

УДК 539.21; 547.66

А.В. Далекорей¹, Ш.Ш. Демеш¹, В.С. Ковтуненко², Р.О. Мешко¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 13
e-mail: ivanc@mail.uzhgorod.ua

²Черкаський державний технологічний університет, 18006, м. Черкаси, бул. Шевченка, 460

МАС-СПЕКТРИ ПАРОВИХ ПОТОКІВ ПРИ ВИПАРОВУВАННІ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ As-S ТА ЇХ РОЛЬ У ФОРМУВАННІ АМОΡФНИХ ПЛІВОК

Проаналізовано закономірності зміни мас-спектрів парових потоків при термічному випаровуванні матеріалів системи As-S у різних технологічних умовах. Встановлено визначальну роль багатоатомних комплексів пари у процесах формування структури аморфних плівок сульфідів миш'яку.

Ключові слова: мас-спектри, аморфні плівки, халькогеніди.

Вступ

Технологія отримання плівок методами вакуумної конденсації включає в себе три основні тісно взаємозв'язані етапи: переведення вихідної речовини в паро-газову фазу та її "доставка" до місця осадження; конденсація частинок парових потоків на поверхні підкладки з їх хімічною чи фізичною адсорбцією та процеси зародкоутворення; ріст нової фази на підкладці. Для отримання та збереження аморфної структури температуру підкладки під час конденсації підтримують нижче характерного для даної речовини значення [1]. У результаті дії даних факторів аморфні плівки формуються в термодинамічно сильно нерівноважних умовах при високих ступенях пересичення пари, її різкого переохолодження на підкладці та значній розчинності на ній різних компонентів парової фази. При цьому визначальним параметром для формування аморфної плівки на кожному із зазначених етапів є властивості та структура частинок вихідної пари, яка є стартовим станом конденсованої речовини. Тому основним структуроутворюючим фактором для аморфних плівок виступають особливості мас-спектрів парової фази при конденсації [2]. Для конденсатів As-S, які при кімнатній температурі підкладки конденсуються у вигляді аморфних плівок, у мас-спектрах міститься значна кількість три- і більш атомних

комплексів [2]. Такі різноманітні компоненти пари, адсорбуючись на поверхні зростаючої плівки, включаються у процеси хімічного самозбирання її атомної сітки. Хімічний склад та структура цих частинок, їх кількісні співвідношення, кінетичні, енергетичні і хімічні характеристики комплексів у поєднанні з певним набором інших параметрів процесу конденсації зумовлюють утворення різних структурно-фазових станів аморфних плівок As-S.

Аморфні плівки As-S отримують вакуумним випаровуванням різних вихідних матеріалів: кристалів, стекол, суміші елементарних сірки та миш'яку, синтезованої шихти відповідного хімічного складу. При цьому процес випаровування може вестися в різних інтервалах температури випарників. У залежності від цього змінюється і співвідношення різних складових у мас-спектрах. Знання основних закономірностей таких змін є важливим для аналізу процесів структуроутворення аморфних плівок та для фізико-математичного моделювання їх атомної структури. Тому актуальними є мас-спектрометричні дослідження складу та стану парової фази матеріалів системи As-S для різних температурних інтервалів і умов випаровування.

Методика досліджень

Мас-спектрометричні дослідження проводилися методом Кнудсена на приладі

МИ-1201, оснащеному пристроями, які дозволяли автоматично реєструвати ефективність іонізації частинок пари та знаходити криві їх іонізації. Це дозволяло визначити склад парового потоку, який відповідає реальному процесу випаровування досліджуваної речовини [3, 4]. Калібровка приладу здійснювалася за атомними частинками парів алюмінію. Відношення площі отвору комірки Кнудсена до площі її перерізу складало 1:200. Експерименти проводились у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па. Температура випаровування наважки вимірювалась диференційною хромель-алюмелевою термомпарою. Енергія іонізуючих паровий потік електронів змінювалась від 5 до 150 еВ. Для кожного ідентифікованого у мас-спектрі компонента пари вимірювався іонний струм, за величиною якого

визначали відносну кількість атомних частинок даного компонента у паровій фазі. Для випаровування бралися невеличкі наважки стекол системи As-S з хімічним складом $As_{20}S_{80}$, $As_{25}S_{75}$, $As_{33}S_{67}$ та $As_{40}S_{60}$.

Результати досліджень та їх аналіз

Аналіз отриманих нами та наявних у науковій літературі [5–8] мас-спектрометричних даних показує, що при випаровуванні халькогенідів системи As-S парова фаза складається із окремих атомів сірки та миш'яку і набору різних атомних комплексів As_mS_n , де m змінюється від нуля до чотирьох, а n – від нуля до восьми. Основні складові мас-спектрів наведені в таблиці 1. При цьому всі атомні комплекси за кількістю атомів поділені на групи.

Таблиця 1

Основні складові мас-спектрів парової фази матеріалів As-S

Кількість атомів	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Комплекси	S, As	S ₂ , As ₂ , AsS	S ₃ , As ₃ , AsS ₂ , As ₂ S	S ₄ , As ₄ , As ₂ S ₂ , As ₃ S	S ₅ , As ₂ S ₃ , As ₃ S ₂	S ₆ , AsS ₅ , As ₂ S ₄ , As ₃ S ₃ , As ₄ S ₂	S ₇ , AsS ₆ , As ₂ S ₅ , As ₃ S ₄ , As ₄ S ₃	S ₈ , AsS ₇ , As ₃ S ₅ , As ₄ S ₄	As ₃ S ₆	As ₃ S ₇

Проаналізуємо наведені дані більш детально. У мас-спектрах елементарної сірки в діапазоні температур випаровування $T_v = 300$ К – 900 К спостерігається набір усіх атомних комплексів від S до S₈ [3, 5]. Із ростом температури випаровування спостерігається загальна закономірність зростання в парі частки окремих атомів та простих атомних комплексів за рахунок більш складних. Тому при $T_v > 1700$ К пари сірки переважно складаються із двоатомних комплексів S₂, а при $T_v > 2000$ К – в основному із окремих атомів S. У паровій фазі миш'яку при $T_v < 750$ К спостерігаються переважно комплекси As₄, тоді як збільшення температури випаровування вище 800 К зумовлює появу і ріст інтенсивності складових As й As₂ в мас-спектрах [6, 9].

Аморфні плівки елементарних миш'яку або сірки при кімнатних температурах

підкладки отримати тяжко. Тому більшу увагу зосередимо на вивченні закономірностей пароутворення тих матеріалів, які найчастіше застосовують для конденсації аморфних плівок As-S. Це стекла та кристали складів від As_2S_{98} до $As_{50}S_{50}$.

При випаровуванні стекол $As_{20}S_{80}$ парова фаза має мас-спектри, наведені на рис 1. Досить подібні результати отримані і в роботі [10]. Їх основною особливістю є відмінність співвідношення деяких частинок пари на різних етапах випаровування стекол: базовий етап випаровування (1) та кінцевий етап випаровування залишків шихти (2). Як слідує з цих двох діаграм, на початкових етапах пара збагачена комплексами S₂ та S₃, тоді як на кінцевих етапах для пари збільшуються інтенсивності I ліній спектру комплексів As_mS_n з $m, n > 1$. Співвідношення інших частинок пари при цьому не змінюється з часом.

Мас-спектри плівок відрізняються від стекел різким ростом частки частинок S_2 за рахунок зменшення кількості комплексів S_m з $m > 2$ (діаграми 1 та 3 на рис. 1). При цьому мас-спектри стекел, неопромінених та опромінених плівок $As_{20}S_{80}$ зберігають свої індивідуальні риси і у значній мірі відрізняються між собою.

Мас-спектри випаровування стекел та плівок $As_{25}S_{75}$ якісно майже повністю повторюють мас-спектри аналогічних матеріалів $As_{20}S_{80}$. Загальний аналіз цих спектрів свідчить про суттєві відмінності структури атомних сіток трьох зазначених аморфних станів речовин у системі $As - S$ та про суттєву перебудову структури наважок стекел в ефузійній комірці під час їх випаровування. Такі процеси можливі і при осадженні реальних аморфних плівок методами вакуумного випаровування стекел $As-S$. Тому їх слід враховувати при проведенні технологічних процесів вакуумної конденсації даних матеріалів.

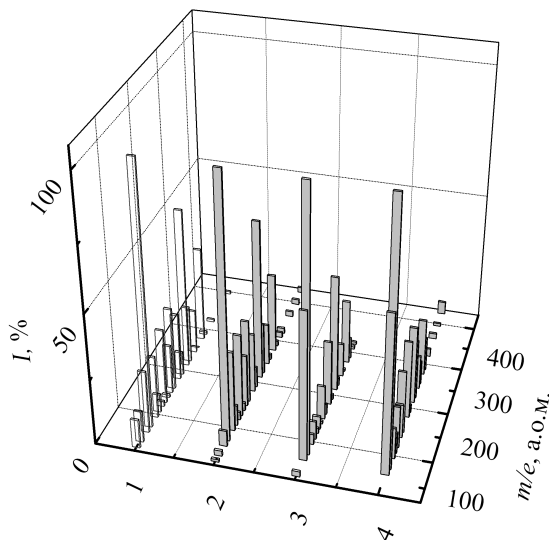


Рис. 1. Мас-спектри стекел (1, 2 – наші дані) та аморфних плівок (3, 4 – дані роботи [10]) $As_{20}S_{80}$ (1 – початковий етап випаровування, 2 – кінцевий етап випаровування, 3 – осаджена плівка, 4 – плівка після опромінення)

Для матеріалів $As_{33}S_{67}$ та $As_{40}S_{60}$ характерними є лише незначні зміни в мас-спектрах на різних етапах випаровування стекел та при випаровуванні аморфних плівок як до, так і після опромінення (рис. 2). Спостерігається лише розширення типів багатоатомних комплексів As_mS_n з m ,

$n > 2$ у мас-спектрах опромінених плівок (діаграми 4 на рис. 2).

Слід відмітити, що при аналізі мас-спектрів матеріалів системи $As-S$, наведених у роботі [10], виникає одна проблема. Вона полягає в тому, що сумарний мас-спектрометричний склад парової фази стекел та плівок не відповідає хімічному складові вихідних матеріалів. Виявлені нами розбіжності просумовані в таблиці 2.

Аналіз даних таблиці показує, що при випаровуванні як стекел так і плівок матеріалів $As-S$ у [10] сумарний мас-спектрометричний склад парового потоку суттєво збагачений миш'яком у відношенні до вихідних речовин. Найбільшим таке збагачення є при випаровуванні стекел $As_{25}S_{75}$ та аморфних плівок $As_{20}S_{80}$ (до 20 ат.%), а найменшим – при випаровуванні стекел і плівок $As_{40}S_{60}$ (до 5 ат.%).

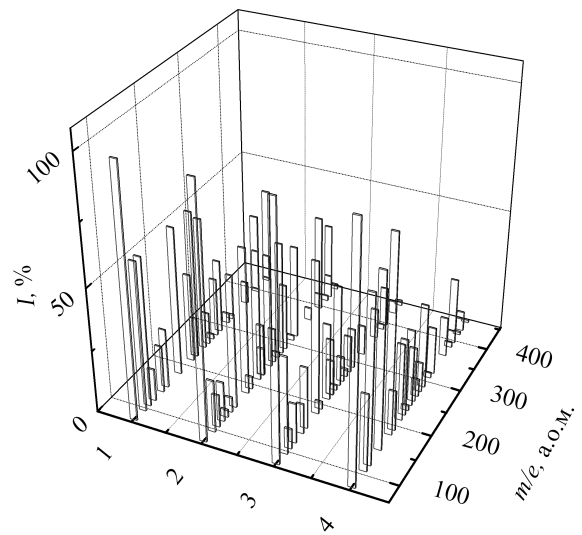


Рис. 2. Мас-спектри стекел (1, 2) та аморфних плівок (3, 4) $As_{33}S_{67}$ (позначення аналогічні рис.1)

Такі великі відхилення можуть бути зумовлені цілим рядом причин: відхиленнями від заданих хімічних складів вихідних матеріалів; тривалою витримкою речовини при підвищених температурах ефузійної комірки до початку реєстрації мас-спектру, в результаті чого з наважки встигала сублімувати легколетюча сірка; некоректним проведенням мас-спектрометричних вимірювань та обробкою їх результатів; отриманням аморфних плівок у різних часових інтервалах по відношенню до початку процесу осадження тощо.

На жаль, автором роботи [10] не приводиться детальний опис умов мас-спектрометричних експериментів, за якими можна було б скорегувати отримані результати. Методика наших мас-спектрометричних досліджень враховувала дані процеси і сумарний мас-спектрометричний склад па-

рової фази з точністю до ~10 % відповідав хімічному складу вихідного скла.

На рис. 3а просумовані мас-спектри кристалів As_2S_3 при різних температурах випаровування. Відмітимо наявність у мас-спектрах особливо стабільних і найбільш численних у парі комплексів As_4S_3 і As_4S_4 .

Таблиця 2

Відмінності сумарного мас-спектрометричного складу парової фази та вихідних матеріалів системи As-S у роботі [10]

Хімічний склад вихідного скла	Сумарний мас-спектрометричний склад			
	На початкових етапах випаровування скла	На кінцевих етапах випаровування скла	При випаровуванні плівки	При випаровуванні опроміненої плівки
$As_{20}S_{80}$	$As_{31}S_{69}$	$As_{32}S_{68}$	$As_{43}S_{57}$	$As_{40}S_{60}$
$As_{25}S_{75}$	$As_{42}S_{58}$	$As_{45}S_{55}$	$As_{43}S_{57}$	$As_{41}S_{59}$
$As_{33}S_{67}$	$As_{40}S_{60}$	$As_{46}S_{54}$	$As_{44}S_{56}$	$As_{53}S_{47}$
$As_{40}S_{60}$	$As_{44}S_{56}$	$As_{45}S_{55}$	$As_{44}S_{56}$	$As_{39}S_{61}$

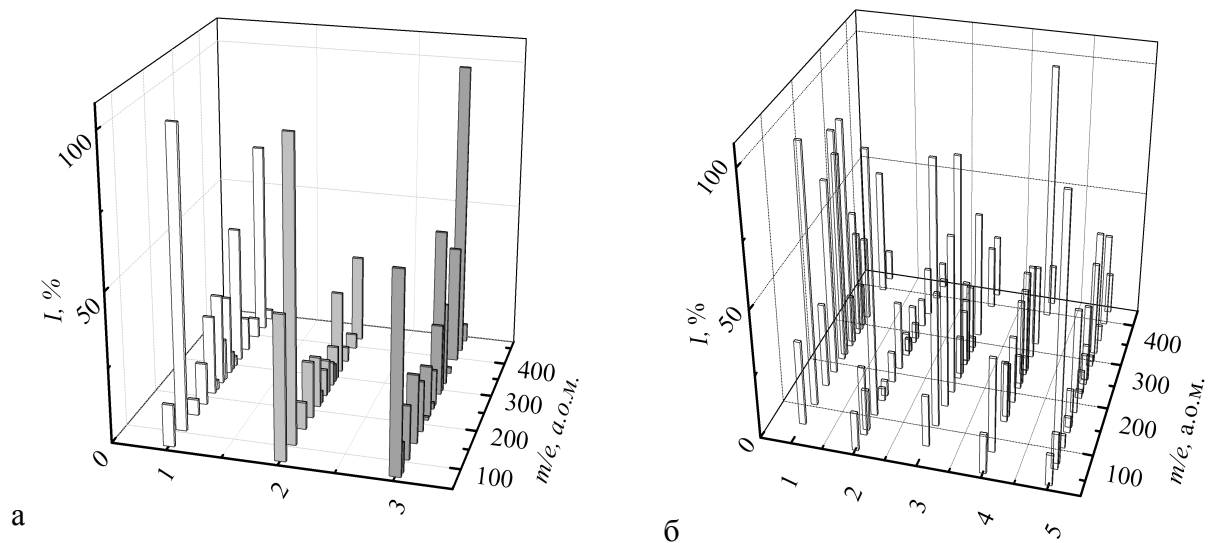


Рис. 3. Мас-спектри кристалів As_2S_3 (а) та стекол $As_{40}S_{60}$ (б) при різних температурах випаровування

Ці частинки є структурними одиницями (молекулами) відповідних кристалів. Кристали As_2S_3 мають полімерну шарувату структуру, а характер їх випаровування, тим не менше, у значній мірі відповідає молекулярним кристалам. На відміну від As_2S_3 , у системі As – O молекули As_4O_6 дуже стабільні і є основою структури двох кристалічних модифікацій: арсеноліту та клаудетіту з кубічною та моноклінною

ґратками відповідно. Згідно з такою структурою, в мас-спектрах парів As_2O_3 найбільш інтенсивними є лінії, що відповідають комплексам As_4O_6 , As_8O_{16} , $As_{12}O_{18}$, $As_{16}O_{24}$. Для речовин системи P-S у мас-спектрах присутні лінії комплексів P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_8 , P_4S_{10} . Такі дані свідчать про реалізацію важливої тенденції: при переході від кисневмісних до сірковмісних сполук розміри стабільних атомних

комплексів пари зменшуються відповідно до зменшення сили хімічних зв'язків. З цих причин при переході до Se-вмісних речовин у парі слід очікувати переважання ще менших атомних частинок [11].

При рості T_v частки одних частинок пари кристалів As_2S_3 мають чітку тенденцію до росту (S_2 , As , As_2 , AsS_7 , As_3S_2 , As_4S_3 , As_4S_4), частки інших частинок зменшуються (AsS , As_2S_2 , As_2S_3 , As_2S_4 , As_3S_4), а кількість деяких атомних комплексів залишається практично незмінною (S_8 , As_2S_3 , As_3S_3). Для стекел $As_{40}S_{60}$ зміни мас-спектрів при варіації T_v значно менші (рис. 3б). Частки більшості атомних комплексів у парі залишаються достатньо стабільними і лише деякі із них проявляють чітку тенденцію до зменшення.

Мас-спектри випаровування стекел $As_{40}S_{60}$ досить сильно змінюються в залежності від умов їх отримання. Про це свідчать як експериментальні дані, отримані різними дослідниками, так і дані, отримані в одній лабораторії, але на зразках стекел, синтезованих у різних умовах. У таких дослідженнях теж проявляються відносно «стабільні» частинки пари, частки яких у мас-спектрах мало залежать від умов синтезу вихідної речовини. До них можна віднести: S , S_2 , As , As_3 , AsS_2 , As_2S_2 , As_2S_3 , As_2S_4 , AsS_7 , As_3S_3 , As_3S_4 , As_4S_4 . Одночасно, частки багатьох атомних комплексів сильно змінюються при переході від одного зразка стекел до іншого. Серед них: As_2 , As_2S , S_7 , S_8 , As_3S , As_3S_2 , As_4S_2 , As_4S_3 , As_4S_5 . На нашу думку, така поведінка різних частинок пари зумовлюється як відмінностями структури стекел, синтезованих у різних технологічних умовах, так і відмінностями умов проведення мас-спектрометричних експериментів різними авторами. Крім того, наведені переліки атомних комплексів можуть відрізнятися і їх різною стабільністю в паровій фазі.

Відмітимо, що сумарний мас-спектрометричний склад парової фази як кристалів As_2S_3 , так і стекел $As_{40}S_{60}$, приблизно відповідає хімічному складу випаровуваної речовини у всіх проаналізованих нами роботах. При цьому із підвищенням температури випаровування дана відповідність

покращується. Так при $T_g = 400 - 500$ К у більшості даних парова фаза на 2 – 5 ат.% збагачена миш'яком, а при $T_g = 500 - 600$ К її мас-спектрометричний склад дуже близький до $As_{40}S_{60}$.

Мало залежними від умов випаровування та від структурного стану вихідного матеріалу виявилися мас-спектри кристалів AsS та стекел $As_{50}S_{50}$. Для них характерним є також збереження хімічного складу матеріалу в сумарному мас-спектрометричному складі парової фази. Крім того, у парі цих речовин кількість різних атомних частинок на 10 – 20 % менша, ніж для інших досліджених матеріалів.

Наведені дані показують, що особливості випаровування та мас-спектри матеріалів системи $As-S$ залежать не лише від їх хімічного складу, але і від структурного стану, в котрому вони знаходяться. Така закономірність підкреслюється в роботах багатьох дослідників. Так, швидкість випаровування щойно синтезованих кристалів As_4S_4 майже в п'ять разів вища, ніж відпалених [8]. Якісно і кількісно різні мас-спектри при випаровуванні різних за структурою вихідних халькогенідних стекел одного і того ж хімічного складу спостерігались і в інших роботах [11].

Проаналізовані мас-спектри матеріалів системи $As-S$ отримані при температурах випаровування, які не перевищують температури плавлення відповідних речовин. У реальних технологічних процесах випаровування вихідних матеріалів ведеться при більш високих температурах випарника (600 – 900 К). Зрозуміло, що в таких умовах мас-спектри можуть суттєво відрізнятися від розглянутих вище. Але методично методами традиційної мас-спектрометрії їх дослідити значно важче.

Висновки

Мас-спектри парових потоків при випаровування матеріалів системи $As-S$ є складними і містять більше двох десятків різних атомних комплексів. Зміна структурного стану вихідного матеріалу та технологічних умов його випаровування зумовлює суттєві зміни співвідношень

різних комплексів у мас-спектрах. При конденсації парових потоків їх мас-спектрометричний склад є важливим

структуруючим фактором аморфних плівок системи As-S.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: Физика и применение / Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
2. Іваницький В.П. Механізми формування стохастично неоднорідної структури аморфних халькогенідів. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук. – Х., 2008. – 34 с.
3. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. – Л.: Химия, 1976. – 151 с.
4. Chern G.C., Zauks J., McGhie A.R. Spin-coated amorphous chalcogenide films: thermal properties // J. Applied Physics., 1983. – V.54. – №8. – P. 4596-4601.
5. Русин А.Д. Определение энтальпий испарения и энтальпий независимых реакций по давлению насыщенного пара. Равновесия в парах серы // Вестник МГУ: Химия. – 1990. – Т.31, №1. – С. 3-7.
6. Нисельсон Л.А., Гасанов А.А., Ярошевский А.Г. Давление насыщенного пара над жидким и кристаллическим мышьяком // Доклады АН СССР. – 1990. – Т.314, №5. – С. 1166-1168.
7. Martin T.P. Arsenic sulfide clusters // Solid state commun. – 1983. – V.47. – №2. – P. 111-114.
8. Пашинкин А.С., Изергин А.А., Амиров Р.А. и др. Давление насыщенного пара и теплота образования As_4S_4 // Неорганические материалы. – 1982. – Т.18. – №8. – С. 1253-1256.
9. Perino S.C., Helms C.R. Identification of arsenic surface species on the Si (001) surface // Grain boundaries semiconductors: Proc. mater. res. soc. annu. meet. – New York, 1982. – P. 147-151.
10. Popescu A. Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program // Moldavian J. of physical sciences. – 2002. – №2.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

Стаття надійшла до редакції 14.12.2011

A.V. Dalekorey¹, Sh.Sh. Demesh¹, V.S. Kovtunenکو², R.O. Meshko¹

¹Uzhhorod National University, 13 Kapitulna Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine
e-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua.

²Cherkasy State Technological University, 460 Shevchenko Str., 18006, Cherkasy, Ukraine

As-S VAPOR MASS SPECTRA AND THEIR ROLE IN FORMATION OF AMORPHOUS FILMS

The mass spectra of As-S system thermal evaporation materials in different technological conditions are analyzed. The role of polyatomic complexes in the process of forming the structure of amorphous arsenic sulfide films are established.

Key words: mass spectrums, amorphous films, chalcogenides.

А.В. Далекорей¹, Ш.Ш. Демеш¹, В.С. Ковтуненко², Р.А. Мешко¹

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Капитульная, 13

e-mail: ivanc@mail.uzhgorod.ua

²Черкасский государственный технологический университет

18006, Черкассы, бул. Шевченко, 460

МАСС-СПЕКТРЫ ПАРОВОГО ПОТОКА ПРИ ИСПАРЕНИИ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ As-S И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

Проанализированы закономерности изменения масс-спектров паровых потоков при термическом испарении материалов системы As-S в различных технологических условиях. Установлено важную роль многоатомных комплексов пара в процессах формирования структуры аморфных пленок сульфидов мышьяка.

Ключевые слова: масс-спектры, аморфные пленки, халькогениды.