

УДК 537.531.8.546.19

СОСТАВ КОНДЕНСАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ В ВАКУУМЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As–Se

© 2001 г. С. А. Колинько, В. С. Ковтуненко, Г. Н. Дубровская

Черкасский инженерно-технологический институт, Черкассы, Украина

Поступила в редакцию 30.06.99 г.

Изучен химический состав пленок, напыленных на сменные подложки при термическом испарении стекол As_xSe_{100-x} . Установлено, что при испарении из эффиционального испарителя состав паровой фазы стекол, содержащих меньше 40 ат. % As, со временем обогащается мышьяком, а стекол с $x > 40$ ат. % – селеном. Инконгруэнтный характер испарения связывается с особенностями атомной структуры стекол и их расплавов.

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления пленок стеклообразных халькогенидов часто применяют термическое испарение в вакууме, как один из самых простых и экономически выгодных методов получения пленочных структур и покрытий. Применение данного метода неправомерно при напылении пленочных образцов в тех случаях, когда термическое испарение исходного материала носит инконгруэнтный характер, так как при этом происходит изменение с временем соотношения компонентов паровой фазы [1], что приводит к различию химических составов исходного стекла и напыленной пленки или к получению конденсированных слоев с градиентом концентрации химических элементов по толщине.

Целью настоящей работы явилось изучение характера термического испарения стеклообразных сплавов системы As–Se и определение технологических условий получения пленок As_xSe_{100-x} с воспроизводимым химическим составом.

МЕТОДИКА

Процесс испарения стекол и его влияние на состав конденсатов изучали путем анализа химического состава последних, основываясь на том факте, что средний состав пленки соответствует среднему составу пара над испарителем во время осаждения слоя и можно пренебречь эффектами отражения от подложки различных компонентов. Процесс напыления разделяли на несколько этапов. Переход от одного этапа к другому предполагает замену подложки при достижении толщины пленки $\sim (1.3\text{--}1.5) \cdot 10^{-6}$ м. Напыление проводили до полного испарения навески. Таким образом, по завершении процесса имели 4–6 пленок, химический состав которых отражал средний состав паровой фазы над испарителем на каждом из этапов испарения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки изготавливали методами простого и дискретного термического испарения на модернизированной установке ВУП-4. Простое термическое испарение стекол велось из tantalового эффиционального испарителя. Скорость конденсации составляла в среднем $8 \cdot 10^{-9}$ м/с при вакууме $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль толщины пленки в процессе напыления осуществлялся интерференционным методом на отражение на длине волны $1.15 \cdot 10^{-6}$ м излучения лазера ЛГ-126. При дискретном испарении измельченное стекло равномерно подавалось в ниобиевый испаритель открытого типа. Скорость конденсации при дискретном испарении в среднем составила $5 \cdot 10^{-9}$ м/с. В качестве подложек использовали свежие сколы (001) монокристаллов NaCl. Подложки при напылении имели комнатную температуру.

Состав напыленных пленок измеряли методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроскопе ЭММА-4 в режиме волновой дисперсии. Количественный рентгеноспектральный микроанализ основывается на использовании линейной зависимости интенсивности регистрируемой линии химического элемента от концентрации этого элемента в веществе [2]. Поэтому процентное содержание мышьяка и селена в монолитных и пленочных образцах системы As–Se рассчитывали из соотношений:

$$\frac{I_{\text{обр}}^{\text{As}}}{I_{\text{обр}}^{\text{Se}}} = K^{\text{As}, \text{Se}} \frac{C_{\text{обр}}^{\text{As}}}{C_{\text{обр}}^{\text{Se}}}, \quad C_{\text{обр}}^{\text{As}} + C_{\text{обр}}^{\text{Se}} = 100\%,$$

где $C_{\text{обр}}^{\text{As(Se)}}$ – концентрация элемента As(Se); $I_{\text{обр}}^{\text{As(Se)}}$ – интенсивность аналитической линии элемента As(Se); $K^{\text{As}, \text{Se}}$ – коэффициент пропорциональности. Его определяли путем исследования эталон-

Параметры образцов As_xSe_{100-x}

Химический состав исходного стекла		Метод термического испарения				
		простое			дискретное	
по навеске шихты для синтеза	по рентгено-спектральному анализу	порядковый номер пленки	толщина пленки, мкм	содержание As в пленке, ат. %	среднее значение содержания As, ат. %	содержание As в пленке, ат. %
$As_{10}Se_{90}$	$As_{10}Se_{90}$	1	1.49	4.9	11.2	11.0
		2	1.46	5.0		
		3	1.49	6.0		
		4	1.44	10.6		
		5	1.55	20.5		
		6	0.77	27.3		
$As_{20}Se_{80}$	$As_{20}Se_{80}$	1	1.36	16.2	22.5	21.0
		2	1.35	18.3		
		3	1.30	20.6		
		4	1.41	23.1		
		5	2.83	28.2		
$As_{30}Se_{70}$	$As_{29.5}Se_{70.5}$	1	1.35	30.0	30.8	30.0
		2	1.38	30.5		
		3	1.40	30.5		
		4	1.38	31.2		
		5	1.34	32.1		
$As_{40}Se_{60}$	$As_{38.5}Se_{61.5}$	1	1.38	39.5	38.9	38.2
		2	1.32	38.8		
		3	1.37	37.9		
		4	1.36	38.5		
		5	1.17	39.9		
$As_{50}Se_{50}$	$As_{48}Se_{52}$	1	1.29	49.7	46.4	47.0
		2	1.28	47.5		
		3	1.26	44.0		
		4	0.91	43.5		

ных образцов, в качестве которых использовались элементарные As (ОСЧ 17-3) и Se (ОСЧ 22-4):

$$K^{As, Se} = I_{\text{эт}}^{As}/I_{\text{эт}}^{Se},$$

где $I_{\text{эт}}^{As(Se)}$ – интенсивность аналитической линии соответствующего элемента в эталоне. По нашим измерениям и расчету $K^{As, Se} = 1.35$.

Измерение интенсивностей аналитических линий элементов As и Se проводилось одновременно от одной и той же области образца As_xSe_{100-x} , поэтому требование идентичности условий возбуждения выполнялось автоматически. Различие степени поглощения материалом As_xSe_{100-x} излучений от атомов As и Se не учитывали, так как длины волн этих излучений близки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований стеклообразных монолитных и аморфных пленочных образцов системы As–Se приведены в таблице. Статистическая погрешность определения химического состава составляла ± 1 ат. % для доверительной вероятности $\alpha = 0.95$. Систематическая погрешность 0.5–2 ат. % в области составов с $x \geq 30$ ат. % обусловлена отсутствием поправки на поглощение.

Анализ испарения стекла, основанный на результатах измерений состава напыленных пленок, требует учета процессов реиспарения различных компонентов пара с подложки, поскольку они оказывают влияние на соответствие среднего состава слоя среднему составу конденсируемой паровой фазы. Сравнение состава пленок, полученных методом дискретного термического испа-

рения, с составом исходных стекол (таблица) свидетельствует о несущественном влиянии процессов реиспарения. При простом термическом испарении состав паровой фазы может заметно изменяться в процессе напыления. Проявление эффектов реиспарения в данном случае будет заключаться в несовпадении динамик изменения составов пленок и паровой фазы. Для косвенной проверки наличия таких эффектов вычислены средние значения содержания мышьяка \bar{x} в пленках, полученных в одном цикле простым термическим испарением стекла конкретного состава:

$$\bar{x} = \sum_i d_i x_i / \sum_i d_i,$$

где i – порядковый номер пленки; d_i – толщина пленки; x_i – содержание As в пленке с номером i . Сравнение рассчитанных значений \bar{x} с концентрацией As в соответствующих стеклах (таблица) свидетельствует о незначительном влиянии процессов реиспарения компонентов пара с подложкой на соответствие средних составов пленки и конденсируемой паровой фазы в условиях наших экспериментов.

Как следует из данных таблицы, термическое испарение стекол As_xSe_{100-x} (за исключением $As_{40}Se_{60}$) носит инконгруэнтный характер, который постепенно усиливается по мере удаления от состава $x = 40$ ат. %. Для стекол, содержащих меньше 40 ат. % As, состав паровой фазы над испарителем изменяется при испарении в сторону обогащения мышьяком, а для стекол с $x > 400$ – в сторону обогащения селеном. Наблюдаемый характер процесса термического испарения мы, предположительно, связываем с существованием в стекле фрагментов структуры, характерных для аморфных мышьяка и селена, основываясь на том факте, что давление паров над As и Se больше, чем над As_2Se_3 [3].

Исследование функций радиального распределения атомов (ФРРА) показало значительную схожесть ФРРА расплавов и стекол [4, 5], что свидетельствует о сходстве их структур.

Для стекол $As_{40}Se_{60}$ характерна структура, в которой структурные единицы $AsSe_{3/2}$ связываются друг с другом непосредственно через атомы Se, каждый из которых образует две связи с атомами As [6]. При увеличении концентрации As ($x > 40$ ат. %) в спектрах комбинационного рассеяния (КР) стекол появляются две новые полосы при 200 и 155 cm^{-1} , которые также присутствуют в спектре аморфного мышьяка [7]. Очевидно, происходит нарушение взаимного расположения части атомов As с образованием фрагментов структуры, характерной для аморфного состояния, которые связываются в стекле мостиковыми атомами Se. Поскольку давление паров над As больше, чем

над As_2Se_3 , следует ожидать нарушения стехиометрии состава паровой фазы над расплавом стекол в области $x > 40$ ат. % в сторону обогащения мышьяком. В процессе термического испарения по причине преимущественного испарения мышьяка состав расплава, а соответственно и состав паровой фазы, должны изменяться в сторону уменьшения концентрации As. Термическое испарение будет носить инконгруэнтный характер.

В пользу изложенных соображений свидетельствуют результаты исследования структуры расплава $As_{50}Se_{50}$ [4]. Замечено, что ФРРА стекла $As_{50}Se_{50}$ при переходе в жидкость изменяется, приобретая черты сходства с ФРРА расплава $As_{40}Se_{60}$. Это дает основание сделать заключение о термической неустойчивости $As_{50}Se_{50}$ в жидком состоянии; по-видимому, структурными элементами расплава являются группировки атомов, характерные для $As_{40}Se_{60}$ и для аморфного мышьяка. В литературе имеются сведения об инконгруэнтном характере плавления кристаллического As_4Se_4 [7, 8]. В равновесных условиях при 537 К As_4Se_4 разлагается с выделением кристаллической фазы As_2Se_3 .

Инконгруэнтный характер испарения стекол, обогащенных селеном ($x < 40$), мы связываем с существованием фрагментов структуры, характерной для аморфного селена. Уместно отметить, что, например, в стеклах As_xSe_{100-x} в области $x \leq 35$ ат. %, судя по молекулярным спектрам, не реализуется равномерное распределение структурных единиц $AsSe_{3/2}$ и цепочек S [7]. Наряду со структурными областями, состоящими из связанных друг с другом структурных единиц $AsSe_{3/2}$, происходит преимущественное образование более длинных цепочек S. Логично предположить, что то же происходит и в расплавах As_xSe_{100-x} при $10 \text{ ат. \%} \leq x < 40 \text{ ат. \%}$. Тогда, поскольку Se является относительно легколетучим компонентом, в этой области концентраций испарение будет носить инконгруэнтный характер, причем составы расплава и паровой фазы над расплавом в процессе испарения будут изменяться в сторону уменьшения концентрации Se. Усиление инконгруэнтности испарения стекол при уменьшении x ($x < 40$ ат. %) объясняется относительным увеличением общего объема, занимаемого фрагментами структуры, характерными для аморфного селена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода простого термического испарения для получения композиционно-однородных пленок As_xSe_{100-x} с воспроизводимым химическим составом оправдано лишь для $x = 40$ ат. %. При отклонении от указанного состава будут конденсироваться слои с градиентом химического состава по толщине. С целью уменьшения композиционного градиента можно использовать частич-

ное испарение навески или же применять метод дискретного термического испарения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселова А.В., Пашикян А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112 с.
2. Количественный электронно-зондовый микроанализ. Ред. Скотт В., Лав Г. М.: Мир, 1986. 352 с.
3. Свойства неорганических соединений: Справочник / Ред. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Васильева И.А. М.: Химия, 1983. 389 с.
4. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
5. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 151 с.
6. Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976. 280 с.
7. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
8. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 334 с.

Chemical Composition of Vacuum Evaporation Glasses of the As-Se System

S. A. Kolinko, V. S. Kovtunenko, G. N. Dubrovskaya

The chemical composition of films sputtering on changeable substrates at the thermal evaporation of $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ glasses has been investigated. It was found that during evaporation of glasses which have less than 40 at. % As the composition of vapor phase over evaporator changes for a time and it enriches by As and for glasses with $x > 40$ at. % the composition enriches by Se. The obtained results have been analyzed, where the incongruent type of the evaporation is connecting with the peculiarity of the atomic structure of $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ glasses and their melts.