

С. К. Губа, В.М. Юзевич<sup>1</sup>, І.В. Курило  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки;

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. Карпенка НАН України, Львів

## ХАРАКТЕР ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗМІН ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

© Губа С. К., Юзевич В.М., Курило І.В., 2006

Із застосуванням макроскопічних методів фізики поверхні досліджено характер температурних змін фізичних характеристик поверхневих шарів арсеніду галію (GaAs). Встановлено, що в діапазоні температур 300 – 600 К параметри  $k$ ,  $b$ ,  $\xi$ , які входять у рівняння стану, зросли на 6,3, 5,0 і 6,0 % відповідно.

With application of macroscopical methods of physics of a surface character of temperature changes of physical characteristics of superficial layers of GaAs is investigated. It is established, that in a range of temperatures 300 – 600 K parameters  $k$ ,  $b$ ,  $\xi$  have increased accordingly for 6,3, 5,0 and 6,0 % respectively.

### 1. Вступ

У зв'язку з перспективою використання теорії поверхневих явищ у нанотехнологіях актуальним і важливим є питання оцінювання відносних змін низки фізичних характеристик металів та напівпровідників. Такого типу висновки дадуть змогу, зокрема, прогнозувати відповідні температурні зміни фізичних характеристик твердих тіл у бінарних та складніших сполуках.

Відомо [1], що кількісна інформація про енергетичні характеристики тонких наночарів на поверхні твердих тіл отримується в основному опосередкованими методами вимірювання після формування конденсатів. На цей час немає достатньо обґрунтованого термодинамічного аналізу процесу зміни енергетичних характеристик поверхні під час нагрівання. Тому новизна проблематики полягає в застосуванні комплексного підходу фізики поверхні та термодинаміки нерівноважних процесів до вивчення загальних закономірностей змін енергетичних характеристик поверхневих шарів твердих тіл і відповідних їм фізичних величин, які входять у рівняння стану.

Практичне завдання відповідних досліджень – виявлення загальних закономірностей температурних змін фізичних характеристик низки матеріалів і обґрунтування можливості застосування відповідних висновків під час формування нових композиційних матеріалів із заданими властивостями. Наукове завдання у цьому напрямку – розроблення стратегії, а також методики встановлення загального характеру змін фізичних характеристик низки матеріалів на основі обчислювального експерименту.

Приклад використання термодинамічного підходу та елементів фізики поверхні до вивчення енергетичних характеристик поверхневих шарів твердих тіл висвітлено у праці [1].

Орієнтація на дослідження поведінки фізичних характеристик бінарних матеріалів визначатиме частину загальної проблеми встановлення інваріантної поведінки фізичних величин поверхневого шару GaAs в умовах нагрівання (охолодження).

Тому метою цієї праці є дослідження відносних температурних змін відповідних термодинамічній моделі GaAs фізичних характеристик поверхневого шару, які входять у рівняння стану.

### Елементи термодинамічного описання поверхневого шару твердого тіла

В основі досліджень – співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла (напівпровідників). Оскільки кількість електронів у напівпровіднику невелика, то поверхнева енергія, як і в діелектриках, формується переважно внаслідок дії поля механічних



З використанням термодинамічної моделі твердого тіла проведено оцінювання температурних змін фізичних характеристик поверхневого шару, які входять у рівняння стану (3), (5), (6), та виявлено деякі загальні закономірності їх поведінки.

### Визначення міжфазної енергії та енергії адгезійних зв'язків

Фізичні параметри перехідного шару на межі розділу алюміній – арсенід галію визначаємо з контактної задачі на основі рівнянь, поданих у працях [11,12], які є узагальненням співвідношень (1) – (7).

Міжфазні енергію  $W_m$  та натяг  $\sigma_m$  подамо у вигляді [11]:

$$W_m = \gamma_3 + \xi_m \gamma_4; \quad \xi_m = \int_{-H}^H w_1 dx; \quad \gamma_5 = \int_{-H}^H w_2 dx; \quad \sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx. \quad (9)$$

Тут  $\xi_m, z_m = \gamma_3/W_m$  – фізичні характеристики міжфазного шару;  $2H$  – ефективна товщина міжфазного шару ( $z_+ = \gamma_1/\gamma$ ).

Умову рівноваги міжфазного шару та наближені умови на межах (при  $x = H$  та  $x = -H$ ) запишемо так [11]:

$$\partial W_m / \partial x = \partial(\gamma_3 + \xi_m \gamma_4) / \partial x = 0; \quad \sigma_y^+ + p = 0 \quad (x = +H); \quad \sigma_y^- + p = 0 \quad (x = -H). \quad (10)$$

Тут індекс (+) відповідає параметрам алюмінію, а (-) – параметрам другого середовища (арсеніду галію).

Подамо крайові умови для межі розділу середовищ метал – напівпровідник [11]:

$$\varphi_+ = -\Phi_0; \quad \varphi_{c-} = \varphi_{c-} - Z_{co}; \quad \sigma_{x+} = \sigma_{x-}, \quad \sigma_{y+} = \sigma_{y-} \quad \text{при } x = 0. \quad (11)$$

Співвідношення (9) – (11) становлять основу системи рівнянь для визначення фізичних характеристик  $\xi_m, b = (b_+, b_-), k = (k_+, k_-)$  і товщини  $2H$  поверхневого шару.

Як видно з умов на межі (11), задача визначення розподілу зв'язаних електричних зарядів – крайова, а задача визначення механічних напружень – контактна. Отже, співвідношення (9) – (11) є основою контактної-крайової задачі.

Роботу адгезії  $A_{ad}$  системи метал – контактувальне середовище визначимо на основі відомого співвідношення [12]:

$$A_{ad} = \sigma_{h+} + \sigma_{h-} - \sigma_m. \quad (12)$$

Уведемо енергію адгезійних зв'язків  $\gamma_{ad}$  як і у виразі (12):

$$W_{ad} = \gamma_+ + \gamma_- - W_m. \quad (13)$$

### Числові розрахунки. Обговорення результатів

Використовуємо експериментальні дані й табличні значення фізичних величин для неорганічних матеріалів [5 –9]. Числові значення фізичних сталих для GaAs та Al з урахуванням температурних змін наведені в табл. 1:

Таблиця 1

#### Фізичні характеристики GaAs та Al (для $T_1 = 300$ К, $T_2 = 600$ К)

$T, \text{ К}$	Матеріал	$E, \text{ ГПа}$	$\nu$	$\omega, 1/\text{м}^3$	$\sigma_h, \text{ Н/м}$	$\gamma, \text{ Дж/м}^2$
300	1.1. GaAs	113	0,33	$\omega = 2,19 \cdot 10^{28}$	1,033	0,92
600	GaAs	108,9	0,33	$\omega = 2,19 \cdot 10^{28}$	0,868	0,761
300	Al	91,3	0,34	$\omega_a = 18,6 \cdot 10^{28}$	1,22	1,068
600	Al	87,3	0,34	$\omega_a = 18,6 \cdot 10^{28}$	1,07	0,937

Тут величина поверхневого натягу  $\sigma_h = 1,033$  Н/м (температура  $T_1 = 300$  К) для GaAs, а також усі значення  $\sigma_h$  і  $\gamma$  для GaAs та Al ( $T_2 = 600$  К) отримано на основі числових розрахунків з використанням методу атомних взаємодій [3], співвідношення (8) і даних табл. 1.

На основі розрахунків з використанням методу розкладу за малим параметром [10] (малий параметр –  $b_m = b \cdot Z_0$ ) в межах системи рівнянь (1) – (7) внаслідок розв'язання крайових задач для кімнатної температури ( $T \approx 300$  К) встановлено числові значення фізичних характеристик матеріалу

в рівняннях стану  $\xi$ ,  $b$ ,  $k$ , а також густину зв'язаного поверхневого заряду  $Q$  для GaAs ( $Q \approx 0,5\omega/k$ ), а також поверхневого заряду вільних електронів  $Q$  для Al, і відхилення відповідних значень у температурному інтервалі  $T = [300; 600 \text{ K}]$  (табл. 2). У цій таблиці

$$\delta Q = 2(Q_{300} - Q_{600}) / (Q_{300} + Q_{600}). \quad (14)$$

Параметри  $Q_{300}$  і  $Q_{600}$  відповідають температурам 300 та 600 К.

Таблиця 2

**Густина поверхневого заряду  $Q$  і фізичні характеристики  $\xi$ ,  $b$ ,  $k$   
для GaAs та Al, які входять у рівняння стану (для  $T = 300 \text{ K}$ )**

Матеріал	$\xi$	$b$ , 1/В	$k$ , 1/м	$Q$ , Кл/м <sup>2</sup>	$z_1$	$\square Q$
GaAs	16,91	0,154	$1,165 \cdot 10^{10}$	0,150	0,239	0,0628
Al	2,563	1,2938	$4,794 \cdot 10^{10}$	0,3104	0,211	0,0454

Інформація про значення густини поверхневого заряду  $Q$  та його зміни  $\delta Q$  є корисною для вивчення реакційної здатності поверхні.

Усереднені прирости значень фізичних характеристик матеріалу поверхневого шару GaAs і Al наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Прирости енергетичних характеристик поверхневих шарів  
GaAs та Al для температурного діапазону  $T = [300; 600 \text{ K}]$**

Метал	$\delta\sigma_h$	$\delta\gamma$	$\delta k$	$\delta b$	$\delta\xi$	$\delta Z$
GaAs	0,1736	0,1892	0,0628	0,0504	0,0603	0,125
Al	0,131	0,1307	0,0454	0,0461	0,0328	0,0804

Тут відношення  $\delta\sigma_h$ ;  $\delta\gamma$ ;  $\delta\xi = \Delta\xi/\xi$ ;  $\delta b = \Delta b/b$ ;  $\delta k = \Delta k/k$  визначаються аналогічно як  $\delta Q$  у (9), зокрема:

$$\delta\sigma_h = 2(\sigma_{h300} - \sigma_{h600}) / (\sigma_{h300} + \sigma_{h600}); \delta\gamma = 2(\gamma_{300} - \gamma_{600}) / (\gamma_{300} + \gamma_{600}). \quad (15)$$

Параметри  $z_1 = \eta/\gamma$  під час нагрівання чи охолодження практично не змінюються як для алюмінію, так і для арсеніду галію.

Таблиця 4

**Характеристики поверхневого шару на границі розділу між  
GaAs та Al ( $T = 300 \text{ K}$ )**

$Q_m$ , Кл/м <sup>2</sup>	$\sigma_m$ , Н/м	$W_m$ , Дж/м <sup>2</sup>	$A_{ad}$ , Н/м	$W_{ad}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$Z_m$	$z_{ad}$
0,111	0,408	0,181	1,845	1,782	0,351	1,035

Тут  $z_{ad} = A_{ad}/W_{ad}$ ;  $Q_m$  – міжфазний заряд.

Для порівняння запишемо деякі параметри поверхневих шарів контактувальних матеріалів:

$$Q_1 = 0,309 \text{ Кл/м}^2 \text{ (Al)}; Q_2 = 0,150 \text{ Кл/м}^2 \text{ (GaAs)}; z_{e1} = 0,214 \text{ (Al)}; z_{e2} = 0,239 \text{ (GaAs)}.$$

$Q_1$  – заряд вільних електронів;  $Q_2$  – заряд диполів.

На основі даних табл. 2 і 3 можна зробити висновок, що нагрівання алюмінію та одного із стратегічних напівпровідникових матеріалів електронної промисловості – арсеніду галію супроводжується аналогічними відносними змінами фізичних характеристик матеріалів у рівняннях стану ( $k$ ,  $b$ ,  $\xi$ ) та енергетичних характеристик поверхневих шарів. Тут такі зміни (табл. 3) незначні, але коли нагрівання наближає матеріал до критичної температури (плавлення), то відповідні зміни характеристик  $k$ ,  $b$ ,  $\xi$  можуть бути досить істотними (15 – 25 %). Зокрема для арсеніду галію, температури плавлення якого 1500°C, відносні зміни характеристик  $b$ ,  $k$  можуть сягати значень від 20 до 24 %, якщо не враховувати нелінійних ефектів, які можуть проявитись при наближенні температурного стану матеріалу до температури плавлення.

Варто зазначити, що задані експериментальні залежності поверхневого натягу  $\sigma_h$  від температури  $T$  у діапазоні  $T = [300; 600 \text{ K}]$  для металів є лінійними [5]. Вони є тестовими для оцінювання температурних змін енергетичних величин  $\gamma$  за допомогою методу атомних взаємодій на основі потенціалу типу (8).

### Висновки

1. Встановлено, що відносні зміни фізичних характеристик матеріалу в інтервалі температур 300 – 600 К аналогічні як для металу алюмінію (Al), так і для напівпровідника (GaAs). Зокрема в цьому інтервалі температур параметри  $k$ ,  $b$ ,  $\xi$  зросли на 6,3, 5,0 та 6,0 %, і такі зміни близькі за своїми значеннями для алюмінію ( $k$ ,  $b$ ,  $\xi$  зросли на 4,5, 4,6 та 3,3 %).

2. Встановлено відношення  $z_1 = \gamma_1/\gamma$ , які характеризують внесок поля зв'язаних електричних зарядів (для GaAs) і поля вільних електричних зарядів (для Al) в поверхневу енергію. Визначено, що  $z_1$  під час нагрівання чи охолодження практично не змінюються як для алюмінію, так і для арсеніду галію.

3. Міжфазна характеристика – відношення  $z_m$  – значно більше за  $z_{e1}$ ,  $z_{e2}$ , що свідчить про те, що у міжфазному шарі значення подвійного електричного шару підвищується.

У перспективі – встановлення аналогічних інваріантних закономірностей відносних температурних змін енергетичних характеристик поверхневих шарів та фізичних характеристик матеріалу у рівняннях стану для контактувальних систем типу метал – метал, метал – напівпровідник, напівпровідник – напівпровідник.

1. Юзевич В.М., Коман Б.П. Механічні напруження в тонких плівках міді на монокристалічному кремнії // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 747 – 761.

2. Юзевич В.Н. Термодинамическое описание механоэлектро-термодиффузионных процессов в деформируемых диэлектриках с точечными дефектами и соотношение Антона // *Термодинамика необратимых процессов.* Под. ред. А. И. Лопушанской. Сб. статей. – М.: Наука: 1992. – С. 163 – 168.

3. C.W. Price, J.P. Hirth. Surface energie end surface stress tensor in an atomistic model // *Surface science.* – 1976. – V. 57, № 2. – P. 509 – 522.

4. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел // *Атомистика разрушения: Сб. статей / Пер. с англ. Сост. А. Ю. Ишлинский.* – М.: Мир, 1987. – С. 35 – 103.

5. Eustathopoulos N. and Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // *Current Topics in Material Science.* – Amsterdam North-Holland Publishing Company, 1980. – V. 4. – P. 281–360.

6. Таблицы физических величин: Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.

7. Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. – 432 с.

8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

9. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1968. – 487 с.

10. Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. – М.: Наука, 1974.– 504 с.

11. Юзевич В. М. Критерії міцності твердого тіла з урахуванням розмірного ефекту і впливу середовища // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1999. – № 2. – С. 80 – 85.

12. Юзевич В.М., Сопрунюк П.М., Коман Б. П., Луговий П. В. Енергія адгезійних зв'язків у системі мідь – тверде тіло // *Укр. фіз. журнал.* – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 575 – 581.