

C.Z.U.538.9

OBȚINEREA STRATURILOR SUBȚIRI DE $ZnSe$ PRIN METODA EVAPORĂRII TERMICE ÎN VID

Mihail Popa (Universitatea de Stat „Alec Russo”, Republica Moldova),
Gheorghe Ioan Rusu (Universitatea „Al. I. Cuza”, Romania)

Au fost obținute straturi subțiri de $ZnSe$ prin metoda evaporării termice în vid, în volum cvasi-închis, folosind instalația de tip UVN-70A-1. Pentru a prepara probe cu caracteristici structurale diverse și deci cu proprietăți electrice și optice posibil diferite, au fost proiectate și realizate unele dispozitive suplimentare la instalația de depunere: dispozitiv de fixare a suporturilor, măști pentru prepararea straturilor subțiri și a suporturilor, ecrane de protecție etc. Dispozitivele realizate au permis obținerea unor straturi subțiri policristaline de $ZnSe$ în diverse condiții: temperatura suportului în timpul depunerii a variat între 1000 și 1500 K. Distanța evaporator – suport a fost modificată între 70 și 120 mm. Au fost obținute straturi subțiri cu grosimi cuprinse între 0.15 și 1.

Introducere

Straturile subțiri se aplică pe scară largă în numeroase domenii ale științei și tehnicii. Cele mai spectaculoase aplicații ale straturilor subțiri metalice, semiconductoare, dielectrice etc. se fac în microelectronică, electronica frecvențelor înalte, tehnica laserilor, automată și calculatoare etc.

Cu straturi subțiri se construiesc filtre și oglinzi optice speciale, tensometre, detectoare de radiații, bolometre, baterii solare, dispozitive optoelectronice și alte numeroase și variate dispozitive mult solicitate în industrie și tehnică [1-3].

Ca urmare, odată cu creșterea aplicațiilor straturilor subțiri, a crescut și interesul față de proprietățile și caracteristicile acestor straturi, au fost elaborate metode noi de obținere a acestora.

Straturile subțiri pot fi obținute prin metode mecanice, chimice, precum și prin condensare din fază gazoasă. Metoda condensării din fază gazoasă înscrie mai multe procedee prin care pot fi obținute straturile subțiri: evaporare termică în vid, pulverizare catodică, pulverizare în plasmă, reacție în fază de vapori (creștere epitaxială), reacții de oxidare etc.

Cel mai frecvent utilizat procedeu de obținere a straturilor subțiri prin condensare din fază gazoasă este evaporarea termică în vid sau în atmosferă inertă, acest procedeu prezentând avantajele care-l fac accesibil și, ca atare, destul de răspândit.

În calitate de material de evaporat am folosit cristale de seleniură de zinc. Straturile obținute au fost utilizate pentru studiul proprietăților electrice, optice și fotoelectrice ale $ZnSe$. Obținerea straturilor de înaltă calitate, corelarea condițiilor de depunere cu structura acestora au constituit obiectivele cercetării noastre. O altă sarcină importantă a fost studierea influenței tratamentului termic asupra structurii și morfologiei de suprafață a eșantioanelor obținute.

Conținutul lucrării

Procesul de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid decurge în două etape principale: evaporarea substanței care trebuie depusă și condensarea ei ulterioară pe un suport adecvat. Procesul de condensare depinde **puternic** de temperatura suportului, de natura și gradul lui de curățenie, precum și de alți parametri, care pot varia în timpul formării stratului pe suportul de condensare. Dintre aceștia pot fi menționați unii parametri intrinseci, proprii substanței evaporate (temperatura de topire, de sublimare, natura materialului etc.), precum și unii parametri care caracterizează procesul de evaporare-condensare, cum ar fi distanța evaporator-suport, gradul de vid, densitatea fasciculului atomic (molecular), temperatura critică de condensare, mobilitatea atomilor pe suprafața suportului, prezența câmpurilor magnetice sau electrice, a radiațiilor, a impurităților etc. De parametrii enumerați depinde în mare măsură structura cristalină, aderența la suport, grosimea, compoziția stoechiometrică, precum și alte proprietăți fizico-chimice ale straturilor subțiri obținute.

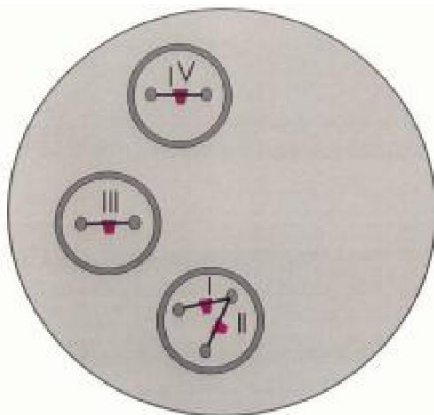


Fig. 1. Poziția evaporatoarelor în interiorul camerei de evaporare.

Pentru prepararea straturilor subțiri de $ZnSe$ s-a utilizat instalația automată de depunere în vid tip UVN – 70A – 1, în care depunerea straturilor se poate face simultan cu patru evaporatoare (trei poziții de evaporare) (fig. 1) cu posibilitatea de a obține 6×18 eșantioane (18 dispozitive de fixare \times 6 suporturi) în același timp sau se poate utiliza un singur evaporator, într-o cameră de depunere semiînchisă și cu un volum mai mic decât al incintei de lucru (fig. 2).

În cazul folosirii simultane a celor patru evaporatoare, se acționează un mecanism special (9) care rotește suporturile (7) cu o viteză constantă. Aceasta poate fi modificată în funcție de condițiile de depunere.

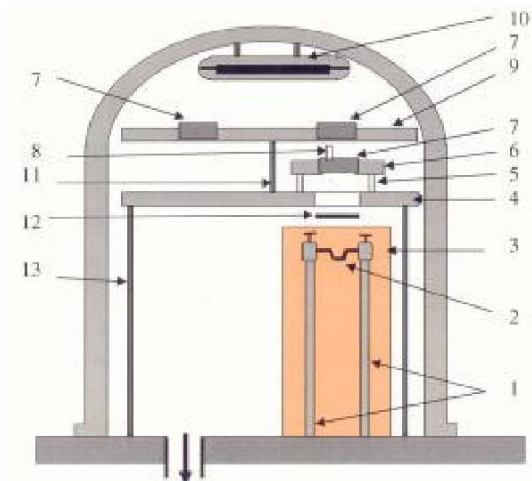


Fig. 2. Incinta de depunere a straturilor subțiri de *ZnSe* prin evaporare termică în vid. Elemente componente: 1 – tije metalice; 2 – evaporator; 3 – cameră de depunere semiînchisă; 4 – mască metalică; 5 – suporturi izolatoare; 6 – placă-suport; 7 – dispozitiv de fixare a suporturilor; 8 – termistor; 9 – dispozitiv de rotire a suporturilor; 10 – lămpi cu halogen; 11 – ax rotitor; 12 – ecran mobil; 13 – tije metalice.

Partea principală a instalației de vid este clopotul (fig. 2), care este confecționat din o țel inoxidabil și nemagnetic și are două ferestre rotunde cu diametrul de 150 mm fiecare, destinate observării și controlului evaporării substanței din evaporator. Pe pereții exteriori ai clopotului este fixată o serpentină prin care circulă apa necesară răcirii sistemului. Ridicarea și coborârea clopotului se face cu un dispozitiv de acționare hidraulică [4].

Vidul preliminar ($5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2}$ Torr) se realizează cu ajutorul unei pompe rotative mecanice. În cazul în care instalația funcționează cu răcire cu apă, pompa de difuzie cu ulei realizează un vid de 10^{-5} Torr, iar în cazul folosirii azotului lichid se poate atinge o presiune de 10^{-6} Torr [4].

Timpul de evaporare se poate măsura fie direct cu un cronometru, fie cu un dispozitiv de înregistrare automată a timpului. Ecranul mobil (12) se deplasează marcând începutul evaporării și se închide la sfârșitul acesteia.

Încălzirea suporturilor se face cu două lămpi cu halogen (10) fixate în partea superioară a clopotului și funcționarea lor este comandată de pe un panou special al dispozitivului pentru măsurarea și reglarea temperaturii tip KS 2.

Instalația de evaporare termică în vid tip UVN – 70A – 1 poate funcționa în două regimuri [4]:

- a) manual, în care succesiunea conectării elementelor este aleasă de un operator și se efectuează manual;
- b) automat, în care toate operațiile procesului de evacuare după pregătirea

instalației de lucru și pornirea pompei mecanice se efectuează automat.

Pentru prepararea straturilor subțiri de ZnSe, s-au folosit evaporatoare din wolfram, confecționate în formă de tăviță. Cristalele de ZnSe, fiind încălzite prin efect Joule, trec direct din stare solidă în stare de vapori, adică sublimază, și, după parcurgerea distanței evaporator-suport, condensează pe suport.

Calitatea și proprietățile straturilor subțiri depind foarte mult de natura și alte caracteristici ale suportului, cum ar fi gradul de curățenie, asperitățile suprafeței, temperatura suportului în timpul depunerii, coeficientul de dilatare termică etc. Suportul trebuie să nu reacționeze chimic cu substanța depusă, să aibă coeficient de dilatare termică cât mai apropiat de al materialului depus, să aibă o rezistență mecanică bună, grosime adecvată etc. În cazul în care este necesar, suportul trebuie să permită încălziri la temperaturi ridicate (sute de grade) sau răcirii la temperaturi joase (azot sau heliu lichid).

Este evident că numărul materialelor care satisfac aceste cerințe este relativ mic, iar în prezent se fac cercetări intense în vederea obținerii unor materiale speciale pentru suporturi, se îmbunătățesc mereu vechile materiale (sticla, ceramica, mica etc.).

Pentru prepararea straturilor subțiri de ZnSe s-au folosit suporturi de sticlă (lame de microscop), care au fost tăiate cu diamantul de diferite dimensiuni (1,5 × 1,5 cm, 1,5 × 3,5 cm și 2,0 × 4,0 cm). Pentru unele măsurători s-au folosit și suporturi de Al₂O₃.

Anterior depunerii, pentru îndepărtarea impurităților, suporturile se introduceau în amestec cromic unde se mențineau un timp îndelungat (peste 24h). După aceea, se scoteau și se clăteau cu apă distilată de câteva ori. Pentru îndepărtarea urmelor de săruri, suporturile se clăteau apoi și în alcool etilic (98%) și se puneau la uscat.

Amestecul cromic folosit la curățire se prepară în felul următor. La început, se prepară o soluție saturată de bicromat de potasiu (K₂Cr₂O₇). Se pune pe baia de apă la 60 – 70 °C și se toarnă cu atenție acid sulfuric. Trebuie menționat că în ambele operații se agită permanent soluția cu un agitator. Ca rezultat, va precipita anhidrida cromică. Se toarnă, în continuare, acid sulfuric până la dizolvarea completă a anhidridei cromice și soluția devine bună de utilizat.

Această metodă de curățare a suporturilor înainte de depunerea straturilor subțiri, precum și alte metode de pregătire a acestora, sunt descrise mai detaliat în alte izvoare [1, 2, 5, 6].

Pentru fixarea suporturilor în timpul evaporării, s-a confecționat un dispozitiv special (fig. 3), care reprezintă o placă metalică în care au fost săpate șase locașuri de dimensiuni egale cu cele ale suportului. De asemenea, au fost confecționate măști pentru prepararea straturilor subțiri cu o configurație geometrică dorită (fig. 4a) și pentru depunerea electrozilor (fig. 4b și 4c). Acestea au fost confecționate din folii metalice (alamă, duraluminiu etc.) care au o presiune mică de vapori la temperaturile de depunere a straturilor și un coeficient de dilatare termică redus.

Temperatura evaporatorului (T_{ev}) în timpul depunerii a fost măsurată cu un

termocuplu Pt-PtRh și putea varia în intervalul 1000 – 1500 K. Temperatura suporturilor (T_{sup}) a fost măsurată cu ajutorul unui termistor (8) și a unui milivoltmetru, care are două ace limitatoare. Unul dintre acestea se fixează la temperatura camerei, cel de-al doilea se stabilește la temperatura necesară a suportului. Acul milivoltmetrului, odată cu creșterea temperaturii în incintă, se deplasează între cele două limitatoare și, ajungând în dreptul acului roșu, se oprește, indicând momentul începerii evaporării. Temperatura suporturilor (T_{sup}) în timpul depunerii a fost aleasă între 300 și 600 K.

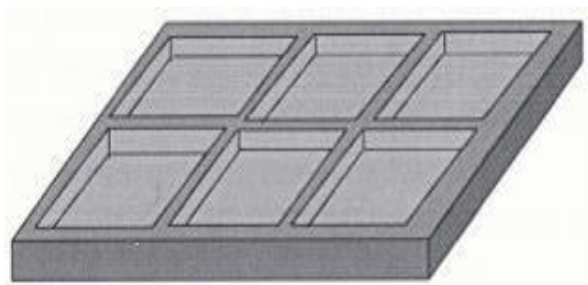


Fig. 3. Dispozitiv de fixare a suporturilor.

Modificarea condițiilor de depunere s-a efectuat prin variația temperaturii suportului și a temperaturii evaporatorului. În varianta utilizată (fig. 2) spațiul de depunere a fost limitat printr-o incintă cilindrică de sticlă. Distanța evaporator – suport putea fi modificată fie prin schimbarea înălțimii electrozilor metalici (1), fie prin modificarea înălțimii suporturilor izolatoare (6). Ea a variat între 70 și 120 mm.

O serie de eșantioane cu ZnSe au fost preparate folosind instalația semiautomată de depunere în vid VUP- 5 [7]. Incinta de depunere reprezintă un clopot din inox (de dimensiuni mai mici față de instalația UVN-70A-1) prevăzut cu două ferestre pentru observarea procesului de evaporare. Camera de depunere reprezintă un cilindru din sticlă termorezistentă cu diametrul de 7 cm și înălțimea de 8 cm. Evaporarea se face de la un singur evaporator, suporturile pot fi rotite în timpul depunerii, iar încălzirea suporturilor se face cu un cuptor special. Distanța evaporator-suport este constantă. Construcția, principiul de funcționare și modul de operare este analog cu cel al instalației de evaporare termică în vid, tip UVN-70A-

1.

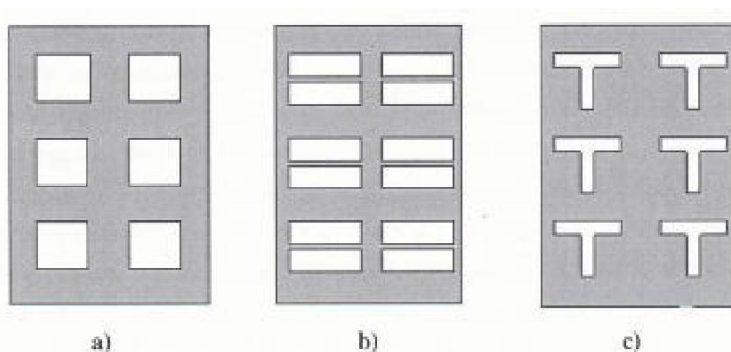


Fig. 4. Măști folosite pentru prepararea straturilor subțiri (a) și a electrozilor (b, c).

În scopul cercetării dependenței de temperatură a conductivității electrice, precum și pentru studiul curbelor de relaxare a fotoconductivității, s-au confecționat celule de măsură tip suprafață cu electrozi sub formă de straturi subțiri cu grosimi de $1 - 2 \mu\text{m}$, depuși pe suport prin evaporare termică în vid înainte sau după depunerea stratului (fig. 5a și 5b). Distanța dintre electrozi a variat între $2 - 5 \text{ mm}$. În calitate de material pentru prepararea electrozilor s-a folosit *In* și *In-Ga*.

Pentru studiul caracteristicilor curent-tensiune, s-au folosit celulele de tip sandwich (fig. 5c). Pentru confecționarea acestor celule, la început, se depune primul electrod de *In* (folosind masca 4c) pe suportul de sticlă, după care urmează depunerea stratului subțire de *ZnSe* (folosind masca 4a) și în final – al II-lea electrod pe direcție perpendiculară pe primul electrod.

Pentru studiul proprietăților optice (transmisia, reflexia, absorbția), s-au folosit eșantioane fără electrozi (de tip „suport – strat”). Grosimile straturilor subțiri de *ZnSe*, utilizate de noi, au avut valori cuprinse între $0,15 \mu\text{m}$ și $1,70 \mu\text{m}$.

Pentru straturile subțiri de *ZnSe* am efectuat studii de structură prin difracție de radiații *X* (X-ray Diffraction – XRD), difracție de electroni (Electron Diffraction) și investigații ale morfologiei suprafeței prin microscopie cu forță atomică (Atomic Force Microscopy – AFM), microscopie electronică de baleaj (Scanning Electron Microscopy – SEM) și microscopie electronică prin transmisie (Transmission Electron Microscopy – TEM) [8].

Analiza eșantioanelor obținute a demonstrat că straturile obținute sunt policristaline, cu cristalite de dimensiuni mici și au o structură cubică de tip blendă de zinc. Straturile sunt compacte și prezintă o rugozitate mică [8].

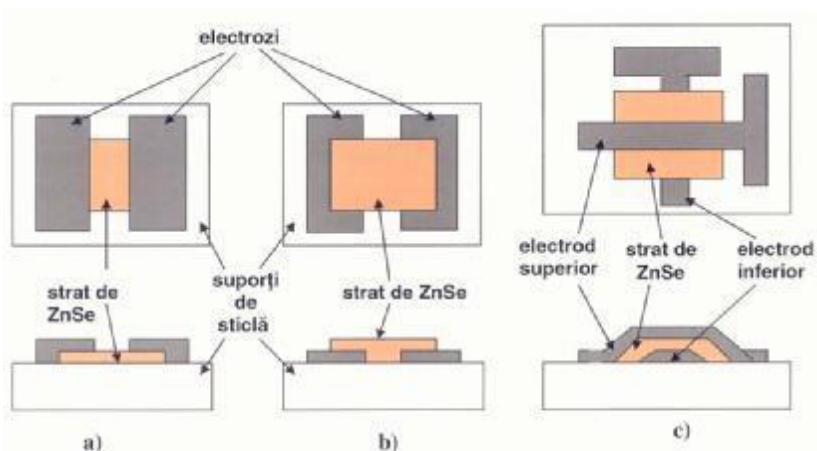


Fig. 5. Celule tip suprafață (a, b) și tip sandwich (c).

Concluzii

În comparație cu alte metode de obținere, evaporarea termică în vid prezintă o serie de avantaje, dintre care menționăm: utilizarea unor instalații de depunere mai simple (în comparație, de exemplu, cu pulverizarea catodică; obținerea unor viteze mari de depunere; posibilitatea efectuării unui control riguros al parametrilor de depunere; posibilitatea de control a grosimii stratului în timpul procesului de depunere și, drept urmare, posibilitatea obținerii straturilor cu grosimi prestabilite; obținerea straturilor de puritate înaltă, întrucât procesele au loc în vid înaintat.

Bibliografie

1. Maissel, L. I., Glang, R., *Handbook of Thin Film Technology*, New York, McGraw Hill Book, 1970, 568 p.
2. Слущкая, В. В., *Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот*, Москва, Советское Радио, 1967, 320 стр.
3. Spînulescu, I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, București, Ed. Științifică, 1975, 458 p.
4. *Prospectul instalației de evaporare termică în vid UVN-70A-1 (DEM 3.270.003Φ)*, 80 p.
5. Gîdea, S., Protopopescu, M., Drimer, D., *Metalurgia fizică a semiconductorilor*, București, Ed. Acad., 1963, 340 p.
6. Gîdea, S., Protopopescu, M., Drimer, D., *Metalurgia fizică a materialelor semiconductoare*, București, Ed. Acad., 1967, 540 p.

7. *Prospectul instalației de evaporare termică în vid VUP-5 (Nr.2.950.122.TO)*, 80 p.
8. Popa, M. E., *Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale unor compuși semiconductori binari în straturi subțiri. Rezumatul tezei de doctorat*, Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași, 2003, 56 p.

THE DEPOSITION OF ZnSe THIN FILMS BY THERMAL EVAPORATION TECHNIQUE UNDER VACUUM

Mihail Popa (State University „Alec Russo”, Republic of Moldova)

Gheorghe Ioan Rusu (University „Al. I. Cuza”, Romania)

ZnSe thin films by quasi -closed volume thermal evaporation technique under vacuum, using machine UVN-70A-1, have been obtained. To prepare samples with variated structural characteristics and probably optical and electrical properties, some additional devices at the installation of deposited were projected and realized: a device to fix the supports, masks for preparing the thin films and electrodes, protection fences, etc. The realized devices gave the possibility to obtain some thin polycrystalline films of *ZnSe* in different conditions: the support's temperature during the deposition varied from 1000 to 1500 K. The distance between the support and the evaporator was modified from 70 to 120 mm. The thickness of the obtained films was from 0.15 to 1.70 μm .

Prezentat la redacție la 12 ianuarie 2006