

CZU: 539.216:535.44 + 621.785.9

SINTEZA ȘI MORFOLOGIA STRUCTURILOR β -Ga₂O₃-Ga₂S₃**Veaceslav SPRINCEAN***Universitatea de Stat din Moldova*

Prin tratament termic (TT) la temperatura de 970 K, 1070 K și 1170 K timp de 6 ore a nanocristalelor Ga₂S₃, suprafața acestora se acoperă cu un strat de oxid Ga₂O₃, structura și grosimea cărora depind de durata TT. Stratul de oxid este compus din nanoformațiuni insulare poroase, care sunt alcătuite din nanofire și nanocrystalite. Dimensiunile nanocrystalitelor se micșorează la majorarea temperaturii de călire de la 1070 K la 1170 K.

Cuvinte-cheie: *tratament termic, nanoformațiuni insulare poroase, nanofire, nanocrystalite, morfologia suprafeței structurale oxid-semiconductor.*

SYNTHESIS AND MORPHOLOGY STUDY OF β -Ga₂O₃-Ga₂S₃ STRUCTURES

The heat treatment (TT) of Ga₂S₃ nanocrystals at temperatures of 970 K, 1070 K and 1170 K duration of 6 hours forms an oxide film of Ga₂O₃ on the crystal surface, the structure and thickness of which depends on the duration of heat treatment. The oxide layer consists of porous island nanoforms in the form of nanofibers and nanocrystals. The nanocrystalline size decreases with an increase in heat treatment temperature from 1070 K to 1170 K.

Keywords: *heat treatment, nano-porous island formations, nanowires, nanocrystallites, morphology of the semiconductor structural surface.*

Introducere

Semiconductorii calcogenidici și oxidici din grupa III sunt materiale promițătoare pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice datorită particularităților proprietăților optice, luminescente și electrice [1,2]. Oxidul β -Ga₂O₃ cu rețea cristalină monoclinică este un semiconductor cu bandă interzisă de 4,9 eV la temperatura camerei. Fiind transparent optic într-un interval larg de lungimi de undă și un bun conductor electric, precum și un material cu bandă largă de luminescență în regiunea vizibilă a spectrului β -Ga₂O₃, se consideră că este un material cu potențial înalt aplicativ în dispozitive optoelectronice și senzori de gaze la temperaturi înalte [3-5]. În prezent, 1D- nanostructuri (nanofire, nanopanglici, nanopiramide, nanosfere) de Ga₂O₃ au fost sintetizate prin diferite metode incluzând oxidarea termică [6,7], prin depunere chimică din vapori de metal organici (MOCVD) [8] din fază de vapori lichid-solid [9]. Nanoformațiunile din β -Ga₂O₃ manifestă activitate fotocatalitică și antimicrobiană [10], sunt materiale fotoelectrochimice (FEC) pentru generarea hidrogenului în care eficiența este determinată de prezența benzii impuritate cu energia 3,3 eV de la banda de valență a compusului β -Ga₂O₃ [11]. Atât pulberile de β -Ga₂O₃, cât și nanofirele sunt materiale luminescente în regiunea vizibilă a spectrului. Maximul benzii de emisie a oxidului β -Ga₂O₃ în nanofire se deplasează în regiunea albastră a spectrului față de acesta în pulberi de β -Ga₂O₃ [3]. De-asemenea, proprietăți complementare pentru aplicații în dispozitive optoelectronice, nanoelectronice și fotonice manifestă și compusul Ga₂S₃ [12]. Ga₂S₃ este un semiconductor cu bandă interzisă largă (3,5 eV la temperatura camerei), optic transparent într-un interval larg de lungimi de undă de la ultraviolet până la infraroșu, ceea ce-l face un material promițător pentru surse de lumină în regiunea de la albastru la roșu [2], precum și pentru conversia radiației ultraviolete în celulele solare [3].

Sunt cunoscute trei modificaliile ale compusului Ga₂S₃: α - Ga₂S₃ cu rețea cubică-defectă de tipul Sfoalerit (F-43m) este stabilă la temperaturi mai mici de 550°C; la temperaturi mai mari de 600°C, α -Ga₂S₃ trece în β care se cristalizează în rețea hexagonală neordonată de tipul Wurtzit (P6₃mc), iar la temperaturi mai mari de 1020°C, β - Ga₂S₃ trece în α - Ga₂S₃ cu rețea cristalină monoclinică. În [13] β - Ga₂S₃ s-a obținut prin metoda Bridman din soluție Ga-S. Faza monoclinică de α - Ga₂S₃ s-a obținut în [12] prin metoda CVD în atmosfera de ICl₃.

În această lucrare se studiază morfologia suprafeței structurale oxid-semiconductor (Ga₂O₃-Ga₂S₃), obținute prin tratament termic al cristalelor de Ga₂S₃ în atmosferă.

Rezultate experimentale

Compusul Ga₂S₃ a fost sintetizat din componente elementare Ga(5N) și S(5N) luate în cantități stoichiometrice. Cantitățile necesare pentru obținerea lingoului cu masa de ~15g de Ga și S au fost introduse în fiole din cuarț cu diametrul intern de 12 mm și grosimea peretelui de ~2 mm cu pereții interni acoperiți cu grafit.

După evacuarea atmosferei până la presiunea gazelor remanente de $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg și ermetizarea fiolei, aceasta a fost introdusă într-un cuptor cu două sectoare termice, astfel încât $2/3$ din lungime se află în prima secție. Axa cuptorului termic este un unghi de $\sim 30^\circ$ față de orizontală. Temperatura în sectorul doi, în care se află galiul și sulfurul, se ridică cu $\sim 10^\circ$ pe minut până la temperatura de 800°C . La această temperatură a galiului pe lungimea fiolei se formează un gradient de $\sim 40^\circ \text{ cm}^{-1}$. În continuare, temperatura în zona galiului se ridică cu viteza de $\sim 50 \text{ min}^{-1}$ până la 1250°C . Pe tot parcursul sintezei fiola se rotește în jurul axei cu viteza de ~ 1 rotație/min $^{-1}$. După ce temperatura în zona galiului a atins valoarea 1250°C , temperatura în prima zonă se ridică cu $\sim 100^\circ\text{C}$ pe oră până la $\sim 1300^\circ\text{C}$. Acest regim de temperatură se păstrează timp de 3 ore, după care cuptorul se trece în poziție verticală, iar temperatura se micșorează cu $\sim 250^\circ$ pe oră până la temperatura camerei. Prin sinteză se obține un lingou dens de culoare albă (Fig.1a). Pe despicăturile lingoului pot fi observate cristalite cu dimensiuni de zeci de micrometri cu suprafețe oglindate obținute prin metoda Bridgman (Fig.1b) și CVD (Fig.1c). Monocristalele de Ga_2S_3 cu muchii bine formate și suprafețe oglindate și dimensiuni de 5-10 mm au fost obținute prin transport atestat de vapori de iod. În calitate de material primar s-a folosit compusul Ga_2S_3 sintetizat. Monocristalele Ga_2S_3 au fost crescute în fiole din cuarț cu diametrul intern de $\sim 16-18$ mm, cu lungimea de 20 cm. Fiolele cu $\sim 5\text{g}$ de substanță sintetizată și $2,5 \cdot 10^{-3}\text{g}$ de I_2 pe cm^3 de volum a fiolei după ermetizare s-au introdus într-un cuptor orizontal cu două zone termice. Temperatura în zona materialului primar a fost de 850°C , iar în regiunea de formare a monocristalelor de Ga_2S_3 a fost cu 40°C mai joase. Procesul de formare a monocristalelor de Ga_2S_3 a durat 6 zile. În aceste condiții termice au fost obținute monocristale de culoare albă-străvezie până la violetă-străvezie cu forme arbitrare (Fig.1c). În [14], culoarea albă a cristalelor de Ga_2S_3 se atribuie microfisurilor din interiorul și de pe suprafața eșantioanelor.



Fig.1. Lingou de Ga_2S_3 policristalin (a), monocristalul Ga_2S_3 crescut prin metoda Bridoman (b), prin transport în atmosferă de I_2 (CVD) (c) și materialul compozit Ga_2O_3 - Ga_2S_3 obținut la temperatura de călire a cristalelor de Ga_2S_3 (1173 K) timp de 6 ore (d).

Structurile de tipul Ga_2O_3 - Ga_2S_3 se obțin prin tratament termic al monocristalelor Ga_2S_3 în atmosferă normală la temperaturi din intervalul 973-1170 K cu durată de la 15' până la 6 ore. La temperatura 940 K cu durată de la 15' până la 60' (sau o oră) suprafața monocristalului Ga_2S_3 se acoperă cu un strat neted de oxid. La majorarea temperaturii până la 1030 K pe suprafața stratului de oxid clar se evidențiază cristalite care intens difuzează lumină incidentă. Prin călirea plăcilor monocristalului de GaSe la temperatura de 850°C au fost obținute diferite tipuri de nanoformațiuni de Ga_2O_3 – de la straturi poroase până la microfibre ordonate. Forma geometrică și dimensiunile formațiunilor de Ga_2O_3 la temperatura de călire constantă depind, după cum s-a demonstrat în [15], de durată procesului de călire în atmosfera de O_2 - N_2 .

Morfologia suprafeței materialului sintetizat a fost vizualizată cu ajutorul microscopului cu scanare a fascicolului de electroni SEM de tipul Vega Tescan TS 5130 MM. Imaginile SEM ale suprafeței lingoului după sinteză și ale monocristalitelor de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVD, folosind ca material sursa compusului sintetizat, sunt prezentate în Figura 2. După cum se vede din această figură (a,b), suprafața lingoului este vizual netedă fără macrodefecte granulare sau adâncituri. Fisurile de pe suprafață se formează, probabil, în starea solidă a materialului datorită diferenței dintre coeficientul de dilatare volumică a fiolei și a compusului Ga_2S_3 .

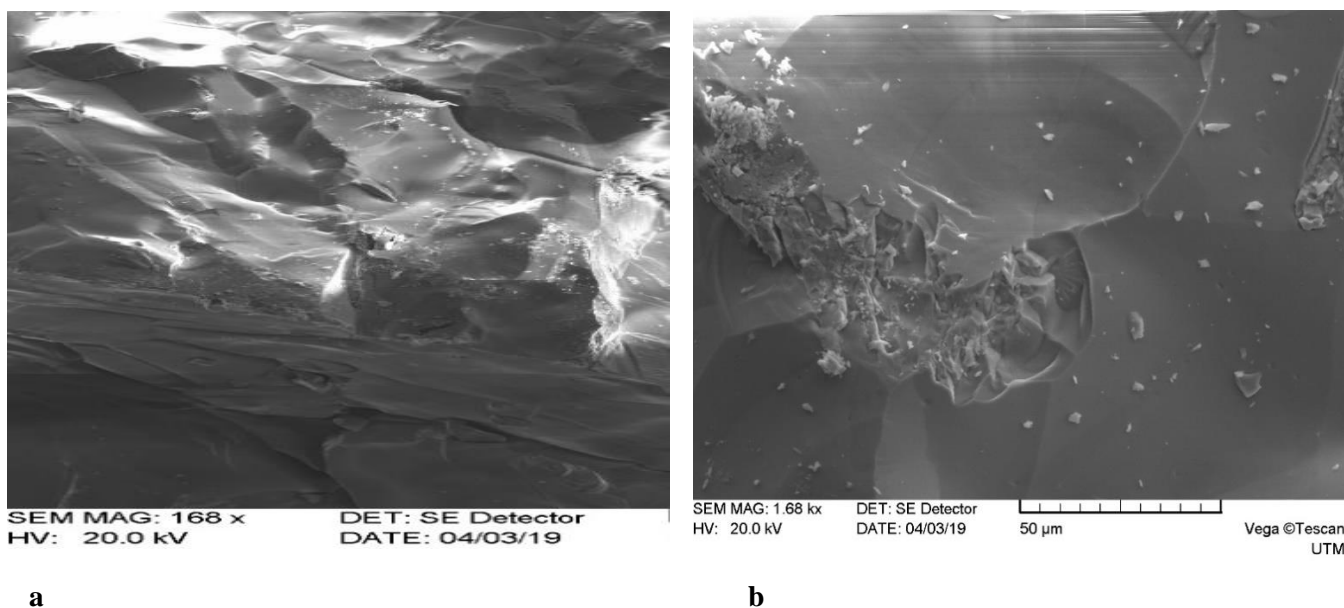


Fig.2. Imaginile SEM (Skanning Electron Microscope) ale suprafeței lingoului Ga_2S_3 sintetizat din componente elementare Ga și S.

Pe imaginea mărită de 10 ori (Fig.2b) se evidențiază bine figurile lamelare de creștere a cristalului de Ga_2S_3 . Imaginea suprafeței despicăturii lingoului de Ga_2S_3 sintetizat este prezentată în Figura 2a. Imaginea prezentată indică structura policristalină a lingoului. Dimensiunile medii ale cristalitelor de Ga_2S_3 variază de la 5÷6 μm până la nanometri.

Prin reacții de transport folosind ca gaz-transportor vaporii de iod (CVD) se obțin monocristale cu suprafețe netede (Fig.3(a,b)).

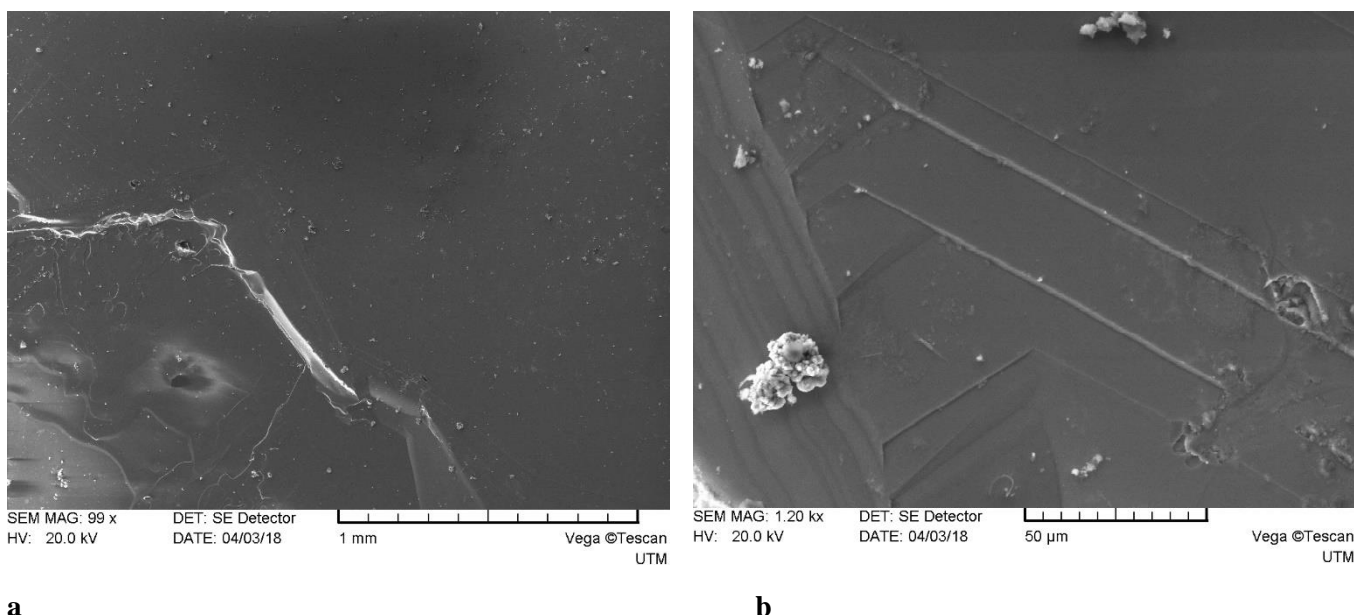


Fig.3. Suprafața monocristalelor Ga_2S_3 crescute prin metoda CVD în atmosfera de vapori I_2 .

După cum se vede din Figura 3b, monocristalitele de Ga_2S_3 cresc sub formă de plăci aranjate sub formă de terase una peste alta. Structură lamelară posedă și monocristalele monocalogenezelor de galiu și indiu (GaS , GaSe , GaTe , InSe). Lamelele acestor compuși sunt legate între ele prin legătură polarizațională slabă, pe canal între lamelele cristalelor Ga_2S_3 acționează forțe iono-covalente puternice.

Imaginile SEM ale suprafeței eşantioanelor obținute prin călire în atmosferă timp de 6 ore a monocristalelor β - Ga_2S_3 crescute prin metoda CVD în atmosfera de I_2 la temperatura 970 K sunt prezentate în Figura 4(a-c).

După cum se vede din imaginea 4a, pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 se formează straturi insulare de oxid Ga_2O_3 cu aria suprafeței de $\sim 1 \text{ mm}^2$. De asemenea, se vede că drept centre de inițiere a creșterii plăcilor de oxid servesc defectele suprafeței monocristalelor Ga_2S_3 . În stratul de oxid se formează multiple fisuri. Probabil, fisurile se formează datorită diferenței dintre coeficienții de dilatare termică a stratului de Ga_2O_3 și a substratului monocristalului Ga_2S_3 . În imaginea SEM mărită de ~ 10 ori (Fig.4b) clar se observă că stratul de oxid de galiu se formează de la anumite centre de oxidare de pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 . La fel, se vede că pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 există defecte insulare cu stabilitate la oxidare mult mai mare decât media pe suprafață. Prezența acestor defecte pe suprafața monocristalelor Ga_2S_3 duce la formarea defectelor cu arii micrometrice Fig.4(c,d) reprezentate haotic pe suprafața plăcii de Ga_2O_3 . După cum se vede din imaginea 4e, suprafața plăcilor de Ga_2O_3 este acoperită cu multiple lamele cu arie de la zeci până la sute de nanometri. Nanostructura analogică a stratului de Ga_2O_3 se obține la fabricarea oxidului din soluții organice [3,16]. În aceste lucrări se arată că marginea benzii de absorbție a acestor straturi de oxid de galiu depinde de atmosfera în care se călesc eşantioanele. Lărgimea benzii interzise a stratului de Ga_2O_3 călitate în oxigen și azot, este de 4,48 eV, pe când a stratului călit în azot este de 4,41 eV.

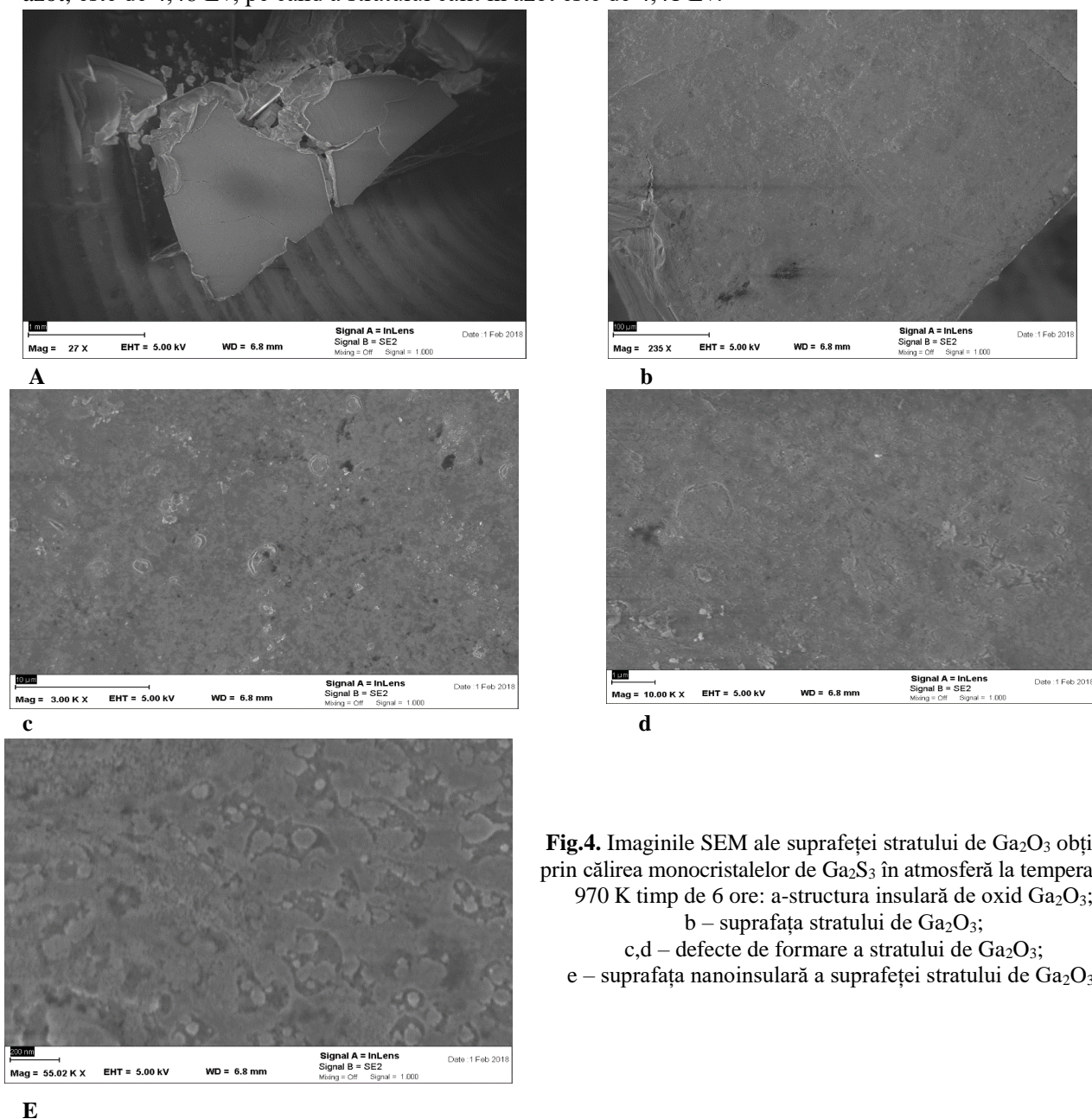


Fig.4. Imaginile SEM ale suprafeței stratului de Ga_2O_3 obținut prin călirea monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă la temperatura 970 K timp de 6 ore: a-structura insulară de oxid Ga_2O_3 ; b – suprafața stratului de Ga_2O_3 ; c,d – defecte de formare a stratului de Ga_2O_3 ; e – suprafața nanoinsulară a suprafeței stratului de Ga_2O_3 .

În Figura 5(a-d) sunt prezentate imaginile SEM ale suprafeței stratului de oxid (Ga_2O_3) format prin călirea monocristalelor de $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ în atmosferă la temperatura de 1070 K timp de 6 ore. După cum se vede din Figura 5a, structura macroinsulară a statului de Ga_2O_3 este analogică cu cea obținută la temperatura de 973 K. Odată cu mărirea grosimii stratului de oxid pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 se lichidează multiplele fisuri prezente în eșantioanele obținute la temperatura de 970 K (Fig.4a). De asemenea, se micșorează densitatea pe suprafața microcavinelor (Fig.5b). Microformațiunile de pe suprafața stratului de Ga_2O_3 bine se evidențiază în imaginea 5c.

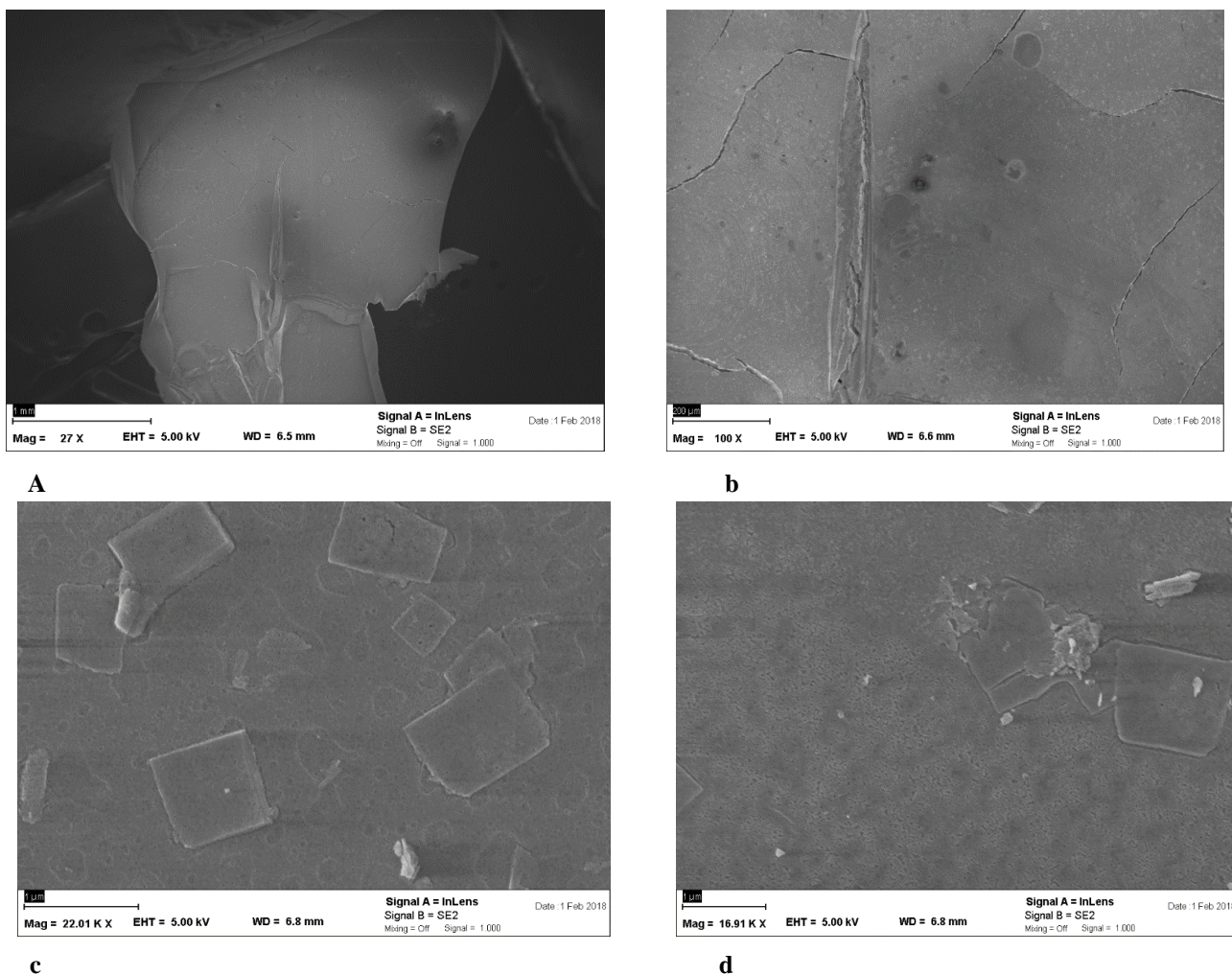
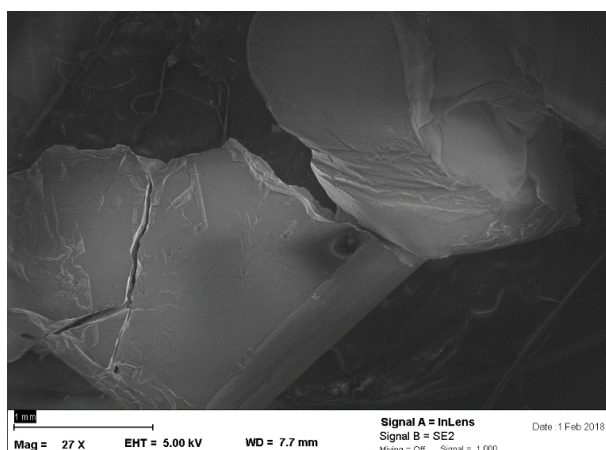


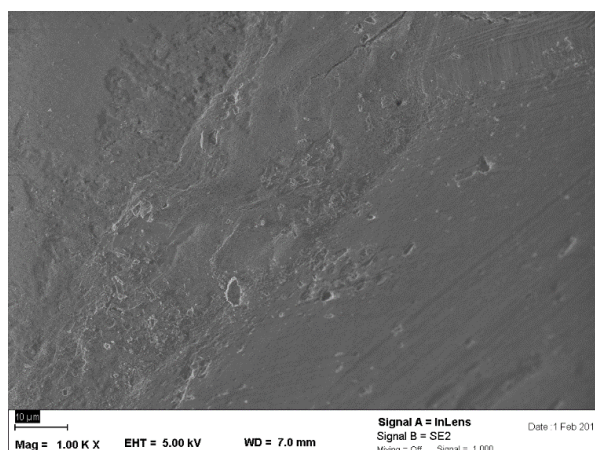
Fig.5. Imaginile SEM ale suprafeței stratului de oxid de galiu format pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 supus călirii în atmosferă la temperatura de 1070 K timp de 6 ore.

Din această prezentare, pe suprafața stratului de oxid clar se observă microformațiuni cristaline de formă dreptunghiulară cu arie de $\sim 0,1 \div 0,2 \mu\text{m}^2$ și muchii drepte. Distribuția acestor formațiuni pe suprafață este neordonată, fapt ce indică la multiplele centre de cristalizare care se inițiază în procesul de creștere a grosimii stratului de oxid Ga_2O_3 pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 . Din imaginea 5d se vede că pentru formarea cristalitelor de Ga_2O_3 de formă geometrică ordonată sunt necesare anumite centre de cristalizare, probabil existente pe suprafața monocristalului de Ga_2S_3 (Fig.3a,b). Imaginile SEM ale suprafeței monocristalului Ga_2S_3 supus călirii în atmosferă la temperatura de 1170 K timp de 6 ore sunt prezentate în Fig.6(a-e).

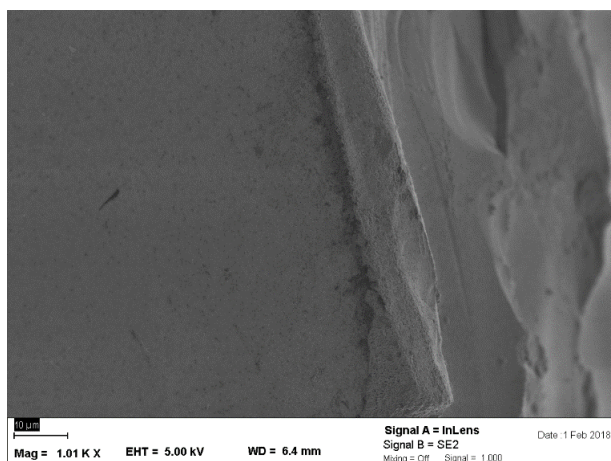
După cum se vede din Figura 6a, creșterea insulară a stratului de oxid Ga_2O_3 se păstrează și la temperatura de 1170 K. Odată cu majorarea grosimii stratului de oxid mult mai pronunțat se evidențiază microgolurile și nanofisurile din stratul de Ga_2O_3 . Structurile de oxid se dezvoltă sub formă de straturi cu viteza de creștere diferită (Fig.6b). În Figura 6c este prezentată imaginea suprafeței stratului de oxid Ga_2O_3 în regiunea de frontieră a teraselor de pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 . Din această prezentare se vede clar că pe suprafața unei terase se formează strat omogen, la nivel micrometric, de oxid, iar la temperatura dintre terase sunt concentrate microdefectele și neomogenitățile stratului.



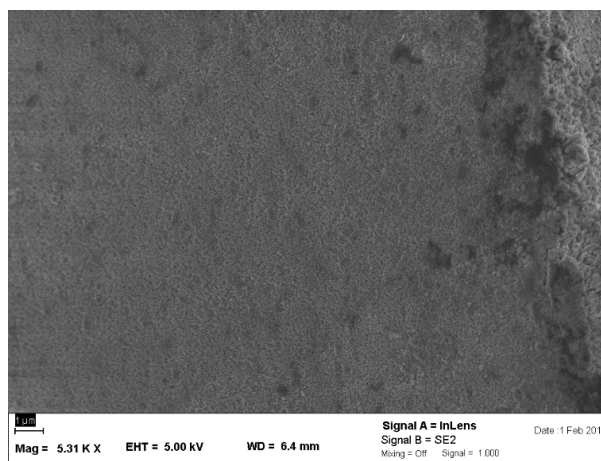
a



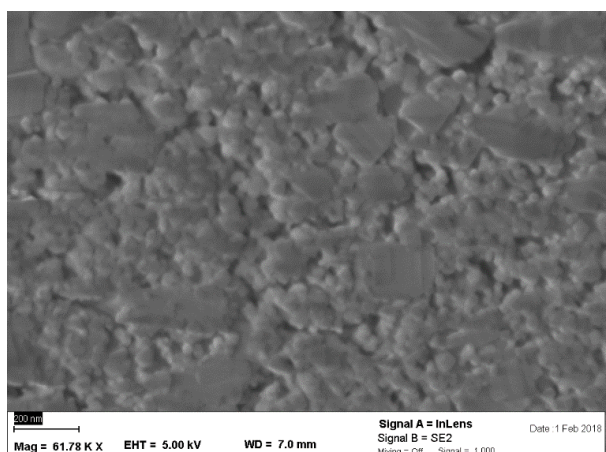
b



c



d



e

Fig.6. Imaginile SEM ale suprafeței stratului de Ga_2O_3 obținut prin călire în atmosferă la temperatura de 1170 K timp de 6 ore a monocristalelor de Ga_2S_3 .

După cum se vede din Figura 6a, creșterea insulară a stratului de oxid Ga_2O_3 se păstrează și la temperatura de 1170 K. Odată cu majorarea grosimii stratului de oxid mult mai pronunțat se evidențiază microgolurile și nanofisurile din stratul de Ga_2O_3 . Structurile de oxid se dezvoltă sub formă de straturi cu viteza de creștere diferită (Fig.6b). În Figura 6c este prezentată imaginea suprafeței stratului de oxid Ga_2O_3 în regiunea de frontieră a teraselor de pe suprafața monocristalului Ga_2S_3 . Din această prezentare se vede clar că pe suprafața unei terase se formează strat omogen, la nivel micrometric, de oxid, iar la temperatura dintre terase sunt concentrate microdefectele și neomogenitățile stratului.

În această regiune a suprafeței se formează un strat de oxid poros compus din nanofire, nanolame și nanocristalite cu muchii bine conturate (Fig.6, d-e). După cum se vede din compoziția imaginilor SEM prezentate în figurile 5c și 6e, dimensiunile cristalelor planare cu formă geometrică dreptunghiulară depind de temperatura de oxidare. Aria maximală a dreptunghiurilor formate la temperatura de 1070 K este de $\sim 1\mu\text{m}^2$, pe când a formațiunilor identice formate la temperatura de 1170 K nu depășește 350 nm^2 . Totodată, suprafața stratului de oxid obținut la temperatura de 1170 K este dens acoperită cu nanoformațiuni granular dezordonate.

Concluzii

Compusul Ga_2S_3 sub formă de policristale sau monocristale la temperaturi înalte sublimă cu emisie preponderent a sulfului atomic. În atmosferă normală galiul rămas formează cu oxigenul oxidul Ga_2O_3 . Astfel, suprafața monocristalelor Ga_2S_3 se acoperă cu un strat de oxid Ga_2O_3 . Grosimea și morfologia suprafeței stratului de oxid depind de temperatură și de durata călirii monocristalelor Ga_2S_3 . În intervalul temperaturilor tratamentului termic de la 970 K la 1170 K stratul de oxid Ga_2O_3 se formează sub formă de microinsulițe compuse din nanopori și nanofire. Structura nanoformațiunilor depinde de defectele suprafeței cristalelor Ga_2S_3 . Pe suprafața netedă a monocristalelor Ga_2S_3 , la temperaturi de călire de 970 K, se formează un strat omogen de nanoformațiuni, pe când pe suprafața stratului de Ga_2O_3 format la temperatura de 1070 K odată cu microformațiunile fără contur bine determinat geometric se formează microcristalite de formă dreptunghiulară. La majorarea temperaturii călirii cu 100°C dimensiunile medii ale cristalelor dreptunghiulare se micșorează și, totodată, se mărește densitatea pe suprafața a nanoformațiunilor cu contururi arbitrare.

Referințe:

1. Rao Pritty, Kumar Sanjiv, Sahoo NK. Influence of boat material on the structure, stoichiometry and optical properties of gallium sulphide films prepared by thermal evaporation. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol.149, no.p.164-171.
2. Yoon Chang-Sun, et al. Blue photoluminescence of α -Ga₂S₃ and α -Ga₂S₃: Fe²⁺ single crystals. In: *Applied physics letters*, 2003, vol.83, no.10, p.1947-1949.
3. Luo Yongming, et al. Synthesis of high crystallization β -Ga₂O₃ 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.
4. OGITA, M, et al. Ga₂O₃ thin films for high-temperature gas sensors. In: *Applied Surface Science*, 1999, vol.142, no.1-4, p.188-191.
5. Hou Yidong, et al. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. In: *Journal of Catalysis*, 2007, vol.250, no.1, p.12-18.
6. LÓPEZ, I., et al. Study of the relationship between crystal structure and luminescence in rare-earth-implanted Ga₂O₃ nanowires during annealing treatments. In: *Journal of Materials Science*, 2014, vol.49, no.3, p.1279-1285.
7. FILIPPO, E., et al. Single crystalline β -Ga₂O₃ nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer. In: *Materials Research Bulletin*, 2013, vol.48, no.5, p.1741-1744.
8. Kim Hyoun Woo, Kim Nam Ho. Formation of amorphous and crystalline gallium oxide nanowires by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Surface Science*, 2004, vol.233, no.1-4, p.294-298.
9. KUMAR, S. et al. A comparative study of β -Ga₂O₃ nanowires grown on different substrates using CVD technique. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol.587, p.812-818.
10. GIRIJA, K., THIRUMALAIRAJAN, S., MANGALARAJ, D. Morphology controllable synthesis of parallelly arranged single-crystalline β -Ga₂O₃ nanorods for photocatalytic and antimicrobial activities. In: *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol.236, p.181-190.
11. Hwang Jih-Shang, et al. Growth of β -Ga₂O₃ and GaN nanowires on GaN for photoelectrochemical hydrogen generation. In: *Nanotechnology*, 2013, vol.24, no.5, p.055401.
12. Ho Ching-Hwa, Chen Hsin-Hung. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga₂S₃. In: *Scientific reports*, 2014, vol.4, p.6143.
13. BAHABRI, F.S., ORAINY, R.H. Growth and Transport Properties of some Gallium Chalcogenides from the Group M₂III X₃VI Semiconductor Compounds. In: *Journal of King Abdulaziz University: Science*, 2011, vol.148, no.634, p.1-29.
14. KOKH, K.A., et al. Study of Ga₂S₃ crystals grown from melt and PbCl₂ flux. In: *Materials Research Bulletin*, 2016, vol.84, p.462-467.
15. FILIPPO, E. et al. Synthesis of β -Ga₂O₃ microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of GaSe single crystal. In: *Applied Surface Science*, 2015, vol.338, p.69-74.

16. NIETO-CABALLERO, FG, et al. β -Ga₂O₃ Particles Formed of a Complex Organic by Electrolysis. In: *Int. J. Electrochem. Sci*, 2015, vol.10, p.9742-9750.

Date despre autor:

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

E-mail: sprincean@gmail.com

ORCID: 0000-0001-6719-7387

Prezentat la 02.05.2019