

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Нижегородский государственный технический  
университет им. Р.Е. Алексеева»**

На правах рукописи



**Мочалов Леонид Александрович**

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
ОКСИДА ГАЛЛИЯ, ОКСИДА ЦИНКА И ХАЛЬКОГЕНИДОВ  
СИСТЕМ As(S,Se,Te) И As-Se-Te**

2.6.7. Технология неорганических веществ

2.6.17. Материаловедение

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Нижегород – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>10</b>
<b>ГЛАВА 1. Современные методы синтеза полупроводниковых материалов .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1 Современные методы синтеза тонких пленок оксида галлия .....</b>	<b>23</b>
1.1.1 Химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD)/эпитаксия из паровой фазы металлоорганических соединений (MOVPE) .....	26
1.1.2 Галогенидная парофазная эпитаксия (HVPE) .....	32
1.1.3 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и туман(mist)-CVD .	34
1.1.4 Молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE).....	36
1.1.5 Импульсное лазерное осаждение (PLD) .....	40
1.1.6 Прочие методы получения тонких пленок $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
<b>1.2. Современные методы синтеза оксида цинка .....</b>	<b>46</b>
1.2.1 Методы получения структур оксида цинка на подложке. Синтез из газовой фазы.....	51
1.2.2 Синтез из растворов .....	53
1.2.3 Методы получения наночастиц оксида цинка без использования твердого носителя.....	55
<b>1.3. Современные методы синтеза халькогенидных тонких пленок.....</b>	<b>57</b>
1.3.1. Методы получения тонких пленок As-S .....	58
1.3.2. Методы получения тонких пленок As-Se .....	62
1.3.3. Методы получения тонких пленок As-Te и As-Se-Te.....	64
1.3.4. Халькогенидные тонкие пленки, легированные редкоземельными элементами .....	67
<b>Выводы к Главе 1.....</b>	<b>68</b>
<b>ГЛАВА 2. Экспериментальная часть .....</b>	<b>71</b>
<b>2.1. Синтез и допирование тонких пленок оксида галлия.....</b>	<b>71</b>
2.1.1 Плазмохимический синтез оксида галлия в смеси (Ga-O <sub>2</sub> -Ar).....	71
2.1.2 Плазмохимический синтез оксида галлия в смеси (Ga-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ).....	72

2.1.3 Плазмохимический синтез оксида галлия через промежуточное образование йодидов галлия .....	73
2.1.4 Синтез оксида галлия в смеси ( $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-H}_2$ ).....	74
2.1.5 Легирование тонких пленок оксида галлия нитридом галлия, цинком и алюминием .....	75
<b>2.2. Плазмохимический синтез наноструктурированного ZnO.....</b>	<b>77</b>
<b>2.3. Синтез халькогенидных пленок состава As(S,Se,Te) и As-Se-Te.....</b>	<b>79</b>
<b>2.4 Синтез сульфидов мышьяка через моносульфид мышьяка .....</b>	<b>90</b>
<b>2.5 Получение пленок As-S-Yb .....</b>	<b>91</b>
<b>ГЛАВА 3. Плазмохимический синтез и свойства оксида галлия .....</b>	<b>94</b>
<b>3.1. Плазмохимический синтез оксида галлия через промежуточное образование йодида галлия.....</b>	<b>94</b>
3.1.1 Плазмохимическое взаимодействие паров йода с кислородом в аргоновой плазме .....	94
3.1.1.1 Оптическая эмиссионная спектроскопия .....	94
3.1.1.2 Результаты РФА .....	101
3.1.1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	102
3.1.1.4 Анализ отходящей газовой смеси .....	104
3.1.1.5 Лазерная микроскопия растворов навески йода до и после плазмы .....	105
3.1.2 Оптическая эмиссионная спектроскопия смесей $\text{Ga+I}_2\text{+Ar}$ , $\text{Ga+O}_2\text{+Ar}$ и $\text{Ga+I}_2\text{+O}_2\text{+Ar}$ .....	106
3.1.3 Результаты РФА и АСМ .....	109
<b>3.2. Синтез оксида галлия в смеси (<math>\text{Ga+O}_2\text{+H}_2</math>).....</b>	<b>114</b>
3.2.1 Изучение поведения некоторых примесей в процессе воздействия плазменного разряда на пары галлия .....	114
3.2.1.1 ОЭС плазмохимического процесса.....	115
3.2.1.2 Лазерная микроскопия растворов галлия.....	119
3.2.1.3 Хромато-масс-спектрометрия газовых смесей на выходе из реактора.....	121
3.2.1.4 Распределение примесей в результате плазмохимического процесса по результатам рентгено-флуоресцентного анализа.....	123

3.2.2	Получение тонких пленок оксида галлия различного фазового состава путем окисления галлия в водородно-кислородной плазме .....	129
3.2.2.1	Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) плазмы смесей Ga-H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> . ОЭС при различном соотношении кислорода и водорода в газовой смеси.....	129
3.2.2.2	ОЭС при соотношении кислорода и водорода 2/1 и различной мощности плазмы.....	131
3.2.2.3	Возможный механизм протекания плазмохимического процесса .....	132
3.2.3	Исследование с использованием АСМ .....	134
3.2.3.1	Изучение зависимости морфологии поверхности пленок оксида галлия от материала подложки .....	134
3.2.3.2	Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде .....	136
3.2.3.3	Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде на сапфире.....	137
3.2.3.4	Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде на кремнии .....	140
3.2.3.5	Влияние температуры подложки на морфологию поверхности пленок оксида галлия.....	143
3.2.4	РФА пленок оксида галлия, полученных при различных условиях на подложках из с-сапфира .....	145
3.2.4.1	Результаты РФА для пленок, полученных при разных мощностях плазмы на подложке из сапфира .....	145
3.2.4.2	Результаты РФА для пленок, полученных при разных температурах подложки на с-сапфире .....	147
3.2.5	Исследование полученных образцов методом СЭМ .....	150
3.2.6	Исследование полученных материалов методом СКР .....	151
3.2.7	Исследование оптических свойств в УФ-Видимом диапазоне спектра .....	152
<b>3.3</b>	<b>Синтез оксида галлия в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) .....</b>	<b>156</b>
3.3.1	ОЭС плазмохимического процесса .....	157

3.3.2	Контроль отходящей газовой смеси методом масс-спектрометрии ..	162
3.3.3	Исследование морфологии поверхности методом АСМ .....	163
3.3.4	Исследование образцов тонких пленок методом РФА.....	167
3.3.5	Исследование оптических свойств тонких пленок оксида галлия.....	170
3.3.6	Исследование полученных материалов методом СКР .....	172
<b>3.4.</b>	<b>Легирование тонких пленок оксида галлия нитридом галлия, цинком и алюминием.....</b>	<b>173</b>
3.4.1	Допирование оксида галлия нитридом галлия. ....	173
3.4.1.1	ОЭС плазмохимического процесса .....	173
3.4.1.2	Сканирующая электронная микроскопия .....	176
3.4.1.3	Атомно-силовая микроскопия.....	178
3.4.1.4	Результаты РФА .....	179
3.4.1.5	Результаты СКР.....	181
3.4.1.6	Дальнейшие перспективные исследования.....	182
3.4.2	Легирование тонких пленок $\beta$ -оксида галлия ZnO .....	183
3.4.2.1	Оптическая эмиссионная диагностика .....	183
3.4.2.2	Результаты СЭМ .....	184
3.4.2.3	Результаты АСМ.....	185
3.4.2.4	Результаты РФА .....	186
3.4.2.5	Результаты СКР.....	187
3.4.2.6.	Спектры катодолюминесценции пленок оксида галлия, допированных Zn .....	189
3.4.2.7	Электрические свойства пленок оксида галлия, допированных цинком .....	192
3.4.3.	Допирование тонких пленок $\beta$ -оксида галлия алюминием.....	194
3.4.3.1	Оптическая эмиссионная диагностика .....	194
3.4.3.2	СЭМ тонких пленок оксида галлия, легированных Al .....	196
3.4.3.3	АСМ образцов тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием.....	197
3.4.3.4	РФА тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием .....	198

3.4.3.5 СКР тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием .....	200
<b>3.5 Создание прототипов диодов Шоттки на базе полученных тонких пленок оксида галлия. Измерение их электрофизических параметров .</b>	<b>202</b>
<b>Выводы к Главе 3.....</b>	<b>207</b>
<b>ГЛАВА 4. Плазмохимический синтез наноструктурированного оксида цинка.....</b>	<b>219</b>
<b>4.1. ОЭС плазмохимического процесса .....</b>	<b>219</b>
4.1.1 Возможный механизм плазмохимического процесса .....	223
<b>4.2. СЭМ, энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDXA) и АСМ образцов оксида цинка, полученных при различных условиях, РФА, СКР, оптические свойства .....</b>	<b>225</b>
4.2.1. Изучение образцов методом РФА .....	232
4.2.2 Исследование образцов методом СКР .....	236
4.2.3 Измерение оптических свойств полученных образцов в УФ-Видимом диапазоне спектра.....	240
<b>4.3 Выводы к Главе 4 .....</b>	<b>242</b>
<b>ГЛАВА 5. Плазмохимический синтез и физико-химические свойства халькогенидных пленок As(S,Se,Te) и As-Se-Te .....</b>	<b>243</b>
<b>5.1. Изучение некоторых особенностей взаимодействия паров серы с плазменным разрядом.....</b>	<b>243</b>
5.1.1 ОЭС процесса.....	243
5.1.2 Хромато-масс-спектрометрический анализ отходящих газовых смесей .....	245
5.1.3 Плазмохимический метод определения углерода в сере .....	246
5.1.4 Исследование серы методом лазерного ультрамикроскопического анализа .....	248
<b>5.2. Плазмохимический синтез тонких пленок системы As-S .....</b>	<b>262</b>
5.2.1 Плазмохимический синтез и физико-химические свойства пленок сульфида мышьяка, полученных прямым синтезом из As и S .....	262
5.2.1.1 ОЭС плазмохимического процесса.....	262

5.2.1.2 Исследование тонких пленок сульфида мышьяка методом СЭМ.....	265
5.2.1.3 Исследование поверхности пленок As-S методом АСМ.....	267
5.2.1.4 РФА пленок As-S .....	269
5.2.1.5 Оптические свойства пленок As-S в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне .....	270
5.2.1.6 Зависимость ИК- пропускания пленок As-S от химического состава .....	272
5.2.1.7 Спектры КРС пленок сульфида мышьяка .....	277
5.2.1.8 Масс-спектрометрия пленок сульфида мышьяка, полученных в плазме .....	279
5.2.2 Плазмохимический синтез и физико-химические свойства пленок сульфида мышьяка, полученных превращением моносульфида мышьяка в плазменном разряде.....	281
5.2.2.1 ОЭС плазмохимического процесса.....	281
5.2.2.2 Результаты СЭМ .....	284
5.2.2.3 АСМ поверхности пленок As-S.....	286
5.2.2.4 Результаты КРС.....	288
5.2.2.5 Оптические свойства пленок в диапазонах УФ-Ближний ИК	289
5.2.2.6 ИК-прозрачность пленок сульфида мышьяка различного химического состава, нанесенных на кристаллическую подложку .....	290
5.2.3 Плазмохимический синтез тонких пленок As-S, легированных иттербием .....	292
5.2.3.1 ОЭС плазмохимического процесса.....	293
5.2.3.2 СЭМ образцов тонких пленок As-S, легированных Yb.....	295
5.2.3.3 Оптические свойства пленок As-S, легированных Yb.....	296
5.2.3.4 Рамановская спектроскопия пленок As-S, легированных Yb .....	297
5.2.3.5 Фотолюминесценция тонких пленок As-S, легированных Yb .....	299
<b>5.3 Плазмохимический синтез и свойства пленок системы As-Se.....</b>	<b>300</b>
5.3.1 ОЭС плазмохимического процесса .....	300

5.3.2 Зависимость химического состава пленок As-Se от мощности плазмы .....	303
5.3.3 Исследование поверхности полученных пленок методом АСМ .....	305
5.3.4 Результаты РФА.....	307
5.3.5 Рамановская спектроскопия пленок As-Se .....	308
5.3.6 Оптические свойства пленок As-Se в УФ-Видимый-ближний ИК.....	310
5.3.7 ИК-пропускание тонких пленок As-Se, полученных в плазме.....	311
5.3.8 Исследование пленок As-Se методом масс-спектрометрии .....	312
<b>5.4. Изучение некоторых особенностей взаимодействия паров теллура с плазменным разрядом.....</b>	<b>315</b>
5.4.1 ОЭС процесса.....	315
<b>5.5 Плазмохимический синтез и свойства пленок системы As-Te.....</b>	<b>322</b>
5.5.1 Свойства пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы.....	322
5.5.1.1 ОЭС плазмохимического процесса .....	323
5.5.1.2 Результаты СЭМ .....	324
5.5.1.3 Результаты АСМ .....	327
5.5.1.4 Результаты РФА .....	328
5.5.1.5 Результаты СКР.....	329
5.5.1.6 Результаты ДСК .....	330
5.5.1.7 Оптических свойства пленок As-Te в УФ-Видимой-Ближний ИК области.....	332
5.5.1.8 ИК-спектроскопия пленок As-Te .....	334
5.5.1.9 Результаты масс-спектрометрического анализа пленки.....	335
<b>5.6 Синтез и свойства халькогенидных пленок состава As-Se-Te .....</b>	<b>337</b>
5.6.1 ОЭС плазмохимического процесса .....	337
5.6.1 Результаты АСМ.....	338
5.6.2 Результаты РФА.....	339
5.6.3 Результаты Рамановской спектроскопии .....	339
5.6.4 Оптических свойств пленок As-Se-Te в УФ-видимом-ИК .....	340
5.6.5 ИК-прозрачность тонких пленок системы As-Se-Te .....	342
5.6.6 Влияние температуры подложки на физико-химические свойства тонких пленок системы As-Se-Te .....	343



5.6.7 Структурные исследование методом РФА и КРС .....	344
5.6.8 Исследование методов АСМ.....	345
<b>5.7 Зависимость некоторых свойств пленок As-Se-Te от соотношения компонентов.....</b>	<b>346</b>
5.7.1 Рамановские спектры .....	346
5.7.2 Результаты расчета оптических свойств.....	347
<b>Выводы к Главе 5.....</b>	<b>347</b>
<b>ГЛАВА 6. Модификация халькогенидных пленок лазерным излучение. Создание планарных структур.....</b>	<b>351</b>
<b>6.1 Взаимодействие халькогенидных пленок с лазерным излучением ..</b>	<b>351</b>
<b>6.2. Исследование влияния модификации непрерывным лазером на структуру и свойства пленок As-Se-Te .....</b>	<b>352</b>
6.2.1 Результаты АСМ.....	353
<b>6.3. Модификация халькогенидных тонких пленок фемтосекундным лазерным излучением .....</b>	<b>354</b>
6.3.1 Исследование спектров КР образцов .....	357
<b>6.4. Формирование планарных структур .....</b>	<b>360</b>
6.4.1 Исследования методом АСМ .....	360
6.4.2 Результаты КРС .....	362
<b>Выводы к Главе 6.....</b>	<b>364</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>365</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>369</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.**

Перед современным обществом непрерывно возникают все новые и новые глобальные вызовы, связанные с цифровизацией экономики, развитием систем, управляемых искусственным интеллектом, угрозами в сферах экологии и безопасности, поиском альтернативных источников энергии и т.д. Для решения этих задач необходимо создание полупроводниковых устройств следующего поколения на фактически вновь созданной элементной базе. Прогресс в разработке инновационных электронных компонентов, в свою очередь, напрямую зависит от функциональных возможностей материалов, лежащих в их основе. В этой связи, во всем мире ведутся интенсивные научные исследования, целью которых является создание неорганических полупроводниковых материалов ближайшего будущего, как оксидных, так и бескислородных [1].

Оксидные неорганические полупроводниковые материалы, в частности оксиды группы (III) Периодической системы (или, так называемые «сесквиоксиды»,  $E_2O_3$ ), вызывают огромный интерес, и, по сути, были повторно открыты как новый класс *широкозонных* полупроводников. Одним из наиболее перспективных представителей этого класса соединений является оксид галлия ( $Ga_2O_3$ ), обладающий уникальными электрофизическими свойствами.  $Ga_2O_3$  широко используется в различных оптоэлектронных устройствах в качестве материала для активных элементов (различного рода излучателей), для создания прозрачных проводящих электродов, а также при разработке газовых сенсоров и полноцветных экранов. Также, оксид галлия может служить подзатворным диэлектриком в полевых МДП транзисторах, позволяя проектировать меньшие по размерам устройства. Мощным толчком

для развития  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является растущая электрификация транспортных средств и необходимость интеграции возобновляемых источников энергии, таких как ветер и солнце, в существующую энергосистему. Полупроводниковые устройства с более широкой запрещённой зоной, чем уже существующие на основе Si, обеспечивают более эффективное переключение мощности, что приводит к значительной экономии энергии. Таким образом, уникальные свойства при наличии простых и недорогих технологий получения позволяют рассматривать  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в качестве базового материала для устройств питания большой мощности [1].

Еще одним ярким представителем современных оксидных полупроводниковых материалов является оксид цинка. Возможности оксида цинка были открыты в полной мере только после того, как появились первые возможности получения новых нанобъектов на основе ZnO с самой разнообразной морфологией, таких как наночастицы и наностержни в дисперсном состоянии. Кроме этого, были разработаны способы формирования слоев из наночастиц и наностержней на различных подложках. Данные структуры, в свою очередь, показали свою перспективность для возможного использования при создании люминесцентных устройств, солнечных элементов и газовых сенсоров. Поэтому, **актуальность данной тематики** связана с необходимостью улучшения чувствительности, селективности и скорости детектирования анализируемых объектов. Поскольку биологические молекулы хорошо иммобилизируются на поверхности оксида цинка, это открывает широкие перспективы применения фотолюминесценции наночастиц ZnO в иммуноферментных биосенсорах для определения вирусов и других биологических веществ. Большая площадь удельной поверхности данных наноструктур позволяет проводить эффективную иммобилизацию биомолекул, а также получать усиленный

сигнал за счет большего числа иммобилизированных биомолекул, и, как следствие, возможность определять их максимально малые концентрации. В этой связи, прозрачные проводящие оксиды становятся новым ключевым классом материалов в полупроводниковых технологиях, обладая комбинацией величин проводимости и прозрачности [1].

Среди бескислородных материалов *халькогенидные* тонкие пленки по-прежнему являются объектами интенсивных научных исследований. Халькогенидные слои обладают высокой чувствительностью в диапазоне спектра - от УФ до дальнего ИК и широко используются в качестве сенсорных элементов тепловизоров, приборов ночного видения, в инфракрасной оптоэлектронике, а также для изготовления лазеров и светодиодов, работающих в среднем и дальнем ИК - диапазонах. Важным их свойством также является возможность получения поверхностных рельефов как с химической обработкой после, так и непосредственно в процессе экспонирования. Запись на слоях халькогенидных стекол с использованием явления фотокристаллизации начинает использоваться в современных оптических носителях информации. Другим направлением использования сформированных плазмохимическим осаждением халькогенидных структур является применение их в качестве материалов для электронных и фоторезистов. Здесь, как и в случае формирования мемристорных структур, важным преимуществом будет высокая контролируемость состава фоторезистов, что позволит получить знание о литографических характеристиках и физико-химических механизмах процессов [1].

Первым и важнейшим этапом получения полупроводниковых тонких пленок является *выбор подходящего метода синтеза*. Именно технология синтеза пленок - определяющий фактор, влияющий на химическую и структурную однородности конечного материала, а также его примесный

состав и, как следствие, на функциональные свойства материалов микроэлектроники. Общими недостатками существующих технологических подходов является химическая и структурная однородность конечного материала, сложности с получением материалов четко заданной стехиометрии в широком диапазоне составов, плохая воспроизводимость результатов, отсутствие возможности контролируемого изменения электрофизических или оптических свойств путем допирования в рамках единого вакуумного цикла, а также сложная масштабируемость процессов. Вышеизложенное позволяет утверждать, что разработка новых научных и технологических основ получения прозрачных неорганических полупроводниковых материалов является весьма актуальной задачей для развития всей современной индустрии полупроводниковых устройств и микроэлектроники [1].

**Актуальность работы** определяется, главным образом, созданием нового плазмохимического метода синтеза современных прозрачных неорганических оксидных и халькогенидных полупроводниковых материалов и проведенными комплексными исследованиями как самих плазмохимических процессов, так и свойств полученных функциональных материалов. Выполненными исследованиями заполняются пробелы в информации о целом ряде практически важных свойств полученных тонких пленок, а также определяются условия получения функциональных материалов на основе оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te, As-Se-Te в низкотемпературной неравновесной плазме, что является актуальным и своевременным.

Актуальным также является разработка физико-химических принципов плазмохимического синтеза тонких пленок функциональных материалов, проведение комплексных исследований их строения и свойств, выявление возможности использования полученных материалов для модификации

существующих и создания новых компонентов микроэлектроники. Впервые предложена и продемонстрирована технологическая возможность сочетать использование непосредственно высокочистых элементов в качестве единственных прекурсоров неорганического синтеза, и низкотемпературной неравновесной плазмы ВЧ разряда при пониженном давлении в качестве инициатора химических превращений [1].

**Целью работы** является разработка научных и технологических основ плазмохимического метода синтеза современных неорганических полупроводниковых материалов на примере оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te, As-Se-Te в низкотемпературной неравновесной плазме ВЧ разряда при пониженном давлении и изучение их физико-химических свойств.

**Задачи исследования:**

1. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия в сложных реакционных газовых смесях ( $\text{Ga-O}_2\text{-Ar}$ ), ( $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ ), ( $\text{Ga-O}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ ), анализ и оптимизация условий проведения процесса с целью получения методом гетероэпитаксиального роста пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  по своим параметрам близких к эпитаксиальным,

2. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, легированных нитридом галлия, оксидом цинка и оксидом алюминия непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов,

3. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка, изучение параметров процесса и определение механизмов взаимодействия прекурсоров в плазме,

4. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, установление влияния параметров процесса на их физико-химические свойства, с целью получения конечных тонких пленок определенной стехиометрии высокой степени химической и структурной однородности для создания элементов интегральной оптики.

5. Разработка физико-химических основ плазмохимического синтеза тонких пленок системы As-S, легированных иттербием в широком диапазоне составов, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы с использованием в качестве прекурсоров моносulfида мышьяка, элементарного иттербия и высокочистой серы с целью выявления особенностей структурных и оптических свойств полученных образцов.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Впервые проведен плазмохимический синтез тонких пленок оксида галлия в реакционных газовых смесях (Ga-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar) и (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>). Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Показана возможность получения как наноструктурированных поликристаллических, так и близких к монокристаллическим тонким пленкам  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в одну стадию, т.е. без последующего отжига, в условиях гетероэпистакциального роста. Пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, близкие по своему строению к монокристаллическим, имеют шероховатость порядка 0.64 нм и величину полной ширины кривой качания на полувысоте - 6.5°.

2. Впервые методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложках из с-сапфира получены образцы тонких наноструктурированных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN, при этом содержание фазы GaN варьировалось от 0 до

10 мол. %,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол. % и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варьировалось от 0 до 8 мол. %.

3. Впервые наноструктурированные и близкие к монокристаллическим тонкие пленки оксида цинка получены с использованием высокочистого цинка в качестве источника цинка в плазмообразующей смеси (O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы ВЧ-разряда. Показано, что в рамках предложенного метода синтеза возможно получение различных структур оксида цинка – наностолбцов, наночешуек, наноклумб и т.д. за счет вариации условий осаждения. Впервые в условиях гетероэпитаксиального роста методом плазмохимического осаждения получены тонкие пленки оксида цинка близкие к монокристаллическим с величиной полной ширины кривой качания на полувысоте - 1.0°.

4. Впервые халькогенидные пленки систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te получены плазмохимическим осаждением из газовой фазы в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы ВЧ разряда при пониженном давлении прямым синтезом из соответствующих высокочистых элементов в широком диапазоне составов. Определены их физико-химические свойства – морфология поверхности, структура, а также пропускание в различных диапазонах спектра.

5. Впервые халькогенидные пленки системы As-S различного химического состава были получены конверсией моносulfида мышьяка в плазме с последующим легированием иттербием на уровне 1-7 ат.% непосредственно в процессе плазмохимического синтеза. Показано, что в условиях плазмохимического осаждения возможно формирование структуры из структурных единиц (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), что приводит к существенному расширению диапазона пропускания тонких пленок системы As-S с 1-12 микрон до 1-20



микрон за счет отсутствия линий собственного поглощений структурного фрагмента  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

**Теоретическая и практическая значимость исследования.** Данная работа создает научные основы для создания промышленных технологий синтеза тонких пленок оксида галлия, в том числе наноструктурированных легированных нитридом галлия, цинком и алюминием, наноструктурированных пленок оксида цинка, халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te и, в целом, направлена на решение задач разработки новых методов синтеза функциональных неорганических материалов с заданными свойствами. Полученные сведения о свойствах функциональных материалов востребованы в научных и технологических процессах при моделировании, проектировании и создании новых элементов микроэлектроники и ИК-оптики.

1. Разработаны физико-химические основы прямого одностадийного плазмохимического синтеза поликристаллических наноструктурированных пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в реакционных газовых смесях Ga-O<sub>2</sub>-Ar и Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar и эпитаксиальных пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в смеси Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar в условиях гетероэпитаксиального роста.

2. Создан диод Шоттки. Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими n-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, измеренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2.

3. Разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, наноструктурированных и легированных GaN,

ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов.

4. Разработаны физико-химические основы универсального плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных пленок оксида цинка, при котором разнообразные структуры можно получить за счет изменения условий осаждения.

5. Разработаны физико-химические основы синтеза халькогенидных тонких пленок систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы ВЧ разряда из высокочистых элементов в широком диапазоне составов, позволяющего получать материалы высокой химической и структурной однородности.

6. Разработаны физико-химические основы легирования тонких пленок As-S иттербием на уровне 1-7 ат. % непосредственно в процессе плазмохимического синтеза.

**Методология и методы исследования.** Для изучения закономерностей и особенностей физико-химических принципов формирования функциональных тонких пленок на основе оксида галлия, оксида цинка и халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, исследования их строения и свойств, использовались следующие методы исследований: оптическая эмиссионная спектроскопия, зондовая диагностика, сканирующая электронная микроскопия; масс-спектрометрия; атомно-силовая микроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния света; ИК спектроскопия; энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия; рентгенофазовый анализ; дифференциально-сканирующая калориметрия.

**Объектом исследований** являлся плазмохимический синтез неорганических полупроводниковых тонких пленок на основе оксида галлия,

ZnO и халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te с различной стехиометрией и морфологией:

- тонкие поликристаллические и эпитаксиальные пленки оксида галлия, полученные при различном составе плазмообразующих смесей;
- наноструктурированные и эпитаксиальные пленки оксида цинка, осажденные при различных параметрах плазмохимического процесса;
- аморфные тонкие пленки халькогенидных систем As-Se, As-Te, и As-Se-Te, полученные из соответствующих элементов.

**Ключевая научная проблема, на решение которой направлена диссертационная работа** — это создание научных основ нового метода синтеза неорганических полупроводниковых материалов, основанного на сочетании плазменного инициирования химических превращений в условиях неравновесного низкотемпературного индукционного ВЧ разряда при пониженном давлении и использовании высокочистых элементов в качестве исходных веществ, для создания элементной базы отечественной микроэлектроники, ИК-оптики и фотоники на основе тонких пленок оксида галлия, ZnO и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te.

**Основные результаты и положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные данные и теоретические положения, составляющие в совокупности физико-химические основы плазмохимической технологии синтеза тонких пленок оксида галлия, оксида цинка и халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te,
2. Результаты исследования физико-химических свойств тонких пленок оксида галлия, оксида цинка, а также халькогенидов систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te,
3. Результаты комплексных экспериментальных исследований влияния режимов и параметров синтеза на основные характеристики

полученных тонких пленок, определяющие критерии их дальнейшего применения в качестве базовых материалов микроэлектроники.

4. Результаты разработки физико-химических моделей плазмохимических процессов, основанные на анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных.

**Достоверность результатов работы** обеспечивается проведением экспериментов с достаточной воспроизводимостью; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов, полученных разными методами, а также сравнением с аналогичными результатами, полученными другими авторами.

#### **Публикации.**

Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 3 монографиях, 32 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, из них 31 статья в журналах, входящих в Q1 и Q2, 26 тезисах приглашенных докладов российских и международных конференций. Получено 2 патента Российской Федерации.

#### **Апробация результатов.**

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись в качестве *приглашенных докладов* на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XIVth International conference on molecular spectroscopy “From Molecules to Functional Materials”, 4-7 September 2016, Białka Tatrzańska, Poland, 15-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроника и волоконной оптика: физические свойства и применение» на базе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», 11 октября - 14 октября 2016 года, г. Саранск, 7th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials, June

12-18, 2016, Montreal, Canada, 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON); 2017, 1-6 July, Trento, Italy, 19th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 9-15 July, Girona, Spain, Advances in Functional Materials Conference, UCLA, 14 - 17 August 2017, Los-Angeles, USA, 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 1-5, 2018, Bucharest, Romania, Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides and Materials, 2018, 2–5 July, Zurich, Switzerland, 21th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 8-13, 2019, Angers, France, 22th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), July 19-23, 2020, Bari, Italy, IX International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (September 13–17, 2021. Ivanovo, Russia). Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, 2021, International Scientific Practical Conference Materials science, shape-generating technologies and equipment 2021 (ICMSSTE 2021), 17-20 May 2021, Yalta, Russia.

**Личный вклад автора** в настоящую работу состоит в обосновании и постановке теоретических и экспериментальных исследований, разработке математических и физико-химических моделей, создании экспериментальных установок, разработке методик эксперимента, участии в получении экспериментального материала, анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных, обсуждении полученных данных, формулировании выводов и положений.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 376 наименований. Содержание диссертации изложено на 404 страницах машинописного текста и включает 187 рисунков и 35 таблиц.

**Благодарность.**

Автор выражает особую признательность сотруднику лаборатории Функциональных наноматериалов ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.ф.-м.н. А.И. Машину за организацию проведения исследований спектров КР полученных материалов, сотрудникам кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» ННГУ к.ф-м.н. старшему научному сотруднику М.А. Кудряшову и к.х.н. доценту А.А. Логунову за помощь в проведении исследований полученных образцов материалов.

## ГЛАВА 1. Современные методы синтеза полупроводниковых материалов

### 1.1 Современные методы синтеза тонких пленок оксида галлия

После этапа бурного развития классических полупроводников, который начался в середине XX века, материалы с широкой запрещенной зоной стали естественным следующим шагом в расширении номенклатуры полупроводниковых материалов, предлагая более широкие функциональные возможности для электронных и оптоэлектронных устройств. Материалы с широкой запрещенной зоной, такие как GaN, InGaN и SiC успешно используются в индустрии в последнее десятилетие, на их базе созданы различные устройства, влияющие на нашу повседневную жизнь. В настоящее время исследования направлены на создание полупроводниковых материалов со сверхширокой запрещенной зоной (UWBG), т.е. с шириной запрещенной зоны, превышающей 4 эВ. Есть несколько материалов UWBG, которые привлекают особое внимание исследователей, в том числе AlGaN, AlN, алмаз и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, принадлежащие к так называемым прозрачным полупроводниковым оксидам (TSO).

Первые исследования  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводились еще в 60-х годах XX века, но затем о нем забыли почти на 30 лет. Интенсивные исследования физико-химических свойств, а также создание устройств и приложений на его основе за последние два десятилетия поставили это соединение на первое место среди материалов UWBG [2-15]. Действительно, возможности синтеза материала были продемонстрированы через разнообразие методов объемного выращивания и эпитаксиальных технологий, за которыми последовали интенсивные исследования электрических, оптических, термических и

механических свойств. Эти исследования были отмечены в большом количестве публикаций, число которых параболически увеличивается со временем, а также в ряде патентных заявок и выданных патентов. Кроме того, опубликовано несколько обзорных статей о  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , которые фокусируются на различных аспектах проведенных исследований [16-21].

Существует несколько полиморфов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , которые были детально исследованы - экспериментально и теоретически. Хотя для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  было зарегистрировано до шести полиморфов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  и  $\kappa$ ), имеющих разные кристаллографические системы и температуры образования (таблица 1.1.), вероятно, существует только четыре полиморфа:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и ( $\delta/\varepsilon/\kappa$ ). Согласно утверждению Плейфорда и др. [22],  $\delta$ -фаза может быть смесью  $\beta$ - и  $\varepsilon$ -фаз, в то время как  $\varepsilon$ -фаза, вероятно, имитирует  $\kappa$ -фазу из-за вращающихся зерен, образованных на сапфире [23].

Таблица 1.1 – Полиморфы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Полиморф	Кристаллическая решетка	Группа	Параметры решетки, (Å)	Ссылка
$\alpha$	Гексагональная	R3c	a=4.9825 b=13.433	[24]
$\beta$	Моноклинная	C2/m	a=12.214 b=3.0371 c=5.7981 $\beta$ =103.83	[25]
$\gamma$	Кубическая	Fd3m	a=8.22	[26]
$\delta$	Орторомбическая	Pna21	a=5.0463 b=8.7020 c=9.2833	[27]
$\varepsilon$	Кубическая	Ia3	a=9.491	[28]
$\kappa$	Гексагональная	P63mc	a=2.9036 a=9.2554	[29]

Среди всех полиморфов  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является наиболее стабильной модификацией при высоких температурах и может быть выращен непосредственно из расплава. Температура плавления  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  составляет 1793



°С. Остальные модификации относятся к низкотемпературным фазам. Энергия образования полиморфов имеет следующий порядок  $\beta < \varepsilon < \alpha < \delta < \gamma$  [28]. Хотя другие фазы, кроме  $\beta$ -фазы, нельзя выращивать в виде объемных кристаллов из расплава, флюса или газовой фазы, их можно получить в виде тонких пленок или толстых слоев. Например, фаза  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была получена на сапфировых подложках путем химического осаждения из паровой фазы (*mist-CVD*) [28] (при 430–470 °С), парофазной эпитаксии галогенидов (HVPE) [29] (при 520–600 °С) и лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии [31].

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется в моноклинной системе с центром в основании в пространственной группе C2/m. Элементарная ячейка (рисунок 1.1.) содержит 20 атомов, состоящих из кристаллографически неэквивалентных атомов Ga<sup>3+</sup> и O<sup>2-</sup>. В этой низкосимметричной структуре атомы Ga координированы тетраэдрически и октаэдрически (Ga1 и Ga2 соответственно), в то время как атомы O координированы трех- и четырехкратно (O1/O2 и O3 соответственно). O1 имеет две связи с Ga2 и одну связь с Ga1, O2 имеет три связи с Ga2 и одну связь с Ga1, в то время как O3 имеет две связи с Ga1 и одну связь с Ga2. Параметры решетки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблице 1.1.

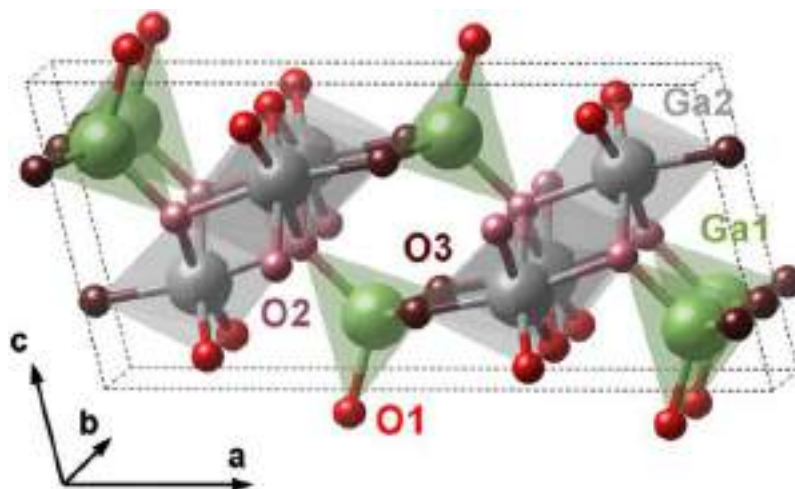


Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32]

Эпитаксиальный слой или тонкая пленка является важной частью структуры устройства, поскольку она образует его активный компонент, например, каналный слой в полевых транзисторах или активная среда в фотоприемниках. Таким образом, производительность устройства определяется структурным качеством и свойствами эпитаксиального слоя. В этом разделе диссертации рассматриваются все эпитаксиальные методы, используемые для выращивания гетеро- и гомоэпитаксиальных слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , в частности, условия роста рабочие параметры, тип/ориентация подложки, скорость роста и структурное качество полученных слоев.

### **1.1.1 Химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD)/эпитаксия из паровой фазы металлоорганических соединений (MOVPE)**

MOCVD или MOVPE работают в термодинамических условиях, близких к равновесным, поэтому ожидается высокое структурное качество слоев. Причем толщину слоя можно регулировать с точностью до 1 нм. Реакторы могут работать при низком и умеренном давлении, и, что более важно, они обладают высокой масштабируемостью с большой площадью осаждения, подходящими для крупномасштабного производства. MOCVD/MOVPE применялись для выращивания пленок или слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  как гетероэпитаксиально, так и гомоэпитаксиально. Большинство экспериментов по гетероэпитаксиальному выращиванию  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  проводилось на сапфировых ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подложках, поскольку этот материал дешев и легко доступен при больших размерах пластин и высоком качестве структуры. Гетероэпитаксиальный рост изучался в работах [33-46]. Гомоэпитаксиальный рост по методу MOVPE был изучен в работах [47-53]. В методе MOCVD

обычно применяются реакторы низкого давления. В качестве прекурсоров Ga обычно используются триметилгаллий TMGa-Ga((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) или триэтилгаллий (TEGa-Ga (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) с Ar или N<sub>2</sub> в качестве газа-носителя, проходящего через барботер прекурсора. Источником кислорода обычно является O<sub>2</sub>, но также O, O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O были протестированы в ходе научных экспериментов с хорошими результатами. В качестве легирующих примесей обычно используются Si и Sn для регулирования электропроводности слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые также применяются в виде летучих металлоорганических соединений, таких как, например, тетраэтилолово (TESn-Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) для Sn и тетраэтилортосиликат (TEOS — Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) для легирования кремнием. Для получения слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хорошего структурного качества были изучены различные температуры роста, скорости потока газа и подложки. Гетероэпитаксиальные слои β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обычно имеют плохое структурное качество, они часто бывают аморфными или поликристаллическими, несмотря на использование ряда различных кристаллических подложек и послеростовой отжиг при 800–900 °C в N<sub>2</sub> или на воздухе в течение до 1 часа. Значения FWHM кривых качания большие, обычно >1000 угловых секунд. Нелегированные слои являются электрически изолирующими, а слои, легированные Sn, имеют очень низкую подвижность электронов. Условия роста и рабочие параметры, используемые для выращивания гетероэпитаксиальных слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью MOVPE/MOCVD собраны в таблице 1.2.

В [45] продемонстрировали рост на больших подложках, 8-дюймовом Si и 2-дюймовом сапфире, с использованием различных прекурсоров Ga (TMGa, TEGa) и окислителей (O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>). Равномерная толщина слоя на подложках Si (8 дюймов) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 дюйма) составляла 90 и 320 нм соответственно. Наиболее часто используемой подложкой для гетероэпитаксиального роста β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Как доказано в

[35], независимо от эпитаксиальной техники, сначала формируется трехатомный слой  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который затем превращается в релаксированный  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с (-201) вращательными доменами, разделенными границами зерен.

Таблица 1.2 – Условия роста и рабочие параметры для гетероэпитаксиального роста  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью MOCVD

Подложка	Источник Ga	Поток носителя, мл/мин	Поток O <sub>2</sub> , мл/мин	Т подложки, °С	Давление, Па	Скорость роста, нм/мин	Слой*	Ссылка
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TMGa	10	300	700	120	250	А	[55]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TEGa	200	50	500	200	-	К	[55]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TMGa	5	500-1500	750-850	0.05	2-8	К	[56]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TEGa	-	200-750	550	-	750	К	[57]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TEGa	3	-	500-650	533	7.3	К	[58]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TMGa	-	750-1800	600-800	6000	1.5-17	К	[49]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TEGa	2.25	-	600-800	6700	2.5	А-К	[59]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TMGa	20	1.13	650-800	1066	-	К	[60]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	TMGa	2.7	400	650	2666	-	К	[61]
MgO (100)	TMGa	3.6	2.2	700	2666	-	К	[62]
MgO (100)	TMGa	2.7	50	650	2666	-	К	[63]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100)	TEGa	30	30	650	-	-	А	[64]
Si (100)	TEGa	150	30	500-600	-	7-22	К	[65]
GaAs (100)	TEGa	150	2.2	600	2000	7-14	К	[66]

\*-А – аморфный, К-кристаллический

Это результат деформации, вызванной несоответствием решеток. Гомоэпитаксиальные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были выращены методом

MOVPE/MOCVD на подложках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (100), (010), (001) и (-201), приготовленных из объемных кристаллов. Первоначальные исследования гомоэпитаксиального роста слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом MOCVD с использованием пластин с ориентацией (100) были в [67] (нелегированные) и в [68] (легированные Si). Было обнаружено, что, сравнивая два источника кислорода O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в сочетании с TMGa в качестве прекурсора Ga, гораздо лучшие результаты с точки зрения кристалличности слоев были получены с H<sub>2</sub>O. С чистым кислородом шероховатые слои с нанопроводами или их агломератами были получены независимо от условий роста, но с помощью H<sub>2</sub>O можно было вырастить действительно гладкие слои. Водород, образующийся в результате диссоциации H<sub>2</sub>O, положительно влияет на состояние поверхности субстрата и способствует послойному росту. Если используется O<sub>2</sub>, концентрации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O из TMGa сопоставимы и будут способствовать образованию Ga<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, который действует как маска на подложке. Если, с другой стороны, используется H<sub>2</sub>O, ее концентрация будет намного выше, чем у CO<sub>2</sub>, и адсорбция CO<sub>2</sub> будет предотвращена, в то время как H<sub>2</sub>O будет диссоциировать на кислородных вакансиях, что способствует росту (например, путем образования комплексов Ga-H) монокристаллических слоев. При использовании TMGa в качестве прекурсора Ga и H<sub>2</sub>O в качестве окислителя их оптимальные скорости потока с Ar в качестве газа-носителя составляли 5 и 180 см<sup>3</sup>/мин соответственно. Оптимальной температурой роста (температура подложки) является 800 °С. В этих условиях скорость роста составляла 6.5 нм/мин, а толщина полученного слоя составляла 170 нм. Полученные слои, хотя и являлись кристаллическими, характеризовались высокой плотностью дефектов упаковки и двойниковых границ. После отжига при 950 °С в O<sub>2</sub> в течение 1 ч качество кристаллизации улучшилось. Среднеквадратичная шероховатость составляла 6.5 нм для нелегированных

слоев. В работе [51] разработана количественная модель плоских дефектов в гомоэпитаксиальных слоях  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100), выращенных методом MOVPE, согласно которой дефекты упаковки образуются из-за роста и слияния независимых 2D-островков, ориентированных на плоскости (100), что, как следствие, приводит к появлению несогласованных двойных границ (incoherent twin boundaries, ИТВ). Зарождение 2D-островков является результатом очень ограниченной диффузионной длины атомов (прежде всего галлия) на границе роста, поскольку коэффициент диффузии адатомов Ga очень низок ( $7 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ) даже при температуре подложки  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  и, следовательно, длина диффузии меньше ширины террасы подложки. Чтобы получить слои высокого структурного качества практически без плоских дефектов, необходимо определить условия для ступенчатого режима роста (step-flow growth mode) вместо 2D-режима. Это может быть достигнуто, если ширина террасы на подложке будет меньше диффузионной длины адатомов Ga. В таком случае режим 2D-роста переключится на режим ступенчатого роста. Устранение плоских дефектов положительно сказывается не только на структурном качестве слоев, но и на их электрофизических свойствах. В работе [50] указали, что режим ступенчатого роста потока может быть достигнут на подложках (100) путем введения индия в реактор, который смачивает поверхность  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и увеличивает длину диффузии адатомов. Максимальное включение индия в слои было менее 3 ат.%. Скорость роста слоев на подложках с ориентацией (100) и (010) в зависимости от температуры (рисунок 1.2). Скорость роста слоя (100) уменьшается с увеличением температуры от 9 нм/мин при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  до 3 нм/мин при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как скорость роста слоев (010) более равномерна и уменьшается с 2.5 до 2 нм/мин при повышении температуры подложки от  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . При  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  скорости роста слоев с обеими ориентациями близки друг к другу.

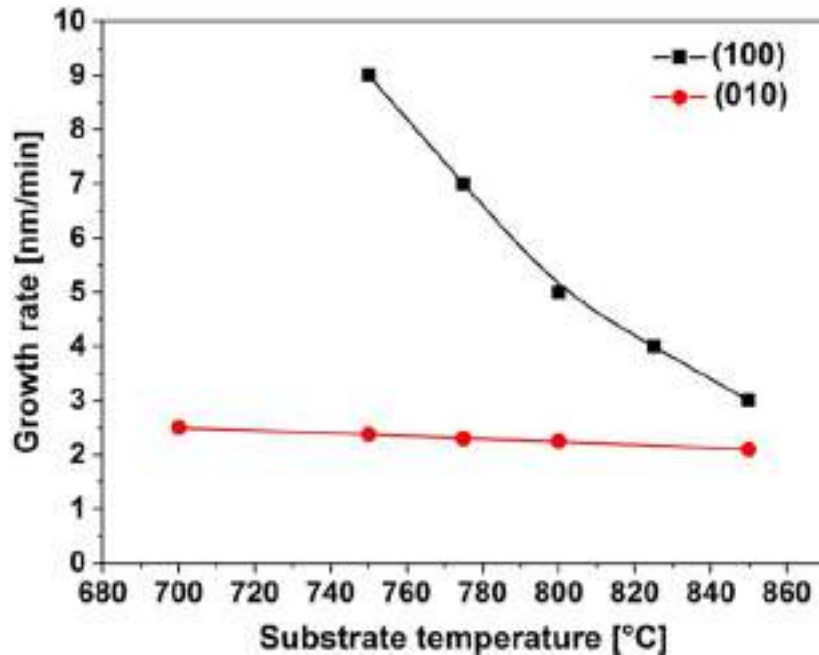


Рисунок 1.2 – Скорость роста слоя в зависимости от температуры на подложках с ориентацией (100) и (010) при одинаковых условиях роста [50], [67]

Оптимальные условия роста и рабочие параметры для получения слоев высокого структурного качества на подложках (100) и (010) найдены следующими: расход TEGa =  $6 \times 10^{-6}$  моль/мин, расход  $O_2 = 2,2 \times 10^{-2}$  моль/мин, давление в камере = 500 Па (5 мбар) и температура подложки = 850 °С. Хотя очень хорошие результаты были получены на подложках с ориентацией (010), но изготовление самих подложек является действительно сложной задачей, поскольку они должны быть разрезаны перпендикулярно обеим плоскостям легкого скола. Большие (010) пластины недоступны для метода EFG (размер ограничен поперечным сечением кристаллической пластины), и потенциально 2-дюймовые (5.08 см) пластины могут быть получены только из кристаллов, выращенных методом Чохральского - цилиндрические кристаллы диаметром 2 дюйма, выращенные в направлении (010) продемонстрированы в работах [69, 70].

### 1.1.2 Галогенидная парофазная эпитаксия (HVPE)

HVPE - это метод неорганического эпитаксиального роста, обеспечивающий высокие скорости роста (и, следовательно, толстые пленки), относительно хорошее структурное качество слоев и контролируемую концентрацию примесей. В нем используется неорганический летучий прекурсор GaCl, переносимый нейтральным газом-носителем (таким как N<sub>2</sub>), и окислитель - O<sub>2</sub>. С химической точки зрения этот процесс похож на рост β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из газовой фазы (CVT), как описано в работах [71, 72]. GaCl образуется в результате реакции газообразных HCl или Cl<sub>2</sub> с элементарным Ga при высоких температурах (температурах реакции). β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется в результате реакции GaCl с O<sub>2</sub> при еще более высоких температурах (температурах роста). В процессе HVPE быстро достигаются равновесные парциальные давления компонентов. Рост ограничен массопереносом и, таким образом, увеличивается с увеличением парциального давления GaCl или прекурсора HCl/Cl<sub>2</sub> в реакторе.

Техника HVPE была успешно применена для получения слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гетероэпитаксиально [73] на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), так и гомоэпитаксиально [74-77]. В работе [73] использовали HCl+O<sub>2</sub> в качестве прекурсоров, N<sub>2</sub> в качестве газоносителя и температуру роста 1050 °C. Сапфировые подложки были ориентированы либо (0001), либо под углом до 10°. Полученные слои представляли собой доменные структуры с ориентацией (-201) и с доменами с ориентацией (310) в случае неориентированных сапфировых подложек. В работе [45] использовали в качестве прекурсоров GaCl<sub>3</sub>(из барботера)+O<sub>2</sub>, Ga+HCl+O<sub>2</sub> и температуру роста 600 °C и 800 °C, или комбинацию TEGa+HCl+O<sub>2</sub>. В [75] и [79] использовали Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> в качестве прекурсоров, температура реакции составляла 850 °C, а температура роста (подложки)



составляла от 900 °С до 1050 °С. При постоянной температуре (1000°С) скорость роста увеличивается почти линейно с ростом парциального давления исходных веществ, а при фиксированных парциальных давлениях прекурсора скорость роста оставалась почти постоянной с ростом температуры (с 900 до 1050 °С). В [76] сравнили как O<sub>2</sub>, так и H<sub>2</sub>O в качестве источников кислорода и пришли к выводу, что H<sub>2</sub>O в качестве источника кислорода дает более гладкий слой по сравнению с O<sub>2</sub>, но скорость роста при этом почти вдвое меньше. Кроме того, загрязнение Si было выше в случае H<sub>2</sub>O. Гомоэпитаксиально выращенные слои на пластинах диаметром 2 дюйма имели средние значения толщины 10.9 мкм со стандартным отклонением 1.8 мкм и полуширину кривой качания 90–100 угловых секунд. Сводная информация о скоростях роста слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при соответствующей температуре роста и прекурсоров для гетеро- и гомоэпитаксии с помощью HVPE собраны в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Подложки, прекурсоры, температура роста и максимальная скорость роста слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом HVPE

Подложка	Прекурсоры	Температура роста, (°С)	Максимальная скорость роста, (μm/час)	Ссылка
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	HCl+O <sub>2</sub>	1050	250	[78]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	HCl+O <sub>2</sub>	600	3.25	[45]
β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1000	18	[79]
β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001)	Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	900–1050	5	[75]
	Cl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O		4.2	[76]
β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001) на 2-дюймовой подложке	Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1000	3–4	[77]

### 1.1.3 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и туман(mist)-CVD

Обычно реакторы, работающие при пониженном давлении, используются для выращивания эпитаксиальных слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом CVD. В каждом процессе CVD выбор прекурсора является фундаментальным критерием, поскольку как параметры роста, так и качество выращиваемых пленок зависят от его летучести и реакционной способности в газовой фазе. Гетероэпитаксиальный рост слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводился в [80] на аморфном оксиде алюминия, а в [81-83] - на сапфире. Гомоэпитаксиальный рост слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используя CVD, был также проведен в работах [84, 85] и продемонстрирован в публикации [86]. В [80] использовал тригексафторацетилацетонат галлия в качестве прекурсора Ga в присутствии кислорода и N<sub>2</sub> в качестве газа-носителя. Слои осаждали при 450–500 °C при общем давлении 2.6 кПа и расходах O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> - 100 см<sup>3</sup>/мин. Полученные слои оказались кристаллографически аморфны. Кристаллизация пленок достигалась отжигом на сухом воздухе при 1000 °C. Однако при этой температуре происходила диффузия алюминия из материала подложки в слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чему препятствовали буферные слои TiO<sub>2</sub> толщиной 4 мкм, нанесенного на подложку. Размер кристаллитов составлял 30–70 нм. Слои были изоляторами.

В работах [81, 82] исследовали процесс осаждения на сапфировые подложки с различной ориентацией: с-плоскость (0001), а-плоскость (11–20) и г-плоскость (1–102). В качестве прекурсоров галлия и кислорода использовались элементарные Ga (7N) и O<sub>2</sub>. Легирование Si осуществлялось парами SiCl<sub>4</sub>. Температура роста составляла 800 °C или 900 °C, время роста - 2 часа. Достигнутая максимальная скорость роста была высокой, около 16

нм/мин. Слои, полученные на с- и а-плоскостях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , были  $\beta$ -фазой, однако при росте пленок на г-плоскости присутствовала смесь  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз. Слои, выращенные в с-плоскости, состояли из небольших ( $-201$ ) -ориентированных доменов. Полуширина кривой качания составляла около  $1.5^\circ$  для дифракционного пика ( $-201$ ). Для гомоэпитаксиального роста в работах [84, 85] на подложках с ориентацией (010) и (001) в качестве источников галлия и кислорода использовались элементарные Ga и  $\text{O}_2$  соответственно. Газ-носитель представлял собой Ar, а температура роста составляла от  $780^\circ\text{C}$  до  $950^\circ\text{C}$ . Полученная скорость роста при  $900^\circ\text{C}$  составляла около 20 и 32 нм/мин для слоев с ориентацией (001) и (010) соответственно. Полученные слои имели террасообразную морфологию с высокой среднеквадратичной шероховатостью, которая уменьшалась от примерно от 40 до примерно 7 нм при повышении температуры роста до  $950^\circ\text{C}$  (для сравнения, среднеквадратичная шероховатость слоев, полученных с помощью MOVPE и MBE, обычно значительно ниже 1 нм). Полуширина кривой качания пиков (400) и ( $-42-2$ ) для слоев с ориентацией (001) и (010) составляла 40–47 и 83 угловых секунды соответственно. Эти значения были близки к таковым для подложек.

Гомоэпитаксиальный рост  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с помощью mist-CVD, описанный Ли и др. [86], был выполнен на подложках (010). Источником галлия был ацетилацетонат галлия  $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_3$ , растворенный в деионизованной  $\text{H}_2\text{O}$ , и небольшом количестве HCl. Температура роста составляла от  $500^\circ\text{C}$  до  $900^\circ\text{C}$ . Когда использовались легированные Sn (проводящие) (010)-ориентированные подложки, скорость роста постепенно уменьшалась с температурой от 15 нм/мин при  $600^\circ\text{C}$  до 2 нм/мин при  $900^\circ\text{C}$ . Слои, выращенные при  $600^\circ\text{C}$  или ниже, были поликристаллическими, а полученные при  $700$ – $900^\circ\text{C}$  - монокристаллическими.

### 1.1.4 Молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ)

МВЕ работает в условиях сверхвысокого вакуума с использованием исходных материалов высокой чистоты и без газа-носителя. Слои, выращенные методом МВЕ, характеризуются очень высокой чистотой с контролируемой концентрацией легирующей примеси в широком диапазоне, а также высоким структурным качеством. Существует ряд сообщений о гетероэпитаксиальном и гомоэпитаксиальном росте слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с помощью МВЕ. Гетероэпитаксиальный рост был описан в работах [87, 88] на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) и  $\text{MgO}$  (100), [88-90], в [91-92] (включая кинетику роста) и в [93-95] на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). Гомоэпитаксиальный рост на подложках  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100), (010) или (001) проводили в работах [89], [87, 88] и [96-106]. В методе МВЕ Ga испаряется из эффузионной ячейки, в то время как кислород подается в виде  $\text{O}_2/\text{O}_3$  и иногда пропускается через высокочастотную (RF) плазму (Plasma Assisted MBE—PAMBE). Чистота элементарного Ga и кислорода обычно составляет 7 N и 6 N соответственно. Базовое давление обычно находится в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Па. Кинетика роста  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с помощью МВЕ имеет фундаментальное значение для понимания механизма роста и оптимизации рабочих параметров. В работах [89, 91, 92] экспериментально доказано, что основным явлением, влияющим на скорость роста  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , является десорбция субоксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}$ ), которая увеличивается с температурой роста и потоком отношения Ga/O. Диаграмма роста, построенная в работе [92], изображена на рисунке 1.3. Более высокие скорости роста могут быть достигнуты при более низких температурах, но более высокое структурное качество слоев при более высоких температурах. Толщина слоя колеблется от нескольких до нескольких сотен нм в зависимости от времени роста. Подложки  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , используемые для гомоэпитаксиального роста, перед

осаждением очищаются органическими растворителями (ацетон, метанол и/или изопропанол), протравливаются кислотами (46% HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [98], затем дегазируются при температуре около 200 °С, а затем очищали в кислородной плазме (для удаления абсорбентов с подложек) при 800–900 °С [99].

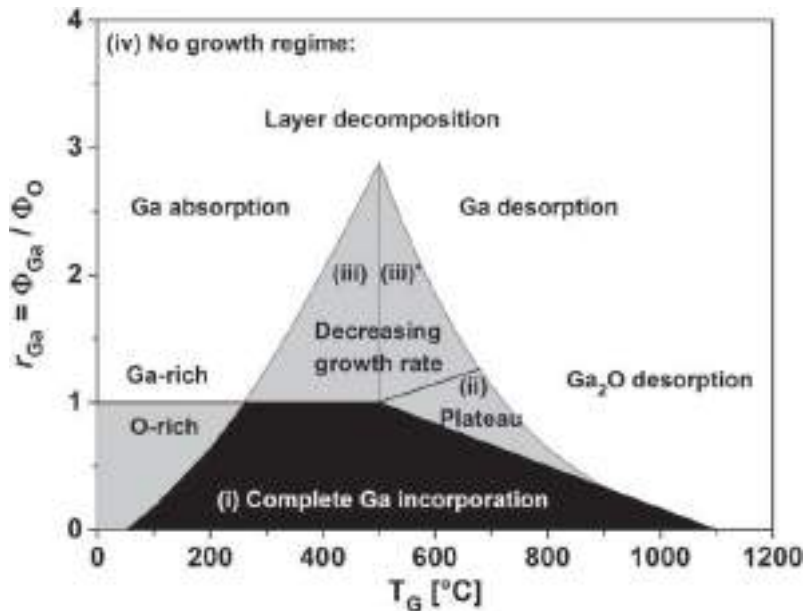


Рисунок 1.3 – Экспериментальная диаграмма роста  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью МВЕ, иллюстрирующая режимы с высоким содержанием О и Ga, а также области полного (i), частичного (ii, iii, iii') и отсутствия включения Ga (iv) в зависимости от температуры роста ( $T_G$ ) и отношение потоков G/O ( $r_{Ga}$ ) [92]

Сообщалось о различных температурах роста и скорости роста в зависимости от ориентации подложки, потоков или давлений Ga и кислорода, а также от концентрации допанта (если таковой применялся). Примеры основных рабочих параметров для гомоэпитаксиального роста слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом МВЕ собраны в таблице 1.4. Скорость роста в процессе МВЕ сильно зависит от ориентации подложки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В [97, 98] и [101] экспериментально показано, что при одинаковых условиях роста скорость роста на подложках с

ориентацией (010) примерно на порядок выше, чем скорость роста на подложках с ориентацией (100). Это контрастирует с результатами, полученными с использованием MOVPE, где был сделан вывод об обратном соотношении (см., например, рис. 1.2).

Таблица 1.4 – Ориентация подложки, рабочие параметры и полученная скорость роста при гомоэпитаксиальном росте слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ориентация подложки	$P_{Ga}$	Источник O <sub>2</sub>	Поток O <sub>2</sub> или PO <sub>2</sub>	T <sub>роста</sub> , °C	Скорость роста нм/мин	Допант	Ссылка
(100)	1.1– 2.4×10 <sup>-7</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	0.6 мл/мин	800/900	0.3–0.7	—	[96]
(100)	1.3×10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	1.5–3.1×10 <sup>-5</sup> Torr	650–750	0.25–0.8	—	[89]
(100)	0.3– 2×10 <sup>-4</sup>	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	1–5 мл/мин	600–800	2.1	Sn	[97]
(010)	2.1×10 <sup>-4</sup>	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	5 мл/мин	540–570	8–10	Sn	[98]
(300)	1.6×10 <sup>-3</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	1.2×10 <sup>-5</sup> Torr	650–750	2.2	Sn	[99]
(010)	2.3– 13×10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	60 Torr	700–800	0.2–1	—	[102]
(010)	4.4×10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	60 Torr <sup>b</sup>	675–750	0.92	Sn, Ge	[106]
(001)	8– 15×10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> через ВЧ плазу	50–60 Torr	600–700	2.25–3.1	Ge	[104]

С другой стороны, рост на подложках с ориентацией (001) был примерно в два раза выше, чем на подложках с ориентацией (100). Связь между скоростью роста и содержания Ga в паровой фазе для разно ориентированных подложек показана на рисунке 1.4. При увеличении подачи Ga и отсутствии кислорода наблюдалась повышенная скорость травления подложки, что

можно использовать для удаления поврежденного слоя на подложке после полировки [102].

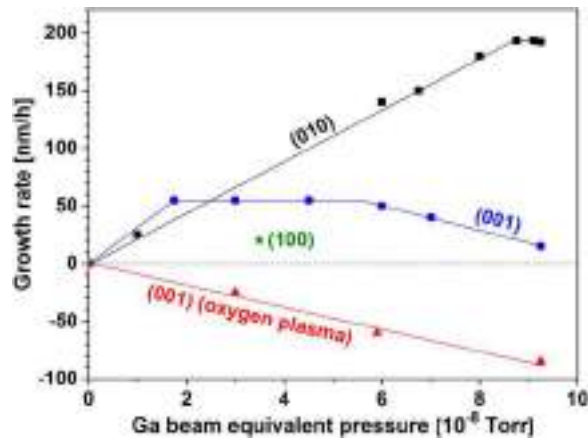


Рисунок 1.4 – Скорость роста гомоэпитаксиальных слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в зависимости от эквивалентного давления пучка Ga для различно ориентированных подложек  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Давление кислорода составляло 50–60 Торр. Температура подложки - 750 °С [102]

Пример влияния температуры роста на морфологию поверхности слоя показан на рисунке 1.5. Наиболее гладкие слои были получены при температурах роста 550–650 °С со скоростью роста около 10 нм/мин [98].

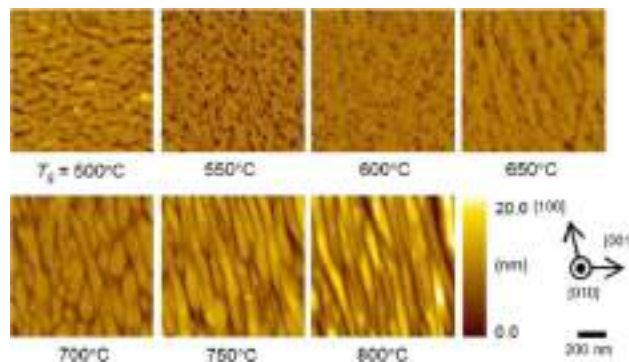


Рисунок 1.5 – АСМ-изображения поверхности гомоэпитаксиальных слоев  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , полученные методом МВЕ при различных температурах роста. Шероховатость RMS составляет (нм): 1.4 (500 °С), 0.5 (550 °С), 0.4 (600 °С), 0.5 (650 °С), 1.2 (700 °С), 2.8 (750 °С), и 4 (800 °С) [98]

### 1.1.5 Импульсное лазерное осаждение (PLD)

С помощью PLD слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выращивались в основном гетероэпитаксиально на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). В [107-110] использовали подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) и SiO<sub>2</sub>, в [110, 111] - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) и Y-стабилизированный ZrO<sub>2</sub> (111), [112, 113] — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), в [114] - ZnO:Ga/SiO<sub>2</sub>, в [115] - MgO (100). О гомоэпитаксиальном росте слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сообщили авторы [116, 117] на (010) - ориентированных подложках. Слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенные методом PLD, были как нелегированные в работах [118, 119], так и легированные Sn [117], Si [120], Zn [121], Al [122], Eu [123] и Er [124]. В качестве материала мишени чаще всего используется диск спеченного  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при необходимости смешанный с другими оксидами), на который фокусируется лазерный луч (с плотностью энергии 0.1–5 Дж/см<sup>2</sup>) для абляции материала мишени. Обычно используется эксимерный KrF- или ArF-лазер, работающие на длине волны 248 и 193 нм, соответственно, с частотой колебаний 1–10 Гц. Испаренный материал мишени переносится на подложку, расположенную на расстоянии примерно 2.5–10 см от материала мишени. Описанные эксперименты по выращиванию проводились в широком диапазоне парциальных давлений кислорода -  $5 \times 10^{-6}$ –13.3 Па, и температуре подложки/роста в диапазоне от 23 до 1100 °С. Более подробная информация о конкретных условиях роста приведена в таблице 1.5. Выращенные гетероэпитаксиальные слои были аморфными или поликристаллическими. При выращивании на подложках из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) предпочтительная ориентация зерен для  $\beta$ -фазы составляет (-201), то же самое и в случае других эпитаксиальных методов. Иногда обнаруживались также  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -фазы или другая, не идентифицированная фаза, особенно при легировании Sn или Si [110, 111]. Предпочтительная температура роста зависит от других



условий/параметров роста, в частности от парциального давления кислорода и энергии лазерного луча.

Таблица 1.5 – Условия выращивания  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом PLD. DT – S – расстояние мишень – подложка, p (O<sub>2</sub>) – парциальное давление кислорода, T – температура

Подложка	Лазер	S, см	p(O <sub>2</sub> ), Pa	T (°C)	Ссылка
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	3	$6 \times 10^{-5} - 1.3 \times 10^{-2}$	880	[107]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	ArF	4	$5 \times 10^{-5}$	700–1100	[108]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	ArF	2.5	$5 \times 10^{-6}$	300–600	[109]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	3	$5^{-10} \times 10^{-4}$	500–550	[111]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	-	0.67	850	[112]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	5	0.2	700–800	[113]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	10	0.03–2.4	400–650	[125]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	3	0.1	200–600	[120]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	-	0.1	500	[121]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	5	$1.3 \times 10^{-3}$	20	[118]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	4	0.1	500	[120]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	-	0.1	200–600	[123]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	4	0.1	500	[124]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	5	0.1	500	[126]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	KrF	-	1.3	350–700	[116]
MgO (100)	KrF	5	-	800	[122]
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (010)	KrF	4	$9 \times 10^{-3} - 13.3$	450–590	[117]

Например, в [110] сообщили об оптимальной температуре роста от 500 °C до 550 °C, в [109] от 380 °C до 435 °C, в [113] — 800 °C, в [125] между 510 °C и 650 °C, в [126] и [123] — 500 °C, в [122] между 400 °C и 600 °C (гомоэпитаксия) и в [117] — 550 °C (гомоэпитаксия). Слои, полученные при температурах ниже оптимальной, обычно являются аморфными [109].

### 1.1.6 Прочие методы получения тонких пленок $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Технология PEALD** использует прекурсоры, которые поочередно импульсами осаждаются на подложку, где они реагируют друг с другом с образованием исследуемого соединения. Он используется для выращивания очень тонких слоев с точностью до атомного слоя. Гетероэпитаксиальные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были выращены с помощью PEALD в [127, 128] на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) и Si (100), на Si (100), в [129] на Si, покрытом SiO<sub>2</sub>, в [130] на Si (111), кроме того, о гомоэпитаксиальных слоях сообщили в [131]. В качестве источника Ga использовались металлоорганические летучие производные, например, Ga[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaNH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Ga(TMHD)<sub>3</sub> или TMGa, которые подавали в кислородную плазму и, возможно, с использованием газов-носителей (например, Ar или N<sub>2</sub>). Температура роста колебалась от 100 °C до 400 °C. Толщина и RMS шероховатость полученных слоев составляли от нескольких нм до примерно 100 нм. Полученные слои были аморфными, в том числе гомоэпитаксиальными, которые после отжига при 600–900 °C в O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или He переходили в поликристаллическую  $\beta$ -фазу.

**ВЧ-магнетронное распыление** использует принцип бомбардировки материала мишени и его дальнейший перенос к подложке в электрическом поле с использованием инертного газа, обычно аргона. В случае  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материалом мишени является керамика из Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и распыление происходит в присутствии O<sub>2</sub> или иногда H<sub>2</sub>O. Напыленные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены в работах [132, 133, 135-137, 139, 145] на Si, в [134] на BaTiO<sub>3</sub>, в [138, 140, 147] на Si (111) и кварце, в [140, 141] на кварце, в [142] на стекле, в [144] на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Температура подложки составляла от 25 °C до 750 °C, а общее давление - примерно 0.5–1 Па. Полученные слои обычно были аморфными, особенно при выращивании при низкой температуре. Поликристаллические слои

получали после термообработки при 700–1200 °С в течение примерно одного или нескольких часов в окислительной (O<sub>2</sub>, воздух), инертной (Ar, N<sub>2</sub>) или иногда в восстановительной атмосфере (содержащей H<sub>2</sub>). Слои обычно были β-фазой, однако, в зависимости от материала подложки, ее ориентации и источника кислорода обнаруживались и другие фазы [145]. Толщина слоев обычно составляла от 0.2 до 2 мкм. Было продемонстрировано легирование напыленных пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mn [134], Nd [148] и N [149].

**Метод термического испарения** основан на испарении Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или элементарного Ga в присутствии кислородной плазмы из металлических тиглей (W, Mo, Ta) на подложку. Испарение Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит в условиях вакуума (10<sup>-4</sup>–10<sup>-2</sup> Па), а испарение Ga зависит от парциального давления кислорода. Этот метод был применен для выращивания слоев β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в [150] на стекле и Si, в [151] на стекле и кремнеземе, а также в [152] на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Слои, полученные при низкой температуре (например, при комнатной температуре), были аморфными, которые затем подвергались отжигу при повышенных температурах в окислительной атмосфере для получения поликристаллической структуры. Однако слои, выращенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высокой температуре (800°C), были кристаллическими с ориентацией, зависящей от ориентации подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость роста и толщина слоя составляли 6–9 нм/мин и 200–400 нм [152] соответственно.

**В золь-гель методе** используется прекурсор Ga (например, изопророксид галлия), растворенный в растворителе и стабилизаторе. Такой раствор наносят на подложку погружением или центрифугированием. После нанесения покрытия слои сушат для удаления растворителя и других органических веществ, а затем подвергают отжигу при температуре около 600–1250 °С в инертной или окислительной атмосфере для преобразования слоев из аморфной β-фазы в поликристаллическую. Слои β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> золь-гель

методом были получены, например, в [153] на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в [154] на кварце, в [155] на керамике  $\text{BaTiO}_3$ , в [156, 157] на (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в [158] на кремнии. Указанные слои были либо нелегированы, либо легированы  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$  [159],  $\text{Mn}$  [160],  $\text{Cr}$  [161]. Толщина слоя была в диапазоне 150–200 нм [162].

**В методе распылительного пиролиза** раствор, содержащий прекурсор  $\text{Ga}$  и возможную легирующую добавку, распыляется на подложку при повышенных температурах примерно 300–450 °С. Полученные слои обычно являются аморфными, которые после отжига выше 700 °С превращаются в поликристаллический материал. Этот метод был использован для выращивания слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в [163] на стекле, в [164] на кварце и алюмосиликатной керамике, в [165] на керамике  $\text{BaTiO}_3$ , в [166] на кварце и в [167] на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Способы выращивания слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  вместе со свойствами поверхности собраны в таблице 1.6. Таким образом, огромные усилия, предпринимаемые для выращивания тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в лабораторных условиях, могут обеспечить научные и технические результаты, которые позволят стать начальным этапом для будущих промышленных производств электронных и оптоэлектронных устройств на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Однако, как уже отмечалось ранее, металлоорганические производные галлия не обеспечивают необходимой чистоты конечного материала, что влияет на воспроизводимость его электрофизических свойств. Недостатками существующих методов является химическая и структурная неоднородность материала при гетероэпитаксиальном росте, в связи с чем, как правило, требуется дополнительный отжиг, а также возникают сложности с воспроизводимостью и масштабируемостью.

Таблица 1.6 – Способы выращивания слоев  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и свойства поверхности получаемых материалов

Метод	Подложка	Ориентация	Допант	Слой	Примечание
MOCVD, MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Si/GaAs	(0001)/(100), (110)/(100)/(100)	Sn, Mg, In	К, А	Плохое качество
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(100) 0–6° off, (010), (001), (-201)	Si, Sn, In,	Э	Высокое качество
HVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0001)	-	К.	Высокая скорость роста
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(001)	-	Э	
CVD, mist-CVD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0001), (11-20), (1-102).	Si	К	Плохое качество
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(010), (001)	Sn	Э	Высокое качество
MBE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	(0001)/(100)	-	К	Плохое качество
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(100), (010), (001), (310)	Sn, Ge, Al	Э	Высокое качество
PLD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO/YSZ	(0001)/(100)/(111)	Sn, Si, Eu, Er, Zn	К, А	Плохое качество, но легко допировать
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(010)	Si, Al		

К – кристаллический, А – аморфный, Э – эпитаксиальный

При этом, хотя для гомоэпитаксиального роста были получены хорошие результаты на подложках с ориентацией (010), изготовление самих подложек является очень дорогостоящей и технически сложной задачей, что является

сдерживающим фактором для промышленного крупномасштабного производства.

## 1.2. Современные методы синтеза оксида цинка

Оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ) – широкозонный полупроводник типа  $\text{A}_2\text{B}_6$  с высокой величиной энергии связи экситона (60 мВ), обладающий пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами. Кристаллическими структурами  $\text{ZnO}$  являются вюрцит (рисунок 1.6а), цинковая обманка (рисунок 1.6б) и каменная соль (или соль Рошеля) (не показана). В условиях окружающей среды симметрия вюрцита является наиболее термодинамически стабильной фазой. Структуру цинковой обманки можно получить только выращиванием на подложках с кубической решеткой, а структуру каменной соли или соли Рошеля ( $\text{NaCl}$ ) возможно вырастить только в условиях синтеза при относительно высоком давлении.  $\text{ZnO}$  также существует в виде минерала цинкита, но очень редко встречается в природе. Цинкит имеет тетраэдрическую структуру  $\text{ZnO}_4$  и кристаллическую структуру вюрцита. Нецентросимметричность кристаллической структуры вюрцита является причиной его пьезоэлектрических свойств [168].

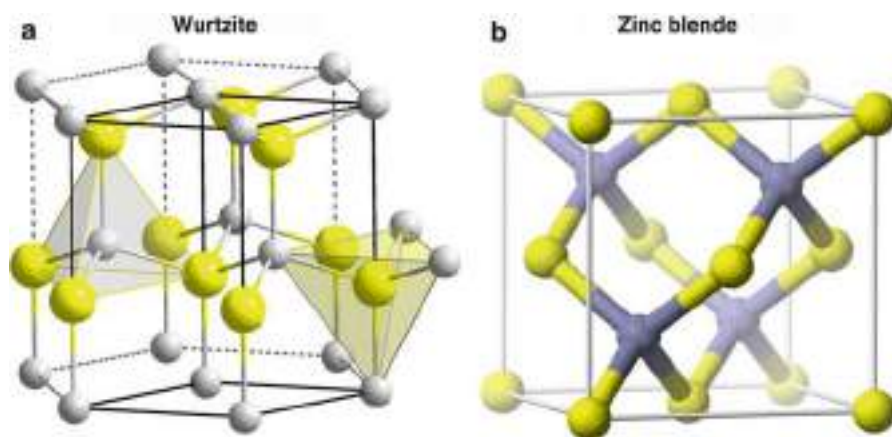


Рисунок 1.6 – Кристаллические структуры  $\text{ZnO}$

Ширина запрещенной зоны ( $E_g = 3.37$  эВ) позволяет использовать ZnO для создания излучателей и лазеров в видимом и УФ-диапазоне. У ZnO наблюдается преобладание собственных дефектов донорного n-типа, поэтому допирование с целью достижения p-проводимости до настоящего времени является труднодостижимой задачей, хотя ее решение могло бы найти свое применение в датчиках, основанных на p-n переходе. Исследования ZnO в конце 1970-х – начале 1980-х годов акцентировались на таких вопросах, как допирование, рост кристаллов, изучение глубоких уровней, зонная структура, образование экситонов, объемная и поверхностная поляризация [169]. В середине 1990-х начался следующий этап изучения оксида цинка, когда были открыты возможности получения новых объектов на основе ZnO с самой разнообразной морфологией, таких как наночастицы и наностержни в дисперсном состоянии. Кроме этого, были разработаны способы формирования слоев из наночастиц и наностержней на различных подложках. Данные структуры показали свою перспективность для потенциальных применений при создании люминесцентных устройств, солнечных элементов и газовых сенсоров [170]. ZnO обладает физико-химическими свойствами, необходимыми для биоаналитических применений. Биосовместимость ZnO была показана в ряде работ с помощью тестов на цитотоксичность [171] и на гемолиз [172, 173]. Негативное влияние наночастиц ZnO на живые клетки начинает проявляться только при достаточно высоких концентрациях (около 100 мкг/мл) [174], что позволяет использовать структуры ZnO для биоаналитических измерений *in vivo*. Высокая изоэлектрическая точка ZnO (9.5) позволяет присоединять вещества с низкими значениями изоэлектрической точки, что позволяет проводить иммобилизацию ферментов на ZnO за счет простой физической адсорбции, в отличие от золота и углеродных нанотрубок. Транспортные свойства оксида цинка (удельное

сопротивление, подвижность и концентрация носителей заряда) могут меняться в широких пределах [175] в зависимости от метода синтеза, способа термической обработки или допирования. Это, безусловно, имеет большое значение для биосенсоров, где используются проводящие свойства оксида цинка. Оксид цинка обладает люминесцентными свойствами. Высокое значение энергии связи экситона и возможность излучения в видимом и УФ-диапазоне можно использовать во флуоресцентных устройствах. В настоящее время ZnO получают в виде наностержней (нанонитей), наногребней, наносот, наноколец, нанолент, нанопружин (наноспиралей), наноклеток, тетраподов, а также тонких пленок и покрытий. Такое разнообразие наноструктур ZnO как по морфологии, так и по свойствам, выделяет его среди других материалов [176], причем следует отметить большую дешевизну исходных реагентов, относительную простоту синтеза такого рода структур и возможность масштабирования процессов синтеза. Для синтеза всех этих многочисленных модификаций предложено большое количество методов получения. Рассматривая способы получения оксида цинка, можно выделить две основные группы методов: получение нанокристаллического ZnO на подложках и в дисперсном состоянии. В первом случае подложка – твердый носитель зачастую является составным элементом биосенсора для передачи аналитического сигнала. В этом случае проводят синтез непосредственно на электродах или проводящих подложках для проведения последующих электрических или электрохимических измерений. При этом твердый носитель должен обладать достаточной адгезией к ZnO для роста и последующей эксплуатации такого рода структур, которые наиболее часто представлены двумя основными морфологиями: поликристаллические пленки ZnO различной толщины и массивы наностержней. Нанокристаллические слои имеют развитую поверхность и имеют большое преимущество в удельной



площади поверхности по сравнению со сплошными пленками. Характерной особенностью массивов наностержней является тот факт, что каждый индивидуальный наностержень (рисунок 1.7.) представляет собой монокристалл (по данным электронной дифракции ПЭМ [177, 178].

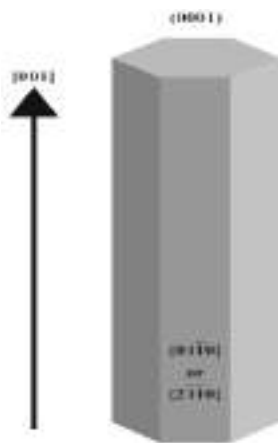


Рисунок 1.7 – Кристаллический габитус шестиугольного стержня вюрцита ZnO [179]

Вследствие этого отсутствуют межзеренные границы вдоль направления роста этих стержней и, таким образом, облегчен транспорт электронов. Следует отметить, что монокристалличность наностержней является характерным признаком при синтезе наноматериалов на основе оксида цинка и определяется в первую очередь различающейся на порядки скоростью роста по выделенному кристаллографическому направлению, в данном случае (0001). Причем характерные размеры монокристаллических наностержней ZnO находятся обычно в диапазоне от 50 до 200–300 нм в диаметре и нескольких микрометрах в длину. Важную роль для практического использования играет сплошность слоя наностержней и их вертикальная упорядоченность (рисунок 1.8), что особенно важно при создании многослойных структур и нанесении верхних контактов. В некоторых случаях дисперсные наноматериалы ZnO, не закрепленные на твердом носителе,

имеют ряд преимуществ и могут быть использованы в биоаналитических методиках в виде устойчивых коллоидных растворов. Важной характеристикой наночастиц является их монодисперсность, т.е. ширина распределения частиц по размерам. Поскольку все наночастицы стремятся понизить свою избыточную поверхностную энергию и склонны к агрегации, в ходе биоаналитических измерений необходимо это учитывать и предпринимать меры, препятствующие этому.

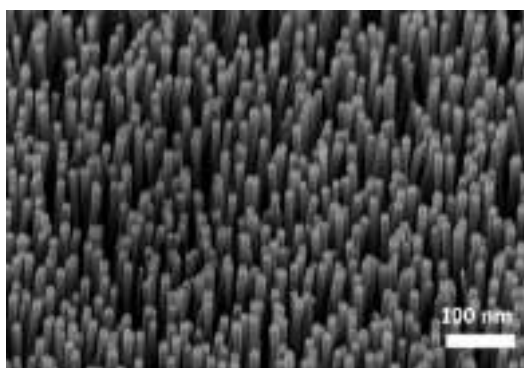


Рисунок 1.8 – СЭМ вид сверху массива наностержней ZnO, с использованием APCVD метода при 650 °С, (шкала - 1 мкм) [179]

Кроме того, следует отметить, что в случае дисперсных частиц такие необходимые этапы подготовки формирования биосенсоров, как модификация поверхности и иммобилизация биоматрицы на поверхности наночастиц ZnO, могут быть выполнены со значительно меньшими временными и материальными затратами. Для дисперсных частиц значительно проще приготовить серию образцов для варьирования условий, произвести количественную оценку присоединившейся биоматрицы и другие операции. Это делает коллоидные растворы наночастиц ZnO весьма удобным объектом для изучения и использования в биоаналитических применениях.

### 1.2.1 Методы получения структур оксида цинка на подложке. Синтез из газовой фазы

Сравнительно простой способ получения стержней ZnO – нанесение тонкого слоя оксида цинка на подложку с помощью импульсного лазерного напыления (pulsed laser deposition, PLD) или других физических методов испарения исходной мишени (цинксодержащего прекурсора). С помощью данного метода можно получать также и наноструктурированные пленки ZnO (рисунок 1.9) [179]. Преимуществами PLD является хорошая упорядоченность стержней, равномерность покрытия и возможность допирования для управления полупроводниковыми свойствами наноструктур [181].

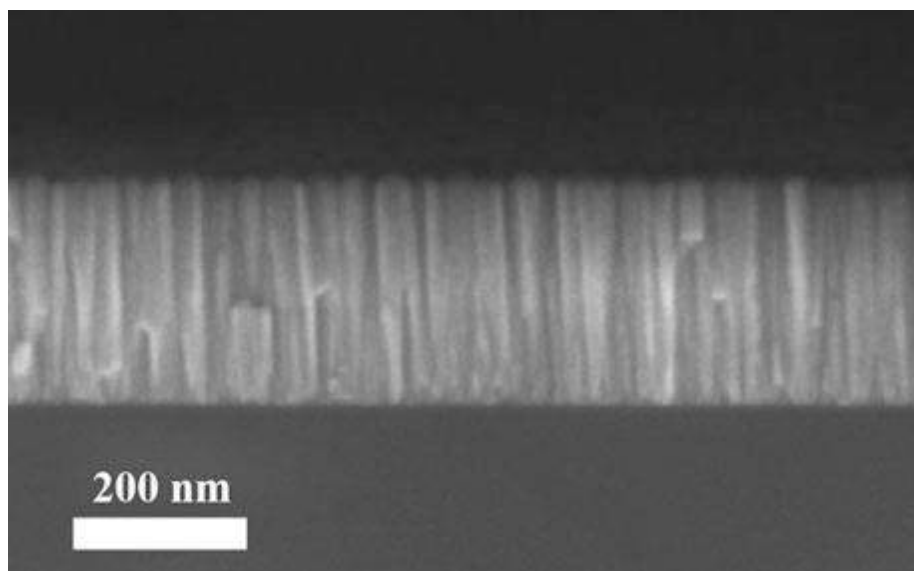


Рисунок 1.9 – Микрофотография FESEM тонкой пленки ZnO, полученной реактивным магнетронным распылением с металлической мишени [179]

Недостатками метода является сложность масштабирования процесса, недостаточная однородность поверхности и воспроизводимость результатов. Среди химических методов получения ZnO из газовой фазы следует упомянуть MOCVD (химическое осаждение оксидов металлов из газовой

фазы), а также метод ПЖК (пар-жидкость-кристалл). При использовании метода ПЖК тонкие пленки (обычно золото) [182, 183] или олово [184, 185]. толщиной порядка десятков нм осаждаются на подложку. Подложка нагревается, и золото плавится, образуя капли, являющиеся катализатором процесса. Пары цинка образуют эвтектический сплав цинка с золотом с пониженной температурой плавления. Когда сплав становится пересыщенным, то в присутствии кислорода начинают расти наностержни ZnO на позициях капель золота. Диаметр наностержней ZnO определяется диаметром затравок золота, а их длина – количеством введенных в систему паров цинка.

Возможен рост структур оксида цинка и без участия катализатора – так называемый ПК-метод (пар-кристалл) [185], где процесс роста происходит на определенных кристаллографических направлениях кристаллов ZnO, так называемых гранях быстрого роста. Рост ZnO из газовой фазы методом MOCVD позволяет получать и более сложные по морфологии структуры, такие как тетраподы и самые разнообразные разветвленные структуры (рисунок 1.10). С помощью подбора температуры синтеза, а также давления паров кислорода можно регулировать параметры структур в широких пределах [187]. Недостатками метода MOCVD являются использование высокотоксичных металлоорганических летучих прекурсоров, степень конверсии которых никогда не достигает 100%, в результате чего происходит загрязнение конечного оксида цинка непрореагировавшими производными.

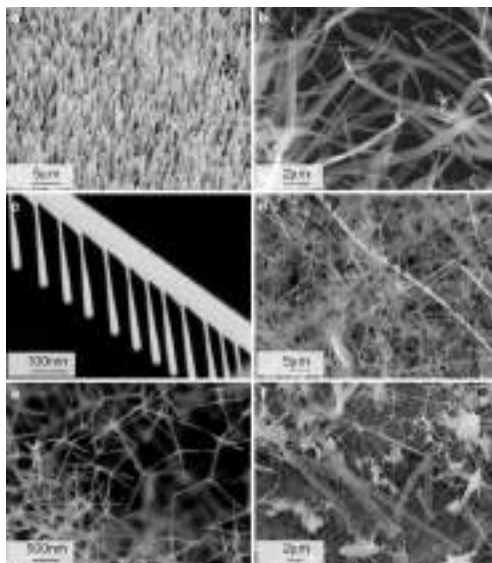


Рисунок 1.10 – СЭМ-изображения наноструктур ZnO, выращенных методом CVD: (а) наностержни с гексагональным поперечным сечением, (б) тонкие и большие ленты, (в) наночастицы, (г) тетраподы, (д) наноструктуры, смешанные с тетраподами и порошками, (е) наноструктуры без нанопорошков [186]

### 1.2.2 Синтез из растворов

В настоящее время для синтеза структур ZnO популярны растворные методы благодаря использованию температур от комнатной до 110–130 °С, сравнительной простоте процедуры, а также доступности и дешевизне исходных реагентов [188]. Такими методами являются, к примеру, методы электрохимического осаждения [189] и зольгель метод [190]. Золь-гель метод – простая низкотемпературная методика, позволяющая хорошо контролировать дисперсность продукта (рисунок 1.11). Гидро- или сольво-термальный синтез также часто используется для создания кристаллических структур. Этот процесс использует растворимые соли металлов в качестве исходных реагентов, например, ацетат цинка с

уротропином [191] или этилендиамином в качестве комплексообразователя, нитрат цинка с метиламином [192]. Раствор помещают в автоклав, где происходит реакция при небольшом избыточном давлении насыщенных паров. Типичный интервал температур, используемый при гидротермальном синтезе – 100–180 °С.

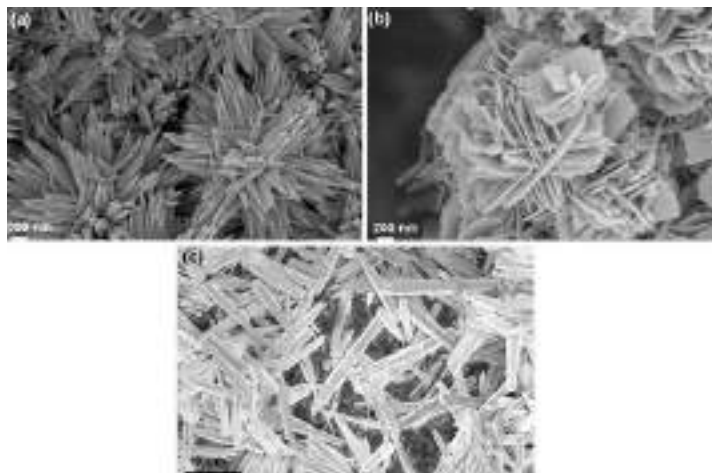


Рисунок 1.11 – Различные морфологии частиц ZnO, полученные золь-гель методом: (а) многоножки, (б) частицы, похожие на цветы, (с) микропроводами [179]

При использовании гидротермального синтеза можно также получить оксид цинка в виде ориентированного массива наностержней [193]. В этом случае необходимо предварительно поместить в реактор заранее подготовленную подложку с затравками оксида цинка, которые получают при отжиге нанесенного слоя ацетата цинка. В этом случае рост стержней происходит на затравках, причем ориентирование роста наностержней в вертикальном направлении реализуется в случае нанесения равномерного и плотного слоя затравок из-за вырождения боковых (латеральных) направлений роста. Нанесением зародышей на подложку по трафарету можно

вырастить стержни не на всей поверхности подложки, а в определенных местах, что расширяет возможности для дизайна аналитической ячейки [194].

Важным преимуществом гидротермального синтеза является возможность роста стержней на самых разных проводящих подложках, например на золотом электроде [195]. Значение этого факта подчеркивается в работе [196], где сравнивались характеристики электрохимического сенсора на глюкозу на основе наностержней ZnO, выращенных на кремниевых подложках и иммобилизованного порошка наностержней. К недостаткам методов синтеза из растворов можно отнести: многостадийность, необходимость использования высокочистых растворителей, загрязнение конечного продукта следами растворителя, ограниченность в вариациях фазового состава

### **1.2.3 Методы получения наночастиц оксида цинка без использования твердого носителя**

Наностержни в случае порошкового материала являются типом морфологии ZnO, который также может найти свое применение в биоаналитических целях. В качестве примера можно привести способ получения порошка наностержней ZnO из солевой матрицы. Рост стержней ZnO в данном случае происходит за счет образования микроэвтектик на поверхности солевых кристаллов [197]. Важным достоинством данной методики является возможность допирования стержней другими катионами (например, переходными металлами), чтобы контролировать люминесцентные или транспортные свойства наностержней [198]. Другим способом получения порошка наностержней (что важно отметить – при комнатной температуре) является длительное выдерживание спиртового

раствора ацетата цинка в присутствии избытка NaOH [199]. Также были разработаны способы получения наностержней оксида цинка в сверхкритической воде [200]. В качестве еще одного примера получения наностержней оксида цинка можно привести метод термического разложения  $ZnC_2O_4$ , полученного из ацетата цинка и щавелевой кислоты в присутствии нонилфенилового эфира и NaCl. Во всех перечисленных выше случаях наблюдается рост стержней, поскольку реализуются условия, когда зародышеобразование подавлено из-за относительно небольшого пересыщения, но скорость роста в это время достаточна для неравномерного роста по разным граням растущего кристалла. Для практического применения наночастиц ZnO в биоаналитических целях важно получать стабильные коллоидные растворы. Один из подходов для решения данной задачи при синтезе коллоидных растворов ZnO из органических растворителей заключается в использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это позволяет контролировать морфологию частиц и избежать их чрезмерного роста, решая проблему агрегации и осаждения [201]. Такой подход был испробован для большого числа оксидных систем [202]. Для того чтобы получить желаемый материал, нужно предварительно выбрать прекурсор оксида цинка, ПАВ и подобрать оптимальные параметры (температура, pH, концентрация реагентов). Растворителями в данном случае выступают декан, 1,12-додекандиол, 1-гексадеканол, 1-октадекен, триоктиламин, нонилфениловый эфир и другие высококипящие соединения. Типичным ПАВом является олеиновая кислота, а прекурсором оксида цинка может быть как ацетат [203], так и оксалат [204], 2-этилгексаноат цинка [205] и диэтилцинк. Оксид цинка может быть получен таким методом в виде связанных наностержней при использовании микроволнового нагрева [206-214]. По сравнению с обычным нагревом воздействие микроволновым



излучением характеризуется быстрым объемным нагревом и, как следствие, повышенными скоростями реакций и выходом продукта.

### **1.3. Современные методы синтеза халькогенидных тонких пленок**

Халькогенидные материалы хорошо известны своими уникальными оптическими свойствами, такими как ИК прозрачность, высокие значения показателя преломления и оптическая нелинейность, а также возможностью осуществления обратимых фазовых переходов из аморфного состояния в кристаллическое [215]. Оптические и другие свойства халькогенидных тонких пленок (термические, механические, электрофизические, химические и т. д.) сильно зависят от способа их получения, который задает стехиометрию, структуру, состояние дефектов и содержание примесей в свежеприготовленных и отожжённых тонких пленках.

В настоящее время повышенный интерес вызывают также методы синтеза халькогенидных материалов, дающие возможность сформировать определенные структуры, способствующие возникновению различных структурных нелинейных эффектов. К таким явлениям относятся, например, появление структурного свечения в нанослоях дихалькогенидов или образование резонансных мод, таких как «шепчущие галереи» в структурах типа «микрорезонатор».

Таким образом, конкретная технология синтеза сделает пленки халькогенидных материалов привлекательными для определенных применений, в то время как другие методы - не позволят получить пленки с желаемыми свойствами. В этой главе мы определим и обсудим возможности, основные проблемы и будущие ключевые задачи для различных методов осаждения. Охват далеко не полный, и мы сосредоточились на нескольких

конкретных халькогенидных системах, а именно - As-S, As-Se, As-Te и As-S-Te.

### 1.3.1. Методы получения тонких пленок As-S

Халькогенидные тонкие пленки сульфида мышьяка (As-S) вызывают большой интерес, поскольку обладают высокими значениями показателя преломления, ИК-прозрачностью в диапазоне 1-8 мкм, высокой оптической нелинейностью, устойчивостью к кристаллизации, возможностью модификации фемтосекундным лазерным излучением и относительной инертностью к окружающей среде [216]. Эти качества делают их материалами, подходящими для изготовления миниатюрных оптических фотонных схем, интегрирующих на одной подложке широкий набор функциональных компонентов, таких как: источник света с лазерным диодом, переключатели, модуляторы, соединительные волноводы и фотонные детекторы. Благодаря такой интеграции могут быть получены более компактные, стабильные и функциональные фотонные системы [216]. В настоящее время для изготовления пленок As-S используются различные подходы, среди которых – термическое испарения в вакууме, магнетронное распыление, плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD), импульсное лазерное осаждение, спин-коутинг и некоторые другие [217-227].

В работе [217] использован **метод импульсного лазерного осаждения** (Pulse Laser Deposition) для получения пленок состава As-S, пригодных для дальнейшего создания на их базе элементов оптоэлектроники и химических сенсоров. Метод импульсного лазерного напыления относится к группе методов физического осаждения из газовой фазы. Взаимодействие высокоэнергетического лазерного импульса с материалом мишени приводит к

образованию целого ряда продуктов, среди которых присутствуют не только электроны, ионы и нейтральные частицы, но и твердые микрочастицы материала мишени, отрывающиеся при взрывообразном испарении материала. Траектория дальнейшего движения этих частиц и их распределение по энергиям существенно зависят не только от интенсивности, продолжительности и частоты лазерных импульсов, но и от давления в рабочей камере. Проведение лазерной абляции в глубоком вакууме приводит к образованию узкого факела продуктов, в котором велика доля заряженных частиц, а при образовании пленки в этих условиях велика роль процессов вторичного распыления конденсата высокоэнергетическими заряженными частицами. Получение в этих условиях высококачественных пленок и покрытий является сложной научно-технической задачей, которая в настоящее время успешно решена только для некоторых материалов. В качестве исходного материала был взят объемный образец стекла  $As_{40}S_{60}$ , который подвергали испарению в вакууме. Осаждение пленки происходило на специально подготовленную подложку. Из-за того, что объемный образец состава  $As_{40}S_{60}$  испаряется с потерей химической однородности, полученный конечный материал имел несколько иную стехиометрию. К недостаткам метода относятся малый геометрический размер зоны однородного напыления при абляции в вакууме, обусловленный малым диаметром факела продуктов абляции, а также возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями расплава материала мишени при высоких скоростях осаждения.

В работе [220] сообщается о том, что были получены аморфные пленки состава  $As-S$  плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD). В качестве исходных веществ были выбраны соответствующие гидриды элементов –  $AsH_3$  и  $H_2S$ . Полученные пленки в своем составе содержали

существенное количество водорода из-за неполной конверсии прекурсоров в условиях эксперимента.

В работе [221] получили тонкие пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  методом **атомно-слоевого осаждения** (Atomic layer deposition). Процесс АСО является таким саморегулирующимся процессом (количество осаждённого материала в каждом цикле реакции является постоянным), в котором происходят последовательные химические реакции, в результате которых осаждается равномерная тонкая плёнка материала на подложке из разных материалов. Процесс АСО похож на процесс химического осаждения из паровой фазы, кроме того, в процессе АСО химические реакции разделены на несколько отдельных реакций, в которых материалы прекурсоров реагируют с поверхностью подложки последовательно. В результате возможности к самоограничению поверхностных реакций, АСО-процесс выращивания тонких плёнок делает возможным управление осаждением на атомарном уровне. Однако, полученные пленки недостаточно химически и структурно однородные. Кроме того, полученные материалы содержали некоторое количество оксидов мышьяка из-за остаточного кислорода на стенках установки.

В работе [222] тонкие  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$  пленки были получены **методом магнетронного распыления в вакууме** (magnetron sputtering). Магнетронное распыление — технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещенных полях. Технологическое значение магнетронного распыления заключается в том, что бомбардирующие поверхность катода (мишени) ионы распыляют её. На этом эффекте основаны технологии магнетронного травления, а благодаря тому, что распылённое вещество мишени, осаждаясь на подложку, может формировать плотную плёнку,

получило применение магнетронное напыление. Следует отметить, что применительно к халькогенидным материалам As-S данный метод вряд ли можно считать оптимальным, по уже указанным неоднократно выше причинам – изменение как состава, так и структуры получаемой пленки по сравнению с исходным образцом, слабая воспроизводимость результатов.

В работе [225] использовали метод **электроосаждения** для получения тонких пленок  $As_2S_3$ . Электроосаждение — это специальный технологический подход получения полимерных покрытий на проводящей поверхности под воздействием электрического тока. Электроосаждение, как технология, появилось более 50 лет назад. Наибольшее применение этот метод нашел в автомобильной промышленности. Связующими лакокрасочных материалов для этого метода являются олигомерные полимерные водорастворимые электролиты. В поле постоянного электрического тока, аналогично гальванике, они электроосаждаются на катоде или аноде, которыми служат окрашиваемые изделия. Механизм получения покрытий этим методом связан со способностью полиэлектролита изменять свою водорастворимость с изменением pH среды. Основная электрохимическая реакция, протекающая при электроосаждении, это электролиз воды. Данный метод действительно нашел свое применение для получения пленок некоторых халькогенидов. Основным недостатком метода является загрязнение конечного материала следами растворителей, отсутствие возможности получать материалы химически и структурно однородные в широком диапазоне составов. Варианты этого же подхода продемонстрирован в работе [226].

В работе [227] продемонстрирована возможность формировать пленки  $As_2S_3$  **методом распылением из неводных растворов** или «spray deposition». Проблемы метода аналогичны упомянутым выше – загрязнение конечных пленок следами растворителей, сложности с воспроизводимостью и

масштабируемостью. Наиболее простой и наиболее доступный метод получения пленок системы As-S – это **термическое испарение в вакууме**, когда источником макрокомпонентов тонкой пленки является свежеприготовленный объемный образец стекла, синтезированный из элементов по классической технологии в вакуумированной запаянной ампуле в качающейся печи. Объемный образец подвергается испарению при нагревании вещества в условиях пониженного давления и осуществляется перенос материала на подготовленную подложку. Достоинством метода является его простота и относительная дешевизна аппаратного оформления. Недостатками являются отсутствие возможности точно задавать и контролировать стехиометрию пленок, а также синтезировать пленки в широком диапазоне составов, невысокое качество получаемых поверхностей. Варианты использования метода распыления в вакууме также описаны в работах [226, 227]. В работе [234] использовали метод **центрифугирования расплава на вращающейся подложке** или “spin coating” для получения халькогенидных пленок  $As_2S_3$ . Расплав объемного образца наносили на вращающуюся плоскую поверхность для получения тонкой пленки. Указанный метод вряд ли применим к халькогенидным тонким пленкам, так как помимо всех недостатков упомянутых выше, не может гарантировать равномерное радиальное распределение по толщине получаемой пленки.

### **1.3.2. Методы получения тонких пленок As-Se**

На сегодняшний день халькогенидная бинарная система As-Se считается достаточно хорошо изученной. Действительно, физико-химические свойства этой халькогенидной системы, такие как прозрачность в ИК-диапазоне, область стеклообразования, а также термические и

термомеханические характеристики были изучены в 1980-1990-х годах. Планарные структуры и покрытия из селенида мышьяка имеют широкую область применения в качестве высокочувствительных фотоэлементов [228], элементов памяти [229], полупроводников [230] и оптических материалов [231]. Следует отметить, что структура и физико-химические свойства халькогенидных материалов As-Se сильно зависят от способа их приготовления, поэтому много работ посвящено получению халькогенидных структур различных типов. Так авторы работы [232] обнаружили существенные различия в локальной структуре аморфных пленок As-Se, полученных **термическим испарением в вакууме** и **ионно-плазменным распылением в ВЧ разряде**. Авторы работы также [229] утверждают, что покрытие из спирального стержня может быть привлекательным экономически эффективным методом для производства тонких пленок сульфида мышьяка высокого оптического качества. В то же время авторы работы [230] утверждают, что разработали метод получения тонких пленок As-Se высокого оптического качества с низкой шероховатостью поверхности **методом осаждения из раствора** путем растворения объемного образца селенида мышьяка в летучем одноосновном или многокомпонентном растворителе на основе амина. В работе [220] сообщается о том, что авторами были получены аморфные пленки состава As-Se **плазмохимическим осаждением из газовой фазы**. В качестве исходных веществ были выбраны соответствующие гидриды элементов –  $AsH_3$  и  $H_2Se$ . Полученные пленки в своем составе содержали существенное количество водорода из-за неполной конверсии прекурсоров в условиях эксперимента. Сравнимые данные приведены в работе [221], в которой проведены исследования структуры аморфных халькогенидных пленок, полученных из гидридов элементов плазмохимическим осаждением из газовой фазы. В работе [233] было

показано, что тонкие пленки  $As_{50}Se_{50}$ , полученные с помощью метода **импульсного лазерного осаждения PLD**, имеют лучший отклик на внешние воздействия (лазерную иррадиацию и отжиг), чем соответствующее объемное стекло или тонкие пленки, полученные термическим испарением.

### **1.3.3. Методы получения тонких пленок As-Te и As-Se-Te**

Впервые чувствительность слоев халькогенидных материалов к воздействию электромагнитного излучения, включая возможность реверсивного переключения за счет изменения фазовых состояний, была показана в середине шестидесятых годов прошлого столетия. Такие слои кажутся перспективными с точки зрения записи информации, поскольку обладают крайне высокой разрешающей способностью. Халькогенидные материалы с эффектом изменения фазы применяются в твердотельной технологии ячеек памяти; в этом случае изменение фаз производится локальным термическим нагреванием. Запись на слоях халькогенидных стекол с использованием явления фотокристаллизации также используется в современных оптических носителях информации.

Семейство халькогенидных материалов на основе теллура вызывают особый интерес благодаря более широкому окну прозрачности в ИК-области и более низким значениям энергии фононов по сравнению со стеклами на основе серы и селена. В сочетании с относительно узкой шириной запрещенной зоны эти материалы имеют большой потенциал для применения в ИК-оптоэлектронике и фотонике.

Обладая низкими оптическими потерями в ИК-диапазоне, материалы на основе Te прозрачны в диапазоне 3-12 мкм и могут быть полезны для дистанционного измерения температуры, анализа химического состава и



передачи излучения СО- и СО<sub>2</sub>-лазеров. Контролируемое создание волноводов в халькогенидных стеклах на основе Те путем модификации их оптических свойств лазерным излучением представляется весьма перспективным с точки зрения изготовления нового поколения трехмерной архитектуры интегрированных оптических элементов для квантового компьютера. В сочетании со сравнительно узкой шириной запрещенной зоны эти материалы имеют большие потенциальные возможности применения в ИК оптоэлектронике.

Эффект пороговых переключений был отмечен для системы As-Te-I еще в 1964 г., а для системы As-Te-Se в 1966 г. Термохимические, в частности, кристаллизационные свойства объемных образцов бинарной халькогенидной системы As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub>, (где  $40 \leq x \leq 60$ ) были подробно изучены и опубликованы в работе [235]. Было установлено, в составах, где  $x \leq 50$ , проявляются два перехода стеклования и два экзотермических эффекта кристаллизации. В то же время, для составов As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub>, где  $x > 50$ , характерен только один переход стеклования и один эффект кристаллизации.

Оптические, термические и механические свойства халькогенидных материалов As-Te во многом определяются способом их получения, так как метод синтеза непосредственно влияет на их структуру и состояние дефектов в ней. Справедливость этого утверждения ярко подтверждается при исследовании свойств стекол системы As-Te, полученных в разных условиях [236]. Так, образцы тонких пленок состава As<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> были получены при различных условиях закаливания и изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Было установлено, что AsTe и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> являлись основными элементами полученной структуры. Кроме того, в работах отмечается, что в зависимости

от режимов отжига, в особенности при быстром охлаждении образцов, в сетке стекла As-Te присутствуют структурные единицы состава AsTe и AsTe<sub>2</sub> [237].

**Вакуумное испарение** и **спин-коутинг** являются наиболее распространенными методами синтеза планарных структур системы AsTe. Однако сегодня имеются публикации, в которых подчеркиваются преимущества использования именно плазмохимических методов синтеза халькогенидных материалов в случае получения тонких пленок. По сравнению с классическими методами (CVD), термического вакуумного испарения или спин-коутинга - PECVD дает значительно большие возможности для управления процессами осаждения, отжига и формирования конечной структуры. При этом дополнительными влияющими на результат факторами оказываются температура и концентрация электронов в плазме.

**Тройная система As-Se-Te** обладает более широким спектром стеклообразующего состояния по сравнению с бинарными As-Te и тройными системами Ge-Sb-Te. Именно поэтому пленки As-Se-Te могут использоваться в качестве таких оптических компонентов, как узкополосные фильтры, устройства обработки сигналов в широком диапазоне или оптохимические датчики [238].

Данных о синтезе тонких пленок тройной системы As-Se-Te крайне мало в современной литературе. В работе [218] сообщается, что аморфные пленки тройной системы As<sub>40</sub>S<sub>60-x</sub>Se<sub>x</sub> получены **вакуумным испарением** и измерены их оптические свойства. В качестве исходного образца также использовался объемный образец материала, синтезированный по традиционной технологии в запаянной ампуле. Полученные пленки обладали структурой и оптическими свойствами, отличающимися от исходного образца вследствие инконгруэнтного испарения.

### **1.3.4. Халькогенидные тонкие пленки, легированные редкоземельными элементами**

Халькогенидные материалы, легированные редкоземельными элементами, широко используются в электронике и оптоэлектронике в качестве новых источников ИК излучения, лазеров и усилителей. В частности, представляется возможным разработать гибридные планарные волноводные широкополосные системы поверх MIR с обнаружением в видимом диапазоне, основанные на нетрадиционных механизмах преобразования с повышением частоты [238, 239]. В качестве основной матрицы для таких устройств халькогенидные прозрачные полупроводники являются наиболее подходящими из-за их широкого окна прозрачности (до 20 мкм) [240] и возможности получения с разумными потерями в ближней ИК области ( $< 2$  дБ/см). В сочетании с низкими энергиями фононов (энергии отсечки фононов) становится возможным использование низкоэнергетических излучательных переходов некоторых редкоземельных ионов [241, 242].

Установлено, что легирование халькогенидных стекол редкоземельными элементами приводит к изменению их электрических, теплофизических, механических, магнитных и оптических свойств [243]. Кроме того, факторами, ограничивающими легирование, являются относительно низкая растворимость редкоземельных элементов в халькогенидах, неполное образование активных люминесцентных центров и повышение склонности материалов к кристаллизации [244, 245].

Для преодоления этих ограничений использовалось добавление атомов йода и галлия в сетку стекла [246 - 249]. Однако материалы на основе Ga обладают плохой термической стабильностью, а йодсодержащие - нестабильностью состава [247, 250] из-за постепенного испарения йода.

## Выводы к Главе 1

1. Для роста слоев или пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  применяются различные методы осаждения. Гетероэпитаксиальные слои получаются либо поликристаллическими, либо аморфными, которые затем превращают в поликристаллический материал с помощью термической обработки после выращивания. Хотя такие гетероэпитаксиальные слои могут быть использованы для некоторых приложений (например, для изготовления газовых сенсоров), слои более высокого структурного качества требуются для электронных и оптоэлектронных приложений, поскольку дефекты влияют на электрические и оптические свойства материала и, следовательно, на производительность устройства. Слои высокого структурного качества пока могут получены только путем гомоэпитаксиального роста. Наиболее развитыми на сегодняшний день методами для получения слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , по-видимому, являются MOVPE/MOCVD, HVPE и MBE с хорошо изученной кинетикой и термодинамикой роста, позволяющие достичь требуемого качества структуры и контролируемых электрических свойств наряду с разумной скоростью роста.

2. Эпитаксиально выращенные слои оксида галлия обычно являются электрическими изоляторами, и для получения полупроводниковых свойств требуется преднамеренное легирование примесями либо  $p$  либо  $n$  типа в зависимости от задач. Контролируемое легирование тонких пленок оксида галлия является мало изученной и, на настоящий момент времени, технически сложной и нетривиальной задачей, решение которой позволит

3. Все вышеописанные методики позволяют получить наночастицы оксида цинка, подходящие по своим размерным характеристикам для различных практических приложений. Однако, приведенные обзор показал,

что существующие методы синтеза наноматериалов на основе оксида цинка как правило сложны и многостадийны, требуют дополнительных растворителей либо металлоорганических прекурсоров, не обеспечивают химическую чистоту конечного материала, нетехнологичны в силу сложности аппаратного оформления и не масштабируемы, не позволяют получать все типы наноструктур одним методом, имеют ограничения при осаждении на термочувствительные подложки.

4. К настоящему моменту методы получения халькогенидных тонких пленок представлены как физическими, так и химическими методами осаждения из газовой фазы (различные варианты CVD), а также осаждением из растворов (Chemical Bath Deposition). В первом случае в качестве исходных веществ были выбраны либо объемные образцы халькогенидных стекол, либо летучие производные макрокомпонентов, чаще всего гидриды, реже – металлоорганические соединения. Переиспарение халькогенидных стекол в вакууме как правило сопровождается как изменением стехиометрии по сравнению с исходным материалом, так и изменением фазового состава. Использование летучих производных неизбежно влечет за собой загрязнение конечного продукта примесями, которые образуются в результате неполной конверсии прекурсоров. При осаждении из растворов также возникают дополнительные требования к чистоте растворителя, кроме того, следы растворителя и промежуточные продукты химических реакций ухудшают чистоту тонкой пленки. Помимо этого, дополнительная стадия отжига часто бывает необходима для уменьшения количества структурных дефектов в полученной пленке и придания ее структурной однородности.

Перечисленные недостатки существующих методов не позволяют в полной мере раскрыть весь коммерческий потенциал, имеющийся у халькогенидных материалов.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез и допирование тонких пленок оксида галлия

#### 2.1.1 Плазмохимический синтез оксида галлия в смеси (Ga-O<sub>2</sub>-Ar)

Для синтеза образцов оксида галлия использована плазмохимическая установка, схема которой показана на рисунке 2.1.

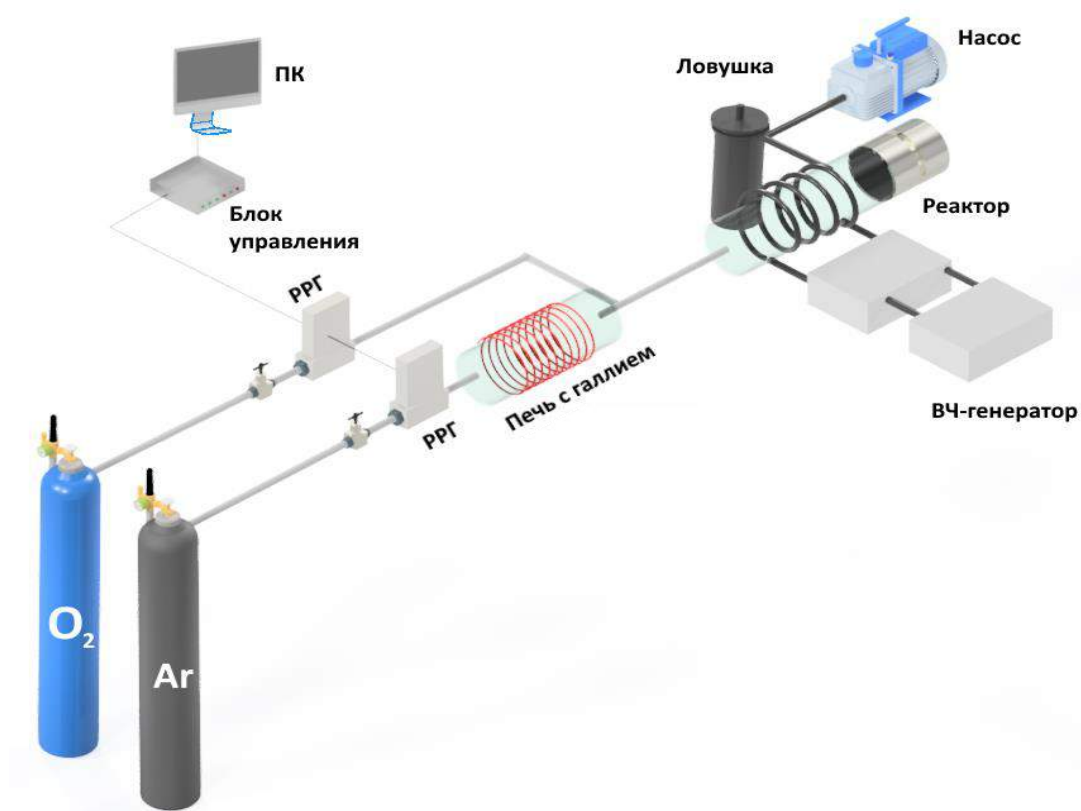


Рисунок 2.1 – Установка синтеза оксида галлия в кислородной плазме

Металлический галлий с чистотой 4N загружали в специальную загрузочную емкость, снабженную внешним резистивным нагревателем и термопарой для контроля температуры. Температура источника галлия составляла – 850 °С. Высокочистый аргон (99.999 об. %) использовали в

качестве газа-носителя для переноса галлия в зону разряда, где происходило взаимодействие йода галлия с кислородом. Аргон-кислородную смесь (соотношение мольное  $\text{Ar}/\text{O}_2=1:1$ ), которая подавалась перпендикулярно основному потоку, использовали в качестве плазмообразующего газа. Плазмохимический реактор представлял с собой кварцевую трубу диаметром 25 мм, снабженную внешним индуктором. Мощность плазменного разряда составляла 50 Вт, общее давление в системе во время процесса – 0.1 Торр. Подложки помещались через вакуумный фланец и устанавливались перпендикулярно потоку на специальном подложкодержателе, выполненном из высокочистого кварца. Температура подложки во время синтеза поддерживалась постоянной – 350 °С. Продолжительность экспериментов – 1-3 часа. Средняя скорость осаждения – 200 нм/час.

### **2.1.2 Плазмохимический синтез оксида галлия в смеси ( $\text{Ga-O}_2\text{-H}_2$ )**

Для синтеза тонких пленок оксида галлия в кислородно-водородной смеси использовалась та же установка (рисунок 2.1), что и для синтеза оксида галлия с кислородно-аргоновой смеси с той лишь разницей, что вместо аргона в качестве газа-носителя использовался высокочистый водород. В ходе эксперимента были использованы соотношения газов  $\text{O}_2/\text{H}_2$  – 2/1, 1/1 и 1/2 (соотношения даны в молях). Суммарная скорость потока при этом оставалась постоянной – 30 мл/мин, общее давление в системе 0.1 Па, температура источника галлия – 750 °С, мощности генератора – 50 Вт. Средняя скорость осаждения – 50 нм/час. Среднее время экспериментов – 2-5 часов.



### **2.1.3 Плазмохимический синтез оксида галлия через промежуточное образование йодидов галлия**

Для доставки галлия в зону плазменного разряда была использована транспортная реакция образования летучих йодидов галлия при пропускании смеси аргона и йода над нагретым металлическим галлием. Для синтеза образцов оксида галлия использована плазмохимическая установка, схема которой показана на рисунке 2.2. Металлический галлий с чистотой 4N и элементарный йод с чистотой 4N загружали в специальные загрузочные емкости, снабженные внешними нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. Емкости были установлены в последовательной схеме. Температура источника йода составляла 40 °С, температура источника галлия – 250 °С. Высокочистый аргон (99.999 об.%) использовали в качестве газа-носителя для переноса паров йода через ампулу, заполненную галлием. Затем йодид галлия поступал в плазменную зону плазмохимического реактора, где происходило взаимодействие йода галлия с кислородом.

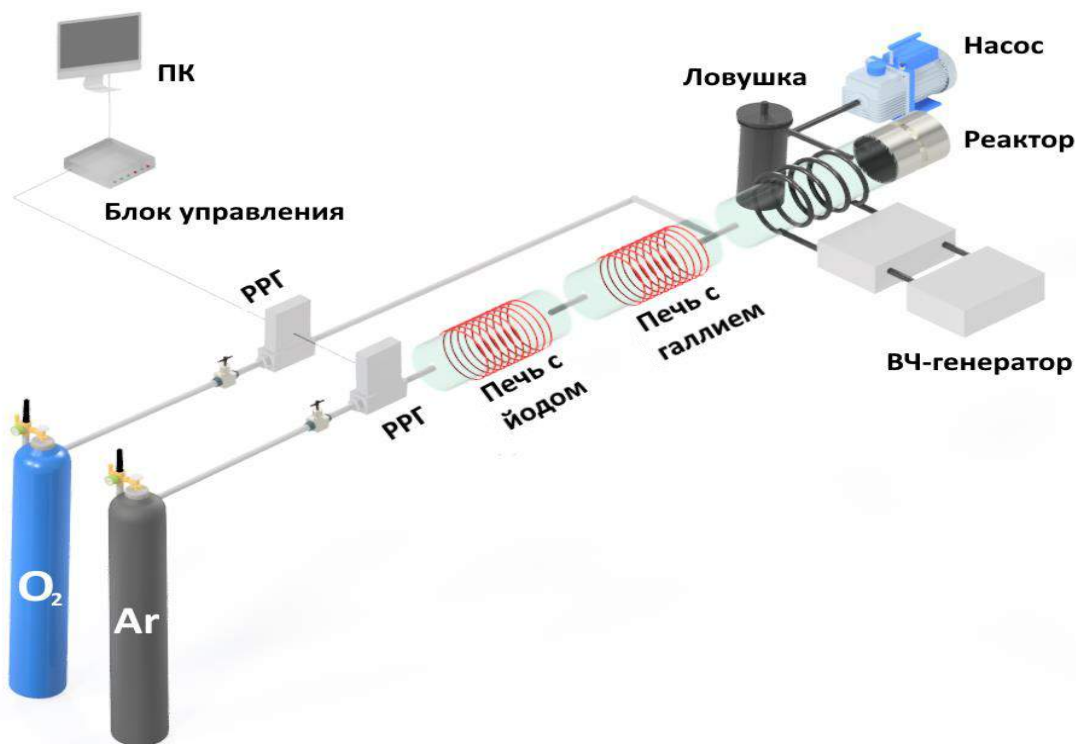


Рисунок 2.2 – Установка синтеза оксида галлия через образования летучих йодидов галлия

Аргон-кислородную смесь, которая подавалась перпендикулярно основному потоку, использовали в качестве плазмообразующего газа. Средняя скорость осаждения – 1-3 мкм/час. Среднее время экспериментов – 1 час.

#### 2.1.4 Синтез оксида галлия в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>)

Для проведения экспериментов по синтезу пленок в присутствии одновременно паров йода и водорода, плазмохимический реактор установки, изображенной на рисунке 2.1 был модифицирован как показано на рисунке 2.3. А именно – перпендикулярно к основному потоку (паров галлия и водорода), а также (кислорода и аргона), дополнительно была припаяна линия из кварцевого стекла для доставки паров йода в плазму.

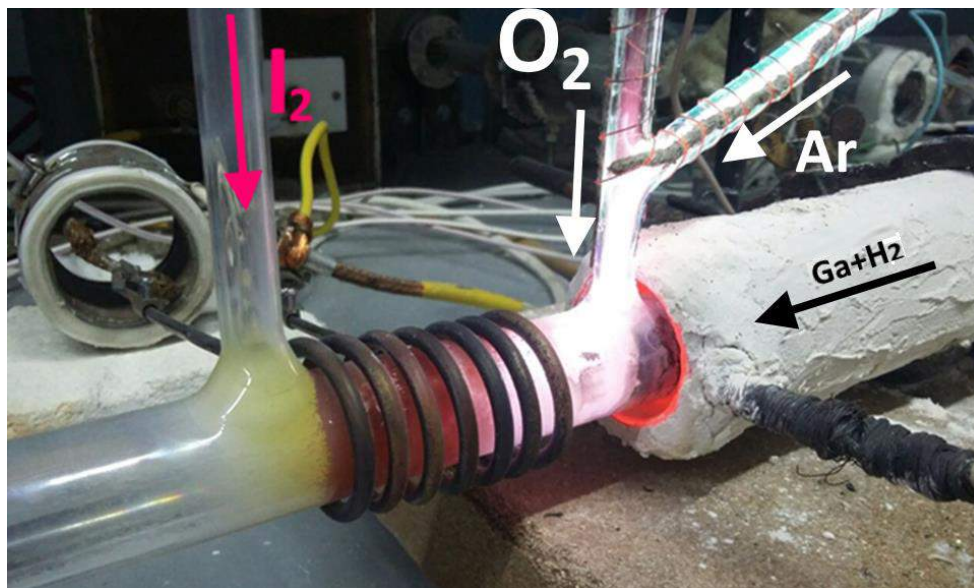


Рисунок 2.3 – Плазмохимический реактор с дополнительной линией для подачи паров йода в плазму

Из-за достаточно высокого давления насыщенного пара йода уже при комнатной температуре источник с йодом был оборудован системой внешнего охлаждения, которая позволяла варьировать его температуру от 5 до 45 °С.

### **2.1.5 Легирование тонких пленок оксида галлия нитридом галлия, цинком и алюминием**

Схематическое изображение установки синтеза допированных тонких пленок оксида галлия приведено на рисунке 2.4. Принципиальное отличие от установки, изображенной на рисунке 2.1 - в количестве загрузочных емкостей, собранных в параллельной схеме. Дополнительная загрузочная емкость необходима для загрузки металлического цинка либо галогенида алюминия.

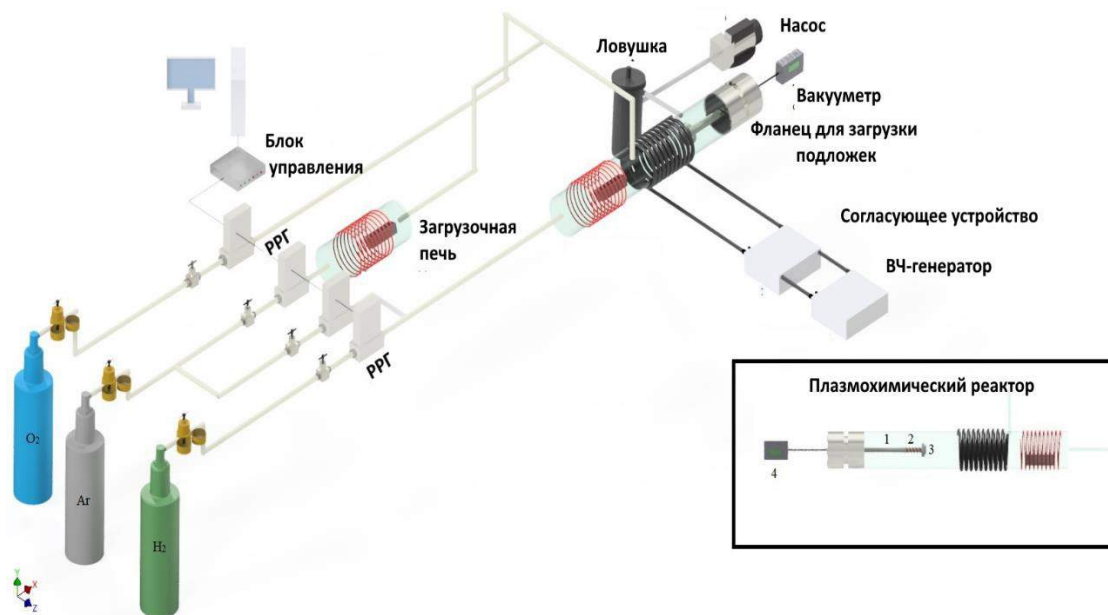


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение установки синтеза допированных тонких пленок оксида галлия

Пары высокочистого галлия либо в элементарном виде, либо в результате транспортной реакции с образованием промежуточных летучих производных галлия - хлоридов или йодидов, доставлялись потоком газ-носителя по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения, также снабженное внешним нагревателем, выполненным из высокочистого кварца. Перпендикулярно потоку, содержащему пары галлия либо его летучего производного, в устройство смешения подавался поток, содержащий легирующую примесь. В случае Zn — это был поток аргона с парами элемента, так как давления его насыщенных паров является достаточным для испарения непосредственно из источника. Кроме того, в качестве источника алюминия мы использовали высокочистый иодид алюминия. Источником азота служил газообразный высокочистый  $N_2$ , который, в смеси с кислородом, подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. Соотношение компонентов в газовой фазе

регулирулись соотношением потоков реагентов с помощью регуляторов расхода газов. При этом плазмообразующая смесь, например, аргон-кислород-водород или аргон-кислород-азот подавалась непосредственно в зону разряда плазмохимического реактора. Инициирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 350 °С подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира. Одно из достоинств предложенного плазмохимического метода — это возможность изменять профиль легирования непосредственно в процессе осаждения, либо легировать сразу несколькими примесями. При необходимости полученный материал можно отжечь непосредственно после процесса осаждения как термически, так и в плазме без потери вакуума.

## **2.2. Плазмохимический синтез наноструктурированного ZnO**

Установка, схематически изображенная на рисунке 2.1, применялась для синтеза наноструктурированного оксида цинка. В качестве источника цинка использовали металлический цинк в виде гранул диаметром 1-2 мм чистотой 5N (Changsha Rich Nonferrous Metals Co Ltd, Китай). Содержание некоторых примесей в исходном цинке приведены в Таблице 2.1. Смесь водорода особой чистоты (99.9999%, Ar/O<sub>2</sub> <0.2 ppm, N<sub>2</sub> <0.2 ppm, H<sub>2</sub>O <1 ppm, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> <0.02 ppm, CO <0.1 ppm, CO<sub>2</sub> <0.02 ppm) и кислорода высокой чистоты 6.0 (O<sub>2</sub> - 99,9999%, N<sub>2</sub><1 ppm, Ar<1 ppm, H<sub>2</sub>O <0.5 ppm, CH<sub>4</sub> <0.02 ppm, CO <0.15 ppm, CO<sub>2</sub><0.1 ppm) (Horst Technologies Ltd, Россия) использовалась в качестве плазмообразующей смеси в различных соотношениях. Фотографическое

изображение установки во время плазмохимического процесса получения наноструктур оксида цинка представлена на рисунке 2.5.

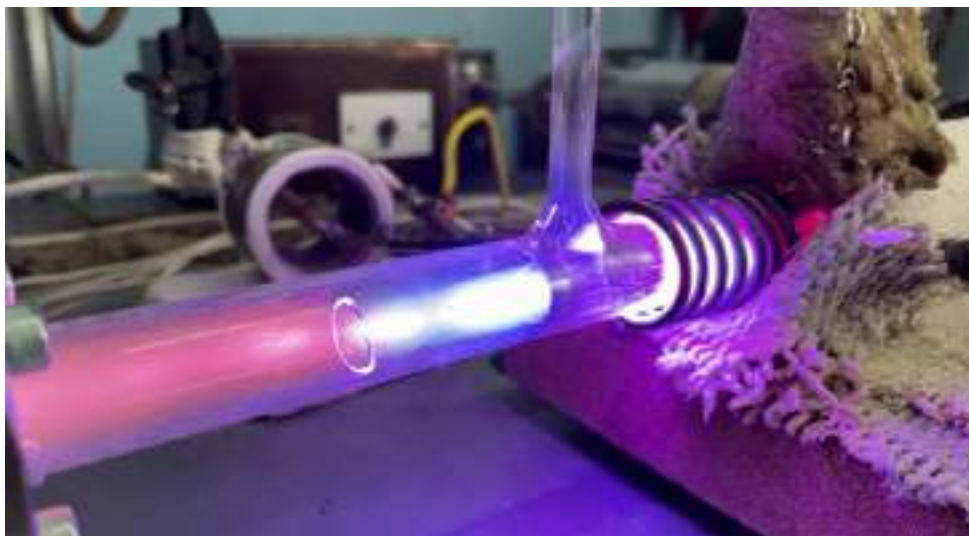


Рисунок 2.5 – Иллюстрация работы плазмохимической установки с горизонтальным трубчатым реактором

В установке с трубчатым реактором, как и при синтезе оксида галлия [245], подложки из высокочистого с-ориентированного сапфира (0001) размером  $10 \times 10 \times 0.5$  мм помещались в реактор через вакуумный загрузочный фланец из нержавеющей стали и устанавливались перпендикулярно потоку газа-носителя на специальном подвижном подложкодержателе из высокочистого кварца. Перед началом эксперимента установка откачивалась до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-5}$  Торр в течение нескольких часов для дегазации внутренних стенок реактора. Затем источник с цинком нагревали в диапазоне температур  $400\text{--}470$  °С в зависимости от выбранных условий эксперимента. После установки общего потока газа через плазмохимический реактор равным  $30$  мл/мин при общем давлении в системе  $0.1$  Торр, зажигался индукционный плазменный ВЧ разряд. Пары цинка увлекались потоком газа-носителя и подавались в зону разряда.  $O_2$  подавали непосредственно в зону плазмы через

кварцевую линию, установленную перпендикулярно основному потоку газ-носителя с цинком. Фактически, образование частиц оксида цинка происходило в газовой фазе перед подложкой с последующим их осаждением на поверхность. Водород, кроме функции газ-носителя, играл также роль регулятора и ограничителя роста наноструктурированных элементов [246]. По этой причине существуют работы [247], в которых авторы предпочтительно используют водяные пары вместо чистого кислорода при синтезе оксидных материалов. Продолжительность экспериментов составляла 1 час.

### 2.3. Синтез халькогенидных пленок состава $As(S,Se,Te)$ и $As-Se-Te$

На рисунке 2.6 представлена принципиальная схема, а также на рисунке 2.7 показана функционирующая плазмохимическая установка.

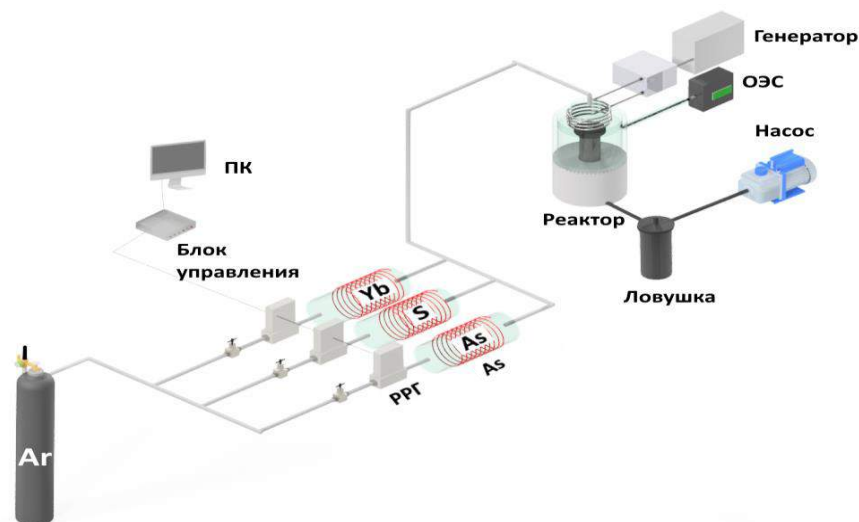


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема рабочей части плазмохимической установки

Данная установка состоит из системы подачи исходных веществ (элементарных мышьяка, селена, теллура и серы), кварцевого плазмохимического реактора, системы улавливания (ловушка, охлаждаемая

жидким азотом), ВЧ-генератора с устройством согласования и внешним индуктором, а также системы откачки. Система подачи включает 4 газовые линии, проходящие через загрузочные емкости с исходными веществами, и 1 газовую линию для плазмообразующего газа, прецизионные электронные регуляторы расхода газов РРГ-12 (пр-во «Элточприбор», Россия) с автоматическими блоками управления, с верхним пределом регулирования 0.9 литра в час.

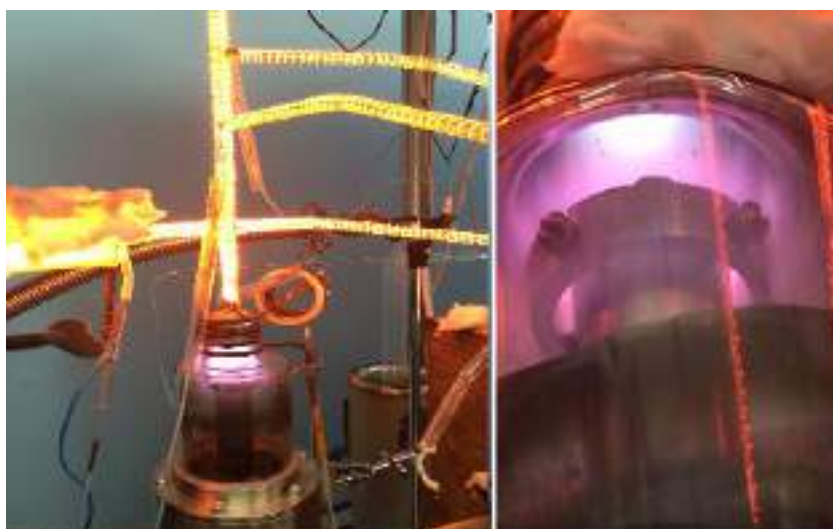


Рисунок 2.7 – Фотография функционирующей плазмохимической установки

Газовые линии выполнены до загрузочных фланцев из элементов системы “Swagelock” – трубок диаметром 6 мм и соединителей из нержавеющей стали. Газовая система оснащена высококачественными электромагнитными клапанами с прямым электрическим управлением марки XSA 1-22V (производство фирмы SMCpneumatics, США). Загрузочная часть и переход на кварцевое стекло, выполнены в виде фланцев из нержавеющей стали. Источники исходных веществ выполнены в виде резервуаров из цельнопаянного высокочистого кварцевого стекла с внешними нагревательными элементами. Для поддержания заданной температуры



источников установили автоматические регуляторы температуры МЕТАКОН-613-Т-ТП-1 (производство КонтрАвт, Россия), оснащенные термопреобразователями КТХА 02.01-050-к1-И-Т310-4,5-500/2500 и симисторными блоками БС-240-63/40-Н, позволяющие задавать температуру с точностью до 1°C. Температура кварцевой линии до реактора поддерживалась постоянной ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) с помощью регуляторов мощности ЕТ7-1-030. Также кварцевый реактор снабжен подложкодержателем, выполненным в виде охлаждаемого/нагреваемого подложкодержателя. Подложкодержатель выполнен в виде полый конструкции, внутри которой циркулировала охлаждающая жидкость. Для контроля температуры подложкодержателя был установлен установили кулер, позволяющий контролируемо (с точностью не хуже 1°C) поддерживать температуру подложки в диапазоне от -5 до 45°C в течении всего процесса синтеза. Разряд в системе возбуждается ВЧ-генератором с рабочей частотой 40.68 МГц и максимальной мощностью 500 Вт. В качестве плазмообразующего газа и газа носителя использовался аргон марки ОСЧ, который с постоянной скоростью продувается через стеклянные резервуары, содержащие загрузочные стеклянные емкости с исходными веществами. Все исходные вещества предварительно взвешиваются. Плазмохимический реактор представлял собой кварцевый сосуд грушевидной формы, соединенный с вакуумной системой откачки фланцем из нержавеющей стали. На узкую часть плазмохимического реактора помещается индуктор (рисунок 2.7). До момента выхода системы на рабочий режим, подложка закрыта магнитной диафрагмой специальной конструкции. В конструкции плазмохимического реактора заложены возможности как оптической, так и зондовой диагностики плазменного разряда.

Метод двойного зонда показан на рисунке 2.8 в виде схемы плазмохимического реактора (а) и фотографии разряда (б) [248].

Измерительная часть зонда представляла собой пару цилиндрических электродов длиной 10 мм и диаметром 0.6 мм. Зонд вводился в разрядную камеру на штанге диаметром 3 мм через порт с вакуумным уплотнением, позволявший перемещать зонд по радиусу. Из-за высокого уровня ВЧ помех, затрудняющих проведение зондовых измерений, для определения концентрации и температуры электронов ВЧ генератор включался в импульсно-периодическом режиме работы: измерения зондового тока производились в распадающейся плазме, на срезе ионизирующих ВЧ импульсов.

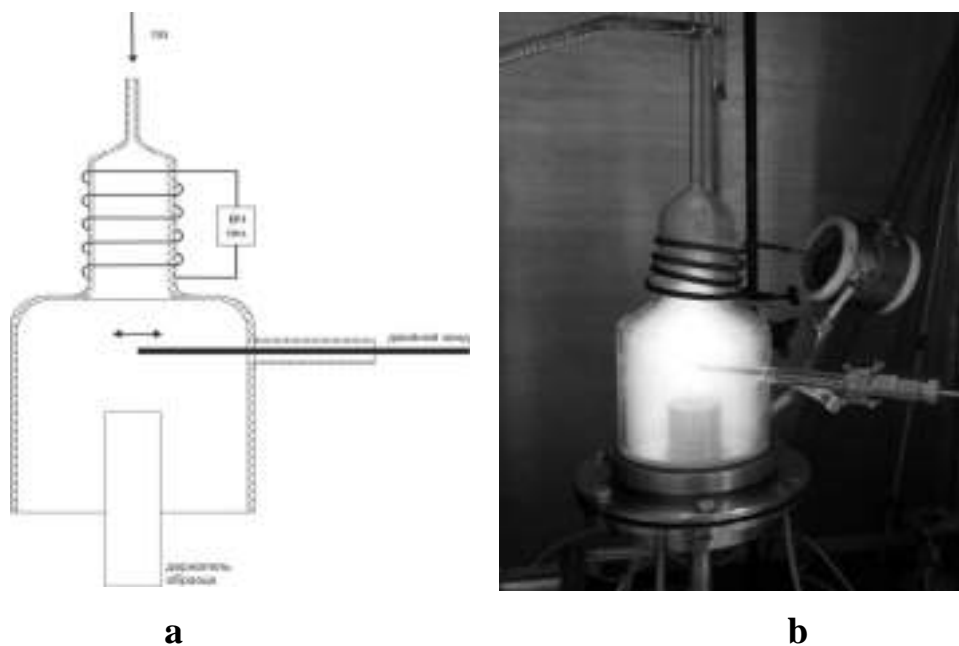


Рисунок 2.8 – Схема плазмохимического реактора (а) и фотография разряда (b)

Цепь зонда была гальванически развязана с землей и корпусом установки, для подачи напряжения между электродами зонда использовалась аккумуляторная батарея. Сигналы с зонда подавались на вход цифрового осциллографа, включенного в сеть через разделительный трансформатор.

Восстановленные по вольтамперным характеристикам двойного зонда радиальные распределения концентрации и температуры электронов в разряде представлены на рисунке 2.9.

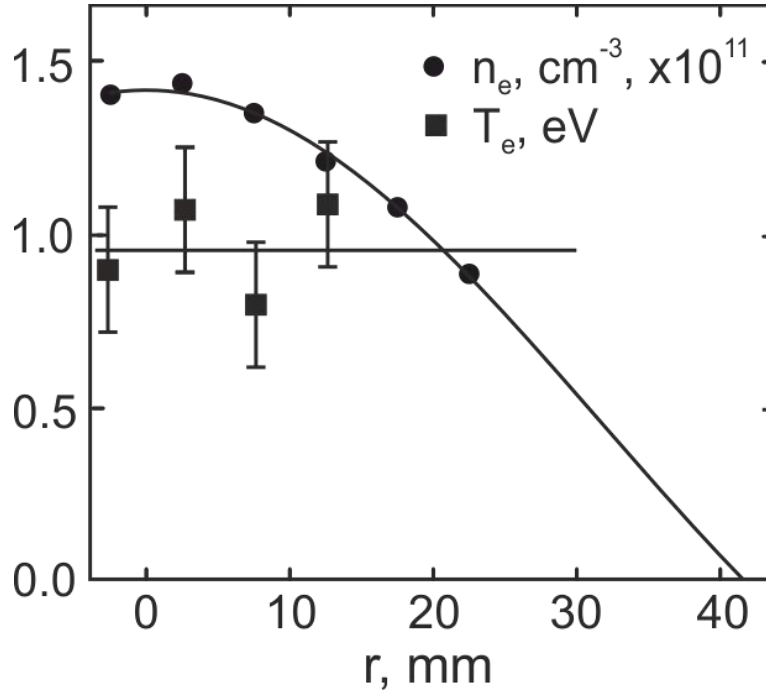


Рисунок 2.9 – Радиальные распределения концентрации электронов и температуры электронов в разряде. Экспериментальные точки по концентрации аппроксимированы функцией Бесселя нулевого порядка,  $n_0 J_0(2,4r/R)$ , где  $R \sim 40$  мм

Концентрация электронов имеет колоколообразное распределение с максимумом на оси камеры около  $n_0 = 1,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ; температура электронов однородна по радиусу, и составляет  $T_e = 1$  эВ в пределах погрешности измерений. Поперечное распределение плазмы над подложкой соответствует основной диффузионной моде [249]: экспериментальные точки, полученные в радиальных позициях до  $r = 25$  мм, хорошо аппроксимируются функцией Бесселя нулевого порядка. Степень ионизации газа в разряде мала,  $\eta < 10^{-3}$ ,

длина свободного пробега ионов и электронов в газе-носителе составляет, соответственно,  $l_e < 5$  см,  $l_i < 0,1$  см. Длина электронной теплопроводности, оцениваемая как  $L_T \sim l_e (M/2m)^{1/2}$  ( $M$  и  $m$  – массы иона и электрона, соответственно), на один-два порядка превышает размеры плазмы, что объясняет однородность температуры электронов  $T_e$  по сечению реактора над подложкой. В данном режиме параметров основным механизмом потерь плазмы является амбиполярная диффузия. Для цилиндрического реактора длиной  $L$  и радиусом  $R$  можно оценить время диффузионных потерь как

$$\tau_D = \Lambda^2/D_A, \quad (2.1)$$

где диффузионная длина  $\Lambda$  определяется из выражения

$$\Lambda^{-2} = (R/2,4)^{-2} + (L/\pi)^{-2}, \quad (2.2)$$

а коэффициент амбиполярной диффузии записывается как

$$D_A = 2(T_e + T_i)/M\nu_i, \quad (2.3)$$

где  $\nu_i$  – частота столкновений ионов с нейтралами. Оценка дает диффузионное время  $\tau_D \sim 50$  мкс, согласующееся с полученным в эксперименте характерным временем распада плазмы после выключения ВЧ генератора.

Полученные данные о параметрах плазмы позволяют оценить мощность [250], на выходе из генератора для поддержания разряда. Считая основным механизмом потерь плазмы ее диффузионный уход на стенки реактора, соответствующую мощность можно оценить как:

$$P \sim n_e(T_e + \varepsilon_i)V/\tau_D, \quad (2.4)$$

где  $\varepsilon_i = 11,6$  эВ – потенциал ионизации газа-носителя (аргона),  $V$  – объем плазмы. Полагая  $V \sim 500$  см<sup>3</sup>,  $n_e \sim 10^{11}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e \sim 1$  эВ,  $\tau_D \sim 50$  мкс, получаем  $P \sim 2$  Вт, что составляет менее 0,5% выходной мощности ВЧ генератора в непрерывном режиме. Улучшение режимов согласования мощности генератора с плазменной нагрузкой, позволяет значительно увеличить энергозатраты в зону плазмохимического синтеза, и, соответственно, обеспечить управление степенью конверсии и фазовым составом конечных продуктов в более широких пределах.

### **Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) плазмохимических процессов**

Исследования неравновесной, химически-активной плазмы с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии позволяет определить наличие возбужденных частиц и предполагать механизмы возможных плазмохимических реакций [251]. Для этих целей плазмохимическая установка была оснащена оптическим эмиссионным спектрометром HR4000CJ-UV-NIR (Avantes, Голландия), работающим в диапазоне 180÷1100 нм с разрешением 1.2 нм.

### **Исследование оптических свойств тонких пленок в УФ-Видимом-Ближнем ИК диапазоне**

Спектры пропускания и отражения (под углом 12.5°) полученных образцов исследовались на двухлучевом спектрофотометре Cary 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 175 - 3300 нм при комнатной температуре. Из полученных данных, используя методики, описанные ниже, были определены толщина пленки, оптическая ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха и показатель преломления в ближнем ИК диапазоне.

### **ИК-спектроскопия**

Инфракрасная спектроскопия полученных образцов проводилась на ИК-Фурье спектрометре Spectrum BX II, на пропускание, в диапазоне 4000 – 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Все спектры были получены при комнатной температуре. Для измерения ИК-спектров халькогенидные структуры были получены на подложках из NaCl. Из полученных спектров образцов вычитали спектр подложки.

### **Атомно-силовая микроскопия (АСМ)**

Морфологическое состояние поверхности пленок оксида цинка изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония). АСМ-сканирование проводили в контактном режиме с применением кремниевых кантилеверов с высоким аспектным отношением Etalon Premium PNA\_NC (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3.5 Н/м и типичным радиусом острия не более 5 нм (гарантированно – не более 8 нм).

Перед сканированием образцы обдували сжатым воздухом для удаления незакрепленных частиц. Эксперименты проводили в условиях окружающей среды. При сканировании применяли автоматическую коррекцию линейного шума. Для обеспечения достоверности и проверки воспроизводимости полученных результатов сканирование проводили не менее 10 раз на различных участках поверхности образцов. По результатам АСМ-исследования были получены серии 2D и 3D изображения топографии поверхности образцов, рельеф которых был охарактеризован с помощью средней арифметической шероховатости ( $R_a$ ,  $\pm 0,01$  нм) и высоты неровностей профиля ( $R_z$ ,  $\pm 0,02$  нм) на базовой длине 10 мкм.

Также по полученным визуальным АСМ-данным были измерены геометрические параметры наблюдаемых на поверхности образцов кристаллитов (возможные систематические отклонения в горизонтальном

направлении составляют  $\pm 0,2$  нм). Обработка полученных АСМ-изображений и их анализ выполняли с помощью программного обеспечения SPM Manager ver. 4.02 (Shimadzu, Япония), СМ).

### **Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеновский микроанализ**

Исследования методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновским микроанализом были выполнены на СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой для проведения элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в условиях высокого вакуума и ускоряющего напряжения 20 кВ. В процессе электронной микроскопии анализировался микросостав полученных пленок.

### **Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)**

Для исследования теплового поведения типичных образцов пленок  $As_xTe_{100-x}$  в диапазоне от 310 до 620 К использовался дифференциальный сканирующий калориметр (DSC 204 F1 Phoenix, Германия). Калориметр калибровался и тестировался по температуре плавления n-гептана, ртути, олова, свинца, висмута и цинка. Стандартная ошибка температуры была  $u(T) = 0,5$  К и относительная стандартная ошибка для энтальпий преобразований  $ur(\Delta fusHm) = 0,01$ . Температуры и энтальпии переходов оценивались в соответствии со стандартной процедурой в программе Netzsch Software Proteus. Методика определения значений перехода по данным измерений DSC подробно описана в [252] и Netzsch Software Proteus. Скорость нагрева и скорость охлаждения составляли 5 К/мин. Измерение проводили в атмосфере аргона. Исследуемое соединение помещалось в алюминиевый тигель. Масса исследуемых образцов составляла порядка 0.025 г.

### **Рентгено-фазовый анализ (РФА)**

Исследования дифракции рентгеновских лучей полученных образцов материалов, были выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в режиме фиксированного времени в диапазоне  $10 - 80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , используя излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны 1.5406 нм. Скорость сканирования составляла  $2^\circ \text{ мин}^{-1}$ . Полученные результаты сравнивались с базой данных PDF-2 Release 2009. Анализ проводился с помощью масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором. Детектирование проводили в режиме селективного ионного мониторинга, по линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. В качестве газа носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). В качестве подложек для образцов использовалось: предметное кварцевое стекло, плавленый кварц, кристаллический сапфир, кристаллический кремний и NaCl, размер подложек – 10x10 мм.

#### **Оценка количества и доли веществ, подаваемых в плазменный разряд**

Чтобы оценить долю веществ (Zn, As, Se и Te), подаваемых в плазменный разряд, температуры источников внешних нагревателей выбирались исходя из зависимостей давления насыщенного пара от температуры для каждого элемента (рисунок 2.10.), взято из [253]. Для цинка температурный интервал был выбран  $410-460^\circ\text{C}$ , для мышьяка температура варьировалась от  $370$  до  $410^\circ\text{C}$ , для теллура выбиралась - в интервале  $500-590^\circ\text{C}$ , а для селена -  $300-385^\circ\text{C}$ .

На примере системы As-Te и As-Se приводим расчеты прогнозируемых макросоставов.



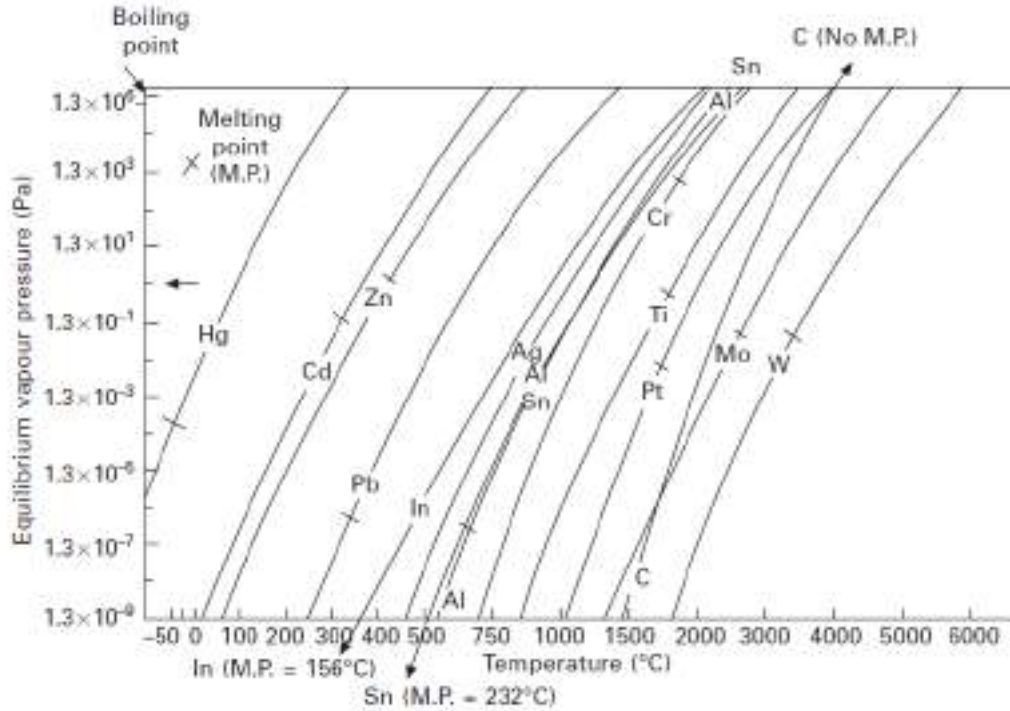


Рисунок 2.10 – Зависимость давления насыщенного пара элементов от температуры [252]

Зная давление насыщенного пара при определенной температуре для каждого элемента, можно оценить мольную (атомную) долю компонентов в бинарной смеси из уравнений состояния идеального газа сублимирующих элементов:

$$P_1 V_1 = n_1 \cdot R T_1, \quad (2.5)$$

$$P_2 V_2 = n_2 \cdot R T_2, \quad (2.6)$$

где  $P_1, P_2$  – давления пара компонентов 1 и 2,  $T_1, T_2$  – температуры источников 1 и 2,  $n_1, n_2$  – количество вещества компонентов 1 и 2,  $V_1 = V_2 = V$  – объемы печек источников.

Отсюда мольная (атомная) доля для первого компонента:

$$n_1 / (n_1 + n_2) = P_1 T_2 / (P_1 T_2 + P_2 T_1) \quad (2.7)$$

и для второго:

$$n_2 / (n_1 + n_2) = P_2 T_1 / (P_1 T_2 + P_2 T_1). \quad (2.8)$$

Для кристаллического мышьяка зависимость выражается уравнением:  $\lg P$  (Торр) = 10.559 – 6777/ $T$  [249, 254]. Например, при 360 и 370 °С давление пара мышьяка равно 0.713 и 1.046 торр, соответственно. Зависимость давления насыщенного пара теллура (в кристаллической форме) от температуры выражается уравнением:  $\lg P$  (Торр) = 7.977 – 6196/ $T$ . При 520 °С давление пара теллура равно 1.458 торр. Для селена давление определяется уравнением:  $\lg P$  (Торр) = 8.0886 – 4989.5/ $T$ . При 345 °С давление пара селена равно 1.035 торр. Используя выше приведенные формулы 3.7 и 3.8, для системы As-Te при  $T(\text{As}) = 370$  °С и  $T(\text{Te}) = 520$  °С отношение атомных долей оценивается как 50:50, а для системы As-Se при  $T(\text{As}) = 360$  °С и  $T(\text{Se}) = 345$  °С как 40:60. Серия экспериментов по синтезу халькогенидных стекол системы As-Te при данных температурах показала хорошее соответствие рассчитанных и полученных в эксперименте отношений атомных долей As и Te. Однако в случае системы As-Se такого соответствия расчета с экспериментом не наблюдается. При этом величина рассогласования зависела от температуры источников. Проведя серию экспериментов по синтезу пленок халькогенидных полупроводников системы As-Se с различным стехиометрическим составом, были определены соответствующие поправочные коэффициенты, которыми мы впоследствии воспользовались при синтезе пленок и объемных образцов халькогенидных пленок As-Se и As-Se-Te.

#### **2.4 Синтез сульфидов мышьяка через моносульфид мышьяка**

Серия образцов сульфидов мышьяка As-S получали на плазменной установке, описанной на рисунке 2.5, при этом в качестве источника мышьяка

использовали моносulfид мышьяка -  $As_4S_4$ . Температура в резервуаре составляла  $300^{\circ}C$ . Высокочистый аргон использовался в качестве плазмообразующего исходного газа и газа-носителя. Его продували с постоянной общей скоростью 30 мл/мин через резервуар для подачи прекурсора в плазменный разряд. Температура подложки постоянно поддерживалась на уровне  $5^{\circ}C$ . Высокочистое кварцевое стекло и хлорид натрия были выбраны в качестве материалов подложки с точки зрения последующих измерений. Образцы представляли собой пленки толщиной около нескольких микрон. Давление в процессе осаждения постоянно поддерживалось 0.1 Торр, а температура стенок реактора составляла около  $150^{\circ}C$ .

## **2.5 Получение пленок As-S-Yb**

С помощью универсальной установки плазмохимического осаждения, рисунке 2.6, была также получена серия пленок As-S-Yb различного макросостава из моносulfида мышьяка, серы и иттербия. Для достижения стехиометрии As:S = 40:60 к установке была припаяна дополнительная линия, подающая пары серы в газовую фазу, а также короткая кварцевая линия с подогревом для подачи паров иттербия. В качестве материала подложки использовали эпитолированный с-ориентированный сапфир (0001) высокой чистоты размером 10x10x0.5 мм (China Changzhou Monocrystal Optoelectronic Co., Ltd). Моносulfид мышьяка высокой чистоты был получен прямым синтезом из высокочистых элементов в запаянной ампуле в качающейся печи с последующей дополнительной перегонкой в условиях динамического вакуума. Температура источников моносulfида мышьяка и серы поддерживалась постоянно 350 и  $130^{\circ}C$ , соответственно. Температура

источника иттербия варьировалась в диапазоне 600-700 °С. В качестве плазмообразующего газа и газа-носителя использовался аргон высокой чистоты при рабочем давлении 0.1 Торр и общей скорости потока 30 мл/мин. Скорости потоков Ar, продуваемых через ампулы с As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> и серой составляли 10 мл/мин и 5 мл/мин соответственно. Температура линий поддерживалась на уровне 550°C для предотвращения конденсации прекурсоров, температура короткой линии Yb составляла 750°C, температуры измерялись оптическим ИК пирометром IMPAC IN 5 Plus. Температура подложек в процессе напыления поддерживалась на уровне 0±1 °С с помощью термочиллера HRZ004-L1 (SMC, Япония). Исходные вещества (Zn, As, Se и Te) были предварительно очищены от металлов и углеродсодержащих примесей вакуумной дистилляцией. Исходное давление в вакуумной системе составляет  $1 \times 10^{-5}$  Торр, контроль давления осуществлялся комбинированным широкодиапазонным вакуумметром (WPH-300, Chuanbei Vacuum Technology (Beijing) Co., Ltd., Китай). Для обеспечения такого начального давления использовалась двухступенчатая насосная система, включающая безмаслянный вакуумный насос производительностью 16 м<sup>3</sup>/час и турбомолекулярный насос (CFB-300Z, Chuanbei Vacuum Technology (Beijing) Co., Ltd., Китай) производительностью 300 см<sup>3</sup>/сек. Рабочее давление в системе поддерживалось постоянным и составляло 10<sup>-1</sup> Торр.

**Анализ основных продуктов реакции** проводили на газохроматографическом масс-спектрометрическом комплексе Shimadzu GCMS - QP2010Plus (Shimadzu, Япония) с системой впуска вакуумных проб через автоматический клапан впрыска (Valco Instruments Co Inc, США) и систему отбора проб. Продукты реакции разделяли на установке с набором из двух параллельных колонок: CP-Molsieve 5Å для постоянных газов и PoraBOND Q для анализа CO<sub>2</sub> в соответствии со следующей температурной

программой: выдерживание при 50°C (10 мин), 50-150°C (20°/мин), выдерживание при 150°C (5 мин). Количественный анализ проводился методом абсолютной калибровки.

## **ГЛАВА 3. Плазмохимический синтез и свойства оксида галлия**

Для синтеза оксида галлия мы использовали металлический галлий в качестве источника галлия, а в качестве источника кислорода - непосредственно высокочистый кислород и пентаоксид йода. Таким образом в качестве плазмообразующих использовали газовые смеси ( $O_2$ -Ar), ( $I_2$ - $O_2$ -Ar), ( $O_2$ - $H_2$ -Ar) и ( $I_2$ - $H_2$ - $O_2$ ).

### **3.1. Плазмохимический синтез оксида галлия через промежуточное образование йодида галлия**

#### **3.1.1 Плазмохимическое взаимодействие паров йода с кислородом в аргоновой плазме**

##### **3.1.1.1 Оптическая эмиссионная спектроскопия**

Чтобы детально понять особенности механизма взаимодействия йода с кислородом в плазме в условиях наших экспериментов, а также изучить поведение некоторых примесей, содержащихся в йоде, в установке была проведена серия экспериментов без галлия, т.е. была изучена реакционная смесь ( $I_2$ - $O_2$ -Ar) при воздействии на нее плазменного разряда. В качестве первого этапа исследований была проведена оптическая эмиссионная диагностика плазмы при различных условиях [254-257]. Оптическая эмиссионная спектроскопия, особенно в тандеме с квантово-химическими вычислениями, дает наиболее полное представление о присутствии тех или иных возбужденных частиц в газовой фазе, что, в свою очередь, позволяет сформулировать предположения о механизмах формирования конечной твердой фазы. На рисунке 3.1 представлены оптические эмиссионные спектры

- 1 – двухкомпонентной смеси Ar-O<sub>2</sub> при соотношении 85/25 об.%, 2 – двухкомпонентной смеси Ar-I<sub>2</sub> при температуре источника йода 40 °С и 3 – тройной смеси Ar-O<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>. Мощность генератора была постоянной 100 Вт при суммарной скорости потоков – 30 мл/мин и общем давлении в системе – 0.1 Па. Спектр 1 смеси Ar-O<sub>2</sub> дан в качестве спектра сравнения. Кроме того, линии Ar(I) на 750.387 нм и O(I) на 777.417 нм могут быть использованы для целей актинометрии [258, 259]. Относительную плотность Os можно отслеживать, рассчитывая отношение интенсивности линии 3s–3р при 777.417 нм для возбужденного состояния O(I) к интенсивности линии 4s–4р при 750.387 нм для Ar. Во многих технологических плазменных процессах инертный газ также может выступать в качестве буферного газа, что затрудняет актинометрические применения линии на 777 нм. В тоже время аргон имеет сильные излучательные переходы в спектральном диапазоне 700-850 нм, так что даже небольшое количество Ar будет вносить значительный вклад в интенсивность спектров оптической эмиссии в целом (таблица 3.1.). Значения вероятности перехода (A), длины волн, переходы, начальные уровни энергии (E<sub>i</sub>) и конечные уровни энергии (E<sub>f</sub>) для системы (Ar-O<sub>2</sub>) взяты из источника [260].

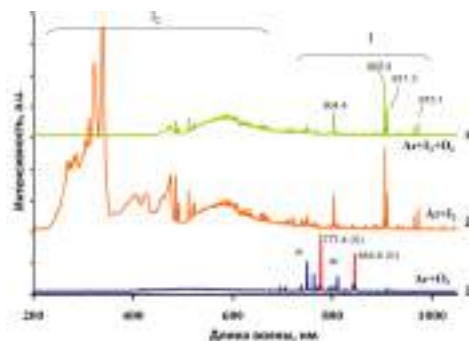


Рисунок 3.1 – Оптический эмиссионный спектры: 1 – смесь Ar-O<sub>2</sub> при соотношении 85/25 об. %, 2 – смесь Ar-I<sub>2</sub> при температуре источника йода 40 °С, 3 - смесь Ar-O<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>

Таблица 3.1 – Отнесение линий оптического эмиссионного спектра и соответствующие переходы

Испускаемая длина волны, (nm)	Переход, (а.у.)	Мультиплет, (1/s)	Отн. интенсивность (eV)	A, (eV)	E <sub>i</sub> O,	E <sub>f</sub> I,
777.190	3s–3p	5So2–5P3	870 3.69	107	10.740931	9.1460906
777.417	3s–3p	5So2–5P2	810 3.69	107	10.740475	9.1460906
777.534	3s–3p	5So2–5P1	750 3.69	107	10.740224	9.1460906
844.625	3s–3p	3So1–3P0	810 3.22	107	10.988880	9.5213632
844.636	3s–3p	3So1–3P2	1000 3.22	107	10.988861	9.5213632
844.676	3s–3p	3So1–3P1	935 3.22	107	10.988792	9.5213632
543.518	3p–6s	5P1–5So2	90 7.74	105	13.0207338	10.740224
543.578	3p–6s	5P2–5So2	110 1.29	106	13.0207338	10.740475
543.686	3p–6s	5P3–5So2	135 1.80	106	13.0207338	10.740931
645.360	3p–5s	5P1–5So2	320 1.65	106	12.6608561	10.740224
645.444	3p–5s	5P2–5So2	360 2.75	106	12.6608561	10.740475
645.598	3p–5s	5P3–5So2	400 3.85	106	12.6608561	10.740931
615.598	3p–4d	5P1–5Do1	400 5.72	106	12.7537150	10.740224
615.677	3p–4d	5P2–5Do3	450 5.08	106	12.7537016	10.740475
615.818	3p–4d	5P3–5Do4	490 7.62	106	12.7536965	10.740931

Эмиссионный спектр 2 на рисунке 3.1 характеризует процесс, при котором, при температуре источника йода 40 °С, йод подхватывается потоком газа-носителя аргона и попадает непосредственно в плазменный разряд. Йод представлен в паровой фазе в виде молекул I<sub>2</sub> [261]. Когда он попадает в плазменный разряд, происходит реакция (3.1), результатом которой является появление атомарного йода:



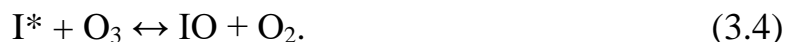
Как молекулярный, так и атомарный йод обладают большими сечениями захвата электронов [262], о чем свидетельствует очень интенсивная группа линий в диапазоне 250–480 нм, связанная с возбужденными молекулами йода, наблюдаемыми в спектре излучения, а также атомные линии йода в области 480–530 нм и 800–980 нм (рисунок 3.1, спектр 2). После добавления 15 об.% кислорода к смеси аргона и йода, цвет плазмы изменился с фиолетово-



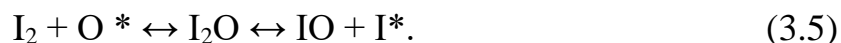
оранжевого на бледно-желтый. Более того, характерные линии эмиссии атомов кислорода около 777.4 и 844.6 нм не наблюдаются, и в спектре тройной смеси присутствуют только линии йода в диапазоне от 460 до 1000 нм (рисунок 3.1, спектр 3). Кроме того, из-за сильного поглощения кислорода, йодные линии в области до 460 нм становятся малозаметными. Снижение интенсивности линий эмиссии атомарного йода, очевидно, связано с тем, что часть йода расходуется на реакцию с кислородом. В качестве продуктов первичных реакций в плазменном разряде можно ожидать образования возбужденных атомов йода по реакции (3.1) и образования озона и атомарного кислорода по реакциям 3.2 и 3.3:



Хорошо известно, что фотоокисление атомарного йода озоном сопровождается образованием монооксида йода (3.4):



Кроме того, окись йода образуется в результате реакции атомарного кислорода с молекулой  $\text{I}_2$  (3.5):



В ранних работах по газофазной химии йода сообщалось, что образованию твердой фазы оксидов йода предшествует рекомбинация нестабильного монооксида (IO) в газовой фазе [263, 264]. Кроме того, в [265, 266] сообщалось, что основной формой, присутствующей в газовой фазе при

пониженном давлении, является диоксид йода, образующийся из его монооксида, (3.6):



В некоторых случаях, в зависимости от давления в реакторе, реакция может протекать по другому механизму с образованием диiodида диоксида [267], (3.7):



Однако в условиях нашего эксперимента при пониженном давлении наиболее вероятно образование именно диоксида йода по реакции (29).

В работе [268] показано, что окисление молекулярного йода озоном в темноте приводит к образованию IO и IO<sub>2</sub> в качестве основных продуктов в газовой фазе, а также в меньшем количестве I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др. оксиды. На рисунке 3.2 представлена структурная формула I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

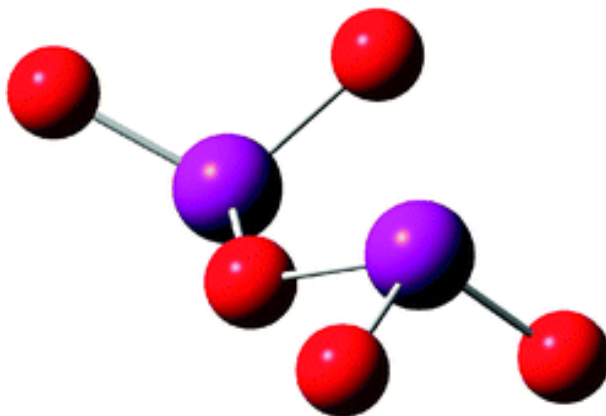
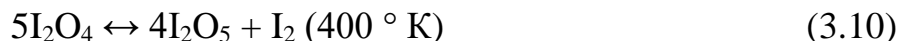


Рисунок 3.2 – Структурная формула I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [269]

Однако в плазменном разряде существование высших йодных оксидов в газовой фазе маловероятно, поскольку реакции их образования являются обратимыми, а основными частицами реакции в плазме являются IO и IO<sub>2</sub>. Тем

не менее релаксация этих возбужденных фрагментов на стенках реактора может сопровождаться образованием высокомолекулярных твердых оксидов йода в результате реакций (3.8)-(3.11):



Таким образом, основываясь на результатах оптической эмиссионной спектроскопии смеси Ar-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> и анализе литературных данных можно предположить, что в условиях наших экспериментов в газовой фазе наиболее вероятно образование оксидов йода I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а на стенках реактора существуют условия для дальнейшей полимеризации исходных частиц с образованием оксида состава I<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

Значения константы скорости плазмохимических реакций, полученные с помощью квантово-химических расчетов, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения констант скоростей плазмохимических реакций

	Плазмохимическая реакция	Константа скорости, 1/с	Литературный источник
1.	$\text{O}_2^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{IO} + \text{O}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Реакция 1-го порядка, 1/с
2.	$\text{O}_4^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{IO} + \text{O} + \text{O}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Реакция 1-го порядка, 1/с
3.	$\text{Ar}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{O} + \text{O}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	[253]
4.	$\text{Ar}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{O} + \text{O}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	[254]
5.	$\text{Ar}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{O}_2^+ + \text{e}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[255]
6.	$\text{I}^* + \text{O} \rightarrow \text{I} + \text{O}_2$	$6.5 \cdot 10^{-12}$	[257]
7.	$\text{IO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{I}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$	[258]
8.	$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{I} + \text{I}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	[258]

Квантово-химические расчеты также позволяют найти теплоту образования кислородно-йодных форм, представленных в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Теплоты образования кислород-йодидных частиц

Частица	Теплота образования, (кДж·моль <sup>-1</sup> ) при 298 К
IO <sub>3</sub>	147.8
IO <sub>2</sub>	110.1
I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.0
I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	111.3
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.0
IO-IO	141.3
IO-OI	179.9
OI-IO	157.9

Как мы видим из таблицы 3.3. величины теплот образования частиц близки между собой (за исключением I<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) с составляют в среднем 150 кДж/моль. Для проверки сформулированных теоретических предположений был проведен плазмохимический процесс с реакционной смесью I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar. Фотография процесса окисления йода в плазме представлена на рисунке 3.3.



Рисунок 3.3 – Плазмохимический процесс образования оксидов йода для смеси (Ar-I<sub>2</sub>-O)

### 3.1.1.2 Результаты рентгенофазового анализа (РФА)

Полученные оксиды йода идентифицировали по длине реактора методом рентгенофазового анализа. Поскольку оксиды йода легко гидролизуются на воздухе, измерения проводились в атмосфере аргона через полимерную пленку Parafilm. Результаты РФА представлены на рисунке 3.4.

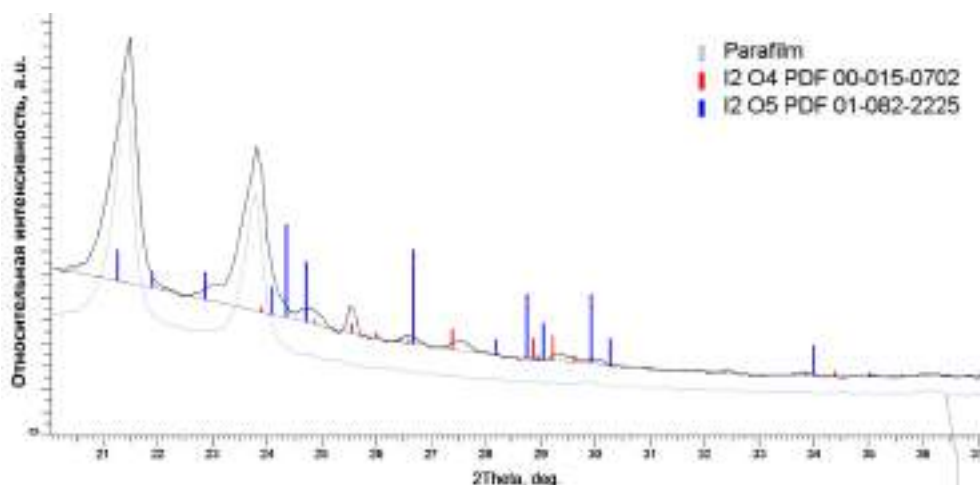


Рисунок 3.4 – Результаты РФА осаждённых оксидов йода

Изображение фрагмента кварцевого реактора после плазмохимического осаждения в масштабе приведено на рисунке 3.5.

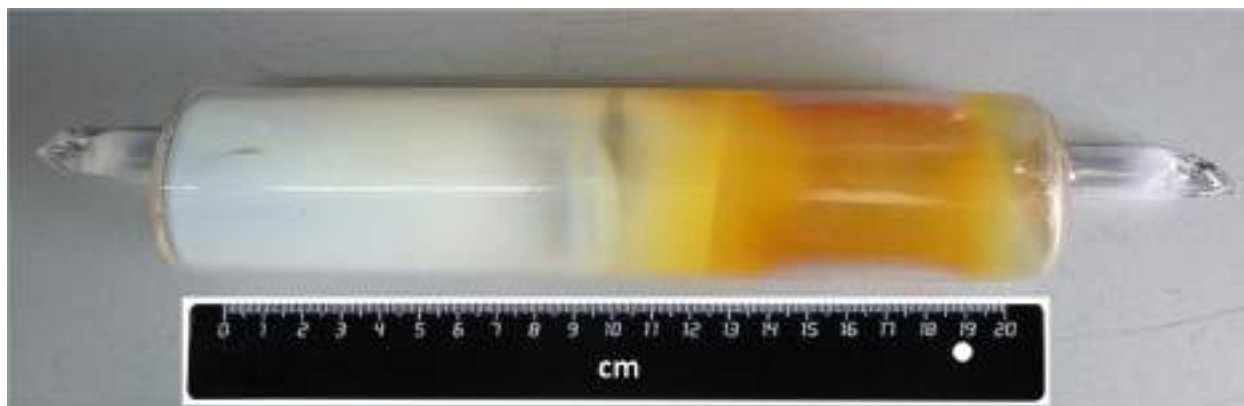


Рисунок 3.5 – Фрагмент плазмохимического реактора после процесса синтеза оксидов йода

Зона осаждения по длине реактора составляла около 200 мм. Осажденные вещества были распределены по двум различным областям. Область непосредственно под индуктором была желтого цвета, а область сразу после индуктора была белого цвета.

В зоне плазменного разряда на стенках реактора образовалось аморфное грязно-желтое твердое вещество с составом, близким к  $I_4O_9$ . После зоны разряда мы наблюдали выпадение мелкого кристаллического твердого вещества состава  $I_2O_5$  [270].

### 3.1.1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Так как спектр комбинационного рассеивания оксида йода  $I_2O_5$  хорошо известен и подробно идентифицирован, например, в работе [271], он также может быть использован для идентификации пентаоксида йода.

На рисунке 3.6 показан спектр комбинационного рассеяния полученного  $I_2O_5$ .

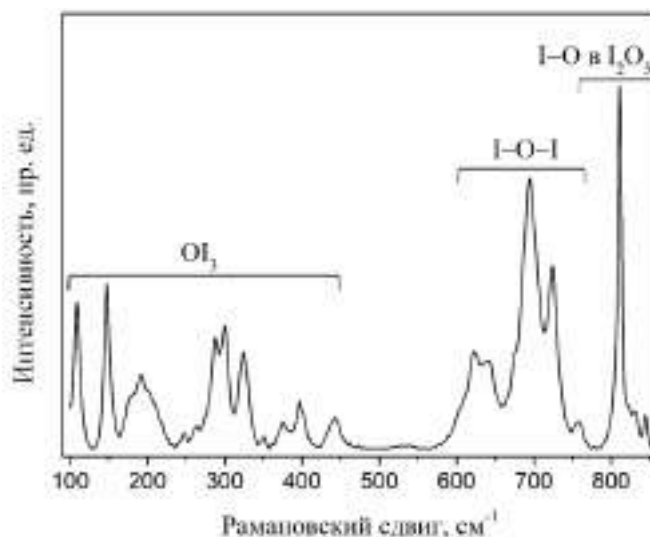


Рисунок 3.6 – Спектр комбинационного рассеивания пентаоксида йода, полученного в плазме

Среди массива рамановских мод можно выделить несколько характерных групп и идентифицировать их. Режимы качания структурных фрагментов  $\text{IO}_3$  находятся в диапазоне  $110\text{--}410\text{ см}^{-1}$  [272]; и моды растяжения групп I-O и связей I-O в единице  $\text{IO}_3$  расположены около  $410\text{ см}^{-1}$ . Линия при  $810\text{ см}^{-1}$  относится к моде растяжения связей  $\text{OI}_2$  структурных фрагментов  $\text{I}_2\text{O}_5$ , пик при  $690\text{ см}^{-1}$  представляет собой симметричные колебания растяжения фрагментов  $\text{IO}_3$ , а полоса при  $720\text{ см}^{-1}$  относится к асимметричному растяжению связей I-O в  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Таким образом, судя по полученным спектральным характеристикам и литературным данным, в аргон-кислородном плазменном разряде в присутствии йода одним из основных продуктов является пентаоксид йода. Синтез пентаоксида йода, особенно в виде нанопорошка, является самостоятельной научной задачей. Он хорошо известен как сильный окислитель, который имеет огромный потенциал для использования в смеси с алюминием и магнием в так называемых наноэнергетических газогенераторах [273]. Кроме того, пентаоксид йода является мощным нейтрализатором химических и биологических веществ. Именно поэтому спектры комбинационного рассеяния и рентгенограммы для  $\text{I}_2\text{O}_5$  хорошо известны и подробно описаны в литературе.

Для решение нашей научной задачи – прямого одностадийного (без стадии дополнительного отжига) плазмохимического синтеза  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с низким количеством структурных дефектов - образование в плазме такого сильного окислителя как  $\text{I}_2\text{O}_5$  и использование его вместо или вместе с кислородом является дополнительным преимуществом, позволяющим подбирать условия формирования твердой фазы.

### 3.1.1.4 Анализ отходящей газовой смеси

Методом хромато-масс-спектрометрии был проведен анализ газовой смеси, собранной в охлаждаемую ловушку после проведения плазмохимического взаимодействия на пары йода с кислородом в аргоновой плазме. Полученные результаты сравнили с результатами анализа газовой смеси, собранной после процесса сублимации йода с малой скоростью в потоке аргона и кислорода при тех же условиях. Графически результаты представлены на рисунке 3.7. Основным компонентом смесей в обоих случаях является углекислый газ. В случае термической сублимации накопление  $\text{CO}_2$  в ловушке возможно за счет его остаточного содержания в исходных кислороде и аргоне, а также обезгаживания стенок установки при нагревании. Концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой смеси после плазменного разряда более чем в пять раз выше, чем без плазмы. Это может означать конверсию углеродсодержащих примесей, содержащихся в исходном йоде [274].

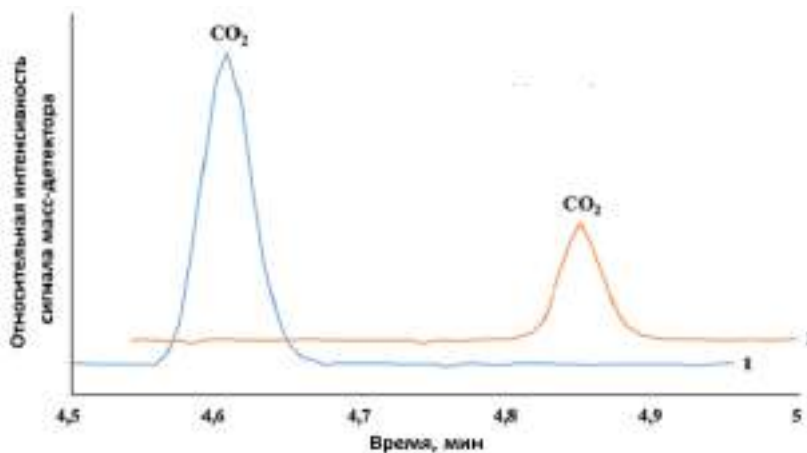


Рисунок 3.7 – Сравнение результатов анализа газовых смесей, собранных в охлаждаемые ловушки, после плазмохимического взаимодействия паров йода с кислородом в аргоновой плазме -1 и после процесса сублимации йода с малой скоростью -2



### 3.1.1.5 Лазерная микроскопия растворов навески йода до и после плазмы

Навески исходного йода, йода после сублимации в потоке и йода после плазмохимического взаимодействия с кислородом в аргоновой плазме растворяли в ацетоне ЧДА и проанализировали методом ультрамикроскопии. Полученные данные представлены на рисунке 3.8. Полученные данные распределения частиц по размерам носят качественный, однако микрофотографии растворов дают наглядное представление о присутствии микровключений во всех трех образцах. Можно предположить, что исходный йод содержит значительное количество микровключений (рисунок 3.8a), часть которых может быть удалена простой сублимацией йода в потоке с малой скоростью (рисунок 3.8b). Однако, при взаимодействии йода с кислородом в аргоновой плазме происходит их более интенсивная конверсия с образованием газообразных продуктов (рисунок 3.8c).

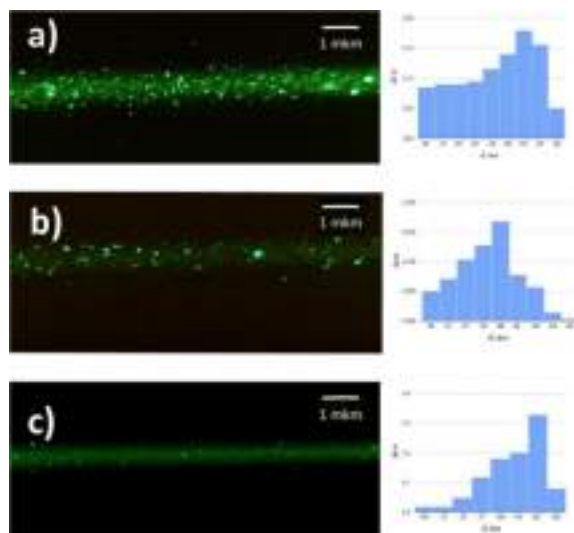


Рисунок 3.8 – Данные ультрамикроскопии, полученные для растворов - а) исходного йода, йода после сублимации в потоке б) и плазохимического взаимодействия в).

### 3.1.2 Оптическая эмиссионная спектроскопия смесей Ga+I<sub>2</sub>+Ar, Ga+O<sub>2</sub>+Ar и Ga+I<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar

Изучив некоторые аспекты взаимодействия йода с кислородом в аргоновой плазме, металлический галлий был загружен в соответствующую емкость плазмохимической установки. Были исследованы варианты соотношений исходных компонентов в газовой фазе, двигаясь от более простых смесей к более сложным, и влияние условий на формирования конечного целевого продукта – оксида галлия. Эмиссионные спектры смеси галлий-йод-аргон (Ga+I<sub>2</sub>+Ar) представлены на рисунке 3.9.

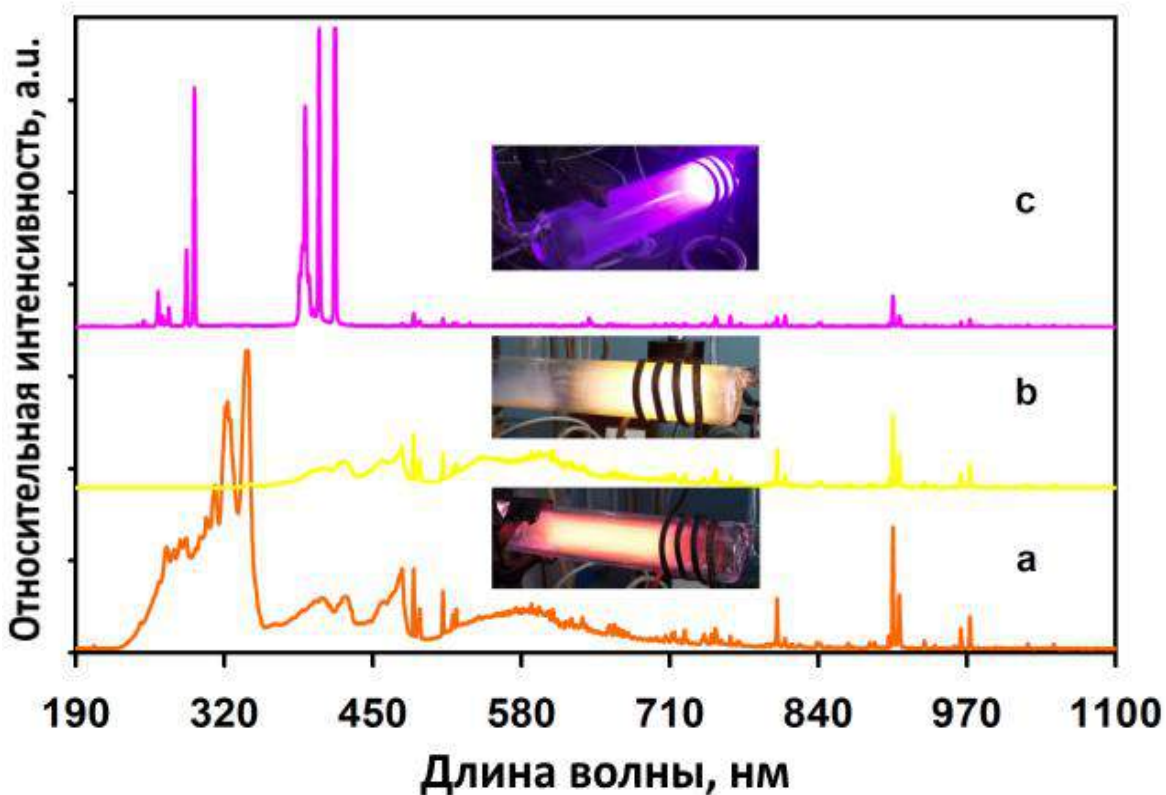


Рисунок 3.9 – Спектр плазмы при температуре источника Ga - 900 °С,  
а – (I<sub>2</sub>+Ar), б – (I<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar), в – (Ga+I<sub>2</sub>+Ar)

После того, как температура источника галлия достигла 900°C, реакционная газовая смесь обогатилась парами галлия и цвет плазмы изменился с желтого на малиново-фиолетовый. В оптическом эмиссионном спектре исчезли линии молекулярного I<sub>2</sub> и обнаружено меньшее количество атомных линий I.

Можно предположить, что следующая обратимая реакция (35) имеет место в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-Ar) в плазме:



Оптические эмиссионные спектры смеси Ga-O<sub>2</sub>-Ar при различном содержании кислорода представлены на рисунке 3.10.

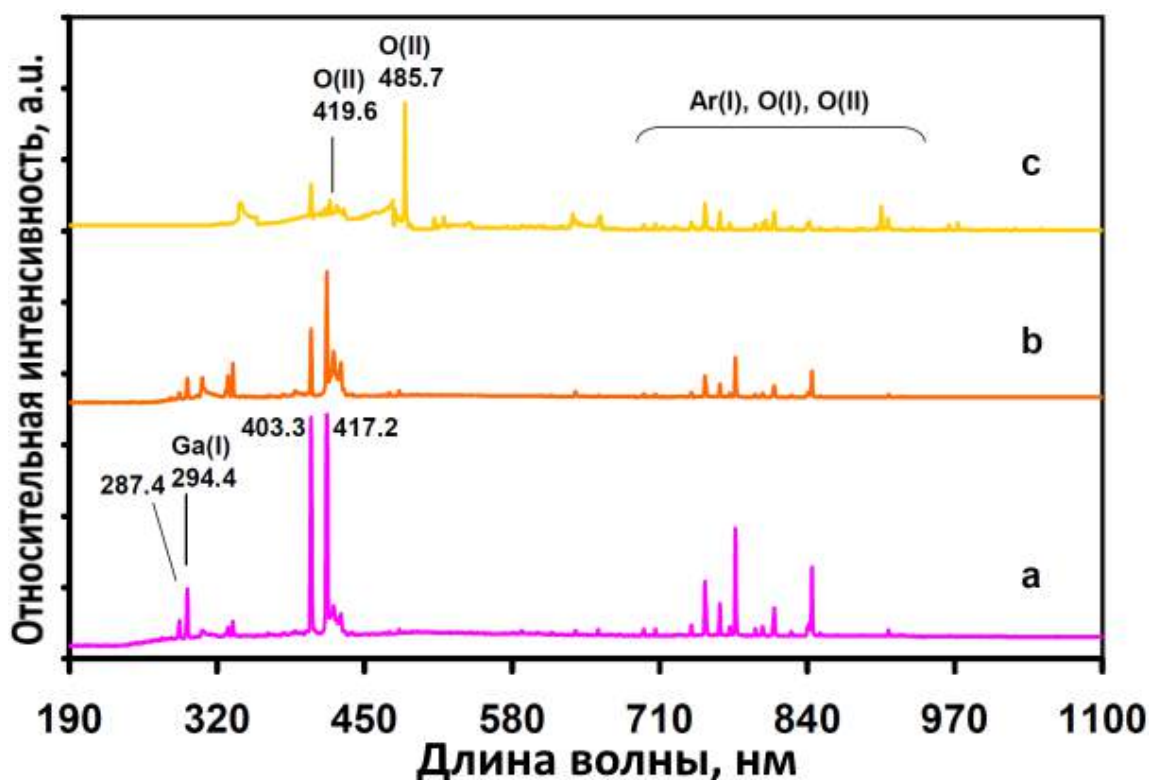


Рисунок 3.10 – Спектры смеси Ga-O<sub>2</sub>-Ar: а – 0% O<sub>2</sub>, б – 10% O<sub>2</sub>, с – 25% O<sub>2</sub>

Атомы кислорода появляются в плазменном разряде в результате протекания двух процессов: процесса диссоциации электронным ударом и диссоциативного присоединения [258, 259]. Эти атомы имеют линии излучения при 777.0 и 845.0 нм, относящиеся к триплетным состояниям (рисунок 3.10 а-с). К другим кислородным триплетам относятся линии при 544 (543.686, 543.578 и 543.518 нм), 616 (615.818, 615.677 и 615.598 нм) и при 645 (645.598, 645.444 и 645.360 нм). Возбужденному состоянию Ga (I) соответствуют эмиссионные линии около 229.5, 229.8, 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм, возбужденному состоянию Ga (II) линии около 270.0, 277.9, 337.5, 337, 426.2 нм, а возбужденному состоянию Ga (III) линии около 241.2, 373.1, 380.7, 499.4 нм, которые присутствуют на спектрах 3.10b и 3.10c [275]. Оксид галлия, полученный в результате взаимодействия паров металлического галлия и кислорода в аргоновой плазме, был осажден на подложку размером 10x10 мм<sup>2</sup> и толщиной 1 мм из с-ориентированного сапфира высокой степени чистоты. Температура подложки в процессе напыления составляла 650 °С. Следующим этапом было постепенное добавление йода в газовую фазу за счет пропуска аргона над источником с йодом.

Оптический эмиссионный спектр постепенно менялся уже при добавлении 2 об. % йода в плазмообразующую смесь (рисунок 3.11 а). Добавление 5 об. % I<sub>2</sub> к смеси (Ar – O<sub>2</sub>) приводит к резкому изменению набора линий оптического эмиссионного спектра плазмы (рисунок 3.11 б). Плазменный разряд уменьшился в размерах и изменил цвет. Интенсивность атомных полос аргона и галлия уменьшилась с увеличением содержания йода в плазмообразующей смеси. Дальнейшее увеличение содержания йода до 10 об. % (рисунок 3.11 с) значительно увеличивало скорость осаждение оксида галлия, что сопровождалось полным исчезновением атомных линий галлия.

Спектр этого типа сложной смеси ( $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ ) преимущественно представлен атомными линиями йода и кислорода.

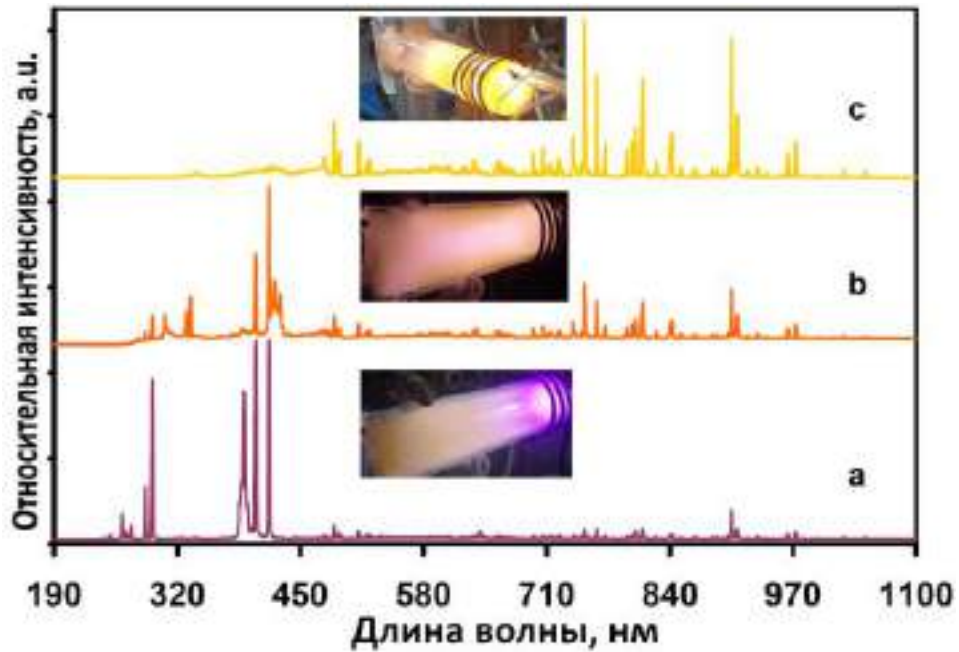


Рисунок 3.11 – Оптический эмиссионный спектр сложных смесей: а – ( $\text{Ga-5\%O}_2\text{-2\%I}_2\text{-Ar}$ ), б – ( $\text{Ga-5\%O}_2\text{-5\%I}_2\text{-Ar}$ ), в – ( $\text{Ga-5\%O}_2\text{-10\%I}_2\text{-Ar}$ )

### 3.1.3 Результаты РФА и АСМ

Результаты измерений РФА и АСМ представлены на рисунке 3.12. Исследование методом рентгенофазового анализа выявило рост (001) - ориентированного  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

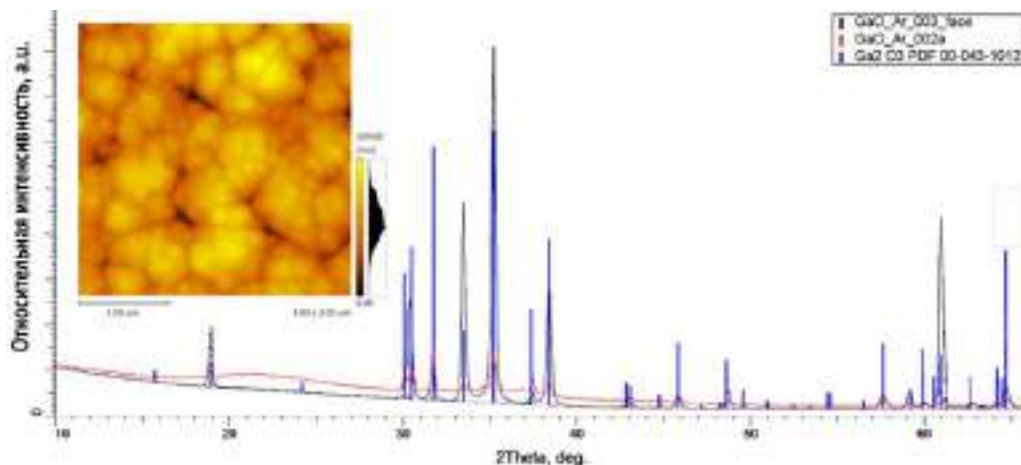


Рисунок 3.12 – Результаты исследования  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученного в плазме из элементарного галлия в Ar-O<sub>2</sub> плазме

Пленка оксида галлия, полученная из металлического галлия в кислородно-аргоновой плазме, характеризуется невысокой скоростью роста (порядка 20-50 нм/час) из-за низкой летучести галлия при 900°C даже в потоке аргона и высокой шероховатостью поверхности (порядка нескольких десятков нанометров) при этом размер структурообразующих кристаллитов составлял около 150 нм. Кроме того, в условиях проведения наших экспериментов оказалось невозможным получить целевую  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в одну стадию, т.е. без последующего отжига при высоких температурах.

Присутствие йода в газовой фазе в концентрации порядка 2 об. % приводит к образованию смеси двух фаз –  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 3.13). Предполагается, что  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет структуру типа кубической шпинели [276].

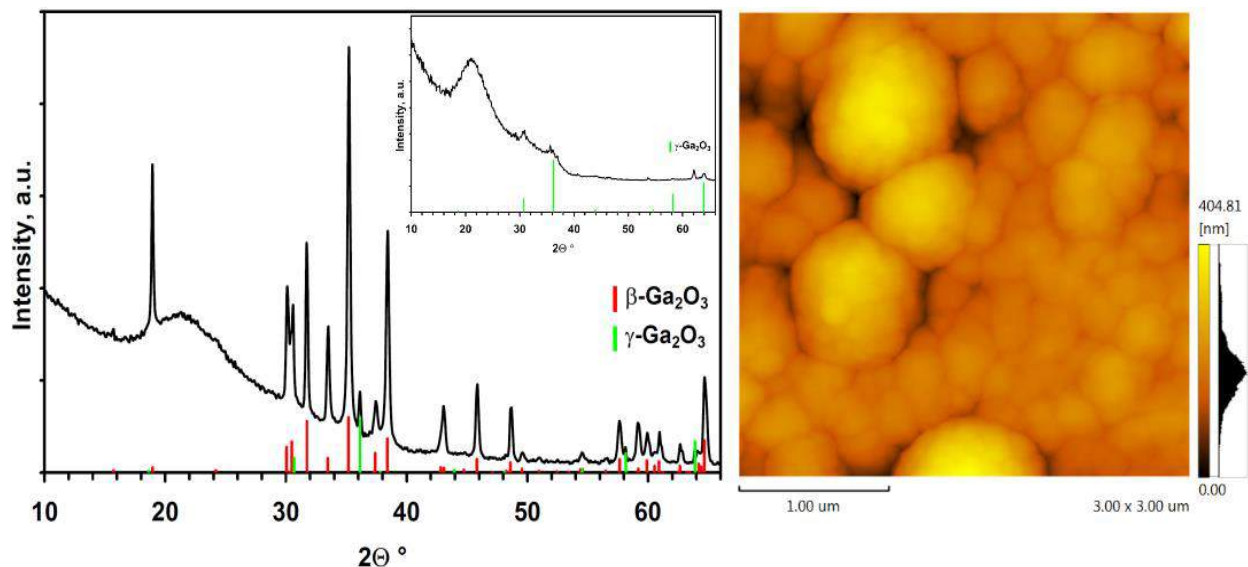


Рисунок 3.13 – Данные РФА и АСМ образца  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  полученного при содержании  $\text{I}_2$  2 об. % в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$

В работе [277] Бём (Böhm) впервые обнаружил кристаллическую решетку  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  идентичную кристаллической решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и описал детали получения этого полиморфа оксида галлия. Zinkevich и др. сообщили о сходствах и различиях в расположении катионов в решетках  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [278]. Areán и Delgado опубликовали данные о синтезе  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  нагреванием до высоких температур (773К) на воздухе либо в среде кислорода геля галлия полученного добавлением раствора аммиака к этанольному раствору  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ . Также существует точка зрения, что  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  является фазой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с большим количеством разорванных связей [268]. Полученный образец характеризуется большими размерами структурообразующих кристаллитов (порядка 400 нм) и значительной величиной шероховатости поверхности (порядка 40 нм).

Судя по данным рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии, увеличение содержания йода в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  до 5 об. % приводит к приоритетному формированию фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.14).

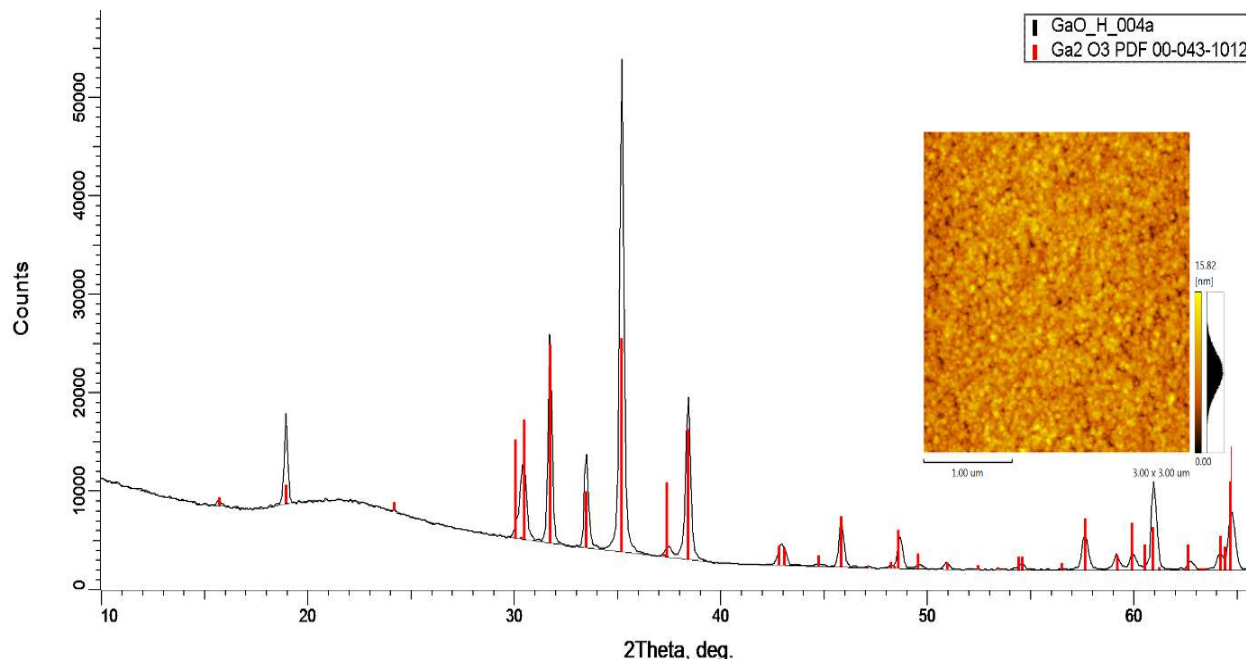


Рисунок 3.14 – Данные РФА и АСМ образца  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  полученного при содержании  $\text{I}_2$  5 об.% в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$

В то же время уменьшается как размер структурообразующих кристаллитов до примерно 40-70 нм, так и показатели шероховатости поверхности пленки до 4-8 нм. Полученные данные дают возможность предположить, найденные условия, с одной стороны, позволяют осуществлять прямой одностадийный синтез однородных с точки зрения параметров поверхности поликристаллических пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при относительно высокой скорости роста порядка 3-5 мкм/час. С другой стороны, дальнейшее развитие метода позволит получать эпитаксиальные слои вместо поликристаллических за счет более точного подбора параметров процесса осаждения.

Содержание  $\text{I}_2$  в реакционной смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  около 10 об.% приводит к образованию как оксида галлия, так и оксидида галиия (рисунок 3.15). Получаемый в этих условиях материал является гигроскопичным и очень шероховатым с точки зрения качества поверхности.



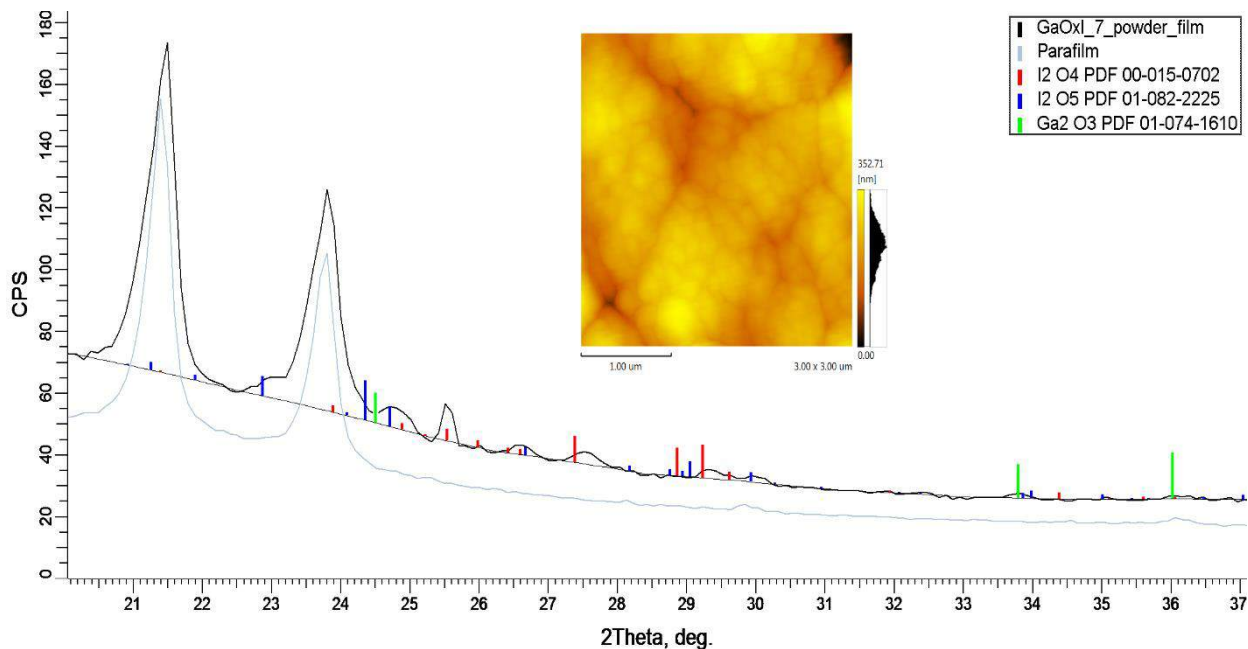


Рисунок 3.15 – Результаты рентгено-фазового анализа и АСМ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  полученного при содержании  $\text{I}_2$  в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  больше 25 об. %

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза пленок оксида галлия из элементарного галлия и кислорода. Установлено, что в условиях экспериментов происходит формирование (001) -ориентированного  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , при этом скорости роста пленки относительно невысока (порядка 20-50 нм/час) при этом размер структурообразующих кристаллитов составлял в среднем около 150 нм. Изучен механизм взаимодействия йода с кислородом в плазме в условиях наших экспериментов.

Показано, что наиболее вероятны продуктом плазмохимического взаимодействия является оксид йода  $\text{I}_2\text{O}_5$ , который может быть использован в качестве источника кислорода для получения целевого продукта – оксида галлия. Изучены некоторые закономерности процесса формирования твердой фазы оксида галлия в плазмообразующей смеси ( $\text{Ar-I}_2\text{-O}_2$ ) при различных концентрациях йода. Установлено, присутствие йода в газовой фазе в концентрации порядка 2 об. % приводит к образованию смеси двух фаз –  $\gamma$ -

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Полученный образец характеризуется большими размерами структурообразующих кристаллитов  $\approx 400$  нм и значительной величиной шероховатости поверхности  $\approx 40$  нм.

Увеличение содержания йода в смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  до 5 об. % приводит к приоритетному формированию фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В то же время уменьшается как размер структурообразующих кристаллитов до примерно 40-70 нм, так и показатели шероховатости поверхности пленки до 4-8 нм.

Полученные данные дают возможность предположить, найденные условия, с одной стороны, позволяют осуществлять прямой одностадийный синтез однородных с точки зрения параметров поверхности поликристаллических пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при относительно высокой скорости роста порядка 3-5 мкм/час. С другой стороны, дальнейшее развитие метода позволит получать эпитаксиальные слои вместо поликристаллических за счет более точного подбора параметров процесса осаждения. Содержание  $\text{I}_2$  в реакционной смеси  $\text{Ga-I}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  около 10 об. % приводит к образованию как оксида галлия, так и оксидида галлия. Получаемый в этих условиях материал является гигроскопичным и очень шероховатым с точки зрения качества поверхности.

## **3.2. Синтез оксида галлия в смеси ( $\text{Ga}+\text{O}_2+\text{H}_2$ )**

### **3.2.1 Изучение поведения некоторых примесей в процессе воздействия плазменного разряда на пары галлия**

В рамках проведенных исследований отдельной научной задачей было изучение поведения примесей некоторых металлов и гетеровключений углеродной природы, содержащихся в исходном галлии, в процессе

воздействия низкотемпературной плазмы. Было исследовано влияние водородной плазмы на пары галлия, так как водород использовался и в качестве газа-носителя, и, в дальнейшем, в качестве плазмообразующего газа в смеси с кислородом при синтезе оксида галлия.

### 3.2.1.1 ОЭС плазмохимического процесса

Спектры оптической эмиссии процесса взаимодействия паров галлия с водородом в плазме, записанные в диапазоне 250-950 нм при различной мощности плазмы, представлены на рисунке 3.16. Дополнительно к основной смеси, в качестве плазмообразующего газа был использован высокочистый аргон. При низкой мощности плазмы, в спектре, помимо линий Ga (I) при 403.3 и 417.1 нм и линий аргона, наблюдаются линии возбужденных состояний атомов углерода C (II), которые представлены двумя пиками средней интенсивности на длинах волн 588.98 и 589.54 нм и группами слабых полос при 283.67, 296.76, 307.97, 308.17, 329.8 и 965.85 нм [280].

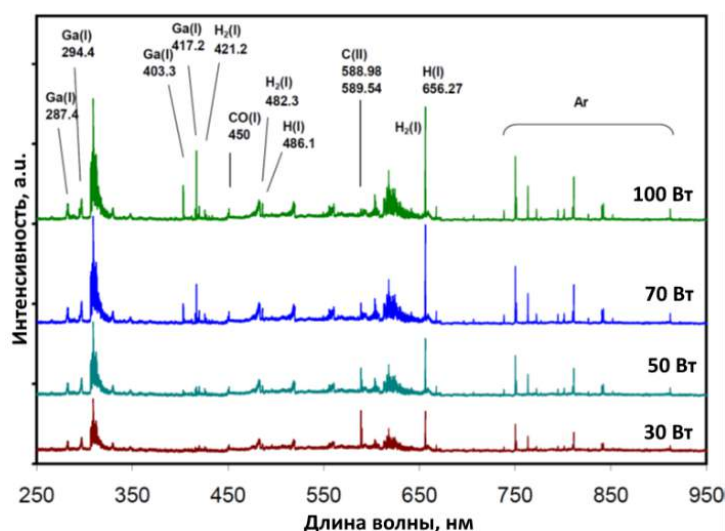


Рисунок 3.16 – Спектры оптической эмиссии процесса взаимодействия галлия с водородом в диапазоне 250-950 нм

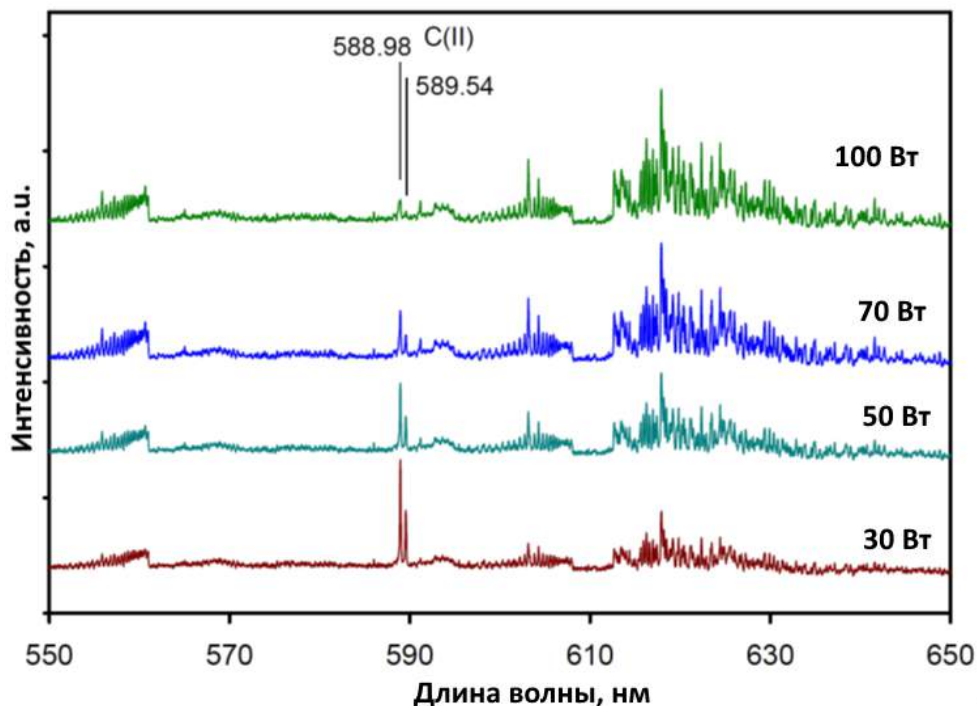


Рисунок 3.17 – Фрагмент спектров эмиссии в диапазоне 550-650 нм

На рисунке 3.17 представлены фрагменты спектров оптической эмиссии, зарегистрированных в диапазоне 550-650 нм при различной мощности плазмы для более детальной оценки изменений интенсивности углеродных линий, ответственных за плазменную конверсию углеродсодержащих примесей. Увеличение мощности плазмы сопровождается исчезновением линий атомов углерода C (II) при 588.98 и 589.54 нм, а интенсивность широкого максимума в области 450-451 нм, который приписывают возбужденным молекулам CO (I) увеличивается. Кроме того, с увеличением мощности в спектре становятся заметными низкоинтенсивные линии от возбужденных молекул CO<sub>2</sub> (I) при 306.35, 313.3, 313.67, 313.9, 412.1, 415.95 нм и группа линий в области в диапазоне 513-520 нм [281]. Таким образом, данные, полученные методом ОЭС, позволяют предположить, что в плазменном процессе происходит интенсивная конверсия углеродсодержащих примесей, присутствующих в

исходном галии в различных химических формах, в их летучие производные. Последовательность плазмохимических реакций взаимодействия галлия с водородом в плазменном разряде, образующих в совокупности механизм процесса, может быть описана представленными ниже уравнениями. Исходная смесь, представляющая собой газовую фазу, включает в себя молекулы Ga<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Попадая в плазменный разряд, происходит взаимодействие нейтральных молекул с электронами в квазинейтральной плазме с образованием возбужденных частиц:



Считается, что наиболее вероятный механизм протекания реакции гидрирования - радикальный с образованием промежуточной молекулы моногидрида галлия GaH<sub>3</sub> (галлана) по реакции:



Кроме того, в плазме возможно образование более термодинамически устойчивого димера гидроксида галлия по реакции, схематически изображенной на рисунке 3.18.

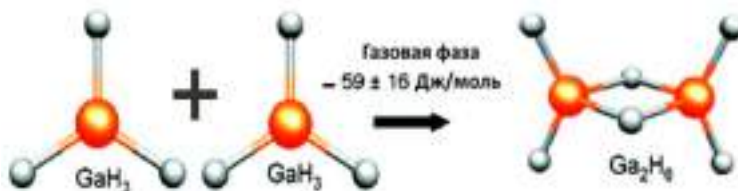


Рисунок 3.18 – Полимеризация моногидрида галлия с образованием дигаллана

История гидрида галлия (галлана) и бинарного гидрида галлия – дигаллана - наиболее стабильного при нормальных условиях, начинается с публикаций Wiberg et al. и насчитывает почти 70 лет назад [282]. Однако только в 1989 г. в литературе впервые появилось сообщение о синтезе (из монохлорогаллана  $[\text{H}_2\text{GaCl}]_n$  и тетрагидрогаллата лития  $\text{LiGaH}_4$ ) более или менее чистых образцов этих лабильных соединений, способных разлагаться на элементы при комнатной температуре [283]. Более полный отчет не только о синтезе, но и некоторых физических и химических свойствах этих соединений, появившийся относительно недавно в 1991 г., включал результаты экспериментов по дифракции электронов (GED), проведенных на паровой фазе при температуре около 255 К. Данные GED были интерпретированы на основе модели дибораноподобной молекулы  $\text{H}_2\text{Ga}(\text{m-H})_2\text{GaH}_2$  [284]. Кроме того, Вибергом и Шмидтом было доказано существование высокополимерных твердых гидридов галлия  $(\text{GaH}_3)_n$  [285]. Приведенная форма гидрида галлия по свойствам и структуре идентична гидриду алюминия. Виберг сформулировал предположение, что мономером является именно  $\text{GaH}_3$ . Полимеризация увеличивает термодинамическую устойчивость соединения - твердый  $(\text{GaH}_3)_n$  начинает отщеплять водород начиная с примерно 140 °С. При этом, по-видимому, сначала протекает процесс деполимеризации. Получение гидридов галлия выходит за рамки настоящего исследования. Мы лишь отметим, что это является на сегодняшний день весьма популярной научной задачей, так как внимание всего мира приковано к водородной энергетике, как к наиболее экологичной и возобновляемой. Можно предположить, что с помощью разработанного нами метода прямого плазмохимического синтеза можно решить, в том числе, и такую далеко не тривиальную задачу. Конечной стадией нашего плазмохимического процесса является реакция разложения гидридов галлия. Данная реакция также имеет радикальный механизм, а

образующийся атомарный водород, в силу своей высокой реакционной способности, способствует переводу углеродосодержащих включений в газообразующие производные, которые, затем, могут быть удалены в вакуумную систему и сконденсированы в ловушку.

### **3.2.1.2 Лазерная микроскопия растворов галлия**

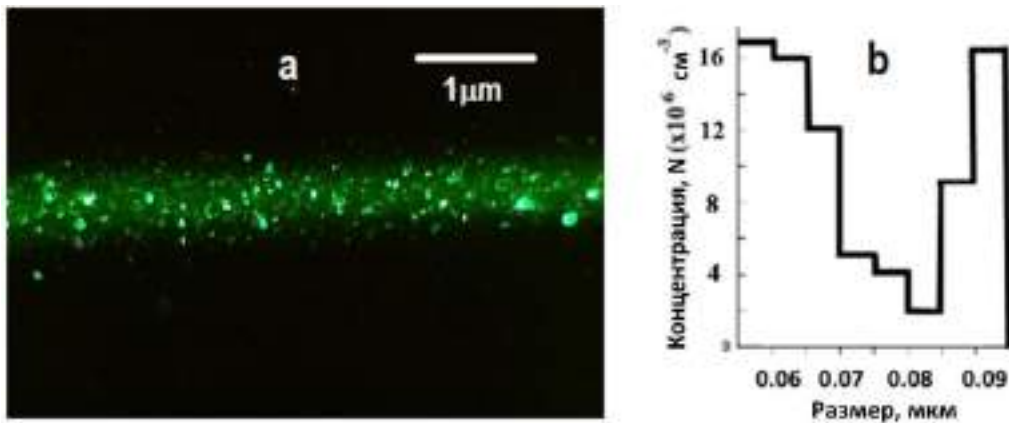
Элементарный углерод в виде мелкодисперсных микровключений представляет собой одну из основных трудноудаляемых примесей, которая сопутствует галлию в процессе обработки и не может быть удалена известными универсальными способами, упомянутыми выше. В данном случае ключевую роль играет наноразмерный эффект. Чем меньше размер наночастиц, тем ближе коэффициент разделения к 1, и, по-видимому, единственным эффективным способом является их перевод в другие химические формы, например, в летучие, с последующим их удалением.

Образец исходного галлия исследовали методом лазерной ультрамикроскопии. Анализ основан на определении размера и подсчете количества наночастиц путем рассеяния лазерного излучения в направлении, перпендикулярном падающему лучу [286]. Образец галлия предварительно растворяли в концентрированной азотной кислоте особой чистоты.

Фотографическое изображение раствора исходной навески галлия и гистограмма распределения частиц по размерам представлены на рисунке 3.19 (верхний рисунок). Следует отметить, что представленное изображение, рассматривая его в общем виде в качестве тенденции, выглядит во многом схоже в сравнении с ранее изученными распределениями примесей для растворов мышьяка, селена или расплава серы, предварительно очищенных традиционными методами очистки [287, 288].

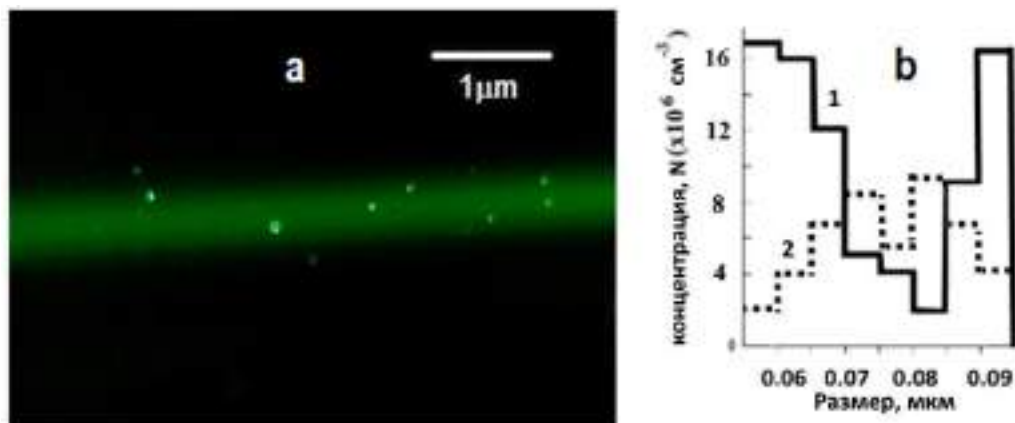
Численное значение концентрации гетерофазных включений субмикронного размера, обнаруженных в неочищенном галлии, достигает  $(5-8) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ , что также коррелирует с данными, полученными ранее. Более того, можно предположить, что это значение иллюстрирует некий эмпирический предел существующих методов очистки независимо от природы вещества, очищаемого от углеродсодержащих примесей субмикронных размеров.

На рисунке 3.19 (нижний рисунок) можно наблюдать, что концентрация субмикронных частиц уменьшилась более чем на два порядка с  $(5-8) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$  до  $(4-7) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ . Сравнивая полученные данные с эффективностью очистки классическими методами, такими как вакуумная перегонка, необходимо отметить не только разницу в численном значении концентрации наноразмерных примесей, которая как минимум на порядок лучше в случае плазменной обработки.



Раствор исходной навески галлия





Раствор конечной навески галлия

Рисунок 3.19 – Изображения исходного раствора галлия (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) (верхний рисунок) и раствора навески целевой фракции галлия (а) и гистограмма распределения включений по размерам (б), 1 – исходный Ga, 2- очищенный Ga

В конечном распределении включений по размерам есть принципиальная разница.

В случае классических методов уменьшение концентрации примесей происходит за счет удаления более крупных частиц, в то время как в случае плазменного метода происходит очистка от более мелких частиц, имеющих большую реакционную способность из-за их размера. Описанный процесс может быть использован для получения галлия более высокой степени чистоты для материалов современной оптики и электроники.

### 3.2.1.3 Хромато-масс-спектрометрия газовых смесей на выходе из реактора

Составы газовой смеси при разных режимах процесса были исследованы аналитическим методом СМС, результаты представлены в таблице 3.4. Без плазменного разряда наблюдается едва заметная конверсия

углеродсодержащих примесей в газообразующие производные, вызванная простым термическим нагревом источника галлия до 750 °С. Плазменное возбуждение приводит к резкому увеличению содержания основных компонентов газовой смеси - углеводородов, диоксида углерода и следов воды, а увеличение мощности генератора - к более эффективному преобразованию углеродсодержащих частиц в летучие формы.

Таблица 3.4 – Состав на выходе из плазмохимического реактора

Компонент	$m/z$	Площадь, %		
		Без плазмы	С плазмой	
			30 Вт	100 Вт
$C_mH_n$ (общее содержание углеводородов)		1.0±0.1	10.4±1.0	17.3±1.5
CO	40	1.6±0.1	6.7±0.6	9.4±0.8
H <sub>2</sub> O	18	1.1±0.1	10.8±1.1	13.3±1.2

Описание особенностей поведения углеродсодержащих примесей, например в процессе очистки халькогенов можно найти в некоторых литературных источниках, например, [289]. Пропускание паров веществ через зону нагрева при 750-900 °С делает возможным превращение углеродных включений в низкомолекулярные газообразные продукты. Таким образом, то, что мы наблюдаем без плазменного разряда, в целом согласуется с результатами, опубликованными ранее для других веществ. Исследованию конверсии гетерофазных включений углеродной природы в плазме посвящены работы [290-291].

### 3.2.1.4 Распределение примесей в результате плазмохимического процесса по результатам рентгено-флюоресцентного анализа

Примеси металлов являются лимитирующими для целевого продукта нашего плазмохимического синтеза – оксида галлия, так как влияют на ширину его запрещенной зоны. Примеси в виде углеродных гетеровключений влияют как на структурное совершенство конечного материала, так и его на оптические свойства, если рассматривать оксид галлия как материал, прозрачный в УФ-видимом диапазоне спектра, за счет неселективного рассеивания. Степень чистоты исходного галлия была исследована методом масс-спектрометрии в тлеющем разряде. Содержание металлических примесей представлено в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Содержание примесей (ppm массовых) по данным метода масс-спектрометрии в тлеющем разряде в исходном Ga

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Cu	0.05±0.01	Mg	0.0010±0.0004	Bi	0.08±0.02
Fe	0.030±0.005	As	0.004±0.001	Si	0.0010±0.0004
Be	0.0010±0.0003	Al	0.0010±0.0005	Se	0.005±0.001
Pd	0.090±0.004	Na	0.0010±0.0005	Hg	0.15±0.02
Sn	0.10±0.01	Sb	0.005±0.001	In	-
Ni	0.0010±0.0005	Mg	0.0010±0.0005	Cr	0.0010±0.0005
Ag	0.05±0.01	V	-	Co	-
Cd	0.010±0.005	Ge	0.0010±0.0004	K	0.005±0.001

Химические формы примесей легких элементов, таких как кислород и углерод, в полупроводниковых материалах весьма разнообразны. Например, согласно [287], селен 5N содержит в растворенном состоянии оксиды углерода

и серы, сероводорода и азота на уровне  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  масс. %, легкие углеводороды на уровне  $10^{-7}$  масс. %.

Элементарный углерод также присутствует в виде мелкодисперсных микровключений. Так в работе [292] приведены данные газохроматографического анализа содержания углерода в селене чистотой 6N и 5N, которое находилось в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  мас.%. Аналогичных данных для галлия в литературе не найдено. Исследование содержания углерода, кислорода, а также цинка в неочищенном галлии проводилось методом рентгеновского микроанализа. Результаты анализа представлены на рисунке 3.20. Согласно полученным данным, исходный галлий содержал примеси С, О и Zn в количествах 1.3, 1.1 и 1.1 ат. % соответственно. Во многих статьях, например, [293] указывается, что галлий может быть получен как из руды, так и из промышленных источников в результате вторичной переработки [294-296]. Поэтому, виды примесей и их содержание различаются в высокочистом галлии от образца к образцу. Конкретные примеси, как правило, требуют применения специальных методов очистки. Например, при кристаллизации расплава, а также при рафинировании с помощью электролиза остается значительное количество примесей, которые сопутствуют галлию в процессе очистки и не могут быть удалены. Это делает использование традиционных универсальных технологий очистки малоэффективным для многих типов галлиевого сырья и требует разработки новых подходов к очистке от примесей [297-300].

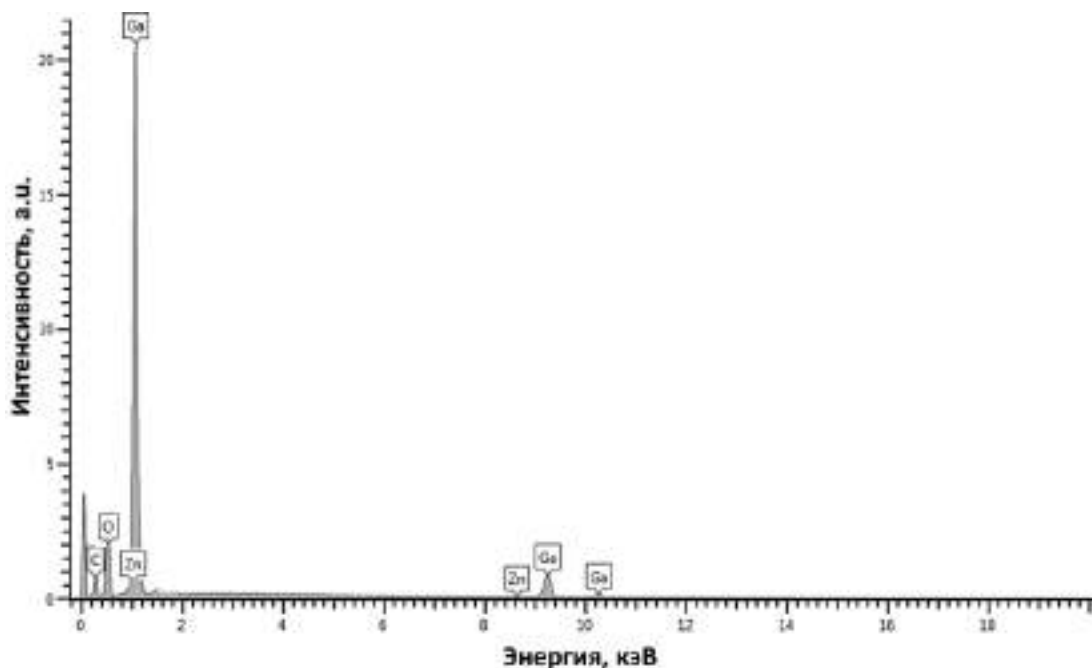


Рисунок 3.20 – Результаты рентгено-флуоресцентного анализа исходного галлия

В результате проведенного плазмохимического процесса, распределение галлия (по массе) составило примерно 10% в головной фракции, 15% в хвостовой фракции и 75% в целевой фракции. Внешний вид части реактора с головной фракцией представлен на рисунке 3.21.



Рисунок 3.21 – Плазмохимический реактор с головной фракцией галлия после плазмохимического процесса

Примеси распределились по потоку газа-носителя и осели на стенках реактора в зависимости от летучести и стабильности их газообразующих

производных в плазменном разряде. Диаграммы рентгено-флюоресцентного и рентгенофазового анализа головной части представлены на рисунке 3.22.

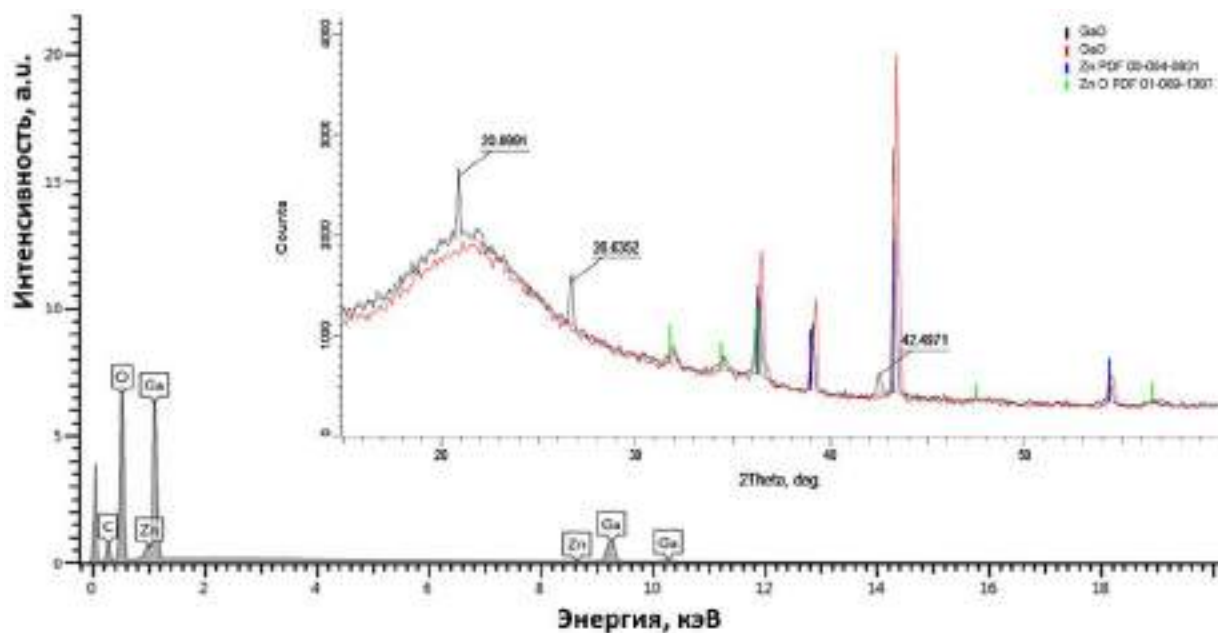


Рисунок 3.22 – Результаты рентгенофазового и рентгено-флюоресцентного анализа головной фракции галлия

По сравнению с исходным галлием, фракция содержит металлический галлий, обогащенный оксидом цинка, оксид галлия в виде  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , цинк в металлической форме и углеродсодержащие мелкодисперсные производные, осаждающиеся в зоне сразу после плазменного разряда в результате частичного разложения их летучих производных. В некоторых источниках очистка галлия от цинка формулируется как отдельная задача, когда цинк сначала растворяли в соляной кислоте, а затем удаляли кристаллизацией [301].

Однако дополнительное загрязнение галлия примесями раствора оказывается в этом случае неизбежным. Можно предположить, что цинк образует промежуточные гидриды в плазме, которые перемещаются по потоку газа-носителя к головной части образца галлия.

Данные рентгено-флуоресцентного анализа хвостовой фракции представлены на рисунке 3.23. Внешний вид нижнего куба помещен во вставку. Хвостовая фракция обогащена углеродсодержащими примесями в виде смол, асфальтенов и сажи, а также кремнием в виде  $\text{SiO}_2$ . Из-за высокой температуры процесса происходила полимеризация углеродных включений с последующим их частичным разложением, окислением или гидратированием. Как было обнаружено ранее [302], кремний поступает из материалов установки и становится примесью при температуре, близкой к  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , за счет взаимодействия кварца с галлием и представляет собой наночастицы различного размера. Это явление очень распространено, и его трудно избежать, если в процедурах очистки используются повышенные температуры.



Рисунок 3.23 – Результаты рентгено-флуоресцентного анализа хвостовой фракции галлия

Результаты рентгено-флюоресцентного анализа целевой фракции галлия приведены на рисунке 3.24.

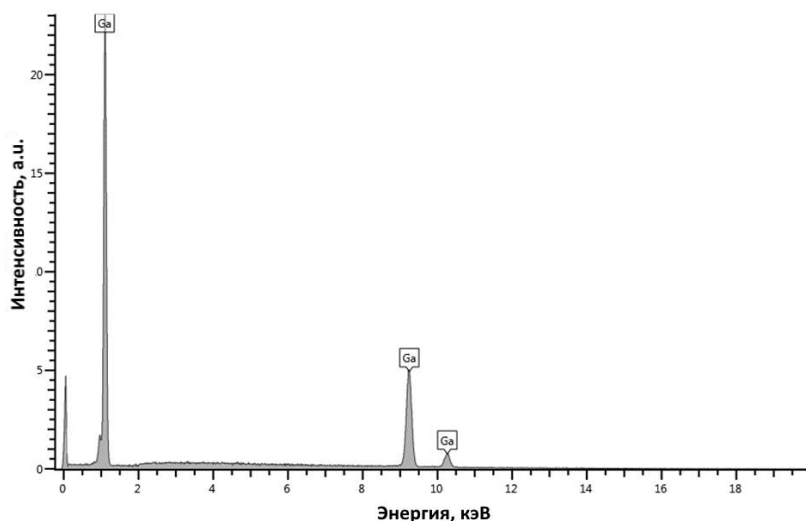


Рисунок 3.24 – Результаты рентгено-флюоресцентного анализа целевой фракции галлия

Спектр содержит только линии галлия и не включает полосы легких элементов - кислорода и углерода в пределах чувствительности использованного аналитического метода. Данные рентгено-флюоресцентных исследований для всех исследованных образцов суммарно приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Содержание некоторых примесей в образцах галлия по данным рентгено-флюоресцентного анализа

Элемент	Исходный Ga, ат. %	Головная фракция, ат. %	Целевая фракция, ат. %	Хвостовая фракция, ат. %
Zn	1.3±0.5	2.3±1	-	-
Si	-	-	-	3±1.4
O	1.1±0.5	1.4±0.5	-	2.3±0.7
C	1.1±0.5	1.3±0.5	-	3.5±1.2



### 3.2.2 Получение тонких пленок оксида галлия различного фазового состава путем окисления галлия в водородно-кислородной плазме

#### 3.2.2.1 Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) плазмы смесей Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. ОЭС при различном соотношении кислорода и водорода в газовой смеси

Прежде всего было изучено влияние соотношения (кислород/водород) в исходной газовой фазе на механизм протекания плазмохимического процесса. На рисунке 3.25 представлены спектры оптической эмиссии плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> при различном соотношении водорода и кислорода, измеренные в диапазоне 250-550 нм [1].

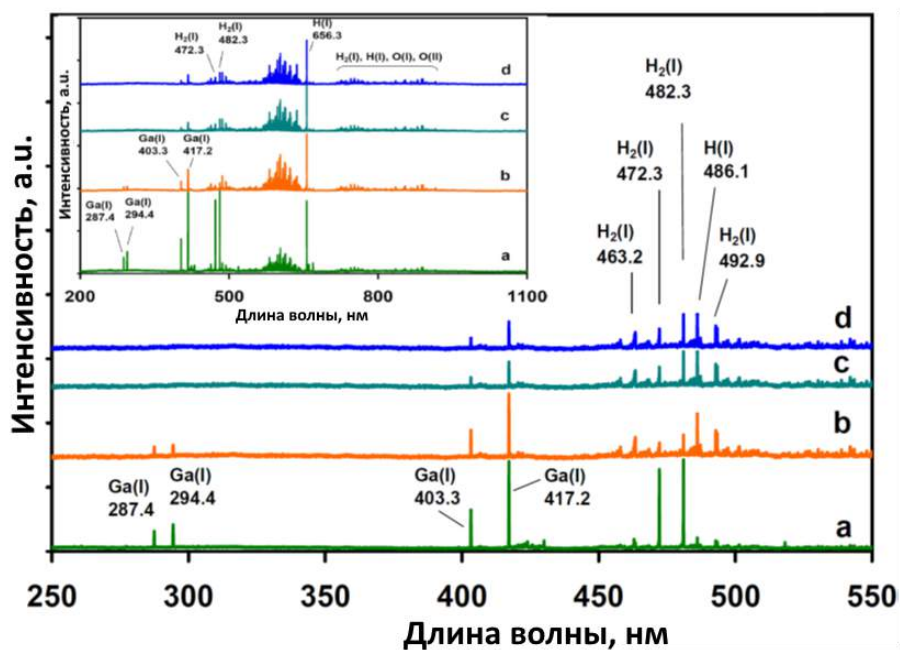


Рисунок 3.25 – Эмиссионный спектр плазмы смесей: a – Ga+H<sub>2</sub>; b – Ga+H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (2:1); c – Ga+H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (1:1); d - Ga+H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (1:2). Во вставке - полный вид спектров в диапазоне 200 – 1100 нм

В ходе эксперимента были использованы соотношения газов O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – 2/1, 1/1 и 1/2 (соотношения даны в молях). Спектр бинарной смеси (Ga-H<sub>2</sub>)

представлен на рисунке 3.25а для сравнения. При отсутствии кислорода в спектре плазмы присутствуют эмиссионные линии атомов галлия Ga(I) при 287.4, 294.4, 403.3, 417.2 нм и молекулярные и атомарные эмиссионные линии водорода в области 460 – 950 нм. Добавление к смеси Ga-H<sub>2</sub> кислорода до соотношения 2/1 (рисунок 3.25b) сопровождается значительным уменьшением интенсивности линий Ga(I) и H<sub>2</sub>(I). Кроме того, несколько увеличивается интенсивность атомарных линий водорода H(I) при 486.1, 656.3 нм и появляются слабоинтенсивные линии от кислородсодержащих фрагментов O(I), O(II), OH(I) в областях 450 – 500 нм и 680 – 950 нм. Слабоинтенсивные линии в диапазоне 417-425 нм, основываясь на данных квантово-химического моделирования, мы отнесли к возбужденным фрагментам [Ga<sub>2</sub>O]\*. При дальнейшем увеличении кислорода в смеси до соотношений 1/1 (рисунок 3.25с.) и 1/2 (рисунок 3.25d) интенсивность эмиссионных линий Ga(I) практически не изменяется. В области до 300 нм линии галлия не наблюдаются по причине сильного поглощения излучения избытком кислорода в этой области [1].

Как будет показано ниже, оптимальным, среди выбранных нами для экспериментов соотношений, с точки зрения качества поверхности пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оказалось соотношение H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> – 2:1. Увеличение кислорода над этим соотношением приводит к увеличению среднего размера кристаллитов и росту поликристаллических пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Однако, наиболее интересными с точки зрения создания будущих устройств все-таки считаются эпитаксиальные слои. Увеличение соотношения водорода, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции водородного травления конечных пленок, что положительно сказывается на степени кристалличности пленок, но существенно уменьшает скорость их роста.

### 3.2.2.2 ОЭС при соотношении кислорода и водорода 2/1 и различной мощности плазмы

Далее мы изучили влияние мощности плазмы на формирование возбужденных частиц исходных веществ в газовой фазе. Влияние мощности вкладываемой в разряд плазмы Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> было исследовано при соотношении водород/кислород 2:1, суммарной скорости потоков 30 мл/мин, общем давлении в системе 0.1 Па, температуре источника галлия – 750 °С. На рисунке 3.26 представлены эмиссионные спектры плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> при различной мощности генератора от 30 до 100 Вт, снятые в диапазоне 350-1050 нм.

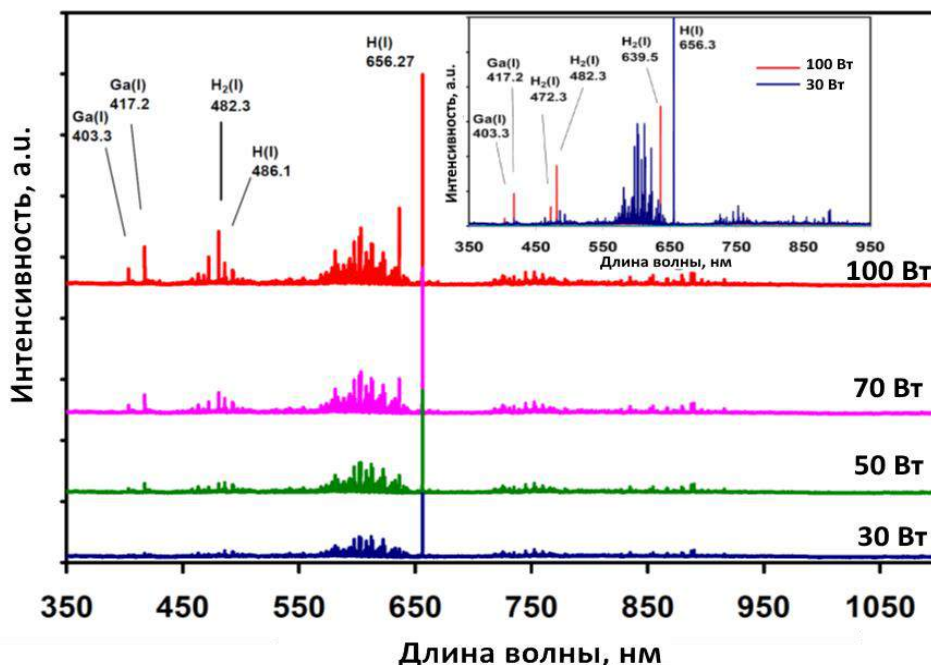


Рисунок 3.26 – Эмиссионные спектры плазмы смеси Ga + H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (2:1) при различной мощности разряда. Вставка – нормированные спектры при мощности генератора 30 и 100 Вт

В диапазоне 450-900 нм наблюдаются молекулярные и атомарные линии молекулярных и атомарных фрагментов водорода и кислорода. Достаточно

интенсивные эмиссионные линии атомов галлия Ga(I) находятся при 403.3, 417.2 нм. Слабоинтенсивная линия при 779.3 нм относится к атомам Ga(II). При увеличении мощности плазмы возрастает интенсивность всех эмиссионных линий в спектре.

Во вставке на рисунке 3.26 представлены нормированные спектры плазмы при мощности генератора 30 и 100 Вт. Следует отметить, что значительно увеличивается относительная интенсивность атомарных линий Ga(I) при 403.3, 417.2 нм и молекулярных линий водорода H<sub>2</sub>(I) при 472.3, 482.3, 639.5 нм. По-видимому, при большой мощности разряда, также как мы наблюдали при избытке водорода, имеет место водородное травление растущего слоя Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водород-кислородной плазмой, это предположение подтверждается уменьшением скорости роста пленок при мощности генератора более 70Вт. Следует отметить, что при понижении мощности генератора менее 30Вт на подложке растут поликристаллические зернистые пленки с высокой шероховатостью поверхности.

Таким образом, в условиях нашего эксперимента мощность плазменного разряда равная 50-70 Вт является оптимальной.

### **3.2.2.3 Возможный механизм протекания плазмохимического процесса**

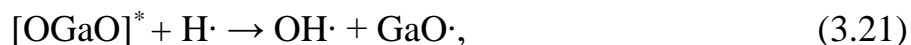
Основываясь на литературных данных, а также собственных квантово-химических вычислениях, можно предположить возможную последовательность плазмохимических реакций, в совокупности образующих механизм плазмохимического процесса.

А именно - галлий в виде молекул Ga<sub>2</sub>, кислород и водород в молекулярной форме образуют исходную газовую смесь, которая попадает в

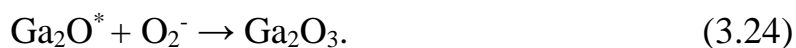
плазменный разряд. Далее, происходит образование возбужденных частиц – инициаторов плазмохимических превращений при реализации классических вариантов взаимодействия с «активными» электронами по механизмам электронного удара и электронного прилипания, уравнения (40)-(42):



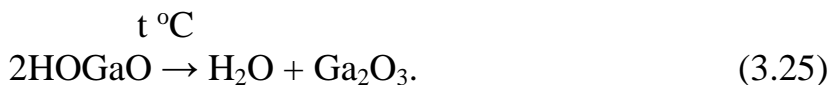
Дальнейшее развитие процесса возможно как по радикальному, так и по ионному типу возбуждения (43)-(46):



Водород служит катализатором плазмохимического процесса, т.к. способствует образованию активной частицы  $\text{GaO}\cdot$  (47)-(48),



Возможный вариант – термический процесс (250-300 °C) (49):



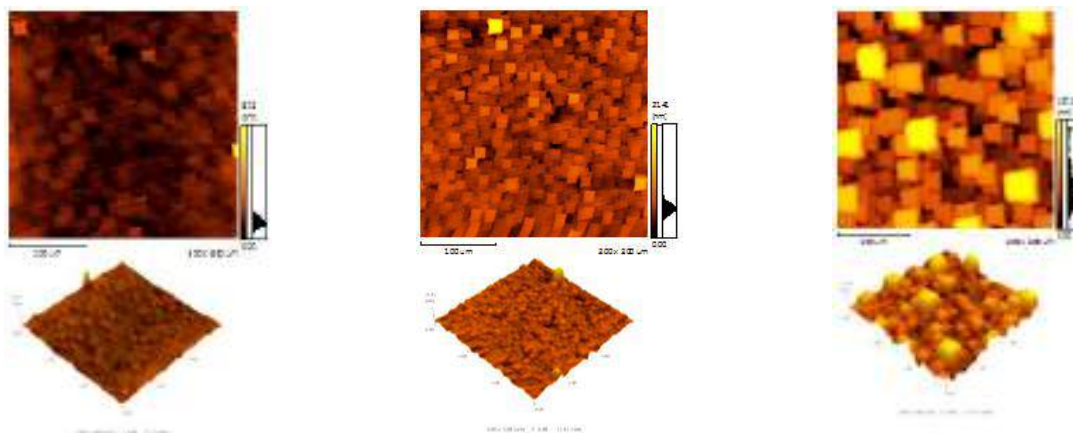
### 3.2.3 Исследование с использованием АСМ

#### 3.2.3.1 Изучение зависимости морфологии поверхности пленок оксида галлия от материала подложки

В качестве материалов подложки были выбраны односторонне полированный с-сапфир, кристаллический кремний и NaCl. Площадь поверхности подложек составляла  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Осаждение пленок производилось в одинаковых условиях – температура источника галлия – 750 °С, соотношение потоков водород/кислород – 2/1, суммарная скорость потоков 30 мл/мин, общее давление в системе – 0.1 Па Торр, температура подложки – 350 °С, мощность, подаваемая в разряд – 70 Вт.

Как видно из рисунке 3.27, материал подложки существенно влияет на морфологию поверхности конечных пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При использовании подложки из хлорида натрия, получается поликристаллическая пленка со сравнительно высокой шероховатостью поверхности ( $R_a = 26.51$  нм,  $R_z = 78.33$  нм), состоящая из кристаллитов кубической формы со средней площадью поверхности  $1315 \times 10^2$  нм<sup>2</sup> и большим разбросом по размерам (коэффициент вариации 50 %) (рисунок 3.28). В процессе осаждения на подложке из кристаллического кремния также формируется поликристаллический материал, состоящий из кубических фрагментов. Размер этих структурных единиц значительно меньше, чем размера кристаллитов на подложке из NaCl (средняя площадь  $225 \times 10^2$  нм<sup>2</sup> с коэффициентом вариации 30 %), что обуславливает значительно более низкую шероховатость такой пленки ( $R_a = 1.01$  нм,  $R_z = 10.56$  нм), чем в случае с подложкой из хлорида натрия. В случае, когда в качестве материала подложки был выбран односторонне полированный с-сапфир, наблюдается рост пленки, близкий к

эпитаксиальному, при котором морфологические характеристики полученной пленки соизмеримы с погрешностью АСМ-метода. Это обусловлено как близостью параметров решетки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , так и теплофизическими свойствами материалов.



**с-сапфир**

→  $R_a = 0.37$  нм,  $R_z = 4.55$  нм

**кремний**

→  $R_a = 1.01$  нм,  $R_z = 10.56$  нм

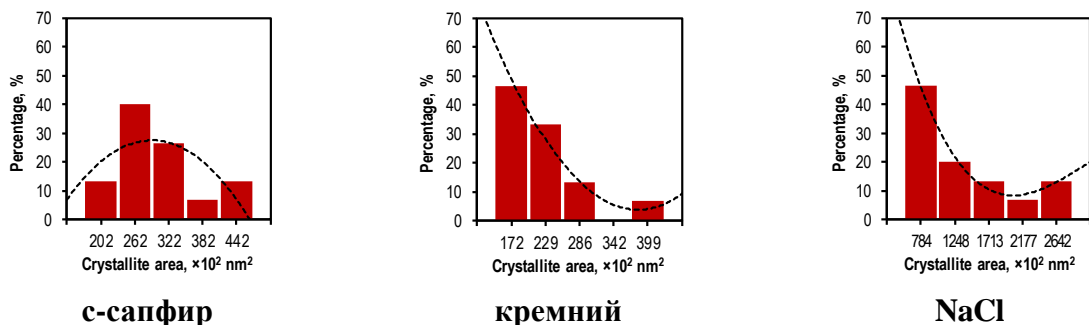
**NaCl**

→  $R_a = 26.51$  нм,  $R_z = 78.33$  нм

\*  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость;  $R_z$  – высота неровностей профиля

Рисунок 3.27 – Морфология поверхности пленок оксида галлия, полученных на разных подложках в одинаковых условиях

Таким образом, как показали результаты проведенных экспериментов, оптимальным материалом для получения эпитаксиальных слоев оксида галлия является  $\alpha$ -ориентированный сапфир, параметры решетки которого максимально близки к параметрам решетки  $\beta$ -оксида галлия, что согласуется с результатами исследований, опубликованных ранее в научной литературе.



**с-сапфир**

**кремний**

**NaCl**

→  $S_{avg} = 300 \times 10^2 \text{ nm}^2$ ,  $CV = 27 \%$

→  $S_{avg} = 225 \times 10^2 \text{ nm}^2$ ,  $CV = 30 \%$

→  $S_{avg} = 1315 \times 10^2 \text{ nm}^2$ ,  $CV = 50 \%$

\*  $S_{avg}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов;  $CV$  – коэффициент вариации

Рисунок 3.28 – Распределение кристаллитов на поверхности пленок оксида галлия, полученных на разных подложках в одинаковых условиях, по размерам

### 3.2.3.2 Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде

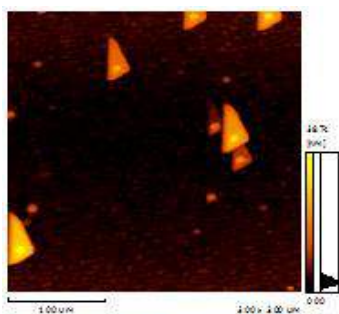
Важным фактором, влияющим на структуру и свойства осажденного слоя при плазмохимическом иницировании химических превращений, является мощность плазменного разряда. Мощность, подаваемая в плазму, определяет величины температуры и концентрации электронов, что, в свою очередь, влияет на условия релаксации возбужденных частиц, и, тем самым, задает тот или иной режим роста твердой фазы. Мы изучили влияние мощности плазменного разряда на формирование тонких пленок оксида галлия; односторонне полированный с-сапфир и кристаллический кремний были выбраны в качестве материалов подложки.

Использование NaCl для этих экспериментов оказалось нецелесообразным, так как этот материал начинает заметно распыляться при увеличении мощности плазменного разряда.



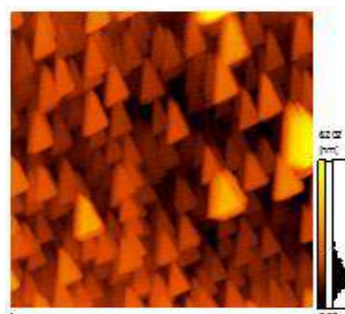
### 3.2.3.3. Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде на сапфире

Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности разряда на сапфире по данным АСМ представлена на рисунке 3.29.



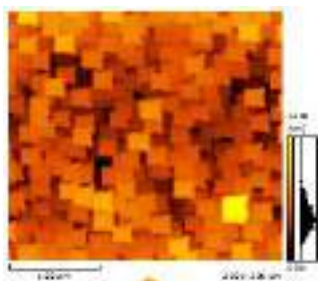
**20 Вт**

→  $R_a = 1.58$  нм,  $R_z = 19.30$  нм



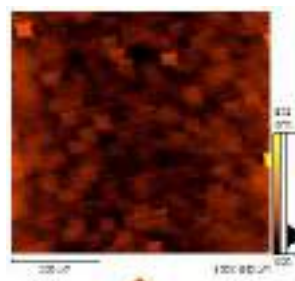
**30 Вт**

→  $R_a = 5.85$  нм,  $R_z = 30.25$  нм



**50 Вт**

→  $R_a = 4.40$  нм,  $R_z = 21.30$  нм



**70 Вт**

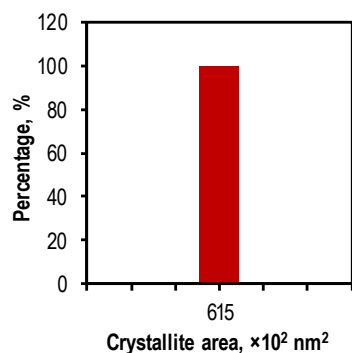
→  $R_a = 0.37$  нм,  $R_z = 4.55$  нм

---

\*  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость;  $R_z$  – высота неровностей профиля

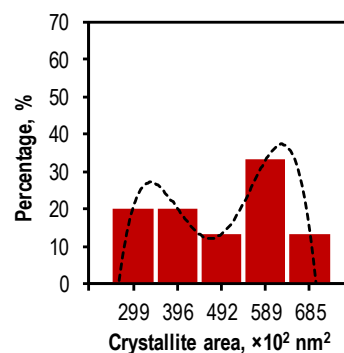
Рисунок 3.29 – Влияние мощности плазмы на морфологию тонких пленок оксида галлия, когда материал подложки – с-сапфир

При минимальной мощности плазмы 20 Вт тонкая пленка формировалась в виде преобладающей аморфной фазы с вкраплениями в виде островков, состоящих из пирамидальных структурных фрагментов. Величина средней шероховатости поверхности такой пленки составила  $R_a = 1.58$  нм,  $R_z = 19.30$  нм, при этом средний размер кристаллитов в островных фрагментах составил  $615 \times 10^2$  нм<sup>2</sup> (рисунок 3.30).



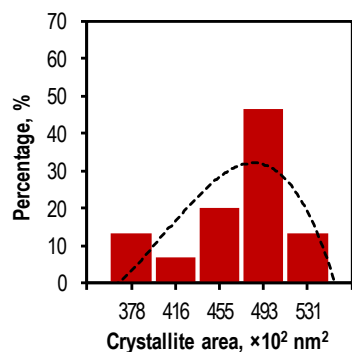
**20 Вт**

→  $S_{avg} = 615 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>, CV – n/c



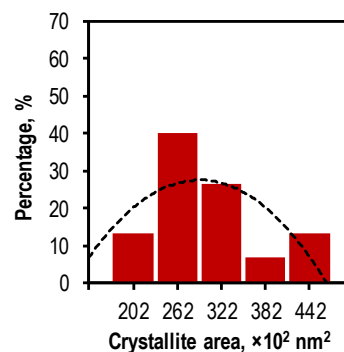
**30 Вт**

→  $S_{avg} = 500 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>, CV = 28 %



**50 Вт**

→  $S_{avg} = 470 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>, CV = 11 %



**70 Вт**

→  $S_{avg} = 300 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>, CV = 27 %

\*  $S_{avg}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов; CV – коэффициент вариации; n/c – not calculated

Рисунок 3.30 – Влияние мощности плазмы на распределение кристаллитов на поверхности тонких пленок оксида галлия по размерам (материал подложки – с-сапфир)

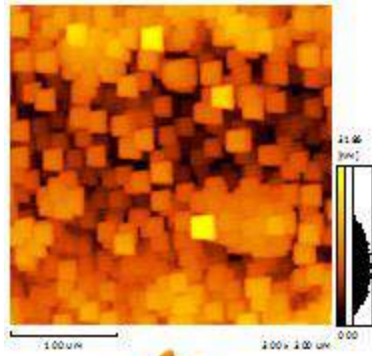
Увеличение мощности плазмы до 30 Вт приводит к более заметному росту пирамидальных кристаллических структурных фрагментов в аморфной матрице. Пирамидальные фрагменты согласно литературным данным [302], вероятно, представляют собой фазу  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или, как указывается в некоторых литературных источниках,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с большим количеством оборванных связей и структурных дефектов. Средний размер таких пирамидальных кристаллитов по данным АСМ составляет  $500 \times 10^2$  нм<sup>2</sup> (коэффициент вариации 28 %) при шероховатости поверхности  $R_a = 5.85$  нм,  $R_z = 30.25$  нм. Дальнейшее увеличение мощности плазменного разряда приводит к формированию равномерного поликристаллического материала, состоящего из кристаллитов кубической формы со средним размером  $470 \times 10^2$  нм<sup>2</sup> с узким распределением (коэффициент вариации всего 11 %), с шероховатостью поверхности структуры  $R_a = 4.40$  нм,  $R_z = 21.30$  нм. Как видно из полученных данных, увеличение мощности, вкладываемой в плазменный разряд, привело к резкому изменению фазового состава пленки, кубические кристаллиты, согласно данным литературы, представляют собой  $\beta$ -фазу Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формирование которой считалось возможным только при температурах подложки выше 600-650 °С, либо при последующем температурном отжиге в атмосфере кислорода. Таким образом, показано, что в условиях наших экспериментов возможно прямое формирование поликристаллической  $\beta$ -фазы оксида галлия на подложке [1].

При максимальной мощности плазменного разряда в условиях наших экспериментов, формируется эпитаксиальный слой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом разрешающей способности электронного микроскопа оказывается недостаточно для изучения столь тонких слоев, что характерно для эпитаксиальных структур. Следовательно, предложенный метод синтеза, как и ожидалось, позволяет получать эпитаксиальные слои  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, необходимые для различных устройств и приложений.

### 3.2.3.4 Зависимость морфологии поверхности пленок оксида галлия от мощности в плазменном разряде на кремнии

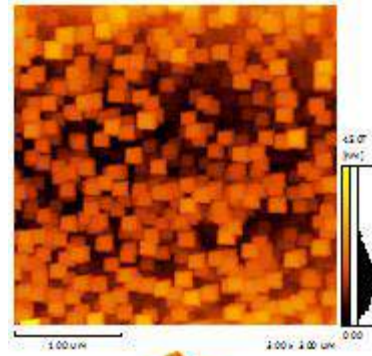
В тех же условиях, как и в случае с подложками из с-сапфира, были проведены эксперименты по получению пленок оксида галлия на поверхности кристаллического кремния при различных мощностях плазменного разряда. Помимо параметров решетки, кремний отличается от сапфира теплопроводностью [304], что также может играть существенную роль в процессе плазмохимического формирования твердой фазы, учитывая тот факт, что плазмохимические реакции приводят к значительному нагреву поверхности осаждаемой пленки.

При мощности плазмы 20 Вт на поверхности кремния, в отличие от с-сапфира, сразу образуются кристаллические кубические фрагменты фазы  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , при этом средний размер таких структурных фрагментов составил  $390 \times 10^2 \text{ нм}^2$  с коэффициентом вариации 32% (рисунок 3.31), шероховатость поверхности –  $R_a = 4.14 \text{ нм}$ ,  $R_z = 15.87 \text{ нм}$ . Увеличение мощности плазмы сначала до 30 Вт, а затем до 50 Вт приводит к уменьшению размеров кристаллитов не менее, чем на 35 % (рисунок 3.32), и шероховатости поверхности пленок до  $R_a = 2.25 \text{ нм}$ ,  $R_z = 13.44 \text{ нм}$ . Постепенное увеличение мощности плазменного разряда, вероятно, приводит к изменению условий релаксации возбужденных частиц, образующих структурные элементы осаждаемой твердой фазы. При этом, в отличие от предыдущих экспериментов с подложкой из с-сапфира, при 50 Вт также не происходит образование  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . При максимальной мощности плазмы в условиях наших экспериментов 70 Вт формируется слоистая структура  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , близкая по своим параметрам к эпитаксиальной, при этом величина шероховатости поверхности составляет всего  $R_a = 1.01 \text{ нм}$ ,  $R_z = 10.56 \text{ нм}$  [1].



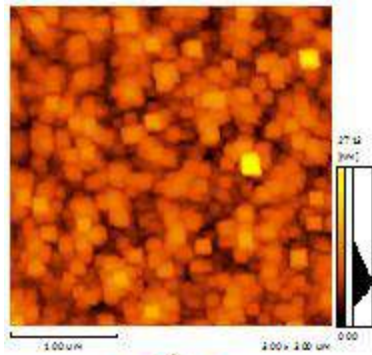
**20 Вт**

→  $R_a = 4.14$  нм,  $R_z = 15.87$  нм



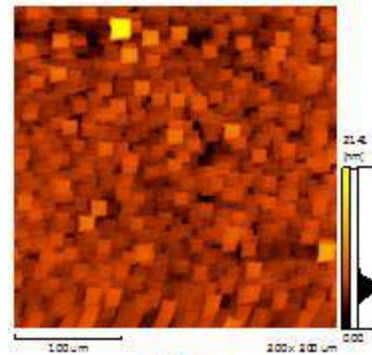
**30 Вт**

→  $R_a = 4.43$  нм,  $R_z = 14.34$  нм



**50 Вт**

→  $R_a = 2.25$  нм,  $R_z = 13.44$  нм



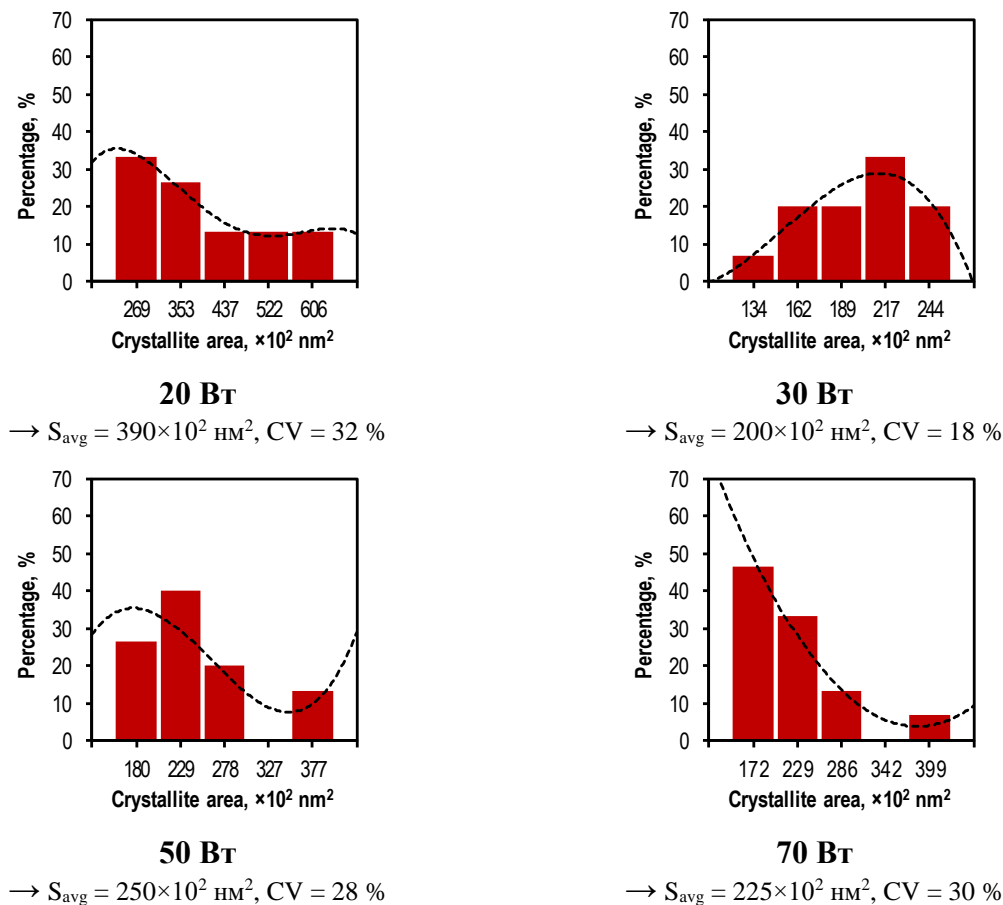
**70 Вт**

→  $R_a = 1.01$  нм,  $R_z = 10.56$  нм

\*  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость;  $R_z$  – высота неровностей профиля

Рисунок 3.31 – Влияние мощности плазмы на морфологию тонких пленок оксида галлия, когда материал подложки – кристаллический кремний

Методом ступеньки с использованием АСМ метода также была оценена скорость роста пленок. Скорость составила 10-50 нм/час.



\*  $S_{avg}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов; CV – коэффициент вариации

Рисунок 3.32 – Влияние мощности плазмы на распределение кристаллитов на поверхности тонких пленок оксида галлия по размерам (материал подложки – кристаллический кремний)

Таким образом можно предположить, что, при определенных условиях, возможно формирование эпитаксиальных слоев  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , несмотря на существенную разницу в параметрах кристаллической решетки. Вероятно, что это также может быть использовано в дальнейшем при создании различных устройств нанофотоники и микроэлектроники.

### 3.2.3.5 Влияние температуры подложки на морфологию поверхности пленок оксида галлия

Так как в условиях наших экспериментов с-сапфир предлагает максимальное структурное разнообразие получаемых материалов, именно на этом материале было изучено влияние температуры подложки на морфологию получаемых структур (рисунок 3.33). Температура подложки варьировалась в диапазоне от 350 до 550°C, при постоянной мощности плазмы – 30 Вт [1].

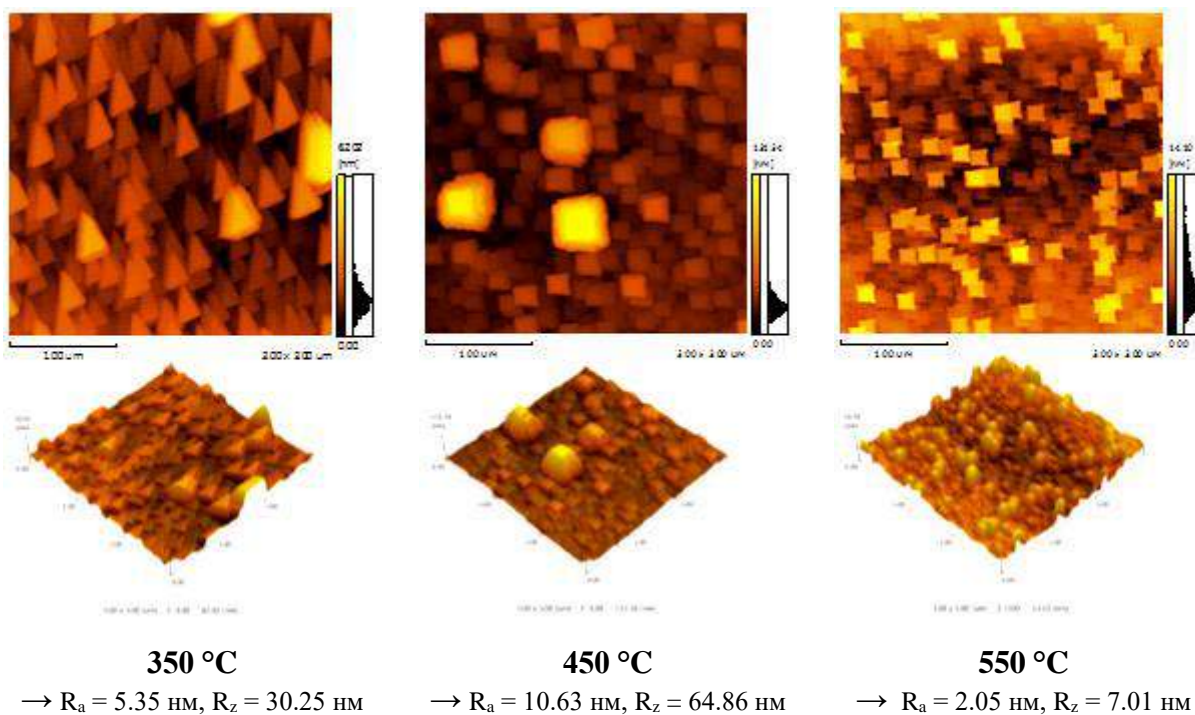
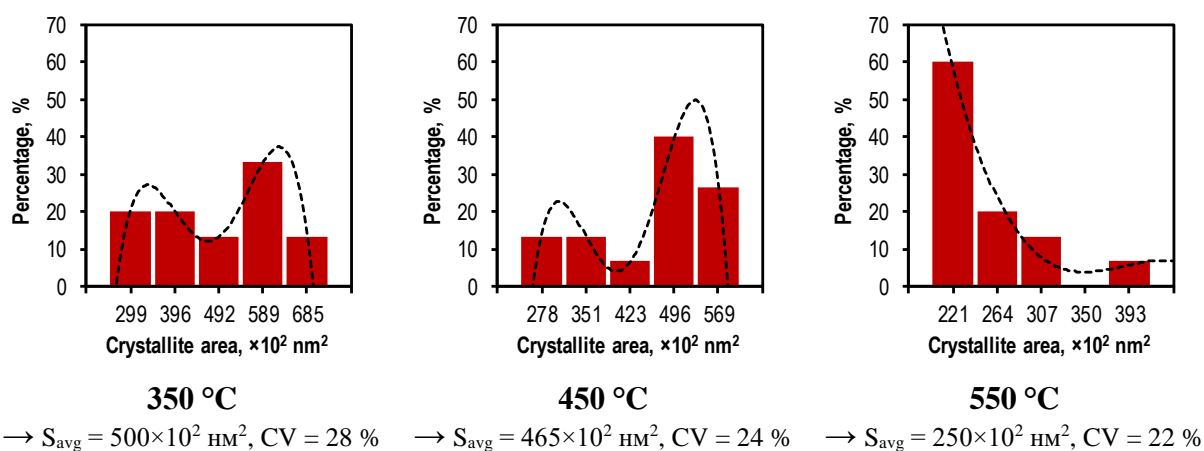


Рисунок 3.33 – Влияние температуры подложки (с-сапфир) на морфологию поверхности

В данном случае мы специально использовали минимально необходимую мощность плазмы, чтобы исключить эффект отжига структур оксида галлия от плазменного разряда и наблюдать только эффекты, связанные с температурой подложки.

Согласно результатам АСМ поверхность пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  образована кристаллитами, которые хаотично расположены в пространстве, но одинаково ориентированы относительно друг друга. Поверхность пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , осажденной при  $350^\circ\text{C}$  на сапфире, состоит из кристаллитов треугольной формы. При температуре подложки  $450^\circ\text{C}$  образуются кристаллиты, имеющие четырехугольную форму. Повышение температуры подложки до  $550^\circ\text{C}$  также способствует росту пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с четырехугольными кристаллитами, но с меньшим средним размером, образуя поверхность с меньшей шероховатостью. Распределение размеров кристаллитов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.34) для первых двух пленок, нанесенных на сапфировую подложку, является бимодальным. Причем средние размеры кристаллитов в этих случаях близки друг к другу, если не принимать во внимание их форму. То есть можно предположить, что при увеличении температуры с  $350$  до  $450^\circ\text{C}$  при фазовом переходе кристаллиты меняют только свою форму. А в случае пленки, полученной при температуре  $550^\circ\text{C}$ , размер кристаллитов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  становится вдвое меньше, а их распределение отражает одномодальное поведение вариации [1].



\*  $S_{\text{avg}}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов; CV – коэффициент вариации

Рисунок 3.34 – Влияние температуры на распределение кристаллитов по размерам



### 3.2.4. РФА пленок оксида галлия, полученных при различных условиях на подложках из с-сапфира

#### 3.2.4.1 Результаты РФА для пленок, полученных при разных мощностях плазмы на подложке из сапфира

Результаты измерений степени кристалличности образцов тонких пленок оксида галлия, полученных при разных мощностях плазменного разряда методом РФА представлены на рисунке 3.35.

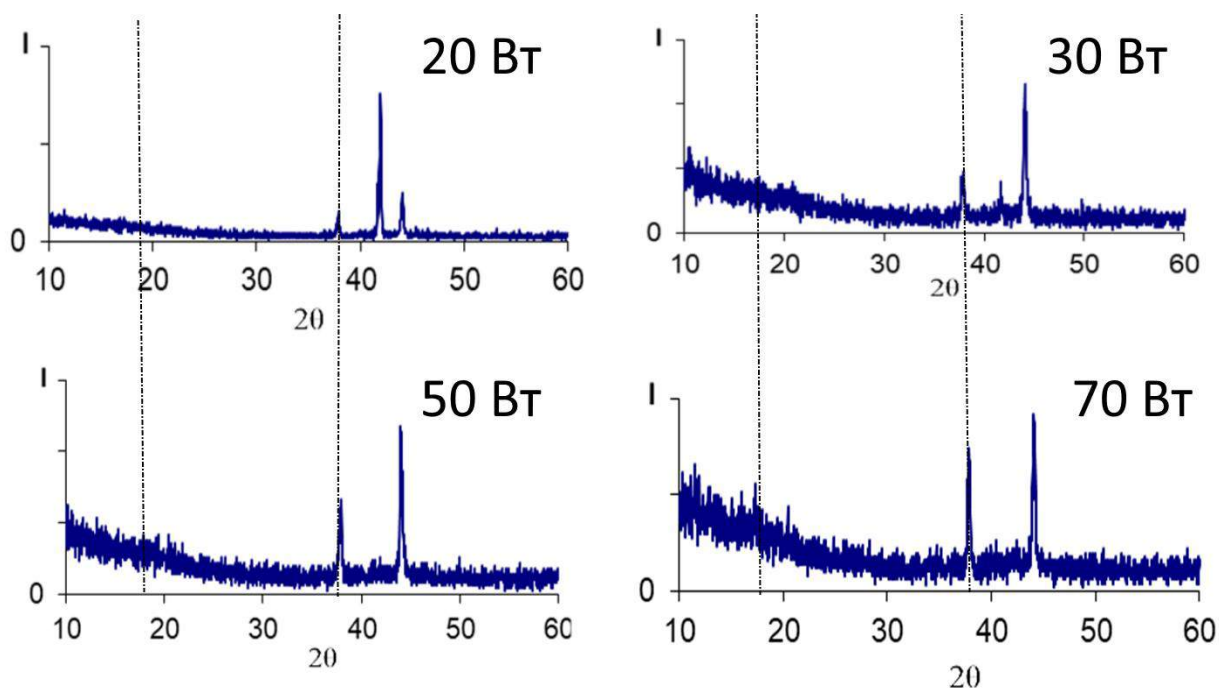


Рисунок 3.35 – Результаты рентгенофазового анализа для пленок оксида галлия, полученных на с-сапфире при разных мощностях плазмы

Нам показалось интересным сравнить поведение кривых РФА образцов, полученных при различных мощностях в плазме, с аналогичными данными для тонких пленок оксида галлия, полученных другими способами, например,

магнетронным распылением. Данные для магнетронного распыления представлены на рисунке 3.36 и взяты из источника [305]. Пленки после осаждения магнетронным распылением, выращенные при комнатной температуре без отжига, демонстрируют только несколько широких полос, за исключением дифракционного пика от сапфира (006), которые указывают на то, что тонкая пленка после осаждения аморфна. Пленка, полученная при минимальной мощности плазмы, также имеет уширение базовой линии.

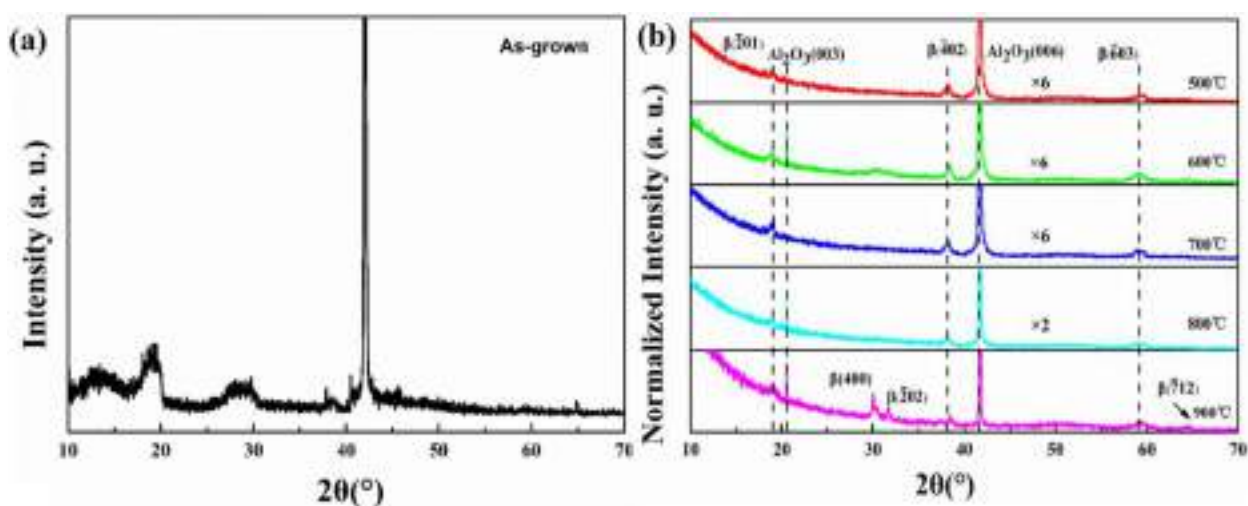


Рисунок 3.36 – РФА кривые для пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , полученных магнетронным распылением (a) свежеприготовленный образец; (b) образцы после отжига [305]

Подобное поведение образца можно объяснить наноразмерными эффектами, недостаточной толщиной, а также формированием морфной  $\epsilon$ -фазы оксида галлия, которую в некоторых литературных источниках считают  $\beta$ -фазой с большим количеством оборванных  $-\text{Ga}-\text{O}-$  связей [306]. Однако, даже при минимальной мощности плазмы, пик  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на  $38.40^\circ$  хорошо различим. При последовательном отжиге пленок, полученных магнетронным распылением в интервале  $500\text{-}900^\circ\text{C}$  на рисунках появляются три

дифракционных пика, расположенные при  $18.95^\circ$ ,  $38.40^\circ$  и  $59.19^\circ$  с индексами (-201), (-402) и (-603), которые соответствуют структурным фрагментам  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (-201) (JCPDS CARD No. 41-1012) и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (-201) эквивалентно плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (006). В случае образцов, полученных в плазме при различной мощности, мы наблюдаем схожую картину – мы видим явное увеличение дифракционного максимума на  $38.40^\circ$ , при этом слабый дифракционный максимум на  $18.95^\circ$  слабо заметен, что, вероятно, связано недостаточной толщиной измеряемых пленок. Анализ изменения интенсивности дифракционного пика около  $59.19^\circ$  не представляется возможным из-за аппаратных ограничений используемой приборной базы. Тем не менее, из полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением значений мощности, подаваемой в разряд, степень кристалличности структур оксида галлия существенно возрастает, равно как возрастает и степень упорядоченности кристаллической структуры, о чем свидетельствуют уменьшение интенсивности шумов и резкое увеличение пика, соответствующего кристаллической  $\beta$ -фазе оксида галлия [1, 305].

#### **3.2.4.2 Результаты РФА для пленок, полученных при разных температурах подложки на с-сапфире**

Результаты РФА исследований тонких пленок оксида галлия, полученных при разных температурах подложки представлены на рисунке 3.37.

Образец, полученный при температуре подложки  $350^\circ\text{C}$ , является рентгено-аморфным, вероятно из-за толщины пленки (которая составляет несколько десятков нанометров) и эффекта наноразмерности структурообразующих частиц. Наблюдаемые пики - два дифракционных

максимума отражения при 37.8 и 44.1 градусов – соответствуют материалу алюминиевой кюветы, в которой проводили запись образцов. На образце, полученном при 450°C, присутствуют рефлексы от кюветы, а также уширенный пик в районе 30-32°, что говорит о присутствии наноразмерной модификации  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [307]. Однако, при повышении температуры подложки до 550°C происходит кристаллизация и рост частиц оксида галлия в моноклинную  $\beta$ -модификацию с пространственной группой  $C^{2/m}$ , о чем свидетельствует дифракционных максимума отражения при 30.2, 32.1 и 35.8° [1].

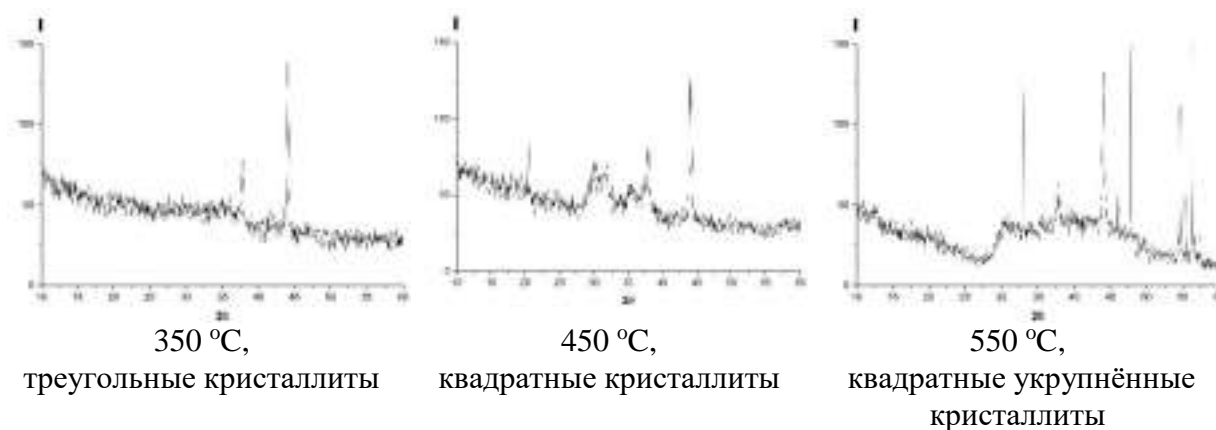


Рисунок 3.37 – Результаты РФА пленок оксида галлия, полученных при различных температурах подложки

Сравнивая наши результаты с результатами для пленок оксида галлия, полученных магнетронным распылением, следует отметить сходство наших данных с результатами измерений свежеприготовленных образцов (рисунок 3.36 а). Однако, в нашем случае рост температуры отжига в большей степени способствовал укрупнению структурных кристаллических фрагментов и в меньшей степени приводил к желаемому упорядочению структуры.

Таким образом, основываясь на данных АСМ и РФА, можно предположить, что вновь разрабатываемый в данном проекте

плазмохимический метод позволяет достичь структурного совершенства и фазовой однородности конечного материала –  $\beta$ -оксида галлия - как классическим увеличением температуры подложки, в результате чего образуется наиболее термодинамически устойчивая поликристаллическая  $\beta$ -фаза оксида галлия, так и за счет увеличения мощности плазменного разряда.

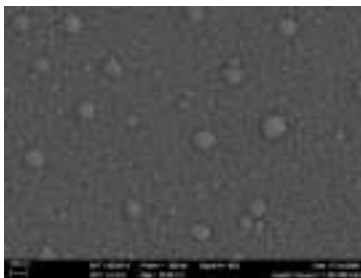
Причем, именно при увеличении мощности плазмы и относительно невысокой температуре подложки происходит рост пленок близкий к эпитаксиальному, т.е. происходит структурное упорядочивание кристаллических агломератов. Можно предположить, что с возрастанием энергии возбужденных в плазме частиц, релаксирующих затем на подложке, становится возможным преодоление ими определенных энергетических барьеров в результате чего частица занимает в структурной решетке позицию, соответствующую потенциальному минимуму или, что тоже самое, наиболее упорядоченной эпитаксиальной структуре. Тем самым, с нашей точки зрения, процесс плазмохимического осаждения, при определенных условиях проведения экспериментов, совмещает в себе и процесс отжига. В тоже время, повышение температуры подложки приводит в существенным колебаниям ее структуры, что может являться причиной дополнительных структурных дефектов. По сути, в термических методах не представляется возможным подобрать оптимальную температуру подложки – при недостаточной температуре не образуется  $\beta$ -фаза оксида галлия, а при более высоких температурах вклад от колебаний атомов решетки подложки может вносить дополнительные структурные дефекты в конечный материал [1].

### 3.2.5 Исследование полученных образцов методом СЭМ

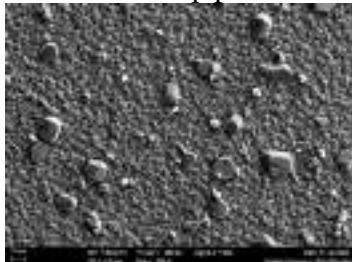
Данные, представленные на рисунке 3.38 дают некоторое представление, насколько разнообразные материалы на основе оксида галлия могут быть получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с точки зрения как морфологии поверхности, так и фазового состава. На верхнем рисунке изображен эпитаксиальный слой  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , полученный на подложке из полированного с-сапфира при мощности плазмы 70 Вт в масштабе 100 нм. На среднем рисунке представлен рентгено-аморфный материал оксида галлия, полученный при мощности 30 Вт также на подложке из сапфира в масштабе 100 нм. На нижнем снимке показан материал, получаемый при термическом отжиге аморфных слоев.



Эпитаксиальный слой



Рентгено-аморфный слой



Материал смешанного фазового состава

Рисунок 3.38 – Результаты исследования некоторых образцов тонких пленок оксида галлия методом сканирующей электронной микроскопии

### 3.2.6 Исследование полученных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

На рисунке 3.39 представлены спектры комбинационного рассеивания тонких пленок оксида галлия, полученных на подложке из с-сапфира при различных мощностях плазменного разряда.

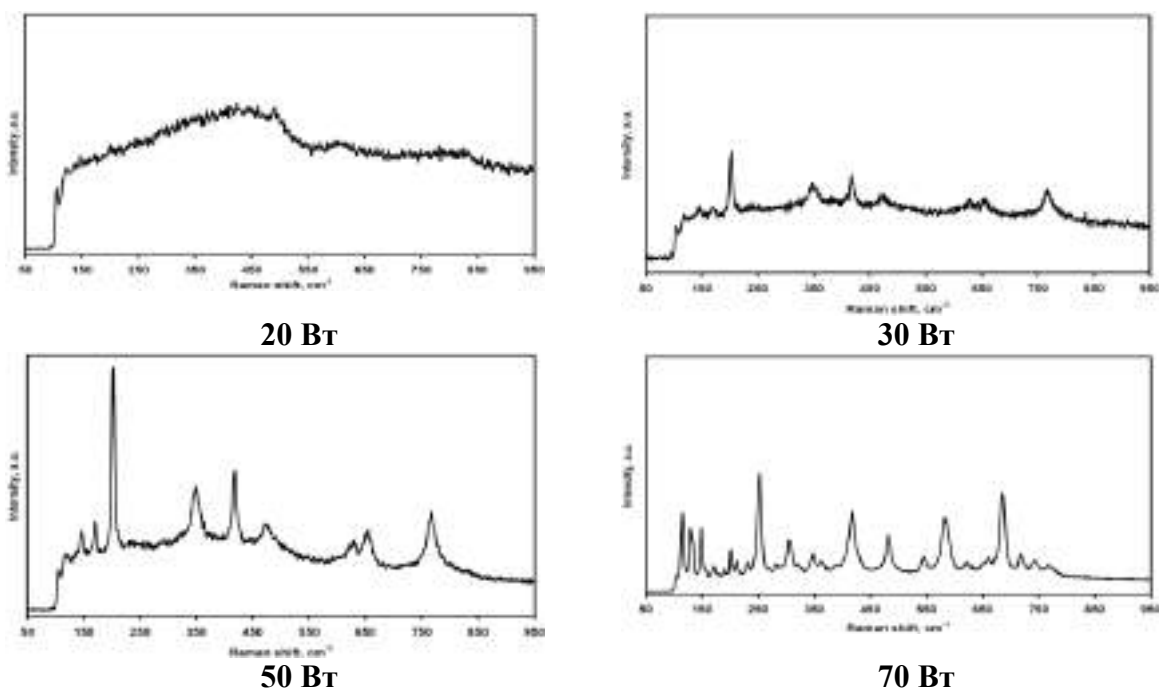


Рисунок 3.39 – Спектры комбинационного рассеивания тонких пленок оксида галлия, полученных на подложке из с-сапфира при различных мощностях плазменного разряда

Рамановские моды, обычно наблюдаемые в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , можно разделить на три группы: моды, обусловленные высокочастотным растяжением и изгибом тетраэдров  $\text{GaO}_4$  ( $770\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ), среднечастотные моды, обусловленные деформацией октаэдров  $\text{Ga}_2\text{O}_6$  ( $480\text{--}310\text{ см}^{-1}$ ) и низкочастотные моды, связанные с либрацией и трансляцией цепочек тетраэдров – октаэдров (ниже  $200\text{ см}^{-1}$ ) [308]. Раман-спектр образца, полученного при 20 Вт, соответствует

материалу, имеющим полностью аморфную природу. Рисунок не содержит ярко выраженных пиков, характерных для кристаллической структуры. Тонкая пленка, полученная при 30 Вт, представляет собой аморфную матрицу, в которой находятся кристаллы  $\beta$ -фазы оксида галлия. В этом случае появляется возможность идентифицировать нанокристаллические структурные фрагменты. Так, например, появляется отчетливый пик низкочастотные моды около  $200 \text{ см}^{-1}$ , а также пик на  $770 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебанию тетраэдров  $\text{GaO}_4$ . При мощности плазмы 50 Вт образец представляет собой поликристаллическую  $\beta$ -фазу оксида галлия, в которой присутствуют наноразмерные частицы – сигнал базовой линии проходит значительно выше нуля, пики имеют уширения, характерные для материалов содержащих наноразмерные структурные элементы. Рамановские спектры при 30 и 50 Вт описываются в литературе, как спектры снятые при  $z(\text{ux})z$  геометрии рассеяния. И, наконец, при 70 Вт получается слой, близкий к эпитаксиальному. Согласно литературным данным, такой спектр соответствует  $z(\text{xx})z$  геометрии рассеивания [309].

### **3.2.7 Исследование оптических свойств в УФ-Видимом диапазоне спектра**

Спектры пропускания полученных пленок регистрировали в диапазоне от 200-400 нм. Оптические спектры пленок, полученных при разных мощностях плазмы представлены на рисунке 3.40. С увеличением мощности пропускание образцов увеличивается в видимом диапазоне примерно с 70 до почти 95%, с одновременным увеличением степени их кристалличности, уменьшением шероховатости поверхности и увеличением упорядоченности структуры. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводниковой



пленки является важным показателем для ее применения в оптоэлектронном устройстве и рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.26)$$

где  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $h\nu$  - энергия фотона, а  $C$  является константой.

Ширину оптической запрещенной зоны оценивали по методу Тауца, кривые представлены во вставке к рисунку 3.40 (рисунок 3.40). С увеличением мощности разряда плазмы ширина оптической запрещенной зоны увеличивается 4.25 до 4.4 еВ, что еще раз говорит об уменьшении количества структурных дефектов в материале при большей упорядоченности структуры и приближении ее параметров к эпитаксиальной.

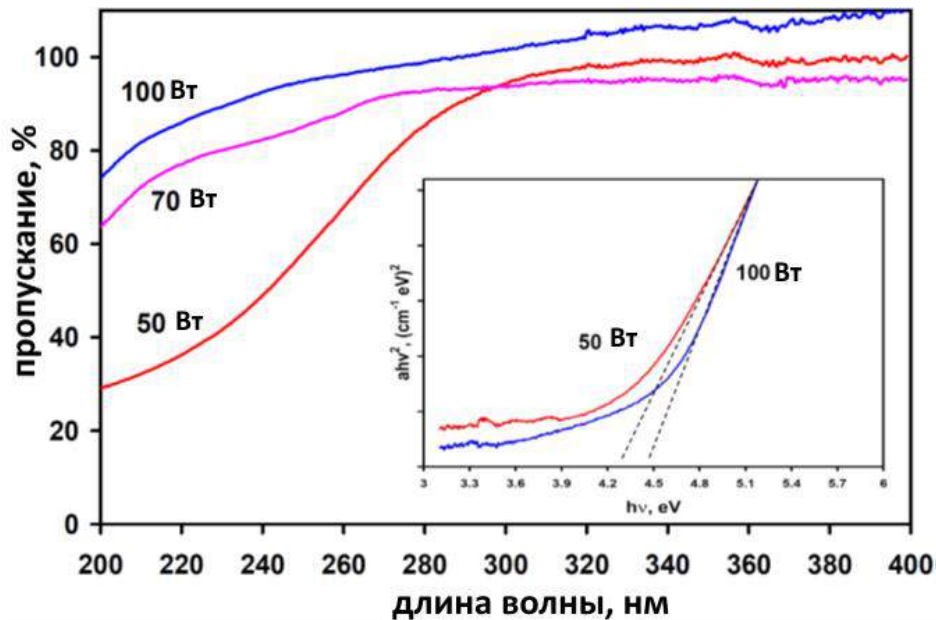


Рисунок 3.40 – Спектры пропускания тонких пленок оксида галлия в зависимости от мощности генератора. Во вставки приведены графические оценки ширины запрещенной зоны материалов по методу Тауца

На рисунке 3.41 представлены результаты измерений оптических свойств пленок оксида галлия, полученных последовательным термическим отжигом в атмосфере кислорода свежеприготовленных пленок. Как видно из представленных результатов, с увеличением температуры отжига пропускание увеличивается, при этом ширина оптической запрещенной зоны падает.

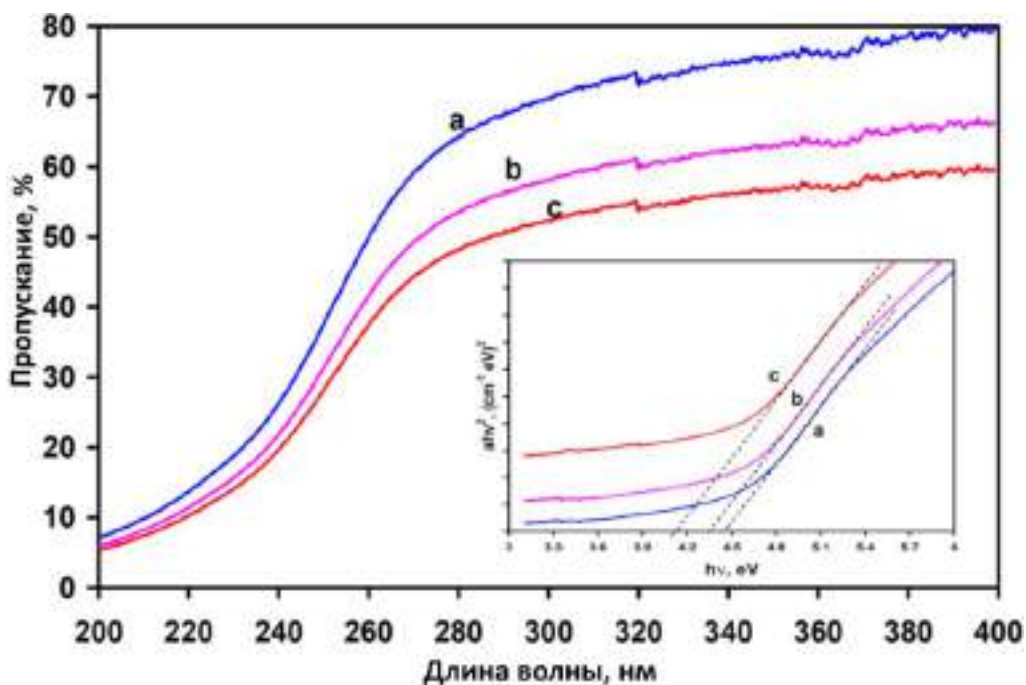


Рисунок 3.41 – Спектры пропускания тонких пленок оксида галлия, полученных последовательным термическим отжигом в кислороде: а – исходная пленка, б – пленка отожженная при 450°С, с – пленка отожженная при 650°С. Во вставки приведены графические оценки ширины запрещенной зоны материалов по методу Тауца.

Как было установлено ранее, увеличение температуры отжига приводит к увеличению степени кристалличности исходного материала за счет увеличения размеров структурообразующих кристаллитов. Но, как следствие

перегрева подложки, упорядоченности структуры не происходит. Наоборот, возникают новые поверхности, разделяющие кристаллические зерна, что приводит к возникновению новых дефектных состояний, и, как следствие, уменьшению ширины оптической запрещенной зоны.

Таким образом, опираясь на анализ полученных данных и данных, представленных в литературе, можно сформулировать следующее предложение: увеличение температуры подложки выше 350 °С при синтезе  $\beta$ -фазы оксида галлия, является, вероятно, вынужденным, но не оптимальным решением, с точки зрения получения эпитаксиальных максимально бездефектных структур. Увеличение температуры, безусловно, приводит к формированию  $\beta$ -фазы, но, из-за слишком высокой температуры подложки, не позволяет выращивать высоко ориентированные эпитаксиальные слои, а увеличение кристалличности достигается в основном за счет увеличения размеров кристаллитов, но не за счет упорядоченности структуры в целом.

Совершенно другую тенденцию мы наблюдаем при увеличении мощности в плазменном разряде. Увеличение мощности при относительно невысоких температурах подложки практически не вызывает резкий рост структурообразующих фрагментов. Вместо этого, происходит упорядоченный рост оксида галлия сразу в виде необходимой нам  $\beta$ -фазы, при этом необходимость дополнительного отжига отпадает сама собой [1].

К недостатку предложенного метода можно отнести слишком низкую (порядка 10-50 нм/час) скорость роста пленок из-за возникновения пары конкурирующих реакций – осаждения и, одновременно, водородного травления полученного материала.

Мы попытались преодолеть данное ограничение способом, представленным ниже.

### 3.3 Синтез оксида галлия в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>)

На основании данных экспериментов с системой Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> нами было сформулировано предположение, что при относительно низкой (порядка 350 °С) температуре подложки и относительно высоких мощностях в плазменном разряде (50-70 Вт) могут возникать условия эпитаксиального роста пленок β-фазы оксида галлия, при этом отпадает необходимость дополнительного отжига осажденных материалов. К недостаткам мы отнесли низкую скорость роста (порядка 10-50 нм/час). Чтобы преодолеть данное ограничение, мы решили провести осаждение примерно в тех же условиях, что уже были изучены для системы Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, но с последовательным добавлением паров йода в газовую фазу. Ранее в работе [310] мы сообщали о возможности прямого одностадийного (без последующего отжига) плазмохимического синтеза β-фазы оксида галлия, когда в качестве исходного вещества мы использовали металлический галлий, а в качестве окислителя – пентаоксид йода I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кроме одностадийности, к достоинствам предложенного метода можно также отнести высокую скорость роста получаемого поликристаллического материала. Однако, с другой стороны, высокая скорость роста препятствовала получению высококачественного эпитаксиального слоя β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, помимо целевой β-фазы оксида галлия существовала вероятность образования паразитных фаз оксидов галлия в результате неполной конверсии пентаоксида йода. Для выяснения возможностей преодоления указанных недостатков данного подхода были проведены квантово-химические вычисления, которые показали, что присутствие некоторого количества водорода в смеси (Ga+O<sub>2</sub>+I<sub>2</sub>) приведет, с одной стороны, в уменьшению скорости образования и осаждения β-фазы оксида галлия, причем эту скорость, вероятно, удастся контролировать за счет

контроля концентрации водорода в газовой фазе, а с другой стороны – образование HI будет способствовать связыванию и выводу из плазмохимической реакции избытка йода, что позволит избежать образование оксидов галлия. Теоретические предположения легли в основу следующей серии экспериментов.

### 3.3.1 ОЭС плазмохимического процесса

Прежде всего, нами были изучены возбужденные частицы, которые образуются с сложной смеси ( $H_2+O_2$ ) при добавлении различных концентраций йода. При этом, соотношение водорода и кислорода установили постоянным 2/1 (в молях) как и в экспериментах без йода. Содержание йода в газовой фазе изменялось за счет изменения температуры источника йода. Йод поступал из загрузочной емкости по обогреваемой кварцевой линии в плазмохимический реактор без потока газа-носителя исключительно за счет собственного давления насыщенного пара. Температура источника йода варьировалась в диапазоне 4-30 °С. Так как йод обладает большим сечением захвата электрона, связанным с электронным строением его молекулы, к смеси водорода и кислорода дополнительно добавлялось небольшое количество аргона в качестве плазмообразующего газа. Результаты оптической эмиссионной диагностики сложной четверной  $H_2-O_2-Ar-I_2$  представлены на рисунке 3.42. На этой стадии экспериментов галлий не поступал в плазмохимический реактор. На рисунке 3.42 представлены эмиссионные спектры разряда плазмы паров йода в аргоне и смеси Ar,  $O_2$ ,  $H_2$  (в соотношении 1:8:16). Спектр чистого йода представлен сильными атомарными линиями при 486.23(ср) нм, 511.93(ср) нм, 661.97(сл) нм, 804.37(с) нм, 885.32(сл) нм, 889.85(сл) нм, 902.24(ср) нм, 905.83(оч.с) нм, 909.89(сл.) нм, 911.39(с) нм,

933.51(ср) нм, 942.67(сл) нм, 965.31(с) нм, 973.17(оч.с) нм, 1023.76(сл) нм и 1046.65(ср) нм.

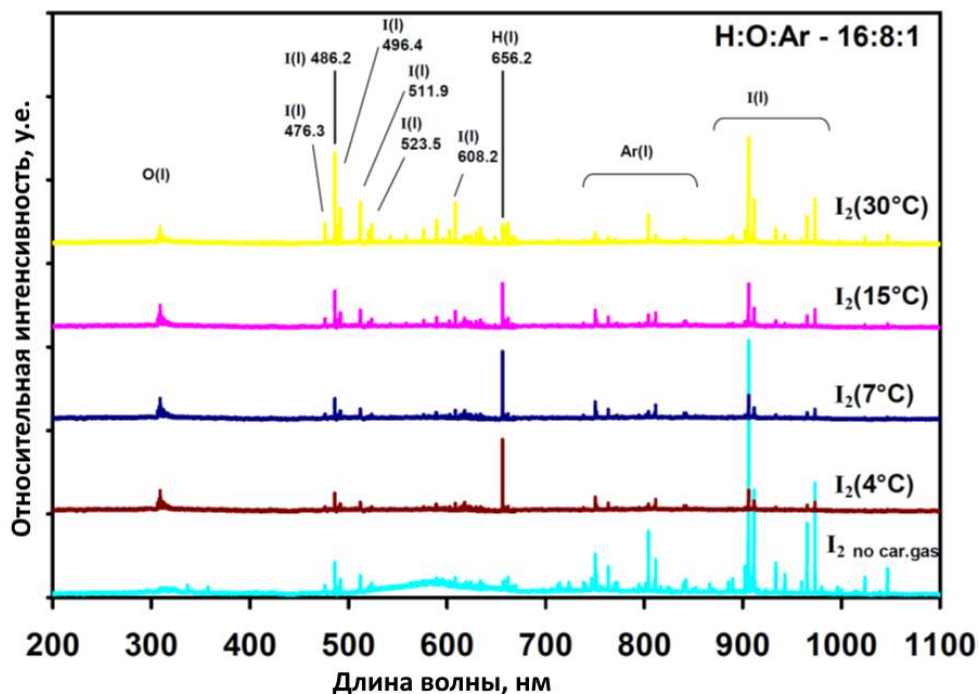


Рисунок 3.42 – Эмиссионные спектры плазмы смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  (16:8:1) при различном содержании йода в газовой фазе

Кроме того, наблюдаются мало интенсивные широкие (diffuse) линии в области 280-670 нм (McLennan bands), и несколько бесструктурных континуумов (structureless continua) при 300 – 345 нм (переход из верхнего состояния  $^1\Sigma_u^+$ , в основное состояния  $^1\Sigma_g^+$ ) 400 – 430 нм. Согласно [301-303] наличие этих континуумов говорит об ионном характере возбужденного состояния. Можно предположить следующие реакции в разряде плазмы (3.27) -(3.30):





При добавлении к смеси водорода и кислорода (в соотношении 2:1), кроме появления атомарных линий кислорода (300-330 нм) и водорода (656.27 нм), наблюдается исчезновение диффузных и бесструктурных полос иода в области 250-680 нм, и значительное снижение интенсивности атомарных линий в видимой и ближней ИК областях. Кроме того, появляется атомарная линия иода при 206.16 нм. Можно предположить, что ионный характер процессов заменяется на радикальный (3.31)-(3.37):



В результате этих реакции наблюдается образование высокоактивных гидроксильных радикалов. Рекомбинация промежуточных радикальных частиц сопровождается накоплением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HI}$  в азотной ловушке в качестве основных стабильных летучих продуктов плазмохимических реакций. Увеличение концентрации иода в этой смеси сопровождается уменьшением интенсивности атомарных линий водорода, что, вероятно, связано с его утилизацией по радикальному механизму. Как было показано ранее [311] твердыми продуктами взаимодействия иода с кислородом в разряде аргон-

кислородной плазмы являются преимущественно  $I_2O_5$  и  $I_4O_9$ . В сложной смеси  $H_2-O_2-Ar-I_2$  при больших концентрациях иода, также наблюдается осаждение  $I_2O_5$  и  $I_4O_9$  на стенках реактора в зоне послесвечения плазменного разряда.

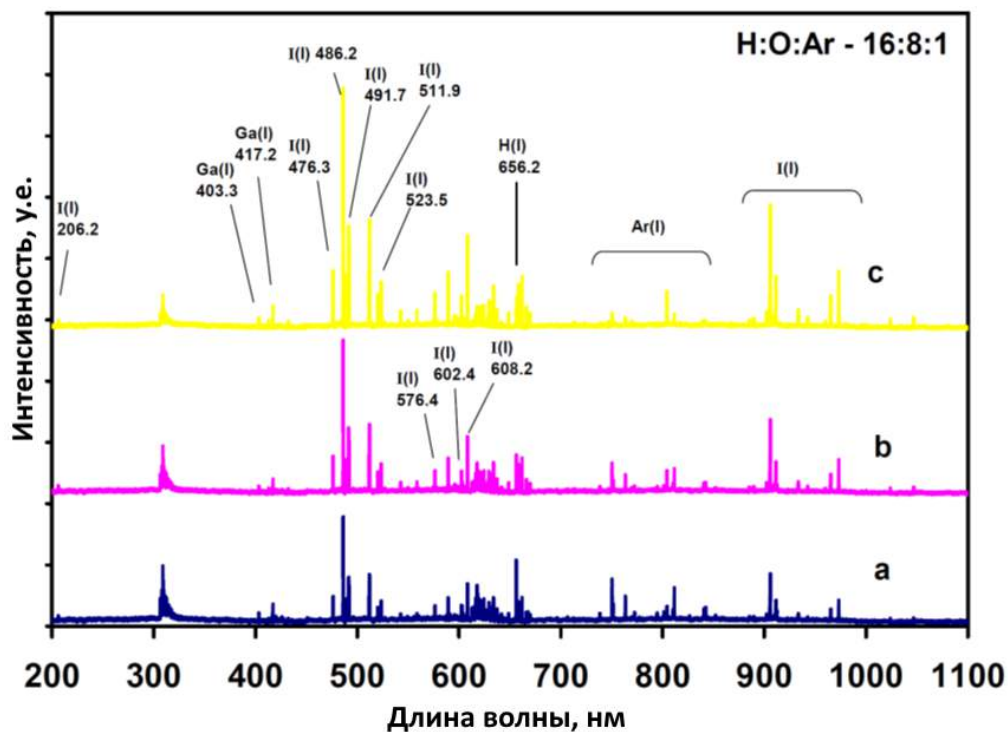
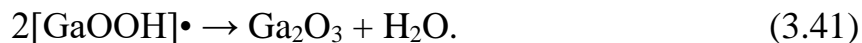
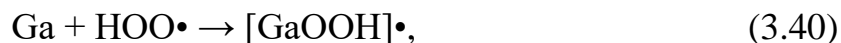


Рисунок 3.43 – Эмиссионные спектры плазмы смеси  $H_2-O_2-Ar(16:8:1)-Ga-I$  при мощности генератора 70 Вт, при различных соотношениях Ga-I: а – (1:3); б – (1:6); в – (1:12)

Далее, включали нагрев на источнике с галлием, и после достижения им температуры 750 °С снимали оптический эмиссионный спектр смеси [ $H_2-O_2-Ar-I_2+Ga$ ]. При добавлении к смеси  $H_2-O_2-Ar-I_2$  паров галлия наблюдается появления атомарных линий Ga(I) при 403.3 и 417.2 нм в эмиссионном спектре плазмы (рисунок 3.43а). При увеличении концентрации иода в газовой фазе (рисунок 3.43 б, в) наблюдается уменьшение интенсивности атомарных линий кислорода и водорода, интенсивность линий галлия практически не



изменяется. В качестве оптимального состава газовой фазы для роста эпитаксиальных пленок оксида галлия было выбрано соотношение Ga:I =1:3. Сравнивая данные оптической эмиссионной спектроскопии и результаты квантово-химических расчетов промежуточных частиц, можно предположить следующие основные химические реакции в разряде плазмы (3.38)-(65):



Взаимодействие атома галлия с гидроксильным и супероксидным радикалами в газовой фазе является маловероятным событием. В условиях эксперимента дезактивация радикалов и возбужденных частиц с большой долей вероятности происходит при взаимодействии с поверхностью подложки и стенками реактора.

Если говорить о механизмах плазмохимического осаждения эпитаксиальной пленки можно предположить, что первой стадией является сорбция атомов галлия поверхностью подложки из газовой фазы и поверхностная диффузия. В результате непрерывной атаки поверхности растущей пленки гидроксильными и супероксидными радикалами протекают реакции окисления адсорбированных атомов галлия с образованием эпитаксиального слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в наших условиях при соотношении Ga:I меньше 1:3 не наблюдается взаимодействие иода и галлия с образованием в газовой фазе иодидов галлия.

Протекание таких реакции возможно при увеличении концентрации иода выше этого соотношения, в этом случае адсорбция поверхностью подложки молекул  $\text{GaI}_x$ , должна приводить к росту пленок оксида галлия с примесью оксиидов ( $\text{GaOI}$ ). Изменение мощности генератора в диапазоне от 20 до 70 Вт в спектре плазмы наблюдается увеличение интенсивности всех линий (рисунок 3.44).

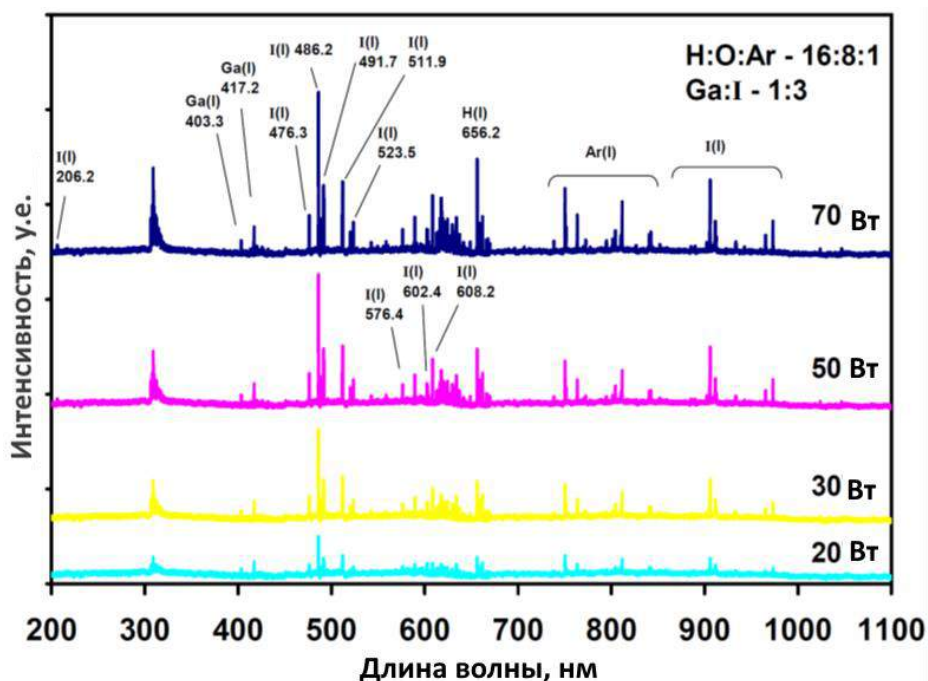


Рисунок 3.44 – Эмиссионные спектры плазмы смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  (16:8:1) -Ga-I (1:3) в зависимости от мощности генератора.

### 3.3.2 Контроль отходящей газовой смеси методом масс-спектрометрии

Ловушка для сбора газовой смеси находилась непосредственно после плазмохимического реактора и охлаждалась жидким азотом. Составы газовой смеси исследованы методом хромато-масс-спектрометрии, результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Состав газовой фазы на выходе из плазмохимического реактора

Компонент	$m/z$	Площадь, %		
		Без плазмы	PECVD	
			30 Вт	100 Вт
$C_mH_n$ (общее содержание углеводородов)		1.0±0.1	10.4±1.0	17.3±1.5
CO	40	1.6±0.1	6.7±0.6	9.4±0.8
H <sub>2</sub> O	18	1.1±0.1	10.8±1.1	13.3±1.2
HI	128	-	1.2±1.1	4.3±1.5

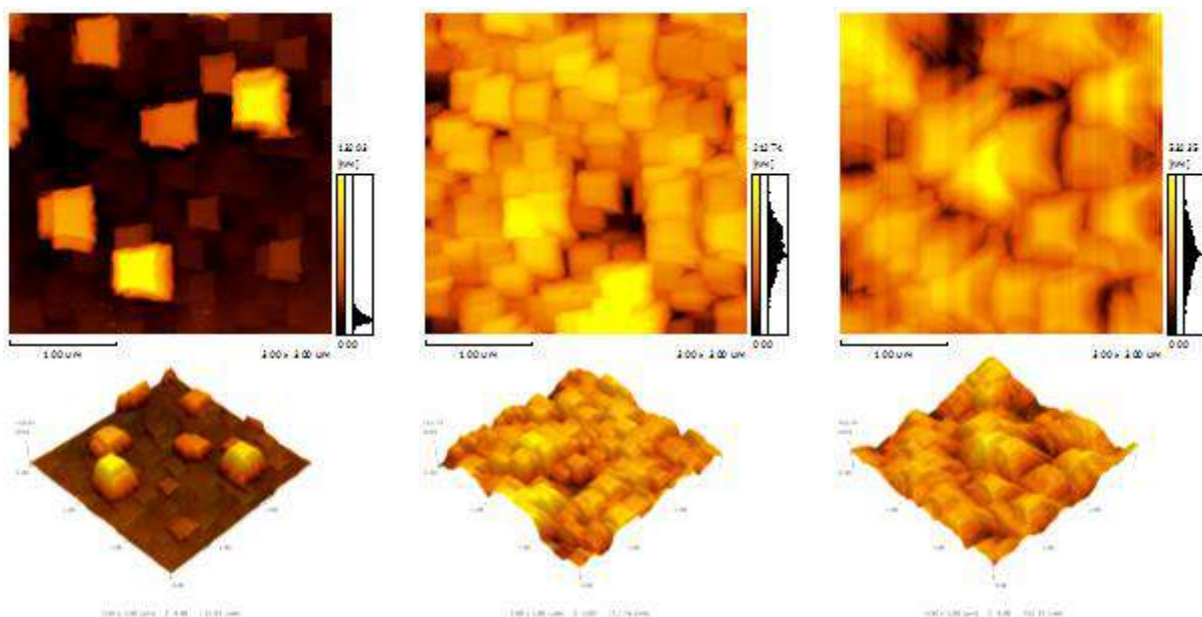
При мощности генератора 30 Вт наблюдается увеличение содержания основных компонентов газовой смеси - углеводородов, диоксида углерода и следов воды и йодоводорода. Увеличение мощности генератора приводит к более эффективному преобразованию йода в йодоводород и эффективному удалению его из реакции.

### 3.3.3 Исследование морфологии поверхности методом АСМ

Данные, представленные на рисунках 3.45 и 3.46, соответствуют двум сериям экспериментов. На рисунке 3.45 представлена эволюция морфологии поверхности образцов пленок оксида галлия, полученных при трех разных температурах источника йода, и, соответственно, при трех различных его концентрациях в газовой фазе. Температуры источника йода были 7, 15 и 30°C соответственно при постоянной мощности плазмы – 50 Вт.

Поверхность образца, полученного при температуре источника йода 7°C обладает наименьшей шероховатостью –  $R_a = 14.61$  нм,  $R_z = 65.60$  нм. Кроме того, данный образец состоит из кристаллитов наименьшего среднего размера

(рисунок 3.46), т.е., по сути, структура этого образца наиболее упорядочена в сравнении с другими образцами из этой серии экспериментов.



**7 °C**

→  $R_a = 14.61$  нм,  $R_z = 65.60$  нм

**15 °C**

→  $R_a = 27.72$  нм,  $R_z = 105.38$  нм

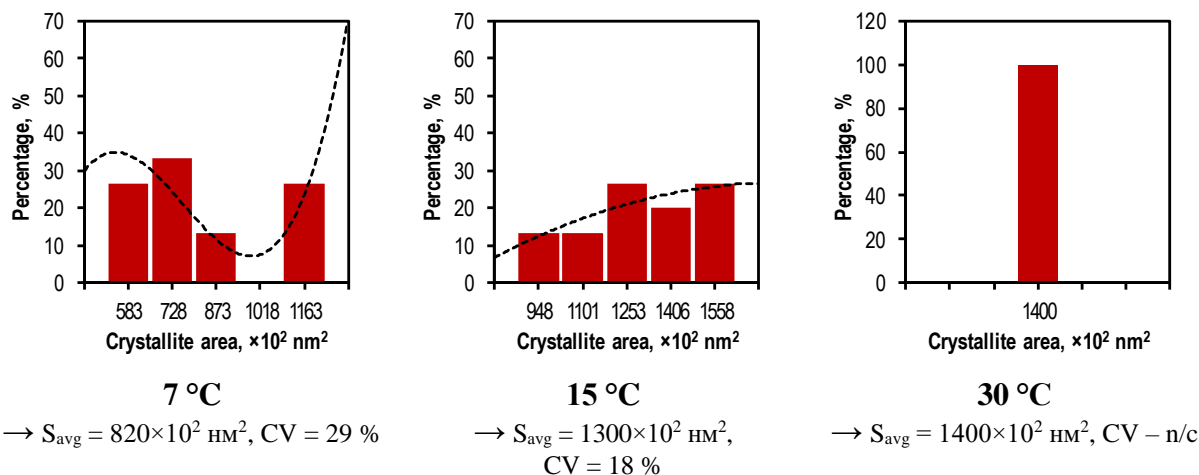
**30 °C**

→  $R_a = 70.13$  нм,  $R_z = 266.04$  нм

**Рисунок 3.45 – Морфология поверхности образцов пленок оксида галлия, полученных при разных температурах источника йода**

Увеличение концентрации йода в газовой фазе приводит как к увеличению шероховатости образцов (при 15 °C –  $R_a = 27.72$  нм,  $R_z = 105.38$  нм; при 30 °C –  $R_a = 70.13$  нм,  $R_z = 266.04$  нм), так и увеличению размеров структурообразующих фрагментов (размер кристаллитов при 15 °C –  $1300 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>, при 30 °C –  $1400 \times 10^2$  нм<sup>2</sup>) (рисунок 3.46.).

Данные тенденции могут быть связаны с образованием паразитных фаз оксийодидов галлия из-за неполной конверсии оксидов йода. Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной температурой является температура источника йода 7 °C.



\*  $S_{avg}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов; CV – коэффициент вариации; n/c – not calculated

Рисунок 3.46 – Влияние температуры на распределение кристаллитов по размерам

На рисунке 3.47 представлена иллюстрация зависимости морфологии поверхности образцов от мощности плазмы в разряде при постоянной температуре источника йода – 7 °C.

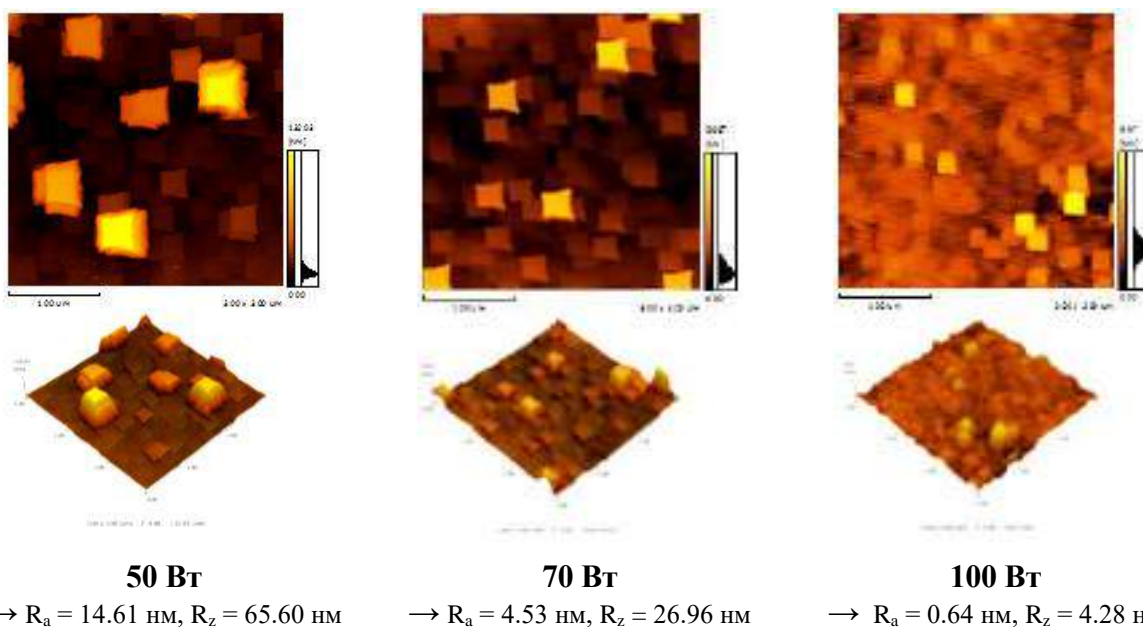
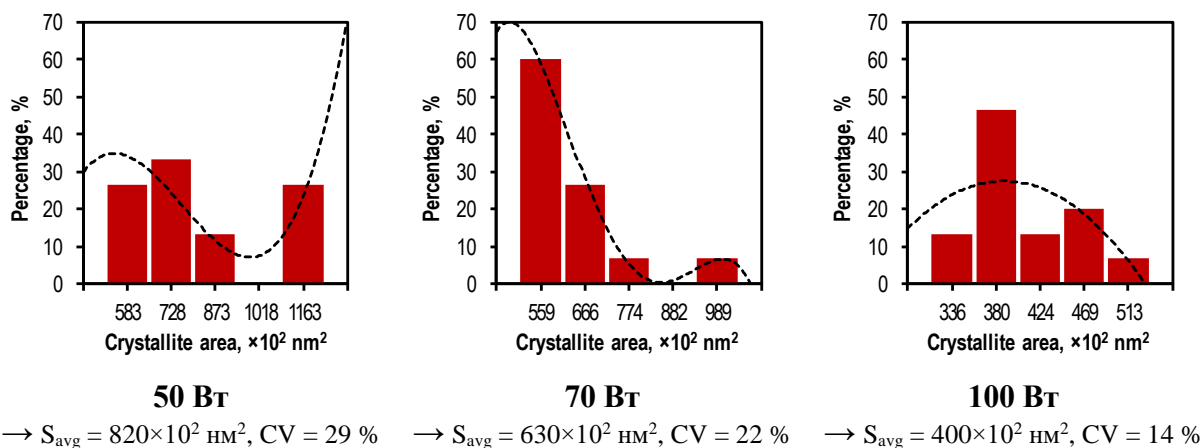


Рисунок 3.47 – Морфология поверхности образцов пленок оксида галлия, полученных при температуре источника йода 7 °C и разных мощностях плазменного разряда

Увеличение мощности плазмы до 70 Вт первоначально приводит к резкому уменьшению шероховатости поверхности  $R_a = 4.53$  нм,  $R_z = 29.96$  нм, при этом средний размер кристаллитов немного увеличивается (рисунок 3.48, в центре). Дальнейшее увеличение мощности до 100 Вт приводит к еще более резкому уменьшению шероховатости поверхности получаемого материала ( $R_a = 0.64$  нм,  $R_z = 4.28$  нм) с одновременным уменьшением размером структурообразующих единиц (рисунок 3.48). Опираясь на полученные данные, можно сделать предположение, что увеличение мощности плазмы приводит упорядочиванию структуры осаждаемой пленки оксида галлия, о чем можно косвенно судить по показателям, характеризующим морфологию поверхности. Вероятно, что увеличение мощности способствует более полному удалению йода из синтезируемого оксида галлия, а также приводит к его плазменному отжигу и переходу к эпитаксиальному росту.



\*  $S_{avg}$  – средняя площадь поверхности кристаллитов; CV – коэффициент вариации

Рисунок 3.48 – Влияние мощности плазмы на распределение кристаллитов по размерам

### 3.3.4 Исследование образцов тонких пленок методом РФА

Для проверки ранее сделанных предположений полученные пленки были исследованы методом рентгенофазового анализа. Результаты РФА анализа всех исследованных образцов суммарно представлены на рисунке 3.49.

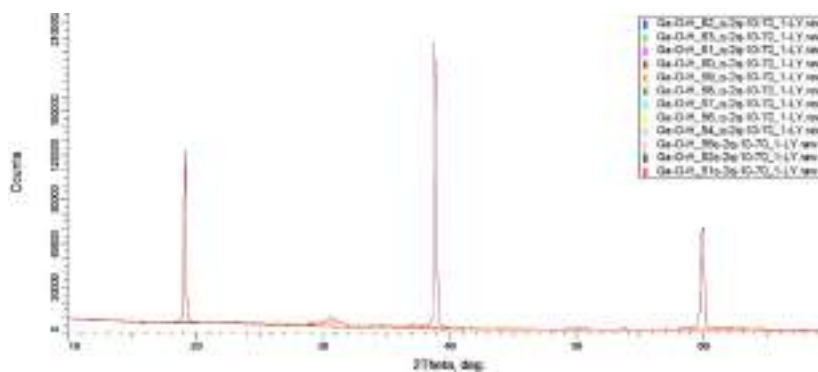


Рисунок 3.49 – РФА спектры всех образцов, полученных в смеси Ga-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>

Кристаллическая  $\beta$ -фаза оксида галлия присутствует в двух представленных образцах - полученных при минимальной температуре источника йода – 7°C и при мощностях плазмы 70 и 100 Вт соответственно. Данные измерения РФА для образца, полученного при мощности плазмы 70 Вт показаны на рисунке 3.50.

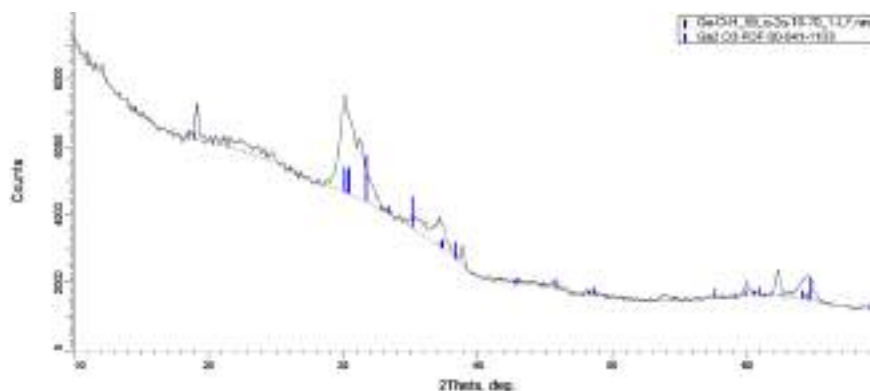


Рисунок 3.50 – Данные измерения РФА для образца, полученного при мощности плазмы 70 Вт

Синими метками отмечены пики, характерные для  $\beta$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Полученный образец представляет собой поликристаллический материал, который помимо оксида галлия включает в себя некоторое количество оксидида. Похожие результаты мы уже отмечали для системы Ga-O<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>. В ходе обсуждения полученных данных было сделано предположение о том, что, вероятно, следует увеличить мощность плазменного разряда для обеспечения 100% конверсии оксидидов галлия в оксид галлия с удалением избыточного йода либо в свободной форме, либо в виде HI. В последующей серии экспериментов мощность плазмы была увеличена до 100 Вт.

В результате экспериментов был получен образец, данные РФА которого представлены на рисунке 3.51. На кривой все еще присутствуют едва заметные пики поликристаллической фазы оксида галлия, но на их фоне появляются три дифракционных пика весьма сильной интенсивности, расположенные при  $18.95^\circ$ ,  $38.40^\circ$  и  $59.19^\circ$  с индексами  $(\bar{2}01)$ ,  $(\bar{4}02)$  и  $(\bar{6}03)$ , которые соответствуют структурным фрагментам  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $(\bar{2}01)$  (JCPDS CARD No. 41-1012) и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $(\bar{2}01)$  эквивалентно плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (006). Таким образом, можно предположить, что в предложенном режиме осаждения ориентирующее действие подложки проявляется явно и коррелируется с ранее опубликованными литературными данными. Кроме того, появилась уверенность, что выбранные условия способны обеспечить именно эпитаксиальный рост исследуемого материала.



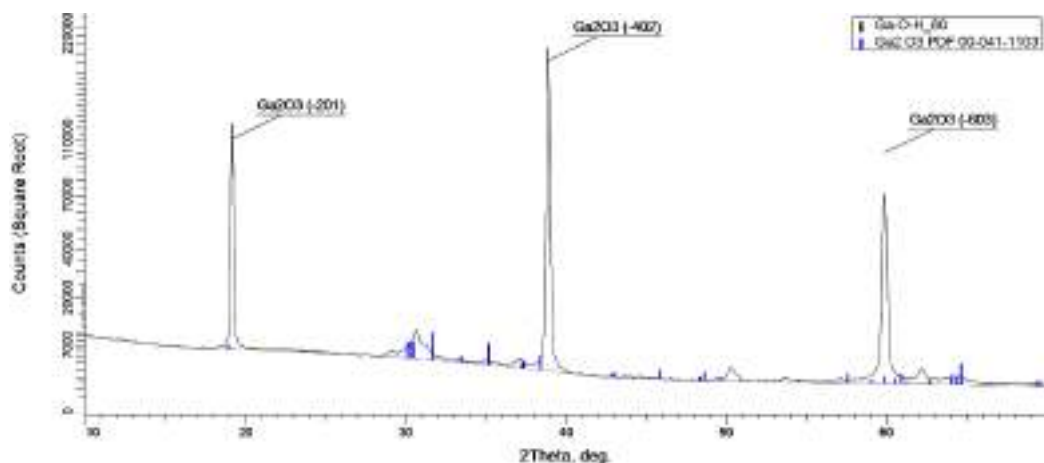


Рисунок 3.51 – Данные измерения РФА для образца, полученного при мощности плазмы 100 Вт

Для более детального изучения упорядоченности кристаллической решетки полученного материала была снята кривая качания отражения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (-402). Полученные данные представлена на рисунке 3.52.

Полная ширина на полувысоте составила 6.5 градусов. Это количественная характеристика кристаллического качества фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Такое поведение кривой качания не характерно для поликристаллического материала. В тоже время, согласно литературным данным, у мозаичного монокристалла  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  она обычно составляет около 1 градуса и меньше.

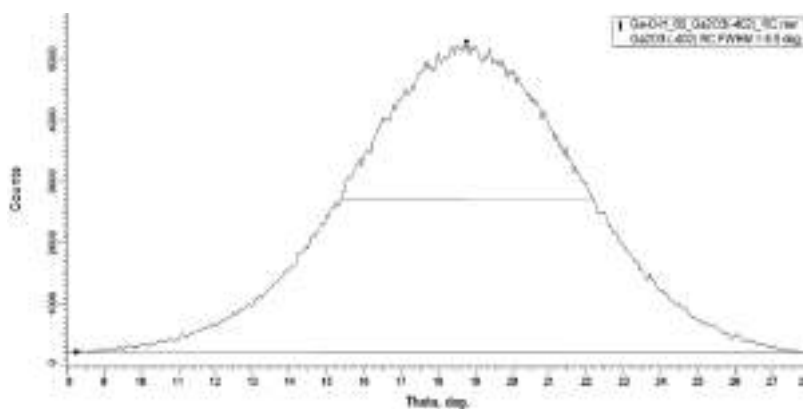


Рисунок 3.52 – Кривая качания отражения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в плоскости (-402)

Таким образом, то есть материал имеет ярко выраженную текстура, характерную для эпитаксиальных пленок. Следовательно, можно предположить, что дальнейшее совершенствование технологии вновь предложенного метода плазмохимического осаждения даст возможность в недалекой перспективе получать как поликристаллические, так и эпитаксиальные пленки и слоистые структуры  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  высокого полупроводникового качества.

### **3.3.5 Исследование оптических свойств тонких пленок оксида галлия**

Оптические свойства синтезированных тонких пленок были исследования в УФ-Видимом диапазоне спектра в интервале 200-400 нм. Полученные данные представлены на рисунке 3.53. Во вставке к рисунку 3.53 приведены графические оценки ширины запрещенной зоны материалов по методу Тауца. Пропускание образцов увеличивается в видимом диапазоне примерно с 80 до почти 90% с увеличением степени их кристалличности, в нашем случае, с увеличением упорядоченности структуры.

Согласно методу Тауца, ширину оптической запрещённой зоны можно оценить путем экстраполяции линейных участков на ось энергии. Как показано во вставке к рисунку 40 с увеличением упорядоченности структуры и улучшением ее однородности ширина оптической запрещенной зоны увеличивается 4.3 до 4.5 eВ, что кажется логичным.

Однако, прямо противоположная тенденция приведена для тонких пленок оксида галлия, подвергнутых последовательному термическому отжигу (рисунок 3.54) взят из статьи [285]. Как отмечают авторы данной работы, также и как показывают наши данные, приведенные выше,

последовательный термический отжиг приводит к увеличению степени кристалличности образцов пленок, но не за счет упорядочивания структуры, а за счет роста размера кристаллитов.

В результате чего неоднородность материала увеличивается и, как следствие, величина ширины оптической запрещенной зоны уменьшается за счет увеличения количества дефектных состояний (рисунок 3.54).

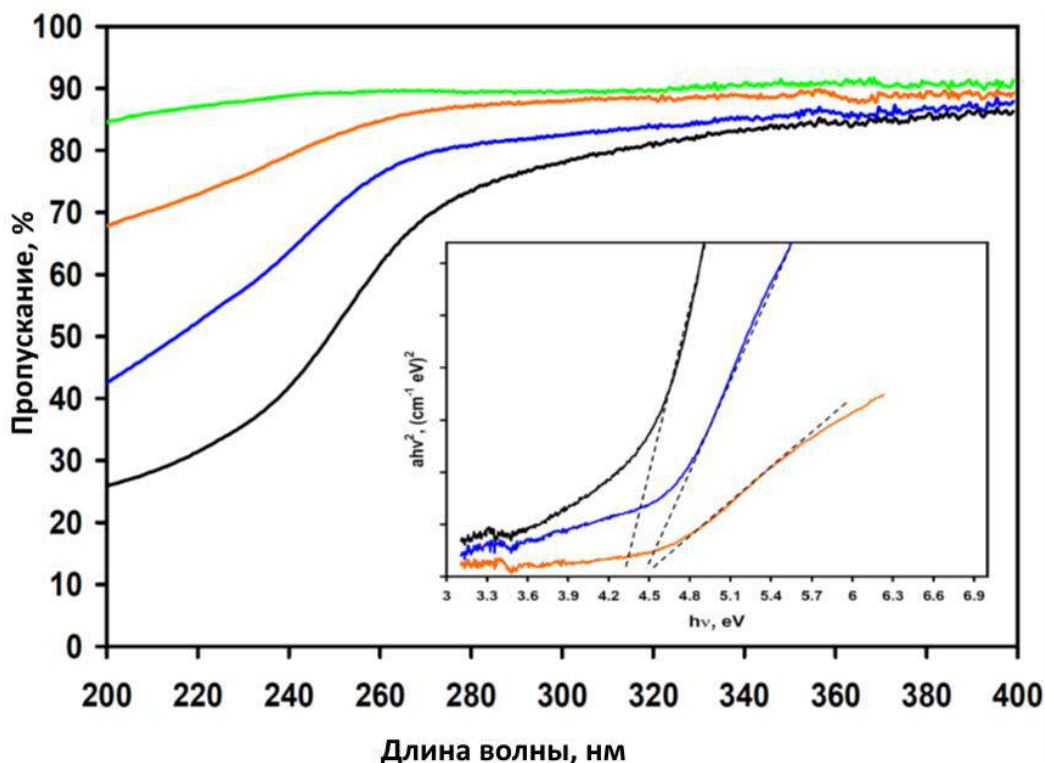


Рисунок 3.53 – Спектры пропускания тонких пленок оксида галлия. Во вставки приведены графические оценки ширины запрещенной зоны материалов по методу Тауца

Таким образом, результаты измерений оптических свойств тонких пленок оксида галлия еще раз подтвердили высказанное ранее предположение от том, что увеличение мощности плазмы в разряде в некотором диапазоне во время плазмохимического синтеза позволяет регулировать фазовый состав

получаемых материалов, достаточно тонко меняя условия релаксации возбужденных частиц на подложке.

В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов материала  $\beta$ -фазы оксида галлия.

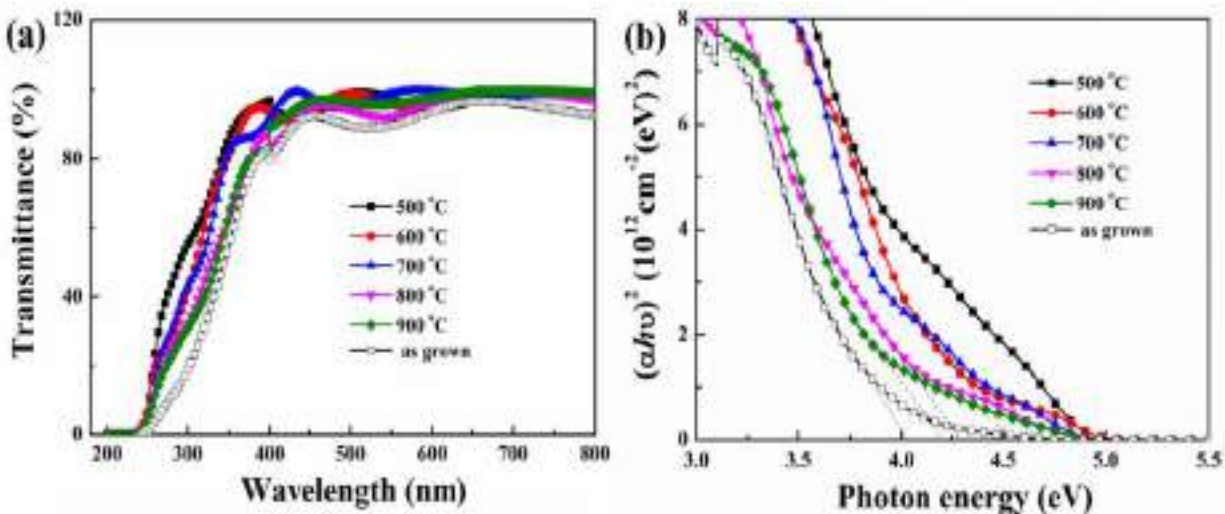


Рисунок 3.54 - (а) – спектры пропускания для пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  сразу после выращивания и после отжига; (б) – графическая оценка оптической ширины запрещенной зоны для свежевывращенных и отожженных пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [284]

### 3.3.6 Исследование полученных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

На рисунке 3.55 представлены спектры комбинационного рассеяния тонких пленок оксида галлия, полученных в присутствии иода при различных мощностях плазменного разряда. При 30 Вт, пленка получается практически аморфной, пики, характерных для кристаллической структуры едва заметны.

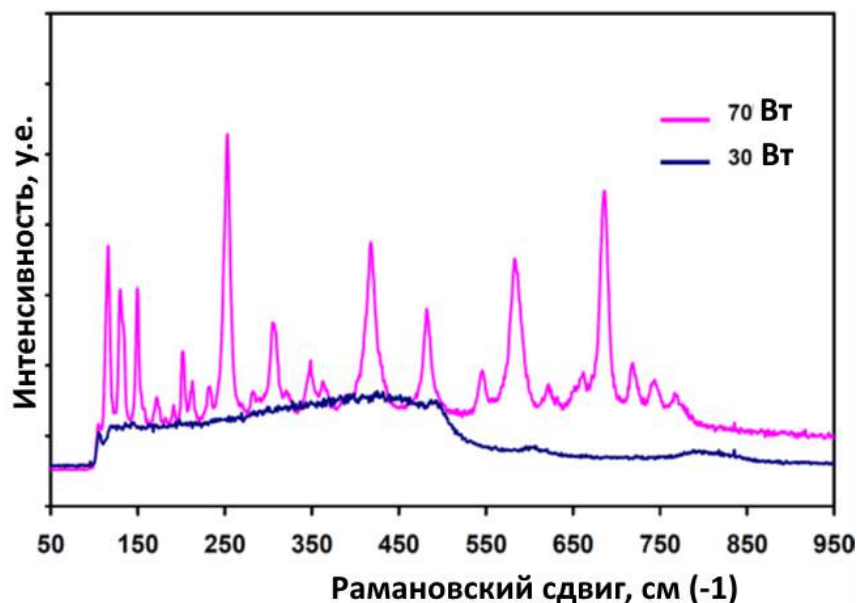


Рисунок 3.55 – Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок оксида галлия, полученных на подложке из с-сапфира при различных мощностях плазменного разряда

### 3.4. Легирование тонких пленок оксида галлия нитридом галлия, оксидом цинка и оксидом алюминия

#### 3.4.1 Допирование оксида галлия нитридом галлия.

##### 3.4.1.1 ОЭС плазмохимического процесса

Для определения возбужденных частиц в плазме, а также предположения возможного механизма плазмохимического процесса была выполнена оптическая эмиссионная диагностика. Эмиссионные спектры плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при различном содержании азота: а – 1%; b – 3%; c – 7% представлены на рисунке 3.56. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280 – 1100 нм.

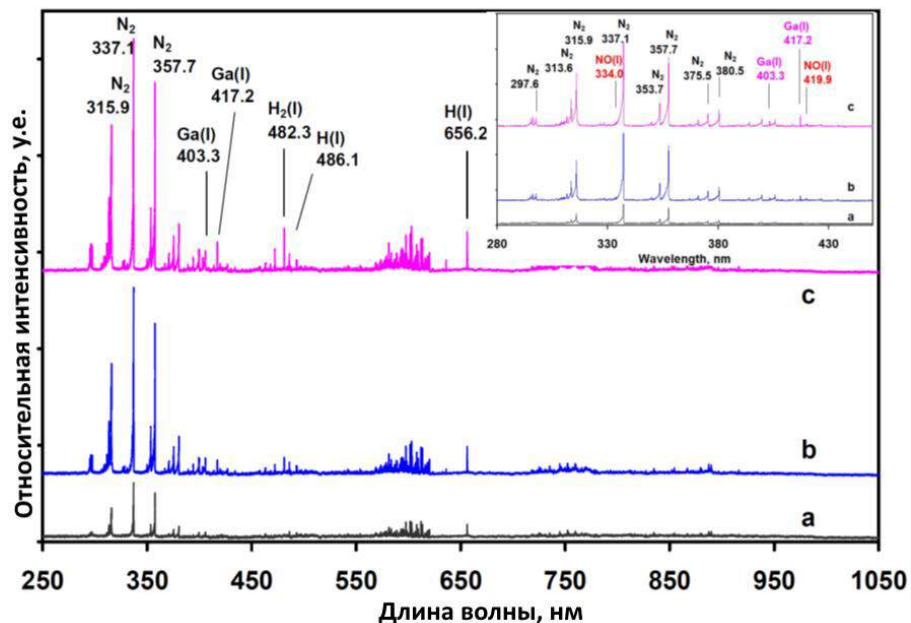


Рисунок 3.56 – Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при различном содержании азота: а – 1%; б – 3%; с – 7%. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280 – 1100 нм

В диапазоне 450-900 нм наблюдаются молекулярные и атомарные линии возбужденных частиц водорода и кислорода. Достаточно интенсивные эмиссионные линии атомов галлия Ga(I) наблюдаются при 403.30, 417.20 нм. Ранее было показано, что в условиях плазменного разряда протекают следующие элементарные реакции (3.42) - (3.50):





При добавлении азота к смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> в спектре плазмы наблюдаются эмиссионные линии N<sub>2</sub> (296.71, 313.62, 315.90, 337.11, 353.74, 357.71 и 380.51 нм). Возбуждение электронным ударом протекает по реакции:



Кроме того, в спектре присутствуют слабые линии при 334.01 и 419.93 нм отнесенные к возбужденным молекулам NO, и очень слабые линии при 388.43 и 391.44 нм (переходы N<sub>2</sub>(B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) → N<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)) характерные для катионов N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Следует отметить, что в наших условиях не происходит образование атомарного азота, т.к. в спектре плазмы отсутствуют характерные интенсивные линии при 745.82 и 869.01 нм. Образование окиси азота является результатом протекания следующих реакции (3.52-3.53):



Образующиеся радикалы атомов азота могут участвовать в реакциях с другими фрагментами плазмообразующей смеси с образованием, в том числе, фазы нитрида галлия (3.54):



Таким образом, образование оксида галлия в смеси (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) возможно, как минимум, по двум механизмам – непосредственным окислением кислородом, а также оксидом азота. На подложках из *c*-сапфира были

получены образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных нитридом галлия, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 7 мол. %.

### **3.4.1.2 Сканирующая электронная микроскопия**

Морфология поверхности образцов была изучена методом Сканирующей электронной микроскопии. Полученные изображения приведены на рисунке 3.57. Можно отметить, что размер и форма структурных фрагментов существенно различна. Поверхность образца с минимальным содержанием нитрида галлия образована мелкими кристаллами с размерами от нескольких сотен нанометров до 1 микрона и сферическими частицами с размерами в несколько микрон.

Увеличение содержания нитрида галлия приводит существенному изменению морфологии поверхности, структура которой сформирована главным образом из поликристаллических «чешуек» со средним размером 1-3 микрона.

Дальнейшее увеличение содержания нитрида галлия приводит образованию нитевидных нанокристаллических структур толщиной несколько десятков нанометров в окружении поликристаллических фрагментов с размерами от одного до нескольких микрон.



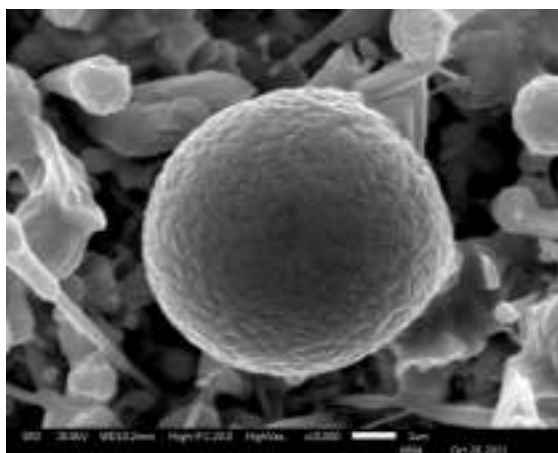
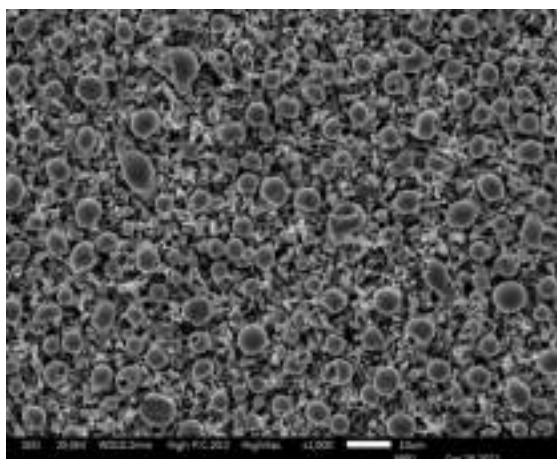
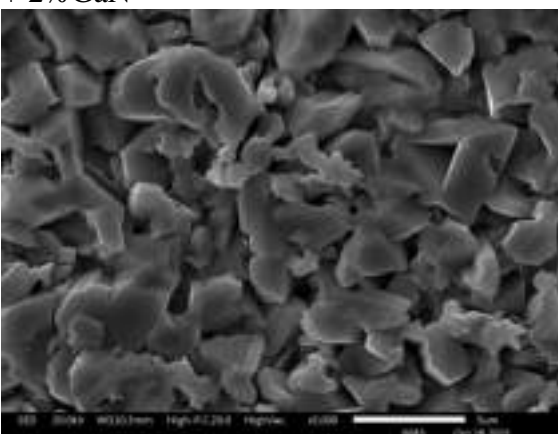
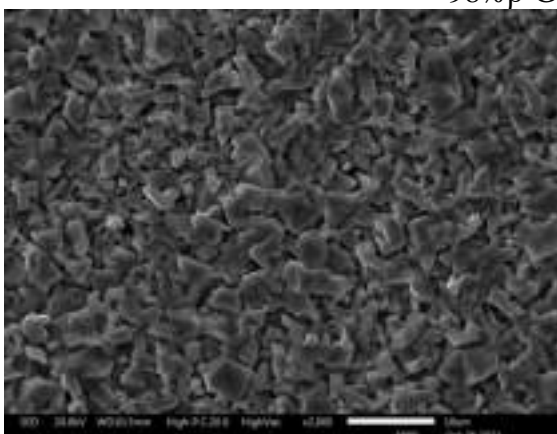
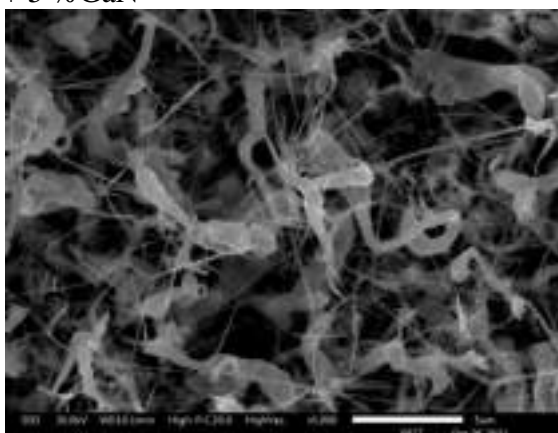
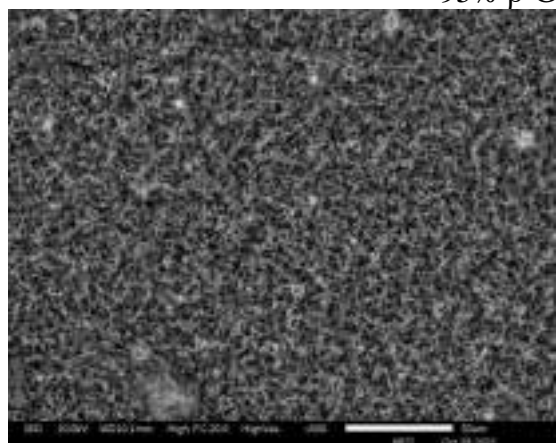
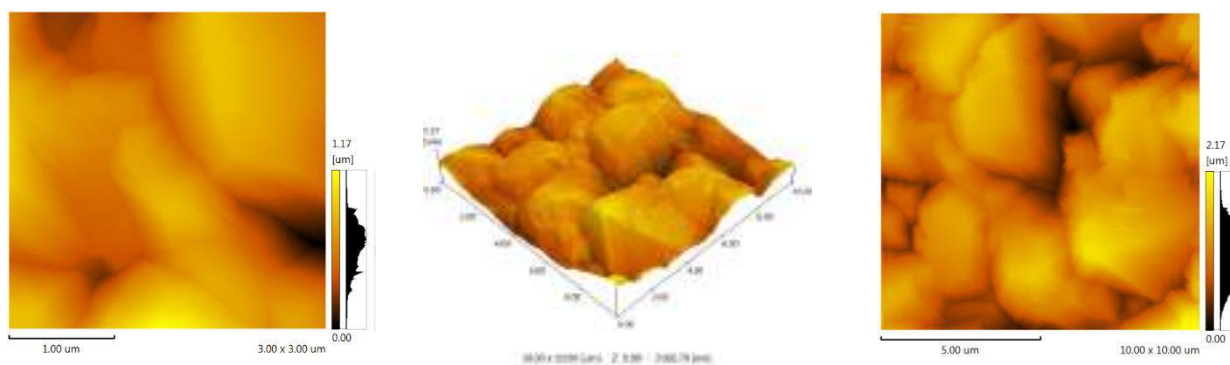
98%  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% GaN95%  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% GaN93%  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7% GaN

Рисунок 3.57 – СЭМ-изображения образцов оксида галлия, легированных нитридом галлия

### 3.4.1.3 Атомно-силовая микроскопия

Образцы полученных материалов были изучены методом атомно-силовой микроскопии. Ввиду высокой шероховатости поверхности удалось получить изображение только одного образца, рисунке 3.58, при этом  $R_a$  — средняя арифметическая шероховатость поверхности составила 144.34 нм,  $R_q$  — средняя квадратичная шероховатость 179.70 нм и  $R_z$ —шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин) – 576.57 нм.



$$R_a = 144.34 \text{ нм}, R_z = 576.57 \text{ нм}, R_q = 179.70 \text{ нм}$$

Рисунок 3.58 – АСМ-изображение поликристаллического образца оксида галлия, легированного нитридом галлия

Таким образом данные, полученные методом АСМ, еще раз косвенно подтверждают, что осажденные пленки имеют поликристаллическую структуру с высокой шероховатостью.

### 3.4.1.4 Результаты РФА

На рисунке 3.59 представлены кривые рентгеновской дифракции пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нелегированной (качестве образца сравнения) и легированных нитридом галлия. Пленка чистого оксида галлия показывает монокристаллическую структуру  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (201). Добавление азота в плазмообразующую смесь приводит к появлению в пленках фазы GaN. На дифрактограммах наблюдаются три явных пика, относящиеся к структуре типа вюрцита с параметрами решетки  $a = 3.1894 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.18614 \text{ \AA}$  (PDF 01-073-7289). В свою очередь образование фазы нитрида галлия нарушает ориентированный рост оксида галлия, и образуется поликристаллический  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с параметрами решетки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$  (PDF 00-043-1012), что говорит о наличии массива дифракционных пиков на кривых РФА. При этом преимущественная ориентация меняется с (201) для чистого оксида галлия на (002) для пленок, легированных GaN.

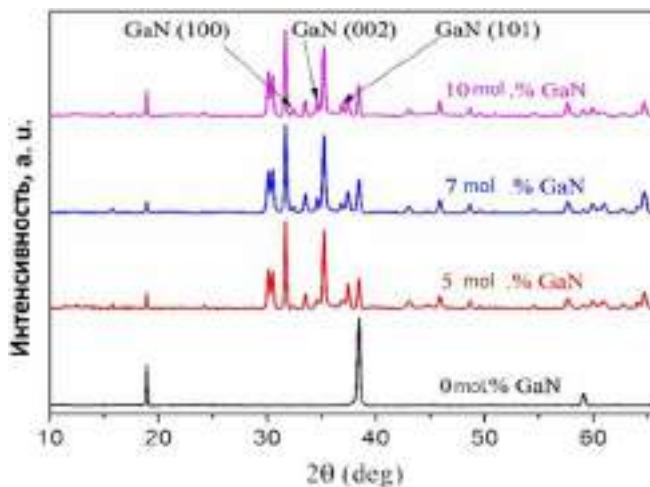


Рисунок 3.59 – Дифрактограммы пленок оксида галлия, допированных GaN с разной концентрацией легирования.

Детальный анализ кривых РФА показал, что среднее положение наблюдаемых дифракционных максимумов не изменяется при легировании

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  нитридом галлия. Таким образом можно считать, что параметры решеток и оксида, и нитрида галлия, практически постоянны. В частности, для оксида галлия отсутствует какая-либо тенденция к расширению или сжатию параметров элементарной ячейки в целом, при появлении нитридной фазы. Незаметные изменения параметров решетки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  по сравнению со значениями пленки чистого оксида галлия указывают на очень низкую растворимость азота в кислородной подрешетке  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Однако полуширина пиков от  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  слегка претерпевает изменения. Исходя из этого, нами был рассчитан средний размер кристаллитов ( $D$ ) фазы оксида галлия по интенсивным пикам (002) и (-201) с использованием уравнения Шерера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.55)$$

где  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (0.94),  $\beta$  - полуширина пика. Было установлено, что размер кристаллитов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  увеличивается при введении нитрида галлия составляет приблизительно с 33 до 40 нм. При этом плотность дислокаций ( $\delta$ ), рассчитанная по формуле, приведенной в работе [312], уменьшается с  $0.9 \cdot 10^{15}$  до  $0.6 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . В тонких пленках деформация возникает из-за дефектов кристаллической решетки, включая вакансии, дислокации и антиструктурные дефекты. Значения деформации ( $\varepsilon$ ) в наших пленках, полученная с использованием соотношения:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \beta_s \cot \theta, \quad (3.56)$$

где  $\beta_s$  - интегральная ширина пика, уменьшается с 0.0072 до 0.0065.

Подобный анализ наблюдаемых трех пиков от нитрида галлия показал, что средние значения размера кристаллитов, плотности дислокаций и деформации приблизительно равны 34 нм,  $0.9 \cdot 10^{15} \text{ 1/м}^2$  и 0.0078,

соответственно. Однако интенсивности этих дифракционных максимумов малы, что может давать большую погрешность вычислений. Добавим, что на дифрактограммах полученных пленок не было обнаружено никаких других фаз, кроме  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или  $\alpha$ -GaN. Подобный характер наблюдался в работах [312, 313] по аммонолизу оксида галлия.

### 3.4.1.5 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных нитридом галлия показаны на рисунке 3.60. Комбинационно-активные моды у  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следующие: моды растяжения и изгиба тетраэдра GaO<sub>4</sub> на высоких частотах (770-500 см<sup>-1</sup>), моды деформации октаэдра GaO<sub>6</sub> на средних частотах (480-310 см<sup>-1</sup>) и колебательные и трансляционные моды цепочек тетраэдров и октаэдров на низких частотах (200 см<sup>-1</sup> и менее).

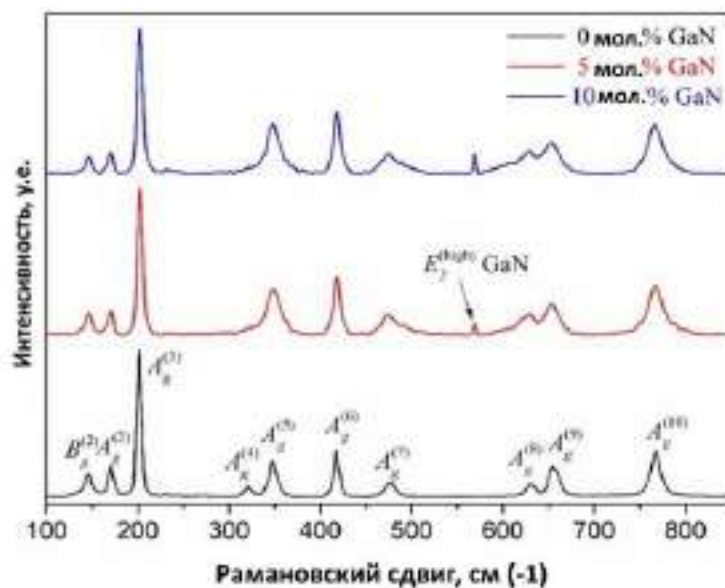


Рисунок 3.60 – Спектры КРС пленок оксида галлия, легированных GaN с разной концентрацией легирования.

Из рисунка 3.60 видно, что пики комбинационного рассеяния от оксида галлия почти не изменяются до и после введения азота в плазмообразующую смесь за исключением моды  $A_g^{(4)}$ . Однако на спектрах КРС для пленок, легированных нитридом галлия, отчетливо наблюдается полоса вблизи  $569 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к высокочастотной фононной моде  $E_2^{(\text{high})}$  от GaN [314]. Таким образом, появление фазы GaN практически не оказывает влияния на кристаллическую решетку  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , что согласуется с результатами по рентгеновской дифракции.

#### **3.4.1.6 Дальнейшие перспективные исследования**

Полученные образцы тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных GaN, переданы для дальнейших исследований в Центр "Перспективные технологии в микроэлектронике" НИ ТГУ, зав. лаб. R&D к.ф-мат. наук Алмаеву А. В. Образцы будут разделены на две части, одна часть будет исследована без отжига, другая - после отжига. Также будут исследованы структурные изменения в материалах после отжига методами РФА, АСМ и КРС. Далее будут сформированы контакты Ti/Au и/или Pt напылением через маску в зависимости от количества образцов и их площади. Будут созданы планарные металл-полупроводник-металл структуры, оптимальные для УФ газовых сенсоров. Для определения электрофизических параметров материалов будут измерены ВАХ и, при необходимости, ВФХ при различных температурах (от комнатной до  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.4.2 Легирование тонких пленок $\beta$ -оксида галлия ZnO

#### 3.4.2.1 Оптическая эмиссионная диагностика

На рисунке 3.61 представлены эмиссионные спектры смеси Ga-Zn-H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (2:1). При температуре источника цинка 400 °С спектр плазмы представлен интенсивными эмиссионными линиями атомов Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, интенсивные линии Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм, и слабые линии при 213.86, 307.59, 334.50, 462.98, 468.01, 506.86, 518.17, 623.80 нм, также отнесенные к атомам Zn(I).

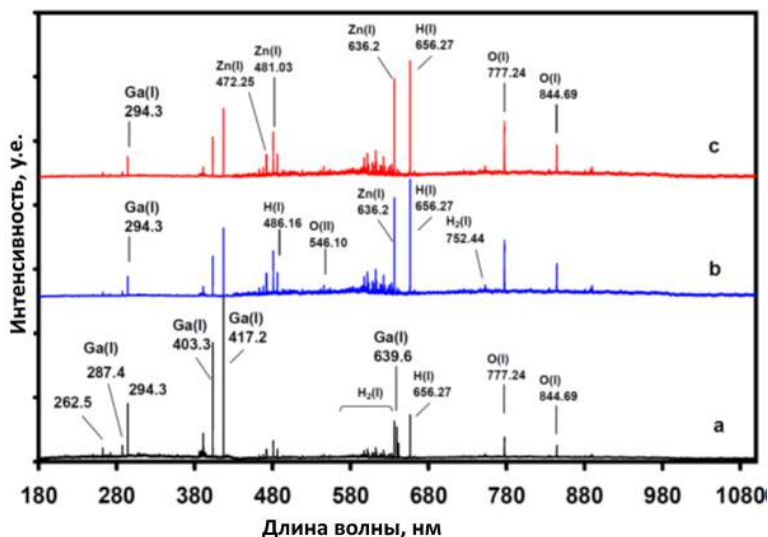


Рисунок 3.61 – Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Zn при различной температуре источника Zn: а – 400°C; б – 415°C; в – 430°C

Кроме того, наблюдаются атомарные линии кислорода O(I) при 777.24, 844.69 нм и слабых линий O(II) при 511.27, 541.74 и 546.10 нм. При температуре источника цинка 415 °С в эмиссионном спектре плазмы (рисунок 3.61) наблюдается возрастание интенсивности линии Zn(I) при 472.25, 481.04, 636.23 нм. Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента эмиссионные линии атомов Zn (II) не наблюдаются. Кроме того, в спектре

плазмы обнаружены линии при 228.78, 326.08, 615.15, 652.15, 668.98 нм, которые, вероятно, относятся к возбужденным частицам продуктов реакции типа  $[-\text{Zn-O}]^*$ , и которые при осаждении на подложку становятся элементами начального структурообразования решетки. На подложках из *c*-сапфира получены образцы тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных цинком, при этом содержание Zn варьировалось от 0 до 10 мол.%.

### 3.4.2.2 Результаты СЭМ

Образцы тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных оксидом цинка, были исследованы метода сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты представлены на рисунке 3.62.

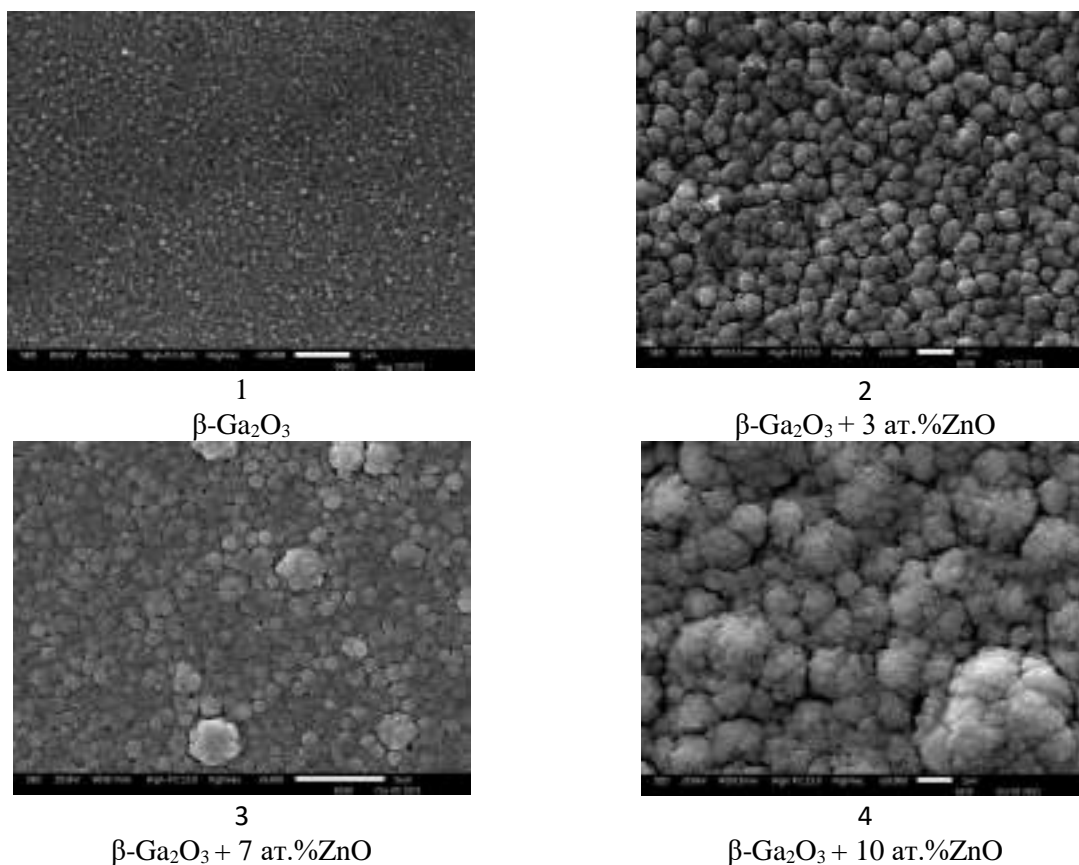


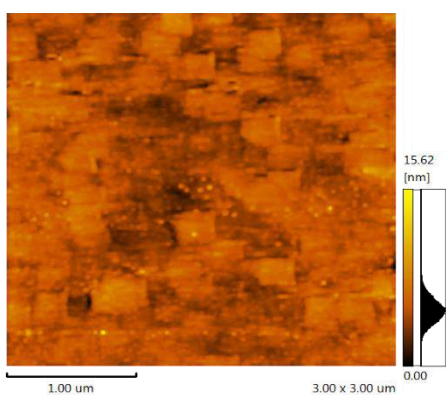
Рисунок 3.62 – Результаты СЭМ образцов пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных ZnO



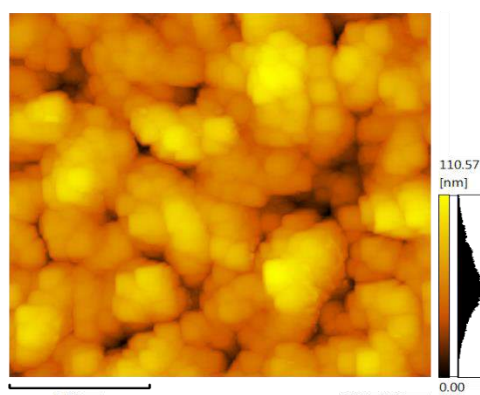
Как следует из данных, приведенных на рисунке 3.62 внедрение оксида цинка в оксид галлия и дальнейшее увеличение его содержания приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность.

### 3.4.2.3 Результаты АСМ

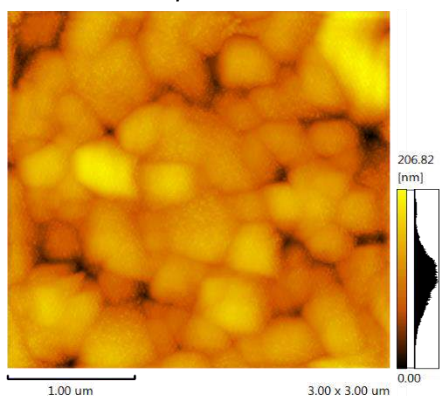
Образцы тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных цинком были исследованы методом СЭМ. Результаты представлены на рисунке 3.63.



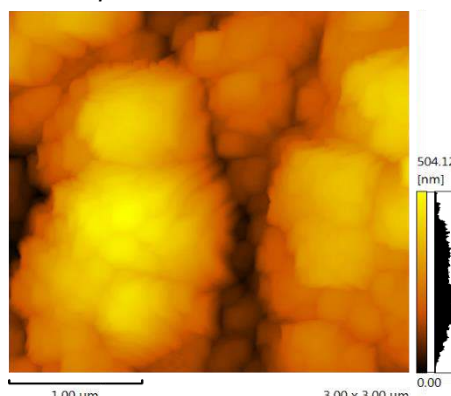
1-Ra = 0.88 нм, Rz = 6.47 нм, Rq = 1.12 нм  
 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$



2-Ra = 15.17 нм, Rz = 55.04 нм, Rq = 18.93 нм  
 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 3 \text{ мол.}\% \text{ZnO}$



3-Ra = 23.82 нм, Rz = 101.67 нм, Rq = 30.51 нм  
 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 7 \text{ мол.}\% \text{ZnO}$



4-Ra = 88.84 нм, Rz = 249.55 нм, Rq = 106.23 нм  
 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + 10 \text{ мол.}\% \text{ZnO}$

Рисунок 3.63 – Результаты исследования образцов тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных оксидом цинка методом АСМ

Представленные данные позволяют сделать вывод, что средняя арифметическая шероховатость поверхности  $R_a$  резко увеличивается примерно 0.9 нм (образец 1) до 90 нм (образец 4), а шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам  $R_z$  - с 6.5 до 250 нм. Таким образом легирование оксидом цинка приводит к ухудшению качества поверхности, что согласуется с данными СЭМ.

#### 3.4.2.4 Результаты РФА

На рисунке 3.64 показаны кривые рентгеновской дифракции нелегированной и легированных оксидом цинка пленок  $Ga_2O_3$ . Для чистого оксида галлия (нижняя кривая) высокий дифракционный пик в области  $38.4^\circ$  относится к Брегговскому отражению от плоскости с индексами  $(\bar{4}02)$ , а менее интенсивные рефлексы при  $18.9^\circ$  и  $59.2^\circ$  связаны с плоскостями  $(\bar{2}01)$  и  $(\bar{6}03)$ , соответственно.

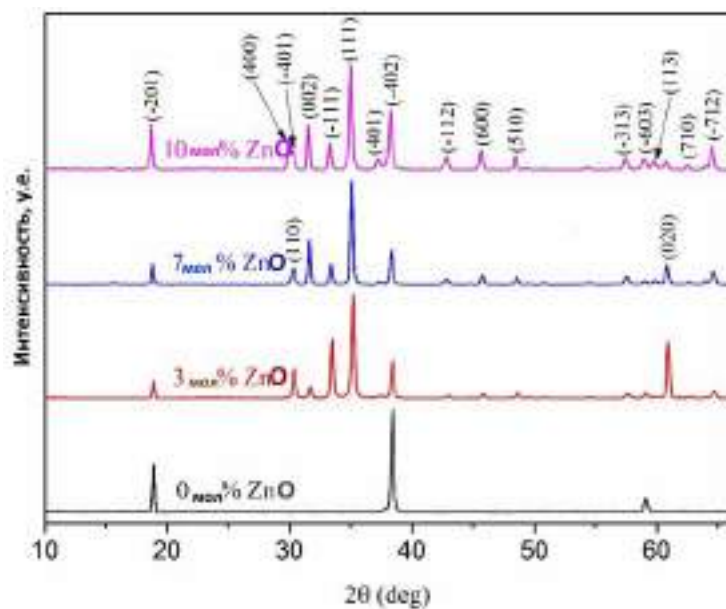


Рисунок 3.64 – Дифрактограммы пленок оксида галлия, допированных оксидом цинка с разной концентрацией легирования

Это указывает на присутствие монокристаллической  $\beta$ -фазы оксида галлия с ориентацией (-201) на сапфировых подложках  $c$ -среза (PDF 00-043-1012). При легировании пленок цинком на дифракционных кривых появляется целый набор максимумов, относящихся к поликристаллическому  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом преимущественная ориентация становится (111). К тому же с увеличением количества цинка возрастает интенсивность большинства пиков по отношению к максимальному рефлексу (111). Таким образом введение цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания - к повышению поликристалличности, что в свою очередь дает более крупные зерна на изображениях СЭМ и большую шероховатость на изображениях АСМ. Также можно заметить, что наблюдаемые дифракционные пики слегка смещаются в сторону меньших углов с увеличением концентрации цинка в пленках. Поскольку ионный радиус Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å) немного больше, чем радиус Ga<sup>3+</sup> (0.62 Å), то включение цинка в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, заменяющего галлий, приводит к увеличению постоянных решетки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.4.2.5 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния

Рамановские активные фононные моды тесно связаны с симметрией кристаллической структуры. В моноклинной структуре кристалла  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - два октаэдра [GaO<sub>6</sub>], соединенные с двумя тетраэдрами [GaO<sub>4</sub>], образуют двойные цепочки вдоль оси  $b$ . Каждая примитивная ячейка  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоит из 10 атомов, генерирующих 30 фононных мод, 27 из которых являются оптическими фононами. Эти оптические моды в центре зоны Бриллюэна могут быть выражены как [315] (3.57):

$$\Gamma^{opt} = 10A_g + 5B_g + 4A_u + 8B_u. \quad (3.57)$$

Фононные моды с симметрией  $A_g$  и  $B_g$  являются комбинационно-активными, а с симметрией  $A_u$  и  $B_u$  - ИК-активными.

На рисунке 3.65 представлены спектры КРС пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , легированных оксидом цинка, которые в значительной степени согласуются со спектром чистого  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (нижняя кривая). Спектры комбинационного рассеяния света образцов можно разделить на три части в соответствии с диапазоном частот наблюдаемых колебательных полос [315]. Высокочастотные максимумы (выше  $600 \text{ см}^{-1}$ ) при  $631$ ,  $654$  и  $767 \text{ см}^{-1}$  относятся к модам валентных и изгибных колебаний тетраэдров  $\text{GaO}_4$

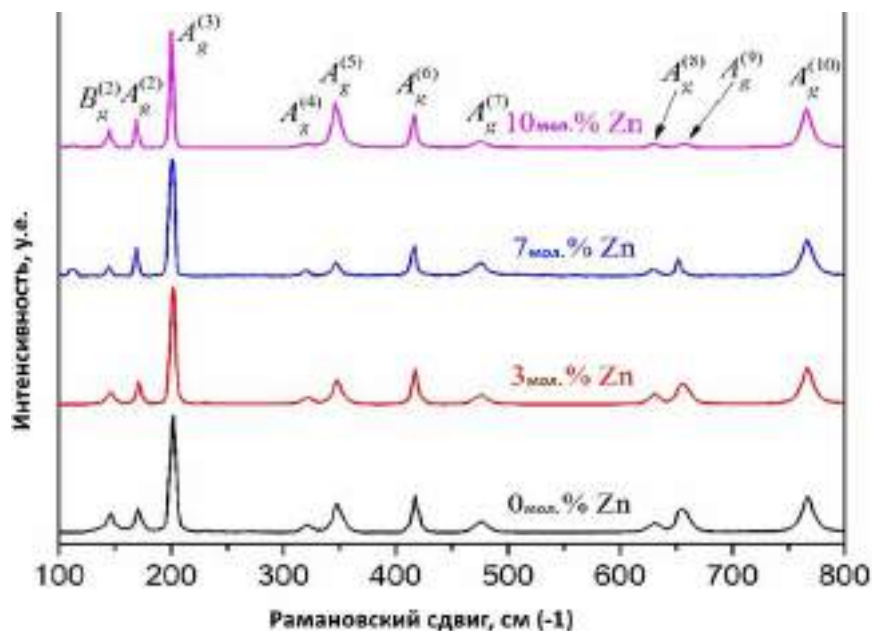


Рисунок 3.65 – Спектры КРС пленок оксида галлия, легированных ZnO с разной концентрацией легирования.

Пики  $322$ ,  $348$ ,  $417$  и  $477 \text{ см}^{-1}$  в средней области частот ( $300 - 600 \text{ см}^{-1}$ ) принадлежат модам изгибных колебаний октаэдров  $\text{GaO}_6$ . Основной причиной появления полос при  $146$ ,  $171$ , а также  $202 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотном диапазоне (ниже  $300 \text{ см}^{-1}$ ) являются либрации и трансляции цепочек  $\text{GaO}_4\text{--GaO}_6$ . Интенсивный пик в области  $202 \text{ см}^{-1}$  (мода  $A_g^{(3)}$ ) обусловлен модой колебаний

типичной цепочки Ga–O. Сравнивая спектры комбинационного рассеяния нелегированного и легированных цинком с различной концентрацией образцов, было обнаружено, что на спектрах не наблюдается заметных сдвигов пиков. Однако мода  $A_g^{(3)}$  в спектре пленок слегка сдвигается в сторону меньших значений рамановского сдвига по мере увеличения уровня легирования цинком. А именно, для нелегированной и легированной 3 мол.% ZnO пленки положение данного пика находится вблизи  $202\text{ см}^{-1}$ . С дальнейшим ростом концентрации цинка пик смещается к  $201\text{ см}^{-1}$  и  $200\text{ см}^{-1}$  при 7 и 10 мол.% ZnO, соответственно. Едва заметный сдвиг связан с тем, что атомный радиус Zn близок к радиусу Ga. Во время формирования кристаллической структуры  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , легированных Zn, небольшая часть галлия в узлах решетки может быть заменена на цинк. Ионы Zn, внедренные в решетку оксида галлия, разрушают исходную связь Ga–O и преобразуют колебательные или трансляционные моды цепочек  $\text{GaO}_4$ - $\text{GaO}_6$ . В силу этого, лишь когда количество Zn увеличивается до определенной степени, происходит заметный сдвиг.

#### **3.4.2.6. Спектры катодолуминесценции пленок оксида галлия, допированных Zn**

Спектры катодолуминесценции при комнатной температуре нелегированной пленки  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и пленки, легированной 0.5 мол. % оксида цинка, приведены на рисунке 3.66. На спектрах наблюдается широкая люминесценция, положение которой сдвинуто в длинноволновую область для случая легированной пленки. Методом аппроксимации суммой гауссовых функций нами были проанализированы измеренные спектры. Оба спектры содержат три полосы излучения синей и одну полосу зеленой люминесценций.

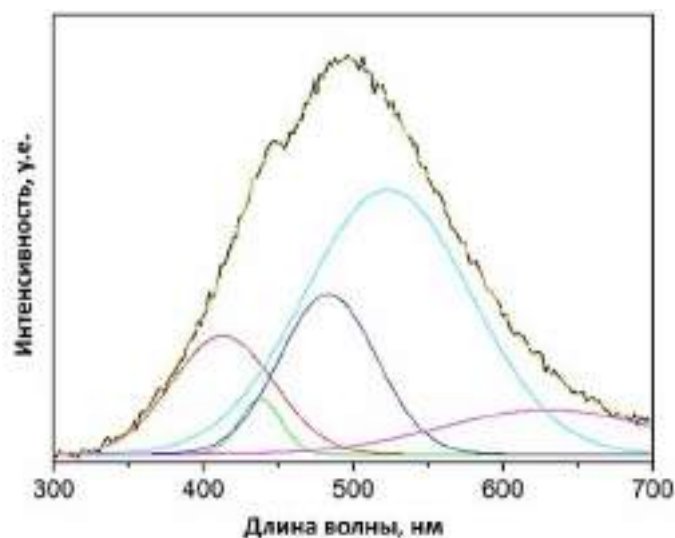
Полосы синей люминесценции сосредоточены в области 410, 439 и 475-482 нм, а зеленой – 523 нм. Помимо этого, у легированной оксидом цинка пленки наблюдается слабая полоса красной люминесценции при 630 нм. Полоса излучения с центром при 410 нм является доминирующей в нелегированной пленке  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Положение этой полосы не зависит от легирования оксида цинка, однако ее интенсивность уменьшается при допировании.

Согласно работе [317] полоса в области 410 нм вызвана излучательным переходом электрона от донорного уровня  $V_O$ , связанного с вакансиями кислорода, в валентную зону. При этом положение самого донорный уровня  $V_O$  можно оценить по формуле:  $E_D = E_g - E_{BL}$ , где  $E_{BL}$  – энергия синей эмиссии.

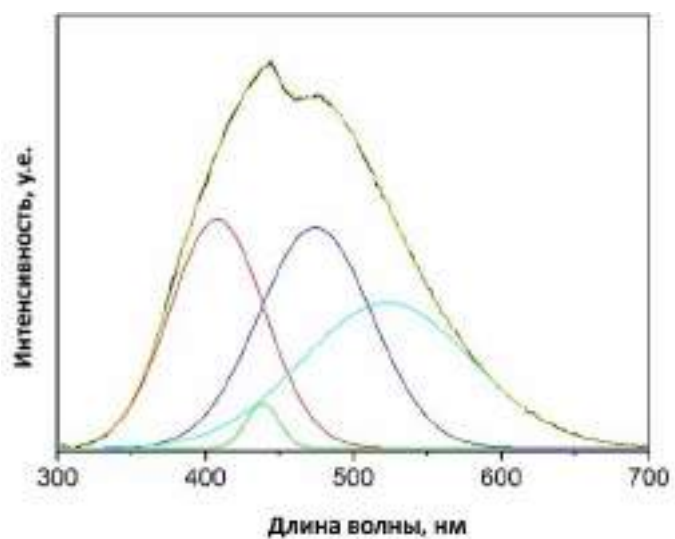
Таким образом положение  $V_O$  находится приблизительно на расстоянии 1.8 эВ от дна зоны проводимости, что согласуется с теоретическими расчетами [318], а сама вакансия кислорода создает достаточно глубокий донорный уровень и должна слабо влиять на  $n$ -тип проводимости оксида галлия.

Положение и интенсивность люминесценции при 439 нм практически постоянны и не зависят от присутствия оксида цинка в оксиде галлия. Предполагается, что эта появление этой полосы вызвано рекомбинацией электронов, обеспечиваемых донорным уровнем  $V_O$ , и дырок, обеспечиваемых акцепторным уровнем  $V_{Ga}-V_O$  (пара вакансий галлия и кислорода) [319]. Эмиссия на 475-482 и 523 нм приписываются рекомбинации электронов, обеспечиваемых  $V_O$ , с дырками в  $V_{Ga}$  (вакансия галлия) или  $V_{Ga}-V_O$  [320- 322]. Интенсивности этих полос «меняются местами» при легировании оксидом цинка, т.е. примесь влияет на вероятность этих переходом. А именно, в легированной пленке становится наиболее вероятным более низкоэнергетический переход при 523 нм. Наконец, появление полосы красной люминесценции в области 630 нм при легировании пленки оксида

галлия оксидом цинка, по-видимому, связана с образованием акцепторного уровня ZnGa (замещение атома галлия атомом цинка).



*A*



*B*

Рисунок 3.66 – Спектры катодолуминесценции чистой пленки оксида галлия (*a*) и пленки, легированной 0.5 мол. % ZnO (*b*).

Дырки, образованные новым примесным уровнем ZnGa, рекомбинируют с электронами, поступающими от донорного уровня VO, вызывая появление красной люминесценции. Это предположение согласуется

с результатами работы [322]. Исходя из этого, положение акцепторного уровня ZnGa, рассчитанное по формуле:  $E_A = E_g - E_D - E_{RL}$ , где  $E_{RL}$  – энергия красной эмиссии, находится на расстоянии примерно 1 эВ от дна валентной зоны. Таким образом замещение атома галлия на атом цинка создает достаточно глубокий акцепторный уровень, что создает трудность получить проводимость оксида галлия р-типа путем легирования его цинком.

### **3.4.2.7 Электрические свойства пленок оксида галлия, допированных оксидом цинка**

Электрические свойства пленки чистого оксида галлия и пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных Zn, были исследованы помощью измерений эффекта Холла. Полученные параметры (удельное сопротивление, концентрация носителей и их подвижность) приведены в таблице 3.8, из которой видно, что нелегированная пленка  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет проводимость *n*-типа с концентрацией носителей  $1.15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и холловской подвижностью  $0.11 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При легировании пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 мол. % Zn, тип проводимости не может быть четко измерен, а концентрация носителей сначала уменьшается до  $5.64 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Однако при дальнейшем росте содержания цинка в оксиде галлия концентрация носителей увеличивается до  $1.35 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 10 мол.% Zn. Для нелегированной пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводимость *n*-типа означает преобладание донорных дефектов, таких как V<sub>O</sub> [324] и фоновой примеси Si [325].

Доминирующие донорные дефекты генерируют преобладающие электроны, что определенно приводит к *n*-типу проводимости. Однако тип проводимости не может быть чистым для пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных цинком.



Таблица 3.8 – Электрические свойства пленки чистого оксида галлия и пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных Zn

Содержание ZnO, мол. %	Удельное сопротивление, Ом•см	Тип проводимости	Подвижность, см <sup>2</sup> •В <sup>-1</sup> •с <sup>-1</sup>	Концентрация, см <sup>-3</sup>
0	$4.8 \cdot 10^4$	<i>n</i>	0.11	$1.15 \cdot 10^{15}$
3	$8.3 \cdot 10^6$	?	0.13	$5.64 \cdot 10^{12}$
7	$3.4 \cdot 10^6$	?	0.22	$8.42 \cdot 10^{12}$
10	$2.9 \cdot 10^6$	?	0.16	$1.35 \cdot 10^{13}$

Это связано с тем, что после легирования пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидом цинка наряду с электронами образуются дырки и, по-видимому, в нашем случае отношение концентраций дырок к электронам приблизительно равно 1. Это приводит к тому, что система Холла не может различать тип проводимости, то есть концентрация дырок немного больше  $1.15 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Результаты рентгенофазового анализа, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают, что атом цинка замещает позицию атома галлия. Так как внешняя оболочка атома Zn имеет два электрона, а не три, как у атома Ga, то замещение галлия цинком будет работать как акцепторная примесь, которая создаст дырки и обеспечит проводимость *p*-типа. Низкая концентрация дырок может быть увеличена за счет процессов отжига, который будет исследован в дальнейшем. Однако, как отмечалось выше в результатах по катодолюминесценции замещение атома галлия на атом цинка создает достаточно глубокий акцепторный уровень, что создает трудность получить проводимость оксида галлия *p*-типа.

### 3.4.3. Легирование тонких пленок $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ оксидом алюминия

#### 3.4.3.1 Оптическая эмиссионная диагностика

На рисунке 3.67 представлены эмиссионные спектры плазмы газовой смеси при синтезе оксида галлия, легированного оксидом алюминия.

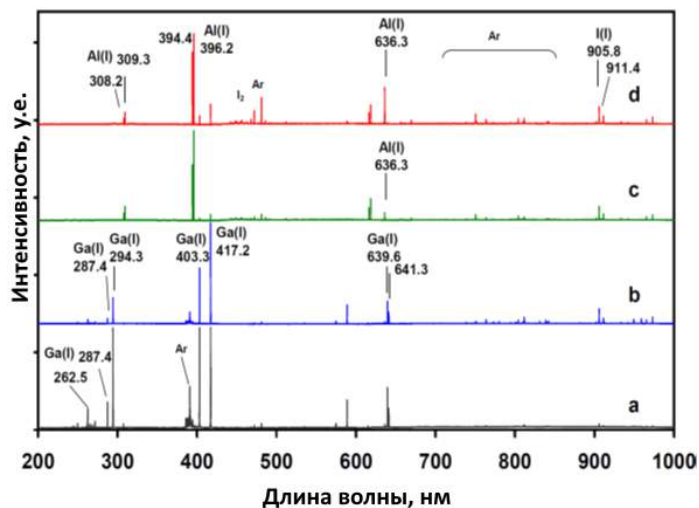
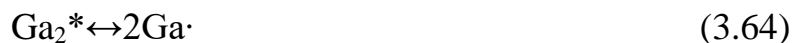


Рисунок 3.67 – Эмиссионный спектр плазмы смеси  $\text{Ga-H}_2\text{-O}_2\text{-Ar-AlI}_3$  при различном содержании  $\text{AlI}_3$  газовой фазы: а – 0%; б – 1%; в – 3%; г – 5%.

При отсутствии  $\text{AlI}_3$  (рисунок 3.67а) спектр представлен интенсивными линиями  $\text{Ga(I)}$  262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, слабыми линиями атомов аргона  $\text{Ar(I)}$  и кислорода  $\text{O(I)}$ . При попадании в разряд плазмы трииодида алюминия (рисунок 3.67б) наблюдается уменьшение интенсивности линий  $\text{Ga(I)}$ , и появление атомарных линий алюминия  $\text{Al(I)}$  при 308.2, 309.3, 294.4, 396.2, 636.3 нм, и  $\text{I(I)}$  183.0, 184.4, 187.6 и 206.2, 905.8, 911.4 нм, а также системы бесструктурных континуумов в диапазоне 440-470 нм от молекулы  $\text{I}_2$ , форма этих континуумов указывает на возможное присутствие в плазме иода в ионной форме.

При дальнейшем увеличении содержания трииодида алюминия (рисунок 3.67 с, d) в газовой смеси растет интенсивность линий Al(I). Присутствие в спектрах эмиссионных линий от молекулярных фрагментов йода, скорее всего, обусловлено образованием I<sub>2</sub> в следствии диспропорционирования исходного AlI<sub>3</sub> при взаимодействии с следовыми количествами влаги, остающимися на стенках реактора и источника AlI<sub>3</sub> после откачки.



В реакциях 3.58-3.67 вместо атомов галлия могут участвовать атомы алюминия. Образующиеся реакционноспособные частицы плазменной смеси формируют на подложке твердую фазу.

На подложках из *c*-сапфира были получены тонкие пленки β-оксида галлия, легированные оксидом алюминия, при этом содержание оксида алюминия варьировалось от 0 до 8 мол.%.

### 3.4.3.2 СЭМ тонких пленок оксида галлия, легированных Al

Образцы тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием, были изучены методом СЭМ. Результаты представлены на рисунке 3.68.

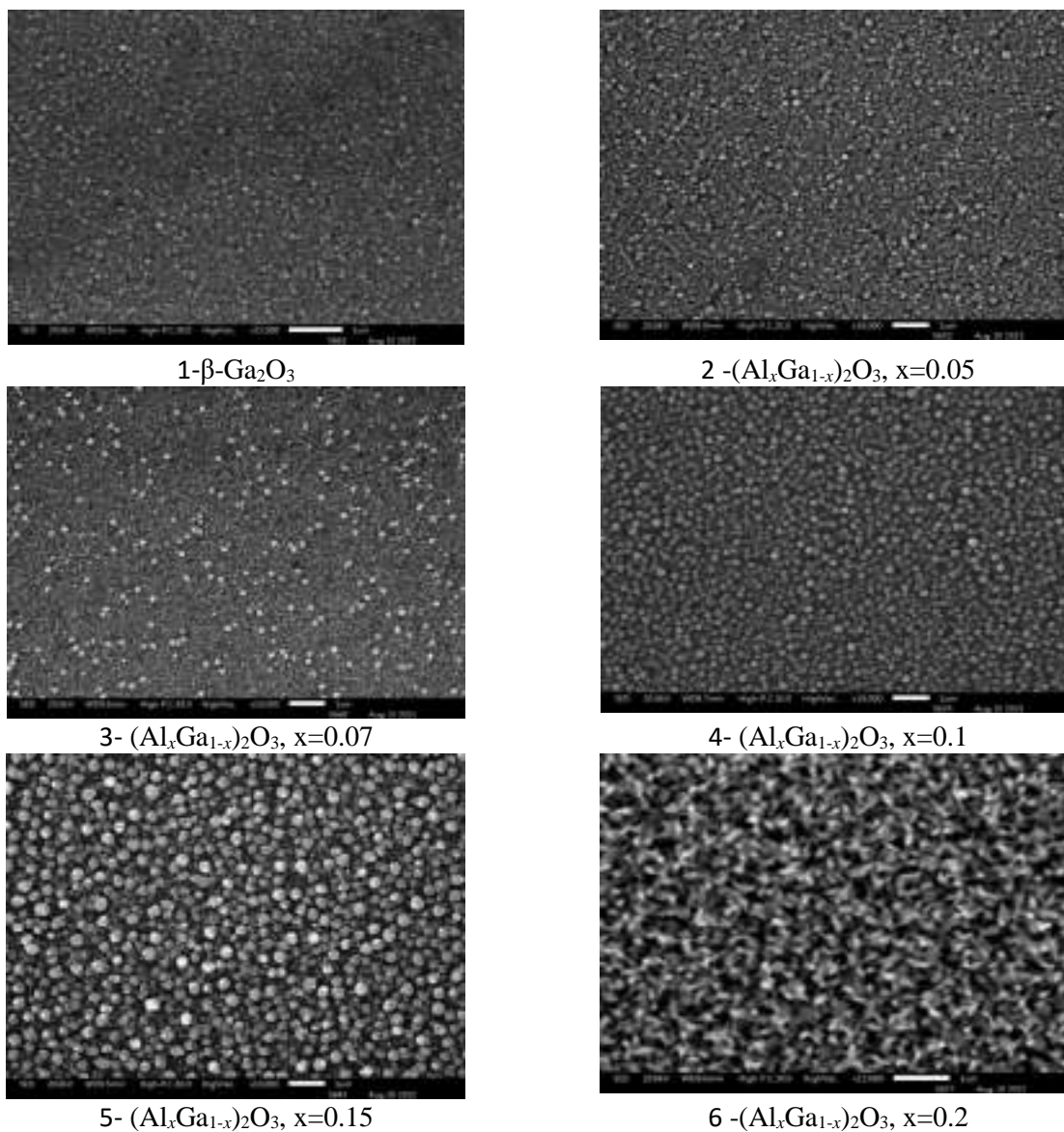


Рисунок 3.68 – СЭМ поверхности пленок оксида галлия, легированных Al.

Увеличение концентрации Al в тонких пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность, а также их формы - с круглых на вытянутые конусообразные.

### 3.4.3.3 АСМ образцов тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием

Образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных оксидом алюминия, были исследованы методом АСМ. Результаты представлены на рисунке 3.69.

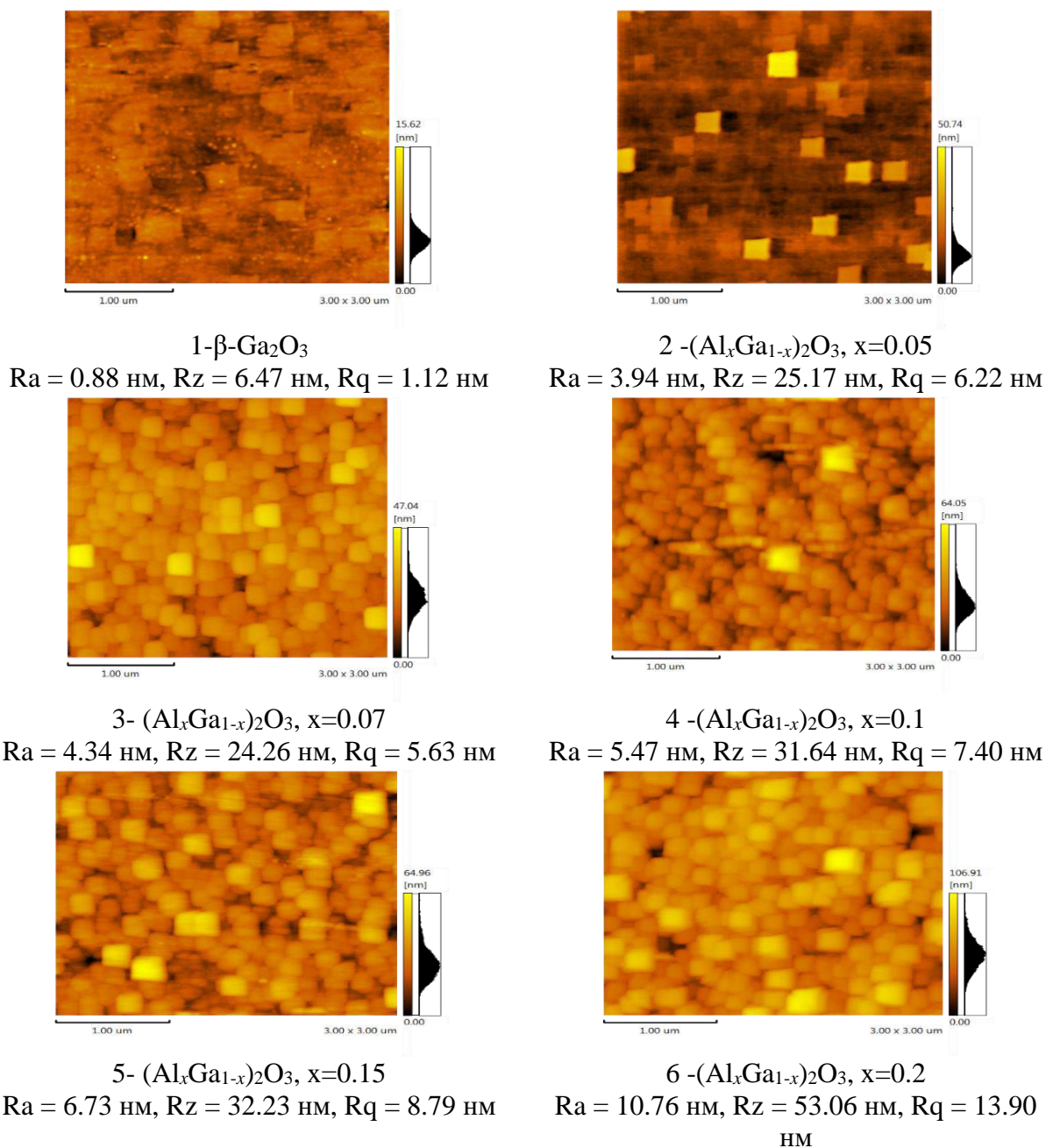


Рисунок 3.69 – Изображения поверхности тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных оксидом алюминия

Рост содержания алюминия в тонких пленках  $\beta$ -оксида галлия приводит к росту шероховатости поверхности материалов. Пленка, не содержащая алюминий (образец 1), имеет структуру близкую к эпитаксиальной и величину средней арифметической шероховатости поверхности  $R_a$  - менее одного нм. Постепенное увеличение содержания оксида алюминия до 20 мол.% (образец б) приводит к увеличению величины  $R_a$  до  $\sim 11$  нм, при этом шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам  $R_z$  увеличивается с  $\sim 7$  нм для пленки чистого  $\beta$ -оксида галлия до  $\sim 53$  нм для пленки, содержащей максимальное количество алюминия.

#### **3.4.3.4 РФА тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием**

Структура пленок  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения (рисунок 3.70). Пленка чистого оксида галлия показывает моноклинную структуру ( $\beta$ - $Ga_2O_3$ ), принадлежащей к пространственной группе  $C_{2/m}$  с параметрами решетки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$  (PDF 00-043-1012). Элементарная ячейка  $\beta$ - $Ga_2O_3$  состоит из двух тетраэдров и двух октаэдров, среди которых тетраэдрический атом Ga координируется с четырьмя атомами O, а октаэдрический атом Ga координируется с шестью атомами O, которые называются тетраэдром  $[GaO_4]$  и октаэдром  $[GaO_6]$ , соответственно. Атомы Al заменяют атомы Ga при легировании, и объем элементарной ячейки  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  уменьшается, а структура решетки искажается, так как Al имеет меньший ионный радиус ( $0.51 \text{ \AA}$ ), чем Ga ( $0.62 \text{ \AA}$ ).

Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  показали только одну фазу  $\beta$ - $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  в исследуемом диапазоне

легирования. Спектры РФА пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами  $(\bar{4}02)$  и  $(\bar{6}03)$ . Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят в кристаллическую решетку  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с образованием твердого раствора.

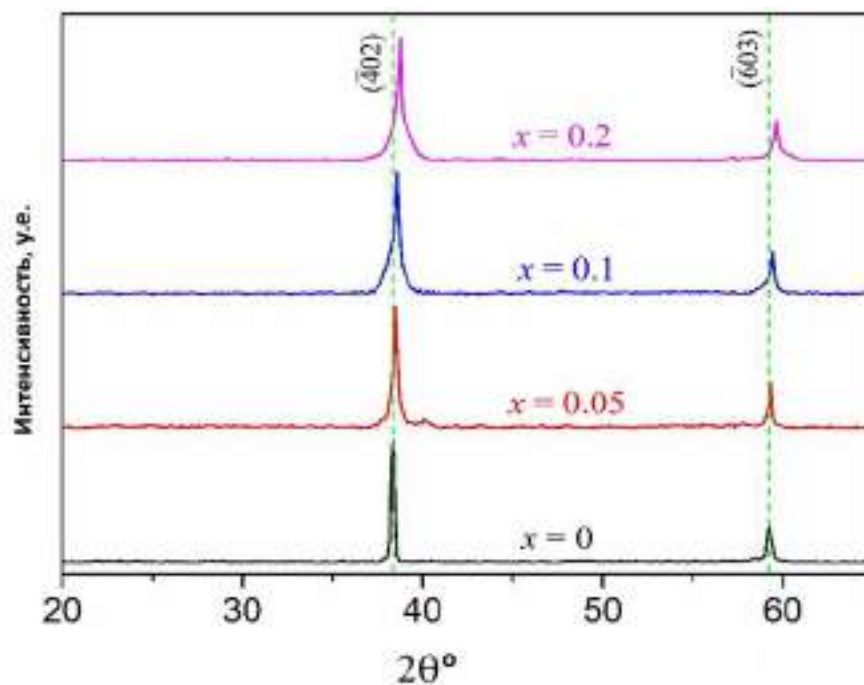


Рисунок 3.70 – Дифрактограммы пленок  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  с различным содержанием алюминия.

Для оценки искажения исходной решетки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  после введения алюминия были определены межплоскостные расстояния по формуле Брэгга:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (3.68)$$

где  $d$  - межплоскостное расстояние между кристаллами,  $\theta$  - угол дифракции,  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения, а  $n$  - порядок дифракции. Для

вычисления был взят наиболее интенсивный дифракционный максимум (-402). Результаты показаны в таблице 3.9. Можно видеть, что межплоскостное расстояние постепенно уменьшается с увеличением содержания Al по сравнению с чистым  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Например, для пленки (Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> межплоскостное расстояние для (-402) уменьшилось на 0.01 Å. Для (Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - искажение кристаллической структуры стало еще более значительным и параметр  $d$  уменьшился примерно на 0.03 Å.

Таблица 3.9 – Рассчитанные из спектров РФА межплоскостные расстояния

Состав	$d_{(-402)}$
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35
(Al <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.95</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34
(Al <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.33
(Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32

#### 3.4.3.5 Скользящего рассеяния света тонких пленок оксида галлия, легированных алюминием

Как уже отмечалось выше,  $\beta$ -модификация Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет моноклинную симметрию и дает 27 оптических фононных мод, 14 из которых комбинационно-активные. На рисунке 3.71 показаны спектры комбинационного рассеяния света от пленок (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием алюминия. Исследование выявило 11 мод  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обнаруженных в диапазоне частот 100-850 см<sup>-1</sup>. С увеличением концентрации Al обнаружен явный монотонный сдвиг фононных мод  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без расщепления каких-либо мод. Также не появляются дополнительные пики. Таким образом, фононные моды этого сплава демонстрируют одномодовое



поведение, и никакой второй фазы в этом диапазоне составов обнаружить не удалось.

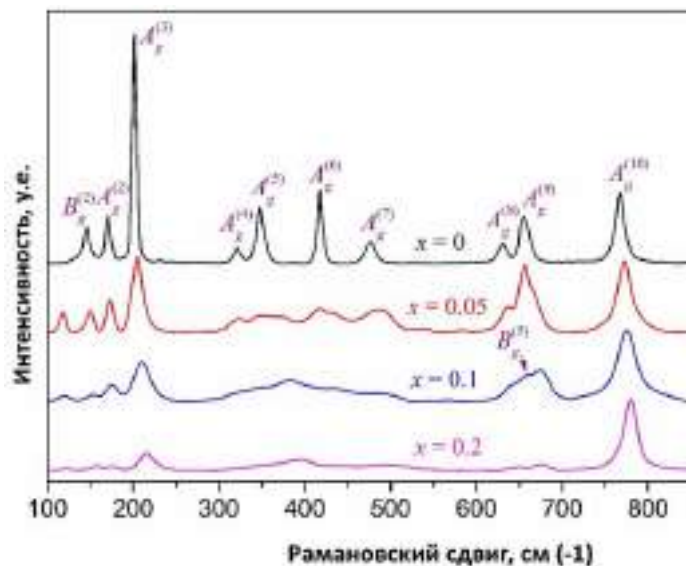


Рисунок 3.71 – СКР пленок  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  с различным содержанием алюминия

Однако по сравнению с пленкой чистого  $\beta$ - $Ga_2O_3$  (верхняя кривая) пики комбинационного рассеяния пленок  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  существенно изменились. За исключением моды  $A_g^{(10)}$ , высота большинства пиков резко снижается наряду с увеличением их полуширины. В спектре пленки  $\beta$ - $Ga_2O_3$  самая интенсивная мода - это  $A_g^{(3)}$ . С введением алюминия ее интенсивность падает, и уже при содержании алюминия  $x \geq 0.1$  наиболее высоким пиком становится мода  $A_g^{(10)}$ . Также было замечено, что формы пиков комбинационного рассеяния в области средних волновых чисел сильно искажаются и больше не остаются пиками правильной лоренцевой формы. Кроме того, полуширина колебательных полос возрастает по сравнению с для чистым  $\beta$ - $Ga_2O_3$ . Это связано с тем, что искажение решетки при замене атомов Ga атомами Al нарушает симметрию кристаллической структуры и ослабляет комбинационные активные моды. Из

спектров КРС также видно, что легирование алюминием оказывает большое влияние на комбинационные моды в области ниже  $<700 \text{ см}^{-1}$ , то есть на деформацию тетраэдров  $[\text{GaO}_4]$  и октаэдров  $[\text{GaO}_6]$ . Поскольку атом Al замещает Ga преимущественно в октаэдрических узлах для кристаллов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  [326], тетраэдры  $[\text{GaO}_4]$  менее искажены, чем октаэдры  $[\text{GaO}_6]$ . Частоты колебаний в области высоких волновых чисел ( $> 600 \text{ см}^{-1}$ ), которые в основном относятся к тетраэдрам  $[\text{GaO}_4]$ , подвержены меньшему влиянию, особенно для моды  $A_g^{(10)}$ .

### **3.5 Создание прототипов диодов Шоттки на базе полученных тонких пленок оксида галлия. Измерение их электрофизических параметров**

Электрические свойства пленок, выращенных на монокристаллическом кремнии (100) и сапфире (0001), изучались с помощью частотной зависимости емкости (C-f), вольтфарадной (C-V) и вольтамперной характеристики (I-V), температурной зависимости тока (I-T), а также спектров адмиттанса (AS). Все измерения выполнены на Ni диодах Шоттки диаметром 1 мм с омическими контактами Ti/Au в виде прямоугольников шириной 1 мм, идущих по бокам на расстоянии около 2 мм от края образца. Измерения электрических свойств пленок проводились для пленок, выращенных на сапфировых и кремниевых подложках при мощности плазмы 50 Вт и температуре роста  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эти условия обеспечивают наилучшее кристаллическое качество пленок  $\beta$ -политипа, образующих текстуру (201).

Пленка, выращенная на сапфировой подложке, имела высокое сопротивление, и для диода Шоттки не наблюдалось выпрямления из-за высокого последовательного сопротивления. При измерении зависимости тока от температуры между двумя омическими контактами Ti/Au мы наблюдали

сильное увеличение тока с температурой, показывающее энергию активации 0.7 эВ, что соответствует положению в запрещенной зоне, где уровень Ферми закреплен доминирующим глубоким центром. В нашем случае это уровень около  $E_c - 0.7$  эВ (рисунок 3.72). Эти так называемые  $E^{2*}$ -центры обычно наблюдаются в эпитаксиальных пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известно, что эти центры принадлежат собственным дефектам, образующимся при облучении частицами высоких энергий.

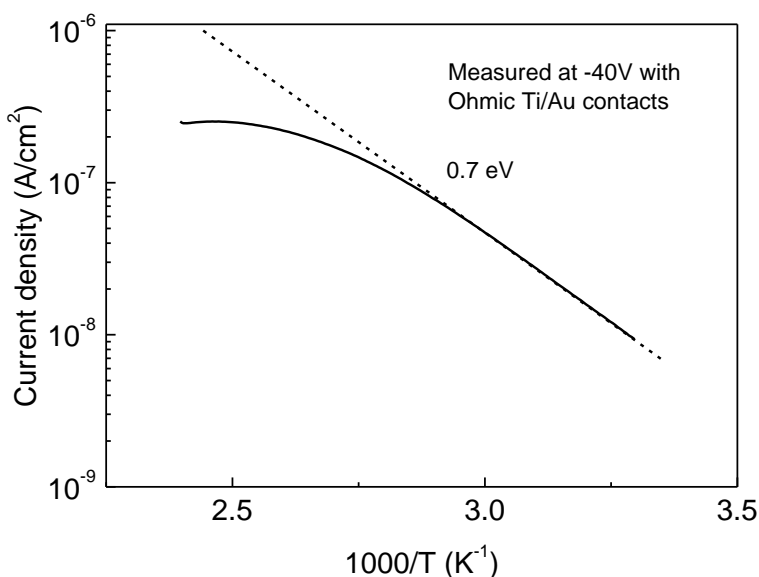


Рисунок 3.72 – Зависимость тока от температуры, измеренная при приложении напряжения -40 В между двумя омическими контактами для образца, выращенного на сапфире, при мощности плазмы 50 Вт и температуре роста 350 °С

Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими *n*-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, измеренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2.

Зависимость емкости от частоты показала низкочастотный скачок с частотой спада, близкой к 100 Гц (рисунок 3.73).

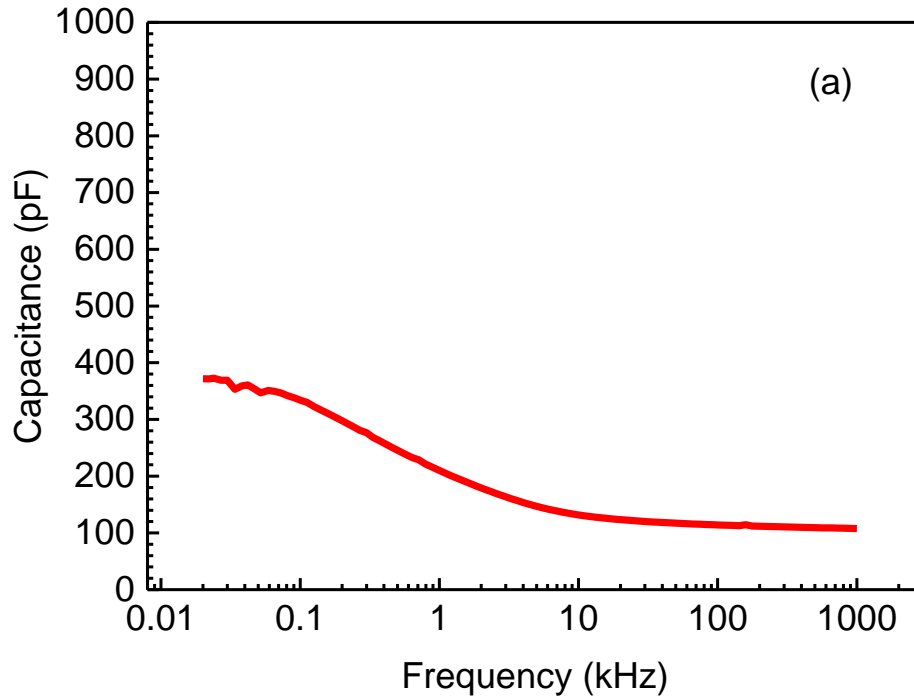


Рисунок 3.73 – Зависимость емкости от частоты тонких пленок оксида галлия

На более высоких частотах плато емкости было близко к геометрической емкости слоя толщиной 1 мкм, что указывает на то, что пленка почти истощена до границы раздела с подложкой Si. Измерения емкости-напряжения дали чистую концентрацию доноров  $1.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 100 Гц (рисунок 3.74).

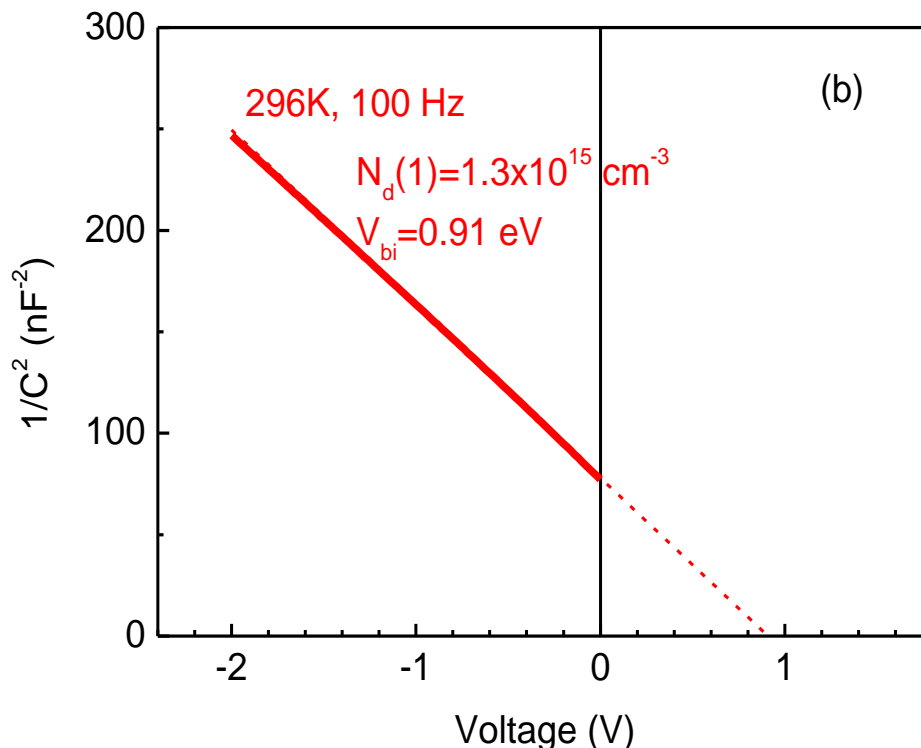


Рисунок 3.74 – График зависимости  $1/C^2$  от  $V$ , измеренные при низкой (100 Гц) и высокой (10 кГц) частоте (показаны кажущиеся концентрации  $N_d$  и встроенные напряжения  $V_{bi}$ , рассчитанные по наклону и смещению напряжения этих зависимостей)

Спектры адмиттанса (проводимость  $G$  по переменному току, деленная на угловую частоту  $\omega$ ) показали два пика, один с энергией активации 0.035 эВ, близкой к энергии ионизации доноров Si в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , другой около 0.7 эВ, близкий к энергии ловушек электронов  $E^{2*}$  (рисунок 3.75).

Таким образом, кажется разумным предположить, что разница в проводимости с выращенным образцом на сапфире в тех же условиях может быть связано с автодопированием растущей пленки кремнием с подложки, а также тем, что пленка также имеет высокую плотность глубоких электронных

ловушек  $E_2^*$ , связанных с собственными точечными дефектами и аналогичных тем, которые наблюдались в образец на сапфире.

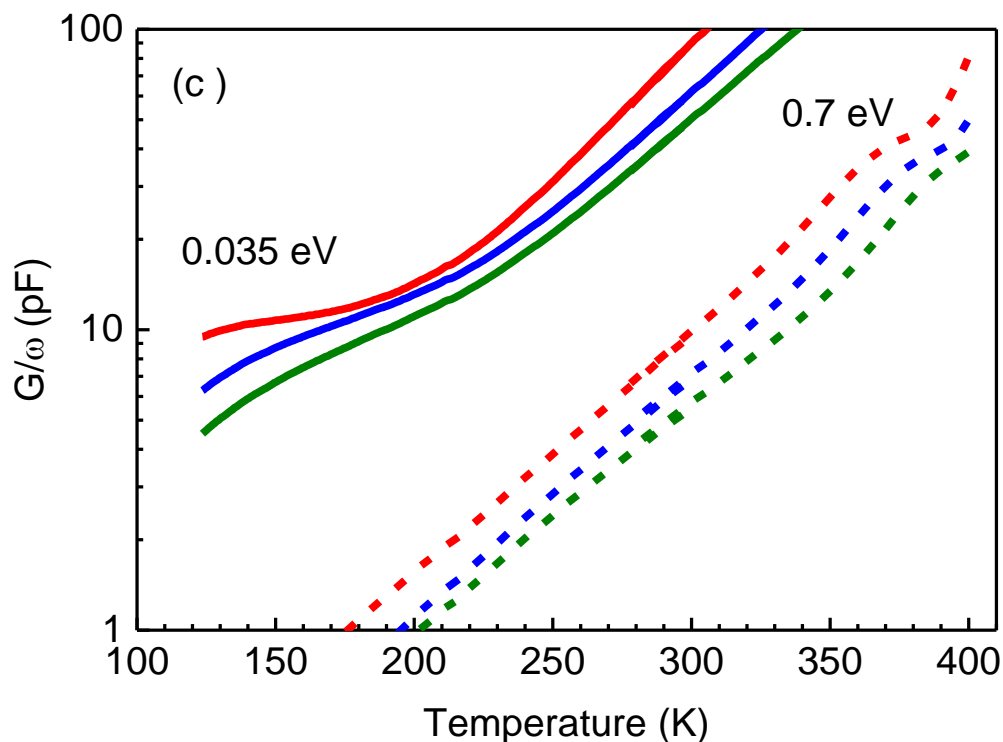


Рисунок 3.75 – Температурная зависимость  $G/\omega$ , измеренная на частотах 1 кГц, 2 кГц, 3 кГц (сплошные линии соответственно красный, синий и оливковый) и на частотах 50 кГц, 100 кГц, 200 кГц (пунктирные линии, соответственно, красный, синий и оливковый).

Образец на кремнии показал высокую фотоемкость при интенсивном монохроматическом освещении с характерными оптическими порогами около 1.3 и 2.3 эВ, которые часто наблюдались в экспериментах по фотоемкости на пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Материал показывает темновую характеристику C-f и характеристики C-f при нескольких энергиях фотонов.

### Выводы к Главе 3

1. Проведен синтез оксида галлия в смеси в реакционной газовой смеси ( $\text{Ga-O}_2\text{-H}_2$ ). Выполнена ОЭ диагностика плазмохимического процесса. Предложены возможные механизмы протекания реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Также, было выдвинуто предположение, что при большой мощности разряда, также как при избытке водорода, может иметь место водородное травление растущего слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  плазмой, что может привести к уменьшению скорости роста пленок при мощности генератора более 70 Вт. При понижении мощности генератора менее 30 Вт на подложке могут образовываться поликристаллические зернистые пленки с высокой шероховатостью поверхности. Установлено, что в условиях наших экспериментов мощность плазменного разряда равная 50-70 Вт является оптимальной.

2. Изучена морфология поверхности полученных тонких пленок оксида галлия в зависимости от материала подложки, ее температуры и мощности плазменного разряда. Как показали результаты проведенных экспериментов, оптимальным материалом для получения эпитаксиальных слоев оксида галлия является с-ориентированный сапфир, параметры решетки которого максимально близки к параметрам решетки  $\beta$ -оксида галлия, что согласуется с результатами исследований, опубликованных ранее в научной литературе. Согласно результатам АСМ поверхность пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  образована кристаллитами, которые хаотично расположены в пространстве, но одинаково ориентированы относительно друг друга. Поверхность пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , осажденной при 350 °С на сапфире, состоит из кристаллитов треугольной формы. При температуре подложки 450 °С образуются кристаллиты, имеющие

четырёхугольную форму. Повышение температуры подложки до 550 °С также способствует росту пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с четырёхугольными кристаллитами, но с меньшим средним размером, образуя поверхность с меньшей шероховатостью. При максимальной мощности плазменного разряда в условиях наших экспериментов, формируется эпитаксиальный слой β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом разрешающей способности электронного микроскопа оказывается недостаточно для изучения столь тонких слоев, что характерно для эпитаксиальных структур. Следовательно, предложенный метод синтеза, как и ожидалось, позволяет получать эпитаксиальные слои β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, необходимые для различных устройств и приложений.

3. Изучены фазовый состав и степень кристалличности полученных материалов в зависимости от температуры подложки. Образец, полученный при температуре подложки 350 °С, является рентгено-аморфным, вероятно из-за толщины пленки (которая составляет несколько десятков нанометров) и эффекта наноразмерности структурообразующих частиц. Однако, при повышении температуры подложки до 550°С происходит кристаллизация и рост частиц оксида галлия в моноклинную β-модификацию с пространственной группой C<sub>2</sub>/m, о чем свидетельствует дифракционных максимума отражения при 30.2, 32.1 и 35.8°. С увеличением значений мощности, подаваемой в разряд, степень кристалличности структур оксида галлия существенно возрастает, равно как возрастает и степень упорядоченности кристаллической структуры, о чем свидетельствуют уменьшение интенсивности шумов и резкое увеличение пика, соответствующего кристаллической β-фазе оксида галлия. Таким образом, основываясь на данных АСМ и РФА, можно предположить, что вновь разрабатываемый плазмохимический метод позволяет достичь структурного совершенства и фазовой однородности конечного материала – β-оксида галлия



- как классическим увеличением температуры подложки, в результате чего образуется наиболее термодинамически устойчивая поликристаллическая  $\beta$ -фаза оксида галлия, так и за счет увеличения мощности плазменного разряда. Причем, именно при увеличении мощности плазмы и относительно невысокой температуре подложки происходит рост пленок близкий к эпитаксиальному, т.е. происходит структурное упорядочивание кристаллических агломератов. Можно предположить, что с возрастанием энергии возбужденных в плазме частиц, релаксирующих затем на подложке, становится возможным преодоление ими определенных энергетических барьеров в результате чего частица занимает в структурной решетке позицию, соответствующую потенциальному минимуму или, что тоже самое, наиболее упорядоченной эпитаксиальной структуре. Тем самым, с нашей точки зрения, процесс плазмохимического осаждения, при определенных условиях проведения экспериментов, совмещает в себе и процесс отжига. В тоже время, повышение температуры подложки приводит к существенным колебаниям ее структуры, что может являться причиной дополнительных структурных дефектов. По сути, в термических методах не представляется возможным подобрать оптимальную температуру подложки – при недостаточной температуре не образуется  $\beta$ -фаза оксида галлия, а при более высоких температурах вклад от колебаний атомов решетки подложки может вносить дополнительные структурные дефекты в конечный материал.

4. Исследование полученных образцов методом СЭМ. Представленные данные дают представление, насколько разнообразные материалы на основе оксида галлия могут быть получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с точки зрения как морфологии поверхности, так и фазового состава.

5. Исследование полученных материалов методом СКР. Раман-спектр образца, полученного при 20 Вт, соответствует материалу, имеющим полностью аморфную природу. Рисунок не содержит ярко выраженных пиков, характерных для кристаллической структуры. Тонкая пленка, полученная при 30 Вт, представляет собой аморфную матрицу, в которой находятся кристаллы  $\beta$ -фазы оксида галлия. В этом случае появляется возможность идентифицировать нанокристаллические структурные фрагменты. Так, например, появляется отчетливый пик низкочастотные моды около  $200 \text{ см}^{-1}$ , а также пик на  $770 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебанию тетраэдров  $\text{GaO}_4$ . При мощности плазмы 50 Вт образец представляет собой поликристаллическую  $\beta$ -фазу оксида галлия, в которой присутствуют наноразмерные частицы – сигнал базовой линии проходит значительно выше нуля, пики имеют уширения, характерные для материалов содержащих наноразмерные структурные элементы. Рамановские спектры при 30 и 50 Вт описываются в литературе, как спектры снятые при  $z(yx)z$  геометрии рассеяния. И, наконец, при 70 Вт получается слой, близкий к эпитаксиальному. Согласно литературным данным, такой спектр соответствует  $z(xx)z$  геометрии рассеивания.

6. Исследование оптических свойств полученных материалов в УФ-Видимом диапазоне спектра. С увеличением мощности пропускание образцов увеличивается в видимом диапазоне примерно с 70 до почти 95%, с одновременным увеличением степени их кристалличности, уменьшением шероховатости поверхности и увеличением упорядоченности структуры. С увеличением мощности разряда плазмы ширина оптической запрещенной зоны увеличивается 4.25 до 4.4 еВ, что еще раз говорит об уменьшении количества структурных дефектов в материале при большей упорядоченности структуры и приближении ее параметров к эпитаксиальной. Как было установлено ранее, увеличение температуры отжига приводит к увеличению

степени кристалличности исходного материала за счет увеличения размеров структурообразующих кристаллитов. Но, как следствие перегрева подложки, упорядоченности структуры не происходит. Наоборот, возникают новые поверхности, разделяющие кристаллические зерна, что приводит к возникновению новых дефектных состояний, и, как следствие, уменьшению ширины оптической запрещенной зоны. Таким образом, опираясь на анализ полученных данных и данных, представленных в литературе, можно сформулировать следующее предложение: увеличение температуры подложки выше 350 °С при синтезе  $\beta$ -фазы оксида галлия, является, вероятно, вынужденным, но не оптимальным решением, с точки зрения получения эпитаксиальных максимально бездефектных структур. Увеличение температуры, безусловно, приводит к формированию  $\beta$ -фазы, но, из-за слишком высокой температуры подложки, не позволяет выращивать высоко ориентированные эпитаксиальные слои, а увеличение кристалличности достигается в основном за счет увеличения размеров кристаллитов, но не за счет упорядоченности структуры в целом. Совершенно другую тенденцию мы наблюдаем при увеличении мощности в плазменном разряде. Увеличение мощности при относительно невысоких температурах подложки практически не вызывает резкий рост структурообразующих фрагментов. Вместо этого, происходит упорядоченный рост оксида галлия сразу в виде необходимой нам  $\beta$ -фазы, при этом необходимость дополнительного отжига отпадает сама собой. К недостатку реакционной системы Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> в рамках предложенного метода можно отнести слишком низкую (порядка 10-50нм/час) скорость роста пленок из-за возникновения пары конкурирующих реакций – осаждения и, одновременно, водородного травления полученного материала.

7. Проведен синтез оксида галлия в смеси (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>). Выполнена ОЭ диагностика процесса. Предложены возможные механизмы протекания

реакций в зависимости от соотношений исходных веществ в газовой фазе и мощности, подаваемой в плазменный разряд. Если говорить о механизмах плазмохимического осаждения эпитаксиальной пленки можно предположить, что первой стадией является сорбция атомов галлия поверхностью подложки из газовой фазы и поверхностная диффузия. В результате непрерывной атаки поверхности растущей пленки гидроксильными и супероксидными радикалами протекают реакции окисления адсорбированных атомов галлия с образованием эпитаксиального слоя  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в наших условиях при соотношении Ga:I меньше 1:3 не наблюдается взаимодействие иода и галлия с образованием в газовой фазе иодидов галлия. Протекание таких реакции возможно при увеличении концентрации иода выше этого соотношения, в этом случае адсорбция поверхностью подложки молекул  $\text{GaI}_x$ , должна приводить к росту пленок оксида галлия с примесью оксиидов (GaOI), что мы и наблюдали при соотношении Ga:I 1:6 и 1:12.

8. Изучена эволюция морфологии поверхности образцов пленок оксида галлия методом АСМ, полученных при трех разных температурах источника йода, и, соответственно, при трех различных его концентрациях в газовой фазе. Температуры источника йода были 7, 15 и 30 °С соответственно при постоянной мощности плазмы – 50 Вт. Поверхность образца, полученного при температуре источника йода 7 °С обладает наименьшей шероховатостью –  $R_a = 14.61$  нм,  $R_z = 65.60$  нм. Кроме того, данный образец состоит из кристаллитов наименьшего среднего размера, т.е., по сути, структура этого образца наиболее упорядочена в сравнении с другими образцами из этой серии экспериментов. Увеличение мощности плазмы до 70 Вт первоначально приводит к резкому уменьшению шероховатости поверхности  $R_a = 4.53$  нм,  $R_z = 29.96$  нм, при этом средний размер кристаллитов немного увеличивается. Дальнейшее увеличение мощности до 100 Вт приводит к еще более резкому

уменьшению шероховатости поверхности получаемого материала ( $Ra = 0.64$  нм,  $Rz = 4.28$  нм) с одновременным уменьшением размером структурообразующих единиц. Опираясь на полученные данные, можно сделать предположение, что увеличение мощности плазмы приводит упорядочиванию структуры осаждаемой пленки оксида галлия, о чем можно косвенно судить по показателям, характеризующим морфологию поверхности. Вероятно, что увеличение мощности способствует более полному удалению йода из синтезируемого оксида галлия, а также приводит к его плазменному отжигу и переходу к эпитаксиальному росту.

9. Для проверки ранее сделанных предположений полученные пленки были исследованы методом РФА. Кристаллическая  $\beta$ -фаза оксида галлия присутствует в двух представленных образцах - полученных при минимальной температуре источника йода –  $7^\circ\text{C}$  и при мощностях плазмы 70 и 100 Вт соответственно. Полученные при  $70^\circ\text{C}$  образец представляет собой поликристаллический материал, который помимо оксида галлия включает в себя некоторое количество оксийодида. На кривой РФА образца, полученного при 100 Вт все еще присутствуют едва заметные пики поликристаллической фазы оксида галлия, но на их фоне появляются три дифракционных пика весьма сильной интенсивности, расположенные при  $18.95^\circ$ ,  $38.40^\circ$  и  $59.19^\circ$  с индексами  $(-201)$ ,  $(-402)$  и  $(-603)$ , которые соответствуют структурным фрагментам  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $(-201)$  и показывают, что расположение атомов кислорода в плоскости  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $(-201)$  эквивалентно плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $(006)$ . Таким образом, можно предположить, что в предложенном режиме осаждения ориентирующее действие подложки проявляется явно и коррелируется с ранее опубликованными литературными данными. Кроме того, появилась уверенность, что выбранные условия способны обеспечить именно эпитаксиальный рост исследуемого материала. Полная ширина на полувысоте

составила 6.5 градусов. Это количественная характеристика кристаллического качества фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Такое поведение кривой качания не характерно для поликристаллического материала. В тоже время, согласно литературным данным, у мозаичного монокристалла  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  она обычно составляет около 1 градуса и меньше. То есть материал имеет ярко выраженную текстура, характерную для эпитаксиальных пленок. Таким образом, результаты измерений оптических свойств тонких пленок оксида галлия еще раз подтвердили высказанное ранее предположение от том, что увеличение мощности плазмы в разряде в некотором диапазоне во время плазмохимического синтеза позволяет регулировать фазовый состав получаемых материалов, достаточно тонко меняя условия релаксации возбужденных частиц на подложке. В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов материала  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что дальнейшее совершенствование технологии вновь предложенного метода плазмохимического осаждения даст возможность в недалекой перспективе получать как поликристаллические, так и эпитаксиальные пленки и слоистые структуры  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  высокого полупроводникового качества.

10. Исследование оптических свойств полученных тонких пленок оксида галлия. Пропускание образцов увеличивается в видимом диапазоне примерно с 80 до почти 90% с увеличением степени их кристалличности, в нашем случае, с увеличением упорядоченности структуры. Кроме того, увеличением упорядоченности структуры и улучшением ее однородности ширина оптической запрещенной зоны увеличивается 4.3 до 4.5 еВ. Таким образом, результаты измерений оптических свойств пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  еще раз подтвердили высказанное ранее предположение от том, что увеличение мощности плазмы в разряде в некотором диапазоне во время

плазмохимического синтеза позволяет регулировать фазовый состав получаемых материалов, достаточно тонко меняя условия релаксации возбужденных частиц на подложке. В результате становится возможным получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных образцов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

11. Методом PECVD на подложках из с-сапфира были получены образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных GaN, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %. Полученные образцы тонких пленок были исследованы методами СЭМ, АСМ, РФА и Рамановской спектроскопии. Показано, что увеличение содержания нитрида галлия приводит существенному изменению морфологии поверхности, при этом структура, сформированная из поликристаллических «чешуек» со средним размером 1-3 микрона, переходит в структуру, образованную нитевидными нанокристаллическими фрагментами толщиной несколько десятков нанометров в окружении поликристаллических структурных единиц с размерами от одного до нескольких микрон. Образование фазы нитрида галлия нарушает ориентированный рост оксида галлия, и образуется поликристаллический  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с параметрами решетки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$ , что говорит о наличии массива дифракционных пиков на кривых РФА. При этом преимущественная ориентация меняется с (-201) для чистого оксида галлия на (002) для пленок, легированных GaN. Пики комбинационного рассеяния от оксида галлия почти не изменяются до и после введения азота в плазмообразующую смесь за исключением моды  $A_g^{(4)}$ . Однако на спектрах КРС для пленок, легированных нитридом галлия, отчетливо наблюдается полоса вблизи  $569 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к высокочастотной фононной моде  $E_2^{(\text{high})}$  от GaN. Таким образом, появление фазы GaN практически не оказывает влияния на кристаллическую решетку  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что согласуется с результатами по рентгеновской дифракции. Полученные

образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных GaN, переданы для дальнейших исследований в Центр "Перспективные технологии в микроэлектронике" НИ ТГУ, где будут созданы планарные металл-полупроводник-металл структуры, оптимальные для УФ газовых сенсоров.

12. Методом PECVD на подложках из *c*-сапфира были получены образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных оксидом цинка, при этом содержание цинка варьировалось от 0 до 10 мол.%. Полученные образцы тонких пленок были исследованы методами СЭМ, АСМ, РФА и СКР. Увеличение содержания оксида цинка приводит к укрупнению структурных фрагментов, образующих поверхность полученных тонких пленок. Введение оксида цинка приводит к росту поликристаллических пленок оксида галлия, а рост его содержания - к повышению поликристалличности. Сравнивая спектры комбинационного рассеяния нелегированного и легированных цинком с различной концентрацией образцов, было обнаружено, что на спектрах не наблюдается заметных сдвигом пиков. Однако мода  $A_g^{(3)}$  в спектре пленок слегка сдвигается в сторону меньших значений рамановского сдвига по мере увеличения уровня легирования цинком. Были сняты спектры катодолюминесценции при комнатной температуре нелегированной пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пленки, легированной 0.5 мол.% оксидом цинка. У легированной цинком пленки наблюдается слабая полоса красной люминесценции при 630 нм которая, по-видимому, связана с образованием акцепторного уровня  $Zn_{Ga}$  (замещение атома галлия атомом цинка). Электрические свойства пленки чистого оксида галлия и пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных ZnO, были исследованы помощью измерений эффекта Холла. При легировании Zn концентрация носителей сначала уменьшается до  $5.64 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Дальнейший рост содержания оксида цинка в оксиде галлия увеличивает концентрацию носителей до  $1.35 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .



13. Методом PECVD на подложках из *c*-сапфира были получены образцы тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных оксидом алюминия ((Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), при этом содержание оксида алюминия варьировалось от 0 до 8 мол.% алюминия ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ). Увеличение концентрации алюминия в тонких пленках  $\beta$ -оксида галлия приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность. Кроме того, с увеличением содержания алюминия структурообразующие элементы изменяют форму с круглых на вытянутые конусообразные. Постепенное увеличение содержания оксида алюминия до 8 мол.% приводит к увеличению величины R<sub>a</sub> до ~11 нм, при этом шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам R<sub>z</sub> увеличивается с ~7 нм для пленки чистого  $\beta$ -оксида галлия до ~53 нм для пленки, содержащей максимальное количество алюминия. Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали только одну фазу  $\beta$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исследуемом диапазоне легирования. Спектры РФА пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (-402) и (-603). Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят в кристаллическую решетку Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием твердого раствора. Из спектров КРС также видно, что легирование алюминием оказывает большое влияние на комбинационные моды в области ниже <700 см<sup>-1</sup>, то есть на деформацию тетраэдров [GaO<sub>4</sub>] и октаэдров [GaO<sub>6</sub>]. Поскольку атом Al замещает Ga преимущественно в октаэдрических узлах для кристаллов (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тетраэдры [GaO<sub>4</sub>] менее искажены, чем октаэдры [GaO<sub>6</sub>].

14. Электрические свойства пленок, выращенных на монокристаллическом кремнии (100) и сапфире (0001), были изучены с

помощью частотной зависимости емкости (C-f), вольтфарадной (C-V) и вольтамперной характеристики (I-V), температурной зависимости тока (I-T), а также спектров адмиттанса (AS). Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими *n*-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, измеренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2. На более высоких частотах плато емкости было близко к геометрической емкости слоя толщиной 1 мкм, что указывает на то, что пленка почти истощена до границы раздела с подложкой Si. Измерения емкости-напряжения дали чистую концентрацию доноров  $1.3 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при 100 Гц. Спектры адмиттанса показали два пика, один с энергией активации 0.035 эВ, близкой к энергии ионизации доноров Si в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, другой около 0.7 эВ, близкий к энергии ловушек электронов E2\*, что может быть связано с автодопированием растущей пленки кремнием с подложки, а также тем, что пленка также имеет высокую плотность глубоких электронных ловушек E2\*, связанных с собственными точечными дефектами и аналогичных тем, которые наблюдались в образце на сапфире. Образец на кремнии показал высокую фотоемкость при интенсивном монохроматическом освещении с характерными оптическими порогами около 1.3 и 2.3 эВ, которые часто наблюдались в экспериментах по фотоемкости на пленках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Материал показывает темновую характеристику C-f и характеристики C-f при нескольких энергиях фотонов.

## ГЛАВА 4. Плазмохимический синтез наноструктурированного оксида цинка

Для установления зависимости образования различных структурных элементов оксида цинка от условий плазмохимического осаждения было выполнено четыре серии экспериментов:

- при различном соотношении кислорода и водорода в газовой фазе,
- при различных температурах источника цинка,
- при различных мощностях плазменного разряда,
- при различных температурах подложки.

### 4.1. ОЭС плазмохимического процесса

Было проведено три серии измерений спектров оптической эмиссии - при различном мольном соотношении смеси  $H_2/O_2$ , при различных значениях мощности генератора и различных температурах источника Zn. Прежде всего, были изучены особенности плазмохимического процесса при различных составах исходной газовой смеси ( $H_2/O_2 = 1:2, 1:1$  и  $2:1$ , моль), также, как, например, описано нами в работе [295]. Температура источника цинка постоянно поддерживалась на уровне  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , а мощность, подаваемая в разряд, составляла 70 Вт. Спектры оптического излучения показаны на рисунке 4.1.

Для сравнения приведены спектры бинарных смесей 4.1a - (Zn- $H_2$ ) и 4.1d- (Zn- $O_2$ ). В отсутствие кислорода спектр плазмы на рис. 4.1a включает полосы излучения атомов цинка Zn (I) при 258.25, 260.86, 277.06, 280.07, 328.24, 330.26, 334.51 и 468.03 нм [297], а также молекулярные и атомные линии излучения водорода в диапазоне 460 - 950 нм. Линии ионов цинка (Zn II) при 250.19 и 255.79 нм не наблюдаются. Добавление кислорода в смесь Zn-

$H_2$  (рисунок 4.1б, 4.1в) сопровождается значительным уменьшением интенсивности линий Zn (I) и H (I). Кроме того, несколько увеличивается интенсивность атомных линий водорода H (I) при 486.10 и 656.30 нм, а в областях смещения появляются слабые линии от кислородсодержащих фрагментов O (I), O (II) и OH (I) в диапазонах 450-500 нм и 680-950 нм.

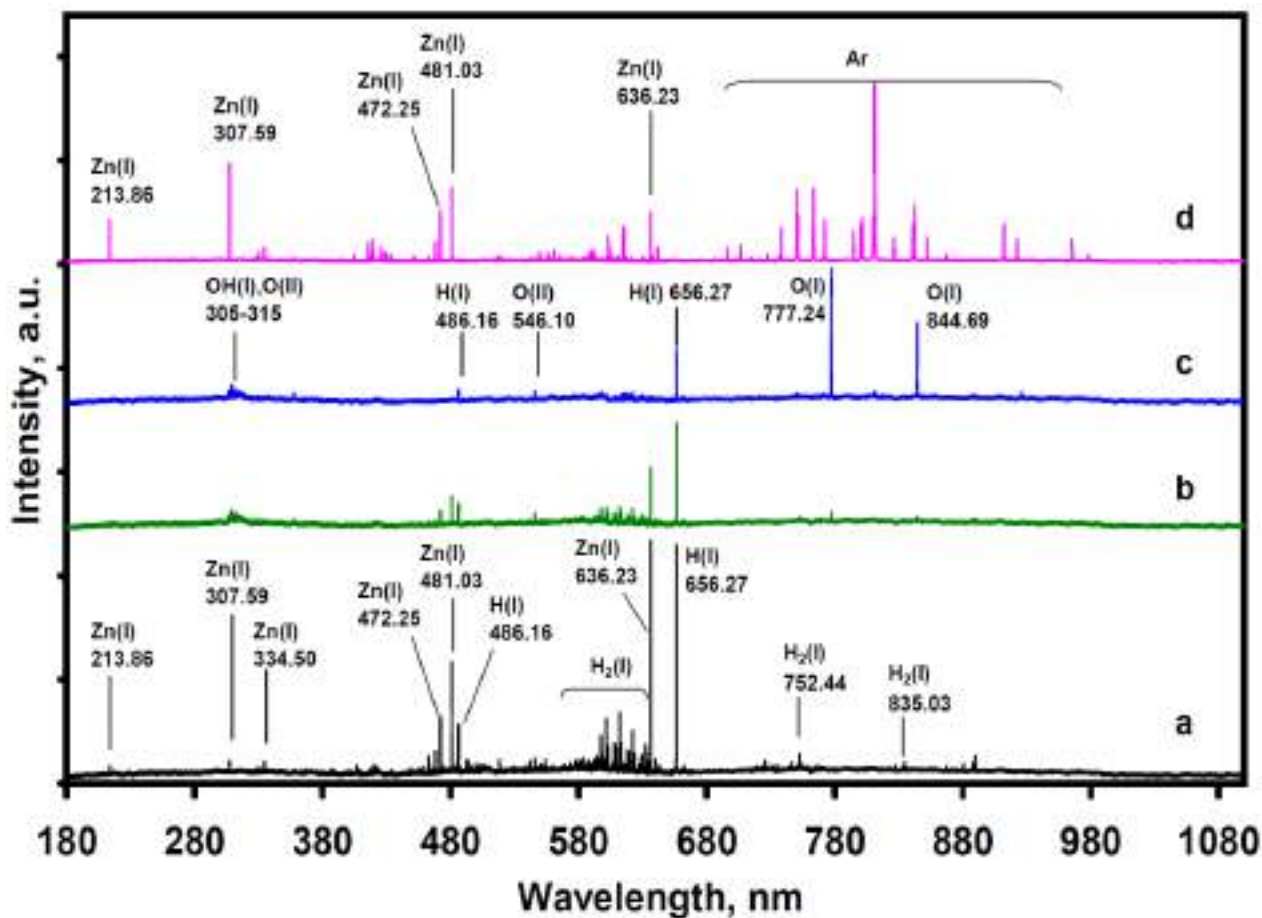


Рисунок 4.1 – Оптические эмиссионные спектры: (а)-  $H_2$  с Zn, (б)- Zn в смеси ( $H_2:O_2$ ) =2:1, (с) - Zn в смеси ( $H_2:O_2$ ) =1:1 и (д) - Zn в смеси  $O_2$ -Ar =1:1.

Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента эмиссионные линии атомов Zn (II) не наблюдаются. Полоса при 634 нм обусловлена эмиссией димера, состоящего из двух возбужденных атомов кислорода  $O_2(^1\Delta)$ , которые одновременно дезактивируются с испусканием одного кванта:



В работе [297] было показано, что линия на 634 нм обычно используется для мониторинга концентрации синглетного кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta)$ , так как ее интенсивность пропорциональна квадрату концентрации  $\text{O}_2(^1\Delta)$ .

Методами ЭПР и масс-спектрометрии в работах [299, 300] было установлено, что концентрация синглетного кислорода в ВЧ плазме составляет около 10% от общей концентрации кислорода в потоке. Помимо синглетного кислорода, авторы [301] показали возможность образование озона и атомарного кислорода в газовом разряде.

Кроме того, в спектре плазмы присутствуют линии при 228.78 (P), 326.08 (P), 615.15 (M), 652.15 (P) и 668.98 (P) нм, которые, вероятно, связаны с образованием в плазме возбужденных частиц  $[-\text{Zn-O}]^*$ , которые являются исходными фрагментами определяющими структурообразование решетки материалов оксида цинка. С увеличением мощности плазмы наблюдается рост интенсивности всех эмиссионных линий в спектре плазмы. Кроме того, увеличивается относительная интенсивность линий на 228.78, 326.08 и 615.15 нм, что, вероятно, связано с увеличением выхода продуктов реакции окисления цинка.

На рисунке 4.2. показаны спектры излучения плазмы смеси  $\text{Zn-H}_2\text{-O}_2$  при соотношении  $\text{H:O}=2:1$  и постоянной мощности плазмы - 70 Вт, в зависимости от температуры источника цинка. При повышении температуры источника цинка с 400 до 420, и, затем, до 450 °С наблюдается резкое увеличение интенсивности атомарных линий цинка при 213.86, 307.59, 334.50, 472.25, 481.03 и 636.23 нм.

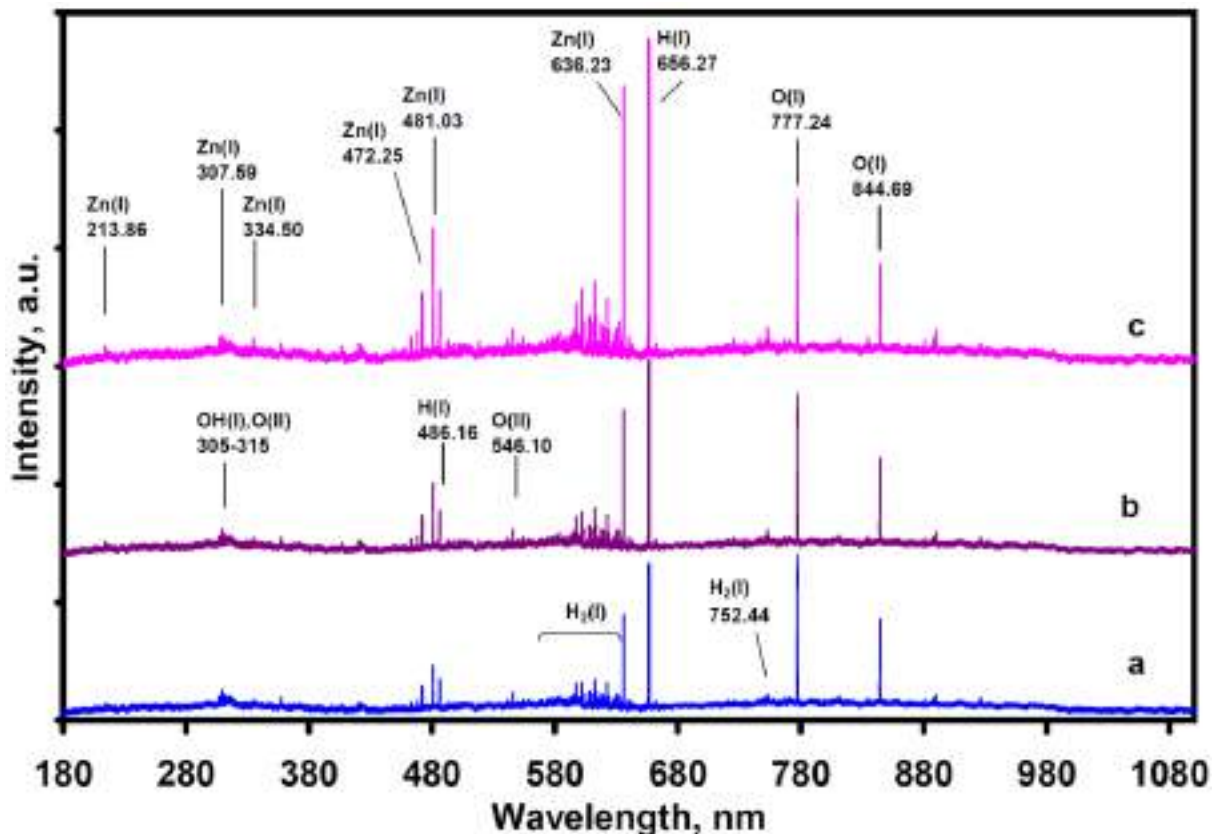


Рисунок 4.2 – Оптические эмиссионные спектры смеси Zn-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> при соотношении Н:О=2:1, в зависимости от температуры источника цинка: (а) - 400 °С, (b) -420 °С и (с) - 450 °С.

На рисунке 4.3 показаны спектры оптической эмиссии плазмы смеси Zn-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> при соотношении Н:О= 2:1 и постоянной температуре источника Zn=400 °С в зависимости от мощности генератора. Увеличение мощности плазменного разряда приводит к увеличению интенсивности всех эмиссионных линий в спектре. Однако относительная интенсивность линий атомов цинка (307.59, 472.25 и 481.03 нм) и атомов водорода (486.16 и 656.27 нм) уменьшается, вероятно, из-за их расходования в реакции с кислородом с образованием структурных фрагментов твердой фазы.

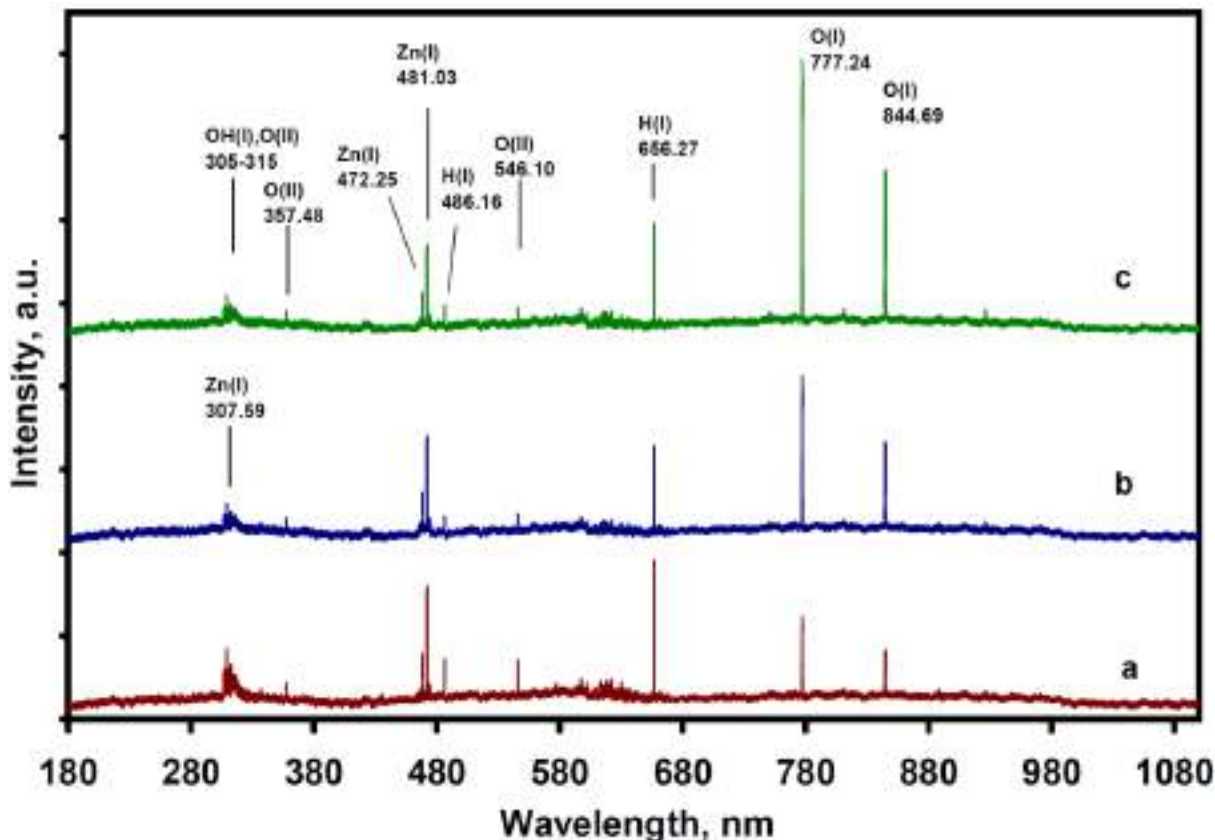


Рисунок 4.3 – Оптические эмиссионные спектры смеси Zn-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, при соотношении Н:О=2:1 в зависимости от мощности генератора: (а)- 30Вт, (б)- 50Вт и (с) - 70Вт.

#### 4.1.1 Возможный механизм плазмохимического процесса

Основываясь на литературных данных, а также на наших квантово-химических расчетах, мы можем предположить возможную последовательность плазмохимических реакций, которые вместе образуют механизм плазмохимического процесса. А именно, цинк в виде молекул Zn<sub>2</sub> [302], кислород и водород в молекулярных формах составляют исходную газовую смесь, которая поступает в плазменный разряд. Далее, появление возбужденных частиц - триггеров плазмохимических реакций - происходит при реализации классических вариантов взаимодействия с «активными»

электронами по механизмам электронного удара и прилипания электронов. Набор химических реакций (4.2) - (4.9) соответствует радикальному пути процесса:



Кроме того, развитие процесса возможно по ионному типу возбуждения, согласно реакциям (4.10)- (4.12):

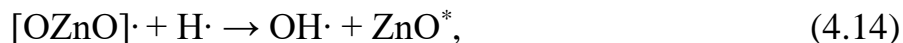


Помимо этого, не исключено прямое присоединение дицинка к диоксиду с образованием циклического диоксида цинка с дальнейшим расширением кольца за счет реакции внедрения:



Водород служит в качестве катализатора плазмохимического процесса, способствуя образованию активной частицы  $\text{ZnO}^*$  по реакциям (4.12), (4.14):





Таким образом можно предположить два механизма протекания плазмохимического процесса – радикальный и ионный, и две основные активные частицы –  $\text{ZnO}^*$  и  $[\text{OZnO}] \cdot$ , которые, вероятно, являются исходными фрагментами образования структурных элементов твердой фазы.

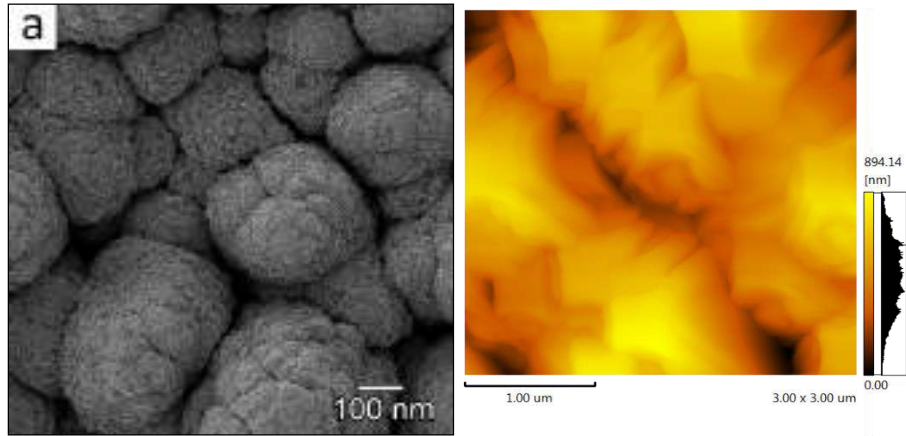
Предложенная нами схема плазмохимического процесса существенно отличается от описанной ранее для процессов термического испарения или распыления, приведенной, например, в работе [301]. Авторы [302] предположили, что первой стадией формирования наноструктуры является агломерация атомов Zn в газовой фазе с образованием заряженных  $[\text{Zn}_x]^+$  или нейтральных  $[\text{Zn}_x]$  частиц с зарождением кластеров, окисление которых приводит к формированию частицы  $[\text{Zn}_x\text{O}_y]$ . В свою очередь, ассоциация кластеров  $[\text{Zn}_x\text{O}_y]$  вызывает появление наночастиц ZnO.

#### **4.2. СЭМ, энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDXA) и АСМ образцов оксида цинка, полученных при различных условиях, РФА, СКР, оптические свойства**

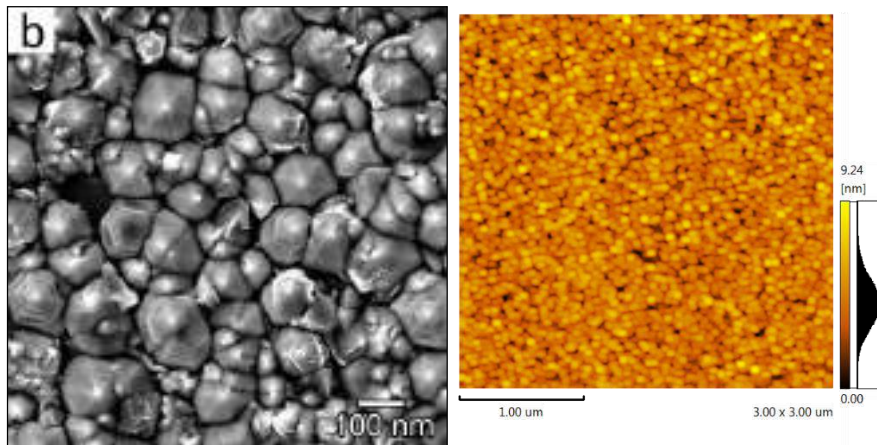
СЭМ-изображения пленок ZnO, синтезированных при различных экспериментальных условиях: соотношение потоков водорода и кислорода, температуры источника цинка, мощности плазменного разряда и температуры подложки, показаны на рисунках 4.4-4.7.

На основании данных, представленных на рисунке 4.4, можно сделать вывод, что увеличение количества водорода по отношению к кислороду в газовой фазе (при температуре источника Zn - 400 °С, мощности плазмы - 70 Вт, температуре подложка - 50 °С) приводит к уменьшению размера зерна пленок и, как следствие, к образованию более гладкой поверхности. При этом

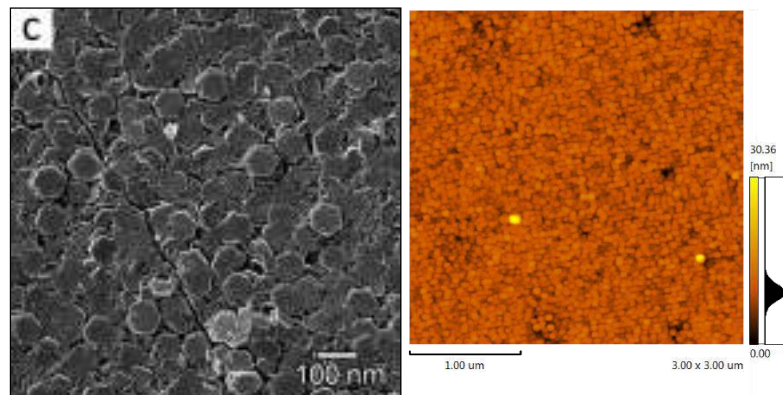
форма структурообразующих единиц меняется с квазисферической на гексагональную.



$$S_{\text{avg}} = 397 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 250 \text{ nm}$$

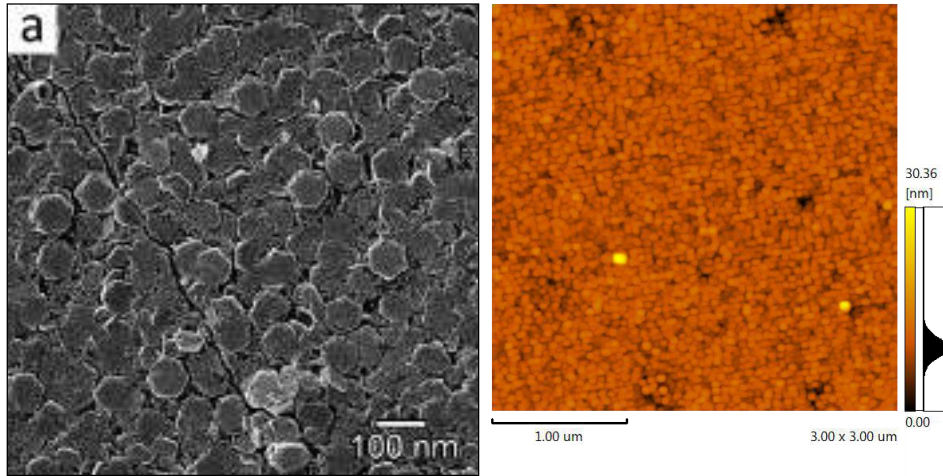


$$S_{\text{avg}} = 72 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 100 \text{ nm}$$

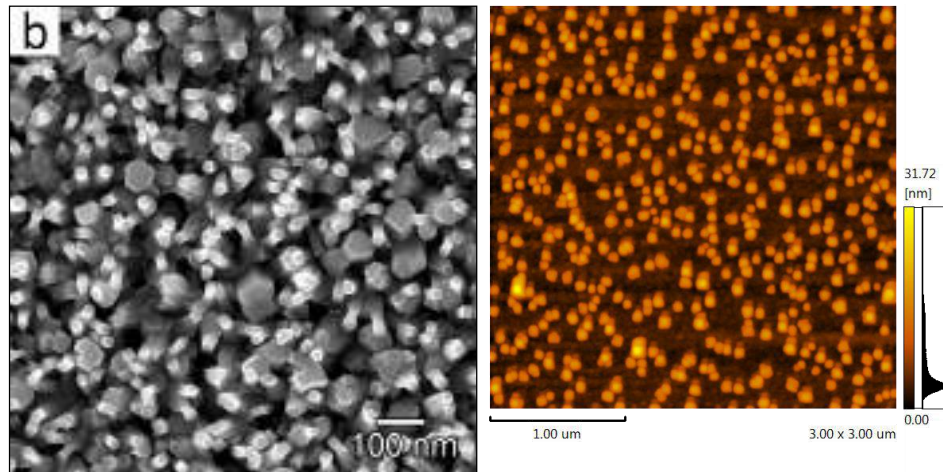


$$S_{\text{avg}} = 45 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 75 \text{ nm}$$

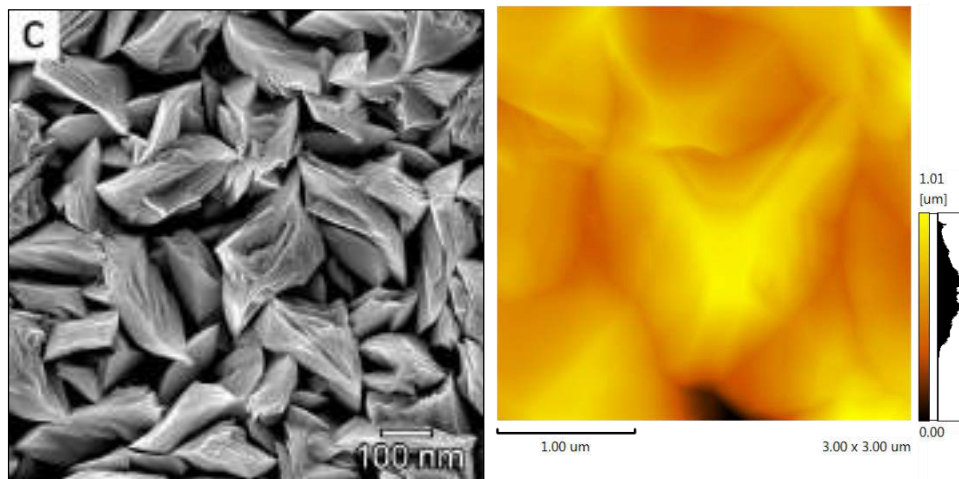
Рисунок 4.4 – Зависимость морфологии поверхности образцов от состава смеси  $H_2:O_2$ :  $H_2:O_2=1:2$  (a),  $H_2:O_2=1:1$  (b), and  $H_2:O_2=2:1$  (c).



$$S_{avg} = 45 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{avg} (\text{eq. disk}) \sim 75 \text{ nm}$$



$$S_{avg} = 4.2 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{avg} (\text{eq. disk}) \sim 23 \text{ nm}$$



$$S_{\text{avg}} = 137 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 150 \text{ nm}$$

Рисунок 4.5 – Зависимость морфологии поверхности от температуры источника цинка: (a) - 400 °С, (b) - 420 °С и (c) - 450 °С.

Повышение температуры источника цинка от 400 до 420 °С (при постоянном составе газовой фазы  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ , мощности плазмы - 70Вт, температуры подложки - 50 °С) приводит к изменению формы зерен от гексагональных нанопластинок со стороной около 43 нм до гексагональных наностержней со стороной поперечного сечения около 13 нм (рисунок 4.5). Дальнейшее повышение температуры источника до 450 °С приводит к образованию крупных «хлопьев», что, по-видимому, связано с избытком цинка в пленке.

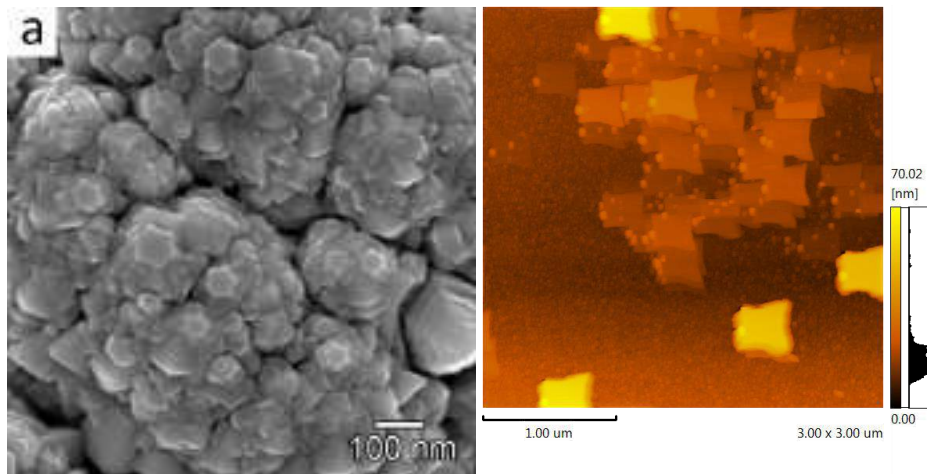
По результатам EDX-исследований составы образцов  $\text{-Zn}_{43\pm 1}\text{O}_{57\pm 1}$ ,  $\text{Zn}_{49\pm 1}\text{O}_{51\pm 1}$  и  $\text{Zn}_{56\pm 1}\text{O}_{44\pm 1}$  соответственно.

Как и ожидалось, более мощный плазменный разряд (при постоянном составе газовой фазы  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ , температуре источника Zn - 420 °С и температуре подложки - 50 °С) приводит к более гладкой поверхности пленки с меньшим размером зерна (рисунок 4.6).

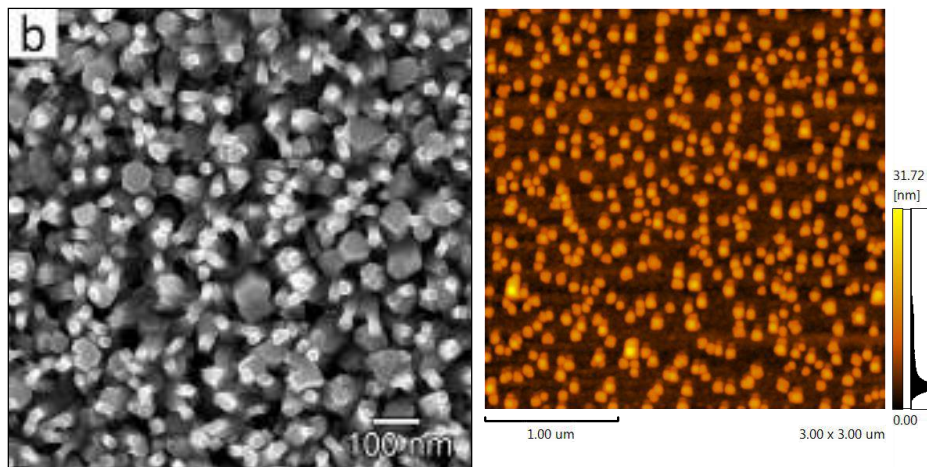
А именно, при 50 Вт наблюдается зарождение гексагональных наностержней, при 70 Вт - их рост в длину с уменьшением площади

поперечного сечения, а при максимальной мощности 100 Вт - рост однородной пленки с относительно гладкой поверхностью и квазисферическим размером зерна около 15 нм.

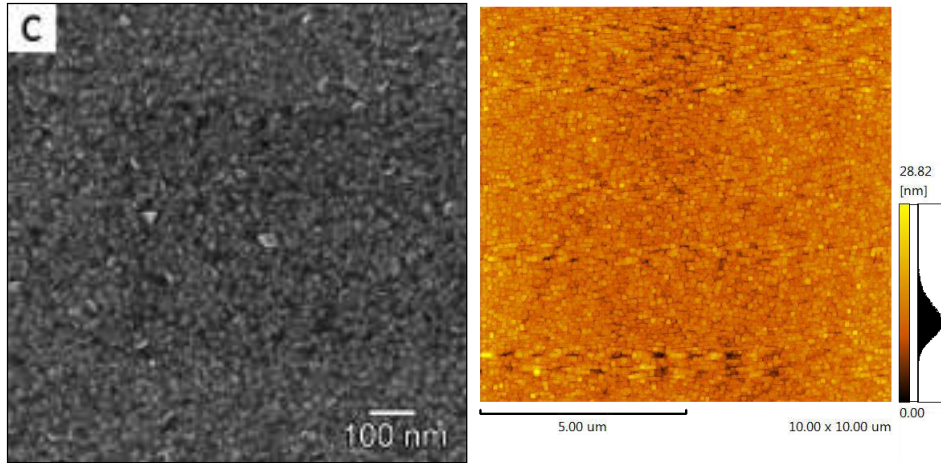
Согласно результатам EDX-исследований, состав образцов остается практически неизменным  $Zn_{49\pm 1}O_{51\pm 1}$  независимо от мощности плазмы. Это можно объяснить термодинамическими причинами из-за высокой термической стабильности ZnO.



$S_{avg} = 15 \times 10^2 \text{ нм}^2$ ,  $D_{avg} \text{ (eq. disk)} \sim 50 \text{ нм}$  - размеры зарождающихся наностержней на больших кластерах

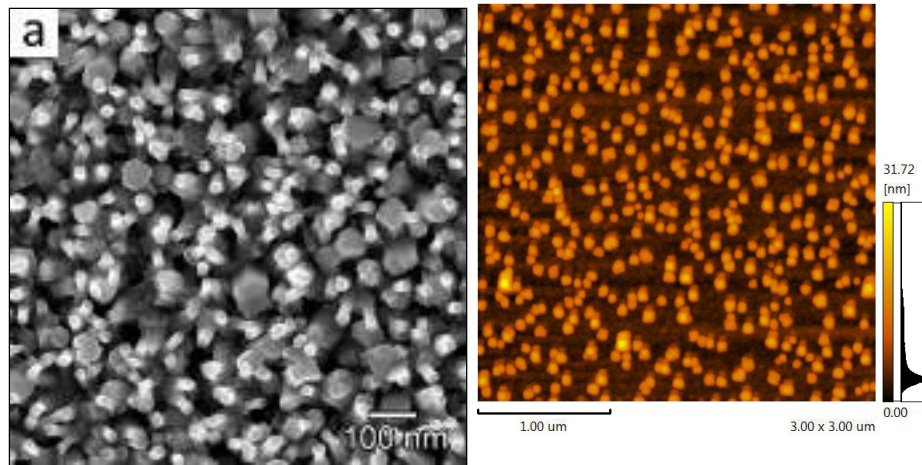


$S_{avg} = 4.2 \times 10^2 \text{ нм}^2$ ,  $D_{avg} \text{ (eq. disk)} \sim 23 \text{ нм}$

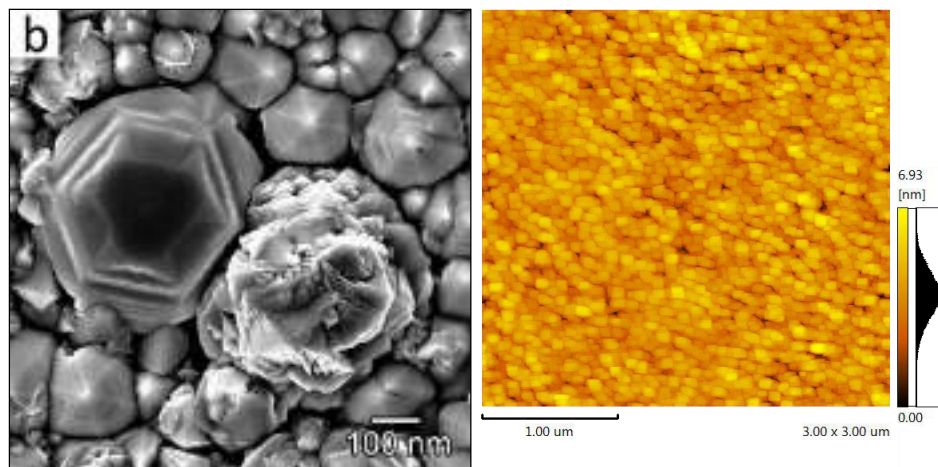


$$S_{\text{avg}} = 1.8 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 15 \text{ nm}$$

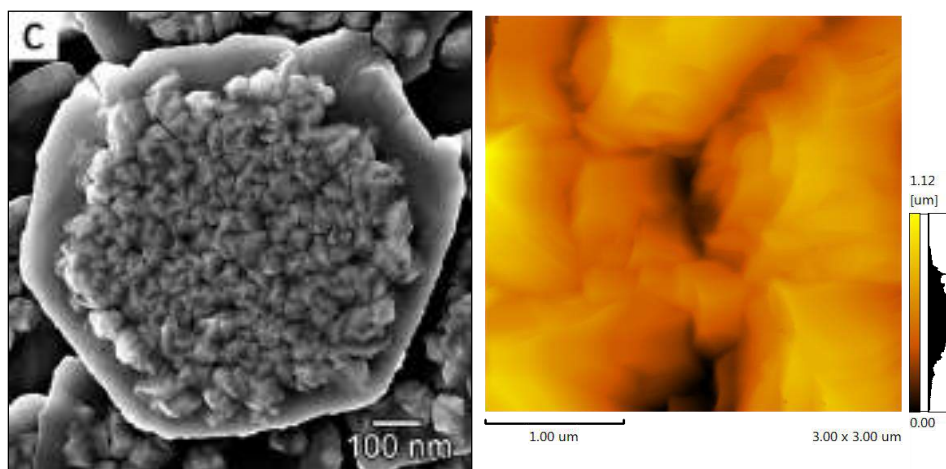
Рисунок 4.6 – Зависимость морфологии поверхности образцов от мощности плазменного разряда: 50 Вт (а), 70 Вт (b) и 100 Вт (c).



$$S_{\text{avg}} = 4.2 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{\text{avg}} (\text{eq. disk}) \sim 23 \text{ nm}$$



$$S_{avg} = 133 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{avg} \text{ (eq. disk)} \sim 130 \text{ nm}$$



$$\text{«Лилия»}: S_{avg} = 5025 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{avg} \text{ (eq. disk)} \sim 800 \text{ nm}$$

$$\text{Внутри}: S_{avg} = 20 \times 10^2 \text{ nm}^2, D_{avg} \text{ (eq. disk)} \sim 50 \text{ nm}$$

Рисунок 4.7 – Зависимость морфологии поверхности образцов от температуры подложки: (а) - 50 °С, (б) -150 °С и (с) - 250 °С.

В случае повышения температуры подложки (при постоянном составе газовой фазы  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ , температуре источника Zn – 420 °С, и мощности плазмы - 70 Вт), размер зерна структурных фрагментов пленки увеличивается (рисунок 4.7). В этом случае форма меняется от гексагональных наностержней (рисунок 4.7а) до гексагональных гранул (рисунок 4.7 б) и гексагональных «водяных лилий», в которых видны более мелкие зерна (рисунок 4.7 с).

По результатам EDX-исследований стехиометрия образца остается близкой к  $Zn_{49\pm 1}O_{51\pm 1}$  независимо от температуры подложки по тем же причинам, что и в случае увеличения мощности плазмы.

#### 4.2.1. Изучение образцов методом РФА

Дифрактограммы синтезированных наноструктур оксида цинка представлены на рисунке 4.8. Все дифракционные пики соответствуют гексагональной структуре вюрцита с параметрами решетки  $a=3.249\text{Å}$  и  $c=5.204\text{Å}$  (PDF 01-071-6424). Практически во всех случаях фаза ZnO текстурирована преимущественно плоскостью (0001), параллельной сапфировой подложке. Однако наблюдаются и дополнительные ориентации, которые сильно зависят от условий синтеза.

Как видно из дифрактограмм, при соотношении водорода к кислороду 1:2 (рисунок 4.8а) наблюдается поликристаллическая гексагональная структура с преимущественной ориентацией (103). Напротив, изменение соотношения  $H_2:O_2$  до 1:1 приводит к росту пленки с более высокой степенью кристалличности, где направление (002) уже является доминирующей ориентацией. В то же время дополнительные ориентации практически незаметны. Дальнейшее увеличение содержания водорода в газовой фазе дает еще большую кристалличность пленки. При изменении температуры источника цинка с 400 до 450° С также наблюдается преимущественная поликристаллическая структура вюрцита (рисунок 4.8б).



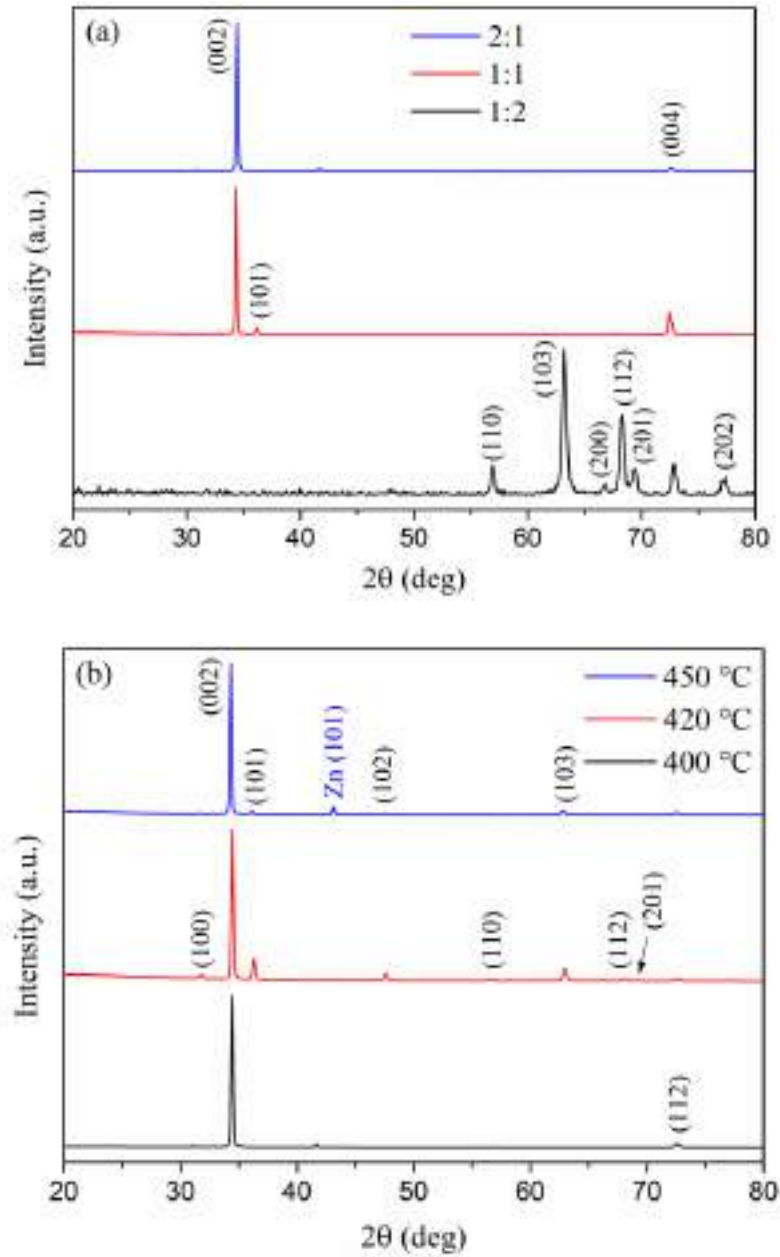


Рисунок 4.8 – Рентгенограммы пленок ZnO, осажденных при различных экспериментальных условиях: состав смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2$  (а), температура источника Zn (b)

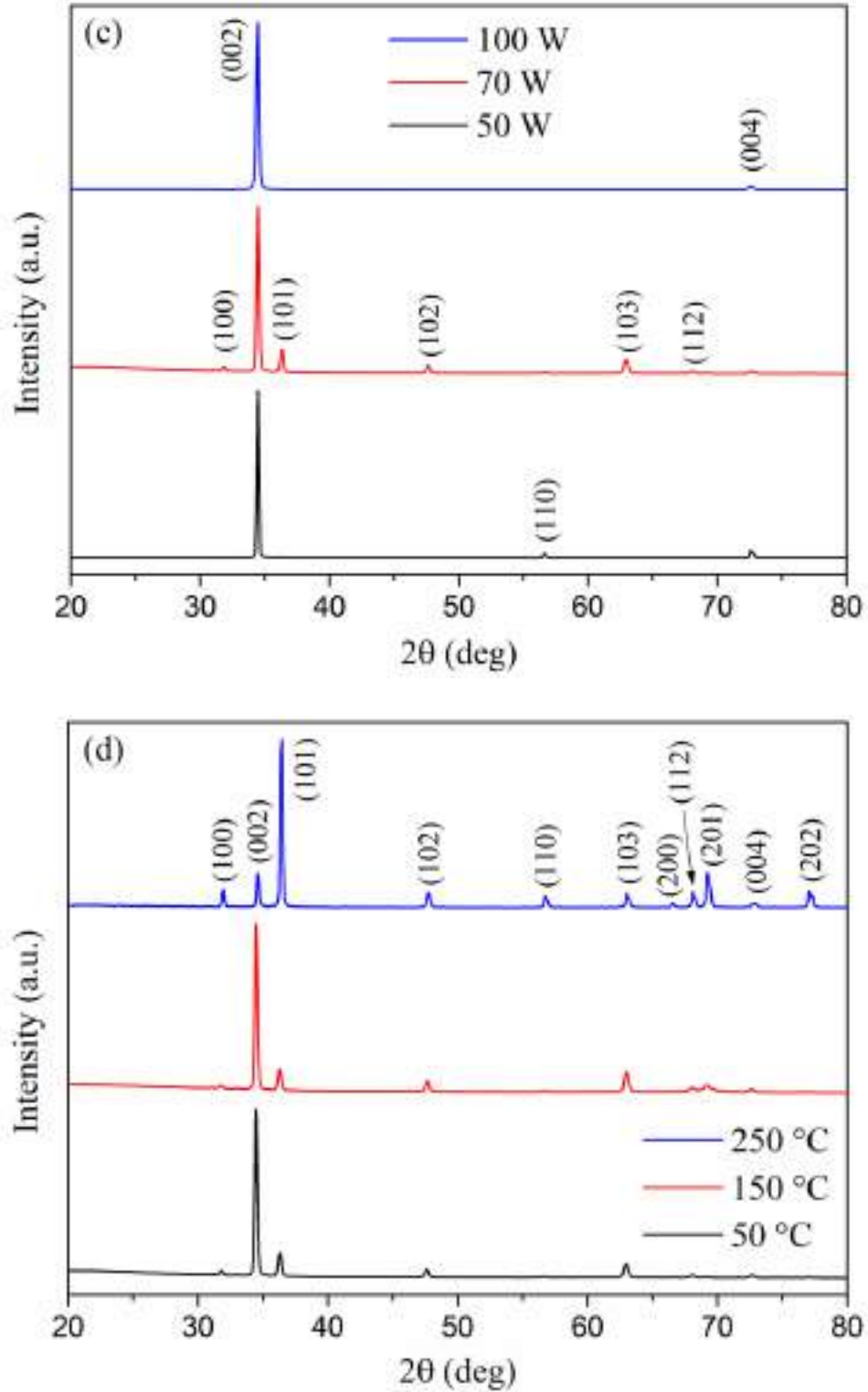


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы пленок ZnO, осажденных при различных условиях: мощность плазмы (с) и температура подложки (d).

Однако повышение температуры источника до  $450^{\circ}\text{C}$  приводит к превышению содержания цинка в пленке над стехиометрией 50:50, что подтверждается появлением небольшого пика при  $43.1^{\circ}$  от плоскости (101), соответствующей гексагональной решетке цинка. Увеличение мощности плазменного разряда не меняет предпочтительной ориентации кристаллической структуры (рисунок 4.9с).

Увеличение мощности плазмы до 100 Вт приводит к формированию структуры пленки, близкой к монокристаллической, что соответствует наиболее гладкой пленке на СЭМ-изображении. В этом случае измеренная ширина кривой качания составляет всего один градус (рисунок 4.10), а режим «фи-сканирование» показывает 6 пиков, что четко указывает на эпитаксиальный режим роста пленки (рисунок 4.11).

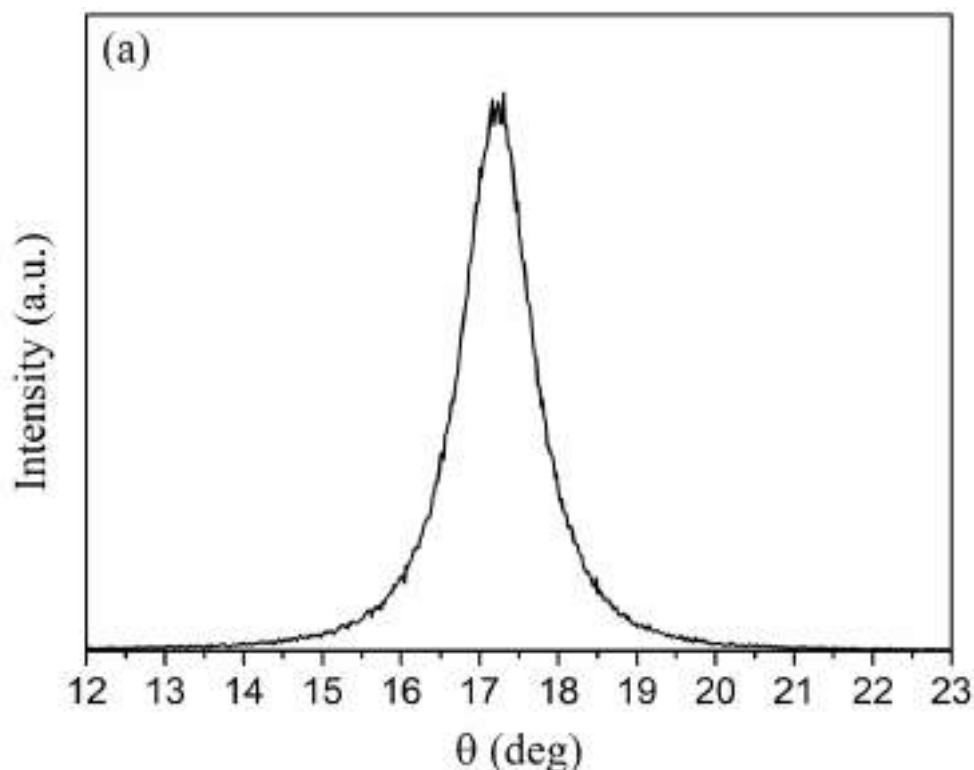


Рисунок 4.10 – Кривая качания тонких пленок ZnO осажденных при мощности разряда 100 Вт

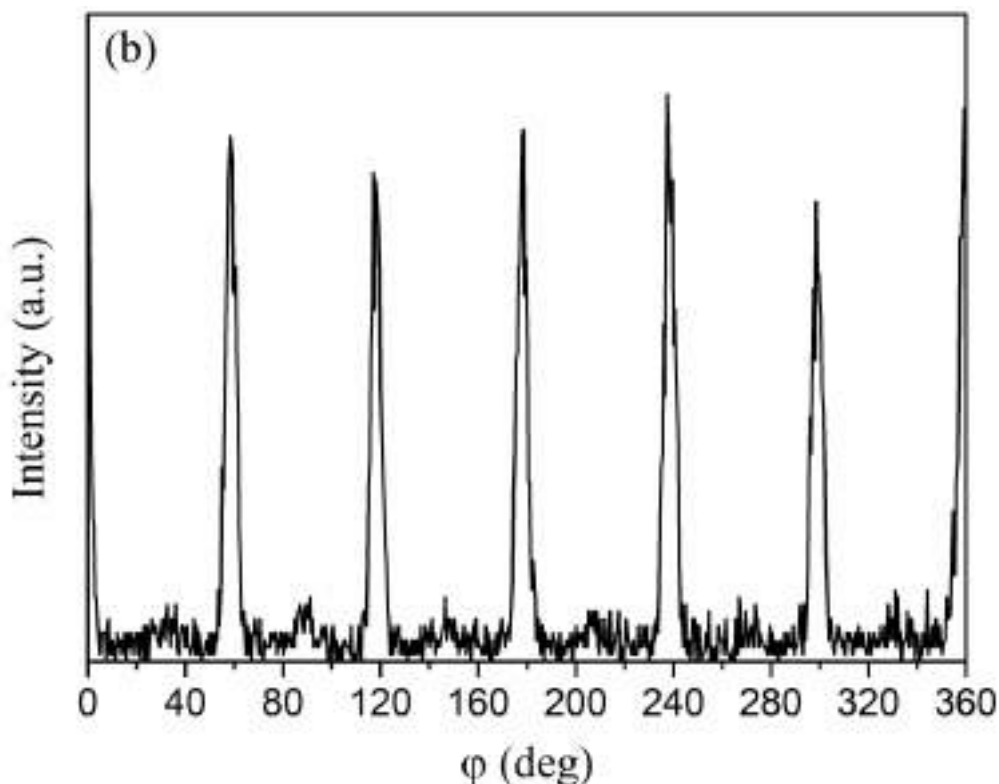


Рисунок 4.11 - "Фи-скан" тонких пленок ZnO осажденных при мощности разряда 100 Вт

Температура подложки также влияет на кристалличность синтезированных пленок. А именно, ее рост до 250 °С вызывает появление поликристаллической структуры с преобладающей ориентацией (101). В то же время при более низких температурах фаза ZnO в пленках текстурирована преимущественно плоскостью (0001), параллельной сапфировой подложке.

#### 4.2.2 Исследование образцов методом СКР

Согласно теории групп, гексагональный вюрцит ZnO (пространственная группа  $C_{6v}^4$ ) имеет 12 фононных ветвей, сгруппированных в нормальные моды  $2E_2+2E_1+2A_1+2B_1$  [302]. Полярные моды  $A_1$  и  $E_1$  делятся на поперечные (TO) и продольные оптические (LO) фононы и проявляются как в комбинационном

рассеянии света, так и в поглощении инфракрасного излучения.  $E_2$ -моды неполярны и активны только при комбинационном рассеянии света. К ним относятся высокочастотная мода  $E_2^{high}$ , связанная с колебаниями атомов кислорода, и низкочастотная мода  $E_2^{low}$ , обусловленная колебаниями подрешетки, образованной атомами Zn. Моды  $B_1$  неактивны и, соответственно, не наблюдаются в спектрах КР. Рамановские спектры пленок ZnO в зависимости от условий синтеза представлены на рисунке 4.12.

Все спектры включают в себя узкую интенсивную линию в районе  $438\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к  $E_2^{high}$  моде. Увеличение количества водорода в смеси  $H_2/O_2$  приводит к уменьшению интенсивности пиков около  $275$  и  $582\text{-}587\text{ см}^{-1}$ , в то время как интенсивность пика около  $331\text{ см}^{-1}$  остается постоянной (Рисунок 4.12а). Максимум около  $275\text{ см}^{-1}$  относится к аномальной моде, связанной с межузельными кластерами цинка, в которых участвующие атомы Zn расположены в соседних межузельных позициях [302], а довольно широкий асимметричный пик в области  $582\text{-}587\text{ см}^{-1}$  может включать в себя моду  $E_1\text{ LO}$  [304] и моду от образования дефектов, например недостатка кислорода и внедрения Zn [305]. Полоса около  $331\text{ см}^{-1}$  обусловлена либо  $A_1$ -симметрией мод, возникающей из-за процесса оптического обертона [306], либо многофононной модой  $E_2^{high}\text{-}E_2^{low}$  [307]. Таким образом, увеличение содержания водорода в плазме увеличивает кристалличность осажденных пленок ZnO, что согласуется с исследованиями СЭМ, где наблюдалось улучшение качества поверхности. Повышение температуры источника цинка дает нам аналогичную картину, как и уменьшение отношения водород/кислород (рисунок 4.12b). А именно, нагрев источника цинка до более высоких температур приводит к увеличению количества дефектов в пленках типа межузельного цинка и кислородных вакансий, что сопровождается

увеличением интенсивности полосы в области  $582\text{-}587\text{ cm}^{-1}$  и появление пика при  $275\text{ cm}^{-1}$ .

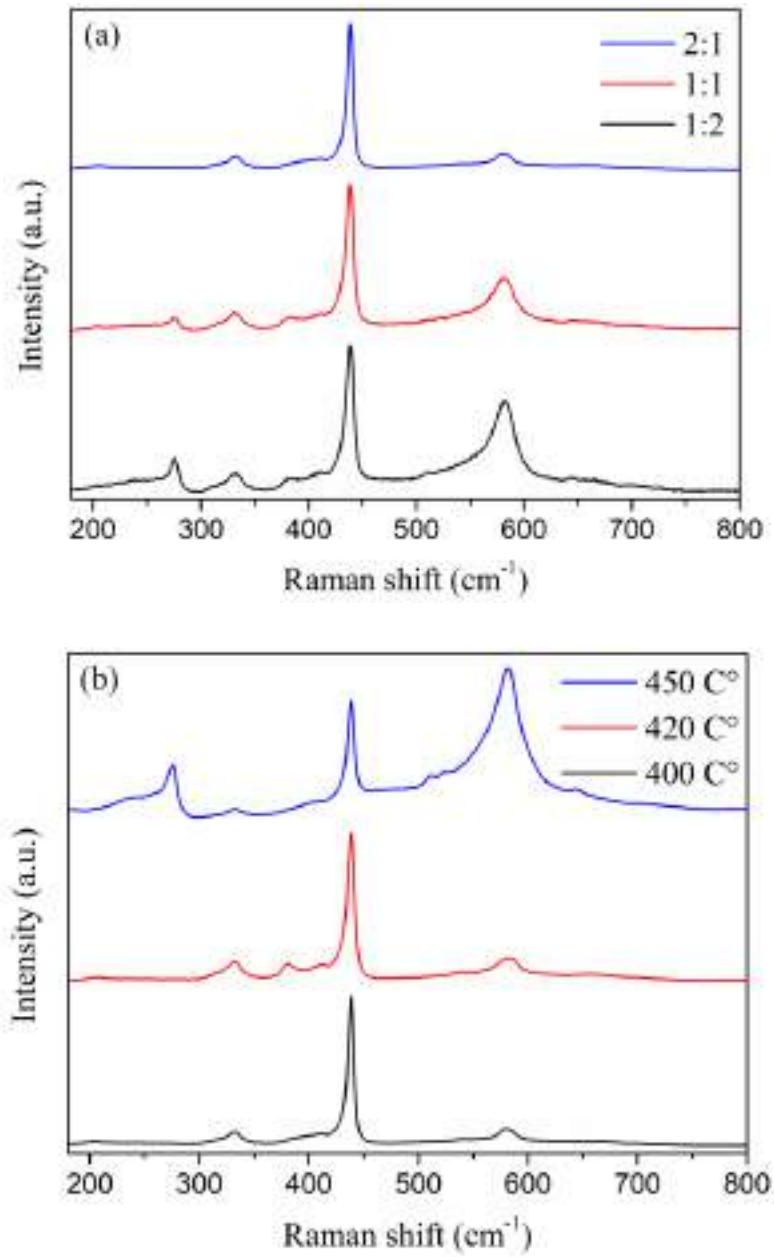


Рисунок 4.12 – Рамановские спектры тонких пленок ZnO, осажденных при различных экспериментальных условиях: составах газовой смеси (a) -  $\text{H}_2\text{:O}_2$ , (b) - температурах источника Zn.

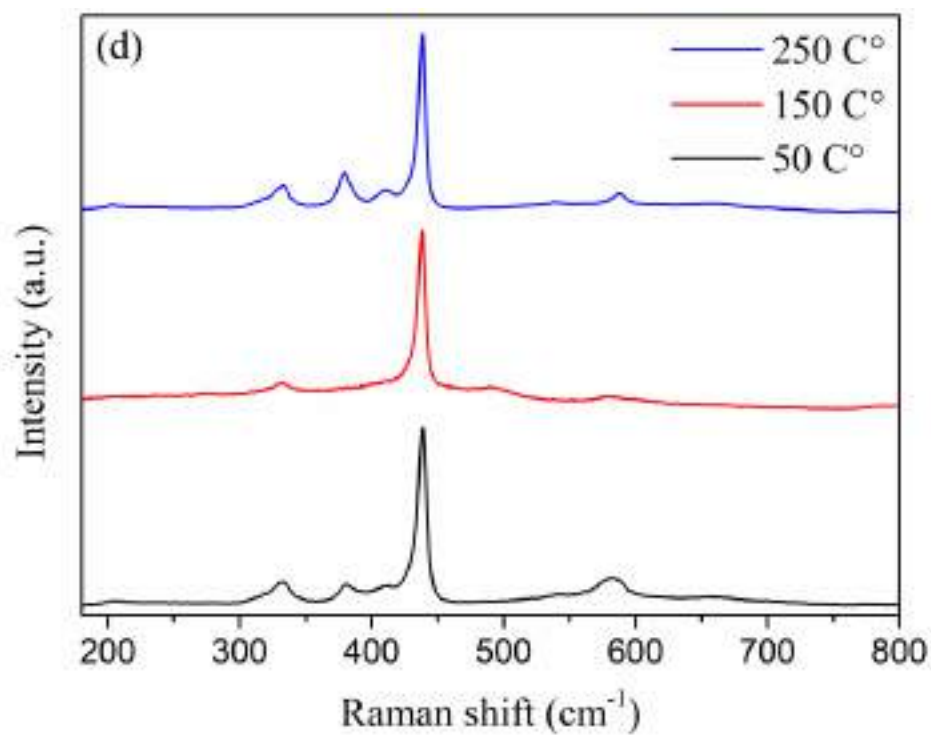
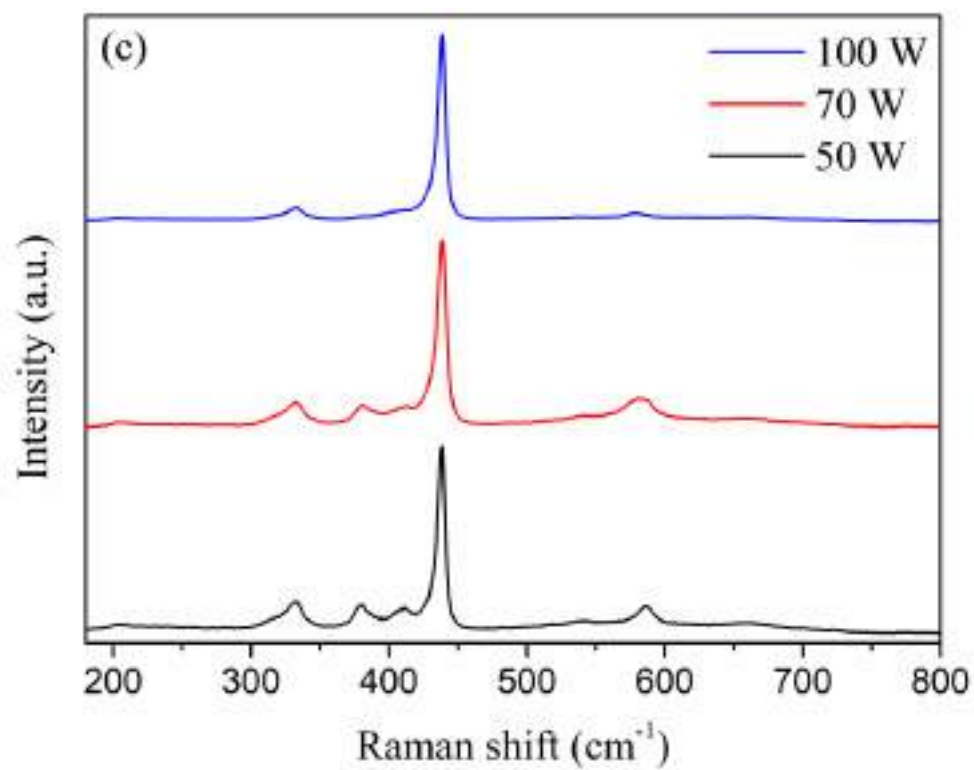


Рисунок 4.13 – Рамановские спектры тонких пленок ZnO, осажденных при различных экспериментальных условиях (с) - мощностях плазмы и (d) - температурах подложки.

Напротив, чем выше мощность плазмы, тем меньше наблюдается количество структурных дефектов (рисунок 4.13с). При мощности плазменного разряда 100 Вт наблюдается заметное уменьшение интенсивности указанных полос, что также согласуется с относительно гладкой поверхностью пленки, представленной на СЭМ-изображении.

С повышением температуры подложки спектры КР приобретают немонотонный характер (рисунок 4.13d). Самая низкая (50 °С) и самая высокая температура (250 °С) немного увеличивают количество дефектов в пленках по сравнению с температурой 150 °С, где пик в области 582-587 см<sup>-1</sup> едва заметен. Помимо упомянутых выше полос, во всех спектрах комбинационного рассеяния можно выделить слабые пики при 380 и 411 см<sup>-1</sup>, которые принадлежат модам А<sub>1</sub> ТО [307] и Е<sub>1</sub> ТО [308] соответственно, а также почти незаметная полоса на 203 см<sup>-1</sup> от акустического обертона А<sub>1</sub> [304].

### **4.2.3 Измерение оптических свойств полученных образцов в УФ-Видимом диапазоне спектра**

С увеличением мощности пропускание образцов увеличивается в видимом диапазоне с одновременным увеличением степени их кристалличности, уменьшением шероховатости поверхности и увеличением упорядоченности структуры. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводниковой пленки является важным показателем для ее применения в оптоэлектронном устройстве и рассчитывается по следующей формуле:



$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.15)$$

где  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $h\nu$  - энергия фотона, а  $C$  является константой.

Ширину оптической запрещённой зоны оценивали по методу Тауца, кривые представлены во вставке к рисунку 4.14. С увеличением мощности разряда плазмы ширина оптической запрещенной зоны увеличивается 2.85 до 3.3 eV, что еще раз говорит об уменьшении количества структурных дефектов в материале при большей упорядоченности структуры и приближении ее параметров к эпитаксиальной.

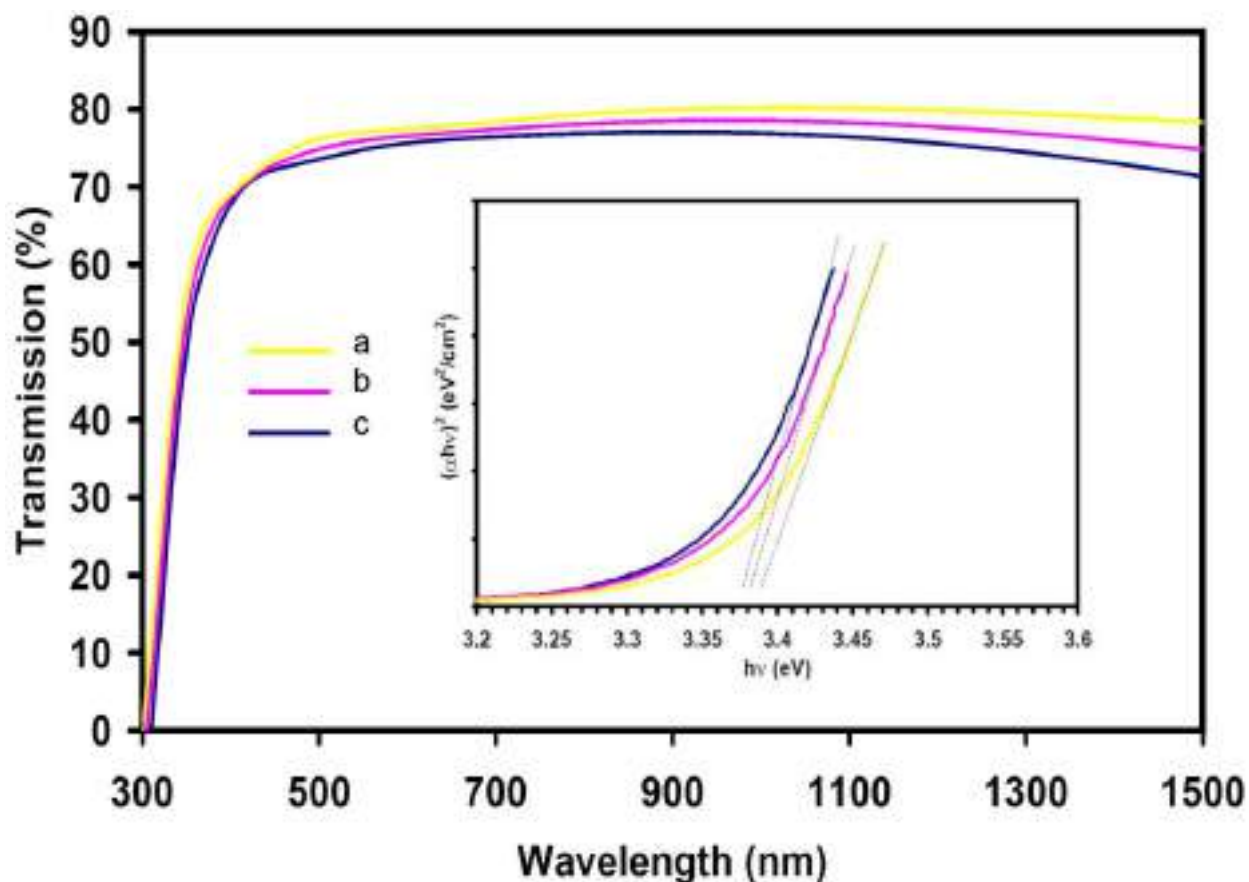


Рисунок 4.14 – Спектры пропускания тонких пленок оксида цинка в зависимости от мощности генератора. Во вставки приведены графические оценки ширины запрещенной зоны материалов по методу Тауца

### 4.3 Выводы к Главе 4

1. Показана принципиальная возможность синтеза материалов ZnO с различной структурой поверхности методом PECVD в сложных водородно-кислородных газовых смесях с использованием элементарного цинка в качестве прекурсора.

2. Процесс осаждения был исследован методом ОЭС при различных соотношениях исходных веществ в газовой фазе и различной мощности плазмы. Выдвинуто предположение, что существует два возможных пути плазменного процесса - радикальный и ионный, и, соответственно, две основных активных частицы -  $ZnO^*$  и  $[OZnO]^+$ , которые, по-видимому, являются исходными фрагментами, формирующими структурные единицы твердой фазы и обеспечивающими ее рост.

3. Показано, что стехиометрию конечных материалов можно регулировать, изменяя температуру источника Zn, в то время как мощность плазмы и температура подложки не влияли на состав.

4. Установлено, что PECVD метод позволяет получать тонкие пленки ZnO различной морфологии - от наноструктурированных до эпитаксиальных.

## ГЛАВА 5. Плазмохимический синтез и физико-химические свойства халькогенидных пленок As(S,Se,Te) и As-Se-Te

### 5.1. Изучение некоторых особенностей взаимодействия паров серы с плазменным разрядом

#### 5.1.1 ОЭС процесса

На рисунке 5.1a представлен реактор с возможностью оптической эмиссионной диагностики плазмы, на рисунке 5.1b представлен полученный эмиссионный спектр плазмы. Для сравнения во вставке к рисунку 5.1b показан спектр возбуждения серы в газовом разряде, взяты из работы [309].

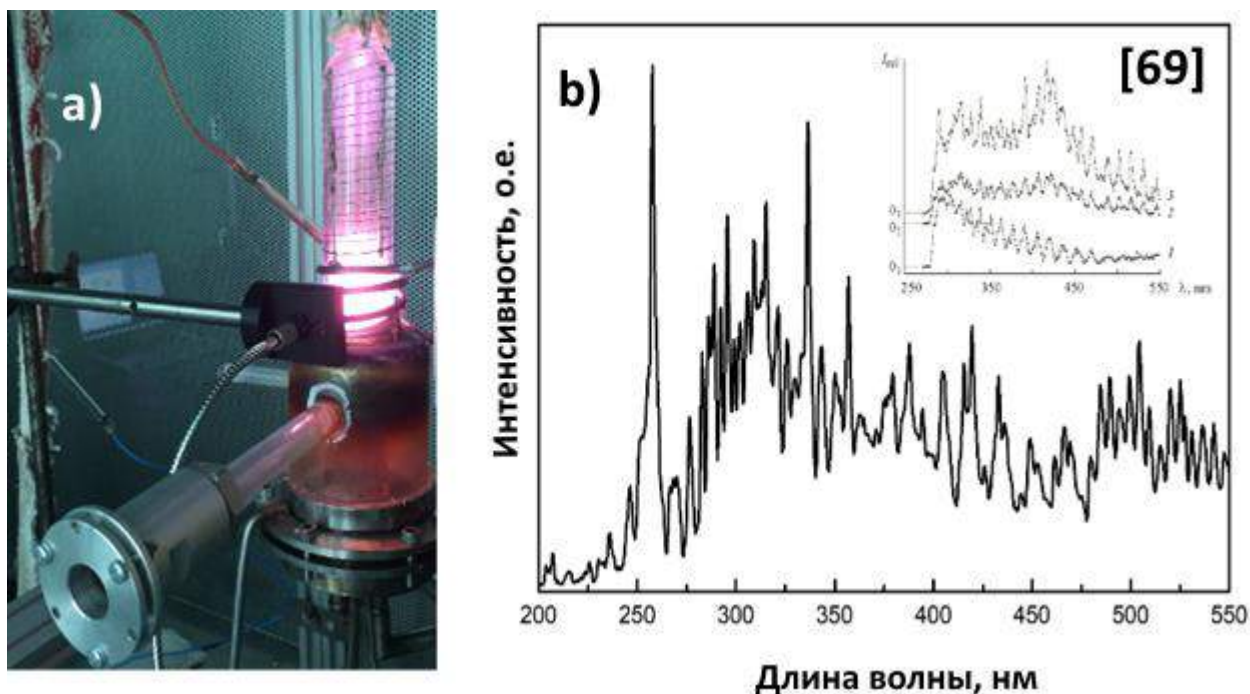
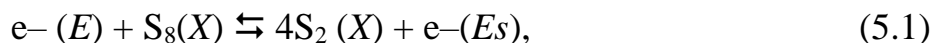


Рисунок 5.1 – Оптические эмиссионные спектры серы в плазме в условиях эксперимента

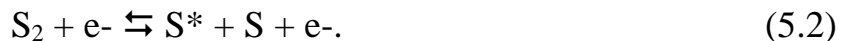
Как только исходная сера попадает в зону плазмы при электронном воздействии происходит возбуждение нейтральной молекулы  $S_8$  [309]. Сера

обладает достаточно большим значением сродства к электрону ( $\epsilon = -2,07$  эВ) и сечения захвата электрона и, следовательно, большей реакционной способностью. По данным масс-спектроскопических исследований ионизации газовой фазы S в интервале 300–700 К было установлено, что  $S_2$  и  $S_8$  [309] доминируют в масс-спектре.

Кроме того, считается, что молекулы  $S_8$  подвергаются распаду при взаимодействии с электронами с образованием возбужденных состояний  $S_2^*$  [291, 310]:



где  $X$  - основное молекулярное состояние без возбуждения колебательных уровней;  $E_s$  - кинетическая энергия рассеянного электрона. В нашем случае следующая бомбардировка  $S_2$  электронами не может вызвать реакцию:



Так как порог этой реакции достигает 10 эВ [310], а температура электронов в нашем плазменном разряде не превышает нескольких эВ, мы предполагаем, что имеет место следующая реакция:



Образовавшийся в плазме анион  $[S_2]^-$ , как будет показано далее на примере синтеза халькогенидных материалов системы As-S, играет важную роль инициатора образования частиц  $As_2S_2$  по типу анионной полимеризации.

В условиях наших экспериментов эмиссионный спектр серы представлен двумя широкими молекулярными линиями в диапазонах 250-350

и 450-550 нм. Молекулярным фрагментам  $S_2^*$  соответствуют линии: 282.90, 290.10, 293.30, 336.93, 394.75, 419.30 и 447.80 нм.

### 5.1.2 Хромато-масс-спектрометрический анализ отходящих газовых смесей

О ходе процессов в плазмохимическом реакторе можно судить по составу отходящих из реактора газов. Отходящие газовые смеси были собраны в ловушку после плазмохимического процесса и без зажигания разряда, когда сера поступала в реактор в процессе термического испарения, и анализировались с помощью метода хромато-масс-спектрометрии. Данные представлены в таблице 5.1. В следствии более эффективной дегазации стенок реактора количество паров воды после плазменной обработке значительно выше, чем при термическом процессе. Избыточное образование  $H_2S$  и  $SO_2$  в газовой смеси без плазмы можно объяснить интенсивным взаимодействием серы со следами воды при высокой температуре (около  $600^\circ C$ ):



Таблица 5.1 – Состав газовых смесей после термического и плазмохимического процесса

Вещество	m/z	Площадь, %	
		Без плазмы в процессе термического испарения	После плазменного взаимодействия
$H_2O$	18	15.3±2.0	48.8±3.5
$H_2S$	34	12.2±1.8	1.1±0.1
$CO_2$	44	0.1±0.03	6.3±0.5
$COS$	60	-	0.4±0.1
$SO_2$	64	-	17.1±2.2
$CS_2$	76	1.5±0.2	1.4±0.2

Реакция (5.4) является основным источником избыточного образования групп SH в оптических материалах. Температура стенки реактора в плазме обычно находится в интервале 160-250°C, что затрудняет протекание реакции (5.4).

Концентрация CO<sub>2</sub> после плазмы заметно выше, чем концентрация без плазмы из-за крекинга колец S<sub>8</sub>, высвобождения углеродных наночастиц и их последующего селективного взаимодействия со следами кислорода (1.8):



с высвобождением углеродных наночастиц, селективное окисление



Без плазмы неселективное окисление осуществляет по реакциям:



и (5.7).

Таким образом, без плазмы есть два источника образования SO<sub>2</sub> – реакции (5.4) и (5.8).

### 5.1.3 Плазмохимический метод определения углерода в сере

В ходе выполнения проекта был разработан новый метод измерения суммарной концентрации примесного углерода. Установка изображена на рисунке 5.2. Суть метода заключается в следующем. В ампулу помещалась навеска серы и напускался высокочистый кислород для достижения давления

в системе 100 Торр. Соотношение серы и кислорода брали из расчета 1:500. Для извлечения примесного углерода зажигалась кислородная плазма. В результате плазмохимических реакций практически весь углерод может быть окислен до диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Суммарная концентрация оксида углерода измерялась хроматографически.

Таким образом, было определено суммарное содержание углерода, присутствующего в сере в виде различных химических соединений и наночастиц.



Рисунок 5.2 – Установка по определению суммарного углерода в объемных образцах серы

### 5.1.4 Исследование серы методом лазерного ультрамикроскопического анализа

При анализе жидкости с малым содержанием взвешенных частиц, размеры которых составляют лишь десятки нанометров можно использовать метод лазерного ультрамикроскопического анализа. Установка для лазерного ультрамикроскопического анализа показана на рисунке 5.3. Лазерный луч фокусируется линзой и в фокальной перетяжке луча устанавливается кювета с исследуемой жидкостью.

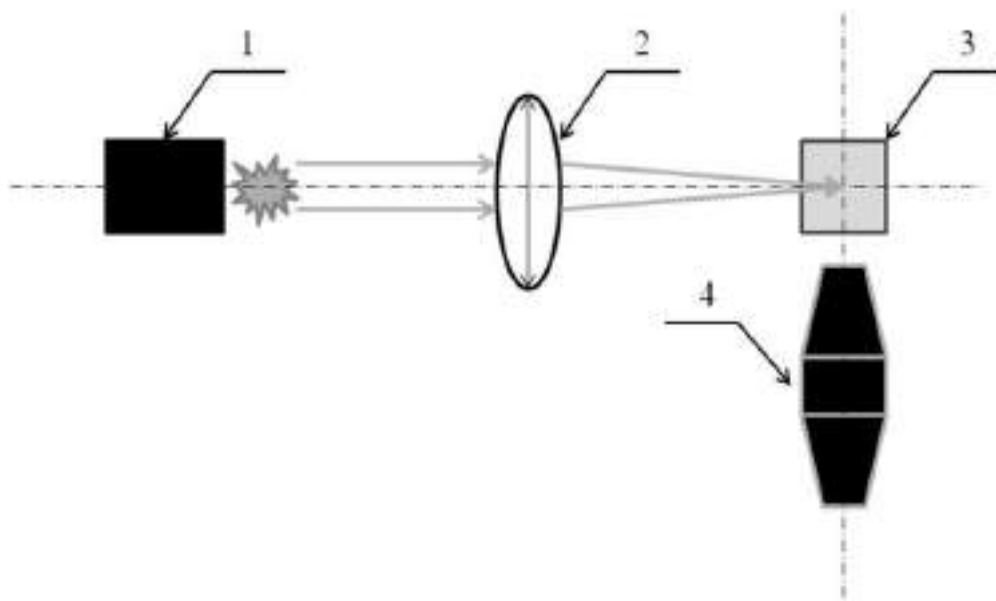


Рисунок 5.3 – Принципиальная схема экспериментальной установки лазерного ультрамикроскопического анализа: 1) ОКГ; 2) длиннофокусная собирающая линза; 3) кювета; 4) USB-микроскоп

Свет, рассеянный частицами, регистрируется USB-микроскопом. USB-микроскоп располагается под углом  $90^\circ$  к направлению падения лазерного излучения, поэтому на носителе регистрируется свет, отраженный частицами под углом. Это объясняется тем, что при  $90^\circ$ -ной геометрии минимален вклад



фоновой засветки рабочего объема и проще аппаратное оформление установки [288, 308-311]. По количеству объектов  $N$  на изображение USB-микроскопа за время  $t$  анализа  $a \cdot t$  ( $a$  – число кадров,  $t$  – время экспозиции), зная время пролета частиц через луч и объем луча, из которого происходит детектирование частиц  $V_0$ , определяется концентрация частиц по формуле [5.9]:

$$\vartheta = \frac{N}{aV_0 \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)}, \quad (5.9)$$

где  $N$  – количество число точек регистрируемые на экране в реальном времени,  $a$  – число кадров,  $V_0$  – объём луча,  $t$  – время экспозиции,  $\tau$  – время пролёта частиц через лазерный луч. В основу определения размера частиц лежит рэлеевский механизм рассеяния света, фундаментальные основы которого заложены в формулу определения радиуса наночастиц [313]:

$$r = \sqrt[6]{\frac{3\tau\lambda^4}{128\pi^5\vartheta} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2}\right)}, \quad (5.10)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазерного луча,  $v$  – концентрация частиц,  $n_0$  – коэффициент преломления конденсированной среды,  $n_1$  – коэффициент преломления наночастиц,  $\tau$  – мутность, параметр, характеризующий способность среды рассеивать свет,  $V$  – объём наночастицы.

При проведении анализа с помощью метода ультрамикроскопии регистрируют все частицы, находящиеся в жидкости, и отличить посторонние частицы от частиц модельной системы невозможно. Поэтому при анализе жидкости с помощью метода лазерной ультрамикроскопии требуется

тщательная очистка модельных систем и аппаратов от посторонних частиц и предотвращение попадания загрязнений в исследуемую жидкость на стадиях отбора и анализа. В данной работе очистка используемых кювет проводилась с помощью очищенного изопропилового спирта. На рисунке 5.4 и 5.5 видно, как меняется чистота кюветы в начале и в конце очистки.



Рисунок 5.4 – Уровень загрязнения кюветы до специальной очистки

В качестве источника света использовался твердотельный лазер, мощностью 50 мВт и длиной волны лазерного луча 532 нм. В экспериментальной установке используется плоскопараллельная кювета, чтобы свет от лазера не рассеивался на стенках кюветы. В качестве детектирования частиц в счётном объёме кюветы использовался USB-микроскоп с увеличением поля зрения примерно в 100 раз. Счетный объем жидкости, из которого проводилось детектирование частиц, равнялся  $1.5 \text{ см}^3$ .



Рисунок 5.5. Уровень загрязнения кюветы после специальной очистки

Объектом исследования являлись образец серы №1 – исходная сера, и образец серы №2, пары которого были подвергнуты воздействию аргоновой плазмы ВЧ разряда в условиях динамического вакуума. На рисунках 5.6 и 5.7 представлены изображения серы в жидкой фазе полученные на экспериментальной установке для лазерной ультрамикроскопии. Расчёт концентрации показал, что в счётном объёме для образца серы №1 наночастиц  $20 \cdot 10^6$  шт/см<sup>3</sup>, а для образца №2 наночастиц  $5 \cdot 10^6$  шт/см<sup>3</sup>.

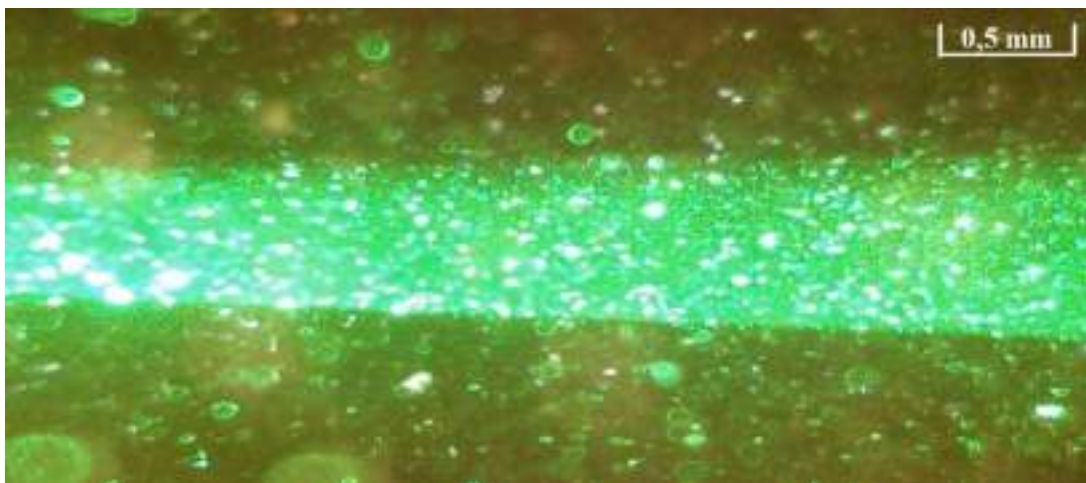


Рисунок 5.6. Образец серы №1

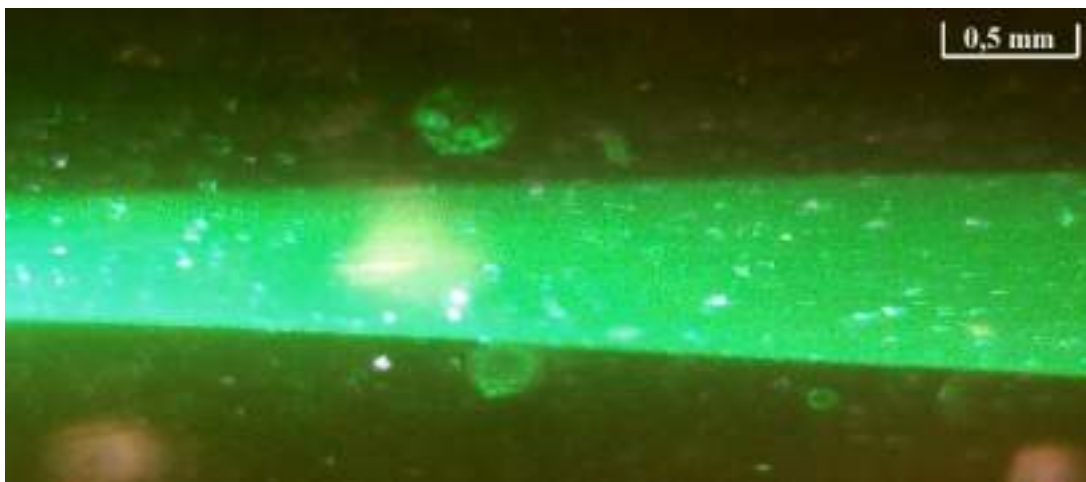


Рисунок 5.7. Образец серы №2

Результаты определения размеров наночастиц были статистически обработаны и построены графики плотности распределения наночастиц по размерам. Для выявления наиболее близкой закономерности распределения для всех наночастиц были построены графики распределения наночастиц по размерам в виде гистограмм.

Для построения и оценки гистограммы распределения используются следующий алгоритм:

Определение числа групп:

$$m = 1 + 3,322 \log(n), \quad (5.11)$$

где  $n$  - количество исходных данных.

Ширина интервалов:

$$h = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{n}, \quad (5.12)$$

где  $X_{\max}$  - максимальное значение группировочного признака в совокупности,  $X_{\min}$  - минимальное значение группировочного признака

Для оценки ряда распределения использовались следующие показатели:

Показатели центра распределения:

Средняя взвешенная (выборочная средняя):

$$\bar{x} = \frac{\sum x \cdot f}{\sum f} \quad (5.13)$$

Мода:

$$M_0 = x_0 + h \frac{f_2 - f_1}{(f_2 - f_1) + (f_2 - f_3)}, \quad (5.14)$$

где  $x_0$  – начало модального интервала,  $h$  – величина интервала,  $f_2$  – частота, соответствующая модальному интервалу,  $f_1$  – предмодальная частота;  $f_3$  – послемодальная частота.

Медиана:

$$M_e = x_0 + \frac{h}{f_{me}} \left( \frac{\sum f}{2} - S_{me-1} \right) \quad (5.15)$$

В симметричных рядах распределения значение моды и медианы совпадают со средней величиной ( $x_{cp} = M_e = M_o$ ), а в умеренно асимметричных они соотносятся таким образом  $3(x_{cp} - M_e) \approx x_{cp} - M_o$ .

Дисперсия - характеризует меру разброса около ее среднего значения (мера рассеивания, т.е. отклонения от среднего):

$$D = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 f}{\sum f} \quad (5.16)$$

Несмещенная оценка дисперсии - состоятельная оценка дисперсии (исправленная дисперсия):

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 f}{\sum f - 1} \quad (5.17)$$

Среднее квадратическое отклонение (средняя ошибка выборки):

$$\sigma = \sqrt{D} \quad (5.18)$$

Оценка среднеквадратического отклонения:

$$s = \sqrt{S^2} \quad (5.19)$$

Симметричным является распределение, в котором частоты любых двух вариантов, равностоящих в обе стороны от центра распределения, равны

между собой. Наиболее точным и распространенным показателем асимметрии является моментный коэффициент асимметрии:

$$As = \frac{M_3}{s^3}, \quad (5.20)$$

где  $M_3$  - центральный момент третьего порядка,  $s$  - среднее квадратическое отклонение.

Если  $As > 0$ , то распределение имеет правостороннюю симметрию, если  $As < 0$ , то речь идет о левосторонней симметрии.

Оценка существенности показателя асимметрии дается с помощью средней квадратической ошибки коэффициента асимметрии:

$$S_{As} = \sqrt{\frac{6(n-1)n}{(n-2)(n+1)(n+3)}}. \quad (5.21)$$

Если выполняется соотношение  $|As|/S_{As} \leq 2$ , то асимметрия несущественная, ее наличие объясняется влиянием различных случайных обстоятельств. Если имеет место соотношение  $|As|/S_{As} > 2$ , то асимметрия существенная и распределение признака в генеральной совокупности не является симметричным. Для подтверждения гипотезы о виде распределения наблюдаемых выборок использовался критерий согласия Пирсона:

$$K = \sum \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}, \quad (5.22)$$

где  $p_i$  — вероятность попадания в  $i$ -й интервал случайной величины, распределенной по гипотетическому закону.

Критерий подтверждает гипотезу о виде распределения на уровне значимости 0.05 если наблюдаемое значение статистики Пирсона не попадает в критическую область, т.е.  $K_{набл} < K_{кр}$ .

Гистограммы распределение наночастиц по размерам предствалены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам.  $\Delta n/n$  – относительная частота,  $d$  – диаметр наночастиц

Кол-во частиц	Образец серы №1	Образец серы №2
100		
200		
300		

Была проведена проверка на принадлежность полученных гистограмм распределения нормальному закону распределения (распределению Гаусса).

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 100 наночастиц представлена в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 100 наночастиц

Группы	№ совокупности	Частота, шт
48 - 50.63	1,2	2
50.63 - 53.26	3,4	2
53.26 - 55.89	5,6,7,8,9	5
55.89 - 58.52	10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21	12
58.52 - 61.15	22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39	18
61.15 - 63.78	40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59	20
63.78 - 66.41	60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92	33
66.41 - 69.04	93,94,95,96,97,98,99,100	8

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 200 наночастиц представлена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 200 наночастиц

Группы	№ совокупности	Частота, шт
47 - 49.44	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17	17
49.44 - 51.88	18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35	18
51.88 - 54.32	36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53	18
54.32 - 56.76	54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72	19
56.76 - 59.2	73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95	23



Продолжение таблицы 5.4		
59.2 - 61.64	96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123	28
61.64 - 64.08	124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159	36
64.08 - 66.52	160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190	31
66.52 - 68.96	191,192,193,194,195,196,197,198,199,200	10

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 300 наночастиц представлена в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №1 для 300 наночастиц

<b>Группы</b>	<b>№ совокупности</b>	<b>Частота, шт</b>
47 - 49.67	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21	21
49.67 - 52.34	22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50	29
52.34 - 55.01	51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79	29
55.01 - 57.68	80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111	32
57.68 - 60.35	112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146	35

Продолжение таблицы 5.5		
60.35 - 63.02	147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161, 162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176, 177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187	41
63.02 - 65.69	188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202, 203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217, 218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232, 233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243	56
65.69 - 68.36	244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258, 259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273, 274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288, 289,290,291,292	49
68.36 - 71.03	293,294,295,296,297,298,299,300	8

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №2 для 100 наночастиц представлена в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Группировка размеров наночастиц по размерам для образца №2 для 100 наночастиц

Группы	№ совокупности	Частота, шт
54.61 - 55.82	1,2	2
55.82 - 57.03	3,4,5,6,7,8,9,10,11	9
57.03 - 58.24	12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25	14
58.24 - 59.45	26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,4 4,45,46,47,48,49,50	25
59.45 - 60.66	51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,6 9,70,71,72,73,74,75,76,77,78	28
60.66 - 61.87	79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89	11
61.87 - 63.08	90,91,92,93,94,95,96,97	8

Продолжение таблицы 5.6		
63.08 - 64.29	98,99,100	3

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №2 для 200 наночастиц представлена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №2 для 200 наночастиц

Группы	№ совокупности	Частота, шт
53 - 54.44	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15	15
54.44 - 55.88	16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36	21
55.88 - 57.32	37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67	31
57.32 - 58.76	68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105	38
58.76 - 60.2	106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155	50
60.2 - 61.64	156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178	23
61.64 - 63.08	179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195	17
63.08 - 64.52	196,197,198,199	4
64.52 - 65.96	200	1

Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №2 для 300 наночастиц представлена в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Группировка размеров наночастиц по размерам образца серы №2 для 300 наночастиц

Группы	№ совокупности	Частота, шт
53 - 54.44	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16	16
54.44 - 55.88	17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47	31
55.88 - 57.32	48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94	47
57.32 - 58.76	95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156	62
58.76 - 60.2	157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238	82
60.2 - 61.64	239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274	36
61.64 - 63.08	275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295	21
63.08 - 64.52	296,297,298,299	4
64.52 - 65.96	300	1

Проведен сравнительный анализ изменения гистограмм распределения в зависимости с увеличением совокупности данных. Можно сделать следующий вывод: с увеличением данных совокупности распределения, характер распределения перестаёт изменяться и становится постоянным.

Моментный коэффициент асимметрии и показатель средней квадратической ошибки коэффициента асимметрии для образцов серы №1 и №2 представлен в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Моментный коэффициент асимметрии и показатель средней квадратической ошибки коэффициента асимметрии для трёх совокупностей данных образцов серы №1 и №2

	$A_s$	$S_{A_s}$
Образец 1 (100 объектов)	-0,83	0,24
Образец 1 (200 объектов)	-0,34	0,17
Образец 1 (300 объектов)	-0,33	0,14
Образец 2 (100 объектов)	0,087	0,24
Образец 2 (200 объектов)	0,000679	0,17
Образец 2 (300 объектов)	-0,0466	0,14

Можно сделать вывод: для всех совокупностей данных образца №1 и для 300 объектов образца №2 характерна левосторонняя асимметрия. Присутствие существенной асимметрии опровергает гипотезу о нормальном распределении для всех совокупностей данных образца №1. Наблюдаемые и критические значения статистики Пирсона представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Наблюдаемые и критические значения статистики Пирсона

	$K_{\text{набл}}$	$K_{\text{кр}}$
Образец 2 (100 объектов)	3,6	11,1
Образец 2 (200 объектов)	10,7	12,6
Образец 2 (300 объектов)	12,03	12,6

Для всех совокупностей данных образца №2, согласно статистике Пирсона, применима гипотеза о нормальном распределении.

## 5.2. Плазмохимический синтез тонких пленок системы As-S

Пленки системы As-S были синтезированы в плазме из соответствующих элементов – мышьяка и серы, а также конверсией моносульфида мышьяка  $As_4S_4$ .

### 5.2.1 Плазмохимический синтез и физико-химические свойства пленок сульфида мышьяка, полученных прямым синтезом из As и S

#### 5.2.1.1 ОЭС плазмохимического процесса

ОЭ спектры представлены на рисунке 5.8 в диапазоне 200-1100 нм.

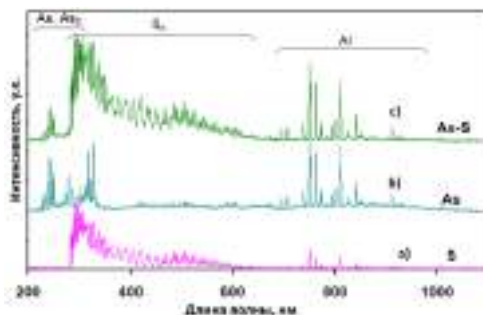


Рисунок 5.8 – ОЭС плазмохимического процесса синтеза пленок состава As-S из элементов As и S

На рисунке 5.8 представлены индивидуальные спектры серы и мышьяка в аргоновой плазме (а, b), а также суммарный спектр смеси (Ar-As-S, c). Молекулярным фрагментам  $S_2^*$  соответствуют линии: 282.90, 290.10, 293.30, 336.93, 394.75, 419.30 и 447.80 нм (рисунок 5.8, а). Эмиссионный спектр плазмы Ar-As (рисунок 5.8, b) содержит индивидуальные линии возбужденных состояний атомов As (I) (228.81; 234.98; 238.12; 245.65; 278.02 нм) и As (II) (283.08, 299, 311.51 нм) [315], кроме того – молекулярные линии  $As_2$  (248.74; 289.03; 298.9; 302.65; 305.8 нм) [364, 365]. При минимуме мощности плазмы пики, расположенные вблизи 248.40, 289.03, 298.90, 302.65 и 305.80 нм можно отнести к структурным единицам  $[As-As]^*$  [291].

На основании квантово-химических оценок полосы при 278.40, 311.54, 366.81 и 504.90 нм можно отнести к фрагментам  $[As-S]^*$  (рисунок 5.8, c). Линии, соответствующие возбужденным состояниям серы, не наблюдаются при минимуме мощности плазмы. Таким образом, вся сера - химически связана в газовой фазе. Увеличение мощности плазмы приводит к увеличению интенсивности всех пиков, ответственных за возбужденные состояния мышьяка -  $As^*(I)$  при 228.80, 234.99, 238.10, 245.66, 278.01 нм и  $As^*(II)$  при 283.09, 299.01 и 311.52 нм [286], усилению интенсивности молекулярных полос  $[As-As]^*$  около 248.75, 289.04, 298.90, 302.64 и 305.80 нм, амплитуды колебаний молекулярных линий частиц  $[As-S]^*$  увеличивается на 278.4 и 311.53 нм и полосы структурных единиц  $[As-S-As]^*$  при 237.2 нм также маскируется интенсивной линией  $As^*(I)$  при 238.12 нм.

Наконец, с увеличением энергозатрат резко возрастает интенсивность полос 285.6 и 305.8 нм, что, согласно квантово-химическим расчетам, можно объяснить образованием частиц  $[As_2S_2]^*$ .

Данные ОЭС позволяют предположить следующие реакции, протекающие в разряде, которые в совокупности представляют собой плазмохимический процесс:

1. При реализации механизма «электронного удара» молекулы  $S_8$  подвергаются частичному распаду при взаимодействии с электронами с образованием возбужденных состояний  $S_2^*$ :



2. Кроме того, имеет место реакция «электронного прилипания» с образованием аниона:



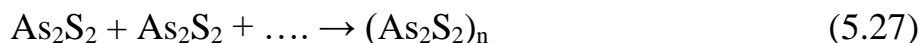
3. Происходит атомизация исходных кластеров мышьяка:



4. Образование частиц  $[As_2S_2]$ :



5. Полимеризация на подложке:





### 5.2.1.2 Исследование тонких пленок сульфида мышьяка методом СЭМ

Были получены образцы пленок различного химического состава от 55 ат% до 45 ат. % мышьяка изменение потоков газа-носителя, проходящего через источники. Некоторые изображения пленок, полученных методом, СЭМ, представлены на рисунке 5.9, где показаны как поверхности, так и поперечное сечение пленок, нанесенных на хлорид натрия. Пленки состоят из слоев толщиной несколько нанометров. На рисунке 5.9 также показана пленка с отшелушенным слоем и структурные элементы сетки стекла As-S, образующие каждый слой. Структурные фрагменты имеют сферическую форму со средним размером около 2-3 нм.

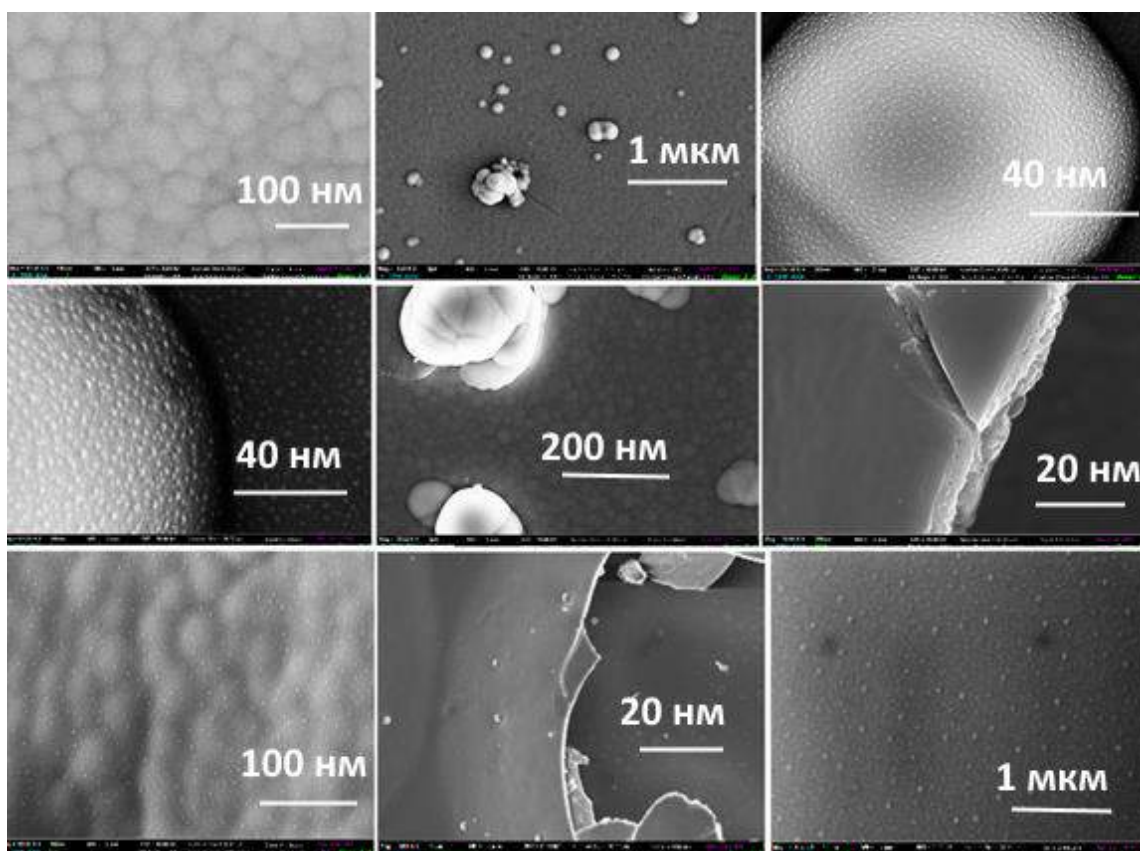
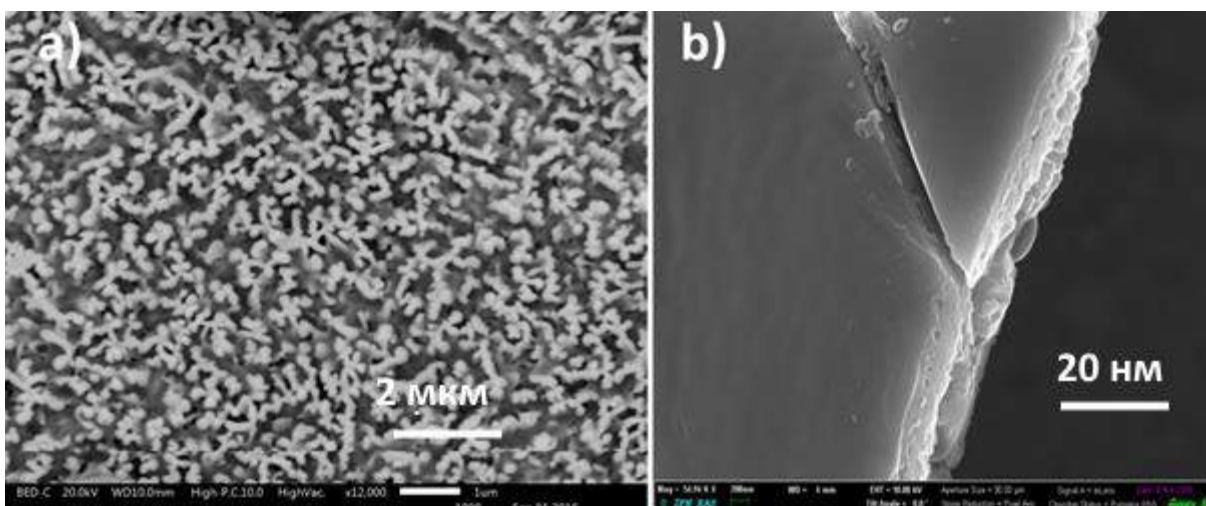


Рисунок 5.9 – СЭМ-изображения пленок пленок As-S

Существенная разница в морфологии и структуре поверхности обусловлена различными условиями осаждения в плазме (рисунок 5.10).

Обе фотографии иллюстрируют структуры сульфида мышьяка, состоящие из единиц  $(As_2S_2)_n$ , сформированных в плазме сферическими структурными фрагментами диаметром около 100 нм [316-318]. На рисунке 5.10 а показан материал, состоящий из столбчатых структурных единиц [318], а на рисунке 5.10 б изображена слоистая 2D структура, теоретическая возможность существования которой описана в [319, 320].



*a*

*b*

Рисунок 5.10 – СЭМ изображения материалов сульфида мышьяка, полученные плазменным разрядом при различных условиях: столбчатые (*a*) и слоистые (*b*) структуры

В работе [318] мы представили квантово-химические оценки этих структур вместе с экспериментальными результатами подчёркивающие необычно широкое окно прозрачности этих материалов (0.43 - 20 мкм) по сравнению с данными для обычного  $As_2S_3$  (0.6-1 мкм), полученного традиционными термическими методами. Судя по рисунку 5.10 б и принимая

во внимание разрешение метода, СЭМ, можно предположить, что толщина каждого слоя слоистой структуры составляет около нескольких нанометров.

Шероховатость поверхности слоистой структуры составляет 1-3 нм [318]. Фактически на рисунке 5.9 и рисунке 5.10 показан высокий потенциал метода плазмохимического осаждения с точки зрения получения халькогенидных материалов с различной структурой.

### 5.2.1.3 Исследование поверхности пленок As-S методом АСМ

Характерная морфология поверхности образцов сульфида мышьяка состава  $As_{50}S_{50}$ , полученная методом АСМ, показана на рисунок 5.11. Морфология поверхности пленки показывает структурные единицы размером около 100 нм и имеет величину шероховатости около 3 нм.

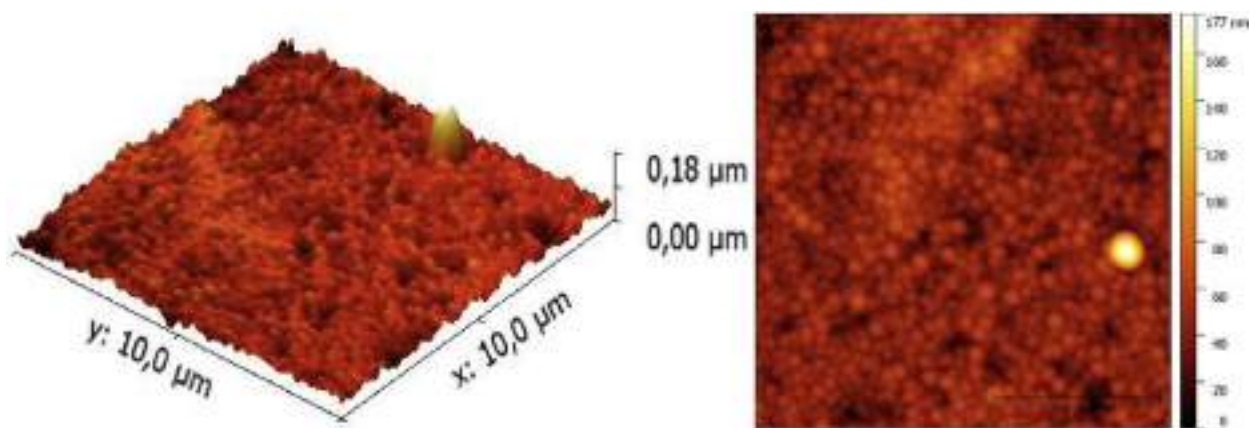


Рисунок 5.11 – Типичная морфология поверхности пленки  $As_{50}S_{50}$ , полученного в плазме

На рисунке 5.12 представлены изображения АСМ, характеризующие морфологию поверхности пленок As-S с различным химическим составом и средней толщиной 5 мкм. Химический состав образцов контролировался

исходя из уравнений зависимости давления паров прекурсоров от температуры и определялся в полученной пленке с помощью рентгено-флюоресцентного анализа с точностью 1 ат.%.

Морфология поверхности показывает структурные единицы размером 20 нм. Средняя квадратичная шероховатость поверхности пленок (RMS) варьируется от 1.1 нм для образца со стехиометрией  $As_{55}S_{45}$  до 2.3 нм для образца с содержанием  $As_{45}S_{55}$ . Показано, что шероховатость увеличивается с ростом содержания серы (рисунок 5.12).

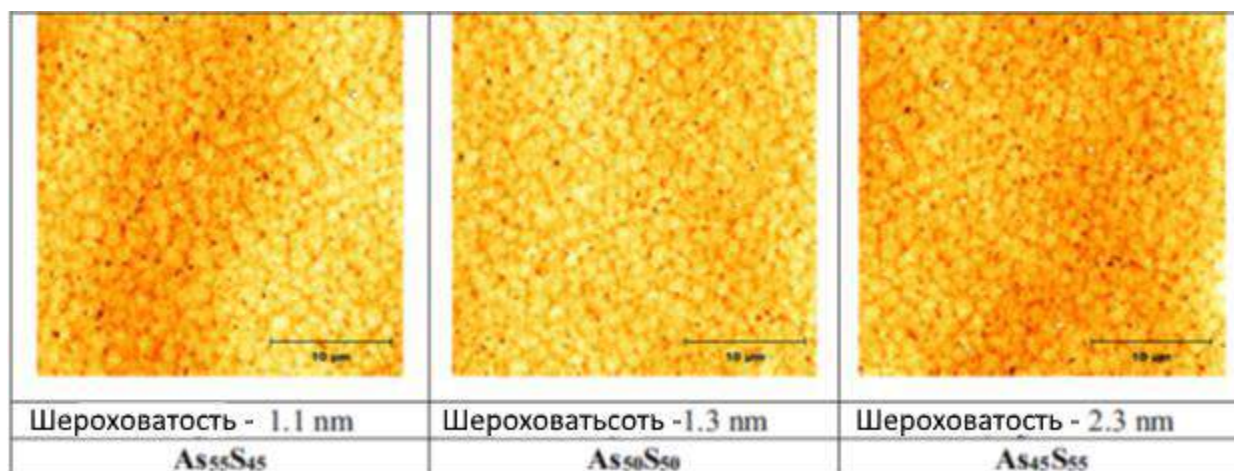


Рисунок 5.12 – Морфология поверхности пленок As-S с различной стехиометрией

Следует отметить, что эти значения шероховатости поверхности являются одними из лучших в научной литературе для халькогенидных пленок системы As-S. Например, в работе [321] сообщали о шероховатости порядка 10 нм для тонких пленок  $As_2S_3$ , полученных методом вакуумного испарения. Таким образом, представленные данные демонстрируют высокую возможность дальнейшего улучшения качества халькогенидных материалов, например, для фотолитографии.

Высокое качество поверхности обеспечивалось регулированием условий плазмохимического осаждения. По сравнению с традиционным термическим испарением в данном методе синтеза имеются два дополнительных параметра, влияющие на процесс, - температура и концентрация электронов в плазме. Это позволяет устанавливать и точно контролировать параметры релаксации возбужденных частиц на подложке.

Данное преимущество халькогенидных пленок, полученных PECVD, можно успешно использовать в области фотолитографии и изготовления миниатюрных интегральных оптических схем, где качество поверхности исходных материалов определяет качество и применимость конечных материалов.

#### **5.2.1.4 РФА пленок As-S**

Структура пленок изучалась методом РФА [322]. На рисунке 5.13 представлена характерная рентгенограмма пленки As-S, полученная в плазме (кривая 1). Все исследованные пленки имеют аморфную природу независимо от толщины пленки и химического состава.

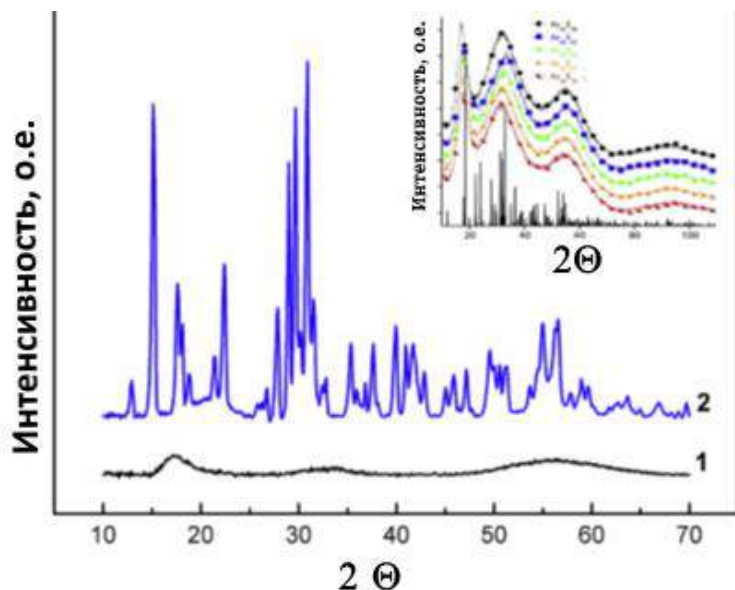


Рисунок 5.13 – Рентгенограммы образцов As-S: 1 – пленка As-S, полученная PECVD; 2 – реальгар  $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, вставка – рентгенограммы [323]

Кривая 2 соответствует рентгенограмме реальгара  $\alpha$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Для сравнения на вставке приведены рентгенограммы пленок As-S с различными составами, полученных термическим испарением [215]. Как можно видеть из представленного сравнения материалов, полученных различными методами, пленки, полученные термическим испарением, содержат как аморфную, так и кристаллическую фазы, что и обуславливает их структурную неоднородность по сравнению с пленкой, полученной плазменным способом.

#### 5.2.1.5 Оптические свойства пленок As-S в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне

Анализ оптических свойств пленок As-S различного химического состава в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне осуществлялся на основе измерений спектров пропускания и отражения. Спектры пропускания четырех разных образцов показаны на рисунке 5.14а.

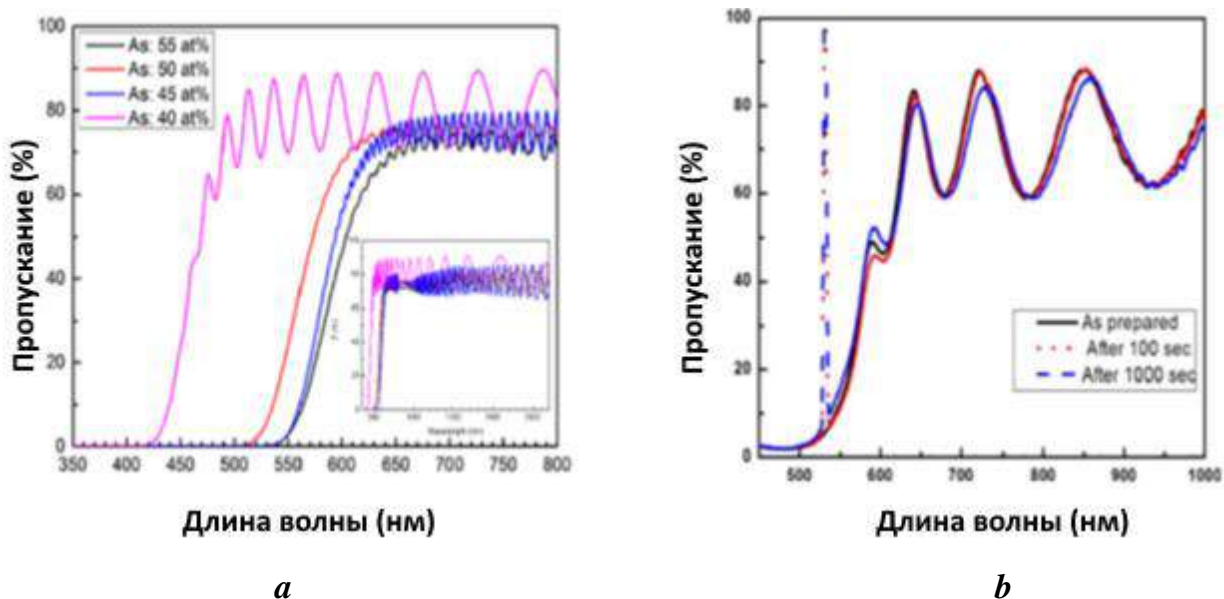


Рисунок 5.14 – Спектры пропускания пленок As-S, полученные методом PECVD, с различной стехиометрией (a) и спектры для сравнения (b) [63]

В области спектра 600-2500 нм наблюдаются сильная интерференция и высокая степень прозрачности образцов. С увеличением содержания As степень прозрачности увеличивается, а край поглощения смещается в длинноволновую область. На рисунке 5.14 *b* показаны типичные спектры пропускания тонких пленок  $As_2S_3$  [324]. Следует отметить, что край прозрачности обычно начинается примерно с 550 нм. В случае наших образцов при содержании As <45 ат. % край поглощения смещается до 430 нм. Эта аномальная тенденция, по-видимому, связана со структурными модификациями пленок As-S в процессе плазмохимического осаждения.

Оптические свойства халькогенидных стекол вблизи края поглощения определяются особенностями структуры энергетической зоны. Локализованные электронные состояния в запрещенной зоне приводят к появлению области экспоненциального затухания на спектральной зависимости коэффициента поглощения. Спектральные зависимости коэффициента поглощения были рассчитаны с использованием измеренных

спектров пропускания и отражения. Значения края поглощения и показателя преломления, рассчитанные методом Тауца (Tauc) и Свейнпола (Swanepoel) [324-326], показаны в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Значения ширины запрещенной зоны и показателя преломления пленок сульфида мышьяка

Содержание As (ат.%)	55±1	50±1	45±1	40±1
$E_g$ (эВ)	2.00±0.05	2.04±0.05	2.08±0.05	2.43±0.06
$n$ ( $\lambda = 2,5$ мкм)	2.12±0.05	2.23±0.06	2.33±0.06	2.42±0.06

Ширина запрещенной зоны для  $As_2S_3$  составляет 2.4 эВ [291], что коррелирует со значением, оцененным для нашего образца той же стехиометрии. Как видно из таблицы 20 с увеличением содержания As ширина запрещенной зоны уменьшается от 2,43 до 2.00 эВ. Показатель преломления  $As_2S_3$ , измеренный при  $\lambda = 2,5$  мкм и  $25^\circ C$  составляет около 2.42 [324], что хорошо согласуется с нашими данными, полученными для образца  $As_{40}S_{60}$ . Спектральная область вблизи 2.5 мкм представляется наиболее удобной с точки зрения воспроизводимости и точности полученных результатов.

#### 5.2.1.6 Зависимость ИК- пропускания пленок As-S от химического состава

ИК спектры пленок As-S измерялись в диапазоне 2.5 - 25 мкм. Для этого пленки напыляли на высокочистые подложки хлорида натрия. Спектры, показанные на рисунке 5.15, соответствуют образцам  $As_{55}S_{45}$  (кривая *a*),  $As_{50}S_{50}$  (кривая *b*) и  $As_{45}S_{55}$  (кривая *c*) толщиной порядка 5 мкм. Кроме того, на вставке 1 показан ИК спектр «обычной» тонкой пленки  $As_{40}S_{60}$  толщиной 0.5



мкм, полученной термическим испарением [328], а на вставке 2 - ИК спектры тонких пленок As-S, полученных в плазменном ВЧ разряде из  $\text{AsH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [329]. Зависимость пропускания стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  от их толщины также обсуждалась в [324]. Отмечалось, что с уменьшением толщины пленок, край собственного поглощения сдвигается в длинноволновую область.

Пленка  $\text{As}_{55}\text{S}_{45}$  (рисунок 5.15, *a*) обладает наивысшей степенью прозрачности (до 80%) и самым широким окном прозрачности ( $>20$  мкм). Это выглядит необычно, поскольку халькогенидные стекла As-S обогащенные As ( $\text{As} > 40$  ат.%), как правило, включают значительную долю фрагмента  $\text{As}_4\text{S}_4$  (реальгар), что приводит к уменьшению общей прозрачности стекол.

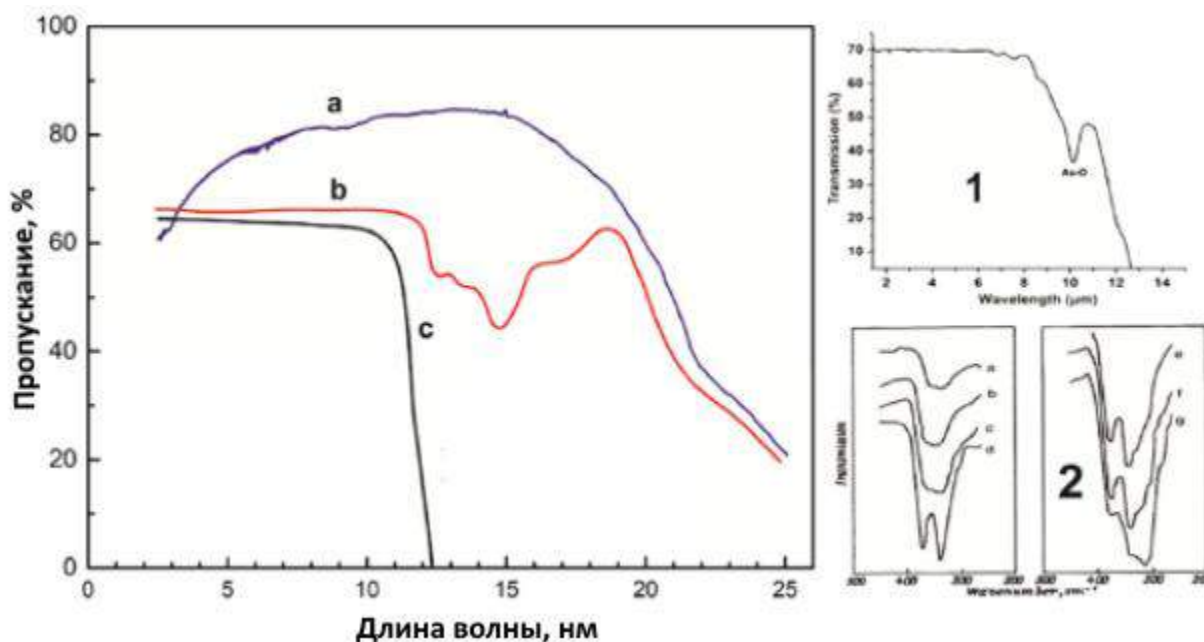


Рисунок 5.15 – ИК спектры пленок сульфида мышьяка, полученных в плазме:

1 – ИК спектр  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученного термическим испарением [322]; 2 - ИК спектры пленок As-S, полученных в плазменном ВЧ разряде из  $\text{AsH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [323]

Кроме того, в спектре отсутствуют линии собственного поглощения сетки стекла и селективного поглощения различных функциональных групп. Увеличение содержания серы (образец  $As_{45}S_{55}$ ) (рисунок 5.15, *b*) приводит к появлению линий собственного поглощения в области 12-15 мкм от структурного фрагмента  $As_2S_3$ . Как правило, эти линии плохо проявляются на ИК спектрах в случае тонких пленок As-S, полученных «традиционными» методами, и, тем более, в случае объемных образцов As-S. Это связано с наличием очень сильной первой линии поглощения вблизи 12 мкм, что делает образец непрозрачным и скрывает последующие линии собственного поглощения. На примере пленки  $As_{45}S_{55}$  полученного PECVD показано, насколько сложным является собственное поглощение структурных единиц  $AsS_{3/2}$ , и почему длинноволновый край поглощения смещается с уменьшением толщины пленки As-S, о чем также сообщается в работе [291]. В этой работе приводятся данные, что с уменьшением толщины пленки диапазон пропускания может увеличиться до 12 микрон.

ИК спектр образца  $As_{45}S_{55}$  (рисунок 5.15, *c*) аналогичен спектру образца  $As_{40}S_{60}$ , полученного термическим испарением в вакууме, за исключением отсутствия полосы поглощения около 10 мкм. Тонкая пленка  $As_{40}S_{60}$ , полученная термическим способом, прозрачна до 12.3 мкм с сильной полосой поглощения при 10.2 мкм из-за функциональных групп As-O. Вставка 2 дополнительно иллюстрирует, что использование гидридов элементов представляется нецелесообразным для изготовления оптических материалов из-за неполного превращения исходных веществ, даже несмотря на то, что применяется инициирование плазмой.

Положение длинноволновой границы пропускания оптических материалов определяется длиной связей атомов, образующих сетку стекла. В связи с этим в начале 1980-х годов был теоретически рассчитан

длинноволновый край поглощения As-S (рисунок 5.16, *a*) применительно к ИК волоконной оптике [330, 331]. Предположения были основаны на измерениях оптических свойств реальных стекол, полученных с помощью «традиционной» технологии из расплава. Поэтому они не подвергались сомнениям.

Было обнаружено, что только стехиометрия  $As_2S_3$  в соответствии с ее фазовой диаграммой обладает максимальной способностью образовывать стекло в системе As-S и соответственно наилучшей прозрачностью в ИК-области. Это означает, что пирамиды  $AsS_{3/2}$  (тригональные пирамиды центров As III, связанные сульфидными центрами) являются основными фрагментами сетки стекла (рисунок 5.16, *b*).

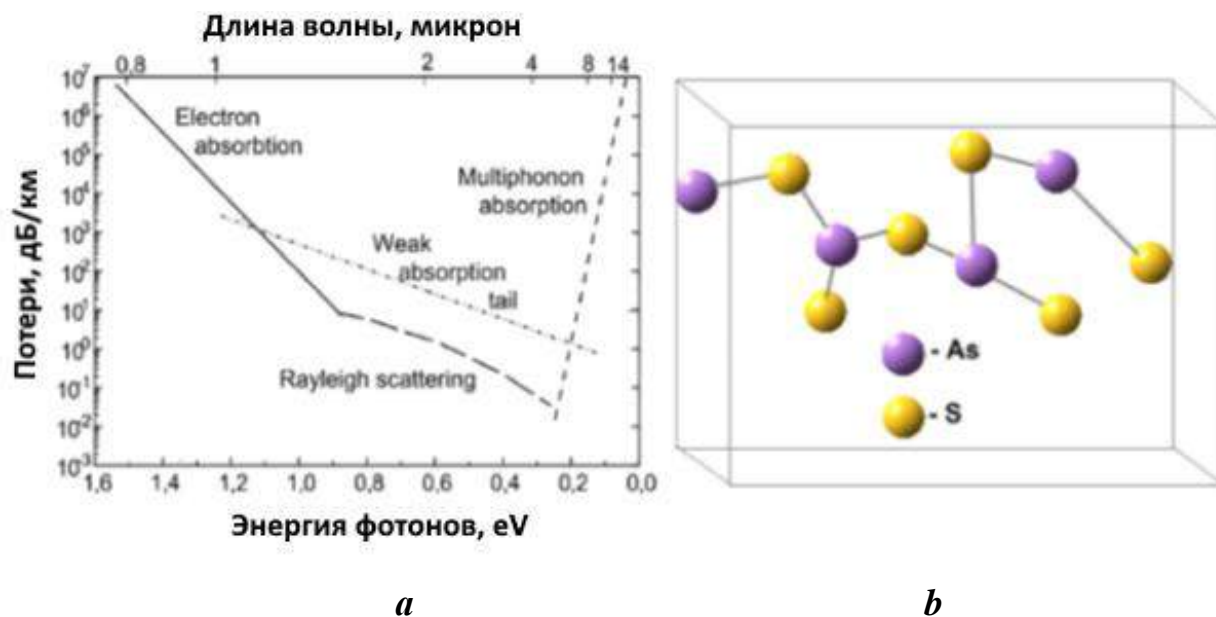


Рисунок 5.16 – Оценки минимума оптических потерь (*a*) в халькогенидных стеклах  $As_2S_3$  (*b*) [331]

Мы полагаем, что все изложенное верно только тогда, когда мы говорим о термических методах инициирования химических взаимодействий между

прекурсорами при получении халькогенидных материалов AsS. Однако в случае плазмы мы сталкиваемся с другим типом реакции полимеризации, инициированной электронным ударом в плазменном разряде. Взаимодействие в плазме  $[S_2]^-$  -частиц с димерами  $As_2$  приводит к первичному звену полимерной цепи



и последующей полимеризации



В результате этого наблюдается иной спектр пропускания образца, обогащенного As (рисунок 5.17, *a*).

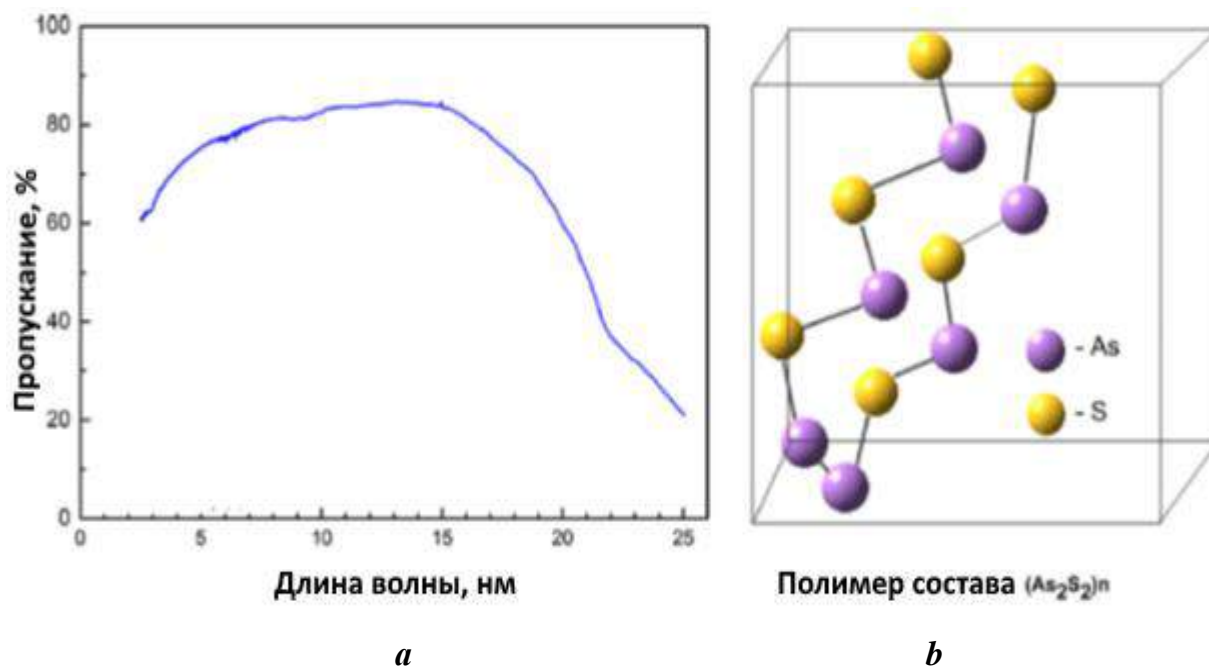


Рисунок 5.17 – ИК спектр пропускания и структура образца из полимерных цепей сульфида мышьяка

В работах [319,320] подробно изучены и описаны типы и параметры связей As-S в структурах реальгара и орпимент. Было обнаружено, что реальгар  $As_4S_4$  показывает некоторые удивительные структурные сходства с орпиментом  $As_2S_3$ , хотя это не очевидно из предварительного исследования двух структур. В работе [320] показано, что обе структуры могут быть построены из одних и тех же основных структурных единиц ( $As_2S_2$ ), это приводит к аналогичным расстояниям и углам связи в обоих случаях. В случае орпимента для учета требуемой стехиометрии включение дополнительного атома серы добавляется к каждой структурной единице  $As_2S_2$ , а реальгар состоит из дискретных блоков  $As_4S_4$ , тогда как орпимент- слоистая структура (рисунок 5.17, *b*).

#### **5.2.1.7 Спектры КРС пленок сульфида мышьяка**

Спектры комбинационного рассеяния отожженных пленок сульфида мышьяка показаны на рисунке 5.18. Увеличение концентрации мышьяка приводит к уменьшению интенсивности пиков в первой области ( $130-170\text{ см}^{-1}$ ), связанной с колебаниями S-атомов в кольцах  $S_8$ . Кроме того, увеличивается интенсивность сигнала вблизи ( $170-200\text{ см}^{-1}$ ), что соответствует колебаниям гомополярных связей As-As в структурной единице  $As_4S_4$ .

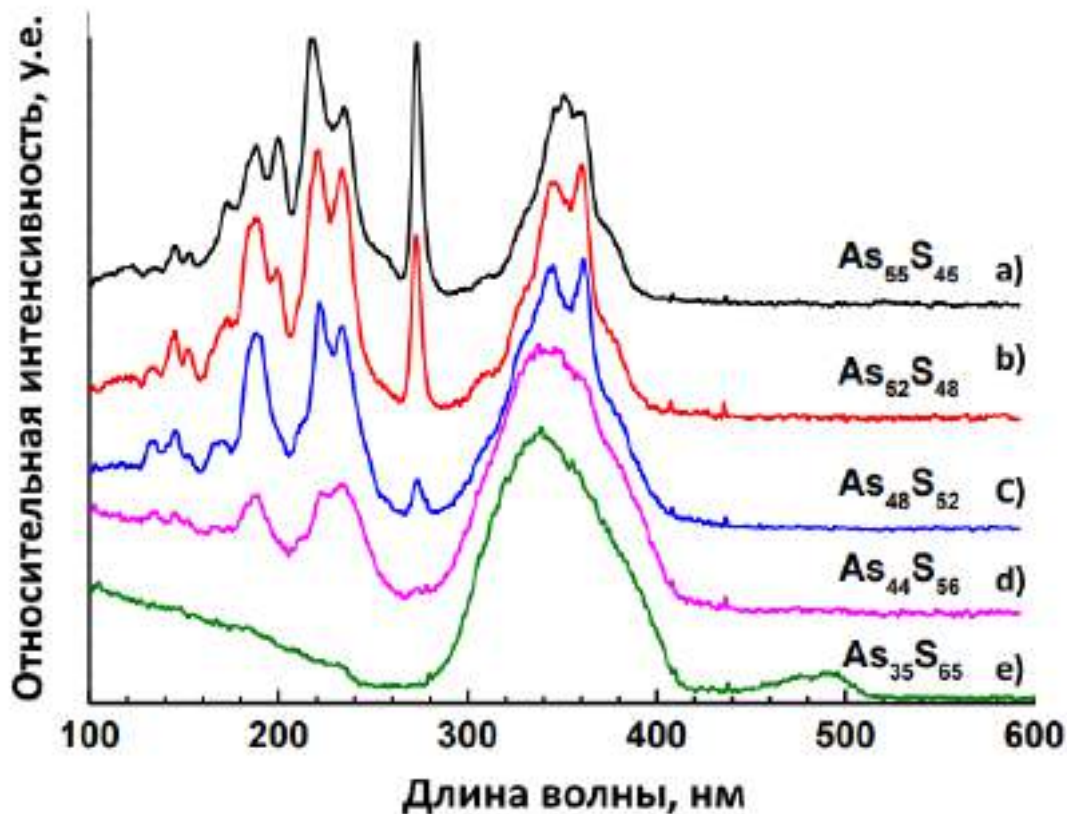


Рисунок 5.18 – Спектры комбинационного рассеяния образцов сульфида мышьяка различного химического состава

В области ( $200\text{-}270\text{ см}^{-1}$ ) есть два очевидных максимума около  $220$  и  $234\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям связей As-As, однако, в разных функциональных группах - в структуре  $\text{As}_4\text{S}_4$  и в мостиках  $\text{S}_2\text{As-AsS}_2$ , соответственно [332,333]. Из этой области спектра видно, что с увеличением содержания As структурные группы из реального перестраиваются в виде мостиков  $\text{S}_2\text{As-AsS}_2$ .

### 5.2.1.8 Масс-спектрометрия пленок сульфида мышьяка, полученных в плазме

Материалы на основе сульфида мышьяка, полученные в плазме, были проанализированы с использованием метода масс-спектропии, чтобы определить основные структурные фрагменты, влияющие на интенсивность свечения. Для этой цели были исследованы тонкая пленка с самой слабой интенсивностью свечения (рисунок 5.19, *a*) и пленка с самой сильной люминесценцией (рисунок 5.19, *b*). Несколько микрограммов исследуемых веществ были помещены в микропробирку системы прямого впрыска и введены через вакуумный замок непосредственно в источник ионов масс-спектрометра.

Трубку нагревали от 50 до 450°C со скоростью 100°/мин. Масс-спектры (рисунок 5.19) были записаны в диапазоне массовых чисел 32 – 600 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Очевидно, что единицы с химическими формулами  $AsS$ ,  $As_2$ ,  $AsS_2$  и  $As_4S_4$  являются общими базовыми элементами структуры обоих образцов. Фрагмент  $As_4S_5$  представлен в структуре только с сильной люминесценцией. Кроме того, интенсивность линии  $As_4S_4$  в масс-спектре структуры  $As-S$  с наиболее сильной ФЛ существенно выше.

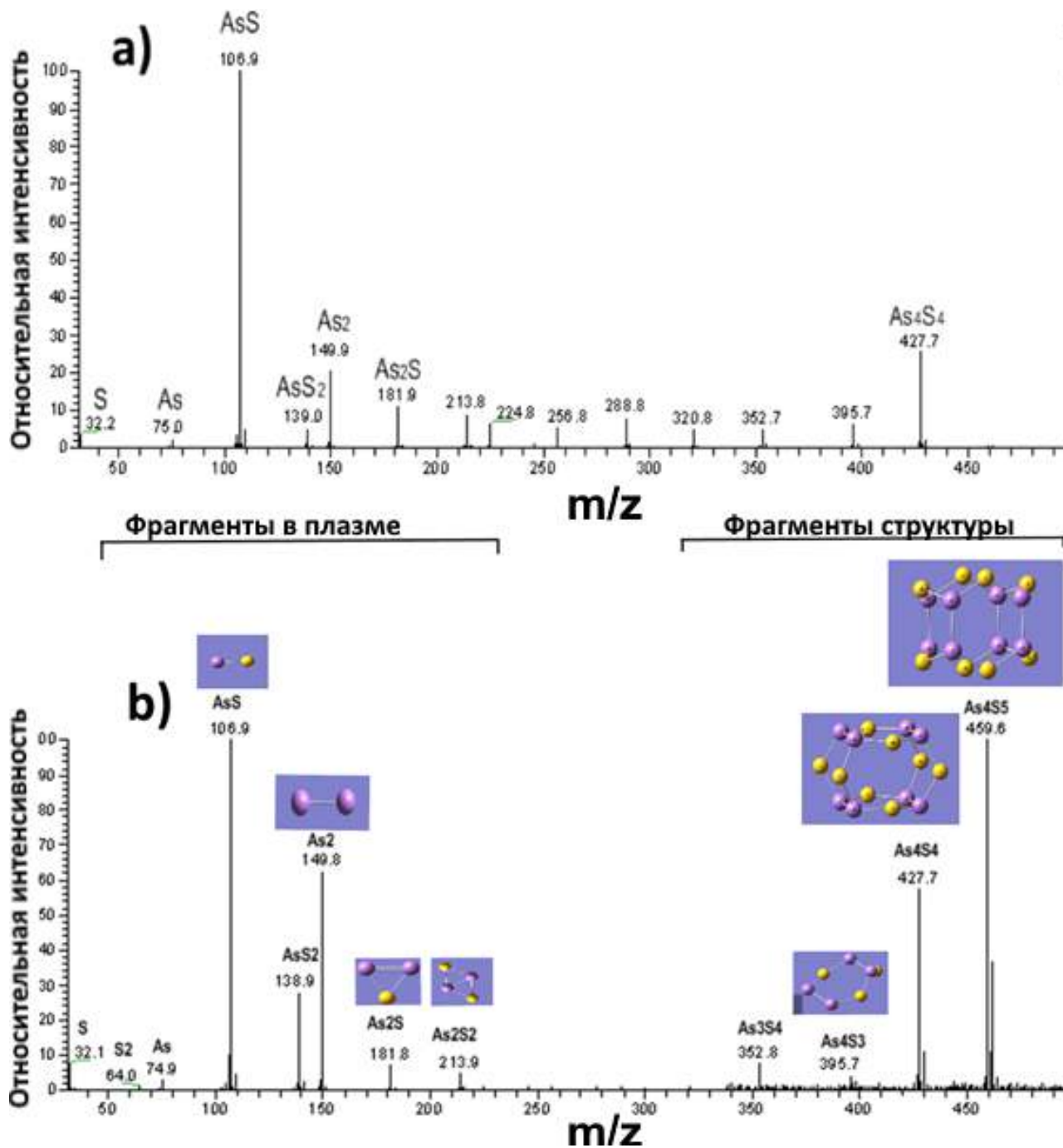


Рисунок 5.19 – Масс-спектр пленок сульфида мышьяка с самой низкой (*a*) и самой высокой (*b*) интенсивностью фотолюминесценции. В (*b*) вставлены фрагменты, полученные квантово-химическими вычислениями



## **5.2.2 Плазмохимический синтез и физико-химические свойства пленок сульфида мышьяка, полученных превращением моносulfида мышьяка в плазменном разряде**

В работе [334] мы показали принципиальную возможность синтеза структурных единиц типа  $As_4S_4$  (кольцо) в плазме из элементарного мышьяка и серы. Представляет интерес изучение возможности использования  $As_4S_4$  в качестве единственного прекурсора для производства материалов As-S в плазменном разряде широкого спектра составов и структур.

### **5.2.2.1 ОЭС плазмохимического процесса**

Плазмохимический синтез дает возможности оперативного управления процессами, происходящими в плазменном разряде. Необходимую информацию о наличии возбужденных частиц в плазме можно получить, изучая спектры оптического излучения.

Возможности оптической эмиссионной спектроскопии для исследования процесса плазменного осаждения тонких пленок халькогенидов и определения оптимальных параметров продемонстрированы, например, в работе [280]. Спектры оптического излучения плазменного разряда смеси паров моносulfида мышьяка и аргона подробно исследованы нами также в работе [317]. Спектры, записанные в условиях конкретных экспериментов, представлены на рисунке 5.20.

При минимуме мощности плазмы можно выделить следующие линии и соответствующие им возбужденные состояния. Пики, расположенные вблизи 248.40, 289.03, 298.90, 302.65 и 305.80 нм можно отнести к структурным единицам  $[As-As]^*$  [296]. На основании квантово-химических оценок полосы

при 278.40, 311.54, 366.81 и 504.90 нм можно отнести к фрагментам [As-S]\* [280]. Линии, соответствующие возбужденным состояниям серы, не наблюдаются при минимуме мощности плазмы. Таким образом, вся сера - химически связана в газовой фазе.

Увеличение мощности плазмы приводит к увеличению интенсивности всех пиков, особенно линий, ответственных за возбужденные состояния мышьяка, такие как As\*(I) при 228.80, 234.99, 238.10, 245.66, 278.01 нм и As\*(II) при 283.09, 299.01 и 311.52 нм [288].

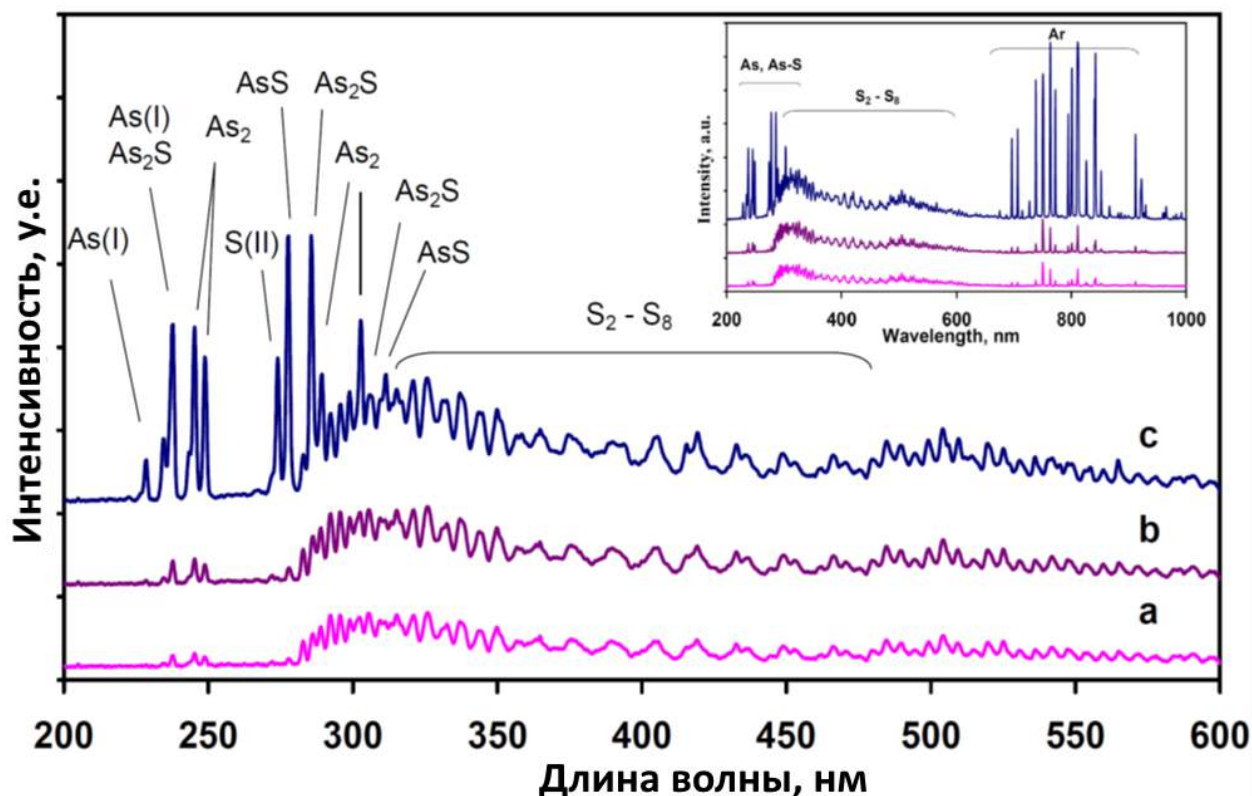


Рисунок 5.20 – Спектры излучения смеси моносульфида мышьяка, серы и аргона при различной мощности плазмы: а - 30, б - 60 и в - 100 Вт

Кроме того, увеличение мощности плазмы приводит к усилению интенсивности молекулярных полос [As-As]\* около 248.75, 289.04, 298.90,

302.64 и 305.80 нм. Амплитуда колебаний молекулярных линий частиц  $[\text{As-S}]^*$  увеличивается на 278.4 и 311.53 нм, но они скрыты за интенсивными пиками As (I) и As (II). Увеличение мощности плазмы вызывает появление возбужденных форм серы  $\text{S}_2$ , излучающих в диапазоне 280-300 нм. Полоса единиц  $[\text{As-S-As}]^*$  при 237.2 нм также маскируется интенсивной линией  $\text{As}^*(\text{I})$  при 238.12 нм. Наконец, с увеличением мощности плазмы, резко возрастает интенсивность полос 285.6 и 305.8 нм, что, согласно квантово-химическим расчетам, можно объяснить образованием частиц  $[\text{As}_2\text{S}_2]^*$ .

Судя по данным оптико-эмиссионной спектроскопии, в плазменном разряде может протекать следующий набор реакций (5.30-5.37):



с последующей атомизацией кластеров:



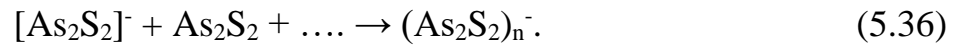
Кроме того, происходит реакция «прилипания электрона» с образованием аниона:



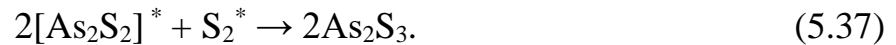
Образование анион-радикала:



С окончательным синтезом на подложке:



При взаимодействии с избытком серы цепь обрывается с образованием  $\text{As}_2\text{S}_3$ :



### 5.2.2.2 Результаты СЭМ

Снимки СЭМ с размером изображения 10x10 мкм пленок сульфида мышьяка, полученных на разных подложках с одинаковым составом, показаны на рисунке 5.21.

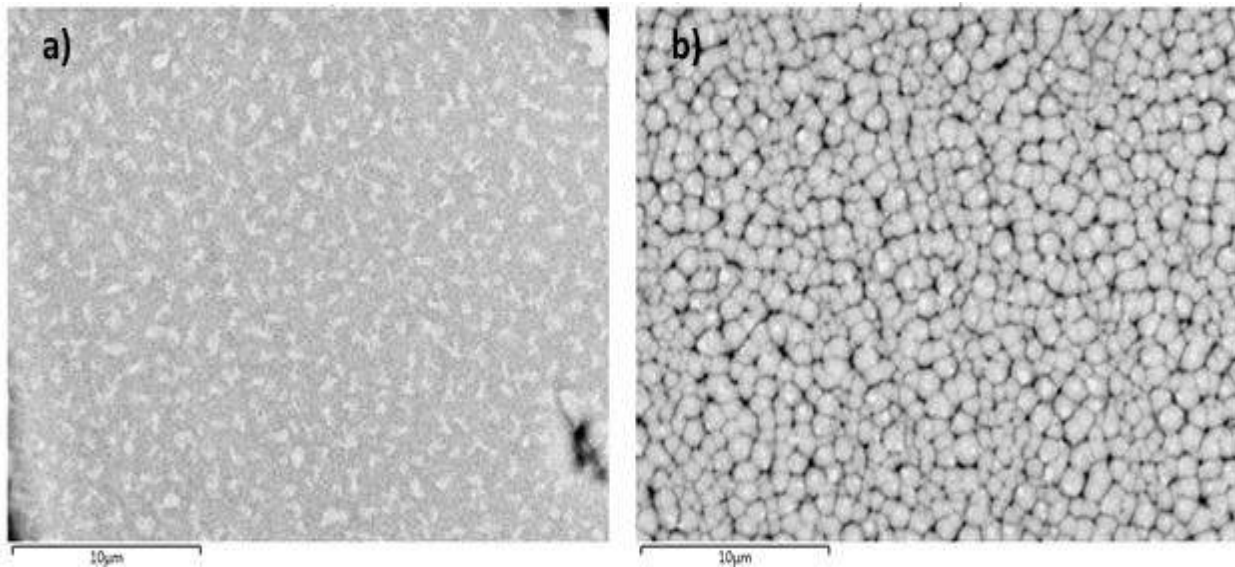


Рисунок 5.21 – Влияние морфологии поверхности подложки на морфологию халькогенидных пленок  $\text{As}_{53}\text{S}_{47}$ : *a* - аморфное кварцевое стекло; *b* - кристаллический хлорид натрия

Наблюдается значительное различие в морфологии поверхности. Состав пленок определялся по измерениям EDX. Толщина пленок составляла около 5 мкм. Химический состав пленок и типы используемых субстратов представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Химический состав тонких пленок сульфида мышьяка, полученных на различных подложках

Мощность плазмы, Вт	Химический состав, ат.%	
	As	S
Аморфная подложка SiO <sub>2</sub>		
0	49±1	51±1
30±5	53±1	47±1
60±6	58±1	42±1
100±10	60±1	40±1
Кристаллическая подложка NaCl		
0	50±1	50±1
30±5	52±1	48±1
60±6	57±1	43±1
100±10	61±1	39±1

Согласно данным, приведенным в таблице 5.12, содержание мышьяка в образцах варьировалось в диапазоне 49-61 ат.%.

### 5.2.2.3 АСМ поверхности пленок As-S

Морфология поверхности пленок также была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. АСМ изображения представлены на рисунке 5.22.

Образец, нанесенный на аморфную подложку (рисунок 5.22, а), обладает значительно более высокой гладкостью поверхности и структурной однородностью, чем образец, приготовленный на кристаллическом основании (рисунок 5.22, б). Среднеквадратичная шероховатость (RMS) образца (а) составляет 12 нм, а для второго (б) - 15 нм.

Изменение морфологии поверхности с изменением химического состава образцов, нанесенных на различные подложки, показано на рисунке 5.23.

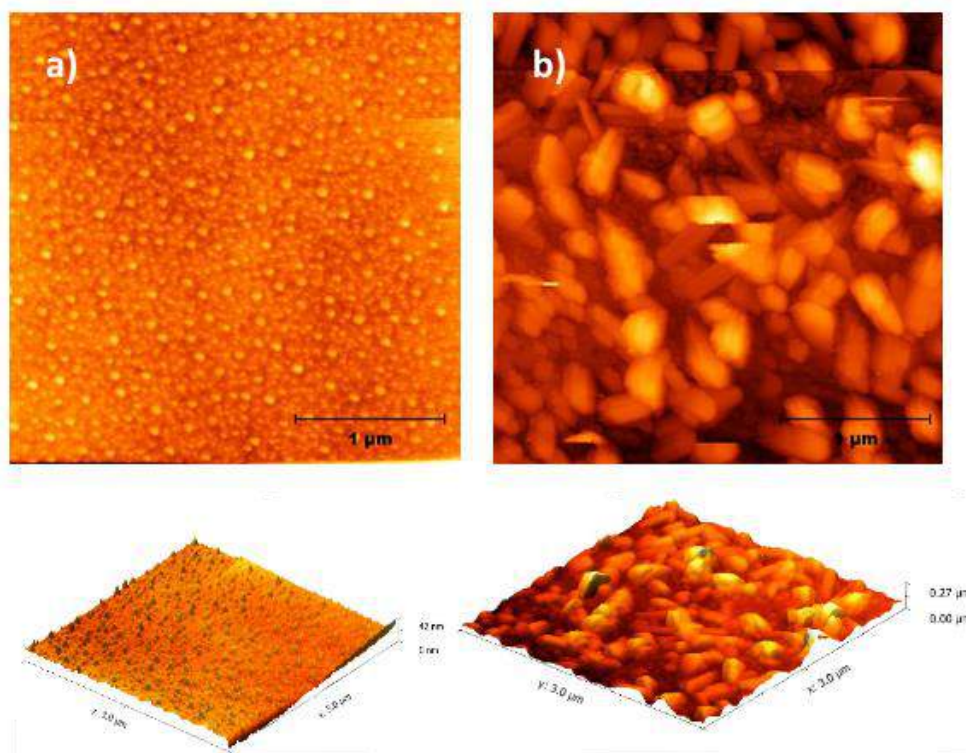


Рисунок 5.22 – АСМ-изображения образцов  $As_{53}S_{47}$ , нанесенных: *a* - на аморфное кварцевое стекло; *b* - кристаллический хлорид натрия

Когда мощность плазменного разряда минимальна, химический состав образцов, полученных как на кристаллическом NaCl, так и на аморфных подложках SiO<sub>2</sub>, близок к исходному As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (рисунок 5.23, образцы 1 и 5). Среднеквадратичная шероховатость (RMS) образцов составляет 6 и 8 нм, соответственно. Однако химический состав образцов сильно зависит от мощности, вкладываемой в разряд. Увеличение мощности плазмы приводит к увеличению содержания мышьяка в конечных пленках как на аморфных, так и на кристаллических подложках.

Последовательное увеличение концентрации мышьяка приводит к увеличению размеров структурных фрагментов халькогенидных материалов (рисунок 5.23, образцы 2 (Rrms = 10 нм) и 6 (Rrms = 16 нм), 3 (Rrms = 15 нм) и 7 (Rrms = 22 нм) соответственно). Однако в случае кристаллической подложки это выглядит более очевидно, образцы 4 (Rrms = 22 нм) и 8 (Rrms = 28 нм).

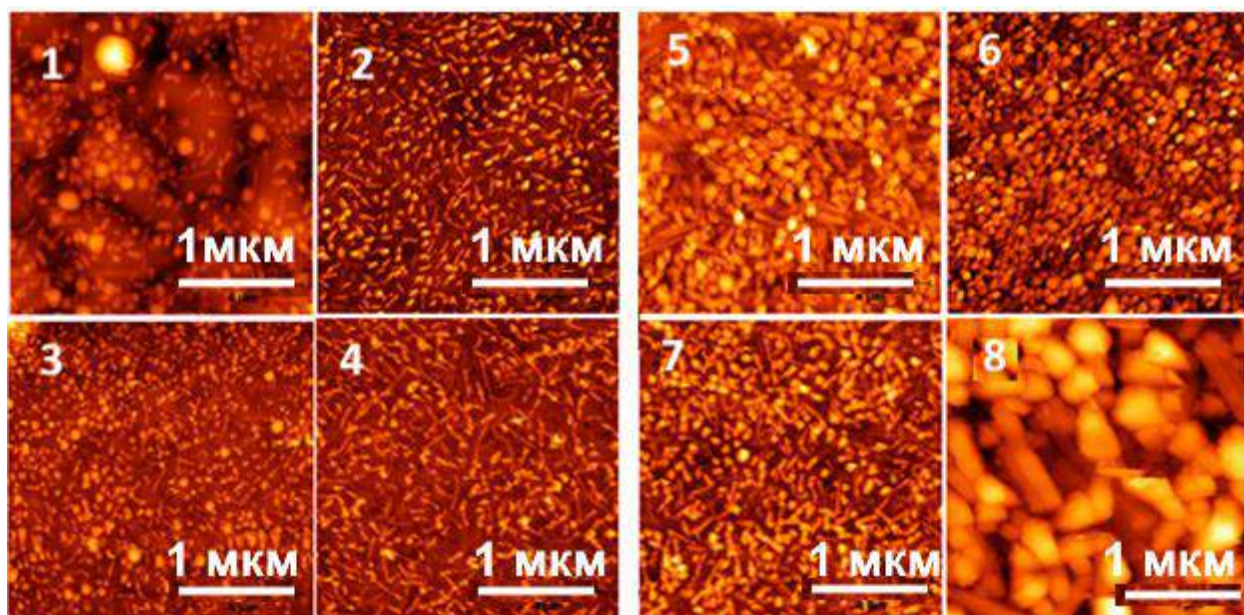


Рисунок 5.23 – АСМ-изображения 4х4 мкм образцов различного химического состава, нанесенных на кристаллические (1-4) и аморфные (5-8) подложки

### 5.2.2.4 Результаты КРС

Рамановские спектры образцов различного состава, полученные на аморфной и кристаллической подложке, приведены на рисунке 5.24.

Традиционно, полосы в области ( $130\text{--}170\text{ см}^{-1}$ ) и около  $475\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями S-атомов в кольцах  $S_8$ , полоса колебаний линейной серы расположена в районе  $485\text{ см}^{-1}$ . Полоса вблизи ( $170\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) соответствует колебаниям гомополярных связей As-As в структурах реальгара  $As_4S_4$ . В области ( $200\text{--}270\text{ см}^{-1}$ ) есть два очевидных максимума – около  $220$  и  $234\text{ см}^{-1}$ , которые также относятся к колебаниям связей As-As в реальгаре  $As_4S_4$  и в мостиках  $S_2As\text{--}AsS_2$  соответственно.

Широкая полоса около  $340\text{ см}^{-1}$  относится к вибрации структурных фрагментов  $As_{3/2}$ . С увеличением содержания мышьяка возрастает интенсивность линии, соответствующей колебаниям гомополярных связей As-As в реальгарных элементах  $As_4S_4$  и в мостиках  $S_2As\text{--}AsS_2$ .

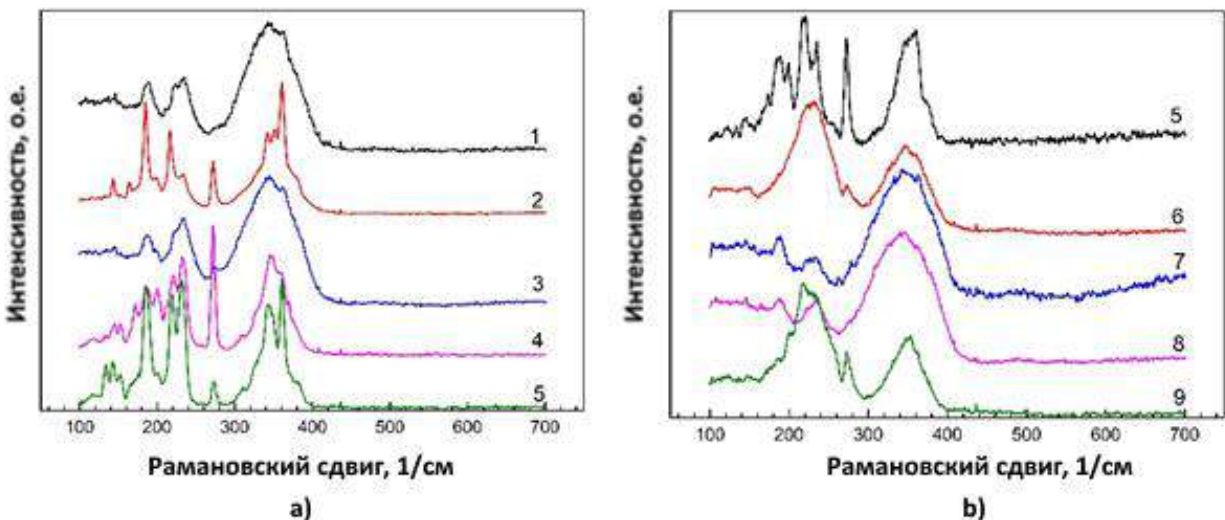


Рисунок 5.24 – Рамановские спектры образцов, осажденных на кристаллическую (a) и аморфную (b) подложки



### 2.2.5 Оптические свойства пленок в диапазонах УФ-Ближний ИК

Анализ оптических свойств пленок As-S с различным химическим составом, полученных на разных подложках в диапазоне спектра UV-VIS-IR, был основан на измерениях спектров пропускания и отражения в диапазоне 0.4-3.0 мкм. Спектры пропускания образцов показаны на рисунке 5.25. Интенсивная интерференция и высокая степень прозрачности образцов наблюдаются в области спектров 600-2500 нм.

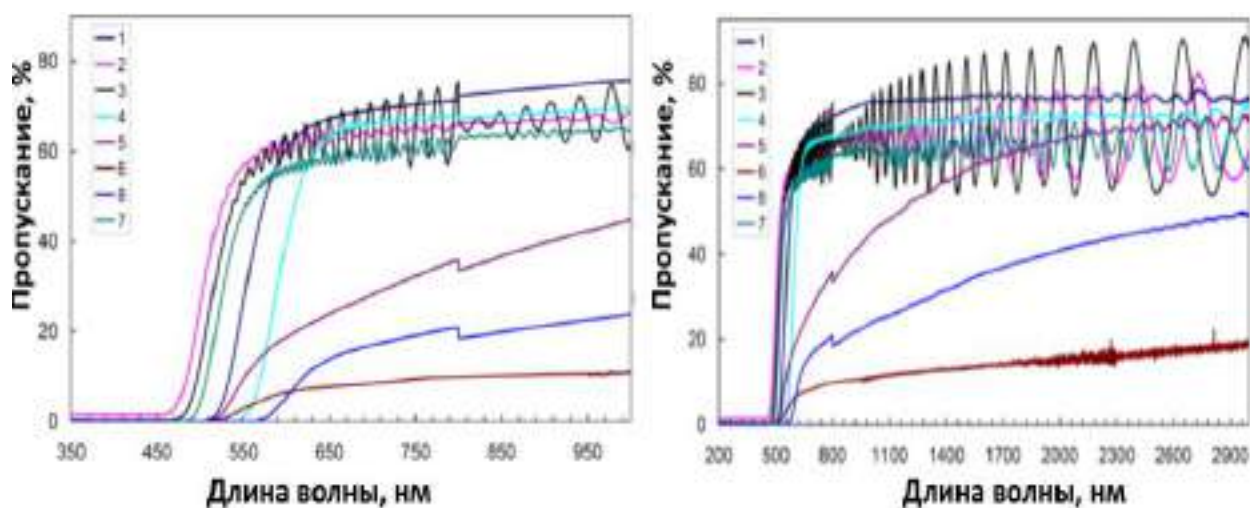


Рисунок 5.25 – Спектры пропускания пленок As-S в УФ-Ближний ИК диапазоне

Оптические свойства халькогенидных стекол вблизи края фундаментального поглощения определяются особенностями структуры энергетической зоны. Локализованные электронные состояния в запрещенной зоне дают область экспоненциального затухания в спектральной зависимости коэффициента поглощения. Спектральные зависимости коэффициента поглощения были рассчитаны с использованием коэффициентов пропускания и отражения.

Параметры края основной полосы поглощения и показателя преломления, рассчитанные по методике Тауца и Свейнполя соответственно [325-326], приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Оптическая ширина запрещенной зоны образцов As-S

№ образца	$E_g$ , эВ
Аморфная подложка	
1	2.2138±0.0005
2	2.2248±0.0005
3	2.1831±0.0005
4	2.0738±0.0005
Кристаллическая подложка	
5	2.0850±0.0005
6	2.0793±0.0005
7	2.2001±0.0005
8	2.1808±0.0005

#### 5.2.2.6 ИК-прозрачность пленок сульфида мышьяка различного химического состава, нанесенных на кристаллическую подложку

ИК-прозрачность пленок сульфида мышьяка, осажденных на кристаллические подложки, была измерена в диапазоне 2.5-25 мкм, результаты представлены на рисунке 5.26. Образцы (6 - 8) обладают высокой

степенью прозрачности с широким окном ( $> 20$  мкм). Обычно, значительное количество фракции типа  $As_4S_4$  (реалгар) в стеклах As-S полученных, например, вакуумным испарением приводит к снижению общей прозрачности халькогенидных стекол As-S с высоким содержанием As ( $As > 40$  ат.%) [286].

Линии селективного поглощения разных функциональных групп также отсутствуют в спектрах из-за высокой чистоты полученных материалов.

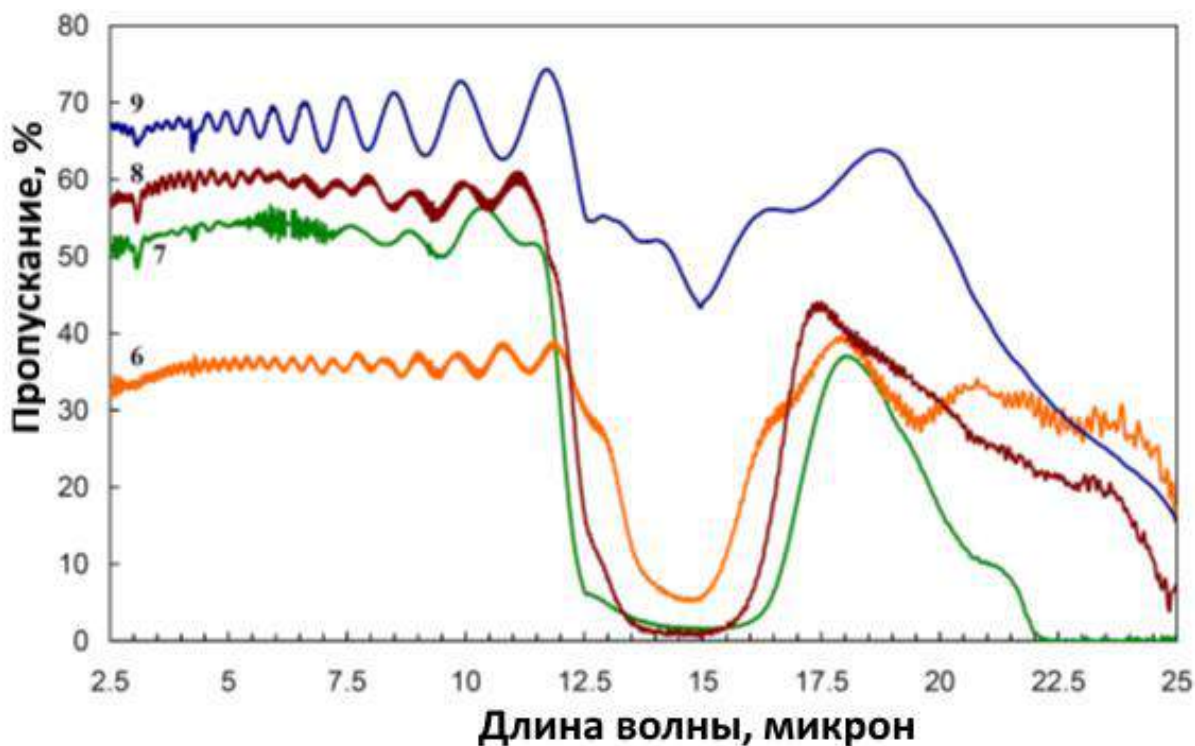
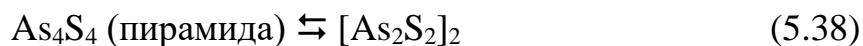


Рисунок 5.26 - Спектры ИК-пропускания пленок As-S различного химического состава, осажденных на кристаллическую подложку

Последовательное увеличение содержания структурного фрагмента  $As_2S_3$  в образцах (6→7→8) приводит к появлению линий собственной адсорбции в диапазоне 12–15 мкм. Можно предположить, что в плазме мы сталкиваемся с иным типом реакции полимеризации, инициируемым электронным ударом. Взаимодействие частиц  $As_4S_4$  (пирамиды) с

электронами в плазме приводит к появлению первичного звена полимерной цепи



с последующей полимеризацией



В результате мы видим другой спектр пропускания образцов с высоким содержанием As (рис. 5.26).

### **5.2.3 Плазмохимический синтез тонких пленок As-S, легированных иттербием**

Недавно в [288] мы сообщили, что синтез планарных халькогенидных структур системы As-S может осуществляться путем конверсии моносulfида мышьяка в низкотемпературном неравновесном ВЧ плазменном разряде при низком давлении. При этом, стехиометрия конечной пленки халькогенидов зависит от мощности, подводимой в разряд.

В этом случае нет принципиальных ограничений по составу получаемых структур и количеству добавленных редкоземельных элементов. Кроме того, термодинамическая неравновесность процесса синтеза и точный выбор условий релаксации возбужденных частиц, образующих конечную твердую фазу, вместе позволяют получать аморфные прозрачные материалы [317]. Таким образом, есть основания полагать, что разработанный ранее технологический подход позволит преодолеть некоторые ограничения существующих методов легирования халькогенидных материалов редкоземельными элементами.

### 5.2.3.1 ОЭС плазмохимического процесса

Спектры оптического излучения иттербия при постоянной температуре источника  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  и различных значениях мощности плазмы показаны на рисунке 5.27. Помимо эмиссионных линий аргона, наблюдаются атомные линии на  $302.95$ ,  $328.90$ ,  $346.4$ ,  $369.04$ ,  $398.80$ ,  $493.60$  и  $555.60$  нм, которые отнесены к атомам иттербия с различной степенью ионизации (Yb (I), Yb (II), Yb (III)) [317].

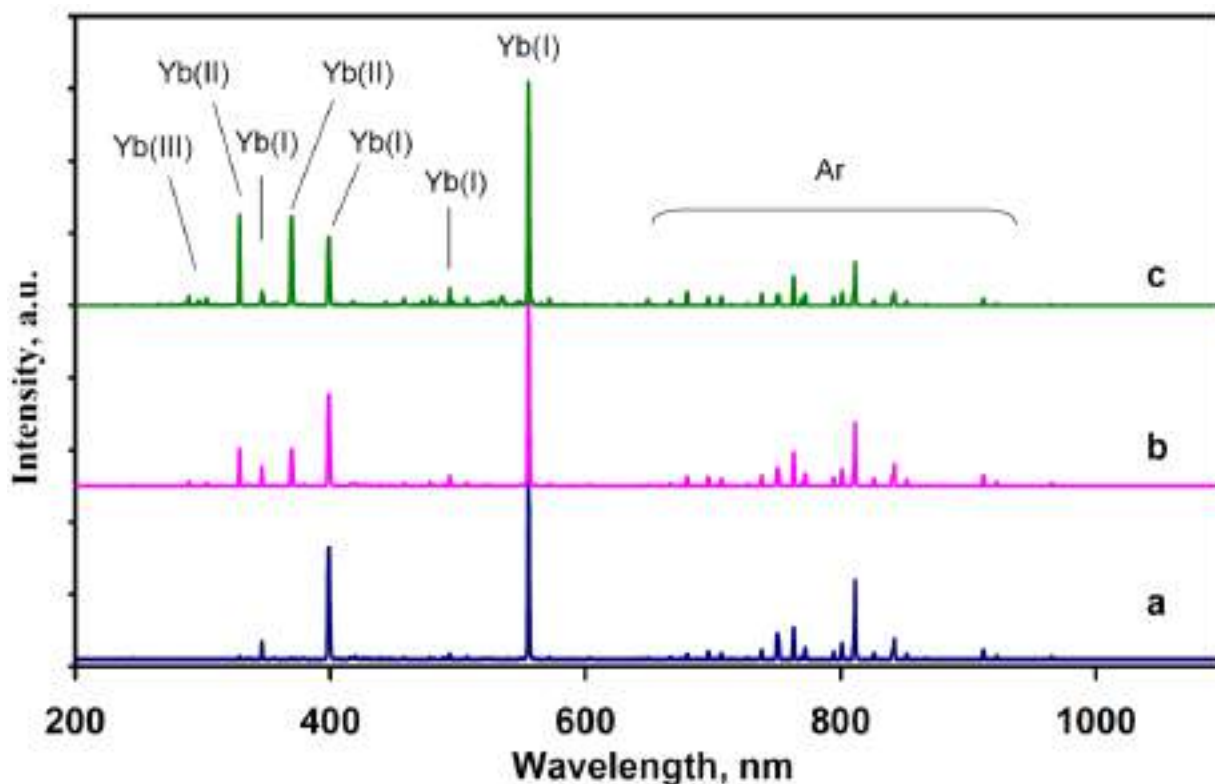


Рисунок 5.27 – Спектры оптического излучения смеси иттербий-аргон при постоянной температуре источника  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  и различных значениях мощности плазмы: а - 30, б - 60 и в - 100 Вт

При минимальной мощности 30 Вт (кривая а) спектр плазменного разряда представлен в основном эмиссионными линиями Yb (I) на  $346.4$  нм

( $4f146s^2 - 4f135d6s^2$ ) и 398.8 нм ( $4f146s^2 - 4f146s6p$ ), обусловленными переходом электрона с уровня  $4f$  на  $5d$  и  $6s$ , соответственно, и 555.6 нм ( $4f146s^2 - 4f146s6p$ ), связанная с переходом электрона с подуровня  $6s$  на подуровень  $6p$ . Увеличение мощности генератора приводит к увеличению доли атомов Yb (II) в плазменном разряде (кривая b).

Суммарные спектры  $As_4S_4$ , серы и иттербия представлены на рисунке 5.28.

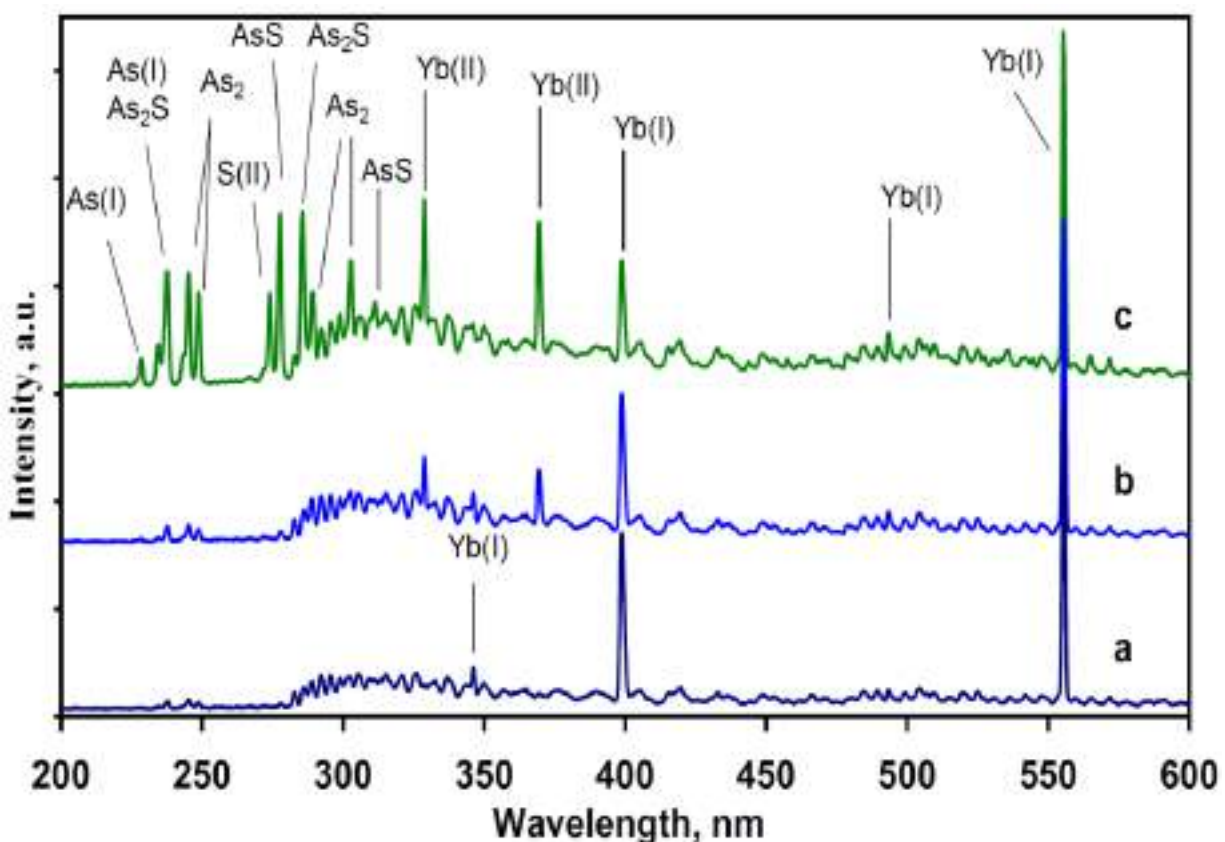


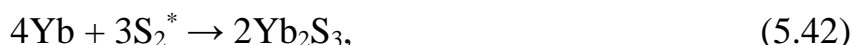
Рисунок 5.28 – Спектры излучения смеси  $As_4S_4$ , S, Yb и Ar при различной мощности плазмы: а - 30, б - 60 и в - 100 Вт.

При этом в спектре излучения наблюдается уменьшение интенсивности линий Yb (I) и увеличение интенсивности линий Yb (II) при 328.9 и 369.4 нм, вызванное переходом  $4f146s - 4f146p$ . Кроме того, при максимальном

энерговкладе (кривая с) появляется слабоинтенсивная линия на 302.95 нм от атомов Yb (III).

Три образца составов  $As_{40}S_{59}Yb_1$ ,  $As_{39}S_{57}Yb_4$  и  $As_{38}S_{55}Yb_7$  были синтезированы при постоянной мощности плазмы 50 Вт, соответствующей составу  $As_{40}S_{60}$ , при различных температурах источника иттербия - 600, 650 и 700 °С.

Можно предположить, что иттербий замещает мышьяк в составе  $As_{40}S_{60}$  за счет образования сульфидов иттербия  $YbS$  и  $Yb_2S_3$  по реакциям (5.40) - (5.42) [317]:



### 5.2.3.2 СЭМ образцов тонких пленок As-S, легированных Yb

Как видно из рисунка 5.29, легирование иттербием существенно влияет на морфологию поверхности пленок бинарной системы As-S. В случае допирования на уровне 1 ат. % структура поверхности остается типичной для образцов  $As_{40}S_{60}$ , полученных методом PECVD.

Увеличение содержания Yb до 4 ат. % приводит к увеличению шероховатости образцов. И, наконец, в случае концентрации Yb 7 ат. %, обнаруживается дальнейшее увеличение размеров поверхностных кластеров одновременно с увеличением шероховатости поверхности.

Таким образом, увеличение содержания иттербия приводит к росту структурных фрагментов и увеличению неоднородности поверхности пленки.

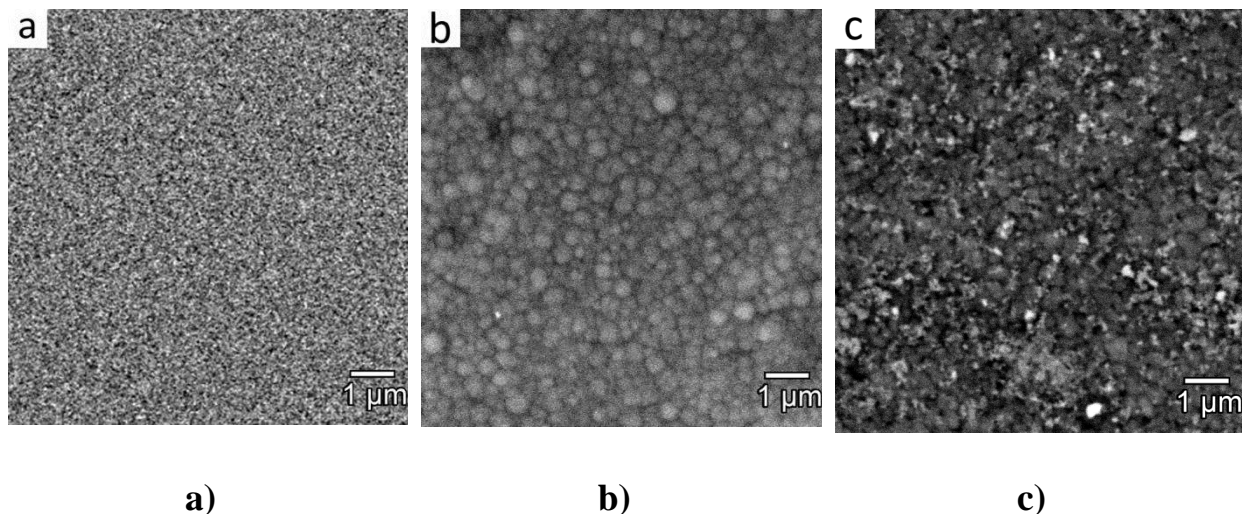


Рисунок 5.29 – СЭМ-изображения поверхности образцов  $As_{40}S_{59}Yb_1$  (a),  $As_{39}S_{57}Yb_4$  (b) и  $As_{38}S_{55}Yb_7$  (b). Масштабная линейка составляет 1 мкм.

### 5.2.3.3 Оптические свойства пленок As-S, легированных Yb

Спектры пропускания пленок As-S в диапазоне от 0.5 до 2.5 мкм с различным содержанием Yb показаны на рисунке 5.30. Очевидно, что увеличение содержания иттербия в составе пленки приводит к сдвигу края поглощения в более длинноволновую область.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок халькогенидов является важным параметром для использования материала в полупроводниковых и оптоэлектронных устройствах и рассчитывается по следующей формуле [286]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2, \quad (5.43)$$

где,  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия фотона, и  $C$  – константа. Величина ширины оптической запрещенной зоны рассчитывалась по методу Тауца. С увеличением содержания иттербия ширина оптической запрещенной зоны уменьшается с 2.54 до 2.00 eV.



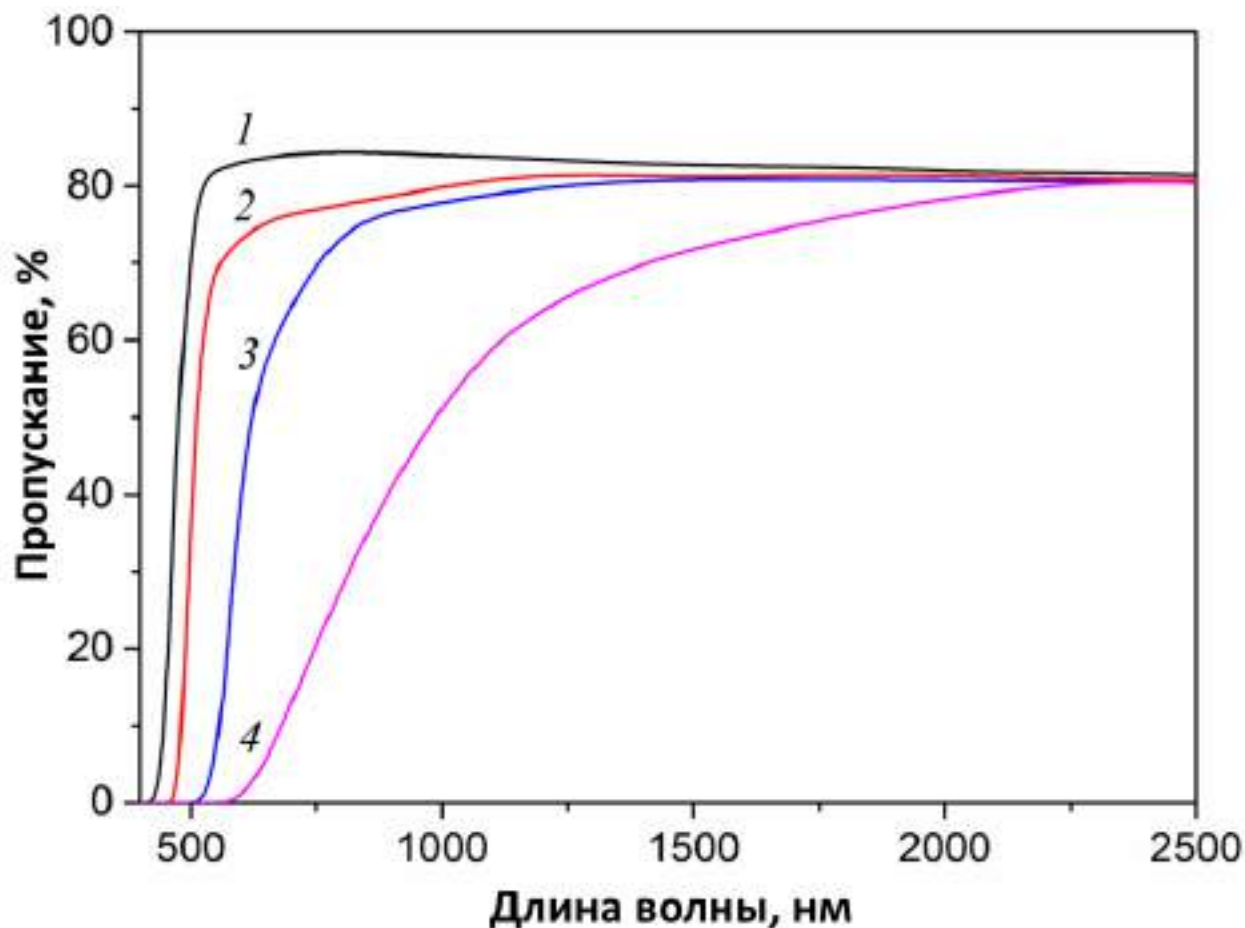


Рисунок 5.30 – Спектры пропускания образцов  $As_{40}S_{60}$  (1),  $As_{40}S_{59}Yb_1$  (2),  $As_{39}S_{57}Yb_4$  (3) и  $As_{38}S_{55}Yb_7$  (4)

#### 5.2.3.4 Рамановская спектроскопия пленок As-S, легированных Yb

Данные Рамановской спектроскопии приведены на рисунке 5.31. Спектр 1 образца  $As_{40}S_{60}$  без иттербия дан для сравнения. Традиционно полосы в области  $(130-170\text{ см}^{-1})$  с максимумом около  $150\text{ см}^{-1}$  и  $475\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями атомов S в кольцах  $S_8$ , а полоса колебаний линейной серы расположена около  $495\text{ см}^{-1}$  [288].

Полоса в диапазоне  $(170-200\text{ см}^{-1})$  соответствует колебаниям гомополярных связей As – As в структурах реального  $As_4S_4$  [318]. В области

(200-270  $\text{cm}^{-1}$ ) есть два очевидных максимума при 220 и 234  $\text{cm}^{-1}$ , которые также относятся к колебаниям связи As – As в реальгаре  $\text{As}_4\text{S}_4$  и в мостиках  $\text{S}_2\text{As} - \text{AsS}_2$  соответственно. Широкая полоса около 340  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{AsS}_{3/2}$  - основных структурно-образующих фрагментов сетки стекла.

Добавление 1 ат. % иттербия в образец  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  приводит к уменьшению интенсивности линий около 150 и 495  $\text{cm}^{-1}$  и появлению новых пиков при 210 и 273  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенных к структурным единицам  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  [318].

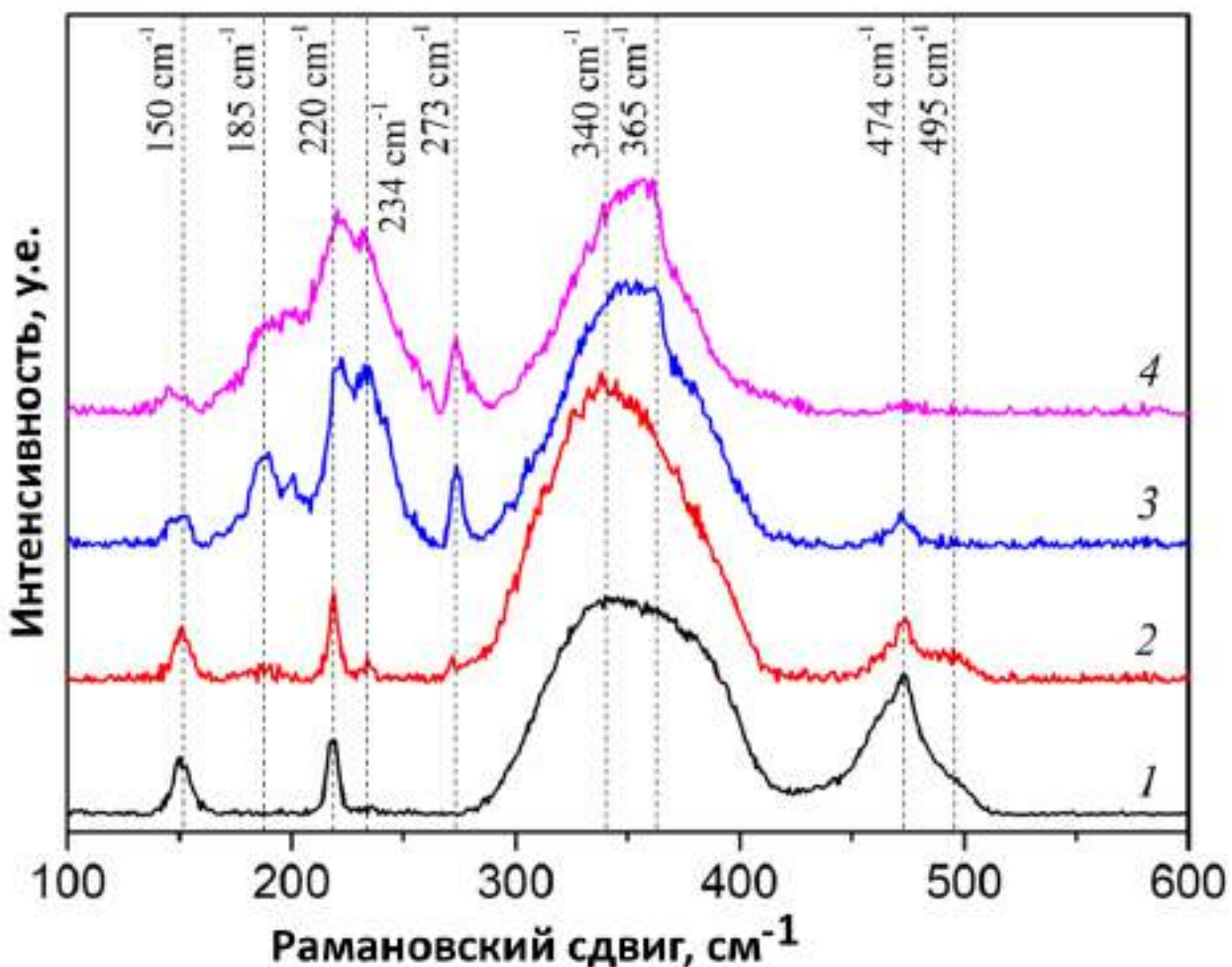


Рисунок 5.31 – Рамановские спектры  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  (1),  $\text{As}_{40}\text{S}_{59}\text{Yb}_1$  (2),  $\text{As}_{39}\text{S}_{57}\text{Yb}_4$  (3) и  $\text{As}_{38}\text{S}_{55}\text{Yb}_7$  (4).

Последующее добавление иттербия до 4 ат. % приводит к резкому снижению интенсивности полос на 150, 475 и 496  $\text{см}^{-1}$  с одновременным увеличением интенсивности максимумов на 185, 210, 234 и 273  $\text{см}^{-1}$ .

Увеличение интенсивности и уширение пика около 220  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, связано с появлением интенсивного пика при 225  $\text{см}^{-1}$ , который авторы [344] также связывают со структурой  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ . Когда содержание иттербия достигло 7 ат. % линии на 474 и 495  $\text{см}^{-1}$  практически исчезли, однако появился пик на 365  $\text{см}^{-1}$ , поскольку при увеличении содержания мышьяка сверх стехиометрии As:S-40:60 интенсивность линий, соответствующих колебаниям гомополярных связей As-As в структурах реалгара  $\text{As}_4\text{S}_4$  и в мостиках  $\text{S}_2\text{As} - \text{AsS}_2$  возрастают.

Таким образом, можно предположить, что добавление иттербия в образец  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  приводит к образованию структурных единиц сульфида иттербия  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  за счет замещения мышьяка в структурных фрагментах  $\text{AsS}_{3/2}$ .

### 5.2.3.5 Фотолюминесценция тонких пленок As-S, легированных Yb

Как видно из рисунка 5.32, все синтезированные образцы проявляют фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне 930-1030 нм, что относится к излучательным переходам  $\text{Yb}^{3+}$  из возбужденного состояния  $^2\text{F}_{5/2}$  в основное состояние  $^2\text{F}_{7/2}$ . Хорошо известно, что интенсивность и положение этих переходов зависят как ближайшего окружения, так и от структурной матрицы материала [345].

С увеличением содержания иттербия в пленках наблюдается заметное уменьшение общей интенсивности люминесценции, что, по-видимому, связано с ее тушением из-за явления самопоглощения. В этом случае наиболее

вероятным излучательным переходом становится переход с нижнего подуровня  ${}^2F_{7/2}$  на нижний подуровень  ${}^2F_{5/2}$ , который и дает фотолюминесценцию в области 976 нм.

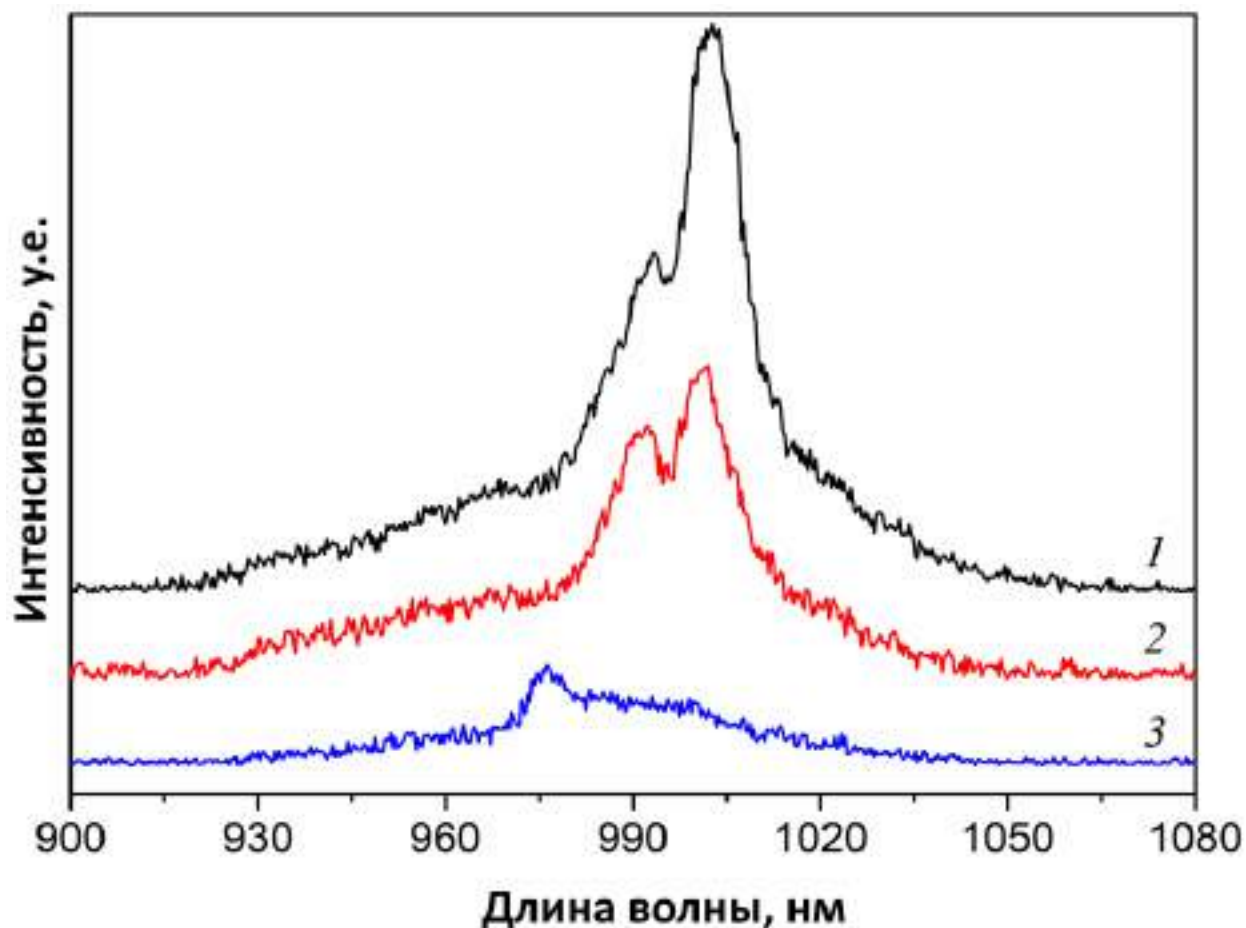


Рисунок 5.32 – Спектры фотолюминесценции образцов  $As_{40}S_{59}Yb_1$  (1),  $As_{39}S_{57}Yb_4$  (2) и  $As_{38}S_{55}Yb_7$  (3).

### 5.3 Плазмохимический синтез и свойства пленок системы As-Se

#### 5.3.1 ОЭС плазмохимического процесса

Спектры ОЭ смесей (Ar), (Ar + As) и (Ar + Se) при различных значениях мощности изучались в диапазоне 180 – 1100 нм. Мощность, подводимая к

плазме, варьировалась в диапазоне от 35 до 50 Вт, давление составляло 0.1 Торр. Во всех спектрах линии в области 695 – 910 нм соответствуют атомарному аргону. Индивидуальные спектры As и Se в аргоновом разряде в условиях эксперимента представлены на рисунке 5.33.

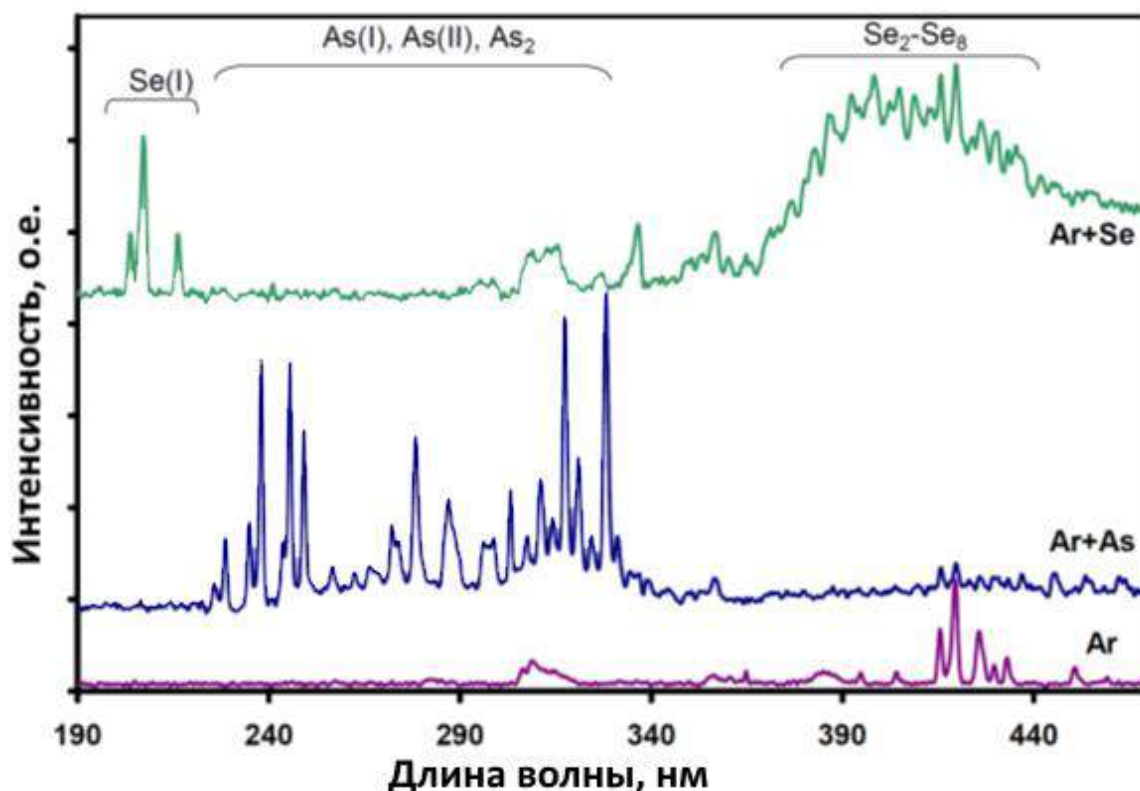


Рисунок 5.33 – Оптические эмиссионные спектры индивидуальных As и Se в условиях эксперимента (при мощности генератора 35 Вт)

В эмиссионных спектрах аргон-селеновой плазмы спектральные линии 203.98; 207.48; 216.42; 473.08; 537.15; 891.89; 900.20; 903.86 нм относятся к возбужденным состояниям атома селена Se (I) [346-349]. В работе [350], линии 207.48, 216.42 нм отнесены к переходам  $4p^{43}P_2 - 4p^3(^4S)5s^5S^0_2$  и  $4p^{43}P_1 - 4p^3(^4S)5s^5S^0_2$ , соответственно. Линии с меньшей интенсивностью 473.08 и 537.15 нм могут быть интерпретированы, как переход  $4p^3(^4S)5s^5S^0_2 -$

$4p^3(4S)6p^5P_{3,2,1}$  и  $4p^3(4S)5s^3S^0_1 - 4p^3(4S)6p^3P_{0,2,1}$  [347]. Кроме того, существует широкий набор линий в диапазоне 367–440 нм, который относится к возбужденным молекулам состава  $Se_2 - Se_8$  [349].

Эмиссионный спектр плазмы Ar-As содержит индивидуальные линии возбужденных состояний атомов As (I) (228.81; 234.98; 238.12; 245.65; 278.02 нм) и As (II) (283.08, 299, 311.51 нм) [351], кроме того – молекулярные линии  $As_2$  (248.74; 289.03; 298.9; 302.65; 305.8 нм) [352-353].

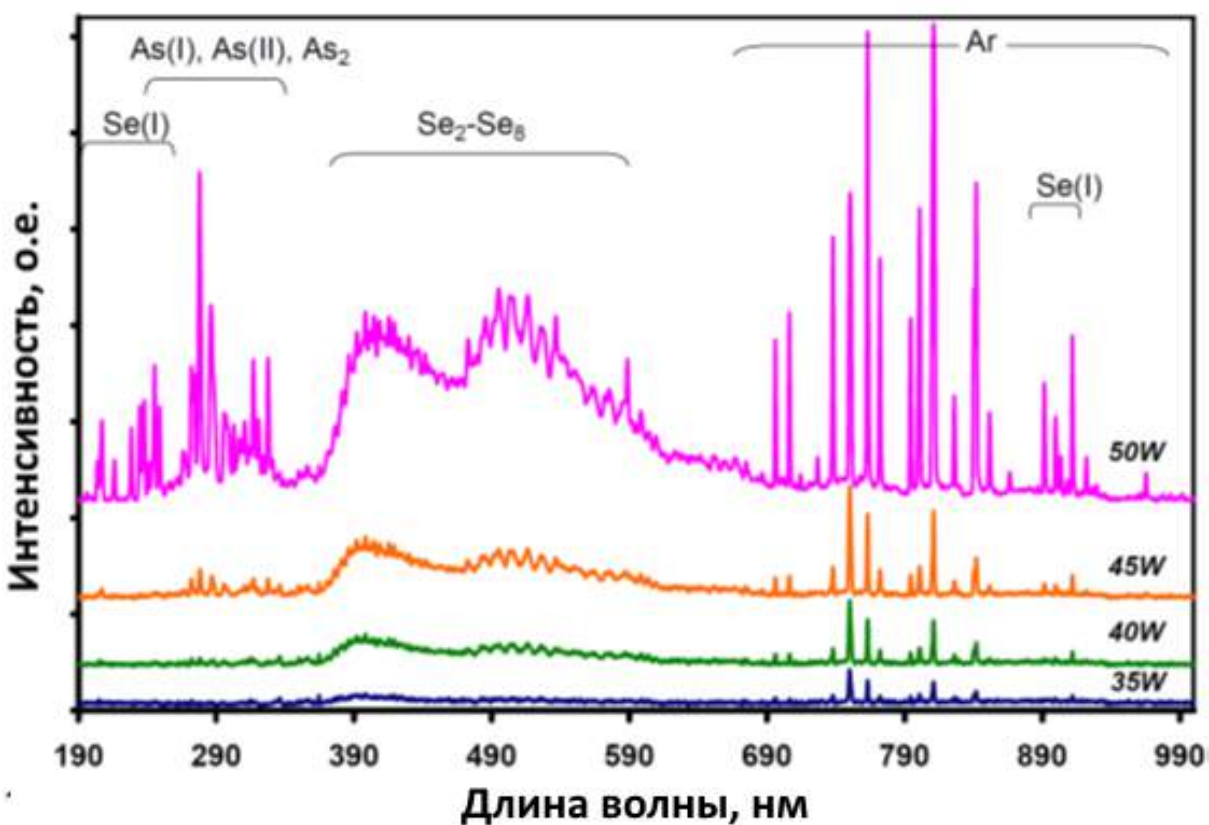
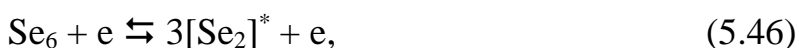


Рисунок 5.34 – Эмиссионные спектры плазмы смеси (Ar+As+Se), полученные при различных значениях энерговыклада

В эмиссионном спектре плазмы Ar-As-Se (рисунок 5.34), по сравнению со спектрами индивидуальных веществ при низких значениях мощности генератора (35 – 40 Вт) наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий

As в диапазоне 227 - 340 нм, линии атомарного селена практически исчезают (203,98; 207,48; 216,42; 537,15; 891,89; 900,20; 903,86 нм) и уменьшается интенсивность линий молекулярного селена в диапазоне 367 – 440 нм, в то время как интенсивность линий аргона в диапазоне 690 – 850 нм остается практически неизменной. Ранее было установлено, что исходные вещества в газовой фазе попадают в плазму в виде  $As_4$ ,  $As_2$ ,  $Se_6$ , и  $Se_2$  [354]. Мы предполагаем, что в плазме частицы  $As_4$ ,  $As_2$ ,  $Se_6$ ,  $Se_2$  взаимодействуют со свободными электронами и их диссоциация в плазменном разряде происходит по реакциям (5.44)-(5.47):



Такая атомизация исходных кластеров служит причиной более эффективной гомогенизации исходных веществ. Следствием реакций (5.44) – (5.47) является наблюдаемое различие в составе полученных тонких пленок As-Se. Поскольку энергия диссоциации  $As_4$ ,  $As_2$ ,  $Se_6$  и  $Se_2$  различна, это также влияет на содержание As и Se в осажденных тонких пленках халькогенидов.

### **5.3.2 Зависимость химического состава пленок As-Se от мощности плазмы**

Для выяснения влияния мощности плазмы на химический состав, структуру и свойства халькогенидных пленок As-Se был получен образец с составом  $As_{25}Se_{75}$  без плазмы простым методом CVD (таблица 5.14). Затем при

одинаковых соотношениях потоков исходных веществ мощность плазмы изменялась в диапазоне от 35 до 50 Вт.

Увеличение мощности, вкладываемой в разряд, приводит к увеличению концентрации мышьяка в пленках по сравнению со стехиометрией прекурсоров в исходной газовой фазе.

Таблица 5.14 – Зависимость состава пленок As-Se от мощности плазмы

Мощность, Вт	Состав, (ат. %)	
	As	Se
0	25±1	75±1
35±5	32±1	68±1
40±5	35±1	65±1
45±5	38±1	62±1
50±5	45±1	55±1

### Результаты СЭМ

Сканирующая электронная, полученных в оптимальных условиях плазмы представлена на рисунке 5.35. В зависимости от состава пленок As-Se наблюдается существенное изменение морфологии поверхности.

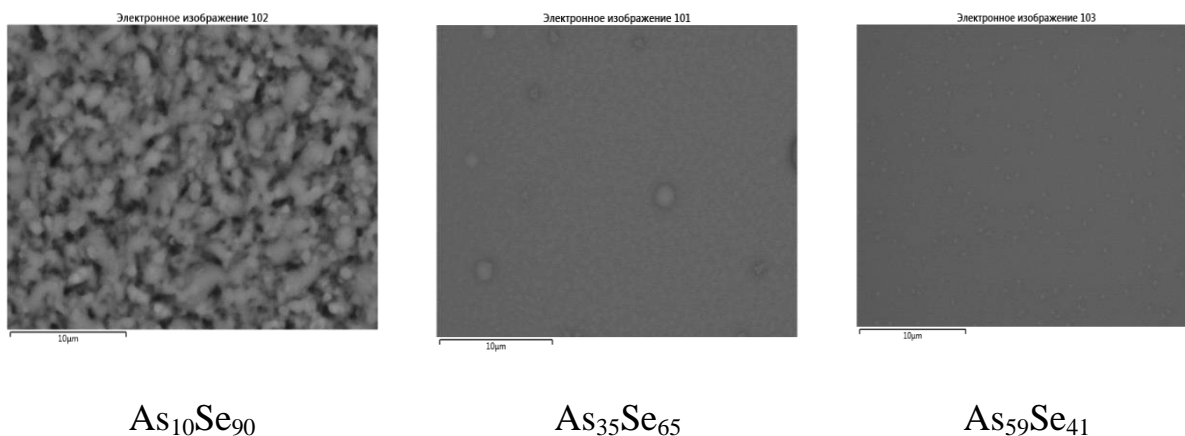


Рисунок 5.35 – Результаты СЭМ пленок As-Se



Наиболее качественной с точки зрения рельефа и микронеоднородностей является пленка с составом  $As_{35}Se_{65}$ .

### 5.3.3 Исследование поверхности полученных пленок методом АСМ

Влияние энерговклада на морфологию поверхности пленок показано на рисунке 5.36. Рисунок 5.36а иллюстрирует поверхность образца состава  $As_{25}Se_{75}$  полученного без плазмы, обычным CVD методом. Можно предположить, что CVD процесс ближе к режиму роста Вольмера–Вебера, когда взаимодействия адатом-адатом более сильны, чем взаимодействия адатома с поверхностью, что приводит к образованию трехмерных кластеров или островков [367]. RMS образца CVD является максимальным среди всех остальных и достигает 13.3 нм. Появление плазменного инициирования химических взаимодействий приводит к уменьшению размера структурных кластеров и уменьшению показателей шероховатости поверхности с 12.1 нм при 35 Вт до 1.8 нм при 50 Вт. В случае с плазмой наблюдается тенденция перехода от режима Вольмера–Вебера к моде Странского-Крастанова, когда процесс характеризуется как слоистым, так и островным ростом [355]. В целом, переход от островного роста к послойному пытаются объяснить достижением некоторой критической толщины слоя в зависимости от химических и физических свойств вещества.

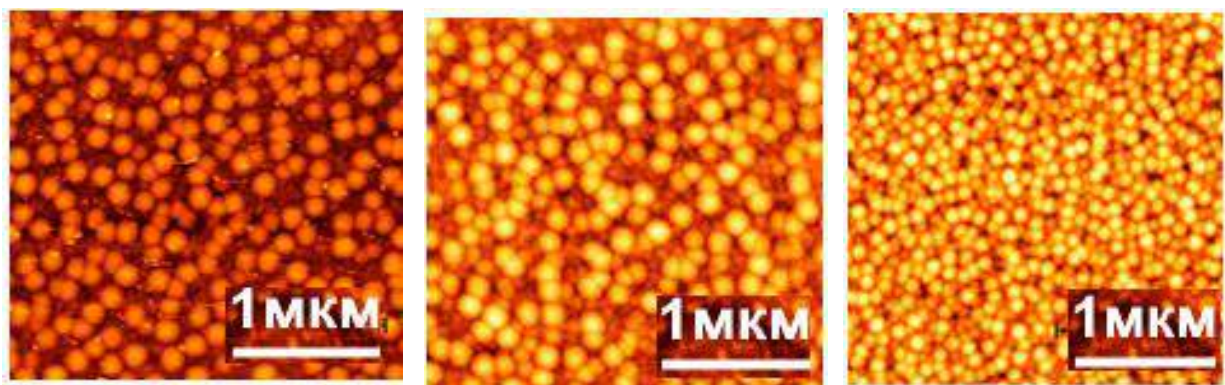
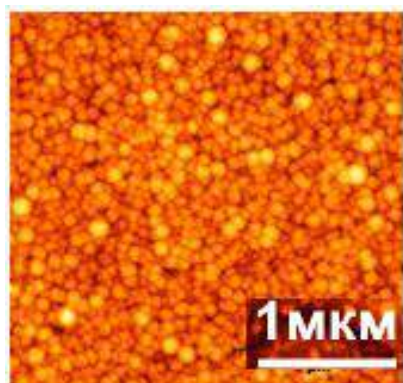
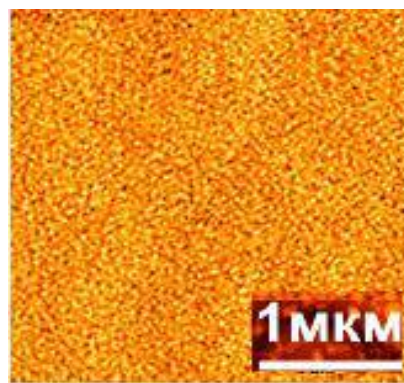
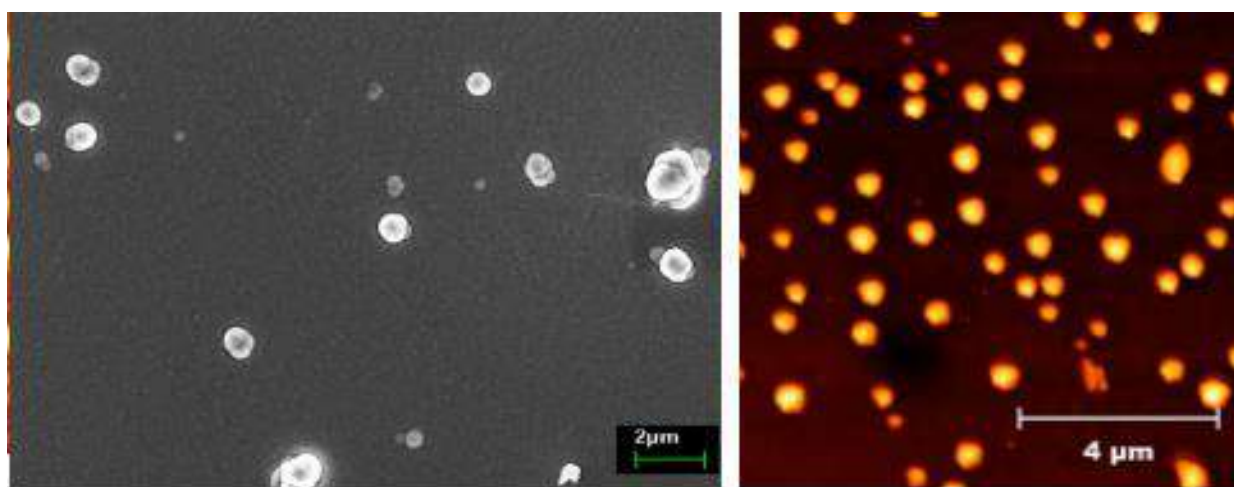
*a**Образец CVD, RMS=13.3 нм**b**35 Вт образец PECVD sample,  
RMS=12.1 нм**c**40 Вт power PECVD sample,  
RMS=8.3 нм**e**45 Вт образец PECVD,  
RMS=5.6 нм**f**50 Вт образец PECVD,  
RMS= 1.8 нм*

Рисунок 5.36 – Влияние параметров плазменного разряда на морфологию халькогенидных пленок As-Se: *a* - CVD процесс без плазмы; *b* - *f* - последовательное увеличение мощности в плазменном разряде

Действительно, увеличение мощности приводит, с одной стороны, к изменению химического состава пленок As-Se из-за увеличения концентрации мышьяка. Однако, с другой стороны, условия релаксации и тушения возбужденных реакционноспособных частиц с плазмой и без плазмы

радикально отличаются. В условиях классического CVD релаксация частиц происходит в основном в объеме реактора, тогда как в плазменных условиях – на поверхности подложки. На практике, когда мощность плазмы составляет менее 20 Вт, а температура линий подачи исходных веществ достаточна, мы можем наблюдать смешанный режим, в котором протекают оба процесса - CVD и PECVD. В этом случае поверхность пленок может выглядеть так, как показано на рисунке 5.37.



СЭМ

АСМ

Рисунок 5.37 – Смешанный режим осаждения при мощности в плазме менее 20 Вт

#### 5.3.4 Результаты РФА

Согласно данным, представленными на рисунке 5.38, все исследованные пленки As-Se имеют аморфную структуру или являются рентгеноаморфными.

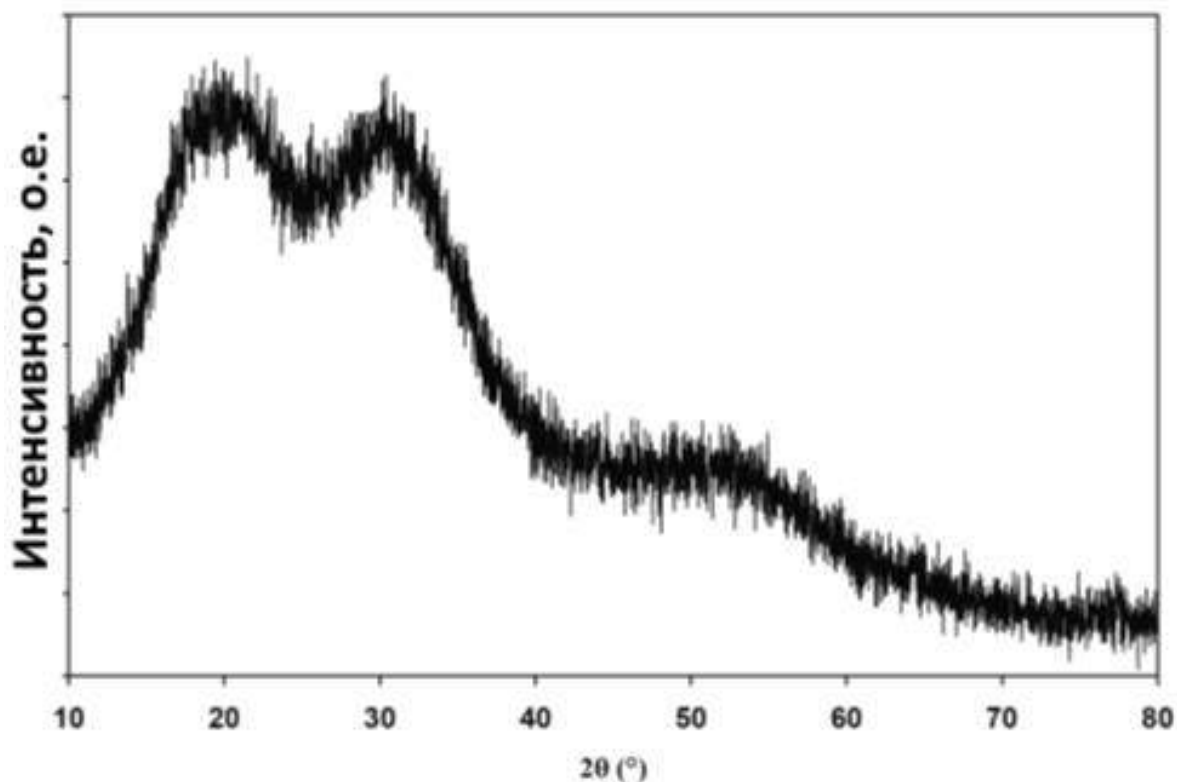


Рисунок 5.38 – Рентгенограмма пленки As-Se, полученной при мощности в плазме 35 Вт в качестве примера

### 5.3.5 Рамановская спектроскопия пленок As-Se

Результаты исследования аморфных пленок As-Se методом спектроскопии комбинационного рассеяния показаны на рисунке 5.39. Во всех спектрах имеется широкая полоса в диапазоне  $200 - 300 \text{ см}^{-1}$ , характерная для систем As-Se в целом и отвечающая за колебания структурных единиц  $\text{AsSe}_3$  ( $227 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{As}_4\text{Se}_3$  ( $237 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{As}_4\text{Se}_4$  ( $254 \text{ см}^{-1}$ ) [356-358]. В случае пленки As-Se, полученной без плазмы, на фоне широкой полосы наблюдается пик на частоте  $254 \text{ см}^{-1}$ , что является признаком преобладания  $\text{As}_4\text{Se}_4$  в структурной сетке. Последовательное увеличение энерговклада в плазменный разряд

приводит к увеличению концентрации мышьяка в пленках и уменьшению интенсивности полосы около  $254\text{ см}^{-1}$ .

Увеличение мощности плазмы с 35 до 45 Вт приводит к преобладанию пиков от пирамидальных структурных элементов типа  $\text{AsSe}_3$  ( $227\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{As}_4\text{Se}_3$  ( $237\text{ см}^{-1}$ ).

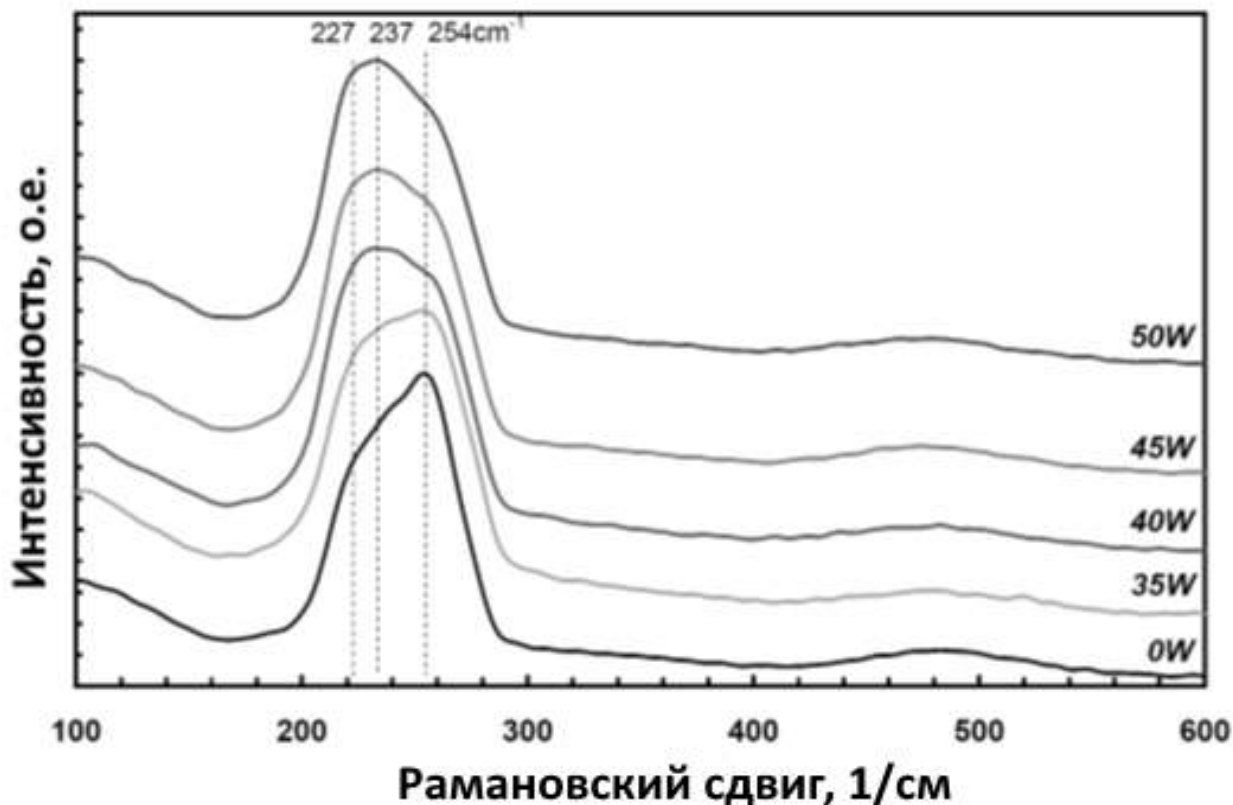


Рисунок 5.39 – Спектры комбинационного рассеивания пленок As-Se, полученных при разных мощностях генератора

Таким образом, увеличение мощности генератора сопровождается увеличением структурных фрагментов  $\text{AsSe}_3$  и  $\text{As}_4\text{Se}_3$  (рисунок 5.40) в структуре тонких пленок.

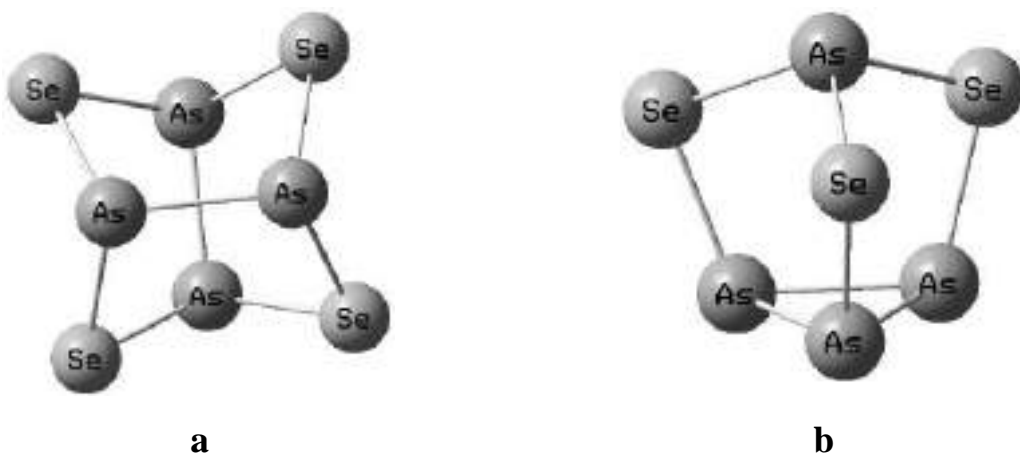


Рисунок 5.40 – Схематичная иллюстрация кластеров  $As_4Se_4$  (a) и  $As_4Se_3$  (b)

### 5.3.6 Оптические свойства пленок As-Se в УФ-Видимый-ближний ИК

Оптические свойства пленок As-Se в диапазоне УФ-видимый-ближний ИК были проанализированы на основе измерений спектров пропускания и отражения в диапазоне 200 – 3000 нм.

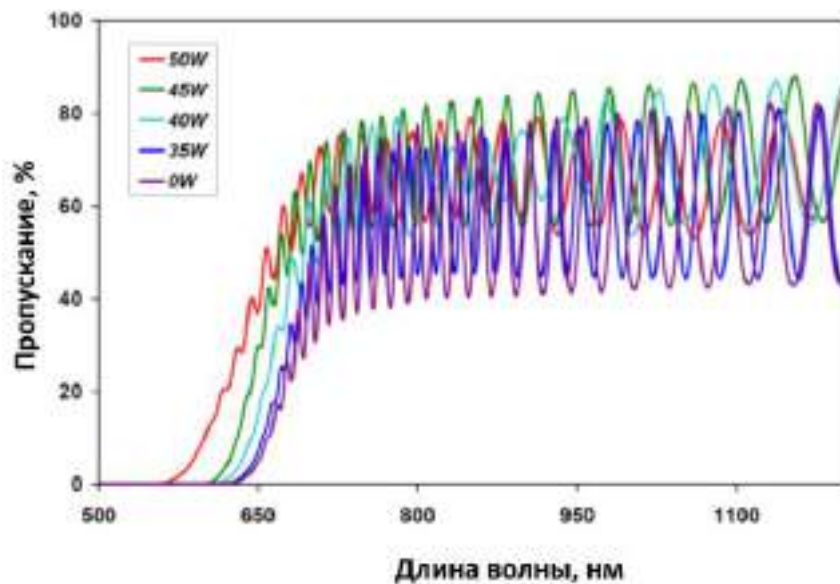


Рисунок 5.41 – Спектры пропускания пленок As-Se, полученных при разной мощности плазмы

На рисунке 5.41 приведены спектры пропускания в диапазоне 500 - 1200 нм пленок As-Se, полученных при различной энергии, вводимой в плазменный разряд. С увеличением мощности плазмы край поглощения смещается в длинноволновую область спектра из-за структурной модификации пленки. Значения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления тонких пленок As-Se представлены в таблице 5.15. Оптическая запрещенная зона рассчитывалась по методу Тауца. Показатель преломления определяли по спектрам пропускания и отражения с использованием метода, описанного в [359-361].

Таблица 5.15 – Значения оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления тонких пленок As-Se

<b>Образец</b>	<b><math>P_{\text{plasma}}</math> (Вт)</b>	<b><math>E_g</math> (эВ)</b>	<b><math>n</math> (<math>\lambda=1000 - 3000</math> нм)</b>
As <sub>25</sub> Se <sub>75</sub>	0	1.77 ± 0,01	3.10 ± 0,01
As <sub>32</sub> Se <sub>68</sub>	35	1.79 ± 0,01	3.01 ± 0,01
As <sub>35</sub> Se <sub>65</sub>	40	1.82 ± 0,01	2.85 ± 0,01
As <sub>38</sub> Se <sub>62</sub>	45	1.84 ± 0,01	2.70 ± 0,01
As <sub>45</sub> Se <sub>55</sub>	50	1.94 ± 0,01	2.55 ± 0,01

### 5.3.7 ИК-пропускание тонких пленок As-Se, полученных в плазме

На рисунке 5.42 представлена характерная спектральная зависимость пропускания тонких пленок системы As-Se, полученных в плазме от длины волны в диапазоне от 2 до 18 микрон. Образцы обладают достаточно высокой

степенью прозрачности – до ~70% и пропускают ИК-излучение в диапазоне от 2 до ~16 микрон.

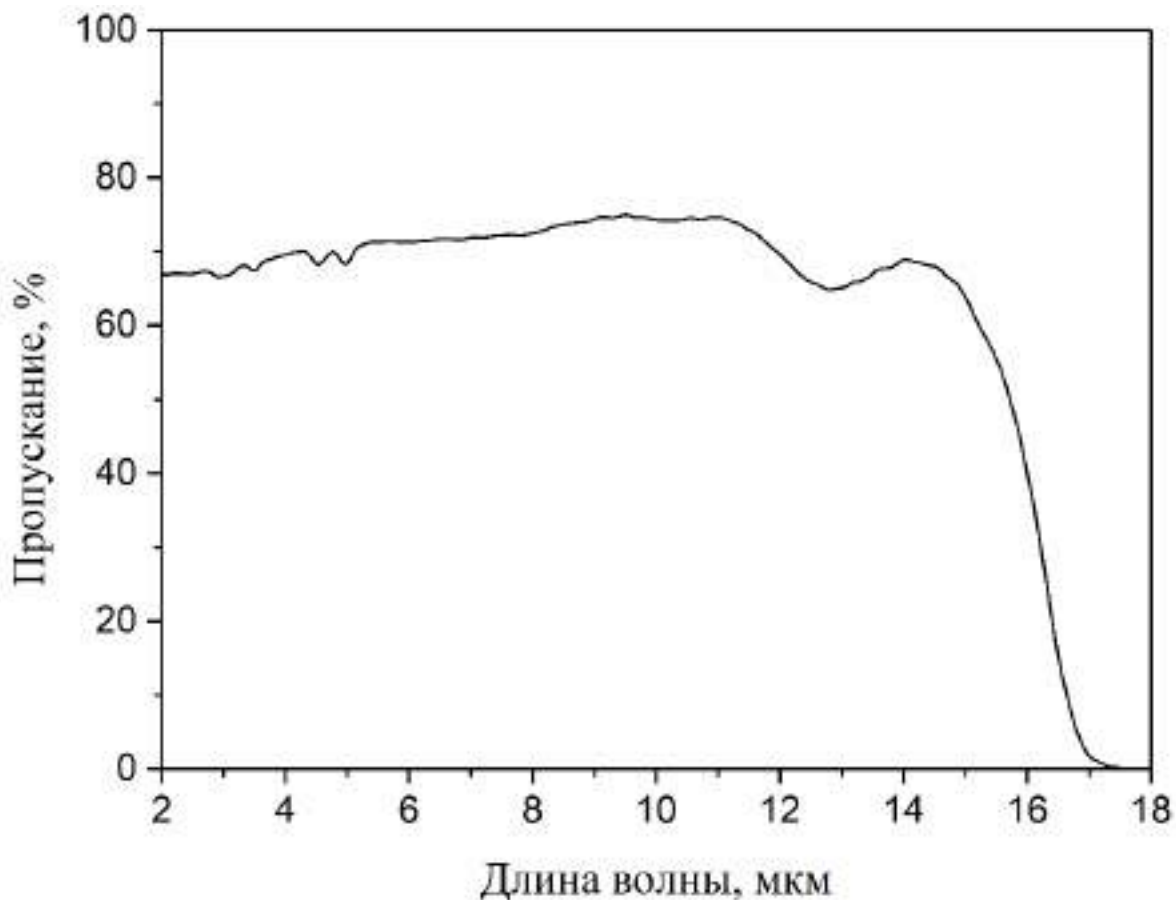


Рисунок 5.42 – Спектр ИК-пропускания пленки  $As_{35}Se_{65}$

### 5.3.8 Исследование пленок As-Se методом масс-спектрометрии

Несколько микрограммов исследуемых пленок As-Se были помещены в микропробирку системы прямого ввода и введены через вакуумный замок непосредственно в источник ионов масс-спектрометра. Результаты показаны на рисунке 5.43.



Во всех масс-спектрах присутствуют структурные фрагменты, составляющие исходные пленки - As, Se, As<sub>2</sub>, AsSe, Se<sub>2</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se, As<sub>3</sub>Se и AsSe<sub>2</sub>. С увеличением мощности генератора с 35 до 45 Вт доля масс As<sub>2</sub>Se и Se, которые, вероятно, являются фрагментами структурных единиц As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (рисунок 5.43, *a*), в масс-спектрах уменьшается. Кроме того, увеличение энергозатрат приводит к увеличению доли фрагментов As<sub>3</sub>Se и AsSe<sub>2</sub>, которые, вероятно, являются фрагментами структурных единиц As<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> (рисунок 5.43, *b*).

Эти предположения находятся в хорошем согласии со спектрами комбинационного рассеяния, показанными ранее на рисунке 5.39. Таким образом, изменяя энергозатраты, можно изменять фазовый и элементный состав As-Se-стекла для управления свойствами полученных материалов.

Кроме того, поведение углеродсодержащих оптически активных в ИК-диапазоне примесей также, по-видимому, изменяется в зависимости от мощности плазмы. Как видно из масс-спектра пленки, полученной без плазмы, помимо основных линий, связанных со структурными фрагментами структурной сетки, наблюдается большое количество примесных линий производных углерода. В плазме, даже при небольшом подводе энергии (35 Вт), примесные линии производных углерода становятся заметно меньше по интенсивности, хотя они все еще присутствуют, особенно с массами, превышающими 340.

Можно предположить, что увеличение энергозатрат до 45 Вт и выше может значительно снизить количество углеродсодержащих примесей в пленках.

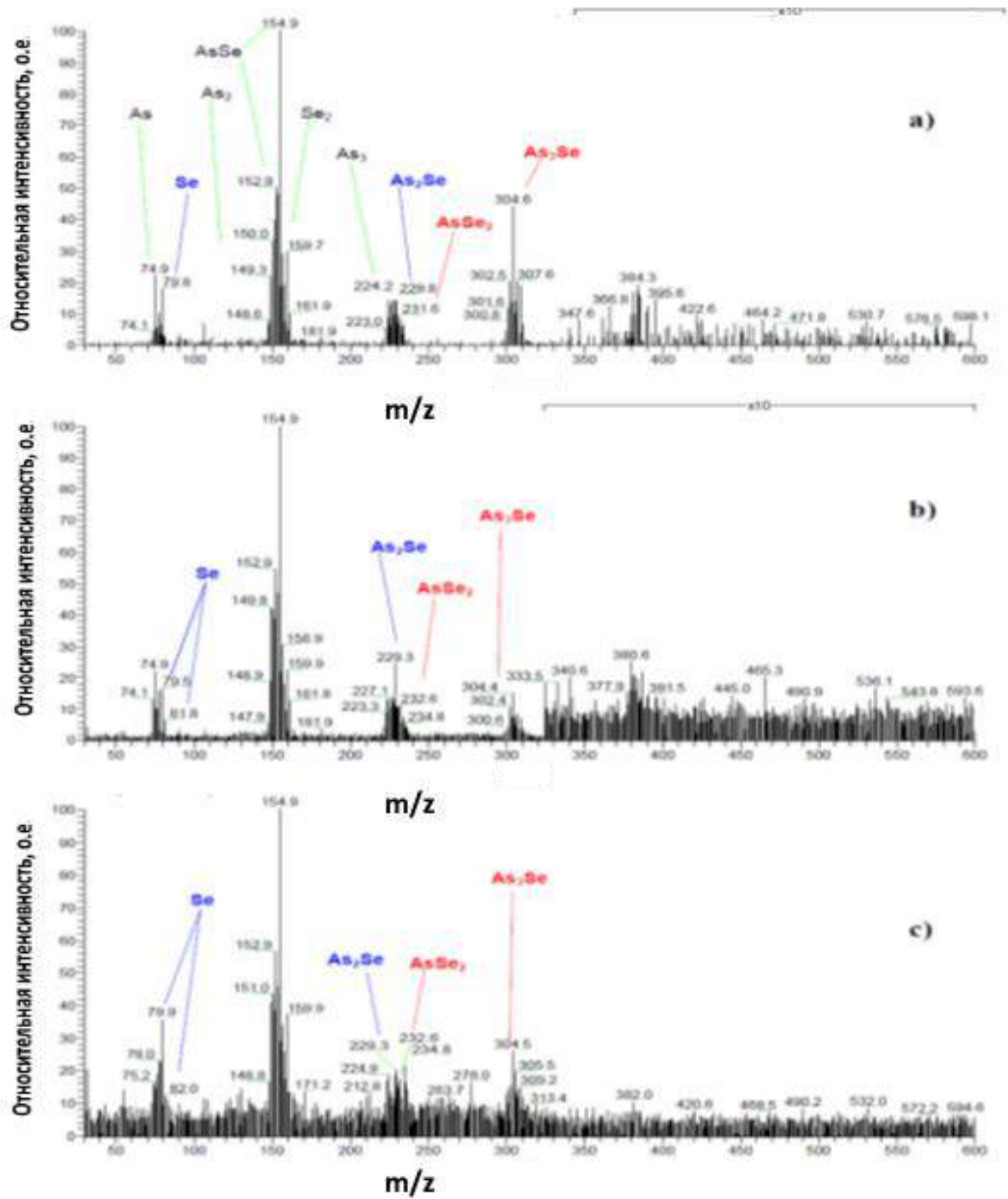


Рисунок 5.43 – Масс-спектры пленок As-Se полученных в плазме (*a*-45 Вт, *b*-35 Вт) и без плазмы (*c*)

## 5.4. Изучение некоторых особенностей взаимодействия паров теллура с плазменным разрядом

### 5.4.1 ОЭС процесса

Перед синтезом бинарной системы As-Te было исследован процесс воздействия плазменного разряд на пары теллура, когда аргон, водород и смесь (Ar-H<sub>2</sub>) являются плазмообразующими газами, при это используя их одновременно в качестве газа-носителя, продувая через кварцевый плазмохимический реактор со скоростью 10 мл/мин. Общее давление в системе поддерживалось постоянно 13 Торр. Температура внешнего нагревателя кварцевого резервуара с исходным теллуrom также поддерживалась постоянно 570°C в течение всех экспериментов. Полученные в плазме продукты реакций накапливали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, расположенной сразу после плазмохимического реактора.

Оптические эмиссионные спектры смесей Te-Ar, Te-Ar-H<sub>2</sub> и Te-H<sub>2</sub> приведены на рисунке 5.44. Они указывают на существование различных возбужденных частиц в плазменном разряде.

Спектр, относящийся к смеси Te-Ar (рисунок 5.44, верхний спектр), был записан при следующих условиях эксперимента: скорость потока аргона составляла 10 мл/мин, температура источника теллура составляла 570°C и общее давление в системе 13 Торр. Спектр дает представление о возможностях выбранного типа плазменного разряда с точки зрения получения различных возбужденных электронных состояний элементарного теллура в условиях эксперимента. Он включает в себя группу узких линий, расположенных в диапазоне 199-280 нм, за исключением линии около 564.5 нм, относящейся к переходу 4p – 4d.

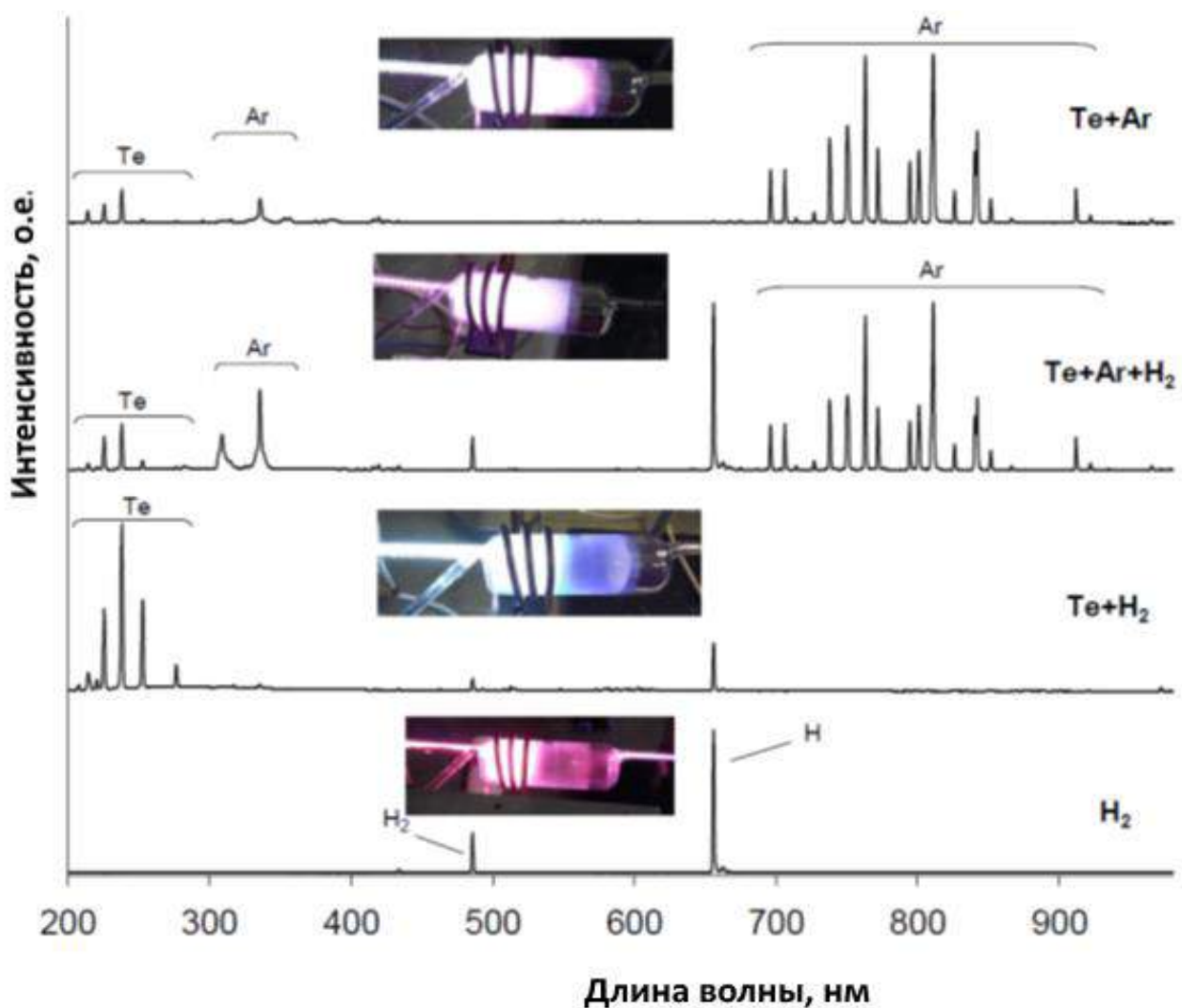


Рисунок 5.44 – Оптические эмиссионные спектры смесей Te-Ar, Te-H<sub>2</sub>-Ar и Te-H<sub>2</sub>

Затем была исследована смесь Te-Ar-H<sub>2</sub> (скорость потока аргона 5 мл/мин, скорость потока водорода составляла 5 мл/мин, температура источника теллура 570°C, общее давление в системе 13 Торр) для лучшего понимания появления линий, относящихся к возбужденным видам водорода (рисунок 5.44, средний спектр). При добавлении водорода в смесь Te+Ar логично видеть появление полос, относящихся к возбужденным молекулам

водорода (602.1 нм), а также радикалам Н·(410.0, 486.1 и 656.3 нм). В то же время интенсивность эмиссионных линий теллура уменьшается из-за его расхода по реакции между теллуrom и водородом.

Наконец, исследовали бинарную газовую смесь Те-Н<sub>2</sub> (скорость потока водорода 10 мл/мин, температура источника теллура 570°С, общее давление в системе 13 Торр). Можно наблюдать, что соотношение интенсивностей линий теллура и водорода зависит от их соотношения в исходной газовой смеси. Спектр чистого водорода отдельно представлен в нижней части рисунок 5.44 для сравнения.

Ранее было показано, что образование Н<sub>2</sub>Те и его разложение идет по радикальному пути [362], и, судя по спектрам, в начале процесса образования Н<sub>2</sub>Те происходят следующие плазмохимические реакции:



возбуждение молекул теллура электронным ударом и параллельно



диссоциация молекул водорода на два радикала при электронном ударе.

В случае возбуждения элементарного теллура реализуется классический механизм присоединения электронов, поскольку теллур имеет неразделенные электронные пары в своей электронной конфигурации. В случае водорода такой же механизм невозможен, и реакция протекает по радикальному механизму.

В [363] установлено, что следующим этапом плазменного процесса является образование радикалов ТеН·



Это предположение хорошо согласуется с нашими данными оптической эмиссионной спектроскопии, поскольку с увеличением потока водорода интенсивность спектральных линий теллура резко уменьшается.

В исследуемых спектрах излучения не наблюдаются линии эмиссии частиц  $\text{TeH}\cdot$ , поскольку они находятся за пределами нашего оптического диапазона и расположены в дальней ИК-области [363]. Завершающий этап – взаимодействие радикалов  $\text{TeH}\cdot$  с молекулярным водородом или радикалами  $\text{H}\cdot$ :



или



При взаимодействии теллура с водородом в плазме в ловушке наблюдалась реакция «теллурического зеркала» (рисунок 5.45, б) [363]:



Начало процесса разложения гидрида теллура представлено на рис. 5.45 а, когда жидкий гидрид теллура все еще находится в нижней части ловушки. На рисунок 5.45 б показано конечное состояние ампулы с осажденным теллуrom на стенках.



Рисунок 5.45 – Начало процесса разложения гидрида теллура (*a*), конечное состояние ампулы с осажденным теллуром на стенках (*б*)

Содержание газообразных продуктов всех трех плазмохимических процессов были проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии. Данные представлены в таблице 5.16.

Концентрация углеродсодержащих примесей после процесса в водородной плазме существенно выше, чем в аргонной или смеси аргона и

водорода. Это явление может быть объяснено тем, что углерод присутствует в исходном теллуре в виде гетеровключений разного размера [364].

Таблица 5.16 – Концентрация некоторых компонентов в газовых смесях после плазмохимических процессов с разными плазмообразующими газами

Примесь	Площадь, %		
	Ar плазма	(Ar+H <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> плазма
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0.3±0.1	5.4±1.5	9.6±2.0
CO <sub>2</sub>	4.1±1.1	7.9±1.3	12.0±2.6
H <sub>2</sub> O	6.3±0.5	9.3±0.9	15.4±1.5

Процесс разложения H<sub>2</sub>Te поле плазменного разряда является радикальным:



Водород в его радикальной форме обладает большой реакционной способностью. Реагирует с углеродсодержащими частицами легко:



Подобное явление описано в работах [365-366].

Из-за присутствия углерода в исходном теллуре в виде гетеровключений концентрация углеродсодержащих примесей в конечном водороде существенно выше по сравнению с исходным из-за взаимодействия углерода с водородом. При термическом методе при тех же условиях образование углеводородов не происходит.



Образцы теллура после плазмохимических процессов в аргоне, аргон-водородной смеси и чисто водороде растворяли в КОН ЧДА и проанализировали методом ультрамикроскопии. Полученные данные представлены на рисунке 5.46.

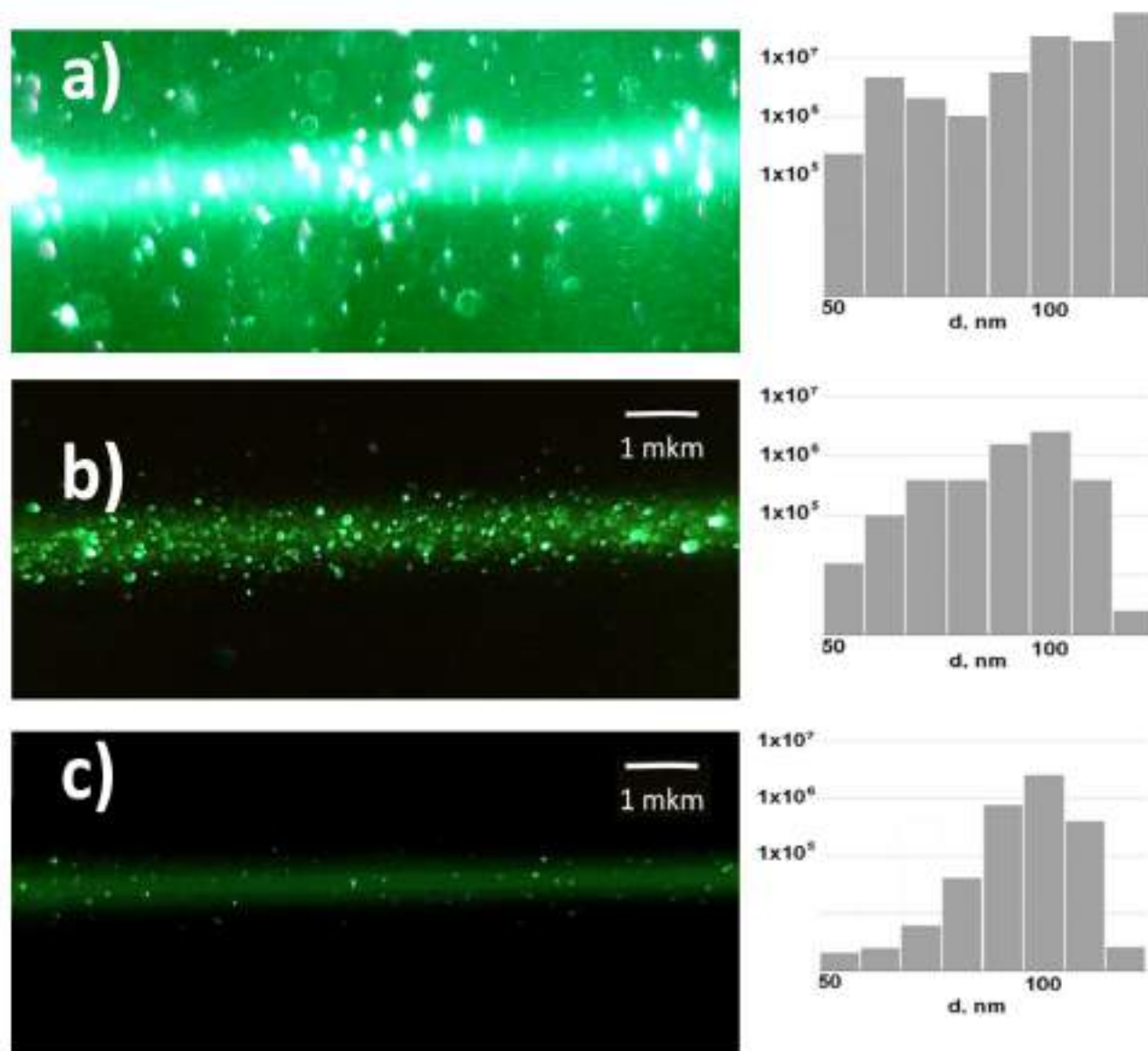


Рисунок 5.46. Результаты ультрамикроскопии растворов теллура

Полученные данные распределения частиц по размерам носят полуколичественный ориентировочный характер, так как погрешность метода

может достигать 50 и более %, однако микрофотографии растворов дают наглядное представление о присутствии микровключений во всех трех образцах.

Можно предположить, что исходный теллур, как и теллур после обработки в аргоновой плазме, содержит значительное количество трудноудаляемых микровключений (рисунок 5.46 а). Однако, при взаимодействии теллура с водородом в аргоновой плазме происходит их более интенсивная конверсия с образованием газообразных продуктов (рисунок 5.46 б). Еще более интенсивное взаимодействие наблюдается в чистой водородной плазме (рисунок 5.46 с).

После проведенных исследований с элементарным теллуром в установку был загружен высокочистый мышьяк и осуществлен синтез тонких пленок системы As-Te.

## **5.5 Плазмохимический синтез и свойства пленок системы As-Te**

### **5.5.1 Свойства пленок As-Te в зависимости от мощности плазмы**

Для исследования влияния мощности плазмы на структуру и свойства пленок As-Te, были получены образцы с составом, установленным по давлению насыщенных паров, близким к  $As_{40}Te_{60}$ .

В качестве подложки использовался плавный кварц. Температура подложки поддерживалась постоянной при 5°C. Скорость потока газа носителя поддерживалась постоянной. Мощность плазмы изменялась в диапазоне 35-50 Вт.

### 5.5.1.1 ОЭС плазмохимического процесса

Оптические эмиссионные спектры плазменного разряда и смесей (Ar+As+Te) при различных значениях мощности генератора изучались в диапазоне 180 ÷ 1100 нм (рисунок 5.47). По сравнению со спектрами исходных веществ в спектре смеси Ar-As-Te отсутствуют молекулярные полосы агломератов теллура и мышьяка, интенсивность линий теллура в диапазоне 227 - 340 нм значительно уменьшается, а атомные линии мышьяка на 203.98, 207.48, 216.42, 537.15, 891.89, 900.20, 903.86 нм практически исчезают. В результате инициирования плазмой исходные вещества переходят в атомарное возбужденное состояние в газовой фазе.

Судя по тому, что в спектрах отсутствуют молекулярные линии As-Te, можно предположить, что реакция образования твердой фазы As-Te происходит на подложке.

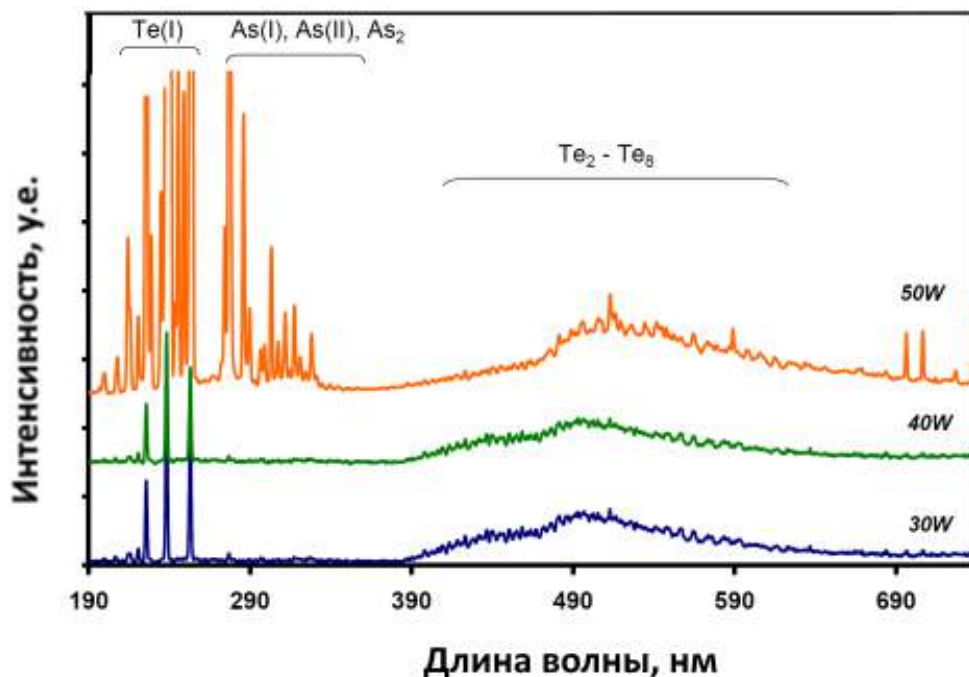
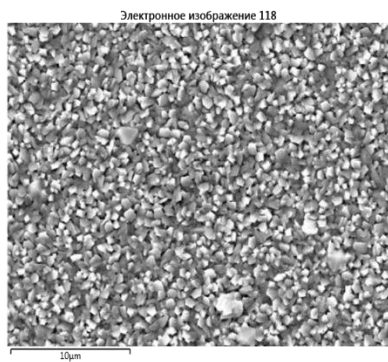


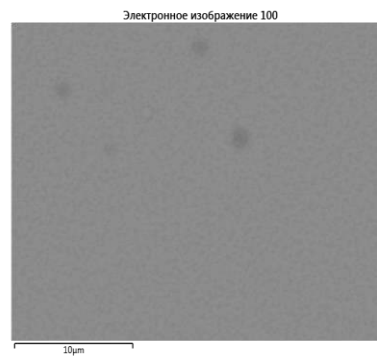
Рисунок 5.47 – Спектры оптической эмиссии смеси Ar-As-Te при разных мощностях генератора в условиях экспериментов

### 5.5.1.2 Результаты СЭМ

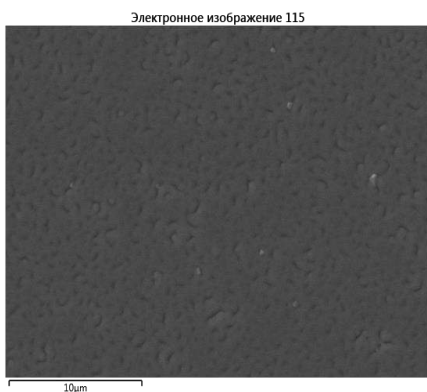
Ниже представлены результаты влияния мощности плазмы на структуру поверхности и состав полученных образцов (рисунок 5.48).



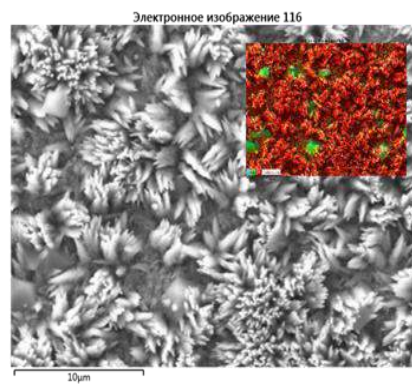
$As_{37}Te_{63}$  без плазмы



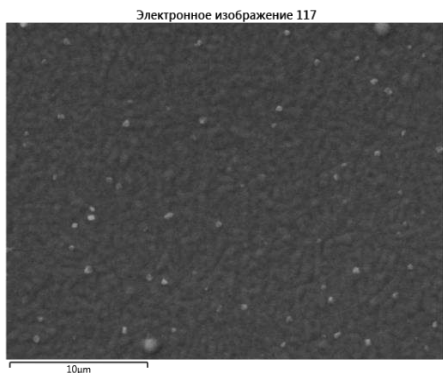
$As_{44}Te_{56}$  Мощность плазмы 35 Вт



$As_{46}Te_{54}$  Мощность плазмы 40 Вт



$As_{18}Te_{82}$  Мощность плазмы 45 Вт



$As_{24}Te_{76}$  Мощность плазмы 50 Вт

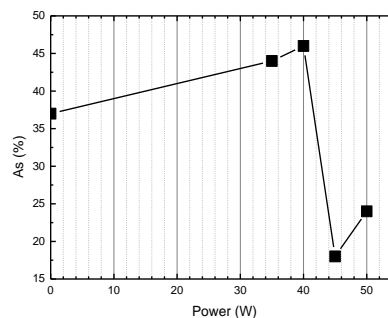


Рисунок 5.48 – Результаты СЭМ и состав пленок As-Te.

Как можно видеть, морфология и состав пленок, сильно зависят от мощности разряда. Пленка As-Te, полученная без плазмы, имеет состав  $As_{37}Te_{63}$  и рельеф, состоящий из микровключений (размеры 1 – 3 мкм) с ярко выраженной огранкой.

При мощности плазмы 35 Вт, формируется однородная и сплошная пленка состава  $As_{44}Te_{56}$ . При увеличении мощности плазмы до 40 Вт, состав пленки слабо меняется ( $As_{46}Te_{54}$ ) появляются включения с размерами менее 1 мкм.

При мощности плазмы свыше 45 Вт в составе пленок наблюдается резкое уменьшение содержания мышьяка  $As_{18}Te_{82}$ , что приводит к формированию на поверхности пленки кристаллитов игольчатой формы, состоящих в основном из теллура, а также кристаллитов, состоящих в основном из мышьяка (рисунок 5.48). При мощности плазмы 50 Вт пленка имеет однородную морфологию с составом  $As_{24}Te_{76}$ .



Рисунок 5.49 – СЭМ пленок As-Te в зависимости от температуры подложки

Зависимость состава от мощности плазмы (рисунок 5.48, нижний правый рисунок) имеет нелинейный характер, связанный с тем, что тип и характеристики газового разряда меняются при мощности свыше 40 Вт, что

было показано ранее, при анализе плазмы методом фотоэмиссионной спектроскопии. Результаты (СЭМ) образцов, полученных при мощности плазмы 35 Вт, в зависимости от температуры подложки показаны на рисунке 5.49. На рисунке 5.49, *a* представлено изображение морфологии поверхности, характерное для всех химических составов при температуре подложки 5°C. Увеличение температуры подложки до 45°C приводит к образованию кристаллической фазы, когда химическое содержание пленки приближается к  $As_2Te_3$  (рисунке 5.49, *b*). Смешанный тип структуры (аморфный и кристаллический) наблюдается для пленок, полученных CVD без плазмы (рисунке 5.49, *c*).

На рисунке 5.50 представлено СЭМ изображение поверхности и карта распределения макрокомпонент по поверхности образца, полученного при мощности разряда 35 Вт и температуре подложки – 5 °С. Как можно видеть, распределение веществ по поверхности однородное.

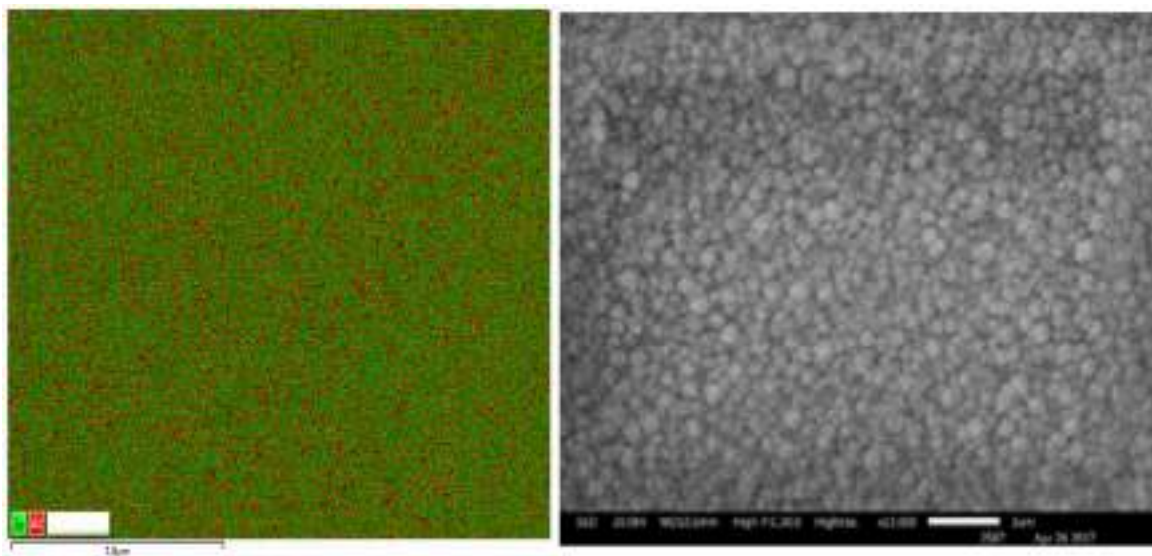
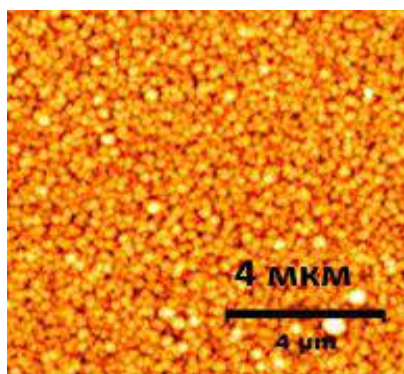


Рисунок 5.50 – СЭМ изображение и карта распределения элементов пленок As-Te, зеленый цвет – Te, красный - As

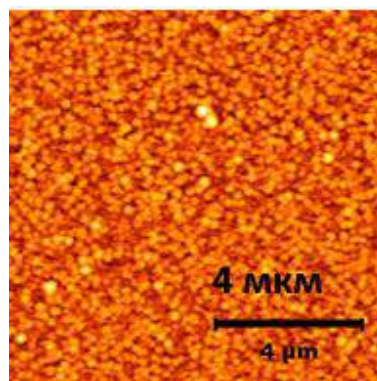
Из полученных ранее данных выяснено, что оптимальными режимами для получения пленок As-Te является мощность плазмы 35 Вт и температура подложки 5°C. Изменение состава образцов достигалось варьированием температуры источников.

### 5.5.1.3 Результаты АСМ

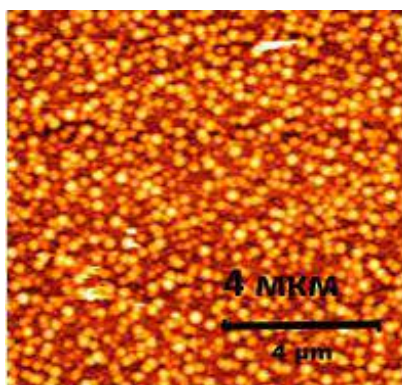
Методом АСМ исследована морфология поверхности пленок As-Te в зависимости от состава (рисунок 5.51).



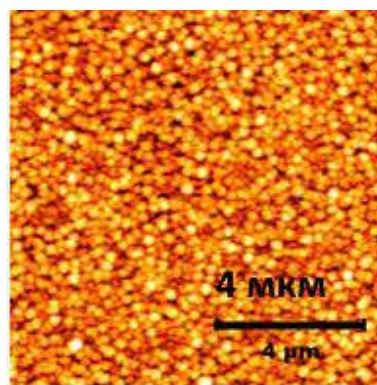
(a) - Rms (Sq): 6,6 нм ± 0,7 нм



(b) - Rms (Sq): 5,2 нм ± 0,7 нм



(c) - Rms (Sq): 7,7 нм ± 0,7 нм



(d) - Rms (Sq): 6,1 нм ± 0,7 нм

Рисунок 5.51 – АСМ пленок As-Te: *a* –  $\text{As}_{80}\text{Te}_{20}$ ; *b* –  $\text{As}_{50}\text{Te}_{50}$ ; *c* –  $\text{As}_{40}\text{Te}_{60}$  и *d* –  $\text{As}_{20}\text{Te}_{80}$

Как видно из данных рисунка 5.51, образцы пленки As-Te имеют близкую структуру поверхности и значения параметра шероховатости (RMS). При увеличении концентрации теллура увеличение шероховатости поверхности пленки не наблюдается. Образец As<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> (рис. 5.51, b) является самым гладким с шероховатостью около 5 нм, образцы As<sub>80</sub>Te<sub>20</sub> и As<sub>30</sub>Te<sub>70</sub> (рис. 5.51, a) имеют шероховатость около 6 нм, а образец As<sub>20</sub>Te<sub>80</sub> обладает самым высоким значением шероховатости около 8 нм.

#### 5.5.1.4 Результаты РФА

Данные РФА (рисунок 5.52) были получены для всех пленок As-Te, осажденных при оптимальных условиях. Они имеют аморфную структуру и соответствующие кривые, иллюстрирующие зависимость интенсивности сигнала от двойного угла  $2\Theta$ , включают только несколько широких и бесструктурных полос.

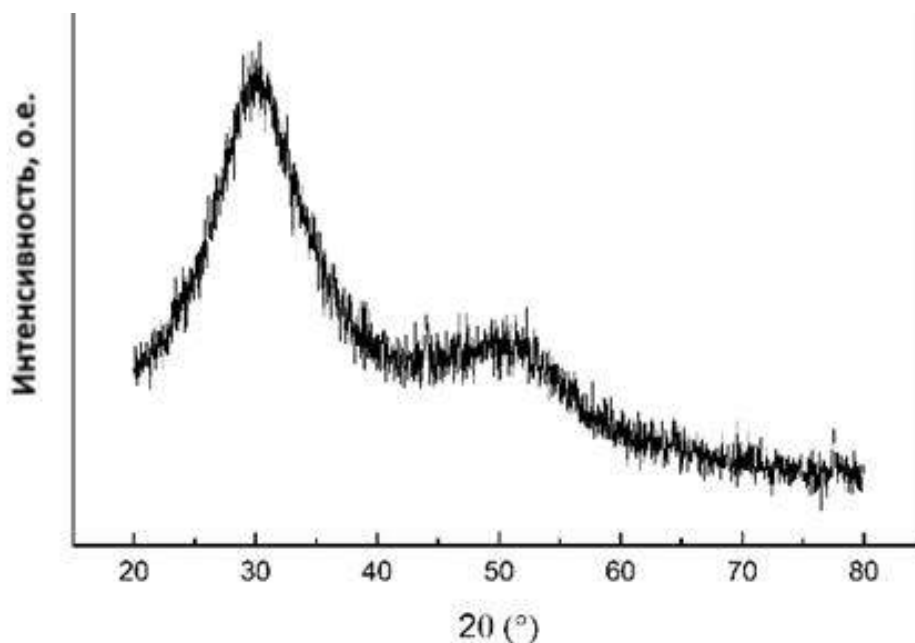


Рисунок 5.52 – Данные рентгеновской дифракции пленок As-Te



### 5.5.1.5 Результаты СКР

На рисунке 5.53 представлены характерные спектры КРС для пленок As-Te в зависимости от состава, а также для сравнения спектры пленки кристаллического теллура и аморфного мышьяка.

Все приведенные спектры системы As-Te демонстрируют три широкие полосы, относящиеся к вибрации элементов структурной сетки: Te-Te ( $\sim 160$   $\text{см}^{-1}$ ), As-Te ( $\sim 197$   $\text{см}^{-1}$ ) и As-As ( $\sim 236$   $\text{см}^{-1}$ ).

Как показано ранее, фазы AsTe и As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> могут быть легко преобразованы при изменении условий получения, что отражается в изменении соответствующей интенсивности полос. Происходящее преобразование структуры путем изменения состава либо отжига обусловлено равными энергиями связей (As-As: 134.2 кДж/моль, As-Te: 137.0 кДж/моль, Te-Te: 137.9 кДж/моль).

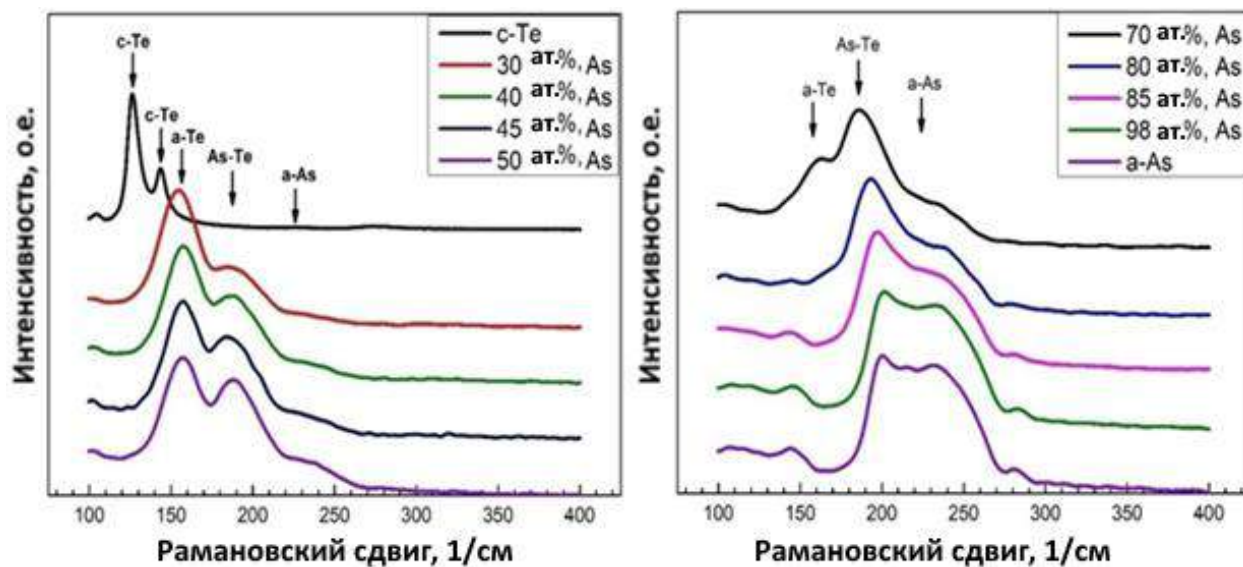


Рисунок 5.53 – Рамановские спектры пленок As-Te с различным макросоставом

В работе [367] было сформулировано предположение, что структурное упорядочение пленок  $As_xTe_{100-x}$  определяется двумя параллельными процессами диссоциации, возникающими при образовании структурной сетки стекла (107) и (108):



а также



Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния, показанные ранее, подтверждают это предположение, так как содержат сигналы только от структур  $AsTe_{3/2}$ ,  $As$  и  $Te$  [368].

### 5.5.1.6 Результаты ДСК

Так как система  $As-Te$  является базовой бинарной системой для материалов с изменяемым фазовым состоянием (Phase change materials) на основе теллура, представляло особый интерес изучение фазового состава полученных материалов.

Данные ДСК измерений показаны на рисунке 5.54. Изображения СЭМ, дополнительно приведенные для каждой пленки во вставке, также были обсуждены в [369,370]. Кривая ДСК образца  $As_{20}Te_{80}$  имеет три экзотермических пика кристаллизации при 415.8 К, 482.1 К и 514.9 К и один стеклования при 373 К. Ранее, в работе [235], сообщалось только об одно пике кристаллизации при 415 К и одной эндотермическом переходе стеклования при 373 К для объемных образцов  $As_xTe_{100-x}$  с содержанием мышьяка ниже 40 ат.%. Установлено, что структура или, в нашем случае, фазовый состав

халькогенидных материалов сильно зависит от способа их получения.  $T_g$  при 373К объясняется переходом исходного стекла в переохлажденный расплав, а  $T_{c1}$  при 415К отнесена к процессу образования гексагональной фазы теллура.

В случае образца  $As_{20}Te_{80}$ , полученного в плазме, на кривой ДСК мы видим два дополнительных процесса кристаллизации, связанных с образованием As-Te фазы с кубической гранцентрированной решеткой (по-английски, face-centered-cubic или, чаще всего в литературе обозначают аббревиатурой fss As-Te) и моноклинных кристаллических фаз  $As_2Te_3$  при 482.1 К ( $T_{c2}$ ) и 514.9 ( $T_{c3}$ ) К соответственно, которые ранее не наблюдались.

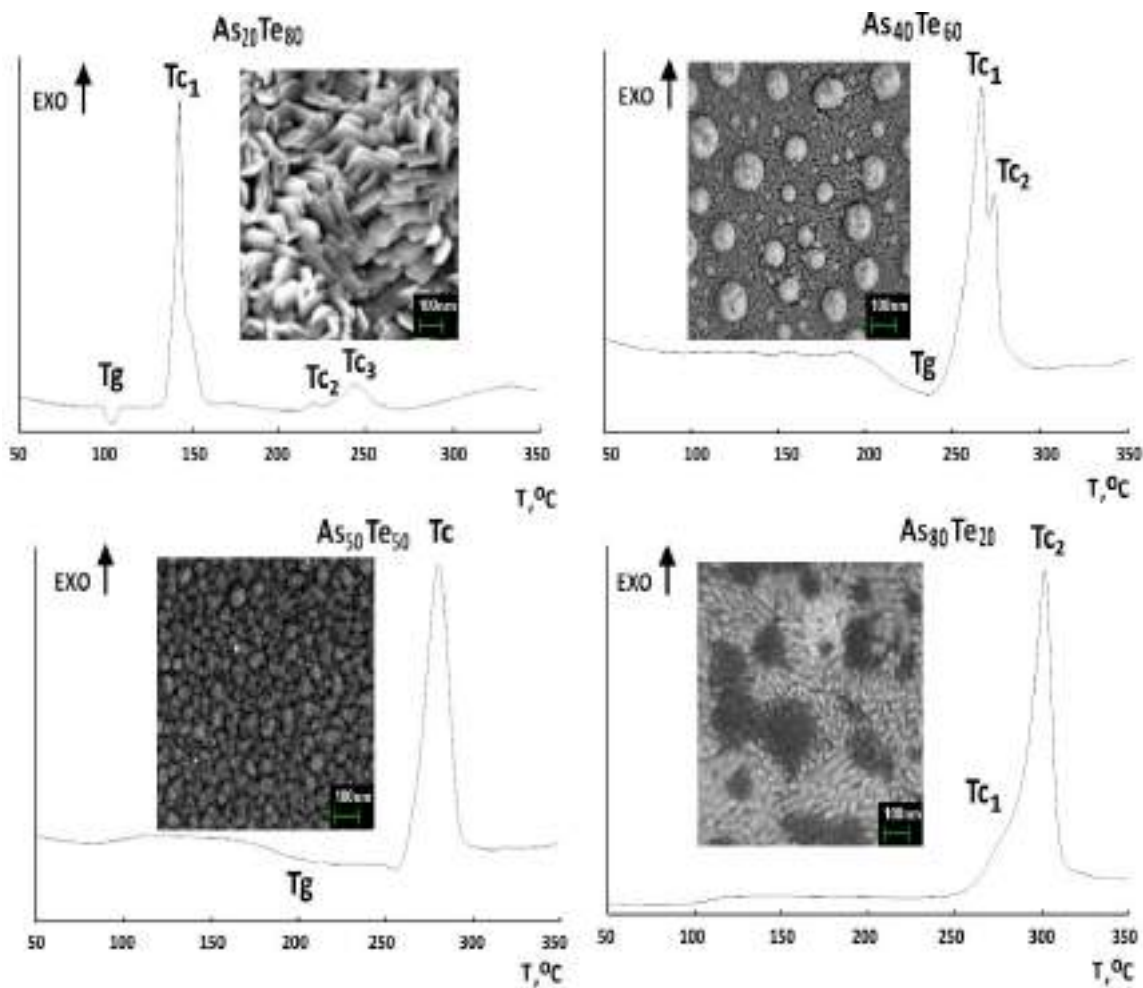


Рисунок 5.54 – ДСК данные пленок As-Te

Образец  $\text{As}_{40}\text{Te}_{60}$  обладает едва заметным переходом, связанным с образованием гексагонального теллура при 415 К, и одним эндотермическим переходом стеклования при 518.6 К с последующими двумя кристаллизациями при 524.4 и 553.5 К из-за образования fss As-Te и  $\text{As}_2\text{Te}_3$  фаз.

Образец  $\text{As}_{50}\text{Te}_{50}$  имеет одну  $T_g$  при 473 К и одну  $T_c$  при 520 К, что соответствует образованию кристаллической фазы As-Te. И, наконец, образец  $\text{As}_{80}\text{Te}_{20}$  имеет две температуры кристаллизации при 544 и 574.1 К, относящиеся к fss As-Te и  $\text{As}_2\text{Te}_3$  кристаллическим фазам. Избыток мышьяка, который обычно находится в виде аморфной фазы, не проявил себя по данным фазовых переходов в измеряемом диапазоне температур.

Полученные данные подтверждают, что фазовый состав халькогенидных материалов существенно зависит от способа их приготовления, а плазмохимический метод позволяет варьировать фазовый состав, при необходимости, путем изменения параметров закалки на подложке.

#### **5.5.1.7 Оптические свойства пленок As-Te в УФ-Видимой-Ближний ИК области**

Анализ оптических свойств пленок As-Te с различной стехиометрией проводился по данным измерений спектров пропускания и отражения. На рисунке 5.55 показаны типичные спектры пропускания пленок As-Te с различным составом. Оптические спектры пленок показывают изменение значения пропускания в зависимости от длины волны (рисунок 5.55). Этот эффект вызван интерференцией света, отраженного от двух поверхностей пленки, которая зависит как от толщины пленки, так и ее показателя преломления на конкретной длине волны [365].

Различия в значениях пропускания образцов с разным составом очень малы. На рисунке 5.55 приведены не все исследованные составы, для того чтобы не загромождать график.

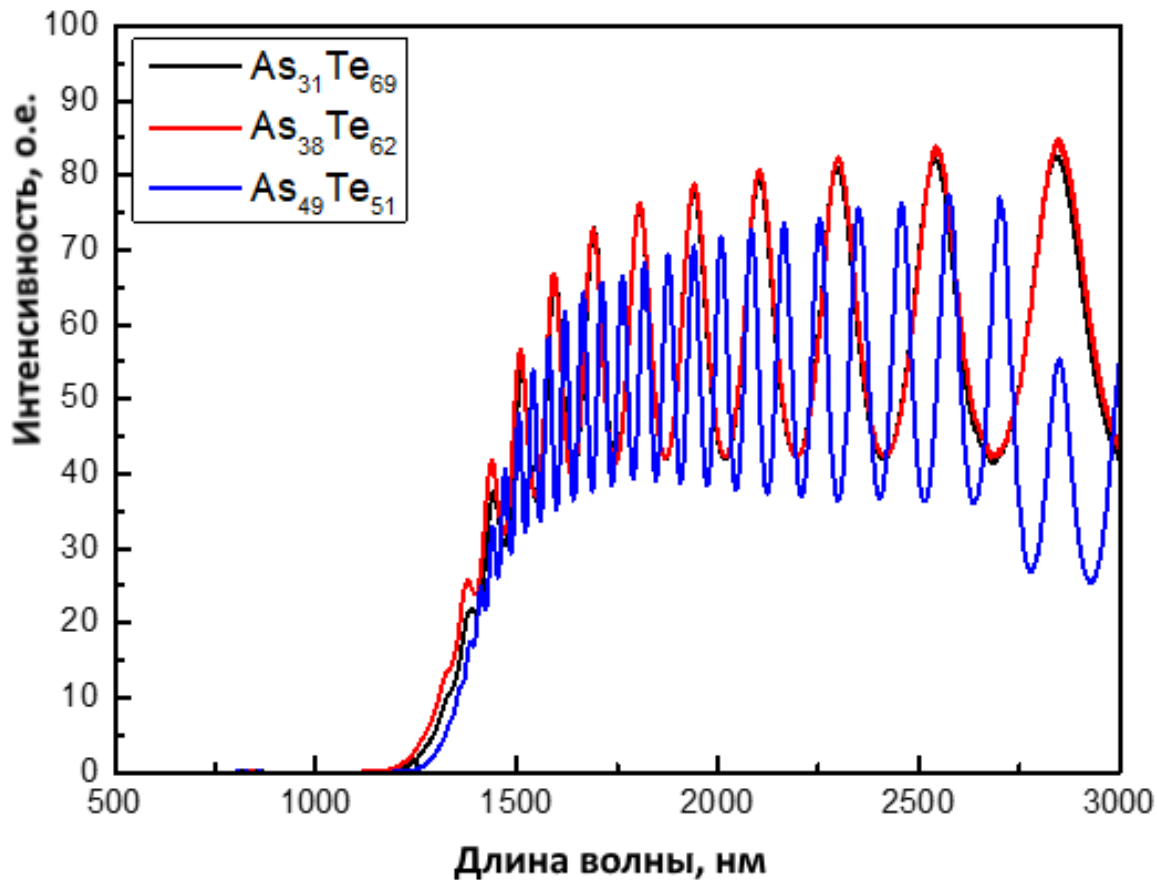


Рисунок 5.55 – Спектры пропускания в зависимости от состава пленок As-Te

В таблице 5.17 приведены результаты расчетов показателя преломления (в диапазоне длин волн от 1000 до 3000 нм), оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха в зависимости от состава полученных образцов (таблица 5.17). Ширина запрещенной зоны пленок As-Te изменяется в диапазоне 0,82-1,31 эВ путем изменения содержания As в системе As-Te от 20 до 98 ат.%. Большие значения  $E_g$ , по сравнению с данными для кристаллической системы  $As_2Te_3$ , подтверждают то, что полученные пленки аморфны.

Таблица 5.17 – Оптическая ширина запрещённой зоны, энергия Урбаха и показатель преломления системы As-Te

As, at. %	$E_g$ (eV)	$E_U$ (eV)	$n$ ( $\lambda=1000 - 3000$ нм)
20	$0,82 \pm 0,02$	$0,080 \pm 0,002$	$3,15 \pm 0,05$
30	$0,84 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,002$	-
40	$0,86 \pm 0,02$	$0,087 \pm 0,002$	$3,22 \pm 0,05$
50	$0,90 \pm 0,02$	$0,063 \pm 0,002$	$3,25 \pm 0,05$
60	$0,96 \pm 0,02$	$0,058 \pm 0,002$	$3,20 \pm 0,05$
80	$1,10 \pm 0,02$	$0,074 \pm 0,002$	$3,18 \pm 0,05$
98	$1,31 \pm 0,02$	$0,133 \pm 0,002$	-

Оценка основных структурных элементов полученных пленок проводилась методом масс спектрометрии для пленок с составом  $As_{80}Te_{20}$  и  $As_{60}Te_{40}$ . Данные показывают, что основными структурными единицами являются элементы с химической формулой As, Te,  $As_2$ ,  $As_3$ ,  $Te_2$ ,  $As_4$ .

### 5.5.1.8 ИК-спектроскопия пленок As-Te

В ИК-области спектра все образцы  $As_xTe_{100-x}$  прозрачны от 1.9 до 19 мкм, кроме пленки  $As_{50}Te_{50}$ , которая прозрачна до 26 мкм (рисунок 5.56). Можно заметить, степень пропускания уменьшается с уменьшением содержания Te. Образец  $As_{50}Te_{50}$  структурно отличается от других образцов, не имея в своем составе пирамид  $As_2Te_3$ , имеющих линию собственного поглощения около 19 мкм.

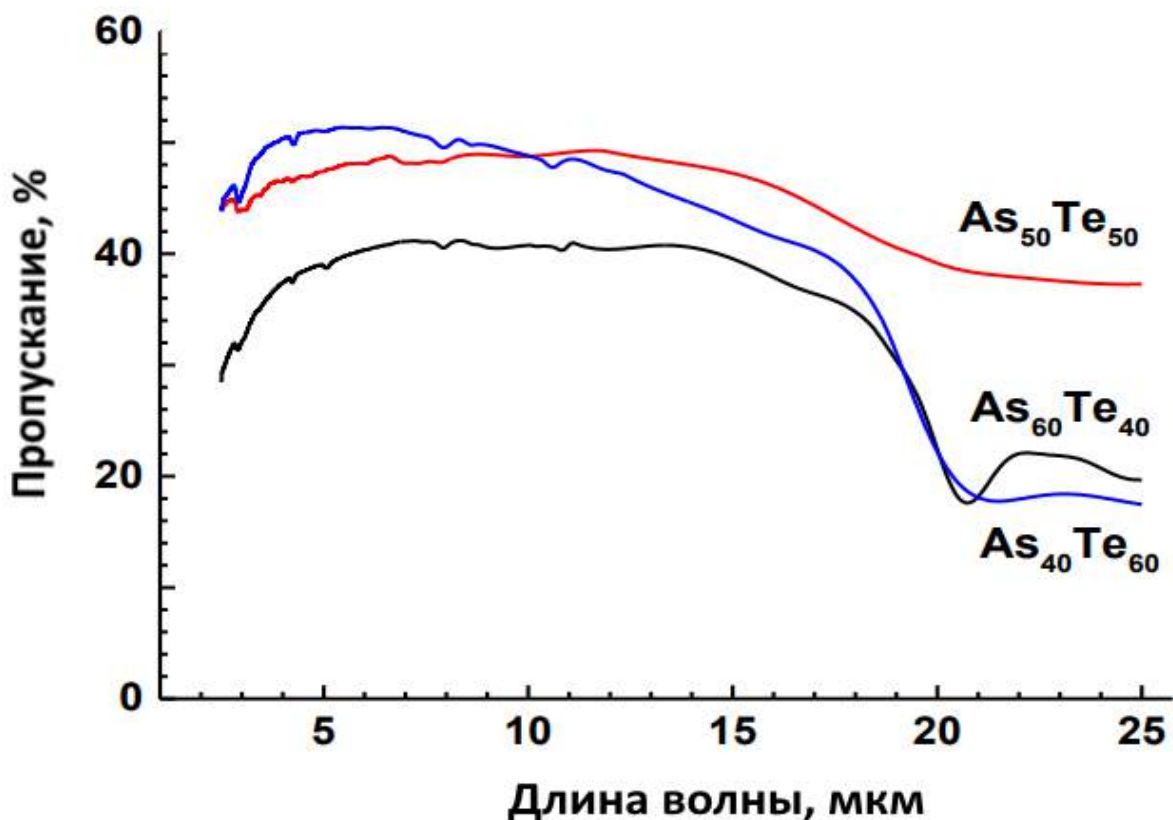


Рисунок 5.56 – Спектры ИК-пропускания пленок  $As_xTe_{100-x}$

#### 5.5.1.9 Результаты масс-спектрометрического анализа пленки

Спектры двух образцов -  $As_{40}Te_{60}$  и  $As_{50}Te_{50}$  представлены на рисунке 5.57. Оба полученных масс-спектра включают структурные единицы исходных пленок - As, Te,  $As_2$ ,  $As_3$ ,  $Te_2$ ,  $As_4$ ,  $AsTe_2$  и  $As_2Te_2$ . Виды  $AsTe_2$ , вероятно, представляют собой фрагменты фазы  $As_2Te_3$ , а фрагменты  $As_2Te_2$  выглядят как представители фазы As-Te. Логично выглядит, что с увеличением содержания мышьяка концентрация структурных фрагментов As-Te увеличивается.

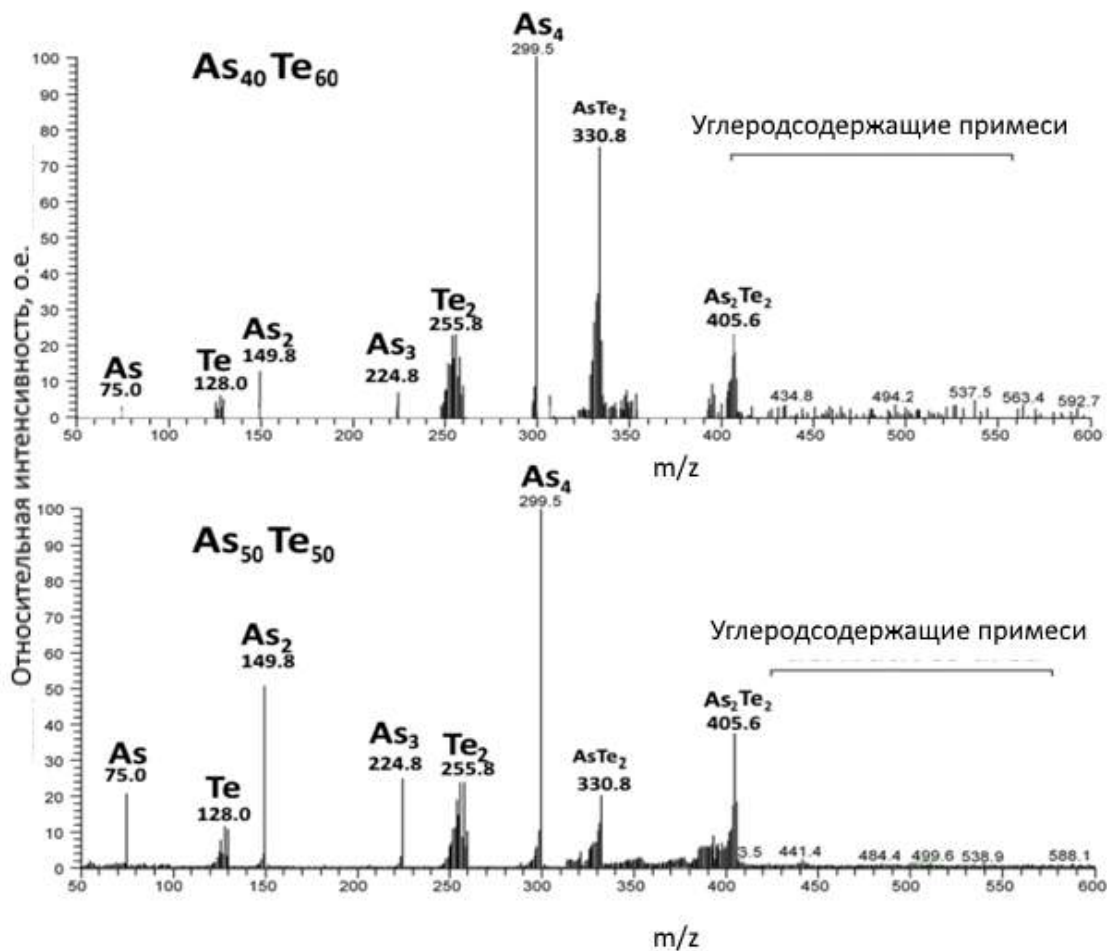
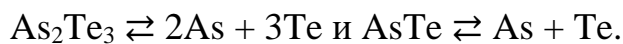


Рисунок 5.57 – Масс-спектры пленок  $As_xTe_{100-x}$ , полученных при разных энерговкладах

Представленные спектры еще раз подтверждают ранее высказанную теорию о том, что структура пленок определяется протеканием двух параллельных реакций (5.56) и (5.57):





## 5.6 Синтез и свойства халькогенидных пленок состава As-Se-Te

### 5.6.1 ОЭС плазмохимического процесса

Халькогенидные пленки системы As-Se-Te были получены в плазме из элементов -As, Se и Te при разных значениях мощности разряда в интервале 30 – 50 Вт. Такие параметры, как  $T_{\text{подложки}} = 5^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.1$  Торр, температуры источников ( $T_{\text{As}} = 388^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{Se}} = 290^{\circ}\text{C}$  и  $T_{\text{Te}} = 505^{\circ}\text{C}$ ) и  $t_{\text{напыления}} = 10$  мин оставались неизменными.

Как известно, пары исходных прекурсоров поступают в зону газового разряда в виде агломератов  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_2$  и  $\text{Te}_2$ . Можно предположить, что в плазме при взаимодействии со свободными электронами происходит их диссоциация, с образованием атомарных возбужденных состояний (рисунок 5.58).

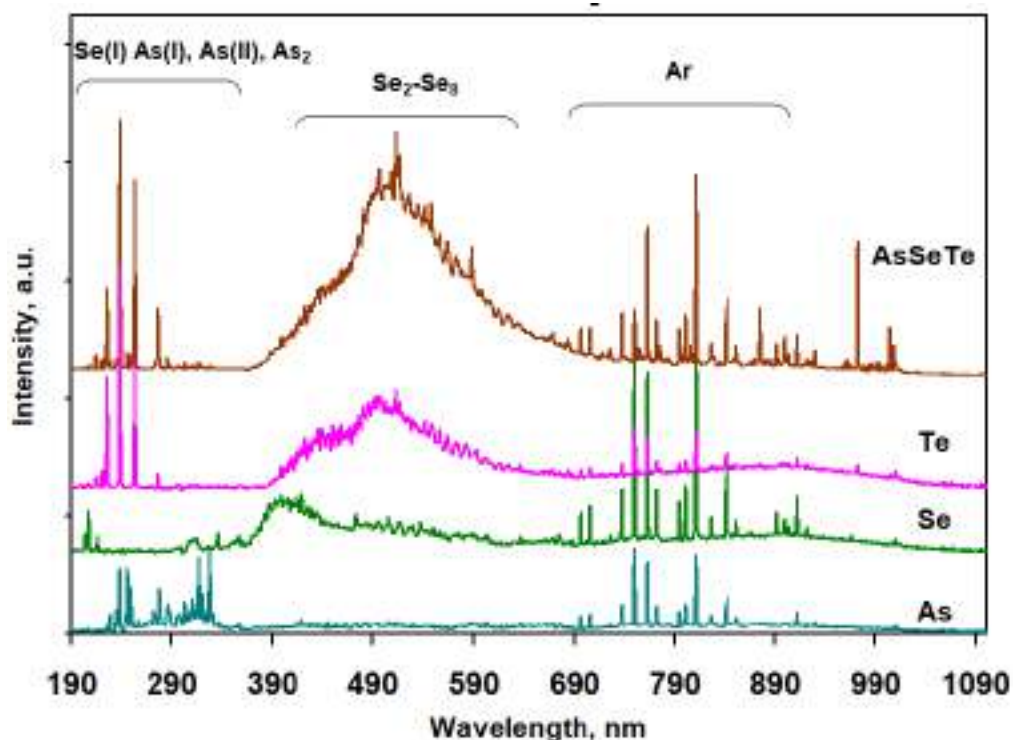


Рисунок. 5.58 – Эмиссионные спектры плазмы смеси Ar+As+Se+Te

Стехиометрия тонких пленок  $\text{As}_{54\pm 1}\text{Se}_{23\pm 1}\text{Te}_{23\pm 1}$  практически не изменяется с увеличением мощности в пределах погрешности аналитического метода.

### 5.6.1 Результаты АСМ

Морфология поверхности пленок As-Se-Te, полученных в плазме с различной мощностью, показана на рисунке 5.59.

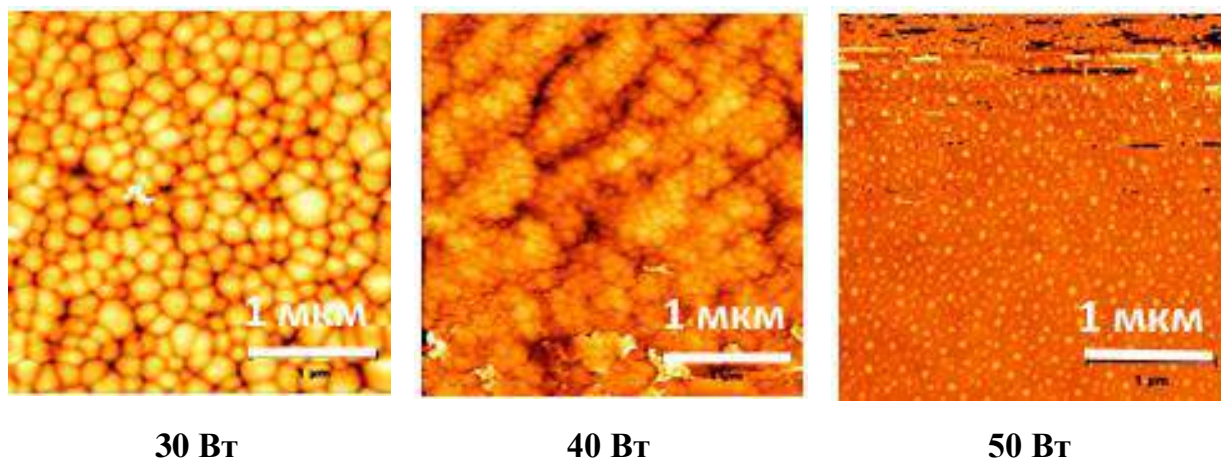


Рисунок 5.59 – АСМ-изображения пленок As-Se-Te, полученных при различной мощности в плазме аргона

При малых значениях мощности пленки имеют мелкозернистую структуру, характерную для роста по механизму Вольмера-Вебера, наблюдаемую при низких температурах подложки и высоких темпах роста, когда взаимодействия адатом-адатом более сильны, чем взаимодействия адатома с поверхностью, что приводит к образованию трехмерных кластеров или островков [372]. RMS образца CVD является максимальным среди всех остальных и достигает 7.7 нм. Увеличение мощности, вкладываемой в разряд, приводит к уменьшению шероховатости поверхности (с 7.7 до 2.6 нм). Увеличение мощности плазмы приводит к уменьшению размера структурных

кластеров и уменьшению показателей шероховатости поверхности до 2.6 нм. В случае с плазмой наблюдается тенденция перехода от режима Вольмера–Вебера к моде Странского-Крастанова, когда процесс характеризуется как слоистым, так и островным ростом [368]. В целом, переход от островного роста к послойному пытаются объяснить достижением некоторой критической толщины слоя в зависимости от химических и физических свойств вещества.

### 5.6.2 Результаты РФА

Из исследований дифракции рентгеновских лучей обнаружено, что пленки As-Se-Te имеют аморфную структуру. Кривые зависимости интенсивности сигнала от двойного угла  $2\Theta$  включают только несколько широких и бесструктурных полос.

### 5.6.3 Результаты Рамановской спектроскопии

Спектры КРС при всех значениях мощности плазмы (рисунок 5.60), имеют характерную для аморфной системы As-Se-Te широкую полосу, состоящую из нескольких максимумов. Основной пик расположен около  $200 \text{ см}^{-1}$ , который относится к модифицированным структурным единицам  $\text{AsSe}_3$ - $x\text{Te}_x$ . Правое плечо в области больших волновых чисел состоит из полос на  $227$  и  $244 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям структурных единиц  $\text{AsSe}_3$ . При мощности плазмы 50 Вт это плечо преобразуется в пик вблизи  $160 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям связей Te-Te.

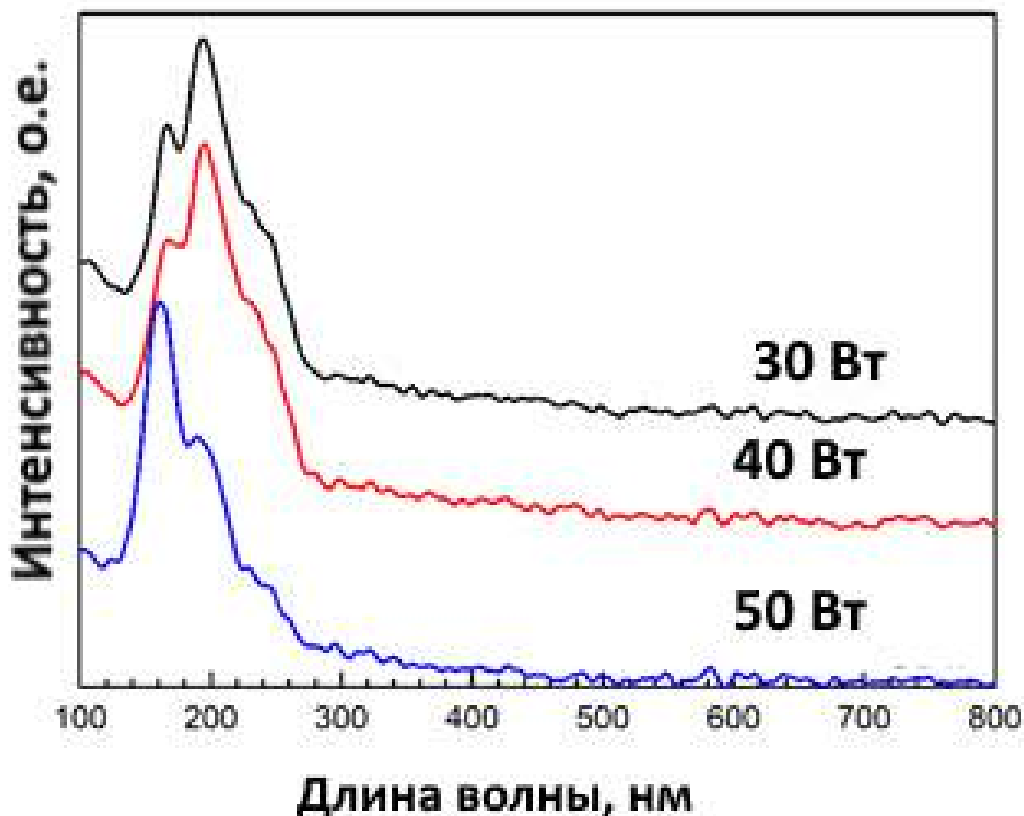


Рисунок 5.60 – Спектры комбинационного рассеяния пленок As-Se-Te в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд

Увеличение мощности до 50 Вт также приводит к появлению дополнительных пиков, на частотах 121, 141, 172 и 193  $\text{см}^{-1}$ , характерных для кристаллической фазы  $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$  [373].

#### 5.6.4 Оптических свойств пленок As-Se-Te в УФ-видимом-ИК

Анализ оптических свойств пленок As-Se-Te в УФ-видимом-ИК диапазоне осуществлялся на основе измерений спектров пропускания и отражения. На рисунке 5.61 представлены спектры пропускания в диапазоне 200-3000 нм (на вставке – в диапазоне 2.5-12 мкм) образцов, полученных в зависимости мощности, вкладываемой в разряд. Образцы проявляют

интенсивную интерференцию и высокую степень прозрачности (около 60%) в области спектра 1-12 мкм.

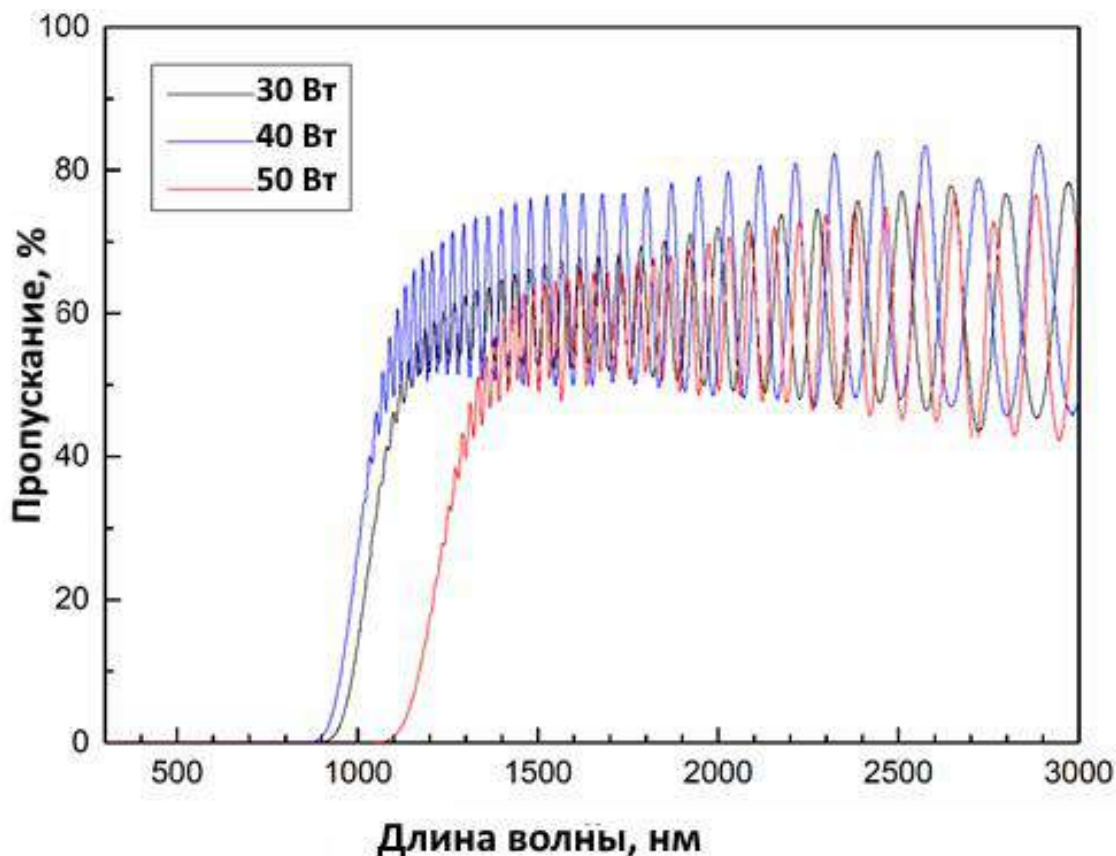


Рисунок 5.61 – Спектры пропускания пленок As-Se-Te в зависимости от мощности в разряде

В таблице 5.18 приведены данные оптической ширины запрещенной зоны, показателя преломления и скорости роста образцов. Оптическая ширина запрещенной зоны вычислялась методом Тауца (таблица 5.18). Показатель преломления и толщина образцов рассчитывались из спектров пропускания и отражения по методике, описанной в [374]. Из полученных толщин пленок определялись соответствующие скорости роста.

Таблица 5.18 – Оптическая ширина запрещённой зоны, показатель преломления и скорость роста пленок As-Se-Te

Мощность плазмы, Вт	$E_g$ , eV	$n$ ( $\lambda=1500 - 3000$ нм)	$V$ , $\mu\text{м}/\text{мин}$
30	$1,16 \pm 0,02$	$3,20 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,06$
40	$1,19 \pm 0,02$	$3,03 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,02$
50	$0,97 \pm 0,02$	$3,69 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,12$

Как видно, зависимость оптических характеристик коррелирует с морфологией пленок. Таким образом, можно предположить, что увеличение мощности плазменного разряда в интервале 30-50 Вт для системы As-Se-Te существенно не влияет на стехиометрию конечных пленок, но влияет на их структуры и, соответственно, на их оптические свойства.

### 5.6.5 ИК-прозрачность тонких пленок системы As-Se-Te

ИК-спектры тонких пленок системы As-Se-Te представлены на рисунок 5.62.

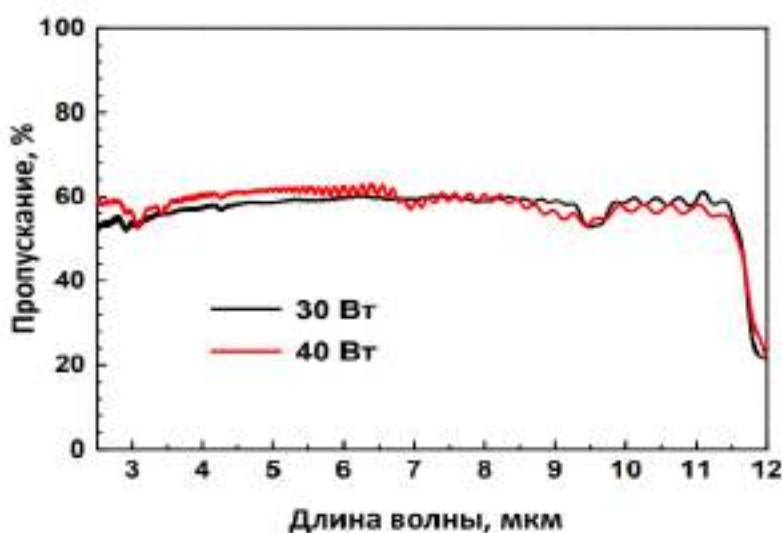


Рисунок 5.62 – ИК-спектры тонких пленок системы As-Se-Te

Как видно из представленных данных, образцы прозрачны в диапазоне 1-12 микрон и их оптические свойства не зависят от того, при какой мощности были они получены.

### 5.6.6 Влияние температуры подложки на физико-химические свойства тонких пленок системы As-Se-Te

При оптимальных режимах плазмы (мощность - 35 Вт) подобранных для систем As-Se и As-Te, были получены пленки As-Se-Te на подложках плавленого кварца с  $T_s = 5, 20, 45$  °С. Температуры источников исходных веществ поддерживались постоянными 380, 290 и 505 °С для As, Se и Te, соответственно. Состав полученных образцов приведен в таблице 5.19.

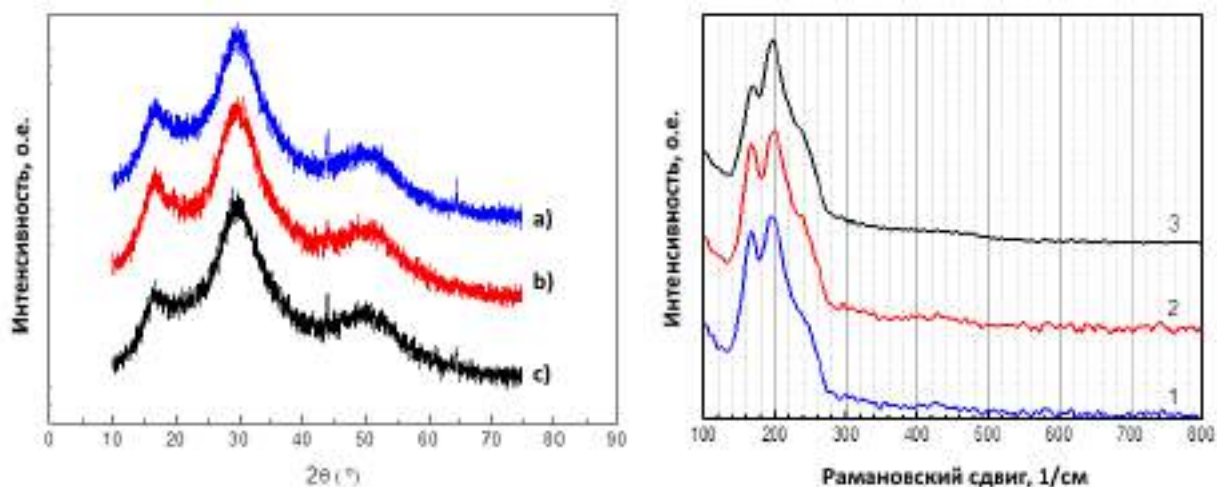
Таблица 5.19 – Состав образцов при разной температуре подложки

$T_{sub},$ °С	Состав, at%		
	As	Se	Te
5±1	46±2	27±2	27±2
20±2	48±2	30±2	22±2
45±3	46±2	30±2	24±2

Как можно видеть, изменение соотношения компонентов в пленках при увеличении температуры подложки с 5-45 °С находится в пределах ошибки аналитического метода.

### 5.6.7 Структурные исследование методом РФА и КРС

Исследование методом РФА структуры полученных пленок показало наличие нескольких широких полос характерных для аморфных материалов (рисунок 5.63, а).



a)

b)

Результаты РФА пленок As-Se-Te:

a) 5°C, b) 20°C, c) 45°C

Результаты КРС пленок As-Se-Te:

(1-  $T_s=5^\circ\text{C}$ , 2-  $T_s=20^\circ\text{C}$ , 3-  $T_s=45^\circ\text{C}$ )

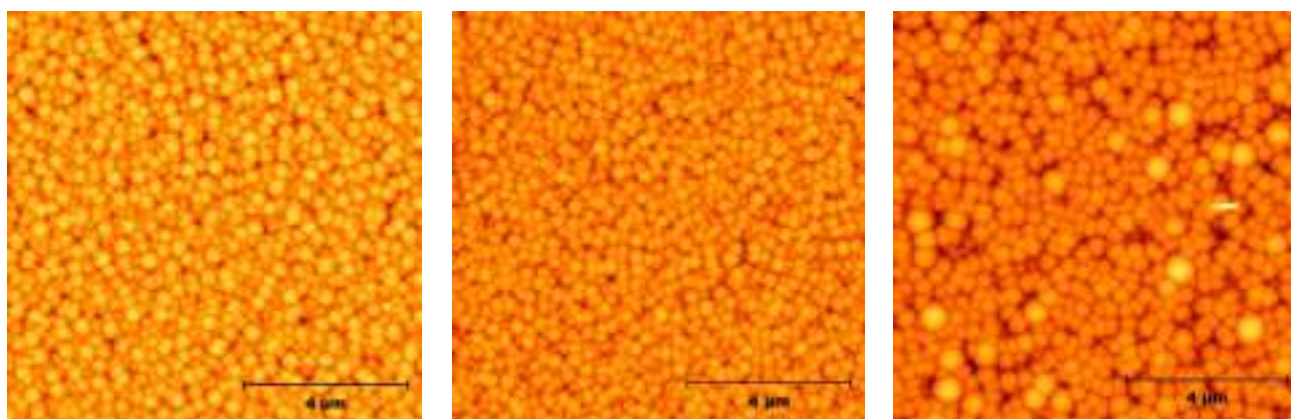
Рисунок 5.63 – Результаты РФА и КРС

В рамановских спектрах, рисунок 5.63 б, можно выделить два пика на частоте  $167\text{ см}^{-1}$ , систему из двух пиков  $192$  и  $199\text{ см}^{-1}$ , а также широкое плечо на  $240\text{ см}^{-1}$ . Спектры КРС образцов, полученных при  $5$  и  $20^\circ\text{C}$  практически идентичны. В зависимости от температуры подложки соотношение пиков меняется, что, в основном, связано с изменением соотношения между Se и Te в полученных пленках.



### 5.6.8 Исследование методов АСМ

Методом АСМ изучена морфология поверхности пленок As-Se-Te в зависимости от температуры подложки (рисунок 5.64). Образцы имеют практически идентичную структуру поверхности. При этом пленки, полученные при температуре подложки 5 и 20°C, обладают чуть более низким уровнем шероховатости: 5 – 6 нм. Увеличение температуры подложки до 45°C приводит к увеличению размера структурообразующего фрагмента и, как следствие, к увеличению шероховатости до ~14 нм.



$T_s=5^\circ\text{C}$ , Rms (Sq) - 6.0 nm

$T_s=20^\circ\text{C}$  Rms (Sq): 5.6 nm

$T_s=45^\circ\text{C}$  Rms (Sq): 13.8 nm

Рисунок 5.64 – АСМ-результаты исследования поверхности пленок As-Se-Te в зависимости от температуры подложки

Исследование оптических свойств пленок As-Se-Te в УФ-Видимом диапазонах показало, что оптическая ширина запрещённой зоны и показатель преломления не зависят от температуры подложки, и, например, для образца состава  $\text{As}_{54}\text{Se}_{23}\text{Te}_{23}$  составляют соответственно:  $E_g = 1.22$  эВ,  $n(\lambda=1000 - 3000 \text{ nm})=2.96$  в пределах погрешности расчетов.

Тем не менее, полученные результаты позволяют сделать вывод, что в условиях наших экспериментов оптимальным режимом для получения пленок As-Se-Te является мощность плазмы 35 Вт, и температура подложки 5°C.

## 5.7 Зависимость некоторых свойств пленок As-Se-Te от соотношения компонентов

### 5.7.1 Рамановские спектры

На рисунке 5.65 показаны Рамановские спектры пленок As-Se-Te в зависимости от соотношения компонентов. Все спектры имеют широкую полосу от 100 до 300  $\text{см}^{-1}$ . Основной пик расположен вблизи 200  $\text{см}^{-1}$ , который относится к структуре смешанного типа  $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$  [374].

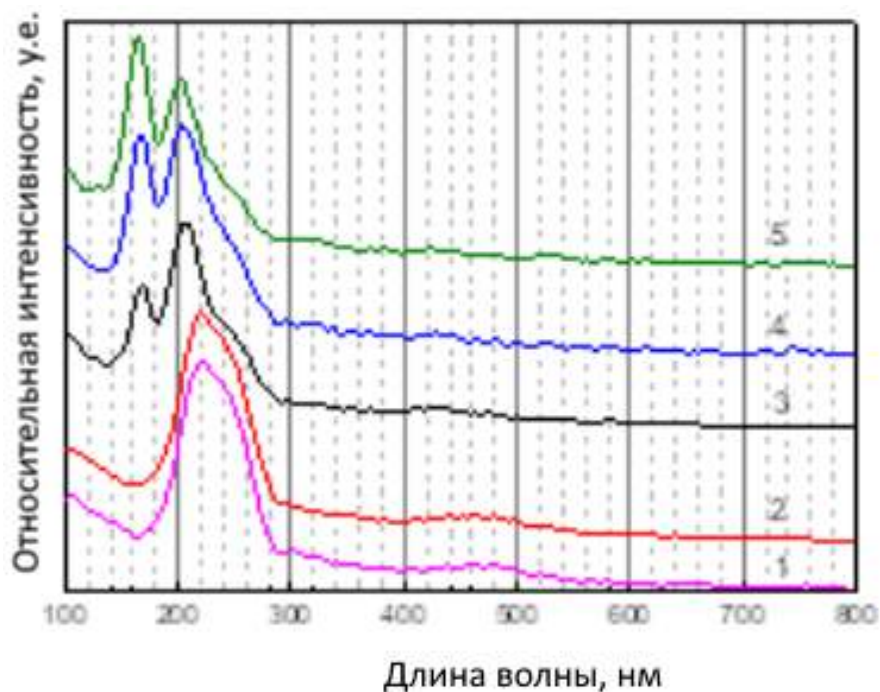


Рисунок 5.65 – Спектры КРС пленок As-Se-Te с различным составом: 1-  $\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ , 2-  $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ , 3-  $\text{As}_{35}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$ , 4 -  $\text{As}_{45}\text{Se}_{35}\text{Te}_{20}$ , 5-  $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$

Пик на  $170 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесено к фрагментам  $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$  с большим содержанием Te, а также с присутствием структурных единиц  $\text{AsTe}_3$ .

### 5.7.2 Результаты расчета оптических свойств

Результаты расчета оптических свойств из спектров отражения и пропускания представлены в таблице 5.20. Как можно видеть, тройная система As-Se-Te обладает существенно большей гибкостью при варьировании оптических характеристик, оставаясь при этом в области стеклообразования.

Таблица 5.20 – Результаты расчета оптических свойств из спектров отражения и пропускания

Состав	$E_g$ , (eV)	$n(\lambda=2500\text{нм})$
$\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$	$1.440 \pm 0,014$	2.88
$\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$	$1.370 \pm 0,009$	3.07
$\text{As}_{35}\text{Se}_{45}\text{Te}_{20}$	$1.310 \pm 0,06$	3.20
$\text{As}_{45}\text{Se}_{35}\text{Te}_{20}$	$1.245 \pm 0,008$	3.18
$\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$	$1.145 \pm 0,009$	2.97

### Выводы к Главе 5

1. Впервые халькогенидные тонкие пленки состава As-S получены плазмохимическим синтезом непосредственно из элементов. Изучен процесс воздействия плазменного разряда на пары серы. Установлено, что в условиях эксперимента в плазме образуется анион  $[\text{S}_2]^-$ , который играет роль

инициатора образования частиц  $As_2S_2$  по типу анионной полимеризации в процессе синтеза халькогенидных материалов системы As-S.

2. Халькогенидные материалы системы As-S получены в широком диапазоне макросоставов, а также в виде различных структур - как столбчатых, так и слоистых 2D структур, теоретическая возможность существования которой описана в литературе более 70 лет назад. Экспериментально установлено необычно широкое окно прозрачности этих материалов (0.43 - 20 мкм) по сравнению с данными для обычного  $As_2S_3$  (0.6-12 мкм), полученного традиционными термическими методами. Шероховатость поверхности полученных материалов составляет 1-3 нм, демонстрируя высокий потенциал впервые разработанного метода плазмохимического метода.

3. Метод PECVD был использован для прямого одностадийного синтеза ИК прозрачных аморфных халькогенидных пленок бинарной системы As-S, легированных ионами редкоземельного элемента - иттербия. Содержание Yb в полученных пленках находилось в диапазоне 1-7 ат. %. Судя по спектрам пропускания, с увеличением содержания иттербия оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с 2.54 до 2.00 эВ. Все синтезированные образцы проявляют фотолуминесценцию при комнатной температуре в диапазоне 930-1030 нм, что относится к излучательным переходам  $Yb^{3+}$  из возбужденного состояния  $2F_5/2$  в основное состояние  $2F_7/2$ . С увеличением содержания иттербия в пленках наблюдается заметное уменьшение общей интенсивности люминесценции, что, по-видимому, связано с ее тушением из-за явления самопоглощения.

4. Впервые халькогенидные тонкие пленки системы As-Se были получены непосредственно из элементов в широком диапазоне макросоставов. Установлено, что, атомизация исходных кластеров в плазменном разряде

служит причиной эффективной гомогенизации исходных веществ в твердой фазе. Показано, что изменение мощности плазменного разряда приводит, с одной стороны, к изменению химического состава пленок As-Se, с другой стороны происходит изменение режимов роста тонких пленок за счет изменения условий релаксации и тушения возбужденных реакционноспособных частиц.

5. Впервые тонкие пленки состава As-Te были получены непосредственно из элементов в широком диапазоне макросоставов. Изучено влияние мощности плазменного разряда на состав и морфологию тонких пленок. Показано, что зависимость состава от мощности плазмы имеет нелинейный характер, связанный с тем, что тип и характеристики газового разряда меняются при мощности свыше 40 Вт. При мощности плазмы 35 Вт, формируется однородная и сплошная пленка состава  $As_{44}Te_{56}$ .

6. При увеличении мощности плазмы до 40 Вт, состав пленки слабо меняется ( $As_{46}Te_{54}$ ) появляются включения с размерами менее 1 мкм. При мощности плазмы свыше 45 Вт в составе пленок наблюдается резкое уменьшение содержания мышьяка  $As_{18}Te_{82}$ , что приводит к формированию на поверхности пленки кристаллитов игольчатой формы, состоящих в основном из теллура, а также кристаллитов, состоящих в основном из мышьяка. Из полученных ранее данных, выяснено, что оптимальными режимами для получения пленок As-Te является мощность плазмы 35 Вт, тип разряда - диффузный емкостной, температура подложки 5°C. Увеличение температуры подложки до 45°C приводит к образованию кристаллической фазы, когда химическое содержание пленки приближается к  $As_2Te_3$ . Данные масс-спектрологии тонких пленок подтверждают ранее высказанную теорию о том, что структура пленок определяется протеканием двух параллельных реакций:



7. Впервые тонкие пленки состава As-Se-Te были получены непосредственно из элементов. Было изучено влияние мощности плазмы и плазмообразующего газа на состав и морфологию халькогенидных материалов. Установлено, что состав слабо изменяется с увеличением мощности вплоть до. Проведенные исследования и полученные результаты позволяют утверждать, что предложенный плазмохимический способ позволяет получать как бинарные, так и тройные халькогенидные системы в виде тонких пленок заданной стехиометрии с хорошим качеством поверхности с точки зрения шероховатости, а также химической и структурной однородности, что открывает перспективы для использования полученного материала в качестве основы для создания планарных волноведущих структур.

## **ГЛАВА 6. Модификация халькогенидных пленок лазерным излучением. Создание планарных структур.**

### **6.1 Взаимодействие халькогенидных пленок с лазерным излучением**

Были выполнены эксперименты по исследованию влияния лазерного излучения непрерывными лазерами на оптические и структурные свойства образцов халькогенидных пленок системы As-Se-Te [339, 340].

Ранее было обнаружено, что полученные пленки As-Te обладают окном прозрачности в области от 1 до 20 мкм, но не могут быть модифицированы в режиме двухфотонного поглощения, а в режиме линейного поглощения наблюдались только термические эффекты, приводящие к кристаллизации пленки или ее разрушению.

В этой связи были получены образцы пленок тройной системы As-Se-Te. Для модификации получены образцы с тремя составами  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  ( $x= 10, 16$  и  $20$  ат. %), оптические свойства которых соответствуют кривым 1, 2 и 3 на рисунке 6.1 на подложках эпи-полированного кристаллического сапфира. На рисунке 6.1 также приведены длины волн, на которых проводилась модификация.

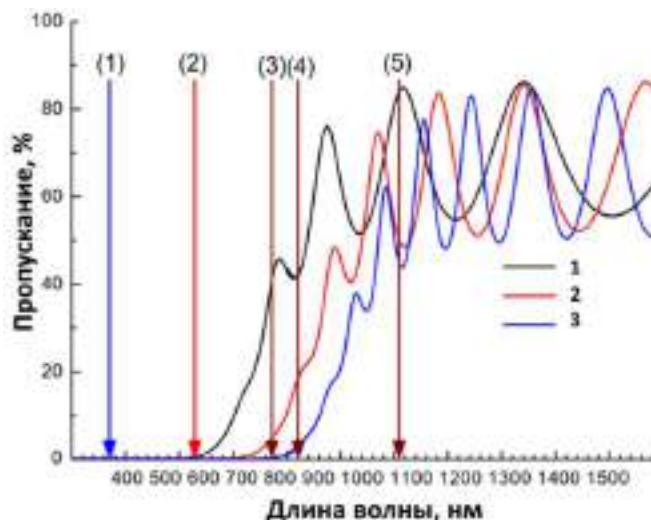


Рисунок 6.1 – Спектры пропускания образцов As-Se-Te до модификации и длины волн лазеров на которых проводилась модификация: 1 – непрерывный 473 нм; 2 – непрерывный 632.8 нм; 3 – непрерывный 785 нм; 4 – импульсный фемтосекундный 808 нм; 5 – импульсный наносекундный 1060 нм

## 6.2. Исследование влияния модификации непрерывным лазером на структуру и свойства пленок As-Se-Te

Исследование влияния модификации лазерным излучением были выполнены на длине волны 632.8 нм He-Ne лазера. Выбор данной длины волны был обусловлен возможностью проведения модификации и исследованию спектроскопии комбинационного рассеяния света, без перестройки оптической схемы системы.

Исследования были проведены на двух образцах с составами  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  ( $x=10$  и  $16$  ат. %).



### 6.2.1 Результаты АСМ

Результаты атомно-силовой микроскопии области пленки  $As_{40}Se_{50}Te_{10}$  в зависимости от мощности лазера, профиль и шероховатость в канале представлена на рисунке 6.2.

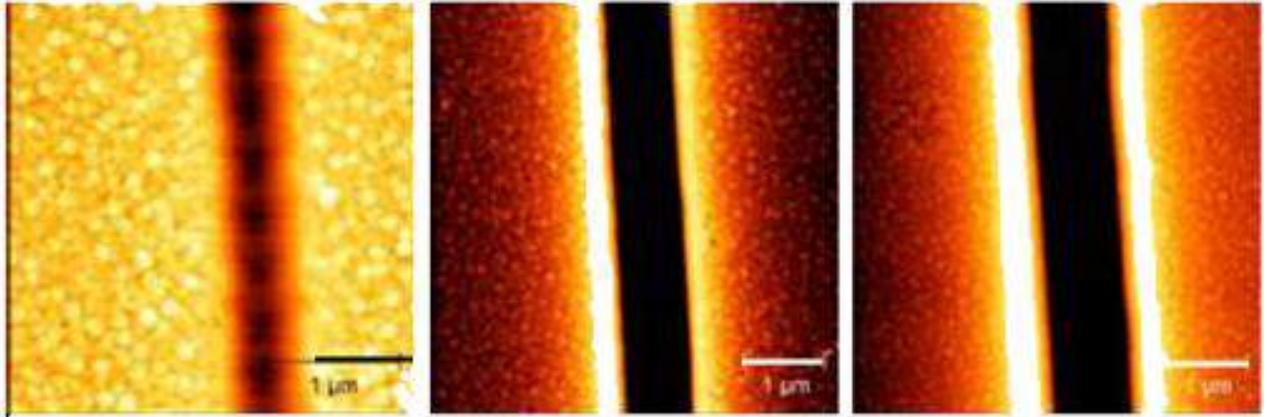


Рисунок 6.2 – АСМ области модифицирования пленки  $As_{40}Se_{50}Te_{10}$  в зависимости от мощности лазера

Сравнительная спектроскопия КРС модифицированных и не модифицированных областей при мощности модифицирующего воздействия 0.11 и 0.22 мВт показана на рисунке 6.3.

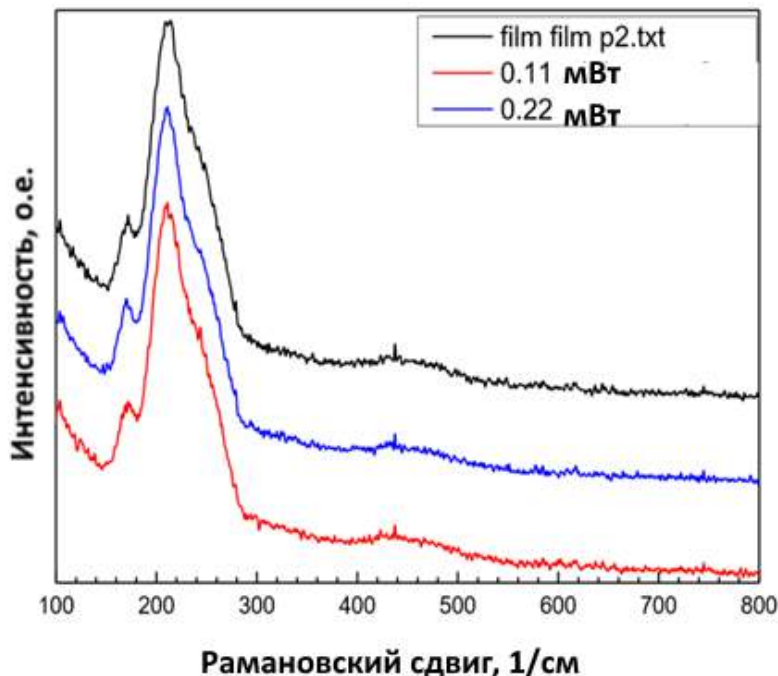


Рисунок 6.3 – Сравнительная спектроскопия КРС модифицированных и не модифицированных областей

При воздействии на пленку с составом  $As_{37}Se_{53}Te_{10}$ , обнаружено что в области модификации, предположительно, происходит перераспределение компонент сетки стекла. А именно происходит структурная перестройка пирамид  $AsSeTe$  в пирамиды  $AsSe_3$  и  $AsTe_3$ . О чем говорить уменьшение площади пика  $209\text{ см}^{-1}$  и увеличение площадей пиков  $170$  и  $244\text{ см}^{-1}$ .

### 6.3. Модификация халькогенидных тонких пленок фемтосекундным лазерным излучением

В качестве источника лазерного излучения в экспериментах использовался задающий генератор фемтосекундных импульсов на кристалле сапфира, допированного титаном (Ti:Sapphire), который генерировал импульсы длительностью  $\tau_0 \sim 50$  фс, частотой повторения  $f_0 = 78$  МГц с

центральной длиной волны  $\lambda_0$ , лежащей в диапазоне от 780 до 830 нм, в зависимости от настройки системы.

Структурная модификация материала объемных образцов проводилась путем воздействия острогофокусированным фемтосекундным лазерным излучением под поверхность образцов. Высокая интенсивность лазерного излучения, достигаемая при таком воздействии, приводила при превышении некоторой пороговой средней мощности излучения к возникновению необратимых структурных изменений в стекле.

Было проведено исследование модификации образцов халькогенидных пленок As-S толщиной порядка 5 мкм, нанесённых на стеклянную подложку. Так же, как и для объемных образцов при превышении некоторого порога по средней мощности лазерного излучения в материале образца происходит необратимая модификация, которая наблюдалась в последующем при помощи микроскопа.

Кроме этого, проведено интерферометрическое исследование изменения набега фазы в модифицированных каналах. Модификация образцов состава  $As_{50}S_{50}$  приводила к возникновению каналов с измененным показателем преломления, причем величина и знак фазы, измеренные при интерферометрическом измерении, зависели от параметров, при которых проводилась модификация (рисунок 6.4).

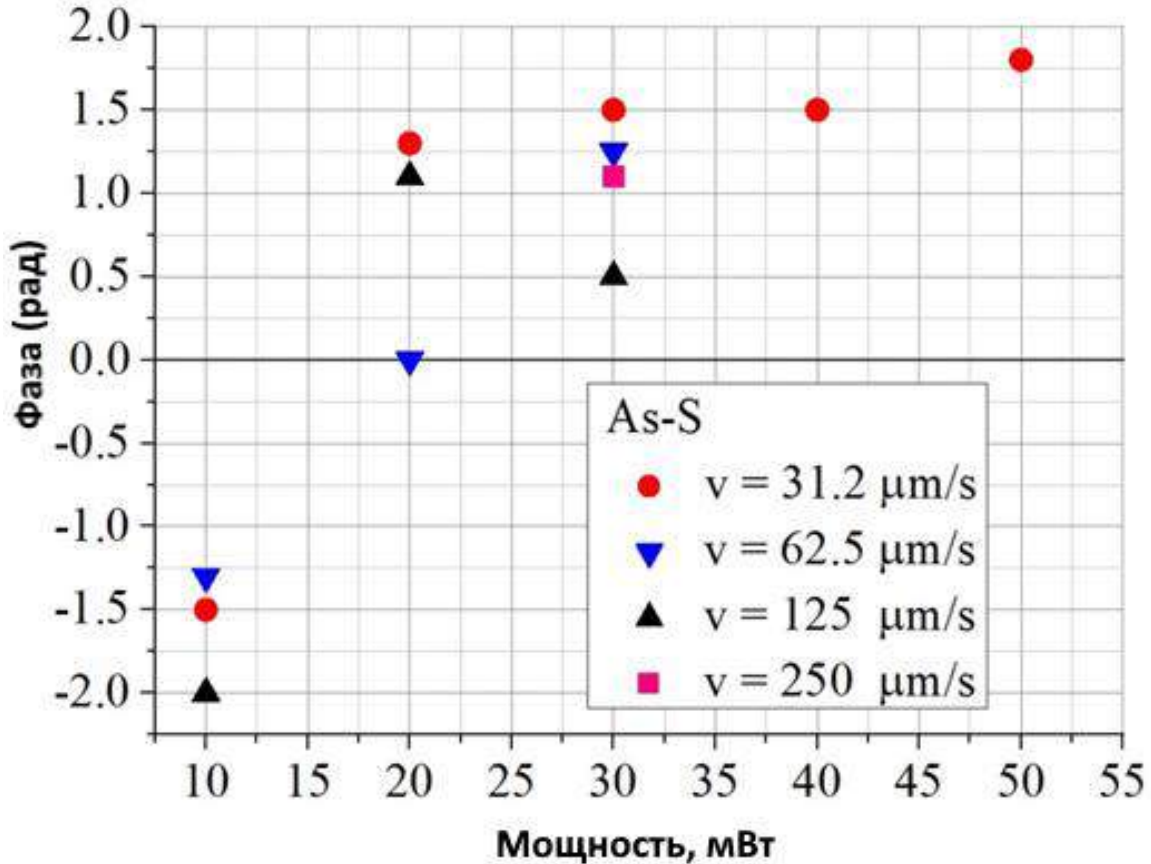


Рисунок 6.4 – Зависимость фазового набега в модифицированном канале пленочного образца состава  $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$ , измеренного интерферометрическим методом, в зависимости от средней мощности лазерного излучения при различных скоростях перемещения образца во время записи канала

В силу высокого поглощения образцов в видимой области спектра интерферометрические измерения проводились с помощью излучения лазерного диода с длиной волны излучения  $\lambda=850$  нм, которое просвечивало образец и заводилось в интерферометр Майкельсона, где лучи разделялись с помощью светоделительной пластины, а затем с помощью зеркал заводились на камеру, создавая интерференционную картину.

На рисунке 6.4. представлены значения максимального набега фазы для различных условий создания каналов (средней мощности лазерного излучения и скорости движения образца в процессе модификации) в пленке халькогенидного стекла состава  $As_{50}S_{50}$ . Следует отметить, что знак набега фазы, измеренной в области модификации образца, различен в зависимости от условий модификации. Аналогичный эффект наблюдался ранее в объемном образце  $As_2S_3$  [341]. На основе интерферометрических измерений можно оценить величину изменения показателя преломления. Так, максимальное значение изменения показателя преломления составляет, по нашим оценкам,  $\Delta n \sim 0,05$ . Проведенные измерения позволяют надеяться, что на основе пленок As-S, полученных плазменным осаждением из газовой фазы, можно будет создать каналы модифицированного вещества, обладающие волноведущими свойствами для оптического излучения, что делает их пригодными для создания элементов фотоники.

### **6.3.1 Исследование спектров КР образцов**

Исследование спектра комбинационного (рамановского) рассеяния света образцами позволяет судить о характере модификации их структурного состава, которую они испытывают под действием фемтосекундного лазерного излучения. Спектры рамановского рассеяния пленок  $As_{50}S_{50}$  представлены на рисунке 6.5.

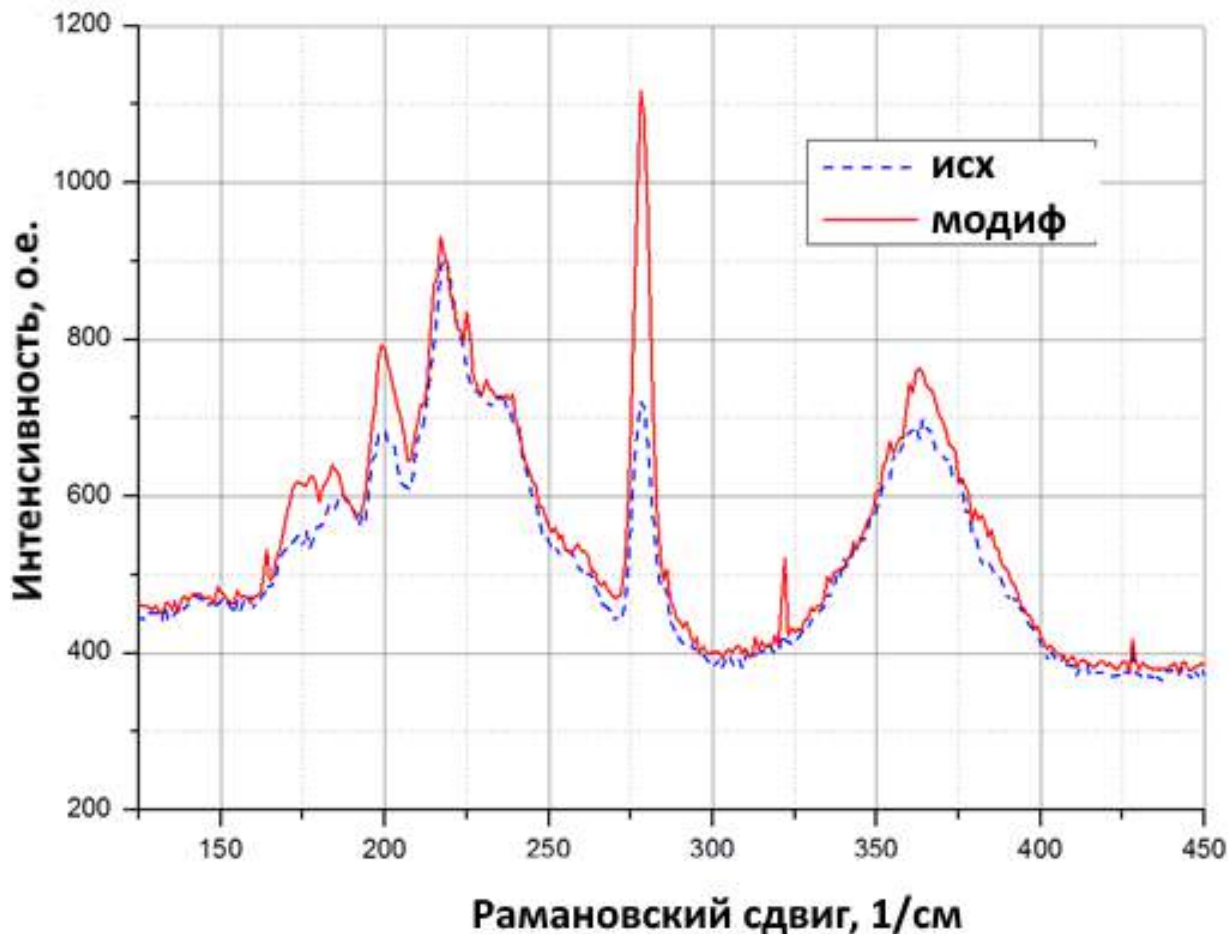


Рисунок 6.5 – Спектры рамановского рассеяния пленок  $As_{50}S_{50}$ : пунктир исходная пленка, сплошная линия – область модифицированного канала

Основными особенностями наблюдаемых спектров являются наличие широких полос в областях  $170-270\text{ см}^{-1}$  и  $325-400\text{ см}^{-1}$  с максимумами на  $175$ ,  $185$ ,  $200$ ,  $220$ ,  $235$  и  $360\text{ см}^{-1}$ , а также сильной линии вблизи  $280\text{ см}^{-1}$ . Сравнение рамановских спектров  $As-S$  пленок до и после облучения лазером и формирования в пленках каналов с модифицированным веществом показало следующие особенности. После облучения лазером в модифицированной области заметно увеличились спектральные линии на  $175$ ,  $185$ ,  $200$  и  $280\text{ см}^{-1}$  и несколько уменьшилось отношение амплитуды низкочастотной спектральной полосы ( $170-270\text{ см}^{-1}$ ) к амплитуде высокочастотной полосы

(325-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Кроме этого, уменьшился низкочастотный край спектральной полосы рассеяния вблизи 360  $\text{cm}^{-1}$ .

Известны следующие стабильные формы кристаллов As-S системы:  $\text{As}_2\text{S}_3$  (аурипигмент),  $\text{As}_4\text{S}_5$  (узонит),  $\text{As}_4\text{S}_4$  (реальгар),  $\text{As}_4\text{S}_3$  (диморфит) и  $\text{As}_4\text{S}$  (дюраниюзит). Структурные единицы этих кристаллов составляют основу стекла и изотропных пленок As-S системы [341]. Доминирующей особенностью рамановского спектра стекла системы  $\text{As}_2\text{S}_3$  является широкая полоса вблизи 345  $\text{cm}^{-1}$ , которая связана с колебаниями  $\text{AsS}_3$  пирамид [342, 343]. Несимметричная форма полосы рамановского спектра на рис. 4.19 в области 325-400  $\text{cm}^{-1}$ , а также сдвиг на 15  $\text{cm}^{-1}$  в сторону высоких частот свидетельствует о том, что эта полоса состоит из нескольких перекрывающихся полос, включая полосу колебаний пирамид  $\text{AsS}_3$ . Известно что вклад в эту полосу могут внести множество колебательных мод реальгара [342] и диморфита [344]. Сильная линия на 280  $\text{cm}^{-1}$  может быть связана с колебаниями диморфита [342] имеющего интенсивную моду вблизи 275  $\text{cm}^{-1}$ . Широкая полоса в области 170-270  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно, связана с колебаниями металлических кластеров As (предположительно  $\text{As}_4$ ) которые имеют широкую полосу (170-310  $\text{cm}^{-1}$ ) с центром на 225  $\text{cm}^{-1}$  [340]. Локальные максимумы в этой области могут быть связаны с колебаниями As-As связей молекул диморфита (173, 187 и 200  $\text{cm}^{-1}$ ), реальгара (222 и 360  $\text{cm}^{-1}$ ) [343] и кластеров  $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$  (235  $\text{cm}^{-1}$ ) [341-344]. Относительное снижение рассеяния в области 310-340  $\text{cm}^{-1}$  при лазерном облучении может быть связано с уменьшением содержания узонита [343], и, следовательно, присутствием молекул  $\text{As}_4\text{S}_5$  в свежеприготовленных пленках.

Таким образом, структура исходной пленки образована кристаллическими структурами реальгара  $\text{As}_4\text{S}_4$ , диморфита  $\text{As}_4\text{S}_3$ , узонита  $\text{As}_4\text{S}_5$ , пирамидами  $\text{AsS}_3$ , а также кластерами аморфного As и  $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$ .

Лазерное излучение и формирование модифицированной области в пленках приводит к увеличению содержания в сетке матрицы кристаллических структур диморфита  $As_4S_3$  (линии 173, 187, 200  $cm^{-1}$  и узкая линия 280  $cm^{-1}$ ) и уменьшению концентрации структур  $As_4S_5$  и металлических кластеров As.

#### 6.4. Формирование планарных структур

В предыдущих главах было продемонстрирована возможность модификации полученных образцов различными оптическими методами. В данной главе приводятся примеры формирования таких базовых элементов интегральной оптики как каналный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор. Принципиальные схемы полученных волноводов представлены на рисунке 6.6.

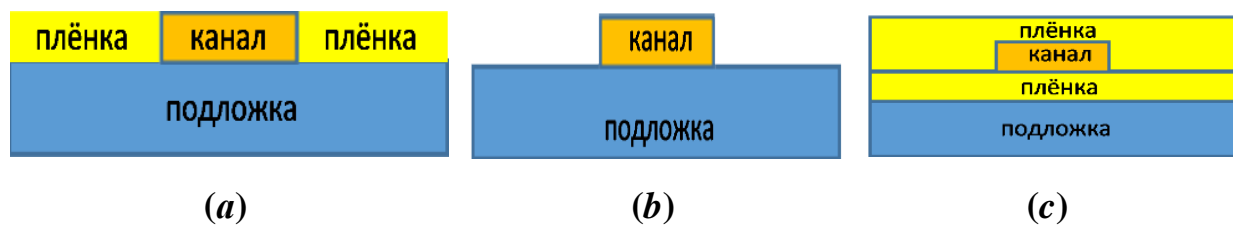


Рисунок 6.6 – Принципиальные схемы полученных волноводов: (a) – внедрённый, (b) – приподнятый, (c) – гребенчатый (составной)

##### 6.4.1 Исследования методом АСМ

АСМ-изображения волноводов, сформированных непрерывным и импульсным воздействием приведена на рисунке 6.7.



Возможность создания ведренного (канального) волновода (рисунок 6.6 а) продемонстрирована на образцах с составом  $As_{37}Se_{53}Te_{10}$  и  $As_{40}Se_{44}Te_{16}$ . Каналы были сформированы с использованием как фемтосекундного, так и непрерывного лазера. Параметры модификации были подобраны исходя из исследований, приведенных ранее. Геометрические параметры полученных волноводов основном определялись геометрическими параметрами сфокусированного пятна. Ширина области модификации в случае непрерывного лазерного воздействия на длине волны 632.8 нм составляла  $\sim 1$  мкм, а в случае фемтосекундного воздействия на длине волны 808 нм составляла  $\sim 3$  мкм.

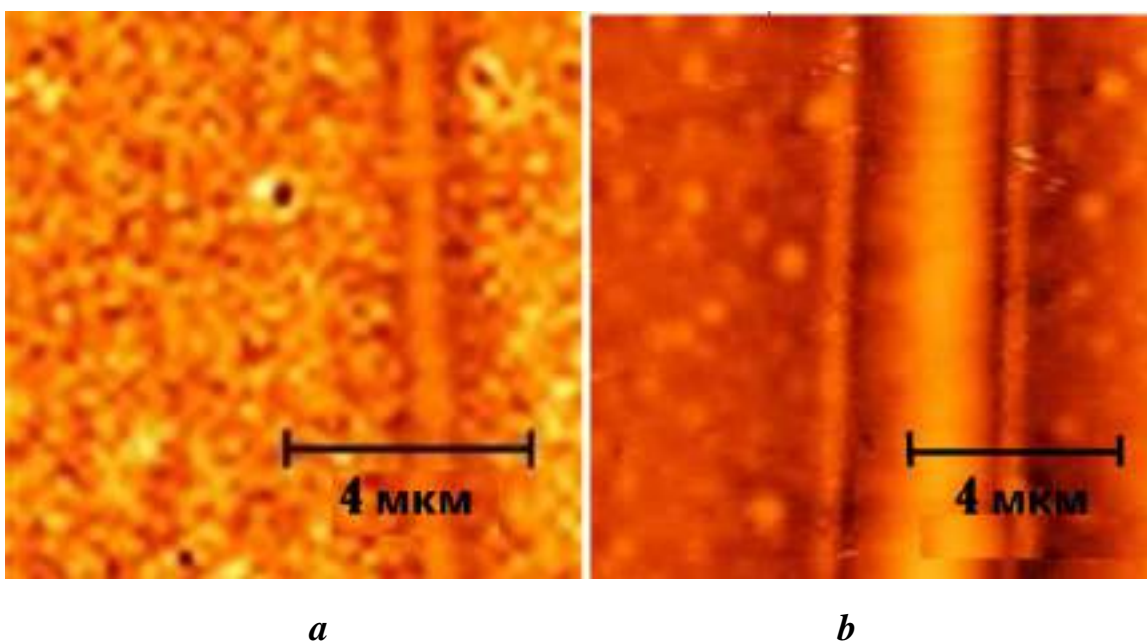


Рисунок 6.7 – АСМ-изображения волноводов сформированных (а)- непрерывным, (b) - импульсным воздействием

## 6.4.2 Результаты КРС

Изменения структуры сетки стекла халькогенидных пленок в результате модификации были изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 6.8, левое изображение).

Было установлено, что в зоне модификации, по-видимому, происходит перераспределение компонентов структуры. А именно, пирамиды As-Se-Te (209  $\text{см}^{-1}$ ) смешанного типа преобразуются в структурные единицы  $\text{AsSe}_3$  (170  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{AsTe}_3$  (244  $\text{см}^{-1}$ ) (рисунок 6.8). Данные измерение фазового сдвига и оценки профиля показателя преломления в области модификации представлены на рисунке 6.8, правое изображение.

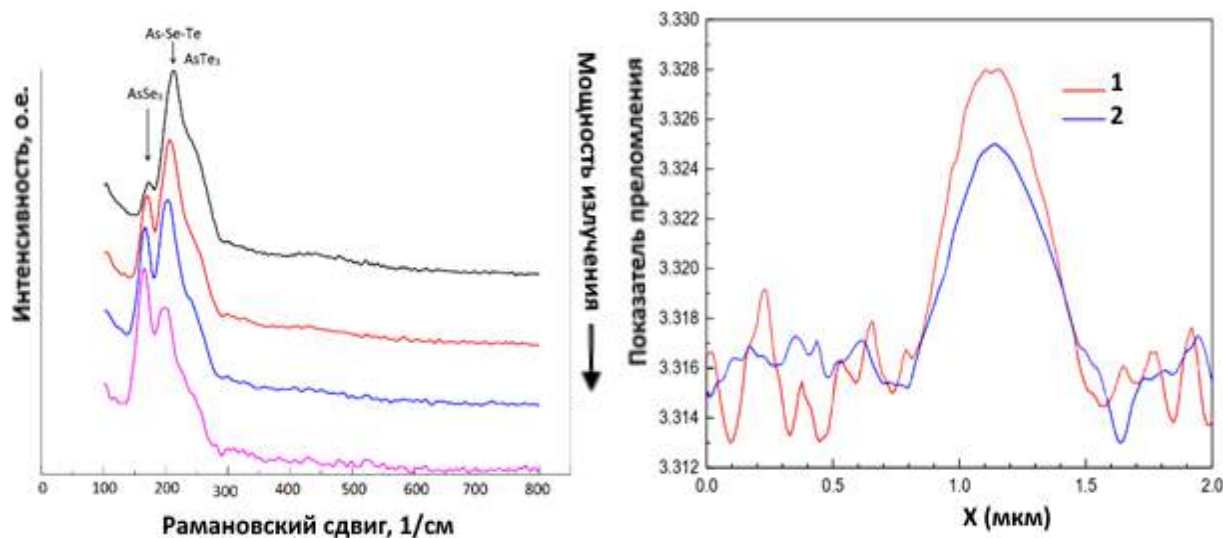


Рисунок 6.8 – Изменения в структуре халькогенидных пленок в результате модификации, изученной методом КРС (слева) и оценка профиля показателя преломления в области модификации (справа)

Исследование волноведущих свойств данной структуры проводилось на длине волны лазерного излучения 850 нм. Исходя из полученных параметров,

можно сказать, что полученные планарные волноводы являются многомодовыми с градиентным профилем показателя преломления.

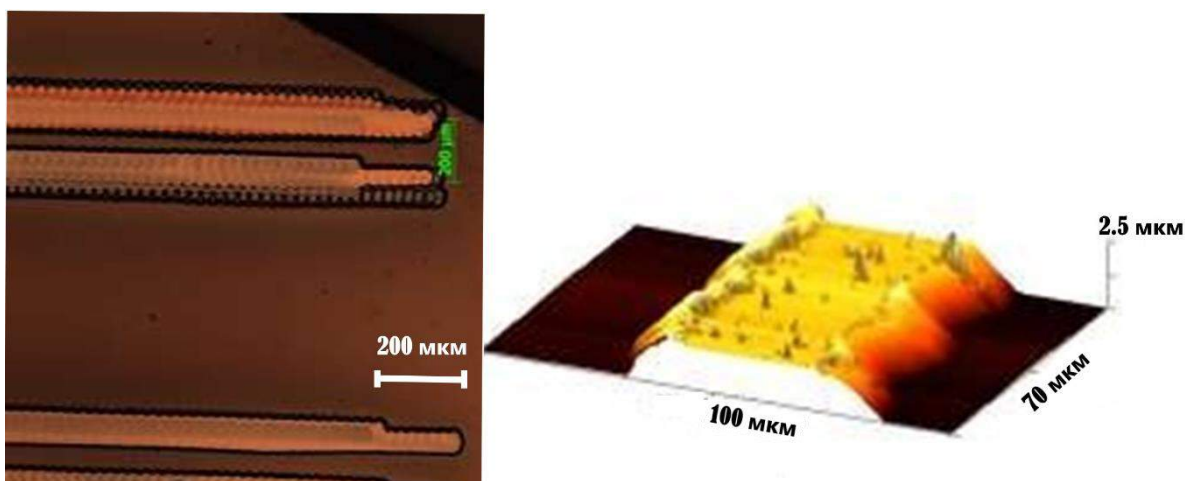


Рисунок 6.9 – Оптическая микроскопия и топография планарного волновода на образце  $As_{43}Se_{37}Te_{20}$

Используя методику лазерного распыления в вакууме на образце  $As_{43}Se_{37}Te_{20}$  был получен приподнятый волновод, а на образце  $As_{40}Se_{60}/As_{40}Se_{50}Te_{10}/As_{40}Se_{60}$  был получен гребенчатый (составной) волновод (рисунок 6.9). В режиме литографии были получены различные структуры на поверхности пленок с составами  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  ( $x=10$  и  $16$  ат. %) (рисунок 6.10).

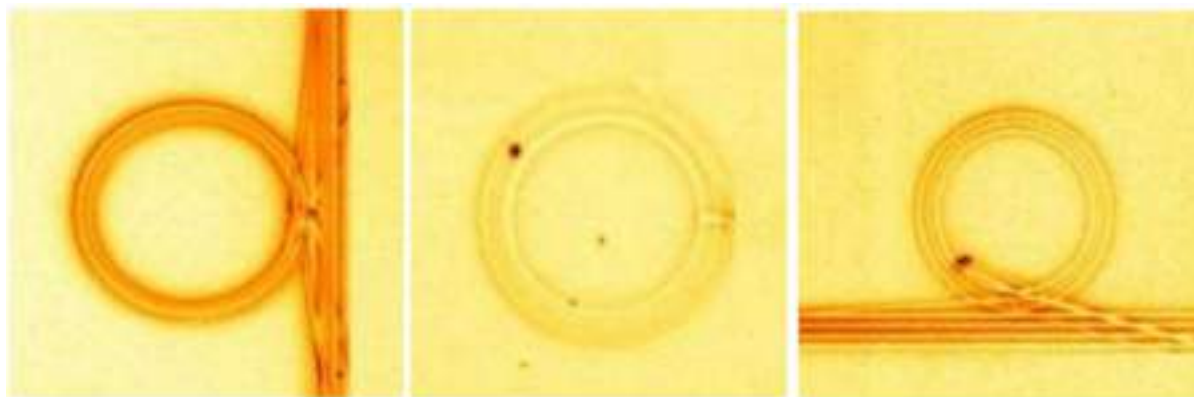


Рисунок 6.10 – Примеры лазерной литографии на образце состава  $As_{40}Se_{44}Te_{16}$

## Выводы к Главе 6.

1. Проведены эксперименты по исследованию влияния непрерывного лазерного излучения на оптические и структурные свойства образцов халькогенидных пленок с составами  $As_{40}Se_{60-x}Te_x$  ( $x=10$  и  $16$  ат. %), полученных в оптимальных условиях.

2. Исследование влияния модификации лазерным излучением на структуру и свойства пленок As-Se-Te. Установлено, что модификация поверхности пленок происходит при всех режимах воздействия. Ширина канала практически во всех случаях составляла величину порядка  $1$  мкм.

3. Проведена модификация халькогенидных стекол фемтосекундным лазерным излучением. Модификация образцов состава  $As_{50}S_{50}$  приводила к возникновению каналов с измененным показателем преломления, причем величина и знак фазы, измеренные при интерферометрическом измерении, зависели от параметров, при которых проводилась модификация. Так, максимальное значение изменения показателя преломления составляет, по нашим оценкам,  $\Delta n \sim 0,05$ . Проведенные измерения позволяют надеяться, что на основе пленок As-S, полученных плазменным осаждением из газовой фазы, можно будет создать каналы модифицированного вещества, обладающие волноведущими свойствами для оптического излучения, что делает их пригодными для создания элементов фотоники.

4. Приведены примеры формирования таких базовых элементов интегральной оптики как канальный, полосковый и гребенчатый волновод, микрорезонатор. Исходя из полученных данных, можно сказать, что полученные планарные волноводы являются многомодовыми с градиентным профилем показателя преломления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия в сложных реакционных газовых смесях (Ga-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-I<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar), (Ga-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar), осуществлен анализ и оптимизация условий проведения процесса с целью получения методом гетероэпитаксиального роста пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по своим параметрам близких к эпитаксиальным. Полученный материал имеет ярко выраженную текстуру, характерную для эпитаксиальных пленок - шероховатость порядка 0.64 нм и полную ширину кривой качания на полувысоте - 6.5°. На базе синтезированных материалов созданы диоды Шоттки.
2. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок оксида галлия, легированные нитридом галлия, цинком и алюминием непосредственно в процессе плазмохимического осаждения в широком диапазоне составов. Впервые получены образцы наноструктурированных тонких пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных GaN, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 10 мол. %, ZnO, в которых содержание ZnO варьировалось от 0 до 10 мол.% и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где содержание алюминия варьировалось от 0 до 8 мол.%.
3. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза наноструктурированных и эпитаксиальных тонких пленок оксида цинка, изучены параметры процесса и определены механизмы взаимодействия прекурсоров в плазме. Установлено, что плазмохимический процесс получения тонких пленок ZnO может реализовываться по двум вероятным механизмам - радикальному и ионному, которым соответствуют две основные активные частицы - ZnO\* и [OZnO]·, что, по-видимому, обеспечивает

многообразии формирующихся структурных единиц твердой фазы – наностержни, наноклумбы, наночешуйки и т.д. Показано, что при мощности плазменного разряда 100 Вт на подложке из с-сапфира (0001) происходит формирование эпитаксиального слоя оксида цинка с величиной полной ширины кривой качания на полувысоте -  $1.0^\circ$ .

4. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок халькогенидных систем As-S, As-Se, As-Te и As-Se-Te, установлено влияние параметров процесса на их физико-химические свойства. Методами АСМ и СЭМ показано, что полученные халькогенидные материалы обладают лучшими показателями качества поверхности, из когда-либо опубликованных в научной литературе (шероховатость  $\geq 8$  нм), с точки зрения химической и структурной однородности, а также морфологии поверхности (нами получено - шероховатостью 1-3 нм), что имеет принципиальное значение для создания на их основе элементов интегральной оптики.

5. Впервые разработаны физико-химические основы плазмохимического синтеза тонких пленок системы As-S, легированных иттербием в широком диапазоне составов, в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы с использованием в качестве прекурсоров моносulfида мышьяка, элементарного иттербия и высокочистой серы с целью выявления особенностей структурных и оптических свойств полученных образцов, что дает возможность создания планарных активных оптических элементов.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.**

Полученные результаты в случае синтеза поликристаллических и эпитаксиальных пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях гетероэпитаксиального роста позволяют существенно упростить и удешевить методы синтеза полупроводниковых материалов на основе оксида галлия, а также, учитывая возможность допирования электроактивными примесями в рамках одного

вакуумного цикла, разработать технологию создания новых устройств силовой микроэлектроники и нанофотоники. На основе полученных материалов совместно с Лабораторией широкозонных полупроводников и приборов НИТУ «МИСиС» (руководитель – к.т.н., профессор кафедры ППЭ и ФПП А.Я. Поляков), созданы диоды Шоттки. Образцы, выращенные на подложках из монокристаллического кремния, были проводящими n-типа с низкой плотностью доноров. ВАХ, измеренная на диоде Шоттки, показала приемлемое выпрямление, но высокое последовательное сопротивление  $4.8 \times 10^4$  Ом, высокую плотность тока утечки и коэффициент идеальности, близкий к 2. Измерения емкости-напряжения дали чистую концентрацию доноров  $1.3 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при 100 Гц. Спектры адмиттанса (проводимость  $G$  по переменному току, деленная на угловую частоту  $\omega$ ) показали два пика, один с энергией активации 0.035 эВ, близкой к энергии ионизации доноров Si в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, другой около 0.7 эВ, близкий к энергии ловушек электронов E2\*. На основе образцов наноструктур оксида галлия, легированных нитридом галлия, созданы высокочувствительные газовые сенсоры. Разработка нового плазмохимического метода синтеза структур на основе оксида цинка позволяет получать более дешевые высокочувствительные газовые сенсоры, в том числе - многослойные и мультикомпонентные оксидные матрицы, для будущих устройств «электронного нюха». Разработанные способы защищены патентами: №218.016.2604 РФ «Способ вакуумной очистки теллура от углеродсодержащих наноразмерных гетеровключений» от 13.02.2018 и 216.015.42FE РФ «Плазмохимический способ получения халькогенидных стекол системы As-S и устройство для его реализации» от 19.10.2018. На основе полученных халькогенидных материалов совместно с лабораторией функциональных материалов ННГУ им. Лобачевского (руководитель – д.ф.-м. н. Машин А.И.) и лабораторией сверхсильных лазерных полей ИПФ РАН

(руководитель - д.ф.-м. н. Степанов А.Н.) была разработана технология создания халькогенидных структур для элементов оптики и нанофотоники, получены образцы планарных волноведущих структур.

Основные разделы диссертационной работы были выполнены в рамках следующих проектов: РФФ 15-19-00147 «Плазменная аддитивная технология получения высокочистых халькогенидных стекол и создание на их основе 3-D элементов микрофотоники и оптоэлектроники ИК диапазона с использованием фемтосекундного лазерного излучения», РФФИ 15-42-02402 «Разработка физико-химических основ технологии получения высокочистых стекол системы As-S в низкотемпературной аргоновой плазме», РФФИ 16-08-00777 «Разработка физико-химических основ технологии глубокой очистки серы методом плазмохимической дистилляции в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы при пониженном давлении с последующей кристаллизацией», в которых соискатель принимал участие в качестве основного исполнителя, а также проектов: РФФ 19-19-00510 «Разработка физико-химических основ плазмохимического получения тонких пленок оксида галлия для устройств микроэлектроники с высокой потребляемой мощностью и УФ-диодов Шоттки», РФФИ 20-08-00237 «Разработка научных основ универсального плазмохимического метода синтеза наноструктур оксида цинка для создания люминесцентных устройств, солнечных элементов, газовых- и биосенсоров нового поколения, в которых соискатель являлся руководителем. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Программы академического лидерства «Приоритет 2030» ННГУ (проект Н-474-99\_2021-2023).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мочалов, Л. А. Физико-химические основы получения планарных халькогенидных структур плазмохимическим методом: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04. – Нижний Новгород, 2019. - 345 с.
2. Granqvist, P.G. Out of a niche // *Nature Materials*, 2006. – Т. 5. – P. 89–90.
3. Gogova, D. Comparative study of gasochromic and electrochromic effect in thermally evaporated tungsten oxide thin films // *Thin Solid Films*, 2009. – Т. 517. – P. 326–333.
4. Herrero, J. Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer by sputtering // *Thin Solid Films*, 2004 – Т. 451 – P. 630 – 633.
5. Wager J. F. *Transparent Electronics* / J.F. Wager, D.A. Keszler, R.E. Presley. - NY.: Springer Science, 2003 г. – 217 p.
6. Luan, S. Analysis of the structural, anisotropic elastic and electronic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various pressures // *Journal Crystal Growth*, 2018. – Т. 505 – P. 74 – 81.
7. Shi, Q. Structural, optical and photoluminescence properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by vacuum thermal evaporation // *Journal of Luminescence*, 2019. – Т. 206. – P. 53 – 58.
8. Villora, E. G. Large-size  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and wafers // *Journal Crystal Growth*, 2004. – Т. 270 – P. 420 – 426.
9. Калыгина, В. М. Влияние материала подложки на свойства пленок оксида галлия и структур на его основе // *Журнал технической физики*, 2019. – Т. 53 – P. 468 – 473.

10. Marie, P. Growth and characterization of gallium oxide thin films by radiofrequency magnetron sputtering // Applications and Materials Science, 2008. – T. 205 – P. 1943 – 1946.
11. Higashiwaki, M.  $\beta$ -Gallium Oxide Devices: Progress and Outlook // Physika Status Solidi - Rapid Research Letter, 2021 – T. 15. – P. 22 – 27.
12. Kukushkin, S. A. Epitaxial gallium oxide on a SiC/Si substrate // Physics Solid State, 2016. – T. 58. – P. 1876 – 1881.
13. Binions, R. Gallium oxide thin films from the atmospheric pressure chemical vapor deposition reaction of gallium trichloride and methanol // Chemistry of Materials, 2004. – T. 16. – P. 2489 – 2493.
14. Nikolaev, V. I. Epitaxial growth of (201)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy // Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. – T. 47 – P. 16 – 19.
15. Tsao, J. Y. Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Research Opportunities and Challenges // Advanced Electronic Materials, 2018. – T. 4 – P. 1 – 49.
16. Mastro, M. A. Perspective—Opportunities and Future Directions for Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // ECS Journal of Solid-State Science and Technology, 2017. – T. – 6. – P. 356 – 359.
17. Higashiwaki, M. Current status of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power devices // Japanese Journal of Applied Physics., 2016. – T. 55. – P. 57 – 63.
18. Pearton, S.J Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials / S.J. Pearton. – A.: Elsevier, 2019 г. – 491 p.
19. Pearton, S. J. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices // Applied Physics Reviews, 2018. – T. 5. – P. 134 – 142.
20. Teherani, F. H. A review of the growth, doping, and applications of Beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films / SPIE OPTO, 2018.

21. Cora, I. The real structure of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its relation to  $\kappa$ -phase // *CrystEngComm*, 2017. – T. 23. – P. 67 – 75.
22. Marezio, M. Bond lengths in the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure and the high-pressure phase of Ga<sub>2-x</sub>FexO<sub>3</sub> // *Journal Chemical Physics* 1967. – T. 46. – P. 105 – 113.
23. Åhman, J. A reinvestigation of  $\beta$ -gallium oxide // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1996. – T. 52. – P. 1336 – 1338.
24. Pohl, K. Hydrothermale Bildung von  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Naturwissenschaften*. 1968. – T. 82. – P. 432 – 435.
25. Fornari, R. Thermal stability of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph // *Acta Materialia* 2017. – T. 140 – P. 411 – 416.
26. Shinohara, D. Heteroepitaxy of corundum-structured  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008. – T. 47 – P. 7311 – 7313.
27. Guo, D. Decrease of oxygen vacancy by Zn-doped for improving solar-blind photoelectric performance in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // *Electronic Material Letters*, 2017. – T. 13 – P. 483 – 488.
28. Oshima, T. Epitaxial growth of  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by mist chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*, 2012. – T. 359. – P. 60 – 63.
29. Galazka, Z.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for wide-bandgap electronics and optoelectronics // *Semiconductor Science and Technology*, 2018. – T. 21. – P. 254 – 260.
30. Baldini, M. Heteroepitaxy of Ga<sub>2(1-x)</sub>In<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> layers by MOVPE with two different oxygen sources // *Crystal Research and Technology*, 2014. – T. 49 – P. 552 – 557.
31. Korhonen, E. Electrical compensation by Ga vacancies in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // *Applied Physics Letters* 2015. – T. 106. – P. 210 – 216.

32. Tadjer, M. J. Structural, Optical, and Electrical Characterization of Monoclinic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grown by MOVPE on Sapphire Substrates // *Journal Electronic Materials*, 2016. – T. 21. – P. 23 – 32.
33. Wang, B. Deep level defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pulsed laser deposited thin films and Czochralski-grown bulk single crystals by thermally stimulated techniques // *Journal Applied Physics*, 2019. – T. 125. – P. 43 – 50.
34. Guo, D. Fabrication of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology // *Optical Material Express*, 2014. – T. 4. – P. 97 – 105.
35. Mobtakeri, S. Gallium oxide films deposition by RF magnetron sputtering; a detailed analysis on the effects of deposition pressure and sputtering power and annealing // *Ceramics International*, 2021. – T. 32. – P. 76 – 83.
36. Schubert, M. Longitudinal phonon plasmon mode coupling in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Physics Letter* 2019. – T. 114. – P. 365 – 372.
37. Mahmoodinezhad, A. Low-temperature growth of gallium oxide thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition // *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2020. – T. 38. – P. 89 – 94.
38. Ahrling, R. Transport Properties and Finite Size Effects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thin Films // *Scientific Report*, 2019. – T. 9. – P. 103 – 107.
39. Rafique, S. Heteroepitaxy of N-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on sapphire substrate by low pressure chemical vapor deposition // *Applied Physics Letters*, 2016. – T. 109. – P. 321 – 327.
40. Sbrockey, N. M. Large-Area MOCVD Growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Rotating Disc Reactor // *Journal Electronic Materials*, 2015. – T. 44. – P. 1357 – 1360.

41. Baldini, M. Recent progress in the growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for power electronics applications // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018. – T. 78. – P. 265 – 269.
42. Kaneko, K. Synthesis of high-quality  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on sapphire substrates with introduction of buffer layers // *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science*, 2020. – T. 21. – P. 85 – 93.
43. Gogova, D. Structural properties of Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown by MOVPE // *Journal of Crystal Growth*, 2014. – T. 401. – P. 665 – 669.
44. Moser, N. A. Device development of gallium oxide MOSFETs grown by MOVPE on native substrates for high-voltage applications // *CS MANTECH International Conference on Compound Semiconductor Manufacturing Technology*, 2017.
45. Nikolaev, V. I. Gallium oxide // *Single Crystals of Electronic Materials: Growth and Properties.*, 2018. – T. 32. – P. 487 – 521.
46. Schewski, R. Evolution of planar defects during homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on (100) substrates - A quantitative model // *Journal Applied Physics*, 2016. – T. 120. – P. 49 – 54.
47. Anooz, S. Step flow growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on vicinal (100)  $\beta$  - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates grown by MOVPE // *Applied Physics Letter* 2020. – T. 16. – P. 90 – 96.
48. Leach, J.H. Halide vapor phase epitaxial growth of  $\beta$  - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$  - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *APL Materials*, 2019. – T. 7 – P. 225 – 233.
49. Fiedler, A. Influence of incoherent twin boundaries on the electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers homoepitaxially grown by metal-organic vapor phase epitaxy // *Journal Applied Physics*, 2017. – T. 122. – P. 185 – 193.

50. Baldini, M. Effect of indium as a surfactant in  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3$  epitaxial growth on  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  by metal organic vapour phase epitaxy // *Semiconductor Science and Technology*, 2015. – T. 30. – P. 126 – 135.
51. Stepanov, S. I. Gallium oxide: Properties and applications - A review // *Reviews on Advanced Materials Science*, 2016. – T. 44 – P. 63 – 86.
52. Shi, F. Preparations, properties and applications of gallium oxide nanomaterials – A review // *Nano Select*, 2020. – T. 3. – P. 1 – 26.
53. Romanov, A. E. Gallium Oxide: Properties and Applica 498 a Review // *Reviews on Advanced Materials Science*, 2016. – T. 44. – P. 63 – 86.
54. Geller, S. Crystal structure of beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  // *Journal of Chemical Physics*, 1960. – T. 33 – P. 676 – 684.
55. Hassanien, A. M. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of gallium oxide thin films deposited by RF-sputtering // *Optical Quantum Electronics*, 2020. – T. 52 – P. 78 – 94.
56. Spustaka, A. Gallium Concentration Optimisation of Gallium Doped Zinc Oxide for Improvement of Optical Properties // *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2021 – T. 58 – P. 33 – 43.
57. Kalygina, V. M. Influence of the Substrate Material on the Properties of Gallium-Oxide Films and Gallium-Oxide-Based Structures // *Semiconductors*, 2019. – T. 53 – P. 452 – 457.
58. Kumar, A. First principles study of thermoelectric properties of  $\beta$ -gallium oxide // *Applied Physics Letter*, 2020. – T. 117. – P. 145 – 152.
59. Cui, Y. Structures, stabilities and piezoelectric properties of Janus gallium oxides and chalcogenides monolayers // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020. – T. 32 – P. 254 – 261.
60. Rebien, M. Optical properties of gallium oxide thin films // *Applied Physics Letters*, 2002. – T. 81. – P. 250 – 252.

61. Mazzolini, P. Substrate-orientation dependence of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100), (010), (001), and (201) homoepitaxy by indium-mediated metal-exchange catalyzed molecular beam epitaxy (MEXCAT-MBE) // *APL Mater.* 2020. – T. 8. – P. 187 – 197.
62. Uno, K. Growth mechanism of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on a sapphire substrate by mist chemical vapor deposition using acetylacetonated gallium source solutions // *Applied Physics Letter*, 2020. – T. 117. – P. 43 – 48.
63. Wang, Z. Deep-level defects in gallium oxide // *Journal of Physics D Applied Physics*, 2021 – T. 54 – P. 67 – 75.
64. Kato, Y. Analysis of optical properties and structures of nitrogen doped gallium oxide // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2018. – T. 16 – P. 262 – 266.
65. Oshima, Y. Visualization of threading dislocations in an  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epilayer by HCl gas etching // *Journal of Crystal Growth*, 2021 – T. 567. – P. 376 – 382.
66. Caban, P. Impact of GaAs(100) surface preparation on EQE of AZO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-GaAs photovoltaic structures // *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021. – T. 12. – P. 578 – 592.
67. Oshima, T. Optical applications of wide-band-gap gallium oxide // *Acta Crystallographica Section A*, 2014. – T. 70 – P. 10 – 11.
68. Lingaparathi, R. Effects of Oxygen Annealing of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epilayers on the Properties of Vertical Schottky Barrier Diodes // *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 2020. – T. 9. – P. 164 – 169.
69. Lingaparathi, R. Surface states on (001) oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epilayers, their origin, and their effect on the electrical properties of Schottky barrier diodes // *Applied Physics Letter*, 2020. – T. 119. – P. 187 – 192.

70. Schubert, M. Anisotropy, phonon modes, and free charge carrier parameters in monoclinic  $\beta$ -gallium oxide single crystals // *Physical Review B*, 2016. – T. 93. – P. 1 – 18.
71. Rafique, S. Towards High-Mobility Heteroepitaxial  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Sapphire – Dependence on The Substrate Off-Axis Angle // *Physics Status Solidi A*, 2018. – T. 215. – P. 169 – 178.
72. Oshima, Y. Rapid growth of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by HCl-boosted halide vapor phase epitaxy and effect of precursor supply conditions on crystal properties // *Semiconductor Science and Technology*, 2020. – T. 32. – P. 56 – 83.
73. Gao, H. Optical signatures of deep level defects in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Physics Letter*, 2018. – T. 112. – P. 56 – 61.
74. Lovejoy, T. P. Surface morphology and electronic structure of bulk single crystal B -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) // *Applied Physics Letter* 2009. – T. 94 – P. 87 – 90.
75. Oshima, Y. Shimamura K. Quasi-heteroepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on off-angled sapphire (0001) substrates by halide vapor phase epitaxy // *Journal of Crystal Growth*, 2015. – T. 410. – P. 53 – 58.
76. Guo, D. Y. Evidence for the bias-driven migration of oxygen vacancies in amorphous non-stoichiometric gallium oxide // *AIP Advances*, 2017. – T. 7. – P. 56 – 62.
77. Guo, D. Review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based optoelectronic devices // *Materials Today Physics*, 2019. – T. 24 – P. 1 – 71.
78. Higashiwaki, M. Crystal growth and device application of gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // *Hyomen Kagaku*, 2014. – T. 35 – P. 102 – 107.
79. Higashiwaki, M. Recent progress in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power devices // *Semiconductor Science and Technology*, 2016. – T. 31 – P. 176 – 187.



80. Sdoeung, S. Stacking faults: Origin of leakage current in halide vapor phase epitaxial (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky barrier diodes // Applied Physics Letter 2020. – T. 118 – P. 78 – 83.

81. Higashiwaki, M. Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates // Applied Physics Letter, 2012. – T. 100. – P. 158 – 162.

82. Sasaki, K. MBE grown Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its power device applications // J Journal of Crystal Growth, 2013. – T. 378. – P. 591 – 595.

83. Jinno, R. Enhancement of epitaxial lateral overgrowth in the mist chemical vapor deposition of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by using a-plane sapphire substrate // Japanese Journal of Applied Physics, 2019. – T. 58 – P. 98 – 111.

84. Joshi, G. Temperature dependence of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heteroepitaxy on c-plane sapphire using low pressure chemical vapor deposition // Journal of Alloys and Compounds, 2021. – T. 883. – P. 176 – 183.

85. Sprincean, V. Crystallinity and optical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layered structure obtained by thermal annealing of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> semiconductor // Materials Science in Semiconductor Processing, 2021 – T. 121. – P. 296 – 305.

86. Mazzolini, P. Towards smooth (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films homoepitaxially grown by plasma assisted molecular beam epitaxy: The impact of substrate offcut and metal-to-oxygen flux ratio // Journal of Physics D: Applied Physics, 2020. – T. 53 – P. 164 – 176.

87. Huang, H. P. High Aspect Ratio  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fin Arrays with Low-Interface Charge Density by Inverse Metal-Assisted Chemical Etching // ACS Nano. 2019. – T. 76 – P. 165 – 174.

88. Yan, P. Reducing the acceptor levels of p-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by (metal, N) co-doping approach // Journal of Alloys and Compounds, 2021. – T. 854. – P. 276 – 282.

89. Orita, M. Pulsed laser deposition system for producing oxide thin films at high temperature // *Review of Scientific Instruments*, 2008. – T. 72. – P. 78 – 86.
90. Wakabayashi, R. Epitaxial structure and electronic property of  $\beta$  -  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films grown on  $\text{MgO}$  (100) substrates by pulsed-laser deposition // *Applied Physics Letter*, 2017. – T. 111. – P. 267 – 272.
91. Yoshioka, S. Structures and energetics of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  polymorphs *Journal of Physics Condensed Matter*, 2007. – T. 19. – P. 175 – 182.
92. Deng, H. Gallium Oxide for High-Power Optical Applications // *Advanced Optical Materials*, 2020. – T. 8. – P. 94 – 103.
93. Rafie Borujeny, E. Low Thermal Budget Heteroepitaxial Gallium Oxide Thin Films Enabled by Atomic Layer Deposition // *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020. – T. 12. – P. 44225 – 44237.
94. Aida, H et al. Growth of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals by the edge-defined, film fed growth method // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008. – T. 47. – P. 8506 – 8509.
95. Ngo T. S. Growth and characterization of gallium oxide films grown with nitrogen by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Thin Solid Films*, 2019. – T. 682. – P. 93 – 98.
96. Wang, D. Characterization of single crystal  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films grown on  $\text{SrTiO}_3$  (100) substrates by MOCVD // *Ceramics International*, 2020. – T. 46. – P. 198 – 205.
97. Higashiwaki, M.  $\beta$ -Gallium Oxide Devices: Progress and Outlook // *Physics Status Solidi - Rapid Research Letter*, 2020 – T. 15. – P. 1 – 19.
98. Hu, P. Growth properties of gallium oxide on sapphire substrate by plasma-assisted pulsed laser deposition // *Journal of Semiconductors*, 2019. – T. 40. – P. 78 – 86.

99. Zhuo, Y.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Control of the crystal phase composition of gallium oxide thin film prepared by metal-organic chemical vapor deposition // *Applied Surface Science*, 2017. – T. 420. – P. 802 – 807.

100. Yuwen, C. Dielectric properties, structure and morphology during synthesis of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by microwave calcination of GaOOH // *Ceramics International*, 2020. – T. 46. – P. 278 – 295.

101. Chen, Y. Bandgap engineering of Gallium oxides by crystalline disorder // *Materials Today Physics*, 2020. – T. 18. – P. 167 – 175.

102. Yang, Z. X. Novel nanostructures of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by thermal evaporation // *Physics E Low-Dimensional System Nanostructures*, 2005. – T. 30 – P. 93 – 95.

103. Pearton, S. *Gallium Oxide: Technology, Devices and Applications* / Pearton S., Ren F., Maestro M. – A.: Elsevier, 2018. – 507 p.

104. Vogt, P. Reaction kinetics and growth window for plasma-assisted molecular beam epitaxy of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Incorporation of Ga vs. Ga<sub>2</sub>O desorption // *Applied Physics Letter*, 2016. – T. 108. – P. 198 – 203.

105. Bosi, M. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs: Tailoring the epitaxial growth conditions // *Journal of Materials Chemistry C*, 2020. – T. 8. – P. 87 – 118.

106. Feng, B. Investigation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Growth Mechanism on c-Plane Sapphire Substrate by Ozone Molecular Beam Epitaxy // *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*, 2021 – T. 65. – P. 236 – 243.

107. Blumenschein, N. Effect of Growth Pressure on PLD-Deposited Gallium Oxide Thin Films for Deep-UV Photodetectors // *Physica Status Solidi (A) - Applications and Materials Science*, 2019. – T. 46. – P. 364 – 384.

108. Tak, B. R. Recent advances in the growth of gallium oxide thin films employing various growth techniques - A review // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020 – T. 54. – P. 56 – 79.

109. Petitmangin, A. Characterization of oxygen deficient gallium oxide films grown by PLD // *Applied Surface Science*, 2013. – T. 278. – P. 153 – 157.

110. Lu, Y. M. Preparation of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar-blind photodetectors based on mixed-phase structure by pulsed laser deposition // *Chinese Physics B*, 2019. – T. 28. – P. 256 – 264.

111. Yuan, S. H. Characterization of aluminum gallium oxide films grown by pulsed laser deposition // *Ceramics International*, 2019. – T. 45. – P. 276 – 285.

112. Chen, Z. Temperature dependence of luminescence spectra in europium doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film // *Journal of Luminescence*, 2016. – T. 177. – P. 48 – 53.

113. Yuan, K. Improvement of the electroluminescence performance from Er-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanofilms by insertion of atomic Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers // *Applied Physics Letter*, 2021. – T. 119. – P. 67 – 76.

114. Tak, B. R. Deep-level traps responsible for persistent photocurrent in pulsed-laser-deposited β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // *Crystals*, 2021. – T. 11. – P. 164 – 178.

115. Wang, C. Structural, optical and morphological evolution of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) films grown at various temperatures by pulsed laser deposition // *Ceramics International*, 2020. – T. 47. – P. 29748 – 29757.

116. Zheng, T. Effect of different substrates on Si and Ta co-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Crystal Growth*, 2020. – T. 533. – P. 347 – 353.

117. Chen, Z. Low temperature growth of europium doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luminescent films // *Journal of Crystal Growth*, 2015. – T. 430. – P. 28 – 33.

118. Feng, Q. The properties of gallium oxide thin film grown by pulsed laser deposition // *Applied Surface Science*, 2015. – T. 359. – P. 847 – 852.

119. Du, X. Preparation and characterization of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homoepitaxial films by MOCVD // *Journal Materials Science*, 2015. – T. 50. – P. 3252 – 3257.
120. López, I. Structural and Luminescence Properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zn Micro- and Nanostructures // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 2018. – T. 215 – P. 356 – 362.
121. Kim, S. Impact of Al doping on a hydrothermally synthesized  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure for photocatalysis applications // *RSC Advances*, 2021. – T. 11. – P. 7338 – 7346.
122. Marwoto, P. Growth of europium-doped gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) thin films deposited by homemade DC magnetron sputtering // *J. Theor. Appl. Phys.* 2012. – T. 6. – P. 17 – 25.
123. Chen, Z. Effects of dopant contents on structural, morphological and optical properties of Er doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *Superlattices and Microstructures*, 2016. – T. 90. – P. 207 – 214.
124. Yang, X. Effects of porosity on the structural and optoelectronic properties of Er-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films on etched epi-GaN/sapphire substrates // *Ceramics International*, 2020. – T. 47. – P. 9597 – 9605.
125. Shiojiri, D. Room-temperature fabrication of highly oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by excimer laser annealing // *Journal of Crystal Growth*, 2015. – T. 424. – P. 38 – 41.
126. Biljan, T. Visible and NIR luminescence of nanocrystalline  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> prepared by solution combustion synthesis // *Journal of Luminescence*, 2008. – T. 128. – P. 377 – 382.
127. Yuan, Y. Toward emerging gallium oxide semiconductors: A roadmap // *Fundamental Research*, 2021. – T. 1 – P. 699 – 719.

128. Sheng, J. Atomic Layer Deposition of an Indium Gallium Oxide Thin Film for Thin-Film Transistor Applications // ACS Applied Materials Interfaces, 2017. – T. 9. – P. 23934 – 23940.

129. Allen, T. G. Silicon Surface Passivation by Gallium Oxide Capped with Silicon Nitride // IEEE Journal Photovoltaics, 2016. – T. 6. – P. 900 – 905.

130. Hong, T. H. Plasma Enhanced atomic layer deposited amorphous gallium oxide thin films using novel trimethyl[N-(2-methoxyethyl)-2-methylpropan-2-amine] gallium // Ceramics International, 2021. – T. 47. – P. 1588 – 1593.

131. O'Donoghue, R. Low temperature growth of gallium oxide thin films via plasma enhanced atomic layer deposition // Dalton Transactions, 2017. – T. 46. – P. 16551 – 16561.

132. Castillo, J. Optimized Growth of Gallium Oxide Thin Films Using Different Synthesis Processes // Journal of Electronic Materials, 2019. – T. 48. – P. 165 – 172.

133. Jiao, S. The Structural and Photoelectrical Properties of Gallium Oxide Thin Film Grown by Radio Frequency Magnetron Sputtering // ECS Journal of Solid-State Science and Technology, 2019. – T. 8. – P. 3086 – 3090.

134. Lygdenova, T. Z. Properties of Gallium Oxide Films Obtained by HF-Magnetron Sputtering // Russian Physics Journal, 2018. – T. 60. – P. 1911 – 1916.

135. Ishibashi, K. Investigation of the crystalline quality of a gallium oxide thick film grown by RF magnetron sputtering // Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 2013. – T. 10. – P. 1588 – 1591.

136. Lu, H. C. Influence of RF magnetron sputtering conditions on the properties of transparent conductive gallium-doped magnesium zinc oxide thin films // Surface & Coatings Technology, 2013. – T. 231. – P. 539 – 542.

137. Arora, K. Sputtered-Growth of High-Temperature Seed-Layer Assisted  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film on Silicon-Substrate for Cost-Effective Solar-Blind Photodetector Application // ECS Journal of Solid-State Science and Technology, 2020. – T. 9. – P. 267 – 272.
138. Zhang, H. Structural and optical properties of Nb-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by RF magnetron sputtering // Vacuum, 2017. – T. 146. – P. 93 – 96.
139. Dang, J. N. Electronic structures and optical properties of Si- and Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A GGA+U study // Chinese Physics B, 2019. – T. 28. – P. 651 – 661.
140. Xia, Z. Metal/BaTiO<sub>3</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric heterojunction diode with 5.7 MV/cm breakdown field // Applied Physics Letter, 2019. – T. 115. – P. 87 – 91.
141. Leedy, K. D. Si content variation and influence of deposition atmosphere in homoepitaxial Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by pulsed laser deposition // APL Materials, 2018. – T. 6. – P. 167 – 177.
142. Afonassenko, T. N Synthesis and properties of  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions // Journal of Solid-State Chemistry, 2017. – T. 91. – P. 1939 – 1945.
143. Peelaers, H. Structural and electronic properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys // Applied Physics Letter, 2018. – T. 112. – P. 242 – 250.
144. An, Y. Epitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by using pulsed laser deposition // Journal Advanced Dielectrics, 2019. – T. 9. – P. 115 – 122.
145. Mu, S. First-principles surface energies for monoclinic Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and consequences for cracking of (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // APL Materials, 2020. – T. 8. – P. 267 – 273.

146. Luan, S. The further investigation of N-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with native defects for Schottky-barrier diode // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. – T. 812. – P. 152 – 158.
147. Zhou, S. R. Effect of N-doping on performance of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar-blind ultraviolet detector // *Wuli Xuebao/Acta Phys. Sin.* 2020– T. 87. – P. 268 – 274.
148. Yan, C. Reducing the acceptor levels of p-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by (metal, N) co-doping approach // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021– T. 854 – P. 157 – 163.
149. Zheng, T Effects of Si concentration on electronic structure and optical gap of Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Computational Materials Science*, 2020. – T. 174. – P. 109 – 117.
150. Venzie, A. OH-Si complex in hydrogenated n-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si // *Applied Physics Letter*, 2021. – T. 119. – P. 62 – 69.
151. Penner, S. Physico-chemical properties of unusual Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs // *Monatshefte fur Chemie*, 2016. – T. 147. – P. 289 – 300.
152. Yang, C. Effects of depositing temperature on structural, optical and laser-induced damage properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by electronic beam evaporation // *Optics and Laser Technology*, 2019. – T. 113. – P. 192 – 197.
153. Burns, R. P. Systematics of the evaporation coefficient Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal Chemicals Physics*, 1966. – T. 44. – P. 3307 – 3319.
154. Rao, C. Band alignment of p-type oxide/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions investigated by X-ray photoelectron spectroscopy // *Chinese Physics B*, 2020. – T. 29. – P. 298 – 305.
155. Shen, H. Growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. – T. 766. – P. 601 – 608.



156. Zhu, Y. Growth and nitridation of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by Sol-Gel spin-coating epitaxy with post-annealing process // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. – T. 100. – P. 348 – 356.

157. Cheah, L. B. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by sol-gel method its optical properties // AIP Conference Proceedings, 2020. – T. 2203 – P. 654 – 661.

158. Minami, T. Electroluminescent devices with Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn thin-film emitting layer prepared by sol-gel process // Japanese Journal Applied Physics, Part 2 Letters, 2000. – T. 39. – P. 524 – 526.

159. Li, Q. Enhanced activity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by substitution with transition metal for CO<sub>2</sub> photoreduction under visible light irradiation // Catalysis Communication, 2019. – T. 120. – P. 268 – 275.

160. Sinha, G. Sol-gel derived phase pure  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline thin film and its optical properties // Journal of Crystal Growth, 2005. – T. 276. – P. 204 – 207.

161. Haneda, M. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by sol-gel method as a highly active metal oxide-based catalyst for NO reduction by propene in the presence of oxygen, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> // Chemicals Letter, 1998. – T. 27. – P. 181 – 182.

162. Han, Z. Boosted UV Photodetection Performance in Chemically Etched Amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film Transistors // Advanced Optical Materials, 2020. – T. 8. – P. 147 – 153.

163. Kim, H. G. Optical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co thin films grown by spray pyrolysis // Journal Applied Physics, 1987. – T. 62. – P.2000 – 2002.

164. Cooke, J., Methods for synthesizing  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films beyond epitaxy // Journal of Physics: Photonics, 2020. – T. 3. – P. 32 – 37.

165. Pandeewari, R. High sensing response of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film towards ammonia vapours: Influencing factors at room temperature // Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. – T. 195. – P. 206 – 214.

166. Winkler, N. Nanocrystalline Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis from water-based solutions on glass and TCO substrates // *Journal Materials Chemistry C*, 2019. – T. 7. – P. 69 – 78.
167. Zhang, J. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *APL Materials*, 2020. – T. 8. – P. 20 – 55.
168. Norton, D.P. ZnO: growth, doping & processing // *Materials Today*, 2004. – T. 7. – P. 34 – 40.
169. Klingshirn, C. 65 years of ZnO research - old and very recent results // *Physics Status Solidi Basic Research*, 2010. – T. 247. – P. 1424 – 1447.
170. Hagen, J. A. Biofunctionalized zinc oxide field effect transistors for selective sensing of riboflavin with current modulation // *Sensors*, 2016 – T. 11. – P. 6645 – 6655.
171. Ng, H. T. Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire // *Applied Physics Letters*, 2003. – T. 82. – P. 2023 – 2025.
172. Zhao, Q. X. Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire and Si substrates // *Applied Physics Letters* 2003. – T. 83. – P. 165 – 167.
173. Gao, P. X. Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst // *Nano Letters*, 2003. – T. 3. – P. 1315 – 1320.
174. Ng, C. T. Toxicity study of zinc oxide nanoparticles in cell culture and in drosophila melanogaster // *Journal of Visualized Experiments*, 2019. – T. 115. – P. 37 – 45.
175. Umar, A. Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties // *Journal of Crystal Growth*, 2005. – T. 282. – P. 131 – 136.
176. Sekar, A. Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powders // *Journal of Crystal Growth*, 2005. – T. 277. – P. 471 – 478.

177. Yan, H. Morphogenesis of one-dimensional ZnO nano- and microcrystals // *Advanced Materials*, 2003. – T. 15. – P. 402 – 405.
178. Bhushan, B. *Handbook of Nanomaterials Properties* / B. Bhushan, D. Luo, S. Schricker. – Berlin: Springer, 2014. – 1464 p.
179. Shan, F. K. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique // *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. – T. 24. – P. 1015 – 1018.
180. Tsoutsouva, M. G. ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2018 – T. 176. – P. 480 – 483.
181. Wang, N. Growth of nanowires // *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2008. – T. 60. – P. 1 – 51.
182. Djurić, A. B. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Progress in Quantum Electronics*. 2010. – T. 34. – P. 191 – 259.
183. Comini, E. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors // *Progress in Materials Science*, 2009. – T. 54. – P. 1 – 67.
184. Zha, M. Large-area self-catalysed and selective growth of ZnO nanowires // *Nanotechnology*, 2008. – T. 19. – P. 325 – 331.
185. Sbrockey, N. M. ZnO thin films by MOCVD // *III-Vs Review*, 2004. – T. 17. – P. 23 – 25.
186. Kawano, T. Nanoscale morphological design of ZnO crystals grown in aqueous solutions // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010. – T. 118. – P. 969 – 976.

187. Heng, M. J. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique // *Chemical Physics Letters*, 2002. – T. 363 – P. 123 – 128.

188. Chen, Y. W. Optical properties of ZnO and ZnO:In nanorods assembled by sol-gel method // *Journal of Chemical Physics*, 2005. – T. 123. – P. 134 – 139.

189. Xu, S. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties // *Nano Research*, 2015 – T. 4. – P. 1013 – 1098.

190. Poornajar, M. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors // *Ceramics International*, 2016. – T. 42. – P. 173 – 184.

191. Abdulrahman, A. F. Enhancement of ZnO Nanorods Properties Using Modified Chemical Bath Deposition Method: Effect of Precursor Concentration // *Crystals*, 2020. – T. 10. – P. 175 – 199.

192. Herrán, J. Schottky diodes based on electrodeposited ZnO nanorod arrays for humidity sensing at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012. – T. 174. – P. 274 – 278.

193. Gavrilov, A. I. Zinc oxide nanorod arrays synthesized on zinc foil by hydrothermal route // *Doklady Chemistry*, 2010. – T. 432. – P. 155 – 158.

194. Gavrilov, A. I. Specifics of hydrothermal synthesis of oriented zinc oxide nanorods on metallic zinc substrates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012. – T. 57. – P. 1182 – 1186.

195. Baranov, A. N. Growth of ZnO nanorods from a salt mixture // *Nanotechnology*, 2005. – T. 19. – P. 1918 – 1923.

196. Yalçın, O. *Nanorods* / O. Yalçın. – Rijeka: InTech, 2012. – 250 p.

197. Shim, M. Organic-capped ZnO nanocrystals: Synthesis and n-type character // *Journal of the American Chemical Society*, 2006 – T. 123. – P. 11651 – 11654.

198. Sue, K. Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water // *Green Chemistry*, 2003. – T. 5. – P. 659 – 673.
199. Vijaya Kumar, R. Synthesis and characterization of a micro scale zinc oxide-PVA composite by ultrasound irradiation and the effect of composite on the crystal growth of zinc oxide // *Journal of Crystal Growth*, 2003. – T. 230. – P. 409 – 417.
200. Epifani, M. Synthesis of SnO<sub>2</sub> and ZnO colloidal nanocrystals from the decomposition of Tin(II) 2-ethylhexanoate and Zinc(II) 2-ethylhexanoate // *Chemistry of Materials*, 2005. – T. 17. – P. 6468 – 6472.
201. Cozzoli, P. D. Colloidal synthesis of organic-capped ZnO nanocrystals via a sequential reduction-oxidation reaction // *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. – T. 109. – P. 2638 – 2644.
202. Niederberger, M. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles // *Chemistry - A European Journal*, 2006. – T. 12. – P. 7282 – 7302.
203. Xu, C. A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods // *Solid State Communications*, 2002. – T. 122. – P. 175 – 179.
204. Hu, X.-L. Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods // *Materials Chemistry and Physics*, 2004. – T. 88. – P. 421 – 426.
205. Umar, A. Catalyst-free largequantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties // *J Journal of Crystal Growth*, 2005. – T. 282. – P. 131 – 136.
206. Rao, P.N.R. Inorganic nanowires // *Progress in Solid State Chemistry*, 2003. – T. 43. – P. 289 – 314.
207. Wagner, R.S., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Applied Physics Letter*, 1964. – T. 4. – P. 89 – 90.

208. Chen, Y.W. Optical properties of ZnO and ZnO:In nanorods assembled by sol-gel method // *Journal of Chemical Physics*, 2005. – Т. 123. – P. 134 – 140.
209. Weintraub, B. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications // *Nanoscale*, 2010. – Т. 2. – P. 15 – 30.
210. Singh, D.P. Synthesis and Growth of ZnO Nanowires // *Science of Advanced Materials*, 2010. – Т. 24. – P. 50 – 245.
211. Гаврилов, А.И. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой // *Физическая химия*, 2010. – Т. 432. – P. 486 – 489.
212. Гаврилов, А.И., Особенности гидротермального синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка // *Журнал неорганической химии*, 2012. – Т. 57. – P. 1264 – 1268.
213. Epifani, M. Synthesis of SnO<sub>2</sub> and ZnO colloidal nanocrystals from the decomposition of tin (II) 2-ethylhexanoate and zinc (II) 2-ethylhexanoate // *Chemistry of Materials*, 2005. – Т. 17. – P. 6468 – 6472.
214. Cozzoli, P.D. Colloidal Synthesis of Organic-Capped ZnO Nanocrystals via a Sequential Reduction Oxidation Reaction // *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. – Т. 109. – P. 2638 – 2644,
215. Adam, J-L. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications / J-L. Adam, X. Zhang. – London: Woodhead Publishing, 2014. – 555 p.
216. Hewak, D.W. Controlling light on the nanoscale with chalcogenide thin films / D.W. Hewak, N.I. Zheludev, K.F. MacDonald. – London: Woodhead Publishing, 2014. – 37 p.
217. Frumar, M. Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition – new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors // *Journal Non-Crystalline Solids*, 2006. – Т. 352. – P. 544 – 561.

218. González-Leal, J.M. Optical properties of thermally evaporated amorphous  $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  films // *Journal Non-Crystalline Solids*, 2003. – T. 315. – P. 134 – 143.

219. González-Leal, J.M. Structural and optical characterization of amorphous AsS and AsSe films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal Non-Crystalline Solids*, 2004. – T. 345. – P. 88 – 92.

220. Nagels, I. Plasma-enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films // *Semiconductors*, 1998. – T. 32. – P. 855 – 860.

221. Farm, E.  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films deposited by atomic layer deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2017. – T. 35. – P. 356 – 364.

222. Tan, W.P. Optical characterization of a- $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films prepared by magnetron sputtering // *Journal of Applied Physics*, 2010. – T. 107. – P. 276 – 283.

223. Babeva, T. Grain-size effect on the optical properties of vacuum deposited nanocrystalline  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007. – T. 9. – P. 31 – 37.

224. Allen, P.J. Photooxidation of Thermally Evaporated  $\text{As}_2\text{S}_3$  Thin Films // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005. – T. 7. – P. 87 – 96.

225. Yesugade, N.S. Structural and optical properties of electrodeposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films // *Thin Solid Films*, 1995. – T. 517. – P. 617 – 621.

226. Mane, R.S. Preparation and characterization of chemically deposited  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 1999. – T. 35. – P. 1345 – 1353.

227. Killedar, V.V. Preparation and Characterization of Spray Deposited  $\text{As}_2\text{S}_3$  Thin Films from Non-aqueous Medium // CH Bhosale - SPIE proceedings series. 1998. – T. 47. – P. 104 – 107.

228. Buzdugan, A.I. Sn-doped As-Se films for high-stable and sensitive optical recoding // *Balkan physics letters*, 1993. – T. 23. – P. 128 – 135.

229. Frumar, M. Photoinduced changes of structure and properties of amorphous binary and ternary chalcogenides // *Journal Optoelectronic Advanced Materials*, 2006. – T. 3. – P. 12 – 18.

230. Tutihasi, S. Photoconductivity of amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // *Journal of Applied Physics*, 1976. – T. 47. – P. 34 – 38.

231. Sarsembinov, Sh. Differences in local structure between amorphous As–Se films prepared by different methods // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. – T. 17. – P. 1072 – 1074.

232. Slang, S. Solution processed  $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$  chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach // *Optical Material Express*, 2018. – T. 8. – P. 948 – 952.

233. Kalyva, M. Electronic and structural changes induced by irradiation or annealing in pulsed laser deposited  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  films: an XPS and UPS study // *Journal Physics Chemistry Solids*, 2015 – T. 68. – P. 906 – 910.

234. Singh, B. Application of spin-coated  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films in a high resolution trilayer resist system // *Applied Physics Letters*, 1984. – T. 45. – P. 74 – 76.

235. Titus, S.S. Compositional dependence of crystallization of As-Te glasses // *Solid State Communication*, 1992. – T. 83. – P. 745 – 747.

236. Cuenca-Goto, V.P. Structural, Vibrational, and Electronic Study of  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  under Compression // *Journal of Physical Chemistry C*, 2016. – T. 120. – P. 19340 – 19352.

237. Savage, J.A. Chalcogenide glasses in the infrared between 1 and 20  $\mu\text{m}$  - a state of the art review // *Infrared Physics*, 1965. – T. 5. – P. 195 – 204.



238. Fábíán, M. Study of As-Se-Te glasses by neutron-, X-ray diffraction and optical spectroscopic methods // *Journal Non-Crystalline Solids*, 2012. – T. 358. – P. 860 – 868.

239. Adam, J-L. Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications / J-L. Adam, X. Zhang. – Sawston: Woodhead Publishing, Sawston, 2016. – 350 p.

240. Galstyan, A. Role of iodine in the solubility of  $Tm^{3+}$  ions in  $As_2S_3$  glasses // *Optical Material Express*, 2016. – T. 6. – P. 230 – 244.

241. Heo, J. Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses *Journal of Materials Science Letters*, 1995. – T. 14. – P. 1014 – 1016.

242. Yang, Z. Modified local environment and enhanced near-infrared luminescence of  $Sm^{3+}$  in chalcogenide glasses // *Journal of Applied Physics*, 2006. – T. 89. – P. 63 - 71

243. Machewirth, D. P. Optical characterization of  $Pr^{3+}$  and  $Dy^{3+}$  doped chalcogenide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997. – T. 213. – P. 295 – 303.

244. Wang, J High transmittance  $\beta$ - $Ga_2O_3$  thin films deposited by magnetron sputtering and post-annealing for solar-blind ultraviolet photodetector // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. – T. 803. – P. 9 – 15.

245. Mochalov, L. Heteroepitaxial Growth of  $Ga_2O_3$  Thin Films of Various Phase Composition by Oxidation of Ga in Hydrogen-Oxygen Plasmas // *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 2021. – T. 10. – P. 167 – 182.

246. Weibel, D. Mechanism of Zn particle oxidation by  $H_2O$  and  $CO_2$  in the presence of ZnO // *Chemistry of Materials*, 2014. – T. 26. – P. 6486 – 6495.

247. Alema, F.  $H_2O$  vapor assisted growth of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  by MOCVD // *AIP Advances*, 2020. – T. 10. – P. 85 – 90.

248. Mochalov, L. Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As–Te Chalcogenide Films // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2017. – Т. 37. – P. 1417 – 1429.
249. York, T. M. Fundamentals of Plasma Physics by Golant V.E., Zhilinsky A.P., and Sakharov I.E. // *Applied Optics*, 1981. – Т. 20. – P. 1.
250. Лохте-Хольтгревена В. Методы исследования плазмы / В. Лохте-Хольтгревенаю – М.: Мир, 1971. – 126 с.
251. Зейдель А. Н., Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зейдель, Г.В. Островская, Ю.И Островский. – М: Наука, 1976. – 375 с.
252. Hohne, G.W.H., Differential scanning calorimetry / G.W.H. Hohne, W.F. Hemminger, H.F. Flammersheim. – Berlin: Springer, 2003. – 304 p.
253. Mattox, D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) / D.M. Mattox. – NJ.: Processing, 2010. – 944 p.
254. Coburn, J. W. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *Journal of Applied Physics*, 1980. – Т. 51. – P. 3134 – 3136.
255. Milosavljević, V. Influence of plasma chemistry on oxygen triplets // *The European Physical Journal D*, 2011. – Т. 64. – P. 437 – 445.
256. Macko, P., Veis, P., Cernogora, G. Plasma Source. // *SciTechnol*, 2004. – Т. 45. – P. 265 – 274.
257. Milosavljević, V. Stark width and shift of the neutral argon 425.9 nm spectral line // *Spectrochimica Acta - Part B*, 2004. – Т. 59. – P. 1423 – 1429.
258. Milosavljević, V. Measured Stark widths and shifts of the neutral argon spectral lines in 4s-4p and 4s-4p' transitions // *Spectrochimica Acta - Part B*, 2006. – Т. 61. – P. 81 – 87.

259. Mikheyev, P.A. Influence of molecular oxygen on iodine atoms production in a RF discharge // *Plasma Sources Science and Technology*, 2016. – T. 25. – P. 35 – 50.

260. Tassev, V. Iodine vapor phase growth of GaN: dependence of epitaxial growth rate on process parameters. // *Journal of Crystal Growth*, 2002. – T. 235. – P. 140 – 148.

261. Zatsarinny, O. Electroncollision cross sections for iodine // *Physics Review A*, 2011– T. 83. – P. 427 – 432.

262. Hong, Z. Experimental study of the rate of  $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  at high temperatures using the reverse reaction // *Journal of Physical Chemistry A*, 2010. – T. 114. – P. 5520 – 5525.

263. Jenkin, M. E., Cox R. A., Candeland D. E. Photochemical aspects of tropospheric iodine behaviour // *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985. – T. 2. – P. 359 – 375.

264. Laszlo, B. Absorption cross sections, kinetics of formation, and self-reaction of the IO radical produced via the laser photolysis of  $\text{N}_2\text{O}/\text{I}_2/\text{N}_2$  mixtures // *Journal of Physical Chemistry*, 1995. – T. 99. – P. 11701 – 11707.

265. Rowley, D. M. Kinetics and products of the IO+BrO reaction // *Journal of Physics Chemistry*, 2001. – T. 102. – P. 1523 – 1532.

266. Martín, J. C. G. Kinetic and mechanistic studies of the  $\text{I}_2\text{O}_3$  photochemistry // *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. – T. 111. – P. 306 – 320.

267. Gómez Martín, J. C. G. On the mechanism of iodine oxide particle formation // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. – T. 15. – P. 156 – 167.

268. Kaltsoyannis, N. Quantum chemical calculations on a selection of iodine containing species (IO, OIO,  $\text{INO}_3$ ,  $(\text{IO})_2$ ,  $\text{I}_2\text{O}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_4$  and  $\text{I}_2\text{O}_5$ ) of importance in the atmosphere // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. – T. 10. – P. 1723 – 1733.

269. Little, B. K. Physiochemical characterization of iodine (V) oxide part II: Morphology and crystal structure of particulate films // *Crystals*, 2015. – Т. 5. – P. 534 – 550.
270. Ellestad, O. H. Infrared and Raman Studies of Crystalline  $I_2O_5$ ,  $(IO)_2SO_4$ ,  $(IO)_2SeO_4$  and  $I_2O_4$  // *Acta chemica Scandinavica*, 1981. – Т. 35. – P. 155 – 164.
271. Kim, M. Phase transitions in  $I_2O_5$  at high pressures: Raman and X-ray diffraction studies // *Chemical Physics Letters*, 2016. – Т. 648. – P. 13 – 18.
272. Martirosyan, K. S. Novel nanoenergetic system based on iodine pentoxide // *Chemical Physics Letters*, 2009. – Т. 483. – P. 107 – 110.
273. Sozin, A. I. Identification of impurities in high-purity sulfur using gas chromatography-mass spectrometry method // *Anal. i Kontrol*, 2017. – Т. 21. – P. 225 – 229.
274. Shirai, T. Spectral data for gallium: Ga i through Ga XXXI // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2007. – Т. 36. – P. 509 – 615.
275. Litimein, F. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of  $Ga_2O_3$ : Monoclinic and hexagonal phases // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. – Т. 74. – P. 195 – 203.
276. Mochalov, L. Preparation of gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics // *Separation and Purification Technology*, 2021. – Т. 258. – P. 118 – 125.
277. Zinkevich, M. Microstructural and thermodynamic study of  $\gamma$ - $Ga_2O_3$  // *Zeitschrift für Metallkunde*, 2004. – Т. 92. – P. 756 – 762.
278. Коробков Р.В. Ближнее поле рамочной антенны в плазме в свистовом диапазоне частот // *Физика плазмы*, 2007. – Т. 33. – P. 120 – 127.
279. Balki, O. Optical emission spectroscopy of carbon laser plasma ion source // *Optical Communication*, 2018. – Т. 412. – P. 134 – 140.

280. Smyth, H. D. The emission spectrum of carbon dioxide // *Physicals Review*, 1931. – Т. 38. – P. 56 – 60.

281. Wiberg, E. Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  und sein Tetramethylderivat // *Naturwissenschaften*, 1941. – Т. 29. – P. 320 – 320.

282. Downs, A. J. Gallane at Last! Synthesis and Properties of Binary Gallium Hydride // *Journal American Chemical Society*, 1989. – Т. 111. – P. 1937 – 1937.

283. Downs, A. J. The digallane molecule,  $\text{Ga}_2\text{H}_6$ : Experimental update giving an improved structure and estimate of the enthalpy change for the reaction  $\text{Ga}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2\text{GaH}_3(\text{g})$  // *Dalton Transactions*, 2010. – Т. 39. – P. 56 – 64.

284. Wiberg, E. Zur Kenntnis des Galliumtrimethyls // *Zeitschrift für Anorg*, 1943. – Т. 23. – P. 65 – 74.

285. Ketkova, L. A. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in high-purity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018. – Т. 480. – P. 18 – 22.

286. Скрипачев, И. В. Высокочистые стекла систем As-S, As-Se и Ge-As-Se для волоконной оптики: диссертация доктора химических наук: 02.00.19. – Нижний Новгород, 1999. - 348 с.

287. Ohishi, Y. Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulfide chalcogenide fiber for 1.3- $\mu\text{m}$  fiber amplifiers // *Applied of Physics Letter*, 1994. – Т. 65. – P. 113 – 122.

288. Mochalov, L. Behavior of Carbon-Containing Impurities in the Process of Plasma-Chemical Distillation of Sulfur // *Plasma Chemistry and Plasma Process*, 2018. – Т. 38. – P. 587 – 598.

289. Адамчик, С. А. Глубокая очистка серы от примеси углерода: диссертация кандидата химических наук: 02.00.19. – Нижний Новгород, 2001. – 115 с.

290. Hou, J., Pan K., Tan X. Preparation of 6N,7N high-purity gallium by crystallization: Process optimization // *Materials*, 2019. – T. 12. – P. 49 – 60.
291. Mochalov, L. Plasma-chemical purification of iodine // *Sep. Purif. Technol.* 2020. – T. 238. – P. 116 – 123.
292. Sozin, A. I. Identification of impurities in special purity selenium using the gas chromatography-mass spectrometry method // *Anal. i Kontrol*, 2019. – T. 23. – P. 96 – 102.
293. Rambabu, U. Purification of gallium from Indian raw material sources from 4N/5N to 6N5 purity // *Materials Chemistry and Physics*, 2008. – T. 112. – P. 485 – 489.
294. Levequ, A. The Recovery of Gallium from Bayer Process Aluminate Solutions by Liquid-Liquid Extraction // *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*. 1979.
295. Mochalov, L. Gallium oxide films prepared by oxidation of gallium in oxygen-hydrogen plasma // *International Conference on Transparent Optical Networks.*, 2020.
296. Logunov, A. Synthesis of gallium oxide from the elements at RF plasma discharge in the argon-oxygen mixture // *International Conference on Transparent Optical Networks.*, 2019.
297. Achmad, S. N. Effect of pressure of laser-induced plasma spectroscopy for zinc element identification in multivitamin // *Journal of Physics: Conference Series.*, 2019. – T. 1217. – P. 354 – 361.
298. Keams, D. R. Detection of the Naphthalene-Photosensitized Generation of Singlet ( $1\delta g$ ) Oxygen by Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Journal of the American Chemical Society*, 1969. – T. 47. – P. 312 – 314.
299. Noxon, J.F. Observation of the b-a transition in  $O_2$  // *Canadian Journal of Physics*, 2011 – T. 39. – P. 1110 – 1119.

300. Wayne, R.P. Singlet Molecular Oxygen // *Advances in Photochemistry*, 1969 – T. 7. – P. 311 – 371.
301. March, R. E. The production of electronically excited oxygen molecules and their reactions with ozone // *Photochemistry Photobiology*, 1965. – T. 4. – P. 971 – 977.
302. Cuscó, R. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO // *Physicals Review B*, 2007. – T. 75. – P. 165 – 176.
303. Gluba, M. A. Interstitial zinc clusters in zinc oxide // *Physicals Review B*, 2013. – T. 88. – P. 245 – 253.
304. Zhang, R. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods // *Solid State Sciences*, 2009. – T. 11. – P. 865 – 869.
305. Gültekin, D., Akbulut H. Raman studies of ZnO products synthesized by solution-based methods // *Acta Physica Polonica A*, 2016. – T. 129. – P. 803 – 805.
306. Montenegro, D.N. Non-radiative recombination centers in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition // *J Journal of Physics D Applied Physics*, 2013. – T. 46 – P. 235 – 243.
307. Bhunia, A.K., Jha P.K., D Rout S.S. Morphological Properties and Raman Spectroscopy of ZnO Nanorods // *Journal of Physical Science*, 2016. – T. 21. – P. 368 – 374.
308. Etcheverry, L. P. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures // *Mater. Res.* 2018. – T. 21. – P. 159 – 166.
309. Waser, J. Emission spectrum of iodine molecules in the presence of an inert gas // *Nature*, 1947. – T. 160. – P. 643 – 644.
310. Berkowitz, J. Equilibrium composition of sulfur vapor // *Journal of Chemistry Physics*, 1963. – T. 39. – P. 275 – 283.

311. Tashiro, M. Electron impact excitations of S<sub>2</sub> molecules // *Chemistry Physics Letter*, 2008. – Т. 453. – P. 145 – 149.
312. Erdevdy, N. M. Electron-Impact Excitation of Gas-Phase Sulfur // *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015. – Т. 82. – P. 19 – 24.
313. Воротынцев, В.М. Наночастицы в двухфазных системах / В.М. Воротынцев. – М.: Известия, 2010. – 320 с.
314. Vorotyntsev, V. M. The capture of nanosized particles by the directional crystallization of sulfur // *Separation and Purification Technology*, 2018. – Т. 199. – P. 214 – 221.
315. Lindgren, B., Palenius H. P. New measurements of the Se I resonance lines // *Solar Physics*, 1977. – Т. 53. – P. 347 – 352.
316. Mochalov, L. A novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge // *Superlattices and Microstructures*, 2018. – Т. 120. – P. 264 – 271.
317. Mochalov, L. Structural and optical properties of arsenic sulfide films synthesized by a novel PECVD-based approach // *Superlattices and Microstructures*, 2017. – Т. 111. – P. 1104 – 1112.
318. Mochalov, L. Infrared and Raman spectroscopy study of As–S chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. – Т. 193. – P. 258 – 263.
319. Mochalov, L. 2D-layered As-S chalcogenide material with strong structural luminescence // *International Conference on Transparent Optical Networks.*, 2017.
320. Ito, T., Morimoto N., Sadanaga R. The crystal structure of realgar // *Acta Crystallographic*, 1952. – Т. 5. – P. 775 – 782.



321. Zou, Y. Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated  $\text{As}_2\text{Se}_3$  chalcogenide glass films // *Optical Material Express*, 2012. – T. 2. – P. 23 – 33.

322. Moldovan, A. Characterization of  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin surface films using SEM and AFM methods // *UPB Scientific Bulletin, Series A: Applied Mathematics and Physics*, 2014. – T. 76. – P. 214 – 222.

323. Wright, A. C. Diffraction studies of glass structure // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976. – T. 7. – P. 23 – 26.

324. Messaddeq, S. H.  $\text{As}_4\text{S}_4$  role on the photoinduced birefringence of silver-doped chalcogenide thin films // *Optical Material Express*, 2016. – T. 6. – P. 51 – 64.

325. Márquez, E. Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1992. – T. 25. – P. 535 – 541.

326. Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors // *Materials Research Bulletin*, 1970. – T. 5. – P. 721 – 729.

327. Tauc, J. Amorphous and liquid semiconductors / J. Tauc. – London: Plenum, 1974. – 460 p.

328. Mullen, D. J. E. Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment,  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1972. – T. 136. – P. 48 – 65.

329. González-Leal, J. Structural and optical characterization of amorphous AsS and AsSe films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. – T. 345. – P. 88 – 92.

330. Bishop, S. G., Mitchell D. L. Photoluminescence excitation spectra in chalcogenide glasses // *Physical Review B*, 1973. – T. 8. – P. 5696 – 5703.

331. Street, R. A. Luminescence in amorphous semiconductors // *Advances in Physics*, 1976. – T. 65. – P. 532 – 538.

332. Daniel, M. F. The structure of vapour-deposited arsenic sulphides // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1979. – Т. 32. – P. 271 – 293.
333. Asatryan, K.E. Phenomenological model of an isotropic microstructures in a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass // *Physics Review B*, 2003. – Т. 67. – P. 142 – 147.
334. Vorotyntsev, A. V. PECVD synthesis of As–S glasses // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016. – Т. 89. – P. 179 – 184.
335. Mochalov, L. Plasma-chemical purification of iodine // *Separation and Purification Technology*, 2020. – Т. 238. – P. 116 – 124.
336. Berkowitz, J. Equilibrium composition of sulfur vapor // *Journal of Chemistry Physics*, 1963. – Т. 13. – P. 493.
337. Tashiro, M. Electron impact excitations of S<sub>2</sub> molecules // *Chemicals Physics Letter*, 2008. – Т. 453. – P. 145 – 149.
338. Erdevdy, N. M. Electron-Impact Excitation of Gas-Phase Sulfur // *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015. – Т. 82. – P. 19 – 24.
339. Воротынцев, В.М. Наночастицы в двухфазных системах / В.М. Воротынцев. – М.: Известия, 2010. – 320 с.
340. Mochalov, L., Logunov A., Vorotyntsev V. Structural and optical properties of As-Se-Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Materials Research Express*, 2019. – Т. 6. – P. 108 – 121.
341. Kudryashov, M. A novel plasma-based method for synthesis of As-Se-Te films: Impact of plasma parameters on the structure, composition, and optical properties // *Superlattices and Microstructures*, 2019. – Т. 128. – P. 35 – 43.
342. Němec, P. Structure of pulsed-laser deposited As<sub>50</sub>S<sub>50</sub> amorphous thin films // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005. – Т. 7. – P. 2635 – 2640.

343. Lucovsky, G. A molecular model for the vibrational modes in chalcogenide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972. – T. 8. – P. 185 – 190.
344. Kobliska, R. J. Raman spectrum of vitreous  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *Solid State Communications*, 1972. – T. 10. – P. 231 – 234.
345. Bonazzi, P. Light-induced variations in realgar and  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ : X-ray diffraction and Raman studies // *American Mineralogist*, 1996. – T. 81. – P. 874 – 880.
346. Mochalov, L. Behavior of Carbon-Containing Impurities in the Process of Plasma-Chemical Distillation of Sulfur // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2018. – T. 38. – P. 587 – 598.
347. Smirnov, Y. M. Dissociative excitation of selenium atoms in collisions of electrons with  $\text{Se}_2$  molecules // *High Temperature*, 2006. – T. 44. – P. 656 – 644.
348. Lindgren, B., Palenius H. P. New measurements of the Se I resonance lines // *Solar Physics*, 1977. – T. 53. – P. 347 – 352.
349. Meggers, W. F., Shenstone A. G., Moore C. E. First spectrum of arsenic // *Journal Research of the National Bureau Standards*, 1950. – T. 45. – P. 346 – 356.
350. Mochalov, L. A novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge // *Superlattices and Microstructures*, 2018. – T. 120. – P. 264 – 271.
351. Erdevdy, M. Excitation of the gas-phase selenium by electron impact // *The European Physical Journal D*, 2015. – T. 69. – P. 201 – 204.
352. Smirnov, Y. M. Dissociative excitation of selenium atoms in collisions of electrons with  $\text{Se}_2$  molecules // *High Temperature*, 2006. – T. 44. – P. 656 – 664.
353. Lindgren, B., Palenius H. P. New measurements of the Se I resonance lines // *Solar Physics*, 1977. – T. 53. – P. 347 – 352.

354. Meggers, W. F., Shenstone A. G., Moore C. E. First spectrum of arsenic // *Journal Research of the Notional Bureau Standards*, 1950. – Т. 45. – P. 346 – 356.
355. Almy, G. M. The emission spectrum of diatomic arsenic // *Physics Review*, 1935. – Т. 47. – P. 721 – 730.
356. Li, H. First spark spectrum of arsenic // *Journal of the Optical Society of America*, 1971. – Т. 61 – P. 96 – 110.
357. Девярых, Г.Г. Высокочистые халькогениды / Г. Г. Девярых, М. Ф. Чурбанов. - Н. Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1997. – 243 с.
358. Renninger, A. L. Atomic radial distribution functions of As-Se glasses // *Physics Review B*, 1973. – Т. 8. – P. 1507 – 1514.
359. Renninger, A. L. Monte Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1974. – Т. 16. – P. 1 – 14.
360. Chaudhari, P. K. Amorphous semiconducting  $3\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{Se}_3$  films. II. Electrical properties // *Journal of Applied Physics*, 1972. – Т. 43. – P. 149 – 154.
361. Golovchak, R. Structure of Se-rich As-Se glasses by high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy // *Physical Review B*, 2007. – Т. 76. – P. 125 – 132.
362. Mott, N. F. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors // *Philosophical Magazine*, 1975. – Т. 32. – P. 961 – 996.
363. Mott, N. F. States in the gap in chalcogenide glasses // *Philosophical Magazine*, 1977. – Т. 35. – P. 293 – 300.
364. Ravindra, N. M. Energy gap-refractive index relations in semiconductors - An overview // *Infrared Physics Technology*, 2007. – Т. 50. – P. 21 – 29.
365. Gal, J. F., Maria P. C., Decouzon M. The gas-phase acidity and bond dissociation energies of hydrogen telluride // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1989. – Т. 93. – P. 87 – 94.

366. Morillon, C. Absorption spectrum of Te I in vacuum ultraviolet // *Physics Script*, 1975. – T. 46. – P. 2277 – 2280.

367. Churbanov, M. F. Behavior of impurity inclusions during vacuum distillation of tellurium // *Inorganic Materials*, 2001. – T. 37. – P. 1017 – 1021.

368. Zhigach, A.F. Chemistry of hydrides / A.F. Zhigach. – L.: Khimia, 1967. – 676 p.

369. Zuckerman, J.J. Inorganic Reactions and Methods, The Formation of the Bond to Hydrogen / J.J. Zuckerman, A.P. Hagen. – London: Wiley, 1987. – 360 p.

370. Mochalov, L. Influence of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Parameters on Characteristics of As–Te Chalcogenide Films // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2017. – T. 37. – P. 1417 – 1429.

371. Tverjanovich, A. Raman spectroscopy of glasses in the As-Te system // *Journal Solid State Chemistry*, 2012. – T. 190. – P. 271 – 276.

372. Tver'yanovich, Y. S. Heat of structural transformation at the semiconductor-metal transition in  $\text{As}_2\text{Te}_3$  liquid // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996. – T. 197. – P. 235 – 237.

373. Savage, J.A. Chalcogenide glasses in the infrared between 1 and 20  $\mu\text{m}$  - a state of the art review // *Infrared Physics*, 1965. – T. 5. – P. 195 – 204.

374. Mochalov, L. A new method for synthesis of As-Te chalcogenide films // *Superlattices and Microstructures*, 2017. – T. 111. – P. 173 – 180.

375. Nezhdanov, A. Structure and optical properties of PECVD-prepared As-Se-Te chalcogenide films designed for the IR optical applications, *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications*, 2018.

376. Isola, L. M. Determination of the electron temperature and density in the negative glow of a nitrogen pulsed discharge using optical emission spectroscopy // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. – T. 43. – P. 88 – 99.