

# 无催化剂条件下长达毫米级的超宽 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 单晶纳米带制备及特性\*

祁祺 陈海峰<sup>†</sup> 洪梓凡 刘英英 过立新 李立珺 陆芹 贾一凡

(西安邮电大学电子工程学院, 新型半导体器件与材料重点实验室, 西安 710121)

(2020年4月1日收到; 2020年5月15日收到修改稿)

氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 单晶纳米带由于具有独特的性质在电子器件中具有潜在的应用, 然而目前过小的接触面积使得基于这种纳米材料的器件制备变得非常复杂且充满挑战. 本文利用碳热还原法, 在无催化剂条件下使氧化镓粉末与碳纳米管在高温下反应, 生长出不同结构的氧化镓纳米材料, 发现了反应温度影响纳米结构的直径和比例的物理机制, 并制备出了长达毫米级的超宽  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶纳米带, 其横向尺寸可达  $44.3\ \mu\text{m}$ . 利用透射电子显微镜 (TEM) 可以观察到纳米带呈单晶结构, 进一步拉曼散射光谱 (Raman) 表明这种方法生长的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的应变较小, 缺陷密度较低, 且室温光致发光谱 (PL) 显示该氧化镓纳米带在激发波长  $295\ \text{nm}$  下发出  $425\ \text{nm}$  的稳定且高亮度的蓝光. 这种生长方法可为未来器件级氧化镓纳米带制备提供有益的参考.

**关键词:**  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , 碳热还原法, 单晶纳米带, 缺陷密度**PACS:** 81.07.Gf, 61.82.Fk, 81.07.-b, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.69.20200481

## 1 引言

近年来, 宽禁带半导体材料由于诸多优异的性能而受到了广泛的研究并获得了飞速的发展<sup>[1-4]</sup>. 其中, 拥有  $4.5\text{--}4.9\ \text{eV}$  的超宽带隙的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  单晶不仅击穿电场可达  $8.0\ \text{MV/cm}$ <sup>[5]</sup>, 同时还具有低导电电阻、良好的化学稳定性, 这些特性使其在高温气体传感器、紫外线光电检测器、大功率场效应晶体管 (FET) 和光子开关等器件中具备良好的潜在应用<sup>[6-8]</sup>. 与氧化镓薄膜相比, 具有大的表面体积比和高表面态密度的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米结构, 诸如纳米棒、纳米线和纳米带等结构形成的器件性能会随着表面体积比的增加而得到有效的改善<sup>[9]</sup>, 因此引起了研究者的极大关注. 目前, 一维氧化镓纳米材料已经拥有几种较为成熟的制备工艺, 例如电化学

沉积法、金属有机化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、水热法和氧化物辅助法等<sup>[10-14]</sup>, 这些方法能够制备出各种形貌结构的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米材料, 但也存在设备及工艺要求高、产量较低等缺点. 与这些方法相比, 高温碳热还原法具有制备工艺简单、生长效率高、成本低廉等优点, 可以高效率地制备高质量的一维氧化镓纳米材料. 然而, 常规的碳热还原法是在有催化剂辅助的情形下进行生长的, 而催化剂的引入导致生长过程变得复杂且不易控制, 同时, 目前使用该方法报道的氧化镓纳米线、纳米带等纳米结构通常都被限制在几微米的尺度内, 接触面积很难进一步提升, 这给基于纳米带的器件制备带来挑战, 极大地影响到氧化镓纳米带在光电及功率器件中的应用. 由于超长超宽的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米材料拥有更大的表面体积比, 更高的表面态密度使得其更易加工, 带来更高的性能<sup>[15]</sup>, 因此研究无催化

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61306131) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2020JM-581) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [chenhaifeng@xupt.edu.cn](mailto:chenhaifeng@xupt.edu.cn)

剂情形下这一类型的氧化镓纳米结构的生长方法及物理机制便尤为重要。

本文研究无催化条件下的碳热还原法在硅基底上生长超长超宽氧化镓单晶纳米材料, 讨论了通过调控不同生长温度来控制纳米结构的直径与比例的物理机制, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、拉曼散射光谱 (Raman)、透射电子显微镜 (TEM) 及光致发光谱 (PL) 方法重点对生长的超长纳米带的类型、结晶质量及光致发光等特性进行了深入的分析表征。

## 2 实验过程

### 2.1 实验原理及生长机制

目前, 一维氧化镓纳米材料的生长已有成熟的机理来解释<sup>[16]</sup>, 一种是气液固 (VLS) 生长机理, 其特点是在基底上存在催化剂, 高温下反应物蒸汽凝聚在熔融状态的催化剂颗粒上成核生长. 在这一过程中, 催化剂起到了非常重要的作用. 另一种是气固 (VS) 生长机理, 其特点是反应物蒸汽直接沉积在基底上逐渐成核生长. 因此, 催化剂并非纳米结构生长的决定因素, 无催化剂的条件下依然可以进行纳米结构的生长.

氧化镓生长机理可通过克拉伯龙方程进行分析:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}. \quad (1)$$

当温度  $T$  升高后, 氧化镓粉末与碳纳米管反应加剧, 刚玉舟内部生成大量的  $\text{Ga}_2\text{O}$  和  $\text{Ga}$  蒸汽, 与残留的  $\text{O}_2$  不断地生成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 大量的蒸汽不能及时排出, 在刚玉舟内集聚形成高浓度的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  蒸汽氛围. 根据气相生长系统, 相变驱动力为

$$\Delta g = -kT\sigma, \quad (2)$$

其中过饱和度  $\sigma = P_1/P_0 - 1$ , 当扩散炉温度下降时, 刚玉舟内的蒸气压也逐步下降, 过饱和度转负, 相变驱动力为正, 过饱和的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  蒸汽开始在衬

底及舟壁上凝聚成固体. 单位时间内形成的晶核数目  $I$  为:

$$I = Bn \exp(-\Delta G/kT). \quad (3)$$

$I$  随饱和比  $P_1/P_0$  的增加而增加, 即反应温度越高, 降温时舟中饱和比越大, 成核的密度也将更大, 纳米线的直径和长度会进一步增大. 同时, 根据周期键链 (PBC) 理论, 氧化镓晶体不同晶向的成键的键合能不同, 致使在不同取向上生长的速度也不同: 沿生长方向的界面能最小, 故生长速度最快; 而沿垂直于生长方向上生长的速度较慢, 最后逐步生长为纳米带、纳米片等结构. 因此, 遵循 VS 机理, 即使在无催化剂作用下依然能形成大量的纳米结构.

### 2.2 实验方法及参数

在水平管式高温扩散炉中使用碳热还原法在硅衬底上生长  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米材料. 在生长之前, 使用无水乙醇溶液在超声中清洗实验工具和衬底, 置于烘箱中烘干. 使用纯度为 99.999% 的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  粉末与碳纳米管 (CNTs-010-0) 作为初始反应原料, 按质量比 1:1.5 混合研磨 30 min 后放入刚玉舟中, 将基底覆盖在刚玉舟上与初始反应原料间距约 1 cm, 将刚玉舟置于扩散炉中心. 通入 2 sccm ( $1 \text{ sccm} = 1 \text{ ml/min}$ ) 工业氮气作为保护气体, 高温下  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  会被碳纳米管还原生成气态的  $\text{Ga}_2\text{O}$  和  $\text{Ga}$  蒸汽, 随后会与残余在石英管和氮气中的微量氧气发生反应, 通过 VS 生长机理在衬底上形成“绒毛状” $\text{Ga}_2\text{O}_3$  纳米结构. 生长时间控制在 90 min, 依次将四种不同生长温度下氧化镓纳米结构样品分别标定为样品 A, B, C 与 D, 具体生长条件如表 1 所列.

实验中, 使用蔡司 EVO-10 扫描电镜观察获得样品形貌, 日本岛津公司的 XRD -7000 对获得的样品进行物相分析, 日本 JEOL-200 kV 场发射透射电子显微镜拍摄样品的 TEM 图, 高分辨透射

表 1 样品 A—D 在不同温度下的生长参数  
Table 1. The growth parameters of samples A—D at different temperature.

Samples	$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{g}$	CNTs/g	Growth temperature/ $^\circ\text{C}$	Times/min	$\text{N}_2$ carrier gas /sccm
A	1	1.5	800	90	2
B	1	1.5	850	90	2
C	1	1.5	900	90	2
D	1	1.5	950	90	2

电子显微图 (HRTEM) 及衍射图 (SAED). 使用 XperRams S 共聚焦显微拉曼成像系统分析其晶体结构. 在室温下用 FLS980 测量 PL 谱来获得其蓝光性能, 激发波长为 295 nm.

### 3 结果与讨论

SEM 广泛应用于观察各种物质表面的微观形貌, 通过 SEM 可直接观察到温度对氧化镓纳米结构的影响. 图 1 给出了样品 A—D 的表面形态 SEM 分析结果, 图 1(a) 为 800 °C 下生长的样品 A, 基底表面生长出一层致密的氧化镓纳米棒, 形貌较为统一, 纳米棒直径集中在 500 nm 左右, 此时可能温度过低, 舟内氧化镓氛围稀薄, 纳米棒无法进一步生长<sup>[17]</sup>. 温度增加至 850 °C, 如图 1(b) 所示, 在 SEM 下可以观察到大多数生长结构为细长的纳米线, 纳米线表面光滑平整, 长度可以达到数百微米, 且较为密集, 在高放大倍率下, 观察到其横向尺寸集中在 400—600 nm, 与纳米棒直径接近, 这是因为舟内充足的氧化镓气氛使得纳米棒进一步生长为较长的纳米线<sup>[18]</sup>. 图 1(c) 显示, 随着生长温度增加到 900 °C, 表面特征从细长的纳米线转变为横向尺寸较宽的纳米带, 宽度已达数十微米, 并且长度达到了毫米级, 纳米带的形成可以归因于在较高温度的气相中形成了更加充足的氧化镓气氛, 使得生长的纳米结构尺寸进一步增大<sup>[19]</sup>. 当生长温度达到 950 °C 时, 从图 1(d) 中看出形貌结构仍然以纳米带为主, 纳米带的尺寸并未发生明显的变化, 与 900 °C 下的氧化镓纳米带相差无几. 然而, 过于充足的氧化镓氛围并没有带来表面尺寸的进一步提高, 反而在部分氧化镓纳米带上发生了形貌恶化的现象, 纳米带表面变得粗糙不平, 覆盖有大量块状颗粒, 同时伴有大量不规则的纳米片、纳米旗生成, 这显示出生长方向变得不再稳定, 甚至部分纳米带上还观察到生长纳米线的现象. 这一现象归因于过量的氧化镓供应导致成核事件变得不再稳定, 成核已经不再局限于衬底上<sup>[20]</sup>. 以上结果表明, 在温度不足时基底表面仅能形成一层致密氧化镓纳米棒, 温度上升后纳米棒会继续生长为细长的纳米线, 继续提高温度, 其横向生长速度也将提高, 纳米线大量转变为纳米带, 表面尺寸大幅增加. 通过 SEM 的观察, 可以发现调控温度能够改变氧化镓纳米材料的形貌结构, 从而验证了实验原

理中的氧化镓的生长机制. 同时对比上述各样品的表征结果, 纳米带相比于纳米棒和纳米线, 拥有更大的表面积比, 展现出了良好的器件级应用潜质.

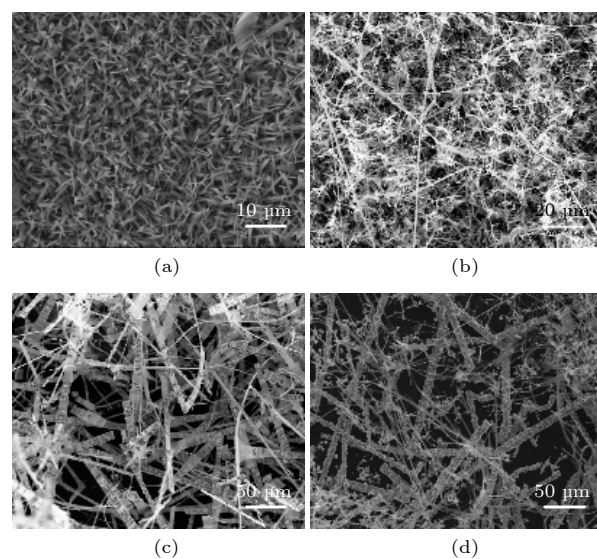


图 1 样品 A—D 在不同生长温度下的 SEM 图像 (a) 样品 A (800 °C); (b) 样品 B (850 °C); (c) 样品 C (900 °C); (d) 样品 D (950 °C)

Fig. 1. SEM images of samples a-d at different growth temperatures: (a) Sample A (800 °C); (b) sample B (850 °C); (c) sample C (900 °C); (d) sample D (950 °C).

图 2 进一步给出氧化镓纳米带更加精细的表面形貌结构. 图 2(a) 为样品 C 在中低倍镜下的特征, 可以观察到合成的氧化镓纳米带的长度达到 2—3 mm. 图 2(b) 中, 在高倍镜下可以清楚观察到样品 C 的横向尺寸已经超过 44.3 μm, 整体呈膜状结构. 同时, 图 2(c) 显示样品 C 的纳米带相互缠结并弯曲, 证明其有良好的可塑性, 可以承受较大的变形. 图 2(d) 为样品 D, 高倍镜下可以观察到在 950 °C 下纳米带尺寸未有明显提高, 但表面凝结大量块状结构, 样品形貌受温度影响强烈, 此时形貌已经开始恶化, 已不再适宜于生长. 基于上述结果, 氧化镓纳米带最佳生长温度应为 900 °C, 在此温度下可以产生大量表面形貌均匀且稳定的超长氧化镓纳米带.

XRD 广泛应用于晶态物质的物相分析, 可以获得超长超宽氧化镓纳米带的相结构和结晶度<sup>[21]</sup>. 图 3(a) 给出样品 C 的 XRD 图谱, 图中所示所有的  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 强衍射峰都能够与 X 射线衍射标准图谱 (JCPDS, No.76-0573) 对应, 其中 (111) 晶

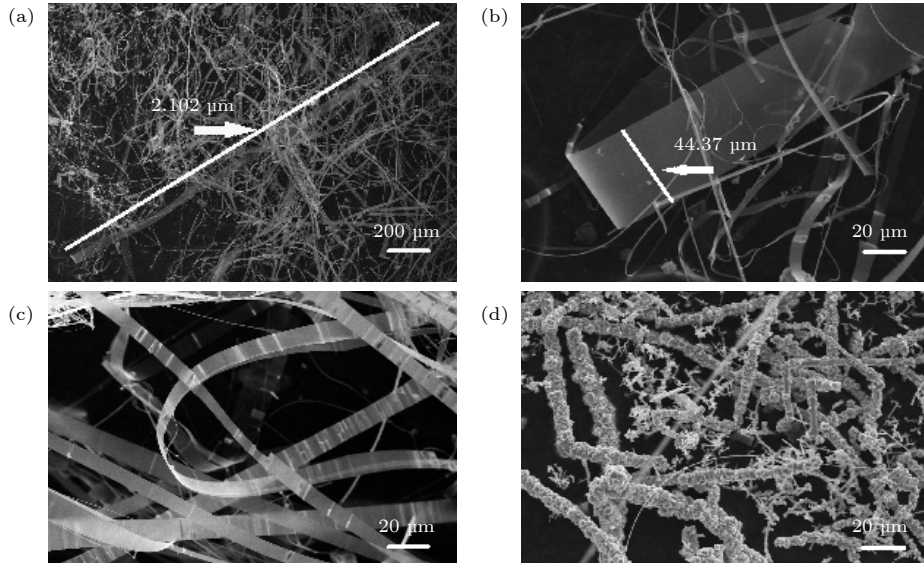


图 2 (a) 低倍镜下样品 C 超长的氧化镓纳米带; (b) 样品 C 高倍率下单个氧化镓纳米带; (c) 互相缠绕弯曲的纳米带; (d) 高倍镜下样品 D 纳米带表面结块恶化

Fig. 2. (a) The ultra-long gallium oxide nanoribbons of sample C under low magnification; (b) single gallium oxide nanoribbon at high magnification of sample C; (c) intertwined curved nanoribbons; (d) under high power, the agglomeration of the surface of the sample D nanoribbons deteriorates.

面的峰值最强, 晶体结构常数为  $a = 1.223 \text{ nm}$ ,  $b = 0.304 \text{ nm}$ ,  $c = 0.580 \text{ nm}$ ,  $\beta = 103.7^\circ$  [22]. 在上述 XRD 的测试结果中并未观察到氧化镓的其他晶相, 这表明实验生长的是高纯度的单相  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  中的 Ga 离子具有四面体 ( $\text{GaO}_4$ ) 和八面体 ( $\text{Ga}_2\text{O}_6$ ) 两种配位方式, 存在 30 个声子振动模式, 其中有 15 个声子振动模式拥有拉曼活性 [23]. 拉曼光谱可以表征晶格结构、各向异性、缺陷等信息, 因此为了获得超长氧化镓纳米带的结构特性, 对样品 C 进行拉曼光谱测试, 共获得图 3(b) 中所示的 11 个峰. 该结果显示: 在低频模式 (低于  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) 下, 存在  $110.3, 141.9, 166.6, 197.9 \text{ cm}^{-1}$  四个峰位, 这是由四面体-八面体链的释放和平移而产生的; 中频模式 ( $300\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ ) 中, 存在  $319.9, 346.2, 413.8, 474.4 \text{ cm}^{-1}$  四个峰位, 这是由于  $\text{Ga}_2\text{O}_6$  八面体形变产生; 在高频模式 ( $500\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ ) 中, 存在  $627.8, 655.2, 765.8 \text{ cm}^{-1}$  三个峰位, 这是由  $\text{GaO}_4$  四面体的拉伸和弯曲导致的 [24]. 文献 [25] 认为, 声子振动模式中的蓝移是由纳米带内部的应变引起的, 而红移是由于纳米带中存在缺陷造成的, 本研究获得的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的拉曼峰位与文献 [25] 中报道的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  拉曼光谱相符合, 这表明超长  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的应变较小, 缺陷密度较低. 同时, 拉曼峰越强,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的结晶度越好. 根据上述结果, 样品 C 是结晶质量较好

的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带.

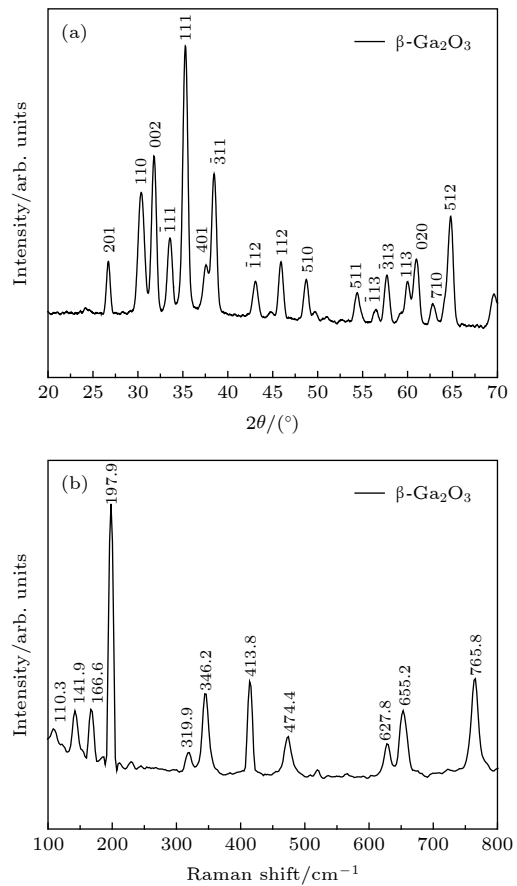


图 3 (a) 样品 C 的 X 射线衍射图; (b) 样品 C 的拉曼光谱  
Fig. 3. (a) X-ray diffraction pattern of the sample C; (b) Raman of the sample C.

通过 TEM, HRTEM 和 SAED 可以进一步观察  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的形貌和内部结构特征, 图 4(a) 为样品 C 的 TEM 图像. 从图中可以观察到纳米带边缘笔直, 宽度均一, 样品表面的衍射条纹是由于纳米带的弯折折叠导致入射到样品表面的电子散射相干<sup>[26]</sup>, 插图是单个纳米线的 SAED 模式, 衍射点表明  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带是单晶结构. 图 4(b) 为纳米带的 HRTEM 图像, 晶面间距分别为 0.187 和 0.267 nm, 分别对应单斜氧化镓的 (510) 面和 ( $\bar{1}11$ ) 面, SAED 的结果与 XRD 的结果一致, 没有看到明显的晶格缺陷和非晶层, 说明晶体的质量较高.

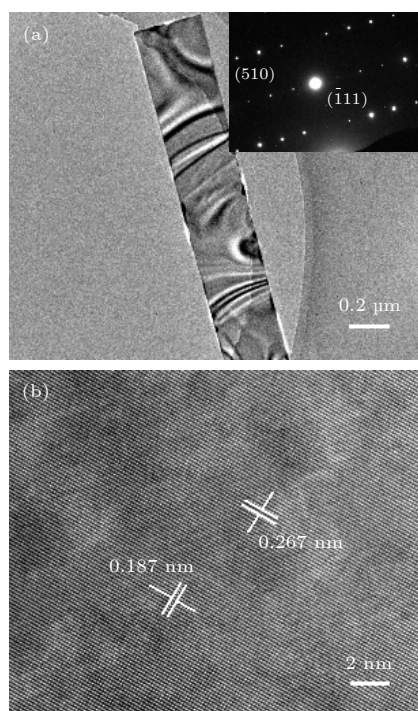


图 4 (a) 样品 C 的 TEM 图像, 插图显示了 SAED 模式; (b) 样品 C 的 HR-TEM 图像

Fig. 4. (a) TEM image of the sample C. Inset shows the SAED pattern; (b) HR-TEM image of the sample C.

图 5 为样品 C 氧化镓纳米带的 PL 谱, 在室温下使用激发波长为 295 nm 时, 在中心位 425 nm 处得到一个较强的蓝光发光峰. 在过去的报道中, 氧化镓晶体或纳米线存在明显的紫外发射峰, 但图 5 中并未观察到明显的紫外峰. 这是由于蓝光发射峰是由位于氧空位形成的施主位置的电子和位于镓空位形成的受主位置的空穴复合所导致的<sup>[27]</sup>, 因此这种现象归因于是在高温氮气环境下生长的, 氮气环境下氧空位缺陷不能及时修复, 因此极易形成氧空位或镓-氧空位对, 使氧化镓纳米结构呈较

强的蓝光发光性<sup>[28]</sup>. 同时, Harwig 和 Kellendonk<sup>[29]</sup> 提出一个观点, 发光强度还与某些特定杂质和温度有关, 样品生长或掺杂  $\text{Zr}^{4+}$  或  $\text{Si}^{4+}$  会产生蓝色发射峰, 而某些如 Be, Ge 和 Sn 等杂质的存在下会产生明显的绿色发射峰. 此外, 氧化镓在温度升高时, 蓝光发射峰会有少量增强的情况, 但未发生明显的移动, 而绿光发射峰会出现明显的增强. 这一蓝光发光强度相对较弱的现象归因于在禁带中绿光波段杂质能级比蓝光波段掺杂更深, 使得绿光波段对应的载流子跃迁数量少于蓝光对应的载流子跃迁数<sup>[30,31]</sup>. 本实验是在高温环境下采用硅基衬底生长, 实验中未掺入其他杂质, 结果显示也未有绿色发射峰, 这一观点也验证了制备的超长纳米带具有较高的纯度, 而硅基衬底的使用也不排除会有  $\text{Si}^{4+}$  产生, 实验结果与文献的一些观点一致.

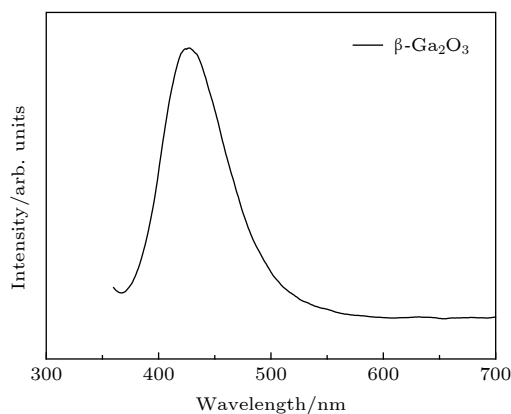


图 5  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的室温 PL 光谱

Fig. 5. Room temperature PL spectra of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanowires.

## 4 结 论

本文研究了一种制备长达毫米级的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米材料的方法. 使用无催化剂碳热还原法改变生长温度, 可以在硅基衬底上生长出高产量、高密度的超长  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米材料, 通过不同生长温度对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  表面形貌和晶体结构的影响表明,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的最佳生长温度为 900 °C, 宽度可以超过 44.3  $\mu\text{m}$ , 长度达到毫米级别. 此外, 还研究了氧化镓纳米结构生长机理, 发现高温蒸气压和成键键合能是改变  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米结构的重要因素. 通过 TEM 对纳米带内部进行了观察, 未观察到明显的晶格缺陷和非晶层, 拉曼表明制备的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  纳米带的应变较小, 缺陷密度较低, 可以反映出获得了较高的结晶质量. 最后, 通过 PL 测量观察到生

长的纳米带在 425 nm 处呈较强的蓝光发射峰, 其较强的发光性能在一维氧化镓光电纳米器件中具有潜在的应用。

## 参考文献

- [1] Feng Q J, Li F, Li T T, Li X Z, Shi B, Li M K, Liang H W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 218101 (in Chinese) [冯秋菊, 李芳, 李彤彤, 李响铮, 石博, 李梦珂, 梁红伟 2018 *物理学报* **67** 218101]
- [2] Guo D, Guo Q, Chen Z, Wu Z, Li P, Tang W 2019 *Mater. Today Phys.* **11** 100157
- [3] Wang H, Wang Y, Gong S Y, Zhou X Y, Yang Z X, Yang J, Han N, Chen Y F 2019 *Cryst.* **9** 155
- [4] Ma J W, Fan H Q, Zheng X K, Wang H, Zhao N, Zhang M C, Yadav A K, Wang W J, Dong W Q, Wang S R 2020 *J. Hazard. Mater.* **387** 122017
- [5] Zheng S W, Fan G H, He M, Zhao L Z 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057102 (in Chinese) [郑树文, 范广涵, 何苗, 赵灵智 2014 *物理学报* **63** 057102]
- [6] He T, Zhang X D, Ding X Y, Sun C, Zhao Y K, Yu Q, Ning J, Wang R X, Yu G H, Lu S L, Zhang K, Zhang X P, Zhang B S 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801563
- [7] Wu Z Y, Jiang Z X, Song P Y, Tian P F, Hu L G, Liu R, Fang Z L, Kang J Y, Zhang T Y 2019 *Small* **15** 1900580
- [8] Afzal A 2019 *J. Materiomics* **5** 542
- [9] Gundiah G, Govindaraj A, Rao C 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 189
- [10] Cha S Y, Ahn B G, Kang H C, Lee S Y, Noh D Y 2018 *Ceram. Int.* **44** 16470
- [11] Tang C C, Fan S S, Chapelle M L, Li P 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 12
- [12] Feng Q Y, Liu J Y, Yang Y Q, Pan D Z, Xing Y, Shi X C, Xia X C and Liang H 2016 *J. Alloys Compd.* **687** 964
- [13] Alhalaili B, Bunk R, Vidu R, Islam M S 2019 *Nanomaterials* **9** 1272
- [14] Fang J W, Fan H Q, Tian H L, Dong G Z 2015 *Mater. Charact.* **108** 51
- [15] Kumar M, Kumar V, Singh R 2017 *Scr. Mater.* **138** 75
- [16] Calestani D, Alabib A B, Coppede N, Villani M, Lazzarini L, Fabbri F, Salviati G, Zappettinia A 2017 *J. Cryst. Growth* **457** 255
- [17] Feng Q J, Lia T T, Lia F, Lia Y Z, Shi B, Gao C, Wang D Y, Liang H W 2019 *J. Cryst. Growth* **509** 91
- [18] Korbutowicz R, Stafiniak A, Serafinczuk J 2017 *Mater. Sci-Poland* **35** 412
- [19] Wang S, Li Y W, Xiu X Q, Zhang L Y, Hua X M, Xie Z L, Tao T, Liu B, Chen P, Zhang R, Zheng Y D 2019 *Chin. Phys. B* **28** 028104
- [20] Kumar M, Kumar V, Singh R 2017 *Nano Res. Lett.* **12** 184
- [21] Li J, Fan H Q, Chen X P, Cao Z Y 2009 *Colloid. Surf., A* **349** 202
- [22] Wang S L, Sun H L, Wang Z, Zeng X H, Ungar G, Guo D Y, Shen J Y, Li P G, Liu A P, Li C R, Tang W H 2019 *J. Alloys Compd.* **787** 133
- [23] Gonzalo A, Nogales E, Lorenz K, Vllora E G, Shimamura K, Piqueras J, Méndez B 2017 *J. Lumin.* **191** 56
- [24] Hu D Q, Zhuang S W, Dong X, Du G T, Zhang B L, Zhang Y T, Yin J Z 2018 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **75** 31
- [25] Dohy D, Lucazeau G 1982 *J. Mol. Struct.* **79** 419
- [26] Alonso-Orts M, Sanchez A M, Lopez I, Nogales E, Piquerasa J, Mendeza B 2017 *Cryst. Eng. Commun.* **19** 6217
- [27] Cheng J P, Zhang X B, Kong F Z, Ye Y, Tao X Y 2006 *Rare Met. Mater. Eng.* **35** 1629
- [28] Binet L, Gourier D 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1241
- [29] Harwig T, Kellendonk F 1978 *J. Solid State Chem.* **24** 255
- [30] Harwig T, Kellendonk F, Slappendel S 1978 *J. Phys. Chem. Solids* **39** 675
- [31] Li J, Fan H Q, Jia X H, Chen J, Cao Z Y, Chen X P 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 735

# Preparation and characteristics of ultra-wide Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoribbons up to millimeter-long level without catalyst\*

Qi Qi    Chen Hai-Feng<sup>†</sup>    Hong Zi-fan    Liu Ying-Ying  
Guo Li-Xin    Li Li-Jun    Lu Qin    Jia Yi-Fan

(Key Laboratory of Advanced Semiconductor Devices and Materials, School of Electronic Engineering,  
Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

( Received 1 April 2020; revised manuscript received 15 May 2020 )

## Abstract

Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystal nanoribbons have the potential applications in electronic devices due to their unique properties. However, the current small surface area makes the fabrication of device based on this nano-material very complex and challenging, and the introduction of catalyst also makes the growth process of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterial complicated and hard to control. Therefore, it is very important to study the growth method and physical mechanism of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoribbon with the larger surface area without catalyst.

In this paper, the carbothermal reduction method is used to grow the Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterial. In this paper, the gallium oxide powder mixes with the carbon nanotubes at a mass ratio of 1:1.5 without the catalyst, and then they are put into a high temperature diffusion furnace for the growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials with different structures on silicon-based substrates by controlling the reaction temperature. In this paper, it is found that the reaction temperature directly affects the diameter and ratio of gallium oxide nanostructures. The reason is that the bonding energy of gallium oxide crystal is different in different crystal directions which leads to the different growth speed. The interface energy along the growth direction is the smallest and the growth speed is the fastest, while the growth speed along the vertical direction is slow. Finally, the crystal gradually grows into nanoriband, nanometer sheet and other structures.

In addition, the ultra-wide β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal nanobelt up to the millimeter level was prepared in this paper. This nanobelt's lateral dimension is observed to reach 44.3 μm under the scanning electron microscope (SEM), and the transmission electron microscope (TEM) is used to confirm that the nanoribbons have a single crystal structure. Further, Raman spectroscopy (Raman) shows that the β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoribbons grown by this method have the smaller strain and the lower defect density. Additionally, the room temperature photoluminescence spectrum (PL) test shows that the gallium oxide nanoribbon emits a stable and high-brightness blue light at 425 nm at the excitation wavelength of 295 nm. This growth method can provide a useful way for the preparation of device-level gallium oxide nanoribbons in the future.

**Keywords:** β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbothermal reduction, crystal nanoribbons, defect density

**PACS:** 81.07.Gf, 61.82.Fk, 81.07.-b, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200481

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61306131) and the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2020JM-581).

† Corresponding author. E-mail: [chenhaifeng@xupt.edu.cn](mailto:chenhaifeng@xupt.edu.cn)