

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 293.3.01

DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2024.10\(41\).1.40-45](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2024.10(41).1.40-45)

Л.А. Тарандушка, проф., д-р. техн. наук, В.С. Ковтуненко, доц., канд. фіз.-мат. наук
Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна
e-mail: tarandushkal@ukr.net; kovtvics@ukr.net

Дослідження структури матеріалів, що утворюються за випаровування у вакуумі скла системи миш'як-селен для подальшого використання в автомобільній галузі

Досліджено хімічний склад тонкоплівкових матеріалів, що напилювалися на змінні підкладки за умов термічного випаровування скла миш'як-селен різних модифікацій.

Виявили що за використання ефузійного випаровувача структура пару скла, що включає менше 42 атомних % миш'яку, з часом збагачується As, скло з більшим вмістом збагачується селеном. Нерівномірний характер випаровування пояснюється відмінностями атомної будови стекел та їхніх розплавів.

аморфні плівки, імпульсне термічне напилення, просте термічне напилення, хімічний склад, ФРРА, халькогеніди, конденсат, випаровувач, інтерференція, рентгеноспектральний мікроаналіз

Постановка проблеми. Термічне випаровування у вакуумі найчастіше застосовують, щоб виготовити плівки скла халькогенідів, оскільки цей спосіб виготовлення плівкових структур та плівкового покриття вдало поєднує в собі простоту застосування та економічність. Але цей метод не застосований для напилення плівок, коли термічне випаровування відбувається нерівномірно, тому що за таких умов відбувається зміна співвідношення складу фази [1] з часом, що спричиняє відмінності хімічних складів початкового скла і готової плівки або отримання конденсатів з нерівномірним розподілом концентрації хімічних елементів за товщиною шару.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На даному етапі найінтенсивніше вивчаються два типи аморфного стану халькогенідів: стекла та аморфні плівки.

Поряд з цим аформфні плівки мають більший ступінь нерівноважності, ніж такі ж масивні стекла [1-4]. Такий стан пояснюється з варіаціями утворення їх локальної будови, де неповна хімічна організованість поєднується із сильнішою молекулярною гетерогенністю в нано-масштабі. Таке некристалічне середовище розглядається як впорядкування з надлишковою ентропією. Надвеликим ступенем нерівноважності описуються свіжонапилені у вакуумі аморфні плівки. В післяконденсаційний час вони зазнають значних релаксаційних структурних змін, найінтенсивніші із них несуть поліеризаційні особливості. Нерівноважні релаксаційні зміни виражаються у стані пов'язаних перетворень окремих областей структури і ведуть систему до мінімального значення повноівільної енергії [5, 6]. В той же час, поступове проходження проміжних нестабільних етапів веде систему до зменшення початкових внутрішніх механічних напружень. Аморфні плівки, що ми досліджуємо під впливом таких незворотніх змін точкової структури, отримують зміни параметрів мікротвердості, ньютонівської в'язкості, фото чутливості, розчинності в хімічних розчинниках, швидкості деформації під впливом навантаження [7, 8].

Тому дослідження характеру таких змін структурно-чутливих властивостей термічно напилених структур на основі AsSe важливе з метою створення розробок в оптоелектроніці, інтегральній оптиці та нанотехнологіях.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження термічного випаровування сплавів скла системи миш'як-селен та знаходження технологічних способів виготовлення плівок цієї системи із повторюваним стабільним хімічним складом.

Виклад основного матеріалу. Відштовхуючись від гіпотези, що середній склад плівки відповідає середньому складу пари над випаровувачем при осіданні компонентів і на ефекти відбивання від підкладки різних компонентів можна не зважати, вивчати випаровування скла і зміни складу конденсатів аналізуючи їх хімічний склад. Напилення досліджували поетапно. При переході від одного кроку до іншого міняли підкладку за товщини плівки близько $(1,25-1,45) \cdot 10^{-6}$ м. Конденсація відбувалась до повного випаровування матеріалу. До кінця кожного етапу отримували 5-7 зразків; їхній хімічний склад відповідав середньому складу пари над випаровувачем на кожному кроці випаровування.

Експериментально Установа ВУП-4 використовувалась для виготовлення плівкових шарів методами простого термічного та переривистого випаровування. Танталовий ефузійний випаровувач використовували для простого термічного випаровування. Швидкість напилення встановлювали близько $7,8 \cdot 10^{-9}$ м/с за вакууму 5,6 мПа. Товщина при конденсації вимірювалась інтерференційним методом на відбиття за довжиною хвилі 1,16 мкм випромінювання лазера ЛГ-126. Дрібна фракція скла рівномірно подавалась у випаровувач відкритого типу із ніобію за імпульсивного випаровування. За імпульсивного випаровування середня швидкість осадження була $4,8 \cdot 10^{-9}$ м/с. Підкладками були свіжі зломи (001) монокристалів NaCl за кімнатної температури.

Методом рентгеноспектрального мікроаналізу на електронному мікроскопі ЕММА-4 у режимі хвильової дисперсії вимірювали склад виготовлених плівок. Лінійна залежність інтенсивності зареєстрованої полоси хімічного елемента від його концентрації в речовині була основою для кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу [2]. Процентний склад миш'яку та селену в зразках плівки розраховували за формулами:

$$\frac{I(As)}{I(Se)} = C(As-Se) \frac{K(As)}{K(Se)}, \quad K(As)+K(Se)=100\%$$

тут K – концентрація відповідного елемента;

I – інтенсивність аналітичної полоси елемента;

C – коефіцієнт пропорційності, що визначався із дослідження еталонних зразків елементарного миш'яку (18-2), та селену (21-3):

$$C(As-Se) = \frac{I(As)}{I(Se)}$$

Ми отримали $C(As-Se)=1,36$.

Оскільки вимірювання інтенсивності аналітичних ліній відбувалось одночасно від одної і тої ж частини зразка, то виконувалась і вимога однакових умов збудження. Відмінності ступеня поглинання зразком випромінювання від атомів миш'яку та селену не враховувалась через майже однакові довжини хвиль цих випромінювань.

Таблиця 1 –

Дані для AsSe		Метод напилення				
Хімічний склад початкового скла		просте			середній	імпульсне
зразок шихти для синтезу	рентгено-спектральний аналіз	номер плівки	товщина плівки	Вміст миш'яку в плівці, ат, %	Вміст миш'яку ат, %	Вміст миш'яку в плівці, ат, %
As ₁₁ Se ₈₉	As ₁₁ Se ₈₉	1	1.48	5.1	11.4	11.3
		2	1.47	4.8		
		3	1.48	6.1		
		4	1.43	11.3		
		5	1.56	21.3		
		6	0.78	26.9		
As ₁₉ Se ₈₁	As ₁₉ Se ₈₁	1	1.35	15.9	21.3	21.1
		2	1.34	18.1		
		3	1.29	21.1		
		4	1.42	22.9		
		5	2.84	27.3		
As ₂₉ Se ₇₁	As ₂₉ Se ₇₁	1	1.34	29.1	31.7	31.5
		2	1.39	31.4		
		3	1.41	31.4		
		4	1.40	31.1		
		5	1.32	31.9		
As ₄₁ Se ₅₉	As _{39,5} Se _{60,5}	1	1.37	38.3	37.8	38.1
		2	1.33	38.5		
		3	1.38	37.6		
		4	1.35	38.4		
		5	1.16	41.1		
As ₄₉ Se ₅₁	As _{47,5} Se _{52,9}	1	1.31	48.9	47.1	46.9
		2	1.29	46.8		
		3	1.27	43.9		
		4	0.92	44.1		

Джерело: розроблено авторами

В таблиці наведені дані вивчення склоподібних монокристалічних та аморфних плівкових зразків системи миш'як-селен. Статистична похибка дослідження хімічного складу виявилася $\pm 1,2$ ат % за довірчої ймовірності $\alpha=0,96$. Систематична похибка 0,6-2,1 ат % в межах складу системи ≥ 31 ат % спричинена нехтуванням похибкою на поглинання.

При напиленні плівок відбувається процес перевипаровування різних складових пари із підкладки, що впливає на відповідність середнього складу осажденного матеріалу середньому складу конденсованої парової фази. Тому при вивченні випаровування скла потрібно враховувати ці механізми, співставляючи склад плівок, що виготовлялись різними методами із складом початкового скла, підтвердили початкову гіпотезу про перевипаровування. За простого напилення компоненти пари значно варіюють під час напилення шару шару плівки. Вплив перевипаровування обумовлений різною швидкістю зміни складу нанесеного шару та паровим потоком.

Щоб оцінити вплив цих факторів обчислювали усереднені кількості As n в тонкоплівковому покритті, ще отримані за один етап монотермічного випаровування скла певного складу:

$$n = \frac{\sum l_i n_i}{\sum l_i},$$

де i – номер плівки;

l_i – товщина плівки;

n_i – вміст миш'яку в i -му покритті. На етапах наших досліджень, як показують розраховані результати n та кількість миш'яку в монозразках, ефект післявипаровування складових пари з підкладки на кореляцію між середніми компонентами в плівці і парюю, що її формує, незначний.

Моновипаровування скла системи миш'як-селен, крім $As_{39}Se_{61}$, протікає нерівномірно, поступово зростаючи, якщо склад плівки відхиляється від $n = 39$ ат %. Скло, щомістить менше 39 ат % миш'яку, має вміст пару над випаровувачем, що збагачується на As. Скло, що має $n > 400$, – збагачується на Se [3]. Такі ефекти в процесах термовипаровування можна пояснити фрагментарним характером структури аморфних As та Se, оскільки тиск пари над миш'яком та селеном більший, в порівнянні із As_2Se_3 .

Вивчення функції радіального розподілу атомів (ФРПА) [4, 5] дозволяє стверджувати про подібність структури розплавів та стекол.

Скло із вмістом миш'яку 39 ат % описується структурою, де окремі одиниці $AsSe_{1,5}$ пов'язані атомами селену, що у свою чергу мають два зв'язки з атомами миш'яку [6]. Якщо збільшувати вміст миш'яку ($n > 39$ ат %), то спектри комбінаційного розсіювання (КР) скла збагачуються тими ж лініями за 201 та 156 cm^{-1} , що є і в спектрах аморфного As [7]. Відбувається зміна просторового зв'язку для певних атомів миш'яку, що зумовлює появу локальних просторових структурних утворень, як і в аморфній структурі, що поєднуються у склі атомами селену. Зміна просторового порядку складу пари над розчинами скла для $n > 39$ ат % у бік збільшення As пояснюється збільшенням тиску пари над миш'яком порівняно з As_2Se_3 .

Нерівномірність термовипаровування пояснюється переважанням As і структура розплаву, і структура пари зміщується в бік зменшення вмісту миш'яку.

Дані по вивченню структури розплаву $As_{49}Se_{51}$ [4] також співпадають із наведеними вище висновками. Функції радіального розподілу атомів скла системи миш'як-селен тако складу на межі зміни фаз змінюється в бік співпадіння з функціями розподілу розплаву $As_{39}Se_{61}$.

З цього робимо висновок про термічну нестабільність системи $As_{49}Se_{51}$ в рідкій фазі. Більш за все структуру розплаву формують кластери атомів такі ж, як і в системі $As_{39}Se_{61}$, та в аморфному миш'яку. Про нерівномірний процес плавлення кристалічного As_4Se_4 свідчать також і дані із інших джерел [7, 8]. Утворення кристалічної фази As_3Se_4 характерно для As_5Se_5 для рівноважних умов за температури 538 К.

Наявність кластерів, притаманних аморфному Se, спричиняє нерівномірний спосіб утворення парової фази скла, в якій $n < 39$. Рівномірне розміщення кластерних частинок $AsSe_{100-n}$ для інтервалу $n \leq 36$ ат %, як показують молекулярні спектри [7]. До кластерів, що утворені із комбінації окремих частинок миш'як-селен (1,5) додаються довші ланцюжки селену. Можна змодельовати ті ж самі процеси і для розчинів миш'як(n)-селен($100-n$) в інтервалі 9 ат % $\leq n \leq 39$ ат %. Як показує таке моделювання селен в такому інтервалі концентрації легко випаровується, тому для цієї області характерним є нерівномірний спосіб наплення, а градієнт компонентів розчину та

пари під час нанесення направлений у бік зменшення вмісту селену. Аморфному Se притаманний більший об'єм окремих кластерів, що спричиняє збільшення нерівномірності випаровування скла для градієнтів $n < 39$ ат %.

Висновки. Структурно-однорідні матеріали системи миш'як(n)-селен($100-n$) із елементним набором, що стабільно повторюється, за допомогою простого термовипаровування вдається отримати лише за $n \approx 39$ ат %. Якщо не дотримуватися цієї умови, то наноситься плівка із зміною компонентного складу по ширині плівки. Для уникнення такої зміни концентрації потрібно змінювати концентрацію наважки, не усю її частину випаровувати, та поєднувати при нанесенні плівки з методом імпульсного термічного випаровування.

Список літератури

1. K. White., B. Kumar., K.Rai Amarendra, Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 films, *Thin Solid Films*. 1988. Vol. 161. 139.
2. Дутчак Я.І. Рентгенографія рідких металів. Львів : Вища школа. 1977. 161 с.
3. D. Ralf Steudel. Properties of Sulfur-Sulfur Bonds . *Angewandte Chemie International Edition*. 14, No. 10, 655 (1975).
4. В.С. Ковтуненко. Структура дво- та триатомових кластерів парової фази матеріалів системи As-S . *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. пр.* К.: РВВ ІМФ, 2016. Т. 14, № 2. С. 221-234.
5. В.П. Захаров, В.С. Герасименко. Структурні особливості напівпровідників в аморфному стані : монографія . Академія наук Української РСР, Інститут проблем матеріалознавства. Київ: Наукова думка. 1976.
6. А.А. Попеску, В.Т. Долгер, І.І. Ватаман, А.І. Буздуган, К.М. Үндричан. Молекулярний паровий аналіз тонких аморфних плівок As_xS_{100-x} : склоподібні напівпровідники для оптоелектроніки . *Ed. House "Shtynytsa"*, Chisinau. 1997 . P. 98-107
7. Chern G.C., Zauks J., McGhie A.R. Spin-coated amorphous chalcogenide films: thermal properties. *J. Applied Physics*. 1983. Vol. 54. № 8. P. 4596-4601.
8. Martin T.P. Arsenic sulfide clusters. *Solid state communications*, 1983. V.47, №2. P.111-114.
9. Popescu A. Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. № 2. 2002. P. 130-138.
10. Іваницький В.П. Механізми формування стохастичнонеоднорідної структури аморфних халькогенідів систем AIV-BV-XVI: автореф. дис... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07 . X. 2008. 34 с.

References

1. K. White., B. Kumar., & K.Rai Amarendra, (1988) Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 films, *Thin Solid Films*. 161, 139 [in USA].
2. Ya.I. Dutchak. (1977). Renthenografia ridkyh metaliv. Vyscha shkola, Lviv. [in Ukrainian].
3. D. Ralf Steudel. (1975) Properties of Sulfur-Sulfur Bonds // *Angewandte Chemie International Edition*. 14, No. 10, 655. [in Germany].
4. V.S. Kovtunenکو. (2016) Struktura dvo- ta tryatomovykh klasteriv parovoyi fazy materialiv systemy As-S [The structure of diatomic and triatomic clusters of the vapor phase of the materials of the system As-S] // *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotechnologiji: zб. nauk. пр.* К.: RVV IMF. Т. 14, № 2. P. 221-234. [in Ukrainian].
5. Zakharov, V.P., & Gerasimenko, V.S. (1976). Structurnije osobennosti poluprovodnikov v amorphnom sostojanii. *Akademiya nauk Ukrayins'koyi RSR, Instytut problem materialoznavstva..* Kiyv, Naukova Dumka [in Ukrainian].
6. Popescu, A.A., Dolhyer, V.T., Vataman, I.I., Buzdugan, A.I., & Yndrychan, K.M. (1997). Molekuljarnij phazovij analiz tonkich plenok amorphnich As_xS_{100-x} : Stekloobraznije poluprovodniki dlja optoelektroniki . *Ed. House "Shtynytsa"*, Chisinau. P. 98-107 [in Moldova].
7. Chern, G.C., Zauks, J. & Mc.Ghie A.R. (1983). Spin-coated amorphous chalcogenide films: thermal properties. *J. Applied Physics*. V. 54. №8. P. 4596-4601. [in Ukrainian].
8. Martin, T.P. (1983). Arsenic sulfide clusters. *Solid state communications*. V.47, № 2. P.111-114. [in Belgium].
9. Popescu, A. (2002). Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry

- program. *Moldavian J. of physical sciences*. 2002 №2. P. 130-138. [in Moldova].
10. Ivanytskyi, V.P. (2008). *Mekhanizmy formuvannya stokhastychno neodnorodnoi struktury amorfnykh khal'kohenidiv* [Mechanisms of stochastically heterogeneous structure formation of amorphous chalcogenides]. Extended abstract of Doctor's thesis [in Ukrainian].

Liudmyla Tarandushka, Prof., DSc, **Victor Kovtunenکو**, Assoc. Prof., PhD phys.-math. sci.
Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine

Study of Structure of Materials Which are Formed by Evaporation off Glass Arsenic-Selenium System for Further Use in the Automotive Industry

Thin films Ar-Se system are widely used in optoelectronics, in the production of microchips, therefore they are actively used in modern automotive production. Improvement of methods of obtaining films with a renewable composition is an urgent problem.

The chemical composition of amorphous films sputter on changeable substrates at the thermal evaporation of arsenic(n)-selenium(100-n) glasses has been investigated and has been analyzed.

It was received that at the stage of glass evaporation in the interval less than 39 at % of arsenic the modifications of vapor phase over substrates changes for a time and it reaches by arsenic.

For glasses with $n > 39$ at % the modifications enriches by selenium. These results have been analyzed where the uneven character of application is connecting with the features of the chemical structure of arsenic(n)-selenium(n-k) glasses and their melts.

amorphous films, pulsed thermal sputtering, simple thermal sputtering, chemical composition, FRPA, chalcogenides, condensate, evaporator, interference, X-ray spectral microanalysis

Одержано (Received) 07.10.2024

Прорецензовано (Reviewed) 18.10.2024

Прийнято до друку (Approved) 28.10.2024