

О.М. Бордун, Б.О. Бордун, І.І. Медвідь, І.Й. Кухарський,
В.В. Пташник, М.В. Партика

Структура і коливні спектри тонких плівок β -Ga₂O₃

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено структуру, фазовий склад і морфологію поверхні тонких плівок β -Ga₂O₃, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, після відпалу у різних атмосферах. Виміряно спектри ІЧ-відбивання системи тонка плівка β -Ga₂O₃ – підкладка з плавненого кварцу ν -SiO₂ в області 400 - 1600 см⁻¹ при T = 295 К. Проведено інтерпретацію піків у спектрі плівок β -Ga₂O₃, що пов'язані з коливаннями Ga–O фрагментів у структурних тетраедричних GaO₄ та октаедричних GaO₆ комплексах.

Ключові слова: оксид галію, тонкі плівки, коливні спектри.

Стаття постуила до редакції 06.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітленні оптичних деталей використовуються одно- і багатошарові плівки. В останні роки широке застосування серед тонкоплівкових матеріалів набувають плівки на основі β -фази Ga₂O₃. Чисті або леговані плівки β -Ga₂O₃ використовуються як прозорі провідні електроди для розробки газових сенсорів [1, 2], фотолюмінофорів [3-5], катодолумінофорів або електролюмінофорів [6-8] залежно від способу одержання і легуючої домішки. У низці робіт описані властивості УФ детекторів [9] і газових сенсорів [10-12] на основі плівок β -Ga₂O₃, які призначені для перетворення сонячної енергії і виявлення в атмосфері відновних і окисних газів, включаючи низькі концентрації кисню [12].

Оптичні та електричні властивості тонких плівок β -Ga₂O₃ та інших металооксидних плівок визначаються методами виготовлення, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких шарів оксидів. У роботах [13-17] показано, що вибір температури підкладки, режими температурного відпалу і газова атмосфера, у якій відбувається нагрів, здатні суттєво змінювати властивості оксидних плівок у потрібному напрямі. Для розуміння процесів безвипромінювального переносу енергії електронного збудження в таких плівках необхідно дослідити спектри відбивання в ІЧ-області, що надасть інформацію про будову і властивості плівок, про характер фононних і домішкових переходів. Це і зумовило дослідження впливу атмосфери відпалу на

структурну досконалість та фононний спектр тонких плівок β -Ga₂O₃, які наведені у даній роботі.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки Ga₂O₃ товщиною 0,2–0,8 мкм одержані високочастотним (ВЧ) іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавненого кварцу ν -SiO₂. ВЧ розпилення проводилось в атмосфері аргону у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової іонізації плазмового стовпа. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка в кисні або в аргоні при 1000-1100°C, а також у водні при 600-650°C.

Методом рентгенодифракційного аналізу (Shimadzu XDR-600) досліджувалась структура і фазовий склад отриманих плівок після відпалу у різних атмосферах. Морфологія поверхні плівок досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) "Solver P47 PRO". Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювались за допомогою програмного пакету "Image Analysis 2".

Вимірювання спектрів ІЧ-відбивання проводилось на двопробневому спектрофотометрі "Specord 75 IR" з розділенням у досліджуваній області не гірше 2 см⁻¹.

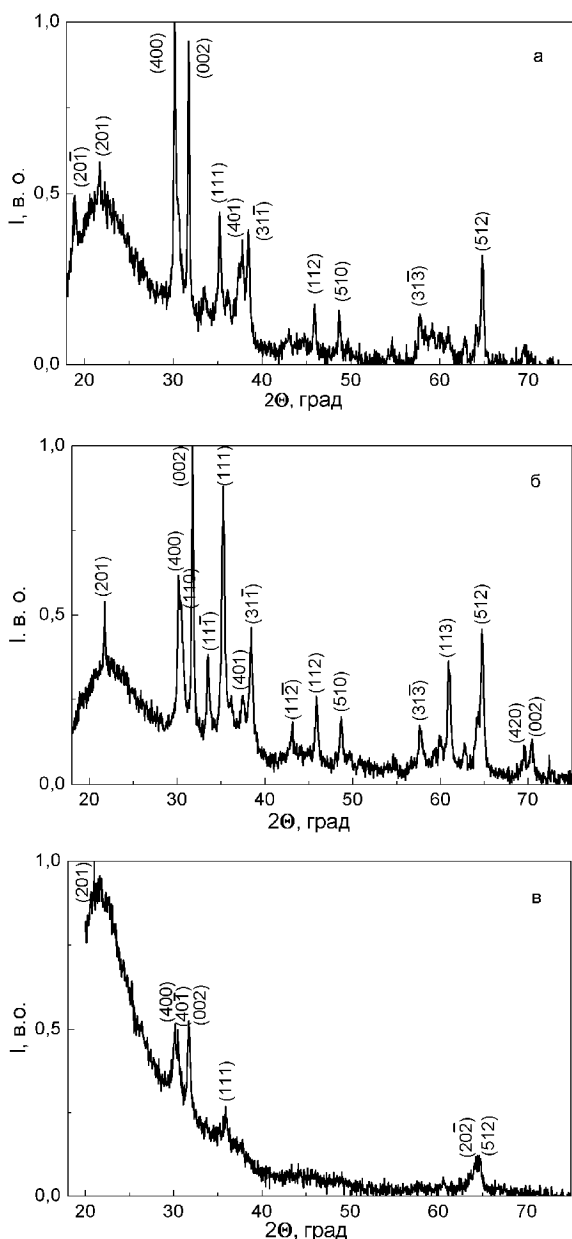


Fig. 1. XRD pattern (at $\text{CuK}\alpha$ -irradiation) of thin films Ga_2O_3 , obtained by RF sputtering, after annealing in atmosphere of oxygen (a), argon at 1000°C (b) and hydrogen at 600°C (c).

II. Результати і обговорення

Згідно з даними рентгенівського дифракційного аналізу, для отриманих плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ характерна полікристалічна структура, яка відрізняється залежно від способу термообробки плівок. Характерні дифрактограми отриманих плівок наведені на рис. 1. Результати свідчать про те, що при відпалі у кисні переважна орієнтація кристалітів β -фази спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512).

При відпалі в аргоні також переважає орієнтація кристалітів у площинах (400), (002), (111) і (512), але має місце відносне зменшення орієнтації в площині (400), збільшення в площині (111) і ріст орієнтації у

новій площині (113). Для плівок, відпалених у водні, спостерігається слабкорозвинута структура дифракційного спектру, у якому також переважають рефлекси від площин (400), (002) і (512). На дифрактограмах не виявлено рефлексів, які б не відповідали Ga_2O_3 , тобто не виявлено наявності інших фаз. При цьому всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи $C2/m$ (C_{2h}^3), що свідчить про моноклінну структуру отриманих плівок, тобто про наявність плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Відомо, що ширина дифракційних піків залежить від розміру областей когерентного розсіювання (розміру кристалітів). При цьому розмір кристалітів d визначається з відомого рівняння Дебая-Шеррера [18] за розширенням рентгенівських дифракційних піків $d = 0.94I / (b \cos q)$, де I – довжина хвилі, рівна 0.15418 нм ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), β – ширина піку на половині висоти, q – кут дифракції. На основі отриманих результатів було проведено оцінки розмірів кристалітів, з яких формуються тонкі плівки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ залежно від умов одержання. Зокрема було встановлено, що при ВЧ розпиленні в атмосфері аргону після відпалу в атмосфері кисню середній розмір кристалітів становить 47 нм, після відпалу в атмосфері аргону 42 нм, а при відновленні у водневій атмосфері – 35 нм.

Мікрофотографії поверхні плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, отримані за допомогою АСМ наведені на рис. 2. Діаметр зерен на поверхні плівки без термообробки в середньому рівний 30 нм (рис. 2, а), середня шорсткість плівки становить близько 7 нм (рис. 2, б). Обробка в атмосфері, наприклад кисню, приводить до зростання розміру зерен за рахунок процесів їх росту та спікання і їх середній діаметр збільшується до 45 нм (рис. 2, в). Шорсткість поверхні плівок після відпалу зростає більш ніж у 2 рази, в середньому до 15 нм (рис. 2, г). В загальному було встановлено, що відпал тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в аргоні, кисні чи водні при високій температурі приводить до зростання розмірів зерен і появи нового, шорсткішого рельєфу поверхні плівок.

Характерні спектри відбивання відпалених у кисні та невідпалених тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на кварцових підкладках та спектри відбивання чистих підкладок наведені на рис. 3. При цьому спектр відбивання тонких плівок потрібно розглядати як суперпозицію спектрів відбивання тонкої плівки і пропускання нею відбитого від кварцової підкладки ІЧ-випромінювання. Для аналізу спектрів відбивання системи плівка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ – SiO_2 потрібно врахувати явище інтерференції у плівці, яке визначається товщиною плівки d і показниками заломлення n та екстинції k . У відповідності з [19] коефіцієнт відбивання такої системи

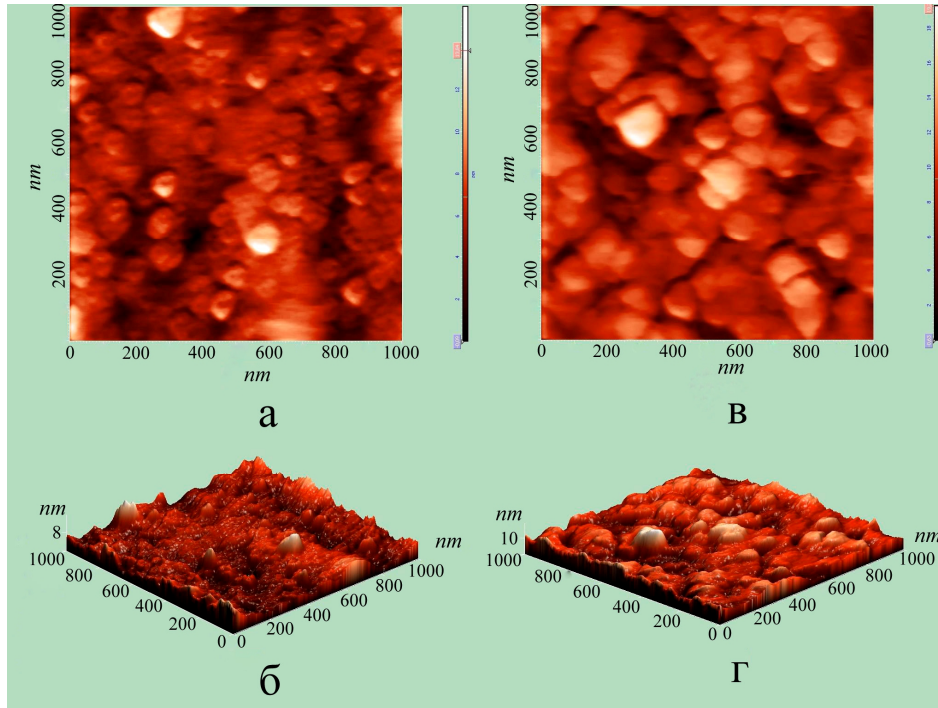


Fig. 2. SEM micrographs surface of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films without of annealing (a, b) and after annealing in atmosphere of oxygen at 1000°C (c, d). Images a and c – two-dimensional, b and d – three-dimensional.

$$R = |r|^2, \quad r = \frac{r_{12} \exp(-2i\Psi) + r_{23}}{\exp(-2i\Psi) + r_{12}r_{23}}$$

– амплітуда відбивання від шару, індекси 1, 2, 3 відносяться до повітря, плівки та підкладки відповідно,

$$\Psi = (2phn)\sqrt{e_2 - \sin^2 j}, \quad j=0.$$

Проведені розрахунки свідчать про наявність провалу у спектрі відбивання, мінімум якого знаходиться поблизу 1400 cm^{-1} , що узгоджується з експериментальними спектрами відбивання систем плівка–підкладка. Це найімовірніше і є причиною відсутності у спектрі смуг відбивання в області $1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Положення мінімуму залежить від d, n та k , методика визначення яких описана нами в [20].

На одержаних спектрах ІЧ-відбивання систем плівка–підкладка спостерігається ряд вузьких піків, спектральне положення яких не змінюється із зміною d, n та k . Віднімаючи спектр кварцової підкладки від спектра плівки на підкладці можна одержати піки, що відповідають фоновому відбиванню безпосередньо у плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Порівнюючи спектри ІЧ-відбивання відпалених та невідпалених плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ бачимо, що вони мають подібну структуру, однак у відпалених плівках спектр є більш розвинений. Коливні моди в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при нульовому хвильовому векторі (фундаментальні коливання) повністю визначаються коливаннями атомів елементарної комірки. Оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ має моноклінну структуру і відноситься до просторової групи C_{2h}^3 . Його елементарна комірка містить дві формульні одиниці – октаедри GaO_6 та тетраедри GaO_4 [21]. Повне число коливань за незвідними представленнями групи C_{2h}^3 розподіляється наступним чином на акустичні та оптичні моди:

$$\Gamma_{\text{ак}} = A_u + 2B_u \quad \text{і} \quad \Gamma_{\text{опт}} = 10A_g + 4A_u + 5B_g + 8B_u.$$

Розрахунки фонових частот $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для центру зони Бріллюена проведено у роботах [22, 23]. Згідно з [21-23] у спектральній області

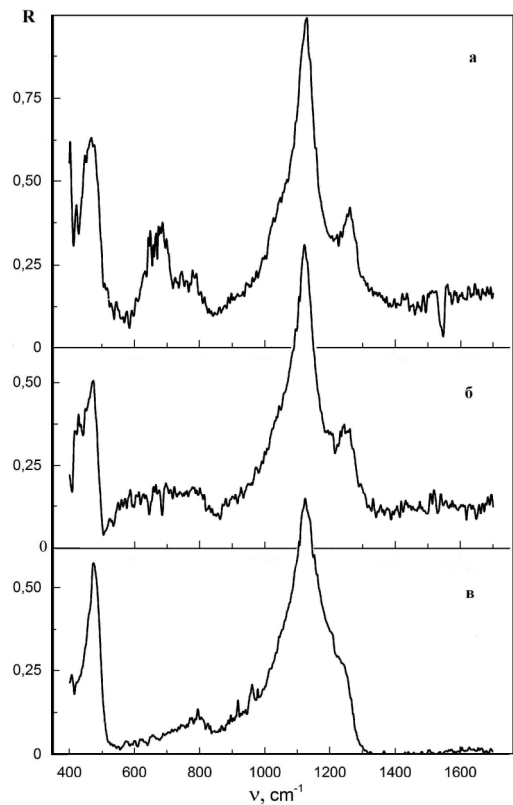


Fig. 3. IR reflection spectrum of thin films $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ after annealing in oxygen (a), without of annealing (b) and pure quartz substrate (c).

Table 1

Frequencies and interpretation of phonon transitions in β -Ga₂O₃ thin films

Frequencies in non-annealing films, cm ⁻¹	Frequencies in annealing films, cm ⁻¹	Frequencies in single crystals measurements [22], cm ⁻¹	Interpretation [22]	Assignment
420	422	415	406	A _g
450	448	455	500	A _u
	520	525	526	B _u
	644	651	644	B _g
664	668	668	656	A _u
694	696	720	692	B _u
	775	763	760	A _g
1123	1131		{ 656 + 474 628 + 500	A _u ⊕ A _g A _g ⊕ A _u
	1217		692+526	B _u ⊕ B _u
	1228		731+500	B _u ⊕ A _u
1249	1249		626+626	B _u ×2
1259	1261		760+500	A _g ⊕ A _u
	1279		654+626	A _g ⊕ B _u

100 – 780 cm⁻¹ розташовані лінії фундаментальних поглинань β -Ga₂O₃. При цьому дані оптично активні моди класифікуються трьома групами: високочастотна група в області 780 – 500 cm⁻¹, яка зумовлена Ga–O коливаннями за рахунок розтягів і кручень у тетраедрах GaO₄, середньочастотна група в області 480 – 300 cm⁻¹, яка зумовлена Ga–O коливаннями за рахунок деформацій октаедра GaO₆ і низькочастотна група в області менше 200 cm⁻¹, яка зумовлена коливаннями і переміщенням тетраедрично-октаедричних комплексів. Коливання з частотами понад 760 cm⁻¹ зумовлені двофононими процесами та обертонами фундаментальних коливань.

Спостережувані смуги на спектрі ІЧ-відбивання для відпалених та невідпалених плівок β -Ga₂O₃ наведено у табл.1. Для порівняння також наведено частоти фундаментальних коливань, експериментально вимірених у монокристалічних зразках β -Ga₂O₃ у роботі [22]. Інтерпретація коливних мод тонких плівок β -Ga₂O₃ проведена з використанням результатів теоретико-групового аналізу [22] і з можливими комбінаціями частот в центрі зони Бріллюена. Як видно з таблиці 1 положення смуг двофононного поглинання добре узгоджується з можливим набором комбінацій однофононних частот, приписаних коливанням галієвого тетраедра GaO₄. При цьому спостерігається відсутність смуг в області 775 – 1130 cm⁻¹, що найімовірніше зумовлено розділенням областей деформаційних коливань тетраедра GaO₄ та октаедра GaO₆.

Зазначимо, що між деякими частотами фононних коливань у тонкоплівкових та монокристалічних зразках спостерігаються відхилення, які перевищують роздільну здатність вимірювань чи дисперсію фононних віток. Така ситуація найімовірніше зумовлена тим, що плівки мають полікристалічну структуру, яка складається з нанорозмірних кристалітів розмірами 35–47 нм, що і зумовлює

частотні зміщення коливних мод. Це добре узгоджується з дослідженнями фононних спектрів у нанотрубках діаметром 15–45 нм. Зокрема у нанотрубках β -Ga₂O₃ вирощених у напрямку [40 $\bar{1}$] частота фононних коливань зменшується для різних мод від –4 до –23 cm⁻¹ [24].

При цьому у нанотрубках β -Ga₂O₃ вирощених у напрямку [110] частота фононних коливань у коливних модах зростає для різних мод від +11 до +43 cm⁻¹ [21]. Враховуючи, що отримані нами плівки мають невпорядковану нанокристалічну структуру, то зрозуміло, що для одних напрямків спостерігається зменшення, а для інших напрямків – збільшення частот фононних коливань коливних мод. При цьому величини зміщень частот коливань у нанокристалітах плівки β -Ga₂O₃ відносно монокристалічних зразків є суттєво меншими ніж у нанотрубках β -Ga₂O₃.

Висновки

Проведені дослідження показують, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні у атмосфері аргону з наступним відпалом у атмосфері водню, аргону чи кисню формуються плівки з розупорядкованою полікристалічною структурою і розмірами кристалітів 35 - 47 нм. Одержані в роботі результати при дослідженні коливних спектрів можна використати при вивченні структури і досконалості тонких плівок β -Ga₂O₃, перебудови їх структури під час фазових переходів. Спектри ІЧ-відбивання корисні для інтерпретації плівок β -Ga₂O₃, легованих елементами III–V груп періодичної системи. Наявність у цих спектрах порівняно

вужьких смуг дозволяє проводити кількісний аналіз домішок.

Бордун О.М. – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Кухарський І.Й. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної;

Медвідь І.І. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Бордун Б.О. – магістр кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Пташник В.В. – канд. техн. наук, інженер I категорії кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Партика М.В. – канд. фіз.-мат. наук, інженер I категорії навчальної лабораторії ядерної фізики кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li, *Sensors and Actuators B* 129 (21), 666 (2008).
- [2] J.-T. Yan, C.-T. Lee, *Sensors and Actuators B* 143 (1), 192 (2009).
- [3] M. Passlack, M. Hong, E. F. Schubert, J. R. Kwo, J. P. Mannaerts, S. N. G. Chu, N. Moriya, F. A. Thiel, *Appl. Phys. Lett.* 66 (5), 625 (1995).
- [4] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, *Chin. Phys. Lett.* 25 (10), 3787 (2008).
- [5] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* 92 (20), 201914 (2008).
- [6] P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B* 146 (1–3), 252 (2008).
- [7] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (6A), L524 (2000).
- [8] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, *Thin Sol. Films* 373, 145 (2000).
- [9] Z. Ji, J. Du, J. Fan, W. Wang, *Opt. Mater.* 28 (4), 415 (2006).
- [10] Y. Nakano, T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2), 218 (2003).
- [11] T. Minami, Y. Kuroi, T. Miyata, H. Yamada, S. Takata, *J. Lumin.* 72–74, 997 (1997).
- [12] S.-A. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, M.-G. Ha, C.-R. Cho, *Integr. Ferroelectr.* 74 (1), 173 (2005).
- [13] R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, S. Ohira, *Appl. Phys. Lett.* 94 (22), 222102 (2009).
- [14] T. Oshima, S. Fujita, *Phys. Status Solidi C* 5 (9), 3113 (2008).
- [15] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi, *Appl. Phys. Lett.* 90 (3), 031912 (2007).
- [16] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 77 (25), 4166 (2000).
- [17] V.M. Kalygina, V.V. Vishnikina, A.N. Zarubin, V.A. Novikov, Ju.S. Petrova, O.P. Tolbanov,
- [18] A.V. Tjazhev, S.Ju. Cupij, T.M. Jaskevich, *FTP* 47 (8), 1137 (2013).
- [19] V.D. Andreeva, V.E. Novikov, I.K. Boricheva, A.B. Speshilova, *Special'nye metody rentgenografii i jelektronno-mikroskopicheskogo issledovanija materialov (Izd-vo politehn. un-ta, Sankt-Peterburg, 2008).*
- [20] L.D. Landau, E.M. Lifshic, *Jeledrodinamika sploshnyh sred (Nauka, Moskva, 1982).* O. M. Bordun, I. Yo. Kukharsky, B. O. Bordun, V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.* 81 (5), 771 (2014).
- [21] R. Rao, A. M. Rao, B. Xu, J. Dong, S. Sharma, M. K. Sunkara, *J. Appl. Phys.* 98 (9), 094312 (2005).
- [22] D. Dohy, G. Lucazeau, *J. Mol. Struct.* 79, 419 (1982).
- [23] B. Liu, M. Gu, X. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 91 (17), 172102 (2007).
- [24] Y. H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Y. F. Zhang, X. Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 81 (12), 2267 (2002).

O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky,
V.V. Ptashnyk, M.V. Partyka

Structure and Vibrational Spectra of thin Films β -Ga₂O₃

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

The structure, phase composition and surface morphology of thin films β -Ga₂O₃, obtained by high-frequency ion-plasma sputtering, after annealing at different atmosphere was investigated. The spectra of IR reflection of system thin film β -Ga₂O₃ - fused quartz substrate ν -SiO₂ in region 400–1600 cm⁻¹ at 295 K were measured. The peaks in the spectrum of films β -Ga₂O₃, associated with vibration of Ga – O fragments in structural tetrahedral GaO₄ and octahedral GaO₆ complexes was interpreted.

Key words: gallium oxide, thin films, vibrational spectra.