

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ

С.В. Бин, Э.П. Суровой, С.В. Журавлева

*Методами гравиметрии, оптической спектроскопии, микроскопии исследованы превращения в наноразмерных слоях галлия в зависимости от толщины ( $d = 2-74$  нм) и температуры ( $T = 423-873$  К) термообработки. Кинетические кривые превращения удельно-творительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. Измерена контактная разность потенциалов для пленок Ga,  $Ga_2O_3$  и фото-ЭДС для систем Ga –  $Ga_2O_3$ . Построена диаграмма энергетических зон систем Ga –  $Ga_2O_3$ . Предложена модель термического превращения пленок Ga, включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения носителей заряда в контактном поле Ga –  $Ga_2O_3$  и формирования оксида галлия (III).*

*Ключевые слова: наноразмерные пленки галлия, окисление, диаграмма энергетических зон.*

### ВВЕДЕНИЕ

Субмикронные и наноразмерные пленки металлов, оксидов металлов в настоящее время широко применяются в качестве конструктивных элементов и функциональных слоев в современных электронных устройствах, деталях авиакосмической техники, в качестве твердых износостойких покрытий [1-14]. Галлий и оксид галлия (III) благодаря комплексу положительных свойств широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности [1-3, 13, 15-18].

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках галлия различной толщины ( $d = 2-74$  нм) в зависимости от температуры ( $T = 423-873$  К) и времени теплового воздействия.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких ( $2-74$  нм) пленок галлия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [4-14]. Подложками служили кварцевые стекла КУ-1 и стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59. Толщину пленок галлия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на

определении приращения массы ( $\Delta m$ ) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной  $h = 0,1$  мм) после нанесения на нее пленки галлия. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне  $\pm 0,1$  К составляет  $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры ( $473-873$  К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в программно управляемых сушильном шкафу «Memmert BE 300» и муфельной печи «МИМП-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) проводили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-5}$  Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [19]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами галлия, оксида галлия (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре  $T = 873$  К в интервале давлений ( $P = 1,3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$  Па), используя модифицированный метод Кельвина [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок галлия разной толщины до, в процессе и после термической обра-

ботки ( $T = 423...873$  К) в атмосферных условиях при  $T = 298$  К, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок галлия до термообработки существенно зависят от их толщины.

В результате термической обработки пленок галлия разной толщины в интервале температур ( $T = 423...873$  К) в атмосферных условиях спектры поглощения, отражения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения массы, спектров поглощения и отражения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок галлия, температуры и времени термообработки.

В качестве примера на рисунке 1 представлены спектры поглощения пленки галлия до и после термической обработки при  $773$  К. Видно, что в результате термической обработки наблюдается уменьшение значений оптической плотности образца в интервале  $\lambda = 190...1100$  нм и формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при  $\lambda \approx 257-263$  нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет  $E \approx 4,7-4,8$  эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида галлия (III) [13, 21, 22]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок галлия основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид галлия (III).

Закономерности изменения спектров поглощения пленок галлия по мере увеличения или уменьшения температуры в процессе термической обработки сохраняются (наблюдается уменьшение оптической плотности образцов).

При одинаковой исходной толщине пленок галлия с увеличением температуры имеет место возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок галлия (вплоть до  $74$  нм) при постоянной температуре термической обработки (в интервале  $423...873$  К), наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей процесса взаимодействия пленок галлия с кислородом окружающей среды (используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок галлия разной толщины до и в процессе тер-

мической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ( $\alpha = f(\tau)$ ). При этом воспользовались уравнением предложенным в [4-14]:

$$\alpha = (A_{Ga}^1 - A_{обр.}) / (A_{Ga}^1 - A_{Ga_2O_3}^1)$$

где  $A_{Ga}^1$ ,  $A_{Ga_2O_3}^1$  – предельные значения оптической плотности пленок галлия и оксида галлия (III) при  $\lambda = 720$  нм;  $A_{обр.}$  – оптическая плотность пленки галлия.

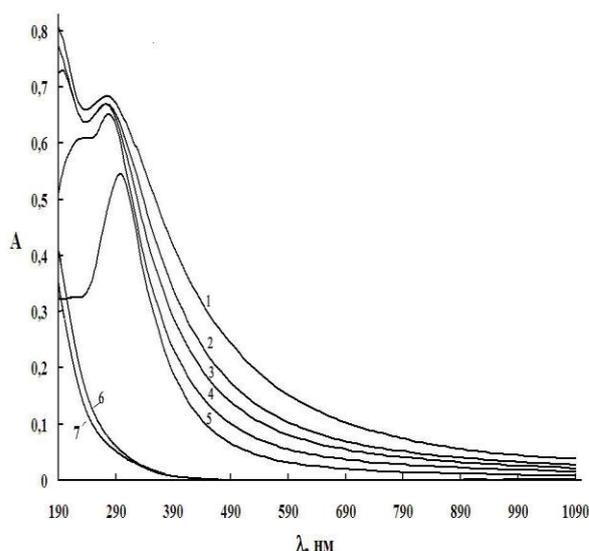
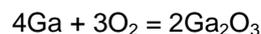


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленки галлия толщиной ( $d=7$  нм) до (1) и после предварительной тепловой обработки при  $T = 773$  К: 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 5; 6 – 10; 7 – 30 минут

При сопоставлении масс оксида галлия (III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окисления пленок галлия различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе тепловой обработки пленок галлия образуется слой оксида галлия (III).

Степень термического превращения пленок галлия зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. На рисунке 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок галлия разной толщины при температуре  $773$  К. Видно, что с уменьшением толщины пленок галлия наблюдается увеличение сте-

пени термического превращения. По мере увеличения температуры термообработки при постоянной толщине пленок галлия степень термического превращения возрастает.

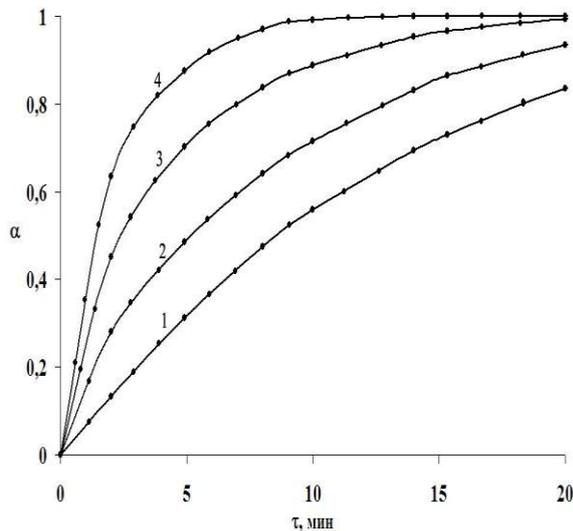


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения от толщины пленок галлия при 773 К: 1 – 23; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 10 нм.

Кинетические кривые степени термического превращения пленок галлия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ( $\alpha = Kt + A$ ) (рисунок 3, кривая 1), обратный логарифмический ( $K/\alpha = B - \lg t$ ) (рисунок 3, кривая 2), параболический ( $\alpha^2 = Kt + B$ ) (рисунок 3, кривая 3) и логарифмический ( $\alpha = K \lg(Bt + 1)$ ) (рисунок 3, кривая 4), где  $K$  – константа скорости формирования оксида галлия (III),  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования,  $t$  – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок галлия и температурой термообработки. По мере увеличения толщины пленок галлия и уменьшения температуры термообработки наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок галлия в процессе термообработки были измерены  $U_{\Phi}$  систем Ga – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и КРП для пленок Ga, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из анализа результатов измерений КРП (см. таблицу) было установлено, что в области контакта Ga – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой. Напряженность

электрического поля на границе контакта Ga – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (для пленок галлия различной толщины) составляет  $\sim 10^6$  В/см.

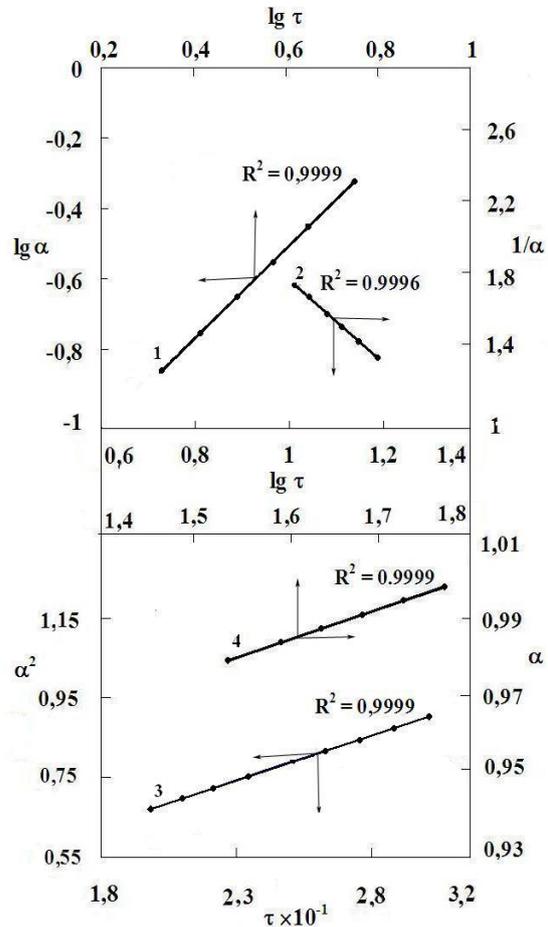


Рисунок 3 – Кинетические кривые термического превращения пленок галлия толщиной  $d = 23$  нм при  $T = 773$  К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон.

Таблица – Контактная разность потенциалов между пленками галлия, оксида галлия (III) и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5*}$
Ga	+1,20	+1,20	+0,21
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,29	+0,27	+0,20

\* После предварительной тепловой обработки при  $T = 873$  К в течение 120 мин.

На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта Ga – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при построении которой использованы результа-

ты измерений КРП,  $U_\phi$ , спектров поглощения и отражения пленок  $Ga_2O_3$  и Ga. Полярность  $U_\phi$  соответствует положительному знаку со стороны  $Ga_2O_3$ . Генерация  $U_\phi$  прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок галлия гетеросистем Ga –  $Ga_2O_3$ , переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рисунок 1) и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рисунки 2, 3).

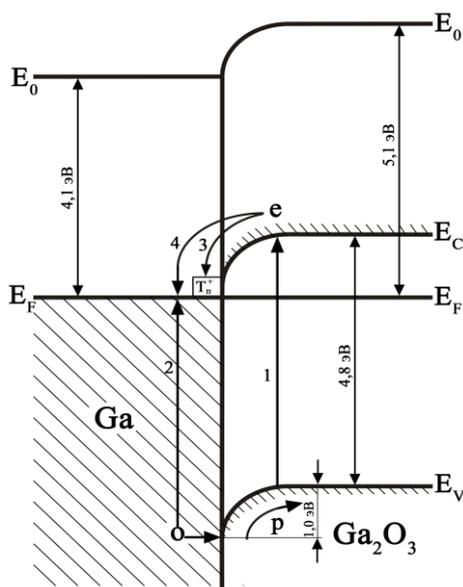
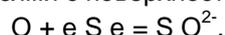


Рисунок 4 – Диаграмма энергетических зон системы Ga –  $Ga_2O_3$ .  $E_V$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_C$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $T_n^+$  – уровни поверхностных электронных состояний

При химической адсорбции  $O_2$  свободный электрон (в решетке  $Ga_2O_3$ , построенной из ионов  $Ga^{3+}$  и  $O^{2-}$ , свободному электрону соответствует состояние  $Ga^{2+}$ , а свободной дырке состояние  $O^-$ , блуждающие по регулярным ионам  $Ga^{3+}$  и  $O^{2-}$ ) решетки оксида галлия (III) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности  $Ga_2O_3$ ) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода.

При этом между атомами кислорода и поверхностью  $Ga_2O_3$  возникают связи, обеспечиваемые локализующимися электронами (e S e) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью  $Ga_2O_3$



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида галлия (III) [22–24]



В начальный период окисления скорость роста пленки оксида галлия (III) постоянна и определяется стадией поверхностной реакции, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного закона (рисунок 3, кривая 1). Одним из условий, характеризующих способность оксида галлия (III) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки [22–24]. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для галлия составляет 1,22, следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения катионов в системе Ga –  $Ga_2O_3$  возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое  $Ga_2O_3$ , которое стимулирует движение катионов галлия к наружной поверхности  $Ga_2O_3$ . В том случае, когда толщина пленки  $Ga_2O_3$  менее 5 нм электрическое поле на контакте Ga –  $Ga_2O_3$  (напряженность электрического поля составляет  $\sim 10^6$  В/см) способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [22–24]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона (рисунок 3, кривая 2).

По мере увеличения толщины оксидной пленки (за пределами области пространственного заряда оксида галлия (III)) процесс взаимодействия галлия с кислородом будет тормозиться диффузией катионов галлия через оксидную пленку. Лимитирующей стадией процесса окисления Ga при этом является диффузия ионов  $Ga^{3+}$  к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках параболического и логарифмического законов (рисунок 3, кривые 3 и 4).

Скорость диффузии катионов будет пропорциональна напряженности электрического поля [22–24]. Ионы кислорода ( $O^{2-}$ ) в приповерхностной области оксида галлия (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области  $Ga_2O_3$  появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии ( $V_k^{3-}$ ), наличие которых облегчает перемещение катионов  $Ga^{3+}$  от металла

к внешней поверхности формируемой системы Ga – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. М. : БИНОМ, 2008. – 365 с.
2. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 414 с.
3. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы. / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
4. Surovoi, E. P. Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers / E. P. Surovoi, N. V. Borisova // Journ. of Phys. Chemistry. – 2009. – V. 83, № 13. – P. 2302–2307.
5. Суровой, Э. П. Термические превращения в наноразмерных слоях меди / Э. П. Суровой, Н. В. Борисова // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 2. – С. 307–313.
6. Суровой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая и др. // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 4. – С. 702–709.
7. Суровой, Э. П. Закономерности формирования наноразмерных пленок системы индий – оксид индия (III) / Э. П. Суровой, Г. О. Еремеева // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 819–824.
8. Суровой, Э. П. Термостимулированные превращения наноразмерных систем In – MoO<sub>3</sub> / Э. П. Суровой, Г. О. Еремеева // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 404–409.
9. Суровой, Э. П. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 9. – С. 1565–1571.
10. Суровой, Э. П. Фотостимулированное формирование наноразмерной системы индий-оксид индия (III) / Э. П. Суровой, Г. О. Еремеева // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 10. – С. 1065–1070.
11. Суровой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках хрома / Э. П. Суровой, Т. М. Заиконникова // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 1. – С. 86–92.
12. Суровой, Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем кобальт-оксид кобальта / Э. П. Суровой, А. А. Сухорукова, С. В. Бин // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 436–441.
13. Суровой, Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия / Э. П. Суровой, А. А. Сухорукова, С. В. Бин // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1287–1292.
14. Суровой, Э. П. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца / Э. П. Суровой, С. В. Бин., Л. Н. Бугерко, В. Э. Суrowая // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89, № 1. – С. 85–91.
15. Калыгина, В. М. Анодные пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Влияние термического отжига на свойства пленок / В. М. Калыгина, А. Н. Зарубин, Е. П. Найден и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46, № 2. – С. 278–284.
16. Киреев, С. М. Извлечение единичных атомов <sup>71</sup>Ge из галлиевой мишени Ga–Ge-детектора нейтрино / С. М. Киреев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 12. – С. 1413–1421.
17. Калыгина, В. М. Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления / В. М. Калыгина, А. Н. Зарубин, В. А. Новиков, Ю. С. Петрова, О. П. Толбанов, А. В. Тяжев, С. Ю. Цупий, Т. М. Яскевич // ФТП. – 2013. – Т. 47, № 5. – С. 598–603.
18. Калыгина, В. М. Влияние отжига в аргоне на свойства пленок оксида галлия, полученных термическим напылением / В. М. Калыгина, В. В. Вишникна, А. Н. Зарубин, В. А. Новиков, Ю. С. Петрова, О. П. Толбанов, А. В. Тяжев, С. Ю. Цупий, Т. М. Яскевич // ФТП. – 2013. – Т. 47, № 8. – С. 1137–1143.
19. Суровой, Э. П. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко // Химическая физика. – 2002. – Т. 21, № 7. – С. 74–78.
20. Суrowая, В. Э. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) / В. Э. Суrowая, Л. Н. Бугерко, Э. П. Суровой // Изв. Вузов Физика. – 2014. – Т. 57, № 7-2. – С. 173–178.
21. Золотарев, В. М. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник / В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
22. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М. : Наука, 1983. – 239 с.
23. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М. : Мир, 1976. – 400 с.
24. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. – М. : Наука, 1987. – 432 с.

**Бин Сергей Викторович** – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605. [peep@ngs.ru](mailto:peep@ngs.ru).

**Суровой Эдуард Павлович** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605, [epsur@kemsu.ru](mailto:epsur@kemsu.ru).

**Журавлева Светлана Владимировна** – учебный мастер кафедры аналитической и неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605, [epsur@kemsu.ru](mailto:epsur@kemsu.ru).