35.178	100	111	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	37.60	11	43-1012	37.392	35	401	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	37.810	4.4	400	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
6	38.60	20	43-1012	38.404	61	202	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	38.440	6.9	112	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
7	43.05	10	43-1012	43.080	8	-112	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			01-071-2672	43.130	6.5	202	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
8	45.95	11	43-1012	45.805	24	600	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

9	48.80	7	43-1012 01-071-2672	48.589 48.350	18 4.1	510 -223	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
10	54.90	7	43-1012 01-071-2672	54.574 54.210	6 29.2	203 -314	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
11	57.75	12	43-1012 01-071-2672	57.644 57.610	24 4.4	-313 040	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
12	59.85	12	43-1012 01-071-2672	59.891 59.850	22 7.6	113 511	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
13	60.95	21	43-1012 01-071-2672	60.879 60.980	20 2.5	020 402	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
14	64.85	24	43-1012 01-071-2672	64.651 64.080	58 2.6	-712 -242	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
15	68.55	100	43-1012 01-071-2672	69.049 68.530	7 0.7	801 -442	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

După cum se vede din Figura 3 și Tabelul 2, liniile de difracție din intervalul unghiurilor  $2\theta$  de la  $30^\circ$  până la  $65^\circ$ , cu excepția a două linii cu numărul de ordine 4 și 8, sunt dublete/triplete. Sateliții acestor linii, după cum se vede din Tabelul 2, corespund difracției razelor X de la planele cristalografice ale politipului  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cu rețea cristalină monoclinică cu parametrii:  $a=11,1070$  Å;  $b=6,3950$  Å;  $c=7,210$  Å și  $\beta=121,170^\circ$ . Diferența mică (zecimi și sutimi de grad) dintre valorile unghiurilor  $2\theta$  la care sunt prezentate liniile XRD ale nanofirelor de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studiate și a acestora conform cardului PDF 43-1012 (Tab.2) poate fi determinată de adimensionalitatea redusă a formațiunilor crescute pe suprafața cristalului  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> la temperatura 1170 K. Din comparația conturilor liniilor XRD (Fig.2 și Fig.3) se vede că majorarea temperaturii călirii la 1170 K nu schimbă structura de fază și dimensiunile medii ale cristalelor de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din nanoformațiuni. După cum se vede din Tabelul 2, diferența dintre valorile unghiurilor  $2\theta$  este suficient de mică, întrucât prin suprapunerea lor să se obțină contururi lărgite ale căror maxime de intensitate pot fi deplasate de la liniile XRD reale, ceea ce limitează posibilitatea metodei XRD de analiză compozițională a materialului nanocompozitului Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Completează în mare măsură acest neajuns spectroscopia Raman și EDX.

Cristalele  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparțin la grupa spațială  $c2/m$  ( $C_{32h}^3$ ). În centrul zonei Brillouin ( $k=0$ ), pentru această grupă spațială sunt active 27 de moduri optice de vibrație, dintre care 14 moduri de vibrație simetrice față de axa de tip A și 13 față de axa de tip B. Din numărul total de moduri de vibrație (27), 15 moduri sunt pare (10 Ag și 5 Bg) și, respectiv, sunt active în spectrele Raman, iar 12 moduri de vibrație impare (4Ag și 8 Bg) sunt active în spectrele IR [22]. Menționăm că în spectrele IR de reflexie de la suprafața monocristalelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în intervalul numerelor de undă de la  $155$  cm<sup>-1</sup> până la  $760$  cm<sup>-1</sup> se observă clar [23] 12 benzi de reflexie. Conform legii interzicerii alternative [24], numerele de undă ale benzilor de vibrație IR nu pot coincide cu frecvențele benzilor Raman.

În Figura 4 este prezentat spectrul Raman al stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format pe suprafața monocristalului de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> prin călirea cristalelor în atmosferă normală la temperatura 1173 K timp de 6 ore. Frecvențele picurilor în cm<sup>-1</sup> sunt incluse în Tabelul 3.

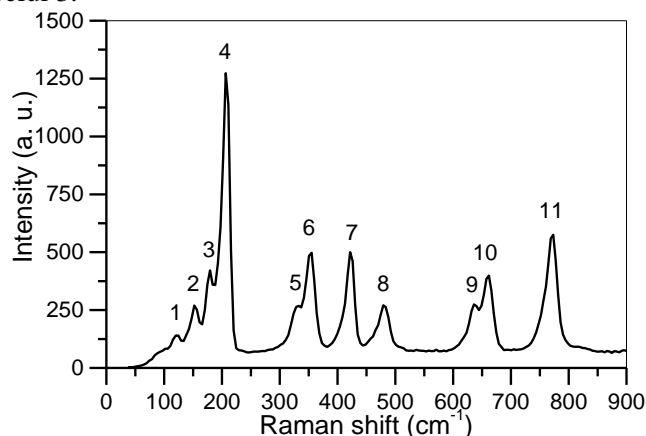


Fig.4. Spectrul Raman al stratului de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format pe suprafața monocristalului Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Tabelul 3

**Poziția picurilor observate la temperatură normală în spectrele Raman (Fig.5) de la nanostructura de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și pentru compararea datelor din [1,2,3]**

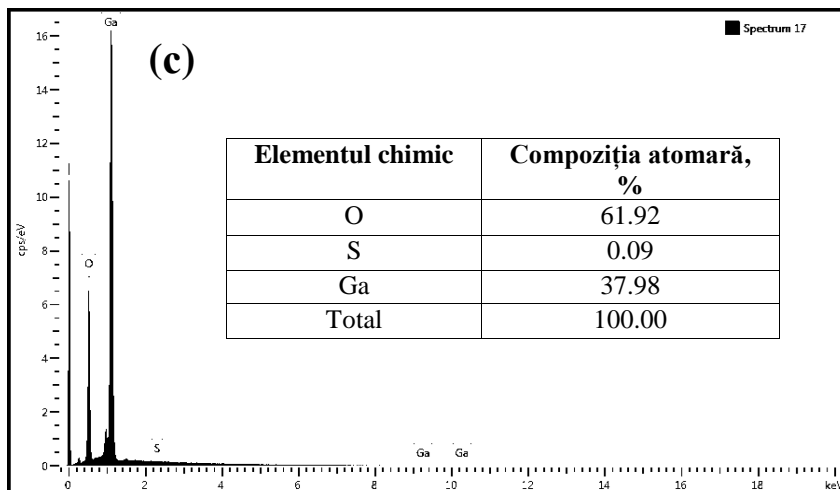
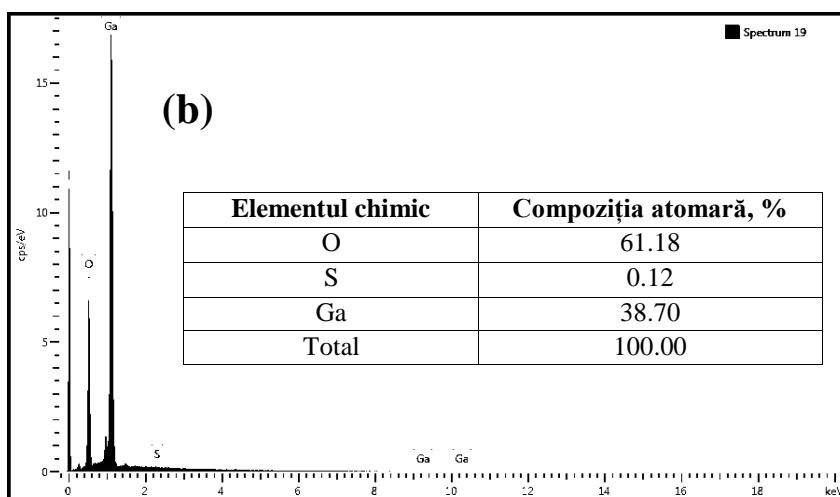
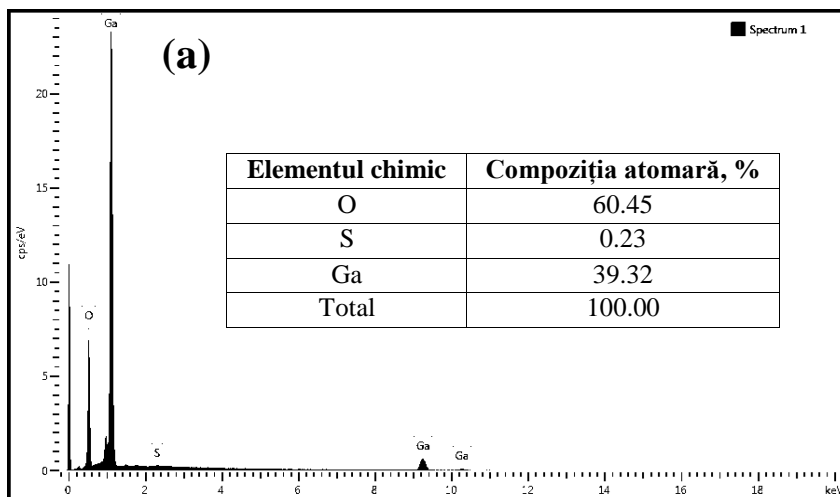
Nr. d/o	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> TT 1173 K-6 ore	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IR-300K
	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>
1	114.1	116	155
2	146.1	142	250/275
3	173.4	173	290
4	200.7	202	310
5	322.8	321	375
6	349.2	347	455
7	415.7	417	525
8	477.5	475	640
9	630	631	668
10	655.9	654	720
11	767.2	767	760

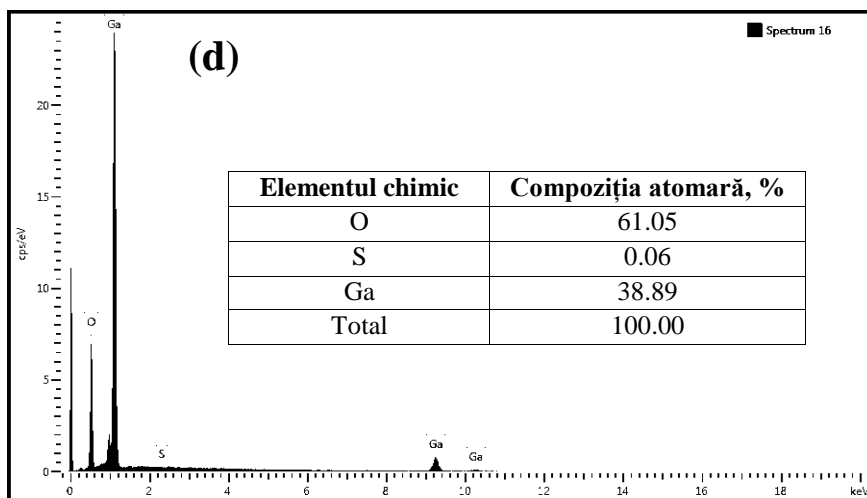
În acest tabel, pentru comparare, sunt incluse și frecvențele de vibrație a rețelei cristalitelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ale diferitor tipuri de nanoformațiuni (nanofire, nanopanglici ș.a.) formate pe suprafața plăcilor monocristaline din calogenizi de galiu (GaS și GaSe) [25,26] sau obținute prin transport în atmosferă Ar:H<sub>2</sub> [27]. Comparând frecvențele picurilor Raman de la oxidul de galiu obținut prin călire în atmosferă a monocristalelor Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cu ale monocristalelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezentate în [28, Tab.2] se observă o diferență de 1-2 cm<sup>-1</sup>. Această deplasare poate fi cauzată de dimensiunile reduse ale nanoformațiunilor formate pe suprafața cristalelor Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. În [27] micșorarea frecvenței Raman în  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructurat se interpretează prin influența valențelor de oxigen asupra forței de interacțiune Ga-O în legăturile O-Ga-O. Această diferență poate fi determinată de nanostructurarea stratului de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrată din analiza conturului liniilor XRD. În [25,26] stratul de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost format pe suprafața plăcilor de GaS și GaSe, respectiv. După cum se vede din Tabelul 2, sunt prezentate 11 benzi de vibrație Raman în eșantioanele obținute de noi prin călire în atmosferă a monocristalelor Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> din cele 15 posibile. Același ansamblu de moduri de vibrație Raman s-a obținut și de la cristalele din nanopanglici de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crescute prin metoda CVD, folosind ca material de bază pulberi de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În spectrul Raman, prezentat în Figura 4, bine se evidențiază trei grupe de benzi de vibrație Raman a rețelei cristalitelor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la frecvențe înalte (600÷800) cm<sup>-1</sup>, la frecvențe medii (300÷500) cm<sup>-1</sup> și la frecvențe joase (100÷220) cm<sup>-1</sup>. Vibrațiile cu frecvență înaltă se identifică ca vibrație a tetraedrelor Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, frecvențele medii se consideră ca vibrații deformaționale ale octaedrelor Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iar vibrațiile cu frecvență joasă pot fi considerate ca interacțiune octaedru-tetraedru [29]. Menționăm că pentru modificarea  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt caracteristice două moduri de vibrație Raman cu frecvențe 277 cm<sup>-1</sup> și 325 cm<sup>-1</sup>. După cum se vede clar, în Figura 4 lipsesc astfel de linii Raman. Picurile cu frecvență joasă (173 cm<sup>-1</sup> și 201 cm<sup>-1</sup>) sunt caracteristice pentru modificarea  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructurat. Picurile din regiunea medie a spectrului Raman în [30] se interpretează ca vibrație a deformațiunilor legăturilor O-Ga-O în octaedrele GaO<sub>6</sub> din cristalele  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Benzile Raman cu numerele de undă 656 cm<sup>-1</sup> și 767 cm<sup>-1</sup> [29] se atribuie vibrațiilor de valență simetrice notate prin  $\nu_1$  a legăturilor oxigen-galiu (O-Ga-O) în tetraedrele GaO<sub>4</sub> notate prin  $\nu_2$  în [30]. Pe baza analizei diagramelor XRD și a spectrelor Raman putem considera că prin călire în atmosferă la temperaturi din intervalul 970÷1170 K a monocristalelor Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se obține un material compus din nanocristalite de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Compoziția elementară a stratului de oxid de pe suprafața monocristalelor de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a fost determinată din analiza spectrelor EDX.

Spectrele EDX în două regiuni ale suprafeței eșantionului de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținut prin călire la temperatura 970 K timp de 6 ore a monocristalului Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sunt prezentate în Figura 5. În această figură (inset) sunt prezentate imaginile electronice ale suprafeței supuse sondării. După cum se vede din Figura 5, liniile de emisie a radiației X pentru atomul de oxigen corespunde energiei de ~0,5 keV, linia L <sub>$\alpha$</sub>  a atomului de Ga se găsește la energia ~10 keV, iar liniile K <sub>$\alpha$</sub>  și K <sub>$\beta$</sub>  de emisie a acestor atomi se găsesc, respectiv, la 9,2 keV și 10,25 keV. Concentrația procentuală a atomilor O, S și Ga este inclusă în Figura 5 (inset). Raportul concentrației Ga/O este de 2/3,1. Astfel, în locația analizată de stratul de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se conține un mic surplus de atomi de oxigen. După cum se vede din spectrele EDX, pe suprafața sondată se găsesc zone cu puritate înaltă a oxidului Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o concentrație mică



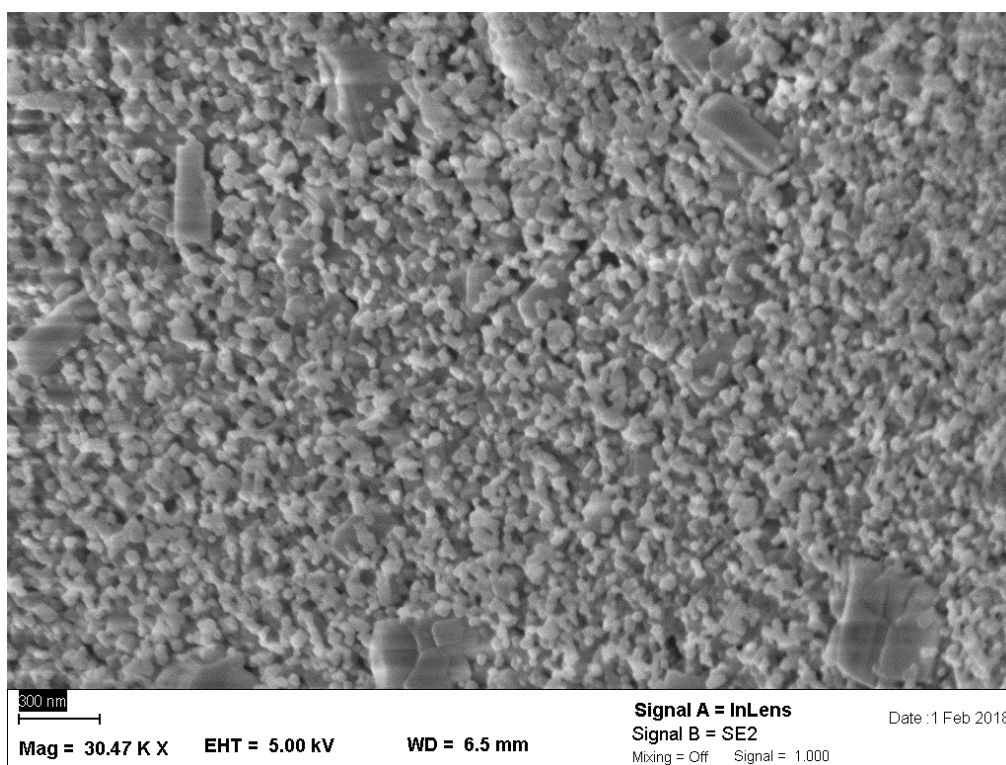
de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (concentrația procentuală a sulfului în aceste zone este de  $\sim 0,23\%$ ). Pe suprafața eșantionului (Fig.5b, inset) cu defecte sub formă de microsfer surplusul de oxigen este mult mai mare. În aceste regiuni raportul Ga/O este 2/4. Totodată, în aceste locații se observă o mică concentrație de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (de  $\sim 0,12\%$ ). Această diferență de concentrație a galiului și a oxigenului poate fi cauzată atât de prezența unor alți oxizi decât ai galiului, cât și de adâncimea de penetrare diferită.





**Fig.5 (a,b,c,d).** Analiza EDS a suprafeței eșantionului obținut prin călire în atmosferă la temperatura a-b) 970 K, c) 1070 K și d) 1170 K timp de 6 ore a monocristalului de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . (inset) Compoziția atomică în % a elementelor chimice.

Majorarea temperaturii călirii cristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  în atmosferă la 1070 K păstrează surplusul de oxigen din stratul de nanoformațiuni pe suprafață. Raportul concentrației atomilor de Ga și oxigen este de 2/3,3. Totodată, se micșorează concentrația atomilor de sulf până la 0,09% at., ceea ce indică despre gradul înalt de oxidare.



**Fig.6.** Imaginea SEM a suprafeței eșantionului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 1170 K timp de 6 ore a cristalului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

După cum se vede din imaginea SEM (Fig.6), pe aria supusă sondării odată cu nanoformațiunile în formă de nanobare, nanofire, nanotournuri sunt și defecte cu dimensiuni submicrometrice. Probabil, aceste defecte sunt cauzate de neomogenitățile suprafeței monocristalului  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Spectrograma EDS înregistrată de pe aria eșantionului obținut la temperatura de călire 1173 K este prezentată în Figura 5d. După cum se vede din Figura 5d (inset), raportul concentrației atomilor de Ga și O este de 2/3, ceea ce corespunde compoziției stoichiometrice



a stratului. Din analiza spectrală a EDS se vede că odată cu majorarea temperaturii călirii de la 970 K la 1173 K concentrația sulfului pe suprafața stratului de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  se micșorează de la 0,23% at. la 0,06 % at. Adică, are loc o mai bună omogenizare a stratului de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

### Concluzii

A fost sintetizat compusul  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sub formă de nanocristalite prin călire la temperaturi din intervalul 970÷1170 K în atmosfera normală a cristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Dimensiunile medii ale nanocristalitelor de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sunt de ~60 nm,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  se acoperă cu un strat de nanoformațiuni cu dimensiuni ~9 nm. Compoziția chimică și structura cristalină a materialului obținut s-a studiat prin metodele XRD, EDX și prin difuzia combinată Raman. S-a stabilit că materialul obținut prin călire a cristalelor  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  în atmosferă este compus din monocristalite de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  cu rețea cristalină monoclinică cu compoziție elementară apropiată de stoichiometrică. Regiunile cu surplusul de oxigen sunt stocate în apropierea defectelor microscopice în stratul de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Concentrația procentuală a atomilor de sulf în stratul de suprafață și, respectiv, a cristalitelor de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  în compozit se micșorează de la 0,13% at. până la 0,05% at.

### Referințe:

1. HOSONO Hideo. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol.352, no.9-20, p.851-858.
2. BABAN, C, TOYODA, Y, OGITA, M. Oxygen sensing at high temperatures using  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films. In: *Thin Solid Films*, 2005, vol.484, no.1-2, p.369-373.
3. BESLEAGA, C., et al. Transparent indium zinc oxide thin films used in photovoltaic cells based on polymer blends. In: *Thin Solid Films*, 2012, vol.520, no.22, p.6803-6806.
4. Mi Yiming, Odaka Hidefumi, Iwata Shuichi. Electronic structures and optical properties of  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$ . In: *Japanese journal of applied physics*, 1999, vol.38, no.6R, p.3453.
5. Cui Shujuan, et al. Room-Temperature Fabricated Amorphous  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  High-Response-Speed Solar-Blind Photodetector on Rigid and Flexible Substrates. In: *Advanced Optical Materials*, 2017, vol.5, no.19, p.1700454.
6. Hua-Feng Pang. Biuret-assisted formation of nanostructured  $\text{In}_2\text{O}_3$  architectures and their photoluminescence properties. In: *Journal of Luminescence*, 2017, vol.182, p.8-14.
7. Kim Woong, Chu Kyo Seon.  $\text{ZnO}$  nanowire field-effect transistor as a UV photodetector; optimization for maximum sensitivity. In: *Physica status solidi (a)*, 2009, vol.206, no.1, p.179-182.
8. Suliman Ali Elkhidir, Tang Yiwen, Xu Liang. Preparation of  $\text{ZnO}$  nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol.91, no.18, p.1658-1662.
9. ZERVOS, Matthew, et al. Sn doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  nanowires with red emission for solar energy spectral shifting. In: *Journal of Applied Physics*, 2015, vol.118, no.19, p.194302.
10. БОЛ, А.Е. *Строение и свойства двойных металлических систем*, том II. Москва: Физматгиздат, 1962, с.513.
11. Chang Pai-Chun, et al.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanowires: synthesis, characterization, and p-channel field-effect transistor. In: *Applied physics letters*, 2005, vol.87, no.22, p.222102.
12. Alema Fikadu, et al. Solar blind photodetector based on epitaxial zinc doped  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin film. In: *Physica status solidi (a)*, 2017, vol.214, no.5, p.1600688.
13. BEECHEM, Th., et al. Oxidation of ultrathin  $\text{GaSe}$ . In: *Applied physics letters*, 2015, vol.107, no.17, p.173103.
14. Li Jianye, et al. Synthesis and structure of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanosheets. In: *Modern Physics Letters: B*, 2002, vol.16, no.10n11, p.409-414.
15. Li Yongbo, et al. Large-scale synthesis of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoribbons by a two-step gas flow control. In: *Superlattices and Microstructures*, 2009, vol.46, no.4, p.585-592.
16. Luo Yongming, et al. Synthesis of high crystallization  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  micron rods with tunable morphologies and intensive blue emission via solution route. In: *Materials Science and Engineering: B*, 2007, vol.140, no.1-2, p.123-127.
17. SPRINCEAN, V., et al. The structure and chemical composition of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  oxide obtained by thermal treatment of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  crystals. In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2019, Springer, p.207-211.
18. GELLER, S. Crystal structure of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . In: *The Journal of Chemical Physics*, 1960, vol.33, no.3, p.676-684.
19. Zhang Ming-Jian, et al. Two phases of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ : promising infrared second-order nonlinear optical materials with very high laser induced damage thresholds. In: *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol.1, no.31, p.4754-4760.
20. TOMAS, A., et al. X-ray diffraction and electron microscopy studies of  $\alpha$ - and  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . In: *Physica status solidi (a)*, 1988, vol.107, no.2, p.775-784.
21. GUINIER, A, Sainte-Marie Lorraine Dorothee. X-ray Crystallography. (Book Reviews: X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies). In: *Science*, 1963, vol.142, no.3599, p.1564.

22. MACHON, D., et al. High-pressure study of the  $\beta$ -to- $\alpha$  transition in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . In: *Physical Review B*, 2006, vol.73, no.9, p.094125.
23. DOHY, D, LUCAZEAU, G, REVCOLEVSCHI, A. Raman spectra and valence force field of single-crystalline  $\beta$   $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, vol.45, no.2, p.180-192.
24. ELIAȘEVICI, M.A. *Spectroscopia atomică și moleculară*. București: Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1966, p.585.
25. FILIPPO, Em., et al. Single crystalline  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer. In: *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no.5, p.1741-1744.
26. FILIPPO, Em., et al. Synthesis of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of GaSe single crystal. In: *Applied Surface Science*, 2015, vol.338, p.69-74.
27. Fu Lei, et al.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoribbons: synthesis, characterization, and electronic properties. In: *Chemistry of materials*, 2003, vol.15, no.22, p.4287-4291.
28. Chen Zhengwei, et al. The impact of growth temperature on the structural and optical properties of catalyst-free  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanostructures. In: *Materials Research Express*, 2016, vol.3, no.2, p.025003.
29. BANWELL, Colin N. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. McGraw-Hill Book Company, 1973.
30. GALVÁN, C., et al. Structural and Raman studies of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  obtained on GaAs substrate. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol.41, p.513-518.

**Date despre autor:**

**Veaceslav SPRINCEAN**, lector universitar în Departamentul „Fizica Aplicată și Informatică”, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** sprincean@gmail.com

**ORCID:** 0000-0001-6719-7387

*Prezentat la 10.09.2019*