



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III)А. М. Самойлов[✉], С. С. Копытин, К. В. Орешкин, Е. А. Шевченко*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация*

Аннотация

Целью данной работы является разработка оптимальной методики синтеза β -фазы оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты. На основании анализа возможных процедур синтеза β -фазы оксида галлия (III) была предложена методика, при которой в качестве прекурсора для получения конечного продукта выбран кристаллогидрат нитрата галлия (III). Показано, что при синтезе нитрата галлия (III) путем непосредственного взаимодействия металлического галлия с концентрированной азотной кислотой образуется гигроскопичный кристаллогидрат с формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Синтез порошков β -фазы Ga_2O_3 осуществляли путем термического разложения нитрата галлия (III) в атмосфере кислорода. Методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) и рентгенофазового анализа (РФА) были получены данные о количественном химическом составе, стехиометрии и кристаллической структуре образцов оксида галлия (III), синтезированных при различной температуре. Данные ЛРСА для порошков, отожженных при температуре $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствуют о постоянстве соотношения элементов, отвечающего стехиометрическому составу Ga_2O_3 . Сравнительный анализ данных пиков рентгеновской дифракции указывает на то, что с ростом температуры разложения в пределах $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, происходит понижение симметрии структуры порошков Ga_2O_3 от кубической структуры к моноклинной. Установлено, что образцы оксида галлия (III), синтезированные при $T_{\text{calc}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$, являются однофазными и полностью состоят из моноклинной β -фазы. На основании РФА данных рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов β -фазы Ga_2O_3 , синтезированной при $T_{\text{calc}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: оксид галлия (III), нитрат галлия (III), полиморфные модификации, стехиометрия, кристаллическая структура, моноклинная сингония, параметры кристаллической решетки.

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и локального рентгеноспектрального анализа были выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Для цитирования: Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А. Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

For citation: Samoylov A. M., Kopytin S. S., Oreshkin K.V., Shevchenko E. A. Synthesis of chemically pure powders of β -phase of gallium(III) oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

✉ Самойлов Александр Михайлович, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

© Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А., 2022



1. Введение

В результате развития науки и наукоемких технологий на рубеже XX и XXI столетий возникли потребности в создании микроэлектронных приборов нового поколения, которые привели ученых к поиску полупроводниковых материалов, альтернативных кремнию и арсениду галлия [1, 2]. Круг перспективных материалов опто- и микроэлектроники существенно расширился, причем особый интерес специалистов сосредоточился на изучении широкозонных полупроводниковых материалов, таких как нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN, карбид кремния SiC, твердые растворы нитридов алюминия и галлия AlGaIn.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что среди всех полиморфных модификаций оксида галлия (III) наиболее перспективным материалом для опто- и микроэлектроники XXI столетия является термодинамически стабильная в широком интервале температур β -фаза Ga₂O₃ [2]. Комплекс полученных данных о физико-химических свойствах монокристаллов и тонких пленок оксида галлия (III) убедительно доказывает, что в последнее время этот материал становится достойным перспективным кандидатом для производства определенных классов приборов силовой электроники, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, а также ультрафиолетовых (УФ) фотоприемников [2–10]. Вследствие большой ширины запрещенной зоны β -фазы Ga₂O₃ ($\Delta E_g \sim 4.7$ эВ) на основе этого материала можно изготавливать датчики ионизирующего излучения, а также газовые сенсоры с возможностями, которые выходят за пределы существующих технологий [11–16].

Помимо названных выше областей применения оксида галлия (III) еще одним направлением является легирование металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости, например, оксида палладия (II) [17–20]. Как известно, исследования тонких и нанокристаллических пленок оксида палладия (II) показали, что гетероструктуры на их основе могут быть успешно использованы при создании газовых сенсоров резистивного типа [21–23]. Легирование оксидом галлия (III) может привести к повышению чувствительности и селективности газовых сенсоров, изготовленных с использованием наноструктур на основе оксида палладия (II) с различной морфологической организацией за счет создания активных центров, а также приборов с *p-n*-переходом [24–25].

Как показывает анализ литературных данных, проблема изучения электрических свойств β -фазы Ga₂O₃ остается нерешенной задачей [2]. Существенные осложнения при проведении таких исследований создает присутствие в оксиде галлия (III) так называемых непреднамеренных примесей [2]. Вследствие этого синтез образцов оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты является весьма актуальной задачей.

Поэтому целью настоящей работы является выбор оптимального метода синтеза порошков β -фазы Ga₂O₃, обладающей высокой степенью химической чистоты, а также исследование количественного состава и кристаллической структуры в зависимости от условий синтеза.

2. Экспериментальная часть

Как известно из литературных данных [26–28], существует несколько возможных способов синтеза оксида галлия (III). На рис. 1 представлены возможные варианты синтеза оксида галлия (III). Казалось бы, наиболее простым способом синтеза порошков β -фазы Ga₂O₃ является термическое разложение осадка гидроксида галлия (III) по уравнению:



Поскольку гидроксид галлия (III) характеризуется достаточно малым значением произведения растворимости: $\text{PP}(\text{Ga}(\text{OH})_3) = 1.6 \cdot 10^{-37}$ [29], можно добиться достаточно полного осаждения этого вещества с минимальными потерями исходных реагентов. Как известно [26–28], галлий является амфотерным металлом, поэтому получить гидроксид галлия (III) можно двумя способами.

Во-первых, теоретически осадок гидроксида галлия (III) можно синтезировать в одну стадию при непосредственном взаимодействии с горячей водой по уравнению:



В действительности данная реакция (2) не происходит из-за быстрого окисления поверхности металла и образования плотного слоя оксида галлия (III), который препятствует взаимодействию металла с водой.

Во-вторых, как показано на рис. 1, осадок Ga(OH)₃ можно получить в две стадии. На первом этапе галлий растворяют в сильных неорганических кислотах (HCl, H₂SO₄ и HNO₃) с последующим осаждением Ga(OH)₃ действием щелочи на раствор соответствующей соли, например:

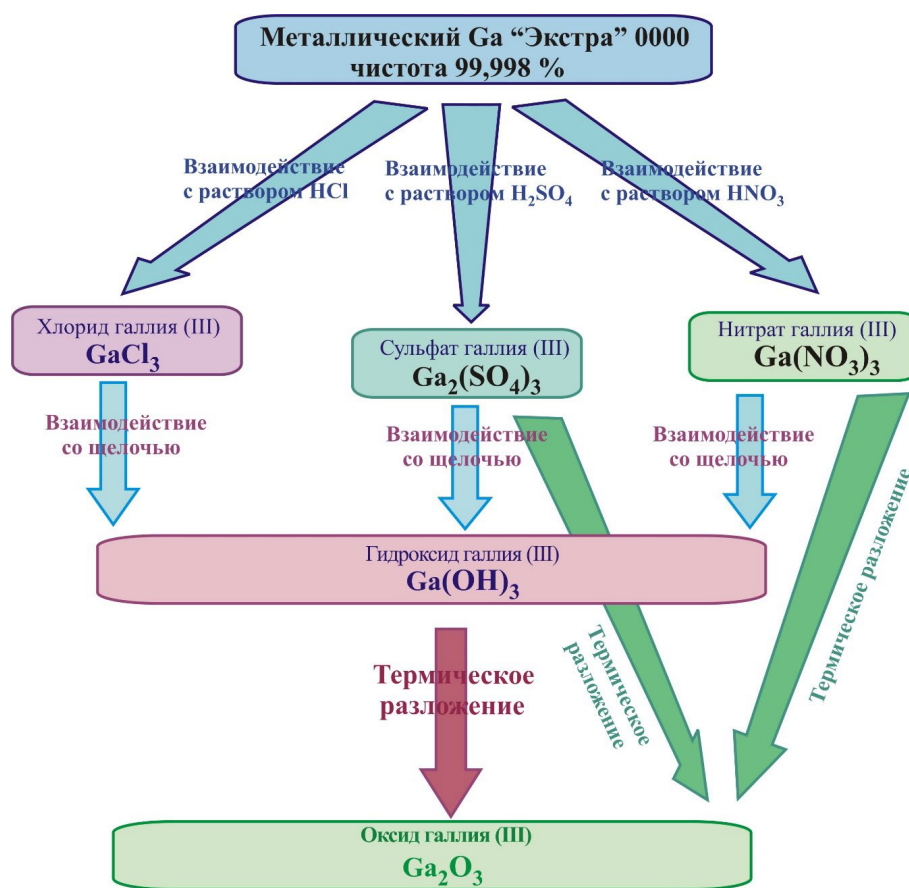
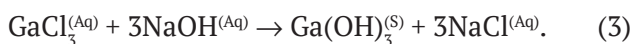
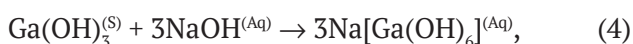


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая возможные подходы к синтезу различных полиморфных модификаций оксида галлия (III)



Однако такой метод получения осадка $\text{Ga}(\text{OH})_3$ сопряжен с возможностью уменьшения практического выхода продукта реакции вследствие неполного осаждения по причине амфотерности гидроксида галлия (III):



В литературе не удалось найти данных о зависимости практического выхода реакции осаждения $\text{Ga}(\text{OH})_3$ от величины pH раствора. Также нет данных о возможных последствиях загрязнения осадка $\text{Ga}(\text{OH})_3$, полученного по уравнению (3), ионами натрия. Тем не менее, как указывают авторы обзорных статей [2, 3], основным методом получения различных полиморфных модификаций Ga_2O_3 является термическое разложение гидроксида $\text{Ga}(\text{OH})_3$ или оксигидоксида GaOOH .

В настоящей работе предложена оптимальная альтернативная методика синтеза окси-

да галлия (III). Эта методика основана на том (рис. 1), что в качестве прекурсора при синтезе Ga_2O_3 был выбран нитрат галлия (III).

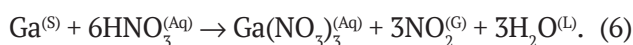
По сравнению с ранее рассмотренными способами синтеза оксида галлия (III) выбранная в настоящей работе методика отличается двумя преимуществами. Во-первых, данная методика обеспечивает максимальный практический выход конечного продукта Ga_2O_3 , поскольку на всех стадиях ее осуществления потеря исходных реагентов исключена. Во-вторых, с помощью этой методики можно добиться получения конечного продукта с высокой степенью химической чистоты.

С этой целью в качестве исходных реагентов использовали металлический галлий марки «Экстра 0000» с чистотой 99,998 % и концентрированную азотную кислоту марки ХЧ ГОСТ 4461-77, которую подвергали дополнительной очистке при помощи перегонки. Как известно [30], азотная кислота может содержать некоторое количество примеси соляной кислоты. Хлорид-анионы в составе образцов Ga_2O_3 яв-

ляются донорными центрами, поэтому их присутствие в образцах оксида галлия (III) крайне нежелательно.

Степень очистки азотной кислоты контролировали посредством качественной реакции с нитратом серебра. Азотную кислоту перегоняли до тех пор, пока перегнанная фракция HNO_3 показала полное отсутствие хлорид-анионов. В результате перегонки была получена азотная кислота плотностью 1.40–1.45 г/см³, что соответствует массовой доли $\omega\%$ (HNO_3) = 66 %.

Как показано на рис. 1, в настоящей работе для синтеза кристаллических порошков оксида галлия (III) использовали процесс разложения нитрата галлия (III). В данном случае процесс синтеза Ga_2O_3 состоит из двух этапов. На первой стадии синтезировали нитрат галлия (III). Синтез $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ осуществляли путем прямого взаимодействия металлического галлия марки «Экстра 0000» с чистотой 99.998 % с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре по уравнению:



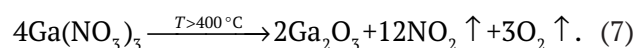
Для инициирования процесса выпадения кристаллов из раствора, было проведено упаривание при температуре 50 °С до появления первых микроскопических кристаллов. Далее раствор остужали до комнатной температуры, а после остужали до 0 °С в смеси льда и дистиллированной воды. Полного осаждения кристаллогидрата нитрата галлия (III) достигали выдерживанием при температуре 0 °С в течение 4 часов.

На основании расчетов с учетом данных гравиметрического анализа полученных кристаллов и массы исходного металлического галлия было установлено, что в пределах погрешности эксперимента формула полученного кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а точнее, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Синтезированные кристаллы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ оказались чрезвычайно гигроскопичными и интенсивно поглощали влагу из воздуха при комнатной температуре. Чтобы предотвратить неконтролируемое разбрызгивание образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при последующем прокаливании с целью синтеза оксида галлия (III), производили их обезвоживание нагреванием до температуры 120 °С с изотермической выдержкой в течение 240 минут. Контроль температуры проводили при помощи хромель-алюмелевой термопары и цифрового вольтметра. В результате обезвоживания кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

при указанных условиях образовались компактные образцы белого цвета, которые практически не поглощали влагу из воздуха. Перед последующим прокаливанием обезвоженные кристаллы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растирали в агатовой ступке в течение 30 минут.

В качестве реактора для разложения нитрата галлия использовалась трубчатая печь резистивного нагрева с подачей сухого кислорода в зону реакции. Кварцевую лодочку с измельченными обезвоженными кристаллами $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ помещали в кварцевый реактор таким образом, чтобы образец нитрата галлия (III) находился в изотермической зоне печи резистивного нагрева. Печь сначала медленно нагревали до $T = 200$ °С а затем подавали кислород в зону реакции. Термическое разложение кристаллов прекурсора осуществляли в интервале температуры 300–950 °С в течение 6 часов. При этом нитрат галлия (III) подвергался термическому разложению с образованием оксида галлия (III) по уравнению:



Для определения качественного и количественного элементного состава синтезированных образцов применяли метод локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Исследования проводили на растровом электронном микроскопе JEOL-JCM 6380 LV, снабженным энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments INCA X-sight LN2.

Исследования кристаллической структуры образцов Ga_2O_3 были выполнены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CoK_α -излучения.

3. Результаты и обсуждение

По количеству нитрата галлия и массе воды установлена формула прекурсора, используемого в работе. Синтезированный нитрат галлия можно описать валовой формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ а точнее, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Рентгенографический анализ кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на приборе ДРОН 4-07 не дал дифракционной картины, что можно объяснить очень высокой гигроскопичностью нитрата галлия.

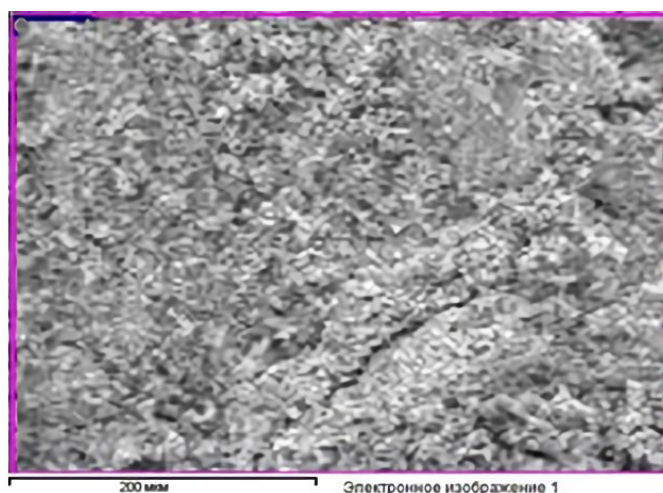
Методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) исследована серия образцов, полученных прокаливанием в сухом кислороде обезвоженных и измельченных образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 300\text{--}950$ °С.

Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения и область сканирования поверхности размером 400×400 мкм образцов, полученных прокаливанием обезвоженных и измельченных образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 300 - 950$ °С, представлен на рис. 2. Синтезированные образцы Ga_2O_3 оказались чрезвычайно высокоомными и обладали очень низкой электропроводностью. Чтобы избежать накопления статического электричества и добиться стабильности в работе электронного зонда, на поверхность исследуемых образцов Ga_2O_3 наносили тонкий слой аморфного углерода (рис. 2 а). Этим объясняется присутствие линий углерода на спектре характерного рентгеновского излучения (рис. 2 б). Как видно на этом рисунке, в спектре присутствуют только линии галлия, кислорода и углерода. Необходимо от-

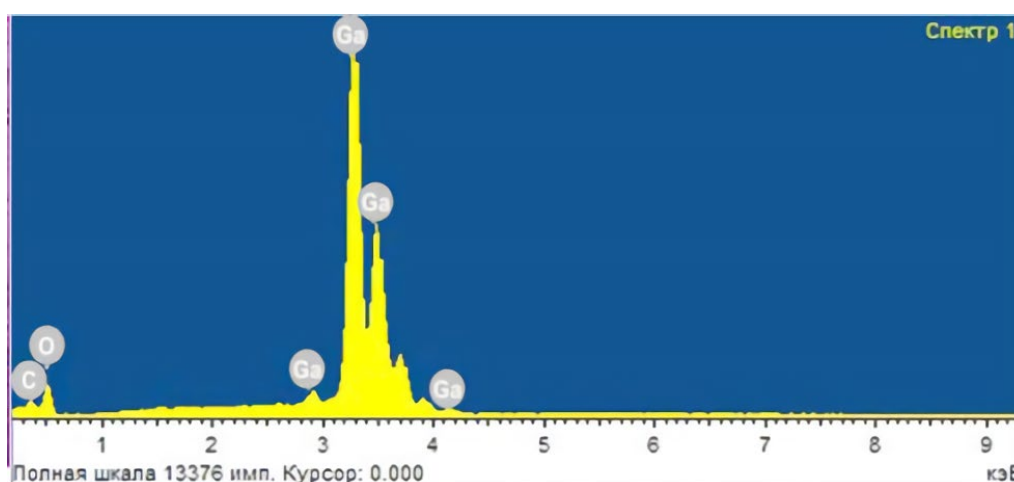
метить, что никаких линий каких-либо других элементов не обнаружено. Это свидетельствует о том, что полученные образцы можно охарактеризовать как химически высокочистые.

Из полученных методом ЛРСА данных (табл. 1) следует, что полное термическое разложение нитрата галлия (III) с образованием однофазного Ga_2O_3 по уравнению (7) установлено при температуре прокаливания $T_{\text{calc}} = 500$ °С. В спектре образцов, полученных при более низкой температуре прокаливания $T_{\text{calc}} = 300$ °С, наблюдаются линии соответствующие азоту, что свидетельствует о неполном разложении нитрата галлия (III).

По результатам определения количественного состава однофазных порошков оксида галлия (III) можно заключить, что в образцах, полученных при $T_{\text{calc}} \geq 500$ °С, содержание атомов галлия и



а



б

Рис. 2. а – РЭМ изображение сканированного участка образца Ga_2O_3 при исследовании количественного состава методом ЛРСА. б – Спектр характеристического рентгеновского излучения образца Ga_2O_3 , синтезированного прокаливанием $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде при температуре $T_{\text{calc}} = 750$ °С

Таблица 1. Результаты определения количественного состава методом ЛРСА образцов, полученных прокаливанием обезвоженного кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде при различной температуре

Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля ω , %	Мольная доля x , %
Галлий	L-линия	63.26	18.985
Кислород	K-линия	30.42	65.895
Азот	K-линия	6.42	15.12
Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля w , %	Мольная доля x , %
Галлий	L-линия	74.005	39.515
Кислород	K-линия	25.995	60.485
Азот	K-линия
Итого:		100 %	100 %
Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля so , %	Мольная доля x , %
Галлий	L - линия	74.061	39.585
Кислород	K - линия	25.939	60.415
Азот	K - линия
Итого:		100 %	100 %

Количественный состав Ga_2O_3

кислорода является постоянным в пределах систематической погрешности метода ЛРСА (табл. 1). При этом в интервале температуры прокаливания $T_{\text{calc}} = 500 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ соотношение мольных долей галлия и кислорода соответствует стехиометрическому составу Ga_2O_3 и не зависит от температуры прокаливания. Эти данные подтверждают высказанное в литературных источниках мнение о достаточно узкой области гомогенности Ga_2O_3 [2, 3].

Анализ литературных данных показывает [2, 3, 31, 32], что на настоящий момент установлено существование пяти полиморфных модификаций оксида галлия (III) (табл. 2). Кроме того, имеются сведения о существовании еще одной переходной формы – κ-фазы Ga_2O_3 [2, 3]. Необходимо подчеркнуть, что данные о кристаллической структуре большинства модификаций Ga_2O_3 достаточно противоречивы. Еще более противоречивыми являются сведения о методах получения большинства полиморфных модификаций Ga_2O_3 , а также об интервалах температуры, при которых та или иная полиморфная модификация Ga_2O_3 является стабильной.

В настоящей работе методом РФА был изучен фазовый состав образцов Ga_2O_3 , синтези-

рованных прокаливанием нитрата галлия (III) в кислороде в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 500 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$. Эволюция картин рентгеновской дифракции образцов Ga_2O_3 , синтезированных при различной температуре, показана на рис. 3. Результаты идентификации полиморфных модификаций синтезированных образцов оксида галлия (III) на основе информации из Международной базы кристаллографических данных представлены в табл. 3.

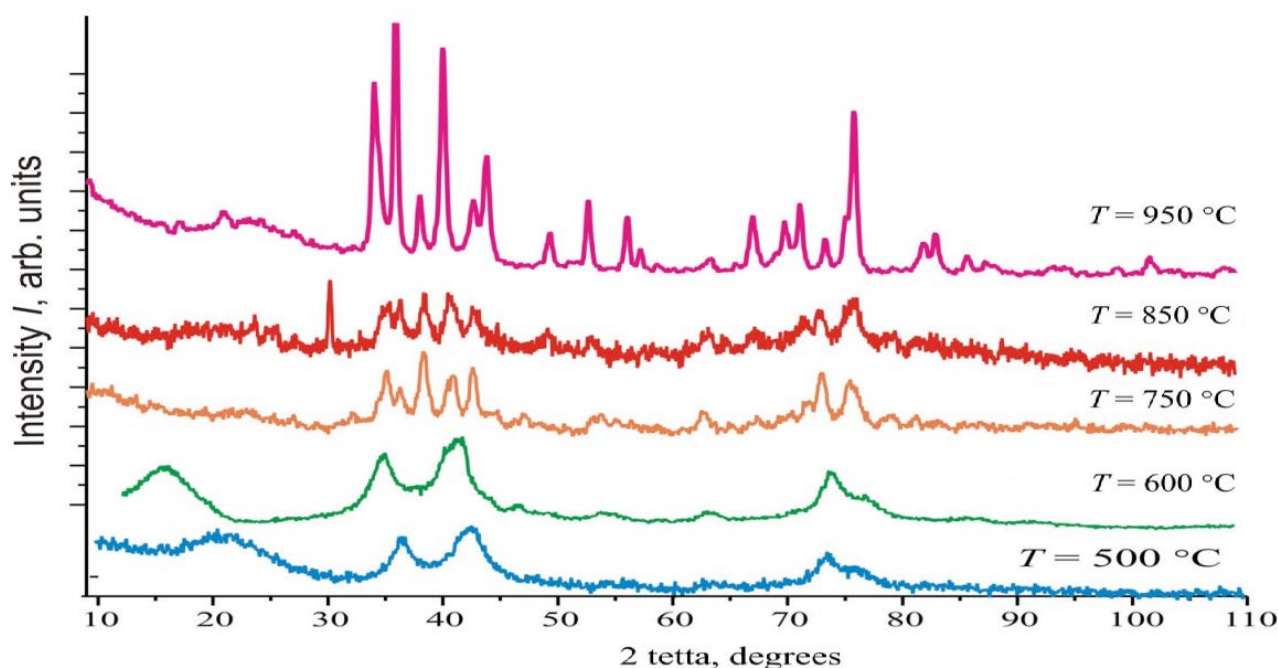
На рис. 3 видно, что с ростом температуры прокаливания нитрата галлия (III) в атмосфере кислорода кристаллическая структура образцов Ga_2O_3 претерпевает существенные превращения. Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 3 и в табл. 3, образцы Ga_2O_3 , синтезированные при $T_{\text{calc}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой шпинели (γ-фаза Ga_2O_3). При повышении температуры синтеза до $T_{\text{calc}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы Ga_2O_3 представляют собой смесь двух фаз: к кубической γ-фазе добавляется незначительная доля кубической δ-фазы (табл. 3). Дальнейшее повышение температуры синтеза образцов оксида галлия (III) в атмосфере кислорода до

Таблица 2. Литературные данные о полиморфных модификациях оксида галлия (III) [2, 3, 31–34]

Полиморфная модификация	Сингония	Пространственная группа	Символ Пирсона
α -Ga ₂ O ₃	Гексагональная (ромбоэдрическая)	$R\bar{3}c$	$hR30$
β -Ga ₂ O ₃	Моноклинная	$C2/m$	$mS20$
γ -Ga ₂ O ₃	Кубическая, дефектная структура шпинели	$Fd\bar{3}m$	–
δ -Ga ₂ O ₃	Кубическая, возможно, структурный тип биксбиита	$Ia\bar{3}$	–
ε -Ga ₂ O ₃	Орторомбическая	$Pna2_1$	–

Таблица 3. Фазовый состав образцов Ga₂O₃, полученных прокаливанием обезвоженного кристаллогидрата Ga(NO₃)₃·nH₂O в кислороде при различной температуре

Температура прокаливания T_{calc} , °C	Продолжительность прокаливания t , мин.	Фазовая природа	Фазовый состав
500	360	Однофазный	γ -Ga ₂ O ₃
600	360	Гетерофазный	γ -Ga ₂ O ₃ + δ -Ga ₂ O ₃
750	360	Гетерофазный	δ -Ga ₂ O ₃ + γ -Ga ₂ O ₃
850	360	Гетерофазный	δ -Ga ₂ O ₃ + β -Ga ₂ O ₃
950	360	Однофазный	β -Ga ₂ O ₃


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов оксида галлия (III), синтезированных прокаливанием обезвоженных и измельченных образцов Ga(NO₃)₃·nH₂O в атмосфере кислорода при температурах $T_{\text{calc}} = 500$ – 950 °C (CoK α -излучение)

$T_{\text{calc}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению доли кубической δ-фазы Ga_2O_3 при незначительном присутствии кубической γ-фазы Ga_2O_3 .

Дальнейшее повышение температуры синтеза до $T_{\text{calc}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ также сопровождается перестройкой кристаллической структуры порошков оксида галлия (III). На дифрактограмме полностью отсутствуют рефлексы кубической γ-фазы, а к преобладающим рефлексам кубической δ-фазы Ga_2O_3 добавляется некоторое количество отражений, характерных для моноклинной β-фазы (рис. 3 и табл. 3). При температуре синтеза $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограммах образцов оксида галлия (III) фиксируются рефлексы только моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (рис. 3 и 4). Отсутствие на дифрактограммах отражений, характерных для других полиморфных модификаций оксида галлия (III), позволяет сделать вывод о том, что в настоящей работе при температуре $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ синтезированы химически чистые однофазные порошки моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (рис. 4).

Как следует из полученных экспериментальных РФА данных (рис. 3 и табл. 3), термическим разложением нитрата галлия (III) не удалось синтезировать две полиморфные модификации оксида галлия (III), а именно, гексагональную (ромбоэдрическую) α-фазу и орторомбическую ε-фазу (табл. 2).

Необходимо отметить, что значения межплоскостных расстояний синтезированных в настоящей работе образцов β-фазы Ga_2O_3 наиболее близки к литературным данным, полученным в последнее время [33, 34]. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм и литературных данных [32–34] рассчитаны параметры кристаллической решетки синтезированной в настоящей работе моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (табл. 4) при помощи программы UnitCell с использованием регрессионного анализа [35]. Сопоставление с известными литературными данными полученных нами значений параметров кристаллической решетки моноклинной β-фазы Ga_2O_3 и объема элементарной ячейки демон-

Таблица 4. Параметры решетки β-фазы Ga_2O_3 , синтезированной при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$, найденные методом «TJB Holland & SAT Redfern 1995» при помощи программы Unitcell [35]

Параметр кристаллической решетки	Источник данных			
	[32]	[33]	[34]	Данная работа
<i>a</i> , нм	0.58	1.2227(1)	1.2214(3) 3)	1.22061
<i>b</i> , нм	0.304	0.30389(2)	0.30371(9)	0.30413
<i>c</i> , нм	1.223	0.58079(4)	0.57981(9)	0.57768
β, град.	103.7	103.820(6)	103.83(2)	103.3706
Объем элементарной ячейки V_{uc} , нм ³	0.2095	0.20955	0.20885	0.208636

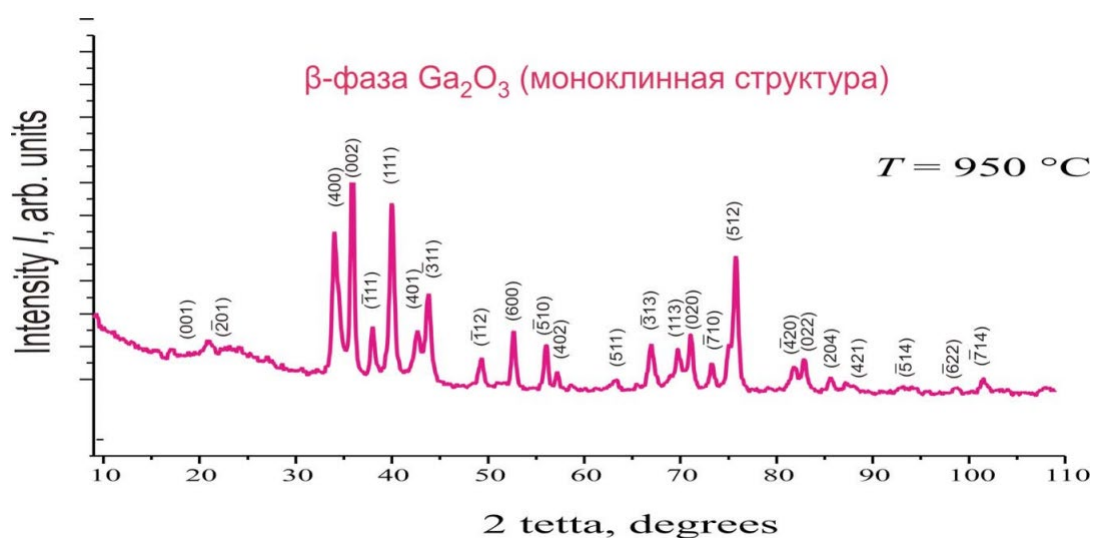


Рис. 4. Дифрактограмма образца β-фазы оксида галлия (III), синтезированного прокаливанием в кислороде при $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

стрирует максимальное совпадение с результатами работы [34].

4. Заключение

Разработана методика синтеза порошков оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты и максимальным выходом конечного продукта реакции. Взаимодействие металлического галлия с концентрированной азотной кислотой привело к образованию кристаллогидрата нитрата галлия (III) с общей формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что полное термическое разложение нитрата галлия (III) и образование оксида галлия (III) достигаются при температуре $T_{\text{calc}} \geq 500$ °C. На основании данных метода ЛРСА установлено, что в диапазоне температуры прокаливания $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950$ °C соотношение атомов галлия и кислорода является постоянным в пределах погрешности метода, что соответствует стехиометрическому составу Ga_2O_3 и не зависит от температуры прокаливания. С помощью рентгеновской дифракции было подтверждено, что кристаллическая структура порошка оксида галлия (III), температура синтеза которого повышалась от $T_{\text{calc}} = 500$ °C до $T_{\text{calc}} = 950$ °C, подвергается перестройке с понижением симметрии от кубической структуры к моноклинной. Установленные параметры решетки синтезированной моноклинной фазы соответствуют эталонным, что свидетельствует о высокой степени структурного совершенства полученных образцов β -фазы Ga_2O_3 .

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Guo Y., Ma L., Mao K., Ju M., Bai Y., Zhao J., Zeng X. C. Eighteen functional monolayer metal oxides: wide bandgap semiconductors with superior oxidation resistance and ultrahigh carrier mobility. *Nanoscale Horiz.* 2019;4(3): 592–600. <https://doi.org/10.1039/C8NH00273H>
2. Pearton S. J., Jiancheng Yang, Cary Patrick H., Ren F., Jihyun Kim, Tadjer Marko J., Mastro Michael A. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews.* 2018(5): 011301(1)–011301(56). <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

3. Stepanov S. I., Nikolaev V. I., Bougrov V. E., Romanov A. E. Gallium oxide: properties and applications – a review. *Reviews on Advanced Materials Science.* 2016(44): 63–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26987785>

4. Shin S. S., Lee S. J., Seok S. I. Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells. *APL Materials.* 2019;7(2): 022401. <https://doi.org/10.1063/1.5055607>

5. Shi J., Zhang J., Yang L., Qu M., Qi D.-C., Zhang K. H. L. Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. *Advanced Materials.* 2021;33(50): 2006230. <https://doi.org/10.1002/adma.202006230>

6. Mirzaei A., Lee J.-H., Majhi S., Weber M., Bechelany M., Kim S. Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires. *Journal of Applied Physics.* 2019;126: 241102. <https://doi.org/10.1063/1.5118805>

7. Neri G. First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors.* 2015;3(1): 1–20. <https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>

8. Vajhadin F., Mazloum-Ardakani M., Amini A. Metal oxide-based gas sensors for the detection of exhaled breath markers. *Medical Devices & Sensors.* 2021;4(1): e10161. <https://doi.org/10.1002/mds3.10161>

9. Shalini Devi K., Anantharamakrishnan A., Krishnan U., Yakhmi J. Chemical sensors based on metal oxides. In: *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications.* Hamida Hallil, Hadi Heidari (eds.). The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 2020. pp 103–127. <https://doi.org/10.1002/9781119587422.ch6>

10. Pearton S., Yang J., Cary P. H., Ren F., Kim J., Tadjer M., Mastro M. A Review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews.* 2018;5: 011301. <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

11. Singh R., Lenka T. R., Panda D. K., Velpula R. T., Jain B., Bui H. Q. T., Nguyen H. P. T. The dawn of Ga_2O_3 HEMTs for high power electronics – a review. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2020;119: 105216. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105216>

12. Alhalaili B., Al-Duweesh A., Popescu I. N., Vidu R., Vladareanu L., Islam M. S. Improvement of Schottky contacts of gallium oxide (Ga_2O_3) nanowires for UV applications. *Sensors.* 2022;22(5): 2048. <https://doi.org/10.3390/s22052048>

13. Playford H. Y., Hannon A. C., Barney E. R., Walton R. I. Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction. *Chemistry – A European Journal.* 2013;19(8), 2803–2813. <https://doi.org/10.1002/chem.201203359>

14. Yoshioka S., Hayashi H., Kuwabara A., Oba F., Matsunaga K., Tanaka I. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2007;19(34): 346211. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346211>

15. McCandless J. P., Chang C. S., Nomoto K. ... Jena D. Thermal stability of epitaxial α - Ga_2O_3 and $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ layers on *m*-plane sapphire: *Applied Physics Letters*. 2021;119(6): 062102. <https://doi.org/10.1063/5.0064278>
16. Xue H., He Q., Jian G., Long S., Pang T., Liu M. An overview of the ultrawide bandgap Ga_2O_3 semiconductor-based Schottky barrier diode for power electronics application. *Nanoscale Research Letters*. 2018;13(1): 290. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2712-1>
17. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
18. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кушчев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук, серия: Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>
19. Samoylov A., Ryabtsev S., Shaposhnik A., Kushev S., Soldatenko S., Ievlev V. Palladium oxide thin film for oxidizing gases detecting. *The 16-th International Meeting on Chemical Sensors IMCS 2016. Jeju, Jeju Island, Korea, July 10–13, 2016: Final Program & Abstracts Book*. 2016. 96 p.
20. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Real microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detecting. *Science and Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF-2016) Çeşme, Izmir, Turkey, September 19–23, 2016. Book of Abstracts: Izmir Institute of Technology*. 2016. 44 p.
21. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>
22. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>
23. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In book: *Novel nanomaterials synthesis and applications*. George Kyzas (ed.). UK, London: IntechOpen Publishing House, 2018. pp. 211–229. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72323>
24. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004x>
25. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>
26. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. М. *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний, 2008. Т. 1. – 601 с.; Т. 2. – 666 с.
27. Некрасов Б. В. *Основы общей химии*: в 2 т. Санкт-Петербург: Лань; 2003. 656 с.
28. Угай Я. А. *Неорганическая химия*: учебник для химических специальностей вузов. М.: Высшая школа; 1989. 483 с.
29. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: 1979. с. 92–101.
30. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. *Чистые химические вещества*. М.: Химия; 1974. 408 с.
31. Yoshioka S., Hayashi H., Kuwabara A., Oba F., Matsunaga K., Tanaka I. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007;19(34): 346211. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346211>
32. Geller S. Crystal structure of β - Ga_2O_3 . *The Journal of Chemical Physics*. 1960;33(3): 676–684. <https://doi.org/10.1063/1.1731237>
33. Welton-Holzer J., McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1989).
34. Åhman J., Svensson G., Albertsson J. A reinvestigation of β -gallium oxide. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 1996;52(6): 1336–1338. <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>
35. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997;61(404): 65–77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>

Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>
samoylov@chem.vsu.ru

Копытин Станислав Сергеевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9353-0219>
kopytin-stanislav@rambler.ru

Орешкин Кирилл Владимирович, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5886-263X>
oreschkin.kirill@yandex.com

Шевченко Елизавета Александровна, студентка кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

liza15-99@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена после рецензирования 01.07.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.