

УДК 539.219 + 621.375.826

ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК $PbGa_2S_4$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Лада А.В., Лоя В.Ю., Пуга П.П., Головей М.І.

*Інститут електронної фізики НАН України,
88000, м. Ужгород, вул. Університетська 21
e-mail: ier (a) ier.uzhgorod. ua, тел/факс (03122) 4-37-72*

Стрімкий розвиток електроніки, акустооптики та лазерних технологій стимулює пошук нових матеріалів з широким спектром властивостей. Серед таких значний інтерес представляють потрійні халькогенідні сполуки для яких характерні досить великі показники заломлення, а окремі їх представники володіють високими показниками акустооптичної добротності, що обумовлює перспективи їх практичного використання у різних галузях електронної техніки та оптики.

В даній роботі приведені результати по розробці технологічних основ одержання плівок тіогалату свинцю з метою використання їх, як захисних покриттів нелінійних електрооптичних монокристалів KH_2PO_4 (КДР) та KD_2PO_4 (ДКДР).

Мас-спектрометричні дослідження процесів випаровування тіогалату свинцю вказують на його помітне випаровування при температурі 1260 К. При цьому, в початковій стадії парової фази переважають молекули PbS , S_2 і атоми Pb та S , спостерігається незначний вміст Ga_2S , Ga , S_4 і Ga_2 . Підвищення температури випаровувача до 1430-1590 К приводить до перерозподілу інтенсивностей компонентів мас-спектрів, при цьому переважають компоненти Ga , Ga_2 і Ga_2S . Із мас-спектрометричних досліджень слідує, що випаровування носить дисоціативний характер і при низьких температурах спостерігається, в основному, випаровування сульфїду свинцю [1]. Для

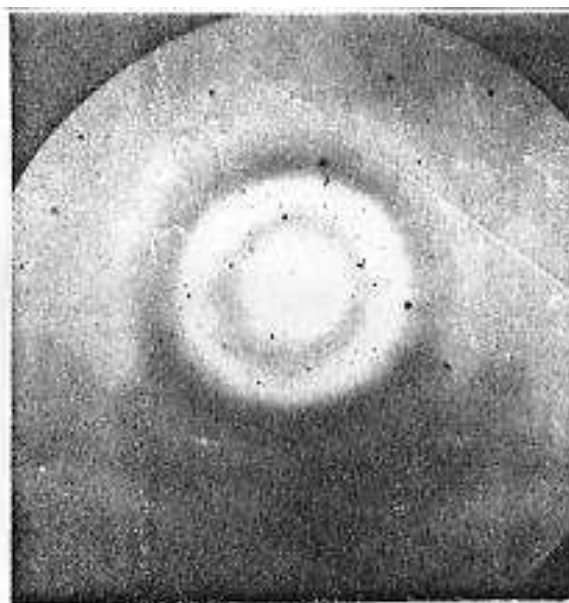
одержання плівок тіогалату свинцю стехіометричного складу, випробувано комбінації методів “дискретного випаровування” в поєднанні з методом “двох температур”. Температуру випаровування вибирали такою, щоб проходило випаровування найменш летючого компоненту. Для подачі малих порцій речовини у випаровувач розроблено спеціальний пристрій, який монтувався в переобладнаному підковпаковому просторі установки ВУП-4. Поскільки, свинцевовмісткі сполуки взаємодіють при високих температурах з танталом, молібденом, вольфрамом з виділенням вільного металічного свинцю, в якості випаровувача брали алундовий тигель, вставлений в молібденову оболонку, щоб уникнути контакту розплавленого тіогалату свинцю з молібденом.

Процес одержання плівок проводився таким чином. Оптичний елемент із КДР або ДКДР кріпили у спеціальному держаку, в якому розміщений нагрівач, температура якого контролювалася за допомогою високоточного регулятора ВРТ-3. У віброконтейнер завантажували шихту в достатній кількості для одержання плівки необхідної товщини. Систему евакуювали до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па, прогрівали оптичний елемент до температури 323-373К протягом однієї години з метою очищення з поверхні абсорбованих молекул газів та води. Після чого проводили очистку поверхні елемента іонами аргону в режимі тліючого

розряду при потенціалі 2 кВ і струмі розряду 40 мА протягом 10 хв. Випаровувач нагрівали до 1623-1673К, вмикали віброконтейнер і малими порціями подавали шихту тіогалата свинцю в нагрітий випаровувач. При цьому, оптичні елементи КДР і ДКДР прогрівали до 293, 323, 373К.

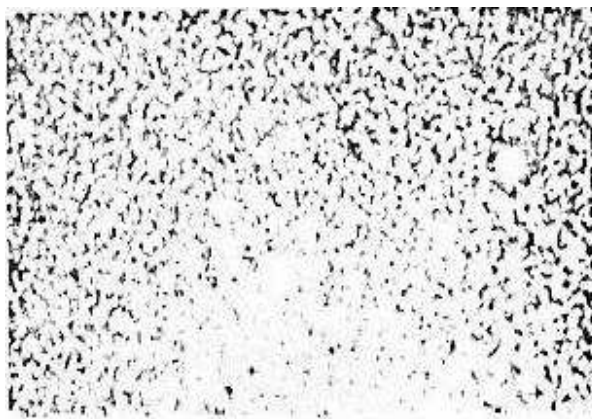
Із диференціально-термічного аналізу конденсату слідує, що на кривій нагрівання спостерігається один ендотермічний ефект при температурі 1153К. Даний ефект відтворюється і на кривій охолодження при температурі 1040К, що вказує на однофазність продукту і його відповідність вихідній речовині. Для визначення складу і структури конденсату проводили електронно-мікроскопічні дослідження вільних шарів на електронному мікроскопі ЕММА-2 методом "на просвіт". Відмінність в структурному стані плівок встановлювали за характером електронно-дифракційної картини. Електронограми знімали в режимі загальної дифракції на фотопластинки. Для одержання мікроелектронограм використовували селекторну діафрагму. Електронно-мікроскопічні зображення плівок, одержаних на підкладці, нагрітій нижче температури 373 К, – безструктурні, а на електронограмах спостерігається дифузне гало (мал. 1). При таких температурах підкладки, одержані плівки залишаються аморфними.

Електронно-мікроскопічні дослідження

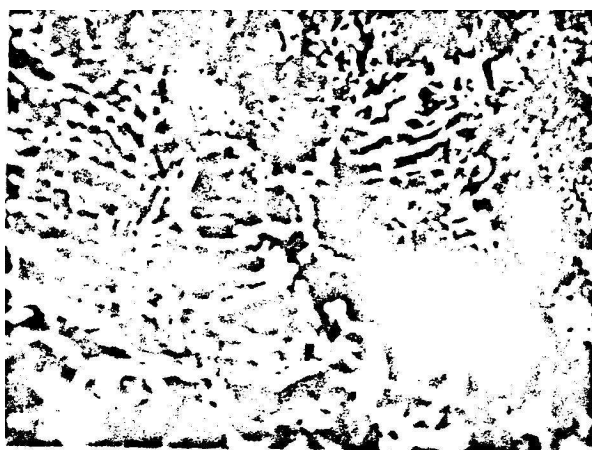


Мал.1 Електронограма тонкої плівки $PbGa_2S_4$ при $T=373$ К.

мікрорельєфу поверхні плівок $PbGa_2S_4$ показали, що для них характерна зерниста структура. На холодних підкладках, незалежно від матеріалу, ймовірно, проходить хаотичне осадження випаровуваних частинок на випадкові центри конденсації. У зв'язку з малою рухливістю атомів при даних умовах осадження, на початку росту плівки її впорядкованість практично відсутня. Так, при осадженні плівки $PbGa_2S_4$ на елемент КДР, підігрійтий до 373 К (мал. 2), ймовірно не вистачає енергії для формування зорієнтованих шарів. При цьому найбільш вірогідний механізм конденсації: пара-кристалічна фаза із утворенням мілкодисперсних шарів. Опромінення поверхні плівки рубіновим імпульсним лазером ГОР-100М потужністю 500 МВт/см²



а



б

Мал.2 Відображення поверхні тонкої плівки $PbGa_2$ Т підкладки 373 К.

а – до опромінення лазером,
б – після опромінення лазером.
Збільшено в 700 разів.

приводить до збільшення розміру зерен.

На підігрітих підкладках КСІ до (473-573) К утворення і ріст плівок проходить іншим шляхом. Відбувається зміна механізму конденсації, утворення каналів, злиття мілких островків у більш крупні, що характерне для механізму конденсації парарідина- тверда фаза із коаліценцією (мал.3). Витримка оптичних елементів ДКДР із захисними покриттями одношаровими плівками тіогалата свинцю при вологості 70%, температурі навколишнього середовища 289-303К, вказує, що ці покриття зберігають свої експлуатаційні характеристики.



а

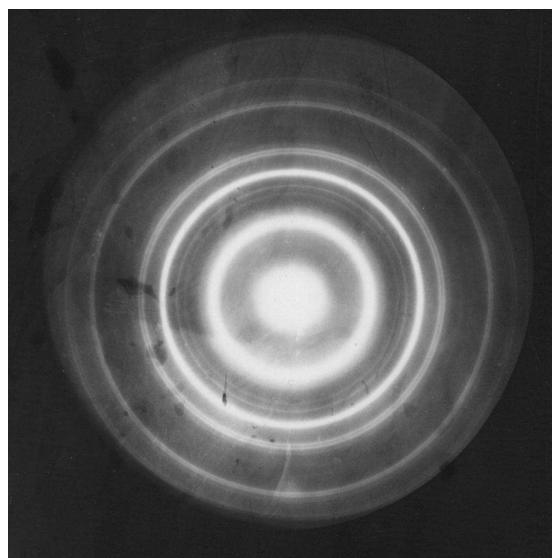


б

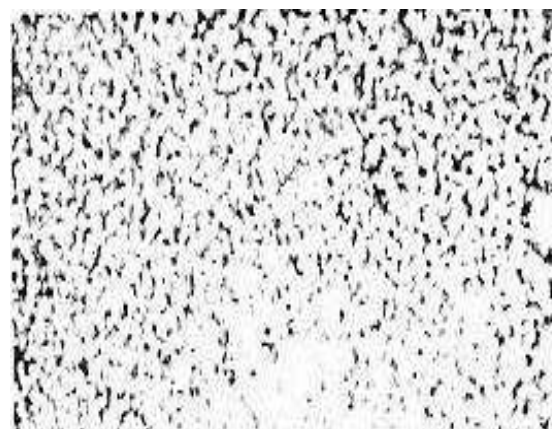
Мал.3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівки $PbGa_2S_4$, а- температура підкладки 473 К, б- температура підкладки 573 К. Збільшення в 70 000 раз.

Тривалий відпал, а також старіння плівок приводить до упорядкування структури конденсату (мал.4).

При цьому, на електроннограмах спостерігаються рефлекси, які підтверджують структурну досконалість конденсату та відповідність його структури вихідній речовині з параметрами елементарної комірки



а



б

Мал.4 Електроннограма тонкої плівки $PbGa_2S_4$ та її електронно-мікроскопічного зображення на поверхні елемента ДКДР. а- електроннограма, б- електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівки $PbGa_2S_4$. Збільшення в 15000 разів.

$a=20,69\text{\AA}$, $b=20,51\text{\AA}$, $c=12,23\text{\AA}$ [2].

Основна особливість одержання в твердій фазі аморфних, некристалічних, неперіодичних структур полягає в тому, що вони завжди утворюються в умовах, при яких не досягається мінімуму потенціальної енергії системи. Висока енергія аморфного стану впливає на величини іонних або атомних радіусів та кутів зв'язку, та умовах укладання структурних одиниць твердої речовини, яка може бути в цьому випадку надзвичайно багаточисельною. Тому, спонтанне затвердіння, що веде до утворення аморфного матеріалу, в залежності від конкретних умов, в яких воно протікає, дозволяє одержувати різноманітні неперіодичні структури, відтворюваність яких визначається повнотою повторення всіх умов їх одержання.

Статистичний характер формування такого шару конденсату із складного за складом молекулярного пучка, здійснюваного в умовах значного переохолодження і перенасичення, є однією із основних причин специфічності структури і властивостей аморфних плівок. На процеси росту і структури аморфних конденсатів суттєво впливає склад парової фази, енергетичний стан її частинок, швидкість конденсації, температура підкладки і випаровувача [3].

Універсальні методи, які б передбачали найбільш раціональні варіанти і прийоми випаровування речовин складного складу через відсутність теорії відносного формування заданих оптичних властивостей, що описують процеси утворення і росту плівок в залежності від складу парової фази не розроблені [4].

На основі термодинамічних і кінетичних співвідношень класичної теорії зародкоутворення при утворенні конденсованого матеріалу ($T_n=1/3T_{пл}$), автори [3-5] прийшли до висновку, що загальними умовами, які приводять до утворення аморфних конденсатів є такі:

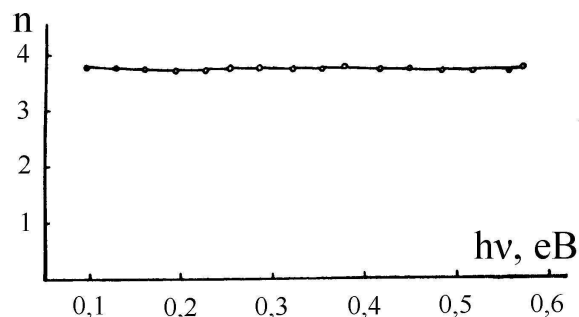
а) низькі величини температури підкладки, б) висока ступінь перенасичення парової фази,

в) випаровування сполук складного складу, близьке до миттєвого.

Характер формування структури конденсатів суттєво залежить від кількості виникаючих в ньому центрів росту, що визначається ступенем переохолодження та перенасичення газової фази. Додаткові центри росту можуть також утворюватися за рахунок складних багатоатомних комплексів, які присутні в парі, що може служити додатковою причиною обмеженого росту кристалів навіть при достатньо інерційній здатності частинок. При цьому суттєво стабілізується аморфна фаза. Загальний аналіз результатів мас-спектрометричних досліджень при одночасній фіксації всіх компонентів молекулярного пучка, дає можливість вважати, що спостережувана насиченість пару складними частинками утворює умови для одержання аморфних конденсатів $PbGa_2S_4$ для випадку їх миттєвого випаровування з високим ступенем зв'язку каркасу структури. Цей висновок підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень.

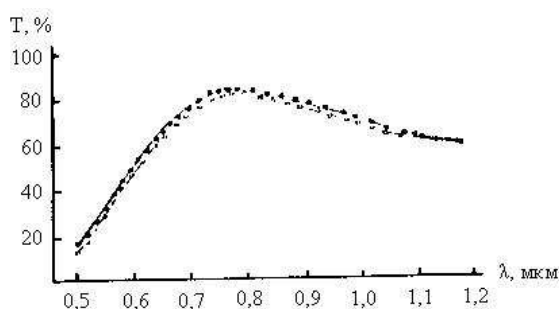
Для плівок, осаджених на поліровані підкладки монокристалів КДР і ДКДР, проведені дослідження спектрів пропускання в області прозорості. Встановлено, що в них спостерігається сильне поглинання в області 0,45 мкм, що відповідає початку крайового поглинання і добре узгоджується з даними для монокристалів $PbGa_2S_4$ [2]. Із інтерференційних спектрів пропускання та врахуванням порядку інтерференційних смуг, побудована дисперсія показника заломлення, яка приведена на мал. 5.

Значення показника заломлення конденсату $PbGa_2S_4$ в області прозорості становить 3,75. Слід відмітити, що для плівок



Мал. 5. Дисперсія показника заломлення конденсату $PbGa_2S_4$.

PbGa_2S_4 характерна висока адгезія з підкладкою КДР і ДКДР, яка складає величину $1 \cdot 10^7$ Па. Кліматичні дослідження в камері тепла і холоду "GRÖNLAND" при температурі 313К і відносній вологості 95%, протягом 24 годин показали, що світлопропускання елемента ДКДР з круговим покриттям одношаруватої плівки PbGa_2S_4 змінюється несуттєво (мал.6).



Мал.6 Спектр пропускання елемента ДКДР з круговим покриттям одношаруватої плівки тіогалата свинцю. $V = 35 \text{ \AA/сек}$, $h = 0,53 \text{ мкм}$.

-●- - до випробування,
-○- - після випробування.

Позитивний ефект, що спостерігається, свідчить про перспективність тонких шарів PbGa_2S_4 в якості захисних покриттів водорозчинних кристалів КДР і ДКДР.

Література

1. Головей М.И., Лада А.В., Лоя В.Ю., Головей В.М. Исследование характера осаждения и некоторые свойства пленок тиогалата свинца // В кн. Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников. Тез. докл. IV Респ. конф. – Ужгород. – 1981. – С. 123-124.
2. Головей В.М., Оболончик В.А., Лада А.В. Получение и исследование некоторых свойств PbGa_2S_4 // Изв. А.Н. СССР Неорг. материалы. – 1981. Т. 17. - № 3. – С. 540-541.
3. Палатник А.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. – М.: Энергия. – 1973. – С. 296.
4. Campbell D.S. Preparation methods for thin films. Phys. World. Thin Films, New York – London. p. 9-48. 1976.
5. Formations of amorphous condensates from the vapour phase General theory. – J. Non. Cryst. Solids. 16, № 1, - p. 128-142. 1974.

PRODUCTION OF PbGa_2S_4 THIN FILMS AND STUDIES OF THEIR PROPERTIES

Lada A.V., Loya V.Yu., Puga P.P., Holovey V.M.

The results on studying the development of technological principles of production of lead tiogallate films used as protective coatings for non-linear electro-optical KDP and DKDP single crystals are presented. It has been shown that, depending on the technological conditions of production, different formation of the condensate structure takes place. The refractive index dispersion of the PbGa_2S_4 films, the film-to-substrate adhesion and the dependence of the optical characteristics on the climatic factors have been investigated.