

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
СИСТЕМЫ As—S

В. И. Каратаев, В. М. Любин, Б. А. Мамырин

Пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) системы As—S привлекают в последние годы внимание исследователей прежде всего благодаря наблюдающимся в них явлениям фотостимулированного изменения оптических свойств и скорости растворения [1-3], представляющим значительный научный и практический интерес [3-6].

В работах [7, 8] отмечалось, что свойства пленок системы As—S в значительной степени зависят от условий их приготовления. В частности, при испарении As_2S_3 в вакууме через порошок меди получались пленки, характеризующиеся не эффектом фотопотемнения, наблюдаемым в большинстве случаев, а эффектом фотопросветления, а также обнаружившие сильнейшую зависимость параметров от температуры [8]. В [8] свойства таких фотосветляющих пленок рассматривались с позиций конфигурационной модели, однако причины столь сильного изменения свойств этих пленок оставались неясными.

В настоящей работе приводятся результаты масс-спектрометрического исследования процессов формирования пленок ХСП системы As—S при различных методах их приготовления. В частности, для выяснения влияния порошка меди проводилось изучение состава пара As_2S_3 и его изменения в присутствии некоторых металлов. Полученные результаты позволяют сделать заключение о механизме формирования пленок, которое объясняет наблюдающееся изменение их поведения.

В работе использовался времяпролетный масс-спектрометр типа масс-рефлектор с разрешающей способностью на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м., равной 5000. Чувствительность по парциальному давлению аргона в источнике $\sim 10^{-11}$ Тор [9, 10]. Ионизация паров исследуемых образцов проводилась в источнике с электронным ударом. Энергия ионизирующих электронов 20 эВ. Обзорные масс-спектры наблюдались в диапазоне энергий электронов от 7 до 50 эВ. Давление в приборе $1 \cdot 10^{-7}$ Тор.

Образец в виде порошка стеклообразного As_2S_3 весом 1 мг загружался в кварцевый микротигель длиной 10 и диаметром 1 мм, туда же добавлялся порошок металла. Вес металлической добавки в пробе менялся от 25 до 200 % от веса As_2S_3 . Микротигель помещался в танталовую печь, снабженную термопарой и вольфрамовым нагревателем. Печь находилась в непосредственной близости (10 мм) от камеры ионизации.

Нагрев пробы проводился медленно, ступенями по 10 °С через 5 мин, с постоянным наблюдением за масс-спектром на экране осциллографа и регистрацией интересующих участков с помощью самопишущего потенциометра. Температура испарения проб менялась в пределах 120—180 °С.

В таблице приведены наблюдаемые в масс-спектре положительные ионы и их относительные интенсивности для образцов, состоящих как из чистого As_2S_3 , так и с добавками Cu, Ag, Au и нержавеющей стали соответственно. Соотно-

Массовое число, а. е. м.	Вид ионов	Относительные интенсивности				
		As ₂ S ₃	As ₂ S ₃ + Cu	As ₂ S ₃ + Ag	As ₂ S ₃ + Au	As ₂ S ₃ + нерж. сталь
64	S ₃ ⁺	8	4	3	8	7
75	As ⁺	19	19	20	21	21
107	AsS ⁺	100	16	37	100	65
139	AsS ₂ ⁺	15	3	3	11	12
150	As ₂ S ₂ ⁺	41	43	40	42	43
171	As ₃ S ₃ ⁺	2	0	0	2	1
182	As ₂ S ₃ ⁺	38	6	20	29	25
214	As ₂ S ₂ ⁺	60	9	8	42	41
225	As ₃ ⁺	32	30	31	33	33
246	As ₂ S ₃ ⁺	18	3	2	17	19
256	S ₆ ⁺	2	0	0	2	2
257	As ₃ S ⁺	24	7	31	19	23
278	As ₂ S ₄ ⁺	32	6	5	24	32
289	As ₃ S ₂ ⁺	21	9	25	20	23
300	As ₄ ⁺	95	100	100	95	100
310	As ₂ S ₄ ⁺	8	0	0	10	9
321	As ₃ S ₃ ⁺	16	5	5	17	22
353	As ₃ S ₄ ⁺	45	10	4	45	44
396	As ₄ S ₃ ⁺	22	12	31	19	22
428	As ₄ S ₂ ⁺	16	6	4	16	17
460	As ₄ S ₅ ⁺	18	6	3	17	18

шение весов пробы As₂S₃ и металла 1 : 1. Температура испарения 150 °С. Цифры в таблице дают среднее значение тока ионов для трех независимых измерений образца одинакового состава. Выбор металлов основывался на желании проверить влияние как наиболее активно взаимодействующих с As₂S₃ металлов (Cu, Ag), так и нейтральных (Au, нержавеющая сталь). Масс-спектр As₂S₃, полученный при испарении без добавки металла, достаточно хорошо согласуется с масс-спектрами, наблюдавшимися другими исследователями [11-13]. Он характеризуется широким набором ионов, соответствующих как легким, так и тяжелым радикалам. При этом наибольшая интенсивность регистрируется для ионов AsS⁺, As₂S₂⁺, As₃S₄⁺, As₂S⁺, а также ионов мышьяка от As⁺ до As₄⁺. Как видно из таблицы, наиболее сильное влияние на масс-спектр оказывает присутствие в пробе меди. Кроме общего уменьшения величины ионных токов, наблюдается преимущественное уменьшение ионных токов со стороны легких масс. Так, пики, соответствующие ионам AsS⁺, As₂S⁺ и As₂S₂⁺ падают в 5—6 раз, в то время как пики As₄S₃⁺, As₄S₄⁺ и As₄S₅⁺ уменьшаются в 2—3 раза по сравнению с их интенсивностью в масс-спектре чистого As₂S₃. В присутствии меди и серебра полностью пропадает пик As₂S₅⁺ и резко уменьшаются пики As₂S₄⁺ и As₂S₃⁺.

Если условно разделить все наблюдающиеся ионы масс-спектра с формулой As_nS_m на легкие с числом атомов не более чем в исходном веществе As₂S₃, т. е. с $n \leq 2$, $m \leq 3$, и на тяжелые с $n > 2$, $m > 3$, то отношение суммы ионных токов легких ионов к тяжелым $\Sigma J_{\text{лег}}^+ / \Sigma J_{\text{тяж}}^+$ в случае чистого As₂S₃ составит 1.09, а в присутствии меди — 0.49. Таким образом, взаимодействие As₂S₃ с медью приводит к значительному уменьшению относительного содержания легких ионов в масс-спектре паров As₂S₃.

В случае смеси As₂S₃ с Ag масс-спектр аналогичен масс-спектру As₂S₃ с медью, хотя и имеет свои особенности. Так, уменьшение пиков AsS⁺, As₂S⁺ выражено слабее, а интенсивность пиков As₃S⁺, As₃S₂⁺ и As₄S₃⁺ велика и соизмерима со случаем чистого As₂S₃.

Опыты показали, что степень изменения масс-спектра пропорциональна площади поверхности вносимого в пробу металла в указанном выше диапазоне.

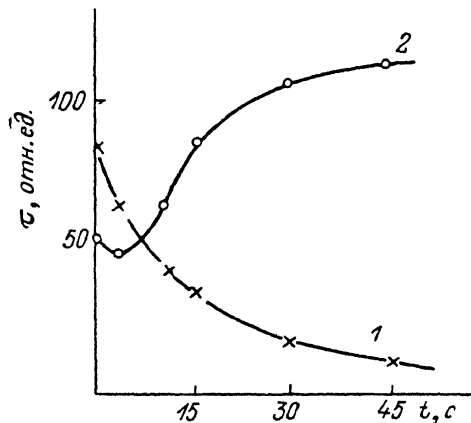
Добавка золота масс-спектр практически не меняет. Слабо влияет на масс-спектр и добавка нержавеющей стали, хотя некоторое уменьшение пиков AsS⁺ и As₂S₂⁺ наблюдается.

Таким образом, присутствие металлов в пробе дает свой характерный отпечаток на масс-спектр As₂S₃, а следовательно, и на состав пара, который формирует пленку.

Так как используемый нами масс-спектрометр обладал практически неограниченным диапазоном измерения масс (в связи с появлением работы [13], в которой в образце As_2S_3 , приготовленном по специальной технологии, были масс-спектрометрически зарегистрированы ионы $As_4S_6^+$), мы также попытались обнаружить эти димерные молекулярные ионы. Несмотря на то что в спектре наблюдалась интенсивная линия ионов $As_4S_5^+$, более тяжелых ионов нам обнаружить не удалось. Чувствительность прибора позволяет сделать заключение, что в нашем случае более тяжелых ионов в масс-спектре As_2S_3 не было или их количество не превышало 1 % от величины пика $As_4S_5^+$, который в свою очередь составлял ~10 % от наиболее интенсивного пика в масс-спектре.

Следует отметить, что после проведения процесса испарения порошок меди или серебра резко изменял свой цвет, становясь черным. Золото и нержавеющая сталь свой цвет не меняли.

Микрохимический анализ состава пленок, полученных испарением через порошок меди, показал, что в них отсутствует медь, а содержание мышьяка повышено до 72 вес. %, т. е. значительно превышает таковое в пленках стехиометрического состава (61 вес. %). Чтобы проверить, не является ли избыток мышьяка в пленках причиной существенного изменения их свойств, мы приготовили обычным термическим испарением пленки из ХСП состава $As_{45}S_{55}$ и $As_{52}S_{48}$ (66 и 72 вес. % As). Никаких существенных аномалий в свойствах таких пленок по сравнению с пленками стехиометрического состава замечено не было. В частности, пленки обнаруживали не аномальный эффект фотопросветления, а обычный эффект фотопотемнения, как это показано на рисунке,



Изменение пропускания света ($\lambda = 0.488$ мкм) пленками состава $As_{52}S_{48}$, приготовленными обычным испарением (1) и испарением через порошок меди (2) в процессе их облучения светом Ar лазера ($\lambda = 0.488$ мкм).

Были сняты масс-спектры образцов состава $As_{45}S_{55}$ и $As_{52}S_{48}$. Масс-спектры аналогичны спектру стехиометрического $As_{40}S_{60}$, но вполне различимы, и по мере уменьшения серы в составе образца интенсивность линий с высоким ее содержанием падает, что проявляется в первую очередь на линиях $As_2S_5^+$, $As_2S_4^+$, $As_2S_3^+$. Однако при взаимодействии с медью для всех образцов наблюдалось преимущественное уменьшение легких частиц.

Таким образом, причиной изменения свойств пленок системы As—S при их испарении через порошок активного металла является не изменение в соотношении исходных компонентов, а изменение состава пара в процессе формирования пленки.

Приведенные данные позволяют высказать следующие соображения о процессах формирования пленок ХСП системы As—S.

При обычном термическом испарении исходного ХСП, например стекла As_2S_3 , в паре присутствуют как тяжелые, так и легкие радикалы, которые при конденсации формируют пленку, имеющую структуру, приближающуюся к структуре монолитного ХСП, хотя в такой пленке имеется много неравновесных гомополярных связей As—As и S—S, определяющих специфику свежеприготовленных образцов по сравнению с образцами отожженными [14, 15]. Испарение через порошок активного металла, например меди или серебра, приводит к дефициту легких радикалов, которые, по-видимому, задерживаются металлом за счет образования связей сера—металл. Тяжелые же радикалы обладают слабой способностью мигрировать по подложке и встраиваться в формируемую сетку стекла. Структура пленки при этом становится сильно неравновесной, и даже отжиг лишь в слабой степени приближает структуру полученной таким способом пленки к структуре монолитного ХСП. Вместе с тем свойства таких сильно неравновесных пленок могут представлять значительный интерес, как это имеет место в случае приготовления пленок испарением As_2S_3 через

порошок меди [16], и тем самым открывается оригинальный способ управления свойствами пленок ХСП.

Результаты проведенного исследования пленок системы As—S демонстрируют, что в стеклообразном и аморфном состояниях твердых тел в отличие от кристаллического состояния может быть реализовано множество необычных, неравновесных и достаточного стабильных структур. Тем самым обуславливаются возможности как широкого варьирования свойств некристаллических материалов, так и реализации стимулированных различными внешними воздействиями структурных превращений.

Литература

- [1] *Зеонарева Т. К., Коломиец Б. Т., Любин В. М., Федоров В. А.* ЖТФ, 1978, т. 48, № 5, с. 1021—1025.
- [2] *Tanaka Ke., Ohtsuka Y.* Thin solid films, 1978, v. 48, N 1, p. 17—26.
- [3] *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П.* Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 3, с. 351—357.
- [4] *Mitzushima Y., Yoshikawa A.* In: Amorphous Semiconductors Technologies a Devices, ed. Y. Hamakawa. North Holland, Amsterdam, 1982, p. 277—295.
- [5] *Peikov K. J.* Signal Aufz. Mater., 1984, v. 12, N 1, p. 53—57.
- [6] *Любин В. М.* В кн.: Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984, с. 193—222.
- [7] *Tanaka Ke., Kikuchi M.* Sol. State Comm., 1973, v. 13, N 6, p. 669—671.
- [8] *Любин В. М., Федоров В. А.* ФТТ, 1981, т. 23, № 8, с. 2315—2320.
- [9] *Мамырин Б. А., Каратаев В. И.* ЖЭТФ, 1973, т. 64, № 1, с. 82—89.
- [10] *Мамырин Б. А., Каратаев В. И.* В сб.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985, с. 201—208.
- [11] *Munir Z. A., Street G. B., Winters H. F. J.* Chem. Phys., 1971, v. 55, N 9, p. 4520—4527.
- [12] *Janai M., Rudman P. S. J.* Non-Cryst. Sol., 1978, v. 27, N 1, p. 67—73.
- [13] *Hammat M., Santjago J.* Sol. State Comm., 1986, v. 59, N 11, p. 725—726.
- [14] *Strom U., Martin T. P.* Sol. State Comm., 1979, v. 29, N 7, p. 527—530.
- [15] *Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М.* и др. ФТТ, 1982, т. 24, № 4, с. 1062—1067.
- [16] *Ганин В. М., Коломиец Б. Т., Любин В. М., Федоров В. А.* А. с. 704396. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 10, с. 297.

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

Поступило в Редакцию
2 июля 1987 г.