

УДК 621.315.592
© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. В. Колобов, Ю. П. Костиков, С. С. Лантратова, В. М. Любин

Методом фотоэлектронной спектроскопии показано, что химический состав приповерхностной области свежеприготовленных пленок As_2Se_3 , $AsSe$, As_3Se_2 одинаков. В циклах облучение—отжиг происходят обратимые изменения состава поверхности и значений энергии связей $3dSe$, а также положению края валентной зоны (на 0.2 эВ), которое коррелирует с данными по фотопотемнению пленок. Сделан вывод о том, что структура и состав приповерхностной области пленок, а также фотоструктурные превращения в ней существенно отличаются от таковых в толще пленки.

Известно, что под действием света в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) происходят фотоструктурные превращения [1, 2], однако характер этих изменений в структуре полупроводника, несмотря на привлечение таких современных методов, как комбинационное рассеяние [3], EXAFS [4, 5] и др., окончательно не выяснен. В этой связи представляет большой интерес применение для исследования фотоструктурных превращений фотоэлектронной спектроскопии, дающей информацию об электронной структуре поверхности твердого тела. Это тем более интересно потому, что недавно были обнаружены сильные фотостимулированные изменения свойств поверхности ХСП [6, 7].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования свежеприготовленных, отожженных и облученных пленок ХСП методом фотоэлектронной спектроскопии.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Исследуемые пленки готовились испарением в вакууме на стеклянные подложки ХСП соответствующего состава и имели толщину 0.1—1.5 мкм. Пленки облучались либо монохроматическим светом He—Ne лазера ($\lambda=0.63$ нм), либо полихроматическим светом от лампы накаливания. Отжиг проводился при температуре 190 °С в течение 15—30 мин на воздухе (условия, при которых осуществляется термическое восстановление оптических параметров фотопотемненных пленок ХСП). Электронные спектры образцов снимались на спектрофотометре Hewlett—Packard 5950A (возбуждающее излучение AlK_{α}). Толщина анализируемой области составляет ~ 100 Å. Наиболее подробно исследованы пленки $AsSe$, обладающие выраженными фотоструктурными превращениями.

2. Экспериментальные результаты

Для изучения фотоэлектронных спектров были взяты образцы, прошедшие несколько (от одного до трех) последовательных циклов облучения и отжига.

Состав	Толщина, мкм	Предыстория*	3dSe, эВ	3dAs, эВ	[As]/[Se] [As]/[S]
As ₂ Se ₃	1.2	Свеж.			0.95
		Отож.			0.88
		Обл.'			0.56
AsSe	1.0	Свеж.	54.7	42.2	1.04
		обл.	54.8	42.6	
		Отож.	54.8	42.7	0.66
		обл.'	54.7	42.4	0.56
As ₃ Se ₂	0.9	Свеж.			1.04
As ₂ Se ₃	2	(Стекло)	54.2	42.0	0.65
AsSe	То же		53.9	42.0	1.02
As ₃ Se ₂	» »		53.9	41.4	1.52
As ₂ S ₃	1.1	Свеж.			0.66
		Обл.			0.55
		Отож.			0.66
		Обл.'			0.55

* Свеж. — свежеприготовленная пленка, обл. — свежеприготовленная пленка после однократного облучения, отож. — та же пленка после отжига, обл.' — отожженная пленка после облучения.

Энергии связи электронов 3d-оболочки мышьяка и селена (3dAs и 3dSe), а также состав поверхности образцов как отношение атомных концентраций мышьяка и селена (серы) [As]/[Se] или [As]/[S] приведены в таблице, куда включены также данные для некоторых монокристаллических

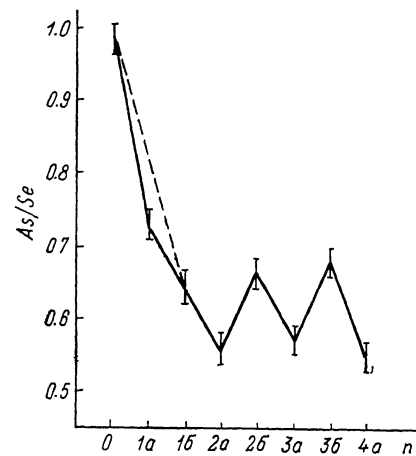


Рис. 1. Фото- и термостимулированные изменения приповерхностной области пленок AsSe в циклах облучение—отжиг.

0 — свеженапыленная пленка; 1a — свеженапыленная пленка после однократного облучения; 1б — свежеприготовленная пленка после отжига; 2a — пленка, претерпевшая последовательность n циклов отжиг—облучение; 2б — пленка, претерпевшая последовательность n циклов облучение—отжиг.

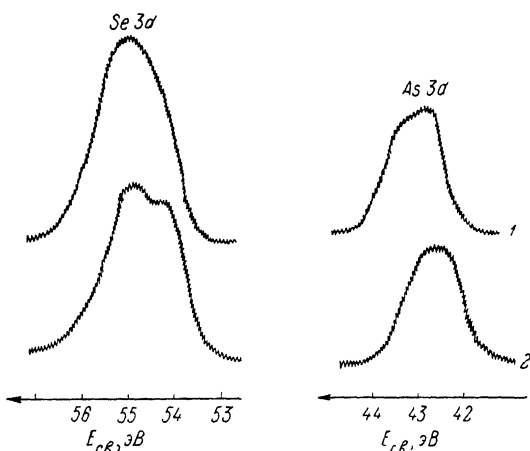


Рис. 2. Обратимое изменение спектров электронов 3d-оболочек мышьяка и селена в цикле облучение—отжиг.

1 — отжиг, 2 — облучение

стекло системы As—Se. Видно, что экспериментально определенный состав объемных ХСП с точностью $\pm 2\%$ соответствует заданному, а значения энергий связей в пределах экспериментальных ошибок совпадают с литературными данными [8].

Сравнение энергий связи в монокристалле (AsSe) и в пленках показывает, что наблюдается возрастание энергии связи 3dSe от 54.2 эВ в монокристалле до 54.7 эВ в пленке. Состояние атомов мышьяка практически не меняется, энергии связи 3dAs в монокристалле и в пленке совпадают в пределах ошибки. Облучение или отжиг свежеприготовленной пленки приводит

к увеличению энергии связи $3dAs$ от 42.2 до 42.7 эВ при практически неизменной энергии связи $3dSe$.

Следует отметить и ряд особенностей, связанных с химическим составом приповерхностной области. Состав поверхности свежеприготовленных пленок системы As—Se практически одинаков ($[As]/[Se]=1$), хотя пленки получены термическим испарением материала разного состава. В то же время в среднем состав пленок системы As—Se, полученных испарением, соответствует составу исходного стекла.¹

Обращает на себя внимание изменение химического состава ХСП в процессе облучения и отжига (за исключением первого цикла). Под действием отжига состав пленки ХСП приближается к стехиометрическому, облучение приводит к обогащению приповерхностной области халькогеном, последующий отжиг приводит к восстановлению «стехиометрического» состава. Этот процесс, за исключением первого цикла, полностью обратим (рис. 1). Полученный результат коррелирует с данными работы [9] для обратимого цикла в пленках стехиометрического состава As_2Se_3 .

В отличие от сказанного, состав приповерхностной области свежеприготовленных пленок As_2S_3 соответствует стехиометрии и не меняется при отжиге. Что касается обратимого цикла облучение—отжиг, то изменение состава для пленок As_2S_3 аналогично таковому в пленках системы As—Se.

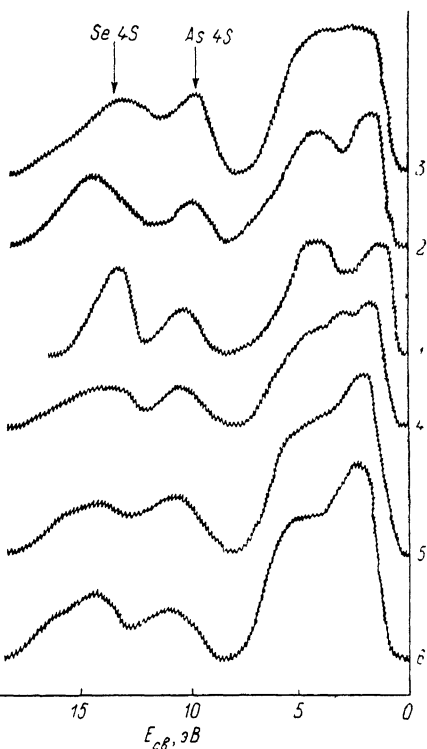


Рис. 3. Спектры валентной зоны монокристаллических стекол As_2Se_3 (1), $AsSe$ (2), As_3Se_2 (3) и пленки $AsSe$ (4 — свеженанесенная, 5 отожженная, 6 — облученная).

Заметим также, что на обратимом участке при облучении пленок $AsSe$ в спектре $3dSe$ появляется дополнительная линия при 54.0 эВ (рис. 2).

На рис. 3 показаны спектры валентных электронов монокристаллических стекол As_2Se_3 , $AsSe$ и As_3Se_2 и пленки $AsSe$. Видно, что распределение электронов в валентной зоне в монокристаллах и в тонкой пленке различно. В спектрах монокристаллических стекол наблюдаются две полосы с максимумами при 1.7 и 4 эВ,² что хорошо коррелирует с литературными данными [10]. Эти полосы четко разграничены в As_2Se_3 и $AsSe$ и перекрываются в As_3Se_2 , а амплитуды полос близки по величине.

Что касается спектра тонкой пленки $AsSe$, то прежде всего следует отметить существенное различие интенсивностей этих полос. В свежеприготовленной пленке, кроме того, видна дополнительная полоса при 2.3 эВ.

Облучение и отжиг приводят к значительной перестройке валентной зоны. Кроме того, в обратимом цикле наблюдается смещение валентной зоны облученных пленок на 0.2 эВ в сторону меньших энергий.

¹ Авторы приносят благодарность С. Г. Конникову за исследование состава пленочных и монокристаллических образцов ХСП с помощью электронного зонда.

² Приведенные значения энергий даны относительно уровня Ферми спектрометра.

Фотоэлектронные спектры. Из того факта, что в монокристаллических и свежеприготовленных пленочных образцах энергии связи мышьяка одинаковы, а энергии связи селена в пленках выше, можно сделать вывод о том, что различие в структуре свежеприготовленных пленок и монокристаллических стекол связано в основном с состоянием атомов селена. Возможно, однако, что этот вывод справедлив только для тонкой приповерхностной области, так как анализ структуры монокристаллов и пленок AsSe методом EXAFS [11] показал, что окружение атомов мышьяка также существенно различно в пленках и монокристаллических стеклах.

Наблюдавшееся увеличение энергии связи $3d_{As}$ от 42.2 до 42.6 эВ (при неизменности энергии связи $3d_{Se}$) при облучении или отжиге свежеприготовленных пленок коррелирует с известными литературными данными [12] и обусловлено, вероятно, тем что происходящие структурные превращения при отжиге или первом облучении происходят преимущественно в подрешетке мышьяка.

Появление дополнительной линии с энергией 54.0 эВ в облученной пленке AsSe в обратимом цикле связано, вероятно, с появлением неэквивалентных состояний атомов селена. Судя по асимметрии пика, такие состояния присутствуют и в отожженных пленках, но выражены существенно слабее. Предположение о двух различных структурных состояниях атома селена и фотоиндуцированных переходах между ними находится в согласии с конфигурационной моделью фотоструктурных превращений в ХСП [13] и наблюдавшимся методом EXAFS изменением валентных углов на атомах селена.

Рассмотрим теперь структуру валентной зоны ХСП. Согласно расчету [14], низкоэнергетическая полоса валентной зоны формируется в основном электронами неподеленных пар селена, тогда как высокоэнергетическая полоса отвечает главным образом $4p$ -электронам селена, участвующим в образовании химической связи. Интенсивности этих полос практически одинаковы.

Перераспределение интенсивности этих полос (возрастание низкоэнергетической и уменьшение высокоэнергетической) в валентной зоне пленочных образцов, а также изменение ее структуры в свежеприготовленных пленках могут быть поняты на основе следующих соображений: а) в пленках появляются неэквивалентные (по сравнению с монокристаллическим стеклом) связи As—Se; б) в пленках в образовании связей принимает участие в среднем меньшее число электронов на атом, чем в стехиометрическом монокристалле As_2Se_3 , а электроны, не участвующие в связывании, дестабилизируются примерно в область энергий, характерную для неподеленных электронных пар; в) структурные особенности строения пленок приводят к вытеснению электронов неподеленных пар из области энергий связевых электронов.

Обнаруженный сдвиг валентной зоны в сторону меньших энергий на 0.2 эВ совпадает с известными значениями величины фотостимулированного сдвига края поглощения [1]. Отсюда, вероятно, можно сделать вывод о том, что фотопотемнение связано главным образом с изменениями структуры валентной зоны, а не зоны проводимости.

Химический состав приповерхностной области пленок. Как показали эксперименты, химический состав приповерхностной области свежеприготовленных пленок ХСП As_2Se_3 , AsSe и As_3Se_2 одинаков и близок к $As_{50}Se_{50}$, в то время как в пленках As_2S_3 состав приповерхностной области соответствует стехиометрии пленки. Можно думать, что такое различие связано с тем фактом, что мышьяк и селен расположены рядом в Периодической системе элементов и имеют близкие атомные размеры. Поэтому в приповерхностной области свежеприготовленных пленок, где упорядоченность низка, атомы мышьяка и селена распределены статистически. В противоположность этому атомы мышьяка и серы значительно различаются по своим размерам, поэтому

существование ближнего и промежуточного порядков в объеме пленки определяет и распределение атомов на поверхности, что и обуславливает, вероятно, соответствие химического состава приповерхностной области свежеприготовленной пленки As_2S_3 стехиометрии основного объема.

Отжиг приводит к упорядочению пленки и формированию термодинамически наиболее устойчивой структуры. Энергетически наиболее выгодно формирование гетеросвязей ($E_{As-As}=32.1$, $E_{As-Se}=41.7$ ккал/моль [15]), что и приводит к установлению соотношения компонентов 2 : 3.

При объяснении наблюдавшихся изменений химического состава приповерхностной области пленок при облучении необходимо рассмотреть два возможных процесса: 1) фотостимулированное испарение мышьяка и 2) его «уход» из облучаемой области в необлучаемую. Однозначного ответа на сегодняшний день не существует. С одной стороны, наши эксперименты по анализу химического состава поверхности образца-спутника, примыкающего к пленке во время облучения, не показали наличия следов переиспаренного мышьяка. С другой стороны, существуют данные о том, что при облучении мышьякосодержащих ХСП светом имеет место образование летучих окислов мышьяка [16]. Для окончательного ответа на вопрос о механизме фотостимулированного изменения состава приповерхностной области нужны дополнительные исследования.

Таким образом, применение фотоэлектронной спектроскопии позволило получить ряд новых данных о характере фотостимулированных процессов в пленках ХСП и, в частности, показало, что структура и состав приповерхностной области, а также фотостимулированные структурные превращения в ней существенно отличаются от таковых в толще пленки.

Список литературы

- [1] Lyubin V. M. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97—98. P. 47—54.
- [2] Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 81. N 1. P. 71—75.
- [3] Frumar M., Firth A. P., Owen A. E. // Phil. Mag. 1984. V. 50. N 4. P. 463—475.
- [4] Gladden L. F., Elliott S. R., Greaves G. N. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 106. N 2. P. 189—192.
- [5] Yang C. Y., Lee J. M., Paesler M. A., Sayers D. E. // J. de Physique Colloque C8. 1986. Suppl. N 12. V. 47. P. 387—390.
- [6] Колобов А. В., Любин В. М. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 5. С. 376—378.
- [7] Bedel'baeva G. E., Kolobov A. V., Lyubin V. M. // Phil. Mag. 1989. V. B60. N 5. P. 689—694.
- [8] Bordas J., West J. B. // Phil. Mag. 1976. V. B34. N 4. P. 501—505.
- [9] Kitahara T., Arai T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 8. P. 1635—1636.
- [10] Bishop S. G., Shevchik N. F. // Proc. 12th Int. Conf. Phys. Semicond. Stuttgart, 1974. P. 1017—1021.
- [11] Elliott S. R., Kolobov A. V. // Phil. Mag. 1990. V. 61. N 5. P. 853—858.
- [12] Liang K. S. // J. Non-Cryst. Solids. 1975. V. 18. P. 197—207.
- [13] Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Konstantinov O. V., Lyubin V. M. // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 45. N 2. P. 335—341.
- [14] Chen I. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 8. P. 3672—3680; V. 8. N 4. P. 1440—1444.
- [15] Shimakawa K. // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. N 2. P. 229—244.
- [16] Janai M., Rudman P. S. // Photogr. Sci. Techn. 1976. V. 20. N 5. P. 234—236.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 июля 1990 г.