CZU: 620.3:669.871:621.3.084

MICRO AND NANOCOMPOSITES OF GALLIUM OXIDES AND CHALCOGENS AS RADIATION RECEIVERS AND GAS SENSORS

MICRO ȘI NANOCOMPOZITE DE OXIZI ȘI CALCOGENI A GALIULUI CA RECEPTORI DE RADIAȚIE ȘI SENZORI DE GAZE

Veaceslav SPRINCEAN ORCID ID: 0000-0001-6719-7387
Universitatea de Stat din Moldova e-mail: veaceslav.sprincean@usm.md

Mihail CARAMAN ORCID ID: 0000-0001-8225-8600
Universitatea de Stat din Moldova e-mail: mihailcaraman@yahoo.com

Abstract: *By thermal treatment (TT) in water vapor atmosphere at 750 ℃ and 900 ℃ of β-GaS and ε-GaSe single-crystalline wafers, Ga_2S_3/Ga_2Se_3 - GaS/GaSe and β-Ga_2O_3 - GaSe/GaSe layers formed by nanowires and nanopangles photosensitive in the far Ultra-Violet (UVC) region were obtained. The electrical conductivity of β-Ga_2O_3 layer on GaS/GaSe substrate increases under the influence of water vapor. The link between the relative humidity of water vapor in the atmosphere and the electrical conductivity of the β-Ga_2O_3 layer was established.*
Keywords: nanowires, nanopangles. β-Ga_2O_3, GaS, GaSe, Ga_2S_3, Ga_2Se_3.

Introducere

Compușii galiului cu sulful și seleniu (GaS și GaSe) sunt materiale cu proprietăți caracteristice semiconductorilor cu conductibilitate electrică prin electroni și goluri respectiv [1, 2]. Cristalitele de GaS și GaSe sunt formate din împachetări planare de atomi S/Se și Ga de tipul S/Se – Ga – Ga – S/Se cu legături iono-covalente în interiorul pachetului și legături polarizaționale slabe (legături Van-der-Waals) între împachetări.

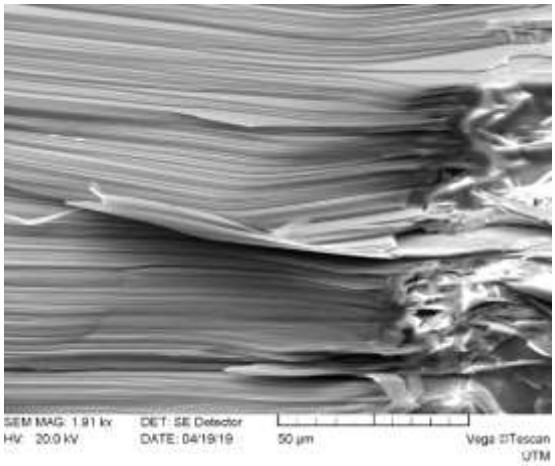


Figura 1 Imaginea SEM a secțiunii transversale a plăcii de GaS

(c). În cristale planele atomare S/Se megiește sunt aranjate astfel încât se formează fisuri cu lățimea de ~0,3 nm în care ușor difuzează atomi și molecule [3]. Acest proces este stimulat și de faptul că legăturile de valență la suprafața împachetărilor stratificate sunt închise prin ce este mică probabilitatea ca atomii difuzați să genereze noi proprietăți fizico-chimice în particular a cristalelor GaS și GaSe [4]. Studiile recente au demonstrat că atât GaS cât și GaSe sunt materiale cu perspectivă aplicativă în senzori de gaze, fotoreceptori pentru domeniul vizibil și efectivi fotocatalizatori pentru disocierea apei, producere de H_2 și degradarea compușilor organici toxici [5, 6]. După cum sa demonstrat prin măsurători a diagramelor XRD și a spectrelor Raman tratamentul termic (TT) în flux de argon a plăcilor cristaline de GaS și GaSe la temperaturi care nu depășesc 700 °C au loc transformări de fază GaS-Ga_2Se_3 [7] și GaSe-Ga_2Se_3 [8]. La temperaturi 820 ÷ 900 °C în atmosferă cu oxigen sau vapori de apă are loc emisia componentei volatile (S/Se) și formarea politipului β-Ga_2O_3. Ga_2O_3 este un compus chimic polimorf (α, β, γ, δ, ε și k). Proprietăți fizice (optice, electrice) stabile într-un interval larg de temperaturi sunt caracteristice pentru faza β-Ga_2O_3. Politipul α-Ga_2O_3 trece în β-Ga_2O_3 la temperaturi mai mari de 700 °C [9-11]. β-Ga_2O_3 este un semiconductor de tip n cu lărgime a benzii interzise cuprinse în intervalul de energii 4,6÷4,9 eV este transparent optic în regiunea vizibilă și infraroșu apropiat și este un bun conductor de electricitate [12, 13]. Straturile subțiri formate din nanoformațiuni (nanofire, nanolame ș.a.) de β-Ga_2O_3 posedă conductibilitate electrică scăzută[14, 15].

Materiale și metodica experimentului

Compușii GaS și GaSe au fost sintezați din elemente chimice Ga(5N), S(5N) și Se (6N) luate în cantități stoichiometrice în fiole din cuarț într-un cuptor la temperatura 1200 °C. Monocristalele GaS și GaSe cu masa ~20 g au fost obținute prin metoda Bridgman într-un cuptor cu două sectoare termice cu temperatura 1100 °C și 850 °C respectiv. Prin trecerea topiturii prin gradientul de temperaturi de ~100 °C/cm au fost obținute monocristale perfecte cu diametrul ~12 mm și lungimea ~25 mm. Din monocristale masive prin despicare au fost obținute plăci plan paralele cu grosimea 200÷400 μm. Structurile β-Ga_2O_3-GaS și β-Ga_2O_3-GaSe au fost obținute prin TT în aer cu vapori de apă la temperatura 800÷900 °C. Mostrele experimentale de receptori de radiație ultravioletă (UV) și de senzori de umiditate au fost fabricate pe baza straturilor micro și nanostructurale din β-Ga_2O_3 obținute prin TT în atmosferă normală la temperaturi din intervalul de la 750 °C până la 900 °C a plăcilor monocristaline de GaS și GaSe cu grosimi 150÷250 μm.

Structura și compoziția straturilor obținute la temperatura 900 °C au fost studiate prin difracție a razelor X cu lungimea de undă $\lambda_{CuK\alpha}$=1,54060 Å la instalația de tipul Seifert 3000 TT și pe baza spectrelor micro-Raman la excitare cu lungimea de undă λ=532 nm înregistrate la instalația WITec Alpha 300 RA (Ulm, Germany). Morfologia suprafeței straturilor micro și nanostrucurate de β-Ga_2O_3 obținute prin TT a plăcilor de GaS/GaSe a fost analizate pe baza imaginilor înregistrate cu ajutorul microscopului cu scanare a fascicolului de electroni SEM Zeiss Ultra Plus. Proprietățile optice în regiunea marginii benzii de absorbție optică a straturilor de β-Ga_2O_3 au fost studiate la temperatura camerei folosind spectrele de reflexie difuză. Caracteristicele spectrale a fotorăspunsului straturilor de β-Ga_2O_3 au fost înregistrate la o instalație spectrofotometrică pe baza monocromatorului MDR-2 la excitare cu radiația emisă de lampa cu arc electric în Xe cu puterea de 1000 W. Intensitatea fotocurentului a fost înregistrată cu electrometru V7-30. De asemenea și răspunsul senzorilor la umiditate a fost înregistrat cu electrometrul V7-30. În calitate de electrozi pe suprafața straturilor din β-Ga_2O_3 cu aria 15 mm^2au fost depuse două benzi de In la distanță ~3 mm și.

Rezultate experimentale și interpretări

În Figura 2 sunt prezentate diagramele XRD a materialului obținut prin TT la temperaturile 750 °C și 900 °C timp de 6 ore în atmosfera plăcilor monocristaline β-GaS. După cum se vede din această prezentare liniile intense de la unghiurile 2θ: 22,94º; 33,64º; 46,85º; 73,82º conform cardului Card PDF 740-277 corespund difracției razelor X cu $\lambda_{CuK\alpha}$=1,54060 Å de la ansamblurile de plane cristalografice a

cristalitelor de GaS cu rețea cristalină hexagonală. Totodată în această diagramă se evidențiază o linie intensă la 2θ: 20,66º și alte două linii de intensitate mică la 2θ egal cu 49,40º și 63,93º care conform cardului PDF 760752 corespund cristalelor Ga_2S_3 cu rețea cristalină monoclinică. În diagrama XRD a eșantionului obținut la temperatura 900 °C (Figura 2b) lipsesc reflexiile de la rețeaua hexagonală a cristalelor GaS fapt care indică despre oxidare completă a eșantionului.

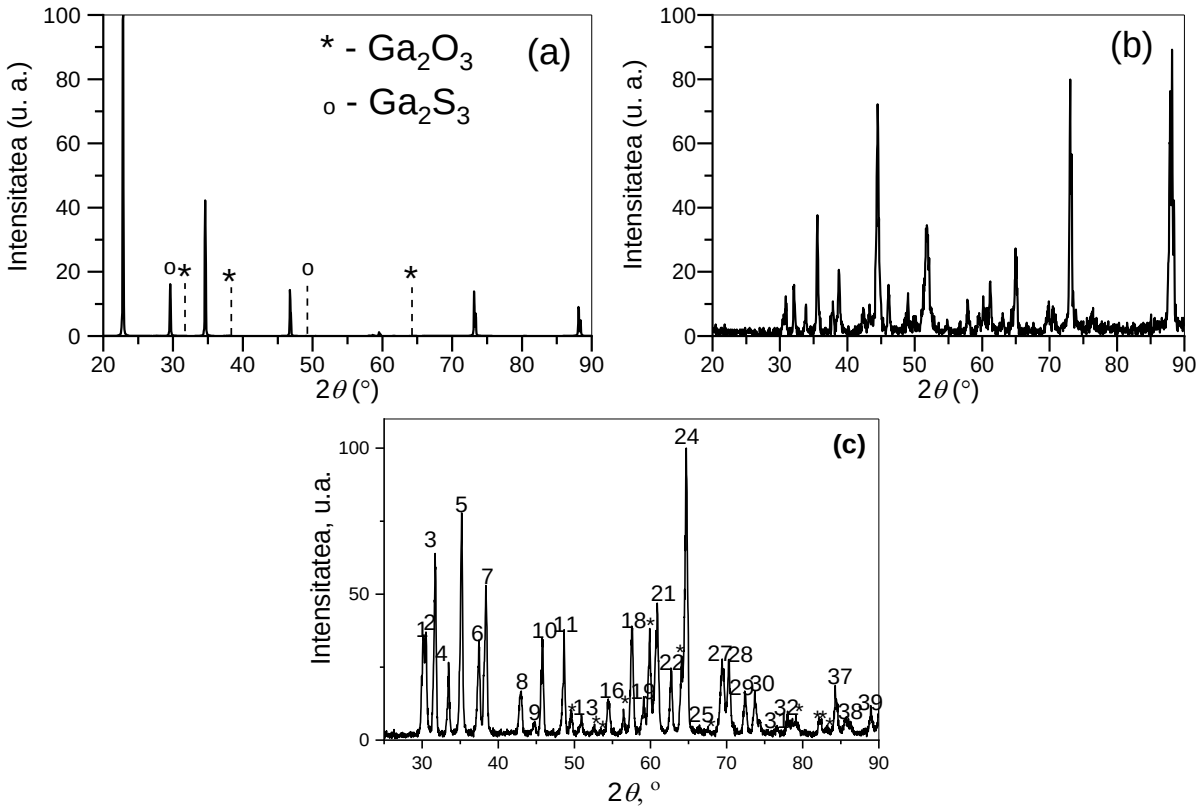


Figura 2 Diagrama XRD a materialului obținut prin TT în atmosferă a plăcilor monocristaline de GaS timp de 6 ore la temperatura 750 °C (a) și 900 °C (b), și a compusului β-Ga_2O_3 obținut prin TT în atmosferă la temperatura 900°C timp de 6 ore a cristalelor ε-GaSe (c)

Liniile XRD intense la unghiurile 2θ egal cu 35,15º; 44,73º; 52,48º; 72,40º și 82,61º conform cardului PDF 741-776 corespund reflexelor de la planele atomare cu indicii Miller (1 1 1); (1 0 -6); (2 1 5); (4 1 -1); (2 2 4) a rețelei monoclinice β-Ga_2O_3 cu parametrii a=5,800 Å; b=3,040 Å; c=12,230 Å și β=103,70º. Totodată în această diagramă XRD se evidențiază un șir de linii cu intensitate mică la unghiurile 2θ egal cu 29,70º; 31,71º; 43,30º; 76,20º, care conform cardului PDF 760-752 se identifică ca reflexe de la ansamblurile de plane cu indicii (0 0 2); (-3 1 2); (1 3 0) a rețelei monoclinice Ga_2S_3 cu parametrii a=11,14 Å; b=6,411 Å; c=7,038 Å și β=121,22º. Putem conchide că eșantionul format la temperatura 750 °C este compus din cristalite de GaS cu o cantitate mică de β-Ga_2O_3, pe când materialul obținut la temperatura 900 °C este compus din cristalite de β-Ga_2O_3 cu o mică cantitate de cristalite de Ga_2S_3.

Diagrama XRD a materialului obținut prin TT la 900 °C în atmosferă normală timp de 6 ore a monocristalelor ε-GaSe este prezentată în Figura 2 c.

În intervalul unghiurilor 2θ de la 10º la 90º se evidențiază 22 linii care conform cardului PDF 43-1012 se identifică ca reflexie a razelor X cu lungimea de undă $\lambda_{CuK\alpha}$=1,54060 Å de la ansamblurile de plane atomare din rețeaua monoclinică β-Ga_2O_3. Pe baza analizei diagramelor XRD putem admite că transformarea compușilor β-GaS și ε-GaSe la temperaturi sub punctul de topire în β-Ga_2O_3 poate fi descrisă prin reacția:

$$12GaS/GaSe \xrightarrow{750℃} 4Ga_2S_3/Ga_2Se_3 + 2Ga_2O_3 \quad (1)$$

$$2Ga_2S_3/Ga_2Se_3 + 3O_2 \xrightarrow{900℃} 2Ga_2O_3 + 6Se\uparrow \quad (2)$$

Compoziția chimică și structurală a stratului de la suprafața produsului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 900 °C timp de 6 ore a plăcilor monocristaline de GaS și GaSe a fost studiată prin intermediul spectroscopiei Raman.

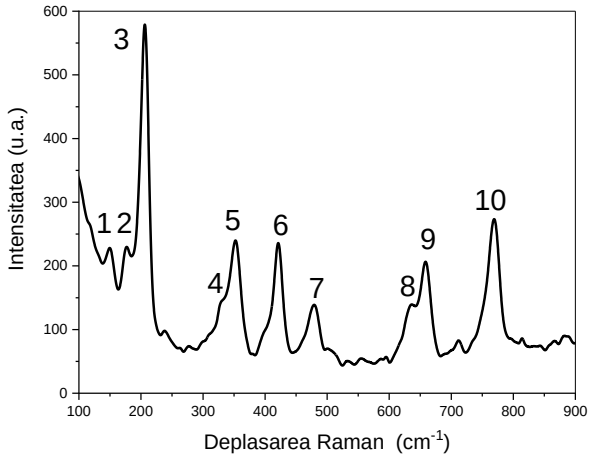


Figura 3 Spectrul micro-Raman a stratului de β-Ga_2O_3 obținut prin TT în aer la temperatura 900 °C timp de 6 ore a plăcilor monocristaline de β-GaS

În Figura 3 este prezentat spectrul micro-Raman a stratului de material format prin TT în aer la temperatura 900 °C timp de 6 ore a plăcilor monocristaline de β-GaS. În intervalul numerelor de undă de la 100 cm^{-1} până la 900 cm^{-1} bine se evidențiază cinci picuri intense cu maxime centrate la numerele de undă 200 cm^{-1}; 349 cm^{-1}; 415 cm^{-1}; 655 cm^{-1}; 762 cm^{-1} și cinci picuri cu intensitate mică cu maxime bine pronunțate la numerele de undă 146 cm^{-1}; 173 cm^{-1}; 322 cm^{-1}; 473 cm^{-1} și 629 cm^{-1}. După cum sa menționat mai sus liniile de difracție a razelor X cu $\lambda_{CuK\alpha}$=1,54060 Å au fost identificate ca reflexie de la rețeaua monoclinică a cristalitelor β-Ga_2O_3. Rețeaua cristalina β-Ga_2O_3 aparține la grupa spațială C2/m. Acestei grupe spațiale îi corespund 15 moduri de simetrie active Raman și 12 moduri active în infraroșu. Spectrele Raman a cristalelor β-Ga_2O_3 au fost bine studiate în lucrările [16, 17]. Din compararea spectrelor Raman din Figura 3 cu rezultatele experimentale prezentate în această lucrare putem conchide că picurile Raman din Figura 3 corespund modurilor simetrice de vibrație a rețelei monoclinice β-Ga_2O_3.

Ținând seama că cristalele β-Ga_2O_3 sunt transparente pentru radiația cu lungimea de undă 532 nm putem conchide că stratul de material format prin TT în aer la temperatura 900 °C este compus din cristalite de β-Ga_2O_3.

Prin TT în aer la temperatura 900 °C timp de 6 ore suprafața plăcilor de β-GaS și ε-GaSe se acoperă cu un strat de material de culoare albă care intens difuzează lumina incidentă. Imaginele SEM a suprafeței stratului de β-Ga_2O_3 format pe suprafața plăcilor de GaS și GaSe sunt prezentate în *Figura 4* a și b respectiv.

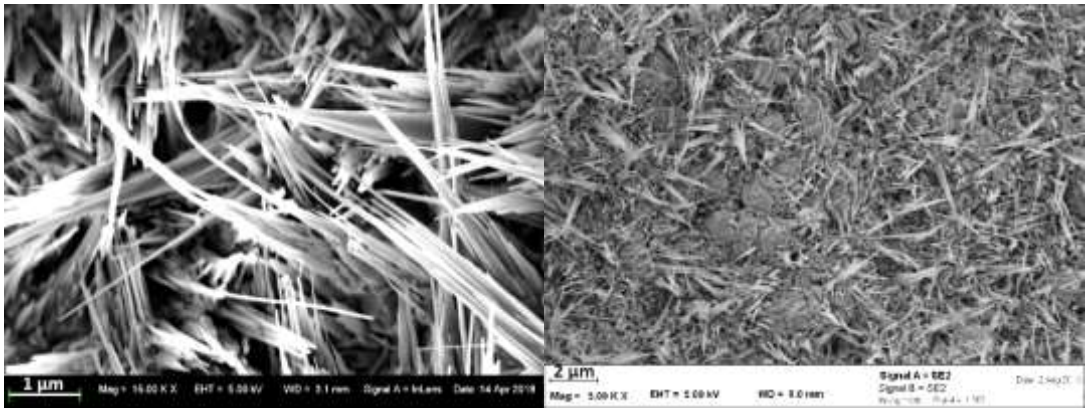


Figura 4 Imaginea SEM a stratului de β-Ga_2O_3 format pe suprafața cristalelor β-GaS (a) și ε-GaSe (b)

După cum se vede din aceste imagini straturile de β-Ga_2O_3 sunt formate din ansambluri de micro și nanofire/nanopanglici cu lungimi care variază de la unități până la ~10 µm orientate haotic. Ne cătând la faptul că straturile de nanofire - nanolame au fost identice și că plăcile de β-GaS și ε-GaSe au structura lamelată dar se deosebesc prin tipul purtătorilor de sarcină majoritari (n-GaS și p-GaSe) se vede că nanoformațiunile formate pe placa GaS sunt mai dezvoltate și posedă dimensiuni medii de ~2 ori mai mari față de acestea de pe suprafața plăcilor de GaSe. Conform modelelor propuse în lucrarea [18] procesul de formare a nanofirelor are loc prin condensarea vaporilor de β-Ga_2O_3 obținuți prin sublimare termică a compusului β-Ga_2O_3.

Receptorul de radiație UVC caracteristicele fotoelectrice a căruia au fost studiate în lucrare a fost confecționat dintr-o placă de β-Ga_2O_3 cu grosimea 0,25 mm cu aria suprafeței 5x8 mm^2. Pe una din suprafețe au fost depuse două fâșii de In la distanța de ~5 mm una de alta, după care eșantionul a fost supus TT la temperatura 250 °C timp de 30 minute. Intensitatea curentului la întuneric la tensiunea aplicată pe electrozi de 30 V a fost de $2{,}4\cdot10^{-10}$ Å. La iradierea suprafeței receptorului cu radiație UVC cu maxim de intensitate centrat la lungimea de undă 254 nm și densitatea ~0,20 µW/cm^2 intensitatea curentului crește timp de 480 s până la ~130 nA, ceia ce corespunde fotorăspunsului de ~26 mA/W la un raport $I_{ph}/I_d\approx540$. Acest raport pentru fotoreceptor UVC pe bază de straturi subțiri de β-Ga_2O_3 obținute prin diferite procedee tehnologice variază de la ~10 [19] până la ~10^3 [20]. Dependența spectrală a fotocurentului acestui fotodetector este prezentată în Figura 5.

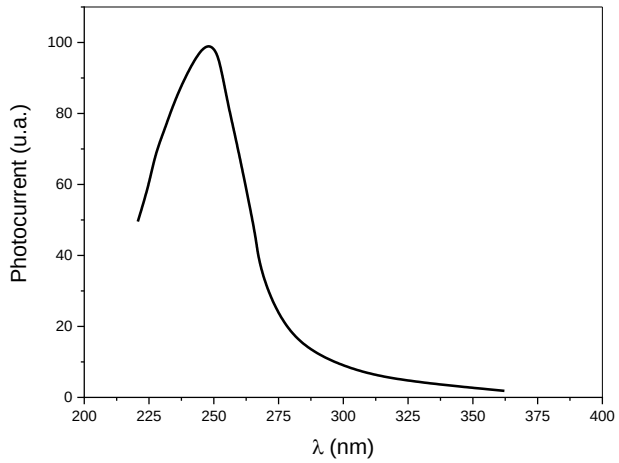


Figura 5 Dependența spectrală a fotocurentului receptorului pe bază de β-Ga_2O_3 nanostructurat

După cum se vede din această prezentare maximul de fotosensibilitate este de lungimea de undă ~250 nm. Micșorarea fotocurentului la lungimea de undă λ>250 nm este determinată de amplificarea procesului de recombinație a purtătorilor de sarcină de neechilibru prin intermediul stărilor de suprafață în micro și nanofirele de β-Ga_2O_3, pe când micșorarea fotocurentului la lungimi de undă mai mari de 250 nm este determinată de micșorarea coeficientului de obsorbție în regiunea marginii benzii fundamentale. În intervalul lungimilor de undă 250÷275 nm fotocurentul se micșorează de ~9 ori.

Conductibilitatea electrică a straturilor din nanofire/nanolame de β-Ga_2O_3 obținute prin TT în aer la temperatura 900 ℃ timp de 6 ore a plăcilor de n-GaS este influențată de prezența vaporilor de apă și ale unor compuși organici volatili (aceton, toluen, benzol). Senzorul pentru detectarea acestor vapori a fost confecționat dintr-o placă din nanofire de β-Ga_2O_3 cu aria suprafeței de ~30 mm^2 pe suprafața laterală a cărei a fost depuse prin evaporare în vid, două panglici de In care au servit ca electrozi la măsurători a conductibilității electrice. Senzorul de umiditate a fost testat în intervalul de temperaturi 0÷48 ℃ și umiditate relativă din intervalul 40÷92 %.

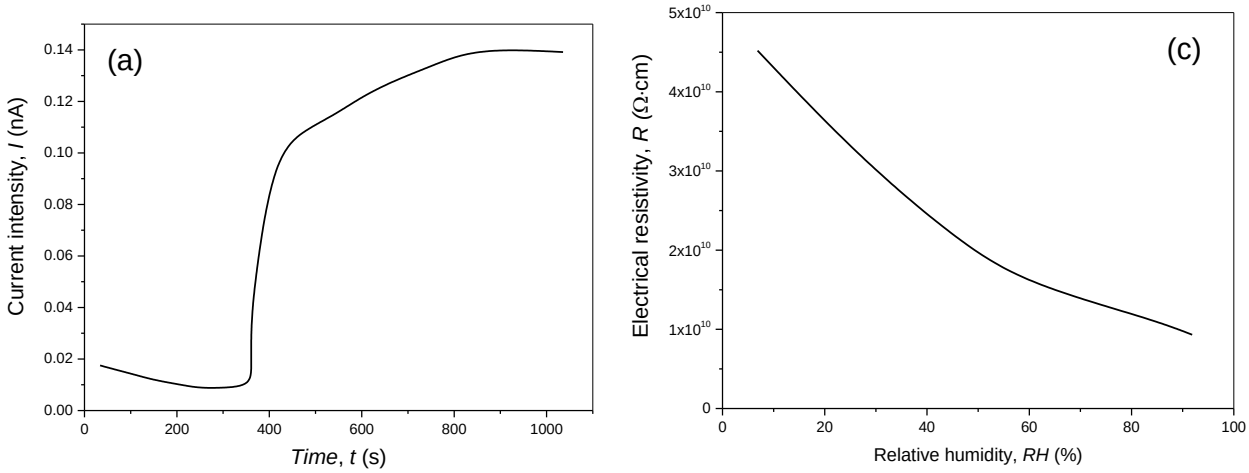


Figura 6 Dependența intensității curentului prin stratul de β-Ga_2O_3 la aplicarea tensiunii de 20 V, în funție de timpul expunerii în atmosferă cu umiditatea relativă de 38% (a). Varaiția rezistenței senzorului la marginea umidității relative de la ~10% până la 90% (b)

În *Figura 6* a este prezentată variația curentului prin stratul de β-Ga_2O_3 în funcție de timp la tensiunea aplicată de 20 V și umiditatea relativă (UR) de 38 %. După cum se vede din această prezentare curentul de saturație (I_{st}) de ~0,13 nA după 450 s. După cum se vede din *Figura 6* b la variația umidității relative de la 10 % până la 90 % rezistența specifică a eșantionului se micșorează de ~5 ori. Pentru comparație, rezistența senzorului pe baza unui nanofir de β-Ga_2O_3 la umiditate de 80 % în aer și temperatura de 25 ℃ se micșorează timp de 8 min de ~10 ori de la $1{,}1\cdot10^{11}$ Ω până la ~10^{10} Ω [21].

Concluzii

Straturi omogene de ansambluri de micro și nanofire/nanopanglici de β-Ga_2O_3 au fost obținute prin TT în aer la temperatura 900 ℃ timp de 6 ore a plăcilor nanocristaline de GaS și GaSe. Suprafața plăcilor monocristaline de GaS și GaSe TT la temperatura 750 ℃ în aer se acoperă cu un strat difuz din cristalite de GaS/GaSe și nanocristalite de β-Ga_2O_3. Receptorul de radiație UVC a fost confecționat dintr-o placă din nanofire/nanopanglici de β-Ga_2O_3 obținută prin TT în aer a plăcii monocristaline de GaS la temperatura 900 ℃ timp de 6 ore. În calitate de electrozi sau folosit straturi subțiri de In. Banda de fotosensibilitate a receptorului acoperă intervalul de lungimi de undă de la 220 nm până la 290 nm. Sa stabilit că conductibilitatea electrică a straturilor din ansambluri de nanofire/nanolame de β-Ga_2O_3 se schimbă sub influența vaporilor de apă.

Pe baza straturilor din naofire de β-Ga_2O_3 sa confecționat un senzor rezistiv de vapori de apă pentru umiditate relativă din intervalul 38÷90 %. Procesul de măsurare a curentului prin eșantion depinde de durata expunerii la vapori și atinge saturație timp de ~8 min.

Referințe:

1. SPRINCEAN, V., et al. Influence of the air humidity on the electrical conductivity of the β-Ga2O3-GaS structure: air humidity sensor. In: Applied Physics A, 2022, vol. 128, no. 4, p. 1-7.
2. SPRINCEAN, V., et al. Photodetector Based on β-Ga2O3 Nanowires on GaSxSe1-X Solid Solution Substrate. in International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. 2023. Springer.
3. BROJERDI, G, et al. Interface between a III–VI intercalation compound and a solid electrolyte: XPS and RHEED study. In: Applied surface science, 1998, vol. 126, no. 3-4, p. 273-280.
4. ZERROUKI, M., et al. Thermal stability of a partly Fe-intercalated GaSe film. In: Applied surface science, 2001, vol. 181, no. 1-2, p. 160-165.
5. KOUSER, S., et al. 2D-GaS as a Photocatalyst for Water Splitting to Produce H2. In: Small, 2015, vol. 11, no. 36, p. 4723-4730.
6. D'OLIMPIO, G., et al. Enhanced electrocatalytic activity in GaSe and InSe nanosheets: the role of surface oxides. In: Advanced Functional Materials, 2020, vol. 30, no. 43, p. 2005466.
7. FILIPPO E., et al. Phase and morphological transformations of GaS single crystal surface by thermal treatment. In: Applied Surface Science, 2012, vol. 261, no. p. 454-457.
8. BEECHEM, Thomas E., et al. Oxidation of ultrathin GaSe. In: Applied physics letters, 2015, vol. 107, no. 17, p. 173103.
9. ZINKEVICH, M., ALDINGER, F. Thermodynamic assessment of the gallium-oxygen system. In: Journal of the American Ceramic Society, 2004, vol. 87, no. 4, p. 683-691.
10. CORA, I., et al. The real structure of ε-Ga 2 O 3 and its relation to κ-phase. In: CrystEngComm, 2017, vol. 19, no. 11, p. 1509-1516.
11. ÅHMAN, J., SVENSSON, G., ALBERTSSON, J. A reinvestigation of β-gallium oxide. In: Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1996, vol. 52, no. 6, p. 1336-1338.
12. UEDA, N., et al. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga 2 O 3 single crystals. In: Applied physics letters, 1997, vol. 70, no. 26, p. 3561-3563.
13. GALAZKA, Z., et al. On the bulk β-Ga2O3 single crystals grown by the Czochralski method. In: Journal of Crystal Growth, 2014, vol. 404, no. p. 184-191.
14. BALDINI, M., et al. Semiconducting Sn-doped β-Ga 2 O 3 homoepitaxial layers grown by metal organic vapour-phase epitaxy. In: Journal of Materials Science, 2016, vol. 51, no. p. 3650-3656.
15. SUI, Y., et al. A flexible and transparent β-Ga2O3 solar-blind ultraviolet photodetector on mica. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, vol. 53, no. 50, p. 504001.
16. DOHY, D, LUCAZEAU, G, REVCOLEVSCHI, A. Raman spectra and valence force field of single-crystalline β Ga2O3. In: Journal of Solid State Chemistry, 1982, vol. 45, no. 2, p. 180-192.
17. CUSCÓ, R., et al. Lattice dynamics of a mist-chemical vapor deposition-grown corundum-like Ga2O3 single crystal. In: Journal of Applied Physics, 2015, vol. 117, no. 18, p. 185706.
18. 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, no. p. 69-74.
19. GHOSE, S., et al. Growth and characterization of β-Ga2O3 thin films by molecular beam epitaxy for deep-UV photodetectors. In: Journal of Applied Physics, 2017, vol. 122, no. 9, p.
20. LIN, R, et al. High-performance graphene/β-Ga2O3 heterojunction deep-ultraviolet photodetector with hot-electron excited carrier multiplication. In: ACS applied materials & interfaces, 2018, vol. 10, no. 26, pp. 22419-22426.

21. Domènech-Gil, G., et al. Room temperature humidity sensor based on single β-Ga2O3 nanowires. In: Proceedings. 2019. MDPI.

Finanțare: Această cercetare a fost finanțată de Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova în cadrul subprogramului nr. 011210, „Metode fizice avansate și tehnologii bazate pe UAV pentru monitorizare complexă, evaluare și modelare”.