

Caracterizarea structurală a nanoformațiunilor de Ga_2O_3 obținute prin tratament termic al monocristalelor Ga_2S_3

Dumitru Untila, Veaceslav Sprincean, Mihail Caraman
Universitatea de Stat din Moldova
Chișinău, Republica Moldova
dumitru.untila@yahoo.com, sprincean@gmail.com,
mihailcaraman@yahoo.com

Ala Cojocaru, Oleg Lupan
Functional Nanomaterials, Institute for Materials Science,
Kiel University,
Kiel, Germania
lupanoleg@yahoo.com

Dumitru Untila, Iuliana Caraman, Ion Tighineanu
Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D.
Ghițu"
Academia de Științe a Moldovei
Chișinău, Republica Moldova
iucaraman@yahoo.ca, tiginyanu@yahoo.com

Oleg Lupan, Ion Tighineanu
Departamentul de Microelectronică și Inginerie
Biomedicală
Universitatea Tehnică din Moldova
Chișinău, Republica Moldova

Ala Cojocaru
PhI-Stone AG, Kiel, Germania
sprinala@gmail.com

Leonid Palachi
Universitatea Liberă Internațională din Moldova
Chișinău, Republica Moldova

Rezumat — Prin tratament termic (TT), în atmosferă normală, al monocristalelor β - Ga_2S_3 , cu rețea cristalină monoclinică, la temperaturi din intervalul 970-1170 K, timp de 3-6 ore, suprafața acestora se acoperă cu un strat omogen de β - Ga_2O_3 , cu rețea cristalină monoclinică. La interfața monocristal-oxid se formează nanocristalite de Ga_2O_3 și Ga_2S_3 . Structura cristalină și dimensiunile medii ale cristalitelor sunt analizate prin măsurări XRD, SEM și Raman.

Termeni cheie — Ga_2S_3 , oxidare, Ga_2O_3 , XRD, SEM, Raman.

INTRODUCERE

Ga_2O_3 în stare cristalină se obține de două tipuri, α - Ga_2O_3 cu rețea cristalină romboedrică și β - Ga_2O_3 cu rețea cristalină monoclinică. α - Ga_2O_3 este o fază nestabilă termic, care la temperaturi înalte trece în β - Ga_2O_3 compus stabil la temperaturi înalte [1]. Interes deosebit pentru optoelectronică manifestă β - Ga_2O_3 fiind un semiconductor cu bandă interzisă largă ($E_g = 4,9$ eV), se consideră ca fiind un catod rece eficient și material absorbant de gaze în particular de CO și CO_2 . Având bandă interzisă mult mai largă decât In_2O_3 , și fiind transparent în intervalul spectral UV-NIR β - Ga_2O_3 reprezintă un bun electrod transparent optic în dispozitivele optoelectronice, fotovoltaice și celulele solare [2]. Actualmente nanoformațiunile de Ga_2O_3 pe larg găsesc aplicație în calitate de senzori de gaze, catozi funcționali la temperaturi joase, fotodetectori în regiunea UV.

La moment sunt bine descrise procese tehnologice de obținere a nanocristalitelor de Ga_2O_3 sub formă de

nanopanglici, nanofire, nanofoi ș. a. [3-6]. Aceste nanoformațiuni se obțin atât prin oxidarea Ga metalic cât și prin tratament termic în atmosfera îmbogățită cu oxigen a compușilor galiului nedopat și dopat cu elementele chimice din grupele V și VI. Straturi de Ga_2O_3 compuse din nanoformațiuni de diferite forme și dimensiuni (prisme, conuri, cilindre ș.a.) au fost sintetizate prin metode CVD pe plachete de GaAs în atmosfera de N_2/O_2 . Tipurile nanoformațiunilor depind de temperatura de sinteză și fluxul de gaze în reactor. În [7] stratul de Ga_2O_3 sub formă de ace a fost sintetizat prin oxidarea suprafeței plăcii de GaAs dopat cu Zn. Plăcile de GaAs:Zn au fost supuse tratamentului termic la $T = 1320$ K timp de 40 min în atmosfera O_2 -Ar. Structurile obținute sau prezentat ca emițători de electroni atât în câmp alternativ cât și continuu. În lucrarea [5] s-a studiat dinamica formării acelor de Ga_2O_3 pe suprafața plăcilor de GaSe tratate termic la temperaturi din intervalul 998 K-1200 K. Structurile sub formă de ace astfel obținute manifestă activitate fotocatalitică superioară oxidului TiO_2 folosite pe larg în tehnică [8].

Nanoformațiunile de Ga_2O_3 în această lucrare au fost obținute prin tratament termic al monocristalelor de Ga_2S_3 în atmosferă normală. Se studiază morfologia suprafețelor și structura cristalină a formațiunilor sintetizate la temperaturi din intervalul 1000÷1170 K..

DETALII EXPERIMENTALE

În calitate de material pentru obținerea nanoformațiunilor de Ga_2O_3 au servit monocristalele Ga_2S_3 crescute prin metoda

CVD folosind ca transportor vaporii de I_2 . Materialul primar pentru obținerea monocristalelor Ga_2S_3 a fost sintetizat din componente elementare Ga (5N) și S (5N) luate în cantități stoichiometrice. A fost crescut un lingou cu masa de ~50 g. Cantitățile de Ga și S, cântărite cu precizie de 10^{-4} g, au fost introduse în container din cuarț cu diametrul intern ~20 mm și pereții cu grosimea 3 mm. Inițial containerul din cuarț cu lungimea de ~20 cm a fost tratat timp de 40 min cu soluție și acid fluorhidric, apoi spălate cu apă bidistilată și uscate la temperatura $200\pm 250^\circ C$. Sinteza compusului s-a produs într-un cuptor cu două secții termice. În zona în care se află Ga, temperatura a fost de ~1400 K, iar sulful s-a deplasat în zona cuptorului cu temperatura ~750 K. Presiunea vaporilor de S la această temperatură nu depășea 2 atm [9]. Sulfurul a fost despărțit de zona în care se găsea Ga cu o adâncitură în pereții containerului. Cuptorul forma un unghi de ~15° față de orizontală. Pe parcursul sintezei containerul se rotea în jurul axei cu ~2 rot/min. În rezultatul formării compusului Ga_2S_3 cantitatea de S din zona rece a cuptorului s-a micșorat în timp. După ce sulfurul din sectorul rece al containerului a reacționat cu galiul, temperatura pe lungimea containerului s-a egalat cu ~1400 K. La această temperatură topitura a fost amestecată prin vibrația containerului cu frecvența ~50 Hz, timp de 4 ore, după care temperatura în cuptor s-a micșorat cu ~100°/oră până la ~700 K după care cuptorul a fost deconectat de la sursa de alimentare, iar proba a fost lăsată să se răcească până la temperatura camerei.

Pentru obținerea monocristalelor Ga_2S_3 o cantitate de ~10 g de substanță a fost introdusă în fiole de cuarț cu diametrul între ~20 mm și lungimea 18 ± 20 cm cu cantitatea de 2 mg/cm^3 de I_2 . După evacuarea atmosferei din fiolă până la $5\cdot 10^{-5}$ Torr și ermetizare, s-a introdus într-un cuptor orizontal cu două secții termice de 920 K (zona sursei) și 895 K zona de formare a cristalelor de Ga_2S_3 . Procesul de sinteză a durat ~120 ore. În Fig. 1a este prezentată imaginea fotografică a cristalelor Ga_2S_3 .

Pentru obținerea nanocristalelor de Ga_2O_3 și a compozitelor Ga_2O_3 - Ga_2S_3 monocristalele cu dimensiuni medii de 3-8 mm au fost supuse tratamentului termic la temperatura din intervalul 970 K-1170 K cu durata de la 3 ore până la 6 ore. În Fig. 1b sunt prezentate mostrele tipice de Ga_2O_3 . Morfologia suprafeței nanocristalelor de Ga_2S_3 a fost studiată cu ajutorul microscopului SEM, de tipul Zeiss Ultra Plus, echipat cu sistem de analiză EDX - Oxford Instruments. Structura cristalină a nano și microformațiunilor Ga_2O_3 a fost cercetată prin metoda XRD la o instalație de tipul Rigaku Ultima IV (radiație CuK_α , $\lambda = 1,5406\text{Å}$, 40 kV la 40 mA), detector D/teX Ultra, Rigaku, Japonia) în geometrie Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$), și a spectrelor de difuzie combinată înregistrările la un spectrometru Raman de tipul WITec alpha300.

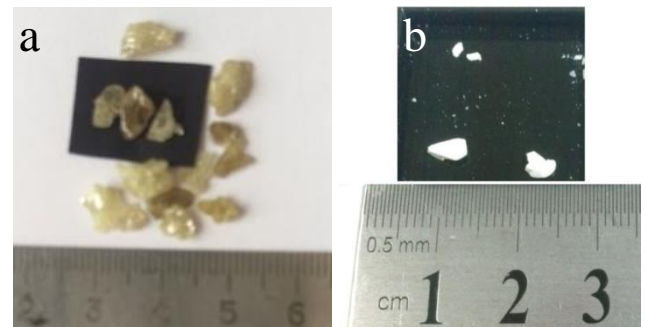


Fig. 1. Imagini ale cristalelor de Ga_2S_3 : până la tratament (a) și după tratament în atmosferă, la temperatura 1170 K, timp de 6 ore (b).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În rezultatul oxidării monocristalelor Ga_2S_3 se obține un material de culoare albă care bine împrăștie lumina incidentă. Întrucât, prin metoda CVD pot fi obținute monocristale de Ga_2S_3 cu rețea cristalină hexagonală (α - Ga_2S_3) stabilă la temperaturi joase ($T < 930$ K) și cu rețea cristalină monoclinică (β - Ga_2S_3) stabilă până la punctul de topire. S-a cercetat structura cristalină a monocristalelor β - Ga_2S_3 cu rețea monoclinică, folosită la fabricarea oxidului β - Ga_2O_3 . În Fig. 2, curba 1, este prezentată diagrama XRD a cristalelor β - Ga_2S_3 . Identificarea reflexelor XRD s-a făcut cu ajutorul cardului PDF 01-071-2672 și este prezentată în Tabelul 1. După cum se vede din acest tabel cristalele Ga_2S_3 folosite la obținerea oxidului Ga_2O_3 au structura monoclinică cu parametrii rețelei $a = 11,107\text{Å}$, $b = 6,395\text{Å}$, $c = 7,021\text{Å}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 121,17^\circ$, monofazice identificate ca tip β - Ga_2S_3 . Caracteristic pentru diagrama XRD a cristalelor β - Ga_2S_3 este prezentată reflexia intensă la unghiuri $2\theta < 27^\circ$ [10]. Această particularitate se păstrează și la scara dimensiunilor submicrometrice a cristalelor β - Ga_2S_3 crescute sub formă de conuri, prisme ș.a. [11].

În rezultatul călirii cristalelor β - Ga_2S_3 în atmosferă normală suprafața acestora se acoperă cu un strat de oxid de culoare albă.

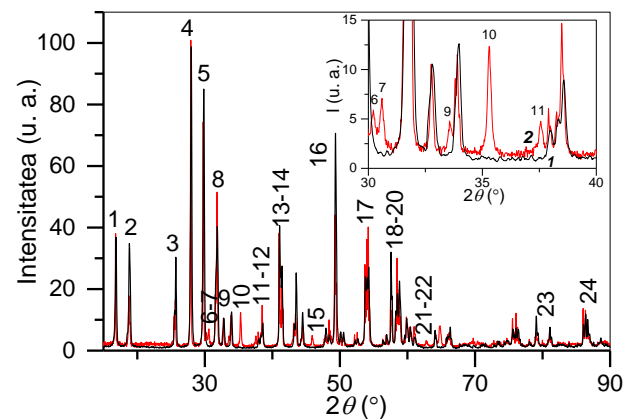


Fig. 2. Diagramele XRD ale cristalelor de Ga_2S_3 : până la tratament (curba 1, culoare neagră) și după tratament în atmosferă, la temperatura 1070 K, timp de 4 ore (curba 2, culoare roșie).

TABELUL 1. Interpretarea maximelor din diagramele XRD ale cristalelor de Ga₂S₃: până la tratamentul (PT) și după tratamentul (DT) în atmosferă, la temperatura 1070 K, timp de 4 ore (b).

Nr.	Valori experimentale		Carduri PDF*			
	PT	DT	Compus	2θ (°)	I, u. a.	h k l
1.	16,86	16,78	Ga ₂ S ₃	16,70	61,4	1 1 0
2.	18,84	18,76	Ga ₂ S ₃	18,66	40,5	2 0 0
3.	25,70	25,63	Ga ₂ S ₃	25,58	17,9	-2 0 2
4.	28,00	27,90	Ga ₂ S ₃	27,82	100,0	0 2 0
5.	29,86	29,77	Ga ₂ S ₃	29,72	75,9	0 0 2
6.		30,17	Ga ₂ O ₃	30,12	45,6	4 0 0
7.		30,59	Ga ₂ O ₃	30,51	56,0	-4 0 1
8.	31,86	31,74	Ga ₂ S ₃	31,76	33,2	0 2 1
9.		33,56	Ga ₂ O ₃	33,49	25,3	-1 1 1
10.		35,29	Ga ₂ O ₃	35,22	100	1 1 1
11.		37,56	Ga ₂ O ₃	37,48	34,8	4 0 1
12.	38,58	38,48	Ga ₂ S ₃	38,44	6,9	1 1 2
13.	41,08	40,99	Ga ₂ S ₃	40,95	29,4	2 2 1
14.	41,44	41,44	Ga ₂ S ₃	41,37	12,7	-3 1 3
15.		45,87	Ga ₂ O ₃	45,84	21,5	-3 1 2
16.	49,36	49,30	Ga ₂ S ₃	49,29	53,8	-3 3 1
17.	54,04	53,99	Ga ₂ S ₃	53,99	24,9	0 2 3
18.	57,58	57,60	Ga ₂ S ₃	57,61	4,4	0 4 0
			Ga ₂ O ₃	57,66	25,7	-3 1 3
19.	58,82	58,78	Ga ₂ S ₃	58,78	15,6	-3 3 3
20.	59,90	59,84	Ga ₂ S ₃	59,85	7,6	5 1 1
21.		62,77	Ga ₂ O ₃	62,74	11,4	7 1 0
22.		64,76	Ga ₂ O ₃	64,71	33,4	-7 1 2
23.	81,10	81,02	Ga ₂ S ₃	81,07	3,0	3 5 0
			Ga ₂ O ₃	81,01	0,1	10 0 0
24.	86,40	86,36	Ga ₂ S ₃	86,45	5,0	6 4 0
			Ga ₂ O ₃	86,35	1,3	0 0 5

Carduri PDF: Ga₂S₃ 01-071-2672; Ga₂O₃ 01-087-1901.

În Fig. 2, curba 2, este prezentată diagrama XRD a materialului obținut prin tratament termic la temperatura 1075 K timp de 4 ore în atmosferă normală. Identificarea reflexelor XRD făcută cu ajutorul cardurilor PDF 01-071-2672 (Ga₂S₃) și 01-087-1901 (β-Ga₂O₃) și este prezentată în Tabelul 1. După cum se vede din acest tabel odată cu liniile de radiație X difractate de la planele cristaline a cristalelor β-Ga₂S₃ sunt prezente și liniile XRD de la planele cristaline a cristalelor oxidului β-Ga₂O₃ (rețea cristalină monoclinică). Întrucât multe linii de difracție a cristalelor Ga₂S₃ și β-Ga₂O₃ se suprapun, o deosebire clară dintre structura diagramelor XRD a cristalelor Ga₂S₃ și β-Ga₂O₃ este bine evidențiată în Fig. 2, Inset.

Menționăm că liniile de difracție cu componente satelit din regiunea unghiurilor 2θ egale cu 31°, 38°, 42°, 54°, 58° și 76°, sunt caracteristice difracției XRD de la nanofire de β-Ga₂O₃ [12]. După cum se vede din această prezentare reflexia XRD de la materialul compozit au un contur larg, fapt care indică dimensiuni mici a cristalelor.

Dimensiunile medii *d* ale cristalelor Ga₂S₃ și β-Ga₂O₃ componente ale compozitului au fost calculate cu ajutorul formulei Debye-Scherrer [13]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

unde *k* - este constanta Scherrer egală cu 0,94, *λ* - lungimea de undă a radiației X, *θ*_{hkl} - unghiul de difracție Bragg, *β* - lărgimea liniei de difracție la jumătatea intensității maxime a liniei XRD de la planele cu indicii Miller (*h k l*). Dimensiunile medii ale cristalelor de β-Ga₂S₃ și β-Ga₂O₃ din compozit sunt

egale respectiv cu 520 Å și 616 Å. Așa dar în procesul de formare a nanocristalitelor de Ga₂O₃ are loc granulara la dimensiuni nanometrice a cristalelor de Ga₂S₃.

Morfologia suprafeței materialului, compozit obținut la trei temperaturi 970 K, 1070 K și 1170 K bine se evidențiază în imaginile SEM. În Fig. 3a este prezentată imaginea suprafeței paralele la axa cristalografică *b* a cristalului Ga₂S₃ supus tratamentului termic în atmosferă normală la temperatura 970 K, timp de 6 ore. Din această imagine clar se evidențiază două tipuri de formațiuni - unghiulare care cresc pe suprafață și de formă circulară bine conturate.

După cum se vede în această prezentare densitatea formațiunilor circulare este mică. Acestea probabil corespund oxizilor de galiu format la temperaturi relativ joase cum ar fi politipul hexagonal α-Ga₂O₃ sau GaO. Acest tip de formațiuni la temperatura de oxidare de 1070 K nu se observă Fig. 3b. La această temperatură aria insulelor care acoperă suprafața cristalului Ga₂S₃ este de câteva zeci de μm². În Fig. 3c este prezentată imaginea SEM a suprafeței perpendiculare la axa *b* a eșantionului de Ga₂S₃ tratat termic la 1070 K în atmosferă normală. După cum se vede din această imagine formațiunile preponderent au o formă geometrică de pătrate sau dreptunghiuri cu arii cuprinse într-un interval larg de dimensiuni de la 0,01÷0,7 μm². În lucrarea [14] se cercetează structura cristalină a compozitului obținut prin metoda CVD în atmosfera N₂/O₂ pe substrat de GaAs.

Formațiuni omogene s-au obținut și pe suprafața (1 1 1) a plăcii de GaAs tratate termic în atmosferă de O₂-Ar. La temperatura 1020 K suprafața (1 1 1) plăcii de GaAs care este acoperită cu un strat omogen de oxid de Ga₂O₃ pe când la temperaturi mai înalte are loc formarea cristalelor cu arii submicrometrice cu forma de paralelogram practic hexagon analogic imaginilor cristalelor formate pe suprafața perpendiculară la axa *b* a cristalelor β-Ga₂S₃ (Fig. 3c). Suprafețele eșantioanelor obținute la temperatura 1170 K sunt acoperite cu un strat cuaziomogen de oxid β-Ga₂O₃ (Fig. 3d). Odată cu microformațiunile geometrice ordonate cu suprafețe netede stratul de oxid β-Ga₂O₃ conține o densitate mare de formațiuni cu dimensiuni de la unități până la zeci de nm (Fig. 3e-f).

Informație veridică despre compoziția stratului de compozit crescut pe suprafața nanocristalelor de β-Ga₂S₃ se obține din analiza spectrelor Raman. Benzile de difuziune Raman se identifică ca moduri de vibrație ale rețelei cristaline. Spectrul de împrăștiere difuză a radiației de la eșantioanele obținute în rezultatul tratamentului termic la temperaturile 1070 K și 1170 K sunt prezentate în Fig. 4a și b. Modurile de vibrație ale cristalelor de β-Ga₂O₃ cu dimensiuni cuprinse între 10 μm și 200 μm, cât și intensitățile relative sunt introduse în Tabelul 2.

Odată cu linia intensă de la 228,4 cm⁻¹ în spectru se evidențiază bine liniile cu numerele de undă 147,92 cm⁻¹, 327,41 cm⁻¹ și 386,44 cm⁻¹. Numerele de undă a benzilor de vibrație Raman de la pulberi de β-Ga₂S₃ se deosebesc cu 4-6 cm⁻¹ de la numerele de undă a benzilor de vibrație de la monocristalele de β-Ga₂S₃ prezentate în lucrarea [15].

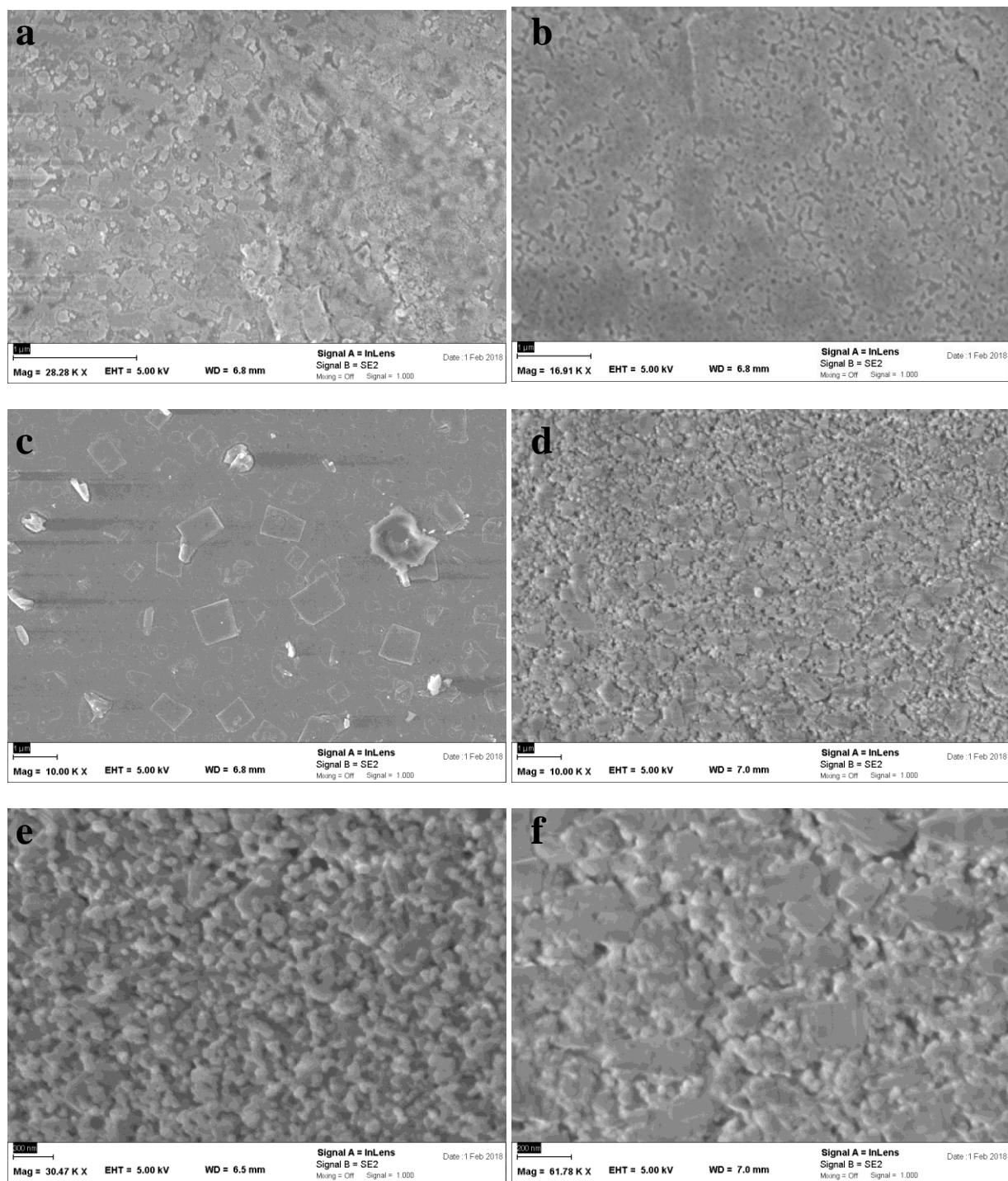


Fig. 3. Imaginile SEM ale suprafeței cristalelor de Ga₂S₃ tratat termic în atmosferă normală timp de 6 ore la: 970 K (a), 1070 K (b-c), 1170 K (d-f).

Totodată în această lucrare este stabilită simetria benzilor de vibrație. În intervalul numerelor de undă de la 115 cm^{-1} până la 770 cm^{-1} sunt bine evidențiate 11 moduri de vibrație. Banda cu maxim la $115,2\text{ cm}^{-1}$ bine corelează cu vibrația dublă degenerată de tip *E* în nanocristalele $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (Tabelul 2). După cum se vede din comparația coloanelor 2 și 3 (Tabelul 2) nu se observă alte coincidențe a numerelor de undă a pulberii $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ și a stratului de oxid de pe suprafața cristalelor Ga₂S₃. În lucrarea [16] modul 115 se interpretează

ca vibrație a rețelei cristaline de la planele atomice în cristalele Ga. Întrucât diagramele XRD nu conțin urme ale reflexelor de la aceste cristale noi considerăm că acest mod de vibrație corespunde rețelei monoclinică $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ prezența căreia este bine argumentată în diagramele XRD (Fig. 2). După cum se vede din Tabelul 1 diagramele XRD conțin un ansamblu de linii de difracție identificat ca direcție de la planele atomare în cristalele $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Numerele de undă ale liniilor difuziei combinate și intensitățile relative sunt introduse în Tabelul 2.

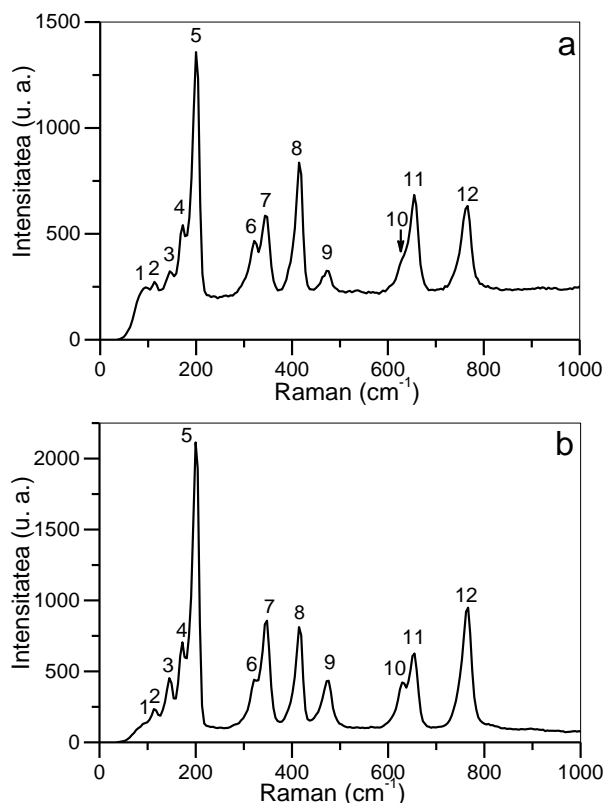


Fig. 4. Spectrele Raman ale eșantioanelor obținute prin tratament termic în atmosferă timp de 6 ore, la temperaturile 1070 K (a) și 1170 K (b).

TABELUL 2. Numerele de undă corespunzătoare liniilor din spectrul Raman (pulbere 10-200 μm) de la cristalite de $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, la excitare cu radiația 532 nm (0,1 W) și ale eșantioanelor obținute prin TT în atmosferă, timp de 6 ore, la temperaturile 1070 K și 1170 K.

Nr.	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ NT		$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ TT			
	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I , u. a.	1070K		1170K	
			$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I , u. a.	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	I , u. a.
1.	67,5	19,0	94,1	247,3	94,76	135,3
2.	84,0	9,9	114,2	273,2	115,2	235,0
3.	116,6	15,2	145,7	323,4	145,7	452,3
4.	141,7	11,3	171,6	540,7	171,6	705,4
5.	147,9	26,8	199,6	1358,4	199,6	2014,0
6.	228,4	100,0	322,3	466,5	321,3	441,3
7.	302,4	18,0	345,9	585,6	346,2	831,8
8.	327,4	22,0	415,8	836,2	414,8	812,1
9.	386,4	30,8	475,5	325,6	475,5	431,3
10.			627,7	378,5	629,4	421,5
11.			655,6	683,8	654,6	625,7
12.			766,0	631,5	766,0	949,0

Necoincidența frecvențelor de vibrație (în cm^{-1}) ale cristalelor de $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ cu numerele de undă din spectrele Raman a eșantioanelor oxidate indică că radiația laser cu $\lambda = 532$ nm a excitat numai stratul de oxid de la suprafața eșantionului, care după cum se vede din imaginile SEM sunt omogen acoperite cu strat de oxid de galiu cu grosimea de ~ 1 μm . De asemenea, din Fig. 4 se vede că majorarea temperaturii tratamentului termic (TT) de la 1070 K la 1170 K duce la evidențierea mult mai bună a benzilor de vibrație $346,2$ cm^{-1} și $629,4$ cm^{-1} , care sunt active și în ansambluri de nanofire, nanopanglici, nanolame de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obținute prin diverse procedee tehnologice [15, 17-19].

Simetria modelor de vibrație în cristalele de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ este bine studiată în lucrarea [20] în care vibrațiile din intervalul numerelor de undă $160\text{-}420$ cm^{-1} se consideră ca moduri de vibrație simetrice nedegenerate de tip A_g . Linia de difracție dominantă în spectrul Raman cu număr de undă $199,6$ cm^{-1} se interpretează ca moduri de vibrație și translație a ansamblurilor de atomi tetraedru-octaedru, pe când modurile de vibrație din intervalul $600\text{-}700$ cm^{-1} se asociază întinderii și contactării tetraedrelor GaO_4 [21, 22].

Din analiza spectrelor de difuzie Raman și a diagramelor XRD putem conchide că în rezultatul tratamentului termic la temperaturile 1070 K și 1170 K timp de 6 ore în atmosfera normală suprafața nanocristalelor Ga_2S_3 se acoperă cu un strat omogen de oxid $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, fapt confirmat și prin imaginile SEM.

CONCLUZII

Straturi omogene de oxid $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ au fost fabricate prin tratament termic al monocristalelor de $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ în atmosfera normală la temperatura cuprinsă în intervalul $970\text{-}1170$ K. S-a stabilit ca forma nanoformațiunilor obținute la temperatura 1070 K depinde de orientarea cristalografică a suprafeței pe care cresc nanoformațiunile. Stratul de oxid crescut pe substratul $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ la temperatura 1070 K și 1170 K este dens și omogen structural. Liniile de difracție a razelor X identificate ca reflexe de la planele atomare în $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, cât și dimensiunea nanometrică a acestora indică că la interfața $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ are loc nanogranularea suprafeței cristalului de 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] A. E. Vol, "Stroenie i svoitva dvoynikh metallicheskih system (Structure and properties of binary metallic systems)", vol. 2. Moscow: Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit., 1962.
- [2] S. Kumar, and R. Singh, "Nanofunctional gallium oxide (Ga_2O_3) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices", Phys. Status Solidi RRL, vol. 7, pp. 781-792, 2013.
- [3] V. M. Bermudez, and S. M. Prokes, "Infrared spectroscopy and surface chemistry of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanoribbons", Langmuir, vol. 23, pp. 12566-12576, 2007.
- [4] K. F. Cai, S. Shen, C. Yan, and S. Bateman, "Preparation, characterization and formation mechanism of gallium oxide nanowires", Curr. Appl Phys., vol. 8, pp. 363-366, 2008.
- [5] E. Filippo, M. Siciliano, A. Genga, G. Micocci, A. Tepore, and T. Siciliano, "Single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer", Mater. Res. Bull., vol. 48, pp. 1741-1744, 2013.

- [6] B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung et al., “ β - Ga_2O_3 nanowires synthesized from milled GaN powders”, *App. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 479-481, 2002.
- [7] Y. Bayam, V. J. Logeeswaran, A. M. Katzenmeyer, R. J. Chacon, M. C. Wong, C. E. Hunt et al., “Synthesis and field emission characteristics of Ga_2O_3 nanorods with ultra-sharp tips”, *Nanotechnology. NANO'08. 8th IEEE Conference on. 2008. IEEE.*, pp. 573-575, 2008.
- [8] E. Filippo, M. Tepore, F. Baldassarre, T. Siciliano, G. Micocci, G. Quarta et al., “Synthesis of β - Ga_2O_3 microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of $GaSe$ single crystal”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 338, pp. 69-74, 2015.
- [9] R. E. Honig, and D. A. Kramer, “Vapor pressure curves of the elements”, *RCA Rev.*, vol. 30, pp. 285, 1969.
- [10] A. P. Velmuzhov, M. V. Sukhanov, A. M. Potapov, A. I. Suchkov, and M. F. Churbanov, “Preparation of extrapure Ga_2S_3 by reacting GaI_3 with sulfur”, *Inorg. Materials*, vol. 50, pp. 656-660, 2014.
- [11] Y. Zhang, C. Chen, C. Y. Liang, Z. W. Liu, Y. S. Li, and R. Che, “Strain-tuned optoelectronic properties of hollow gallium sulphide microspheres”, *Nanoscale*, vol. 7, pp. 17381-17386, 2015.
- [12] Y. Li, T. Tokizono, M. Liao, M. Zhong, Y. Koide, I. Yamada et al., “Efficient assembly of bridged β - Ga_2O_3 nanowires for solar-blind photodetection”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, pp. 3972-3978, 2010.
- [13] B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction”, London - Amsterdam - Don Mills: Wesley Publishing Company INC., 1972.
- [14] C. Galvan, M. Galvon, J. S. Arias-Ceron, E. Lopez-Luna, H. Vilchis, and V. M. Sanchez-R, “Structural and Raman studies of Ga_2O_3 obtained on $GaAs$ substrate”, *Mater. Sci. Semicon. Process.*, vol. 41, pp. 513-518, 2016.
- [15] J. Li, X. Chen, Z. Qiao, M. He, and H. Li, “Large-scale synthesis of single-crystalline β - Ga_2O_3 nanoribbons, nanosheets and nanowires”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, pp. L937-L941, 2001.
- [16] J. A. Creighton, and R. Withnall, “The Raman spectrum of gallium metal”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 326, pp. 311-313, 2000.
- [17] V. I. Nikolaev, A. I. Pechnikov, S. I. Stepanov, I. P. Nikitina, A. N. Smirnov, A. V. Chikiryaka et al., “Epitaxial growth of $(2^- 01)$ β - Ga_2O_3 on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 47, pp. 16-19, 2016.
- [18] J. Q. Ning, S. J. Xu, P. W. Wang, Y. P. Song, D. P. Yu, Y. Y. Shan et al., “Microstructure and micro-Raman studies of nitridation and structure transition of gallium oxide nanowires”, *Mater. Charact.*, vol. 73, pp. 153-157, 2012.
- [19] Y. Zhu, Q. K. Yu, G. Q. Ding, X. G. Xu, T. R. Wu, Q. Gong et al., “Raman enhancement by graphene- Ga_2O_3 2D bilayer film”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 48, 2014.
- [20] B. Liu, M. Gu, and X. Liu, “Lattice dynamical, dielectric, and thermodynamic properties of β - Ga_2O_3 from first principles”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 172102, 2007.
- [21] D. Dohy, G. Lucazeau, and A. Revcolevschi, “Raman spectra and valence force field of single-crystalline β - Ga_2O_3 ”, *J. Solid State Chem.*, vol. 45, pp. 180-192, 1982.
- [22] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee et al., “Catalytic growth of β - Ga_2O_3 nanowires by arc discharge”, *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 746-750, 2000.