

11; 12

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК
СИСТЕМЫ $As-S$ В.И. К а р а т а е в, В.М. Л ю б и н,
Б.А. М а м ы р и н

Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения стекол $As-S$ позволило получить весьма полезную информацию о процессах образования пленок этих материалов, представляющих значительный практический интерес [1-4]. Большинство работ по масс-спектрометрическому исследованию стекол $As-S$ посвящено изучению объемных образцов естественного и искусственного происхождения, например As_2S_3 , As_4S_4 , в которых наблюдались лишь небольшие вариации в интенсивностях отдельных линий масс-спектра.

Нам представлялось, что дополнительные ценные данные о пленках могут быть получены при масс-спектрометрическом исследовании процессов испарения пленочных образцов, полученных в различных условиях, приводящих к существенно разным свойствам пленок, а также пленочных образцов, подвергнутых световому воздействию, которое приводит к резкому изменению многих свойств пленок [5-7].

В данной работе образцами служили тонкие пленки из As_2S_3 , напыленные в вакууме на стеклянные подложки. Измерения проводились на времяпролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектори с разрешающей способностью до 5000. Описание прибора и условия опытов приведены в работах [4, 8]. Использовался источник с ионизацией электронным ударом. Энергии электронов изменялись от 7 до 50 эВ. Нагрев образцов производился плавно, температура образца от комнатной доводилась до ~ 180 °С, т.е. до значения, близкого к размягчению стекла As_2S_3 . Исследуемый образец получался путем соскабливания участка пленки из As_2S_3 толщиной 1,5 мкм со стеклянной подложки, который затем помещался в кварцевый микротигель испарителя источника ионов. Были исследованы пленки As_2S_3 , напыленные в вакууме как по специальной технологии сквозь медленный порошок, характеризующиеся эффектом фотопросветления [7], так и по обычной технологии термического испарения, обнаруживающие эффект фотопотемнения. Эти же пленки были исследованы после их засветки с экспозицией, достаточной для появления в них фотопотемнения и фотопросветления [6].

Целью работы была попытка установить возможность масс-спектрометрического контроля за составом тонких пленок в зависимости от условий их напыления и последующих засветок.

При нагреве пленочных образцов (в отличие от результатов исследования монолитных стекол As_2S_3 [4]) уже при температуре

порядка 80°C в парах появляются ионы окислов мышьяка, В порядке уменьшения интенсивности наблюдались линии $As_4O_6^+$, $As_3O_4^+$ и AsO^+ . Количество наблюдаемых окислов зависит от технологии приготовления, условий и времени хранения образцов и минимально для свежеприготовленных пленок. В работе [9] по фоторазложению аморфного As_2S_3 с помощью электронного микроскопа было показано существование на его поверхности окислов As_2O_3 , обладающих большой миграционной способностью и образующих со временем кристаллы. На существование микрокристаллитов в виде легколетучего As_4O_6 на поверхности аморфных пленок As_2S_3 при фотоокислении указывается и в работе [10]. Заметим, что при масс-спектрометрическом анализе образцов системы $As-S$ (ввиду кратности атомного веса ^{32}S и ^{34}S) идентификация линии $As_4O_6^+$ на фоне линии $As_4S_3^+$ или $As_3O_4^+$ на фоне $As_3S_2^+$ могла вестись только по нарушению изотопного отношения в группах линий, образуемых изотопами серы в $As_4S_3^+$ и $As_3S_2^+$ соответственно. Для прямого разделения $As_4O_6^+$ от $As_4S_3^+$ требуется разрешающая способность порядка 10^4 . Это могло явиться причиной того, что в ряде работ по масс-спектрометрическому исследованию систем $As-S$ на приборах низкого разрешения нет ссылок на наличие линий окислов мышьяка, которые практически (в той или иной степени) присутствуют в большинстве образцов пленок As_2S_3 в зависимости от их предыстории.

При дальнейшем нагреве образцов пленок (температура испарения $170-180^\circ\text{C}$) устанавливается масс-спектр, характерный для монокристаллического стекла As_2S_3 , а доля окислов мышьяка падает. В таблице приведены масс-спектры ионов для пленок As_2S_3 , нанесенных в вакууме через порошок меди и без нее, а также для тех же пленок после их засветки. Цифры в таблице дают среднее значение токов для трех независимых измерений одного и того же образца. Для сложных ионов цифры относятся к наиболее интенсивной изотопной комбинации, образующей данный ион.

Было замечено, что при температурах испарения, близких к размягчению, в спектрах появляются малоинтенсивные линии ионов с общей формулой As_nS_mO . Обнаруженные нами ионы соответствуют комплексам $As_3S_3O^+$, $As_3S_4O^+$, $As_4S_2O^+$, $As_4S_3O^+$, $As_4S_4O^+$ и $As_4S_5O^+$. О существовании комплексов As_nS_mO с отрицательным зарядом упоминается в работе [10], как об одной из ступеней реакции фотоокисления пленки As_2S_3 .

При тех же температурах испарения обнаружены тяжелые молекулярные образования системы $As-S$ для всех исследованных пленок. Если для пленок, приготовленных по обычной технологии напыления, количество таких тяжелых частиц невелико, то для пленок, приготовленных испарением через медный порошок, их количество и максимальный вес возрастают.

Ранее в работе [4] отмечалось, что процесс испарения As_2S_3 через медь характеризуется значительным увеличением в паре тяжелых частиц. Данные настоящей работы подтверждают эти результаты.

Проведенная нами оценка потенциалов появления ряда интенсивных линий масс-спектра показала, что наибольшие потенциалы появления

Масс-спектры As_2S_3 пленки, нанесенной в вакууме через порошок меди и без нее, с последующей засветкой и без засветки пленки
 $T_{исп} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_{эл} = 25 \text{ В}$

Масса ионов а.е.м.	Вид частиц	Относительные интенсивности			
		Пленка		Пленка	
		До засветки	После	До засветки	После
64	S_2	90	100	90	90
75	As	450	450	480	470
107	AsS	760	780	450	480
139	AsS_2	80	80	15	20
150	As_2	720	760	670	680
171	AsS_3	10	10	-	-
182	As_2S	250	250	240	260
214	As_2S_2	220	220	60	80
225	As_3	320	310	360	360
246	As_2S_3	80	100	10	10
257	As_3S	180	220	470	480
278	As_2S_4	100	90	10	10
289	As_3S_2	120	120	270	230
300	As_4	1000	1000	1000	1000
310	As_2S_5	50	40	2	3
321	As_3S_3	130	120	11	10
332	As_4S	5	7	13	20
337	As_3S_3O	3	7	-	10
353	As_3S_4	210	200	8	12
364	As_4S_2	11	10	5	10
369	As_3S_4O	10	12	-	-
380	As_4S_2O	10	12	-	20
396	As_4S_3	170	170	460	450
412	As_4S_3O	3	10	2	3
428	As_4S_4	180	140	10	8
444	As_4S_4O	5	15	-	10
460	As_4S_5	100	80	5	8
471	As_5S_3	-	-	3	10
476	As_4S_5O	1	5	-	1
514	As_6S_2	2	4	30	20
546	As_6S_3	-	-	15	10
578	As_6S_4	3	5	22	25
696	As_8S_3	-	-	20	15

соответствуют ионам $As_3S_2^+$ и As_3S^+ , что указывает на их явно диссоциативный характер [1]. Так как при этом в тяжелой части спектра наблюдаются ионы типа $As_6S_4^+ = 2(As_3S)^+$, $As_6S_2^+ = 2(As_3S_2)^+$ и их комбинация в виде $As_6S_3^+ = (As_3S + As_3S_2)^+$ и $As_8S_3^+ = [2(As_3S) + As_2S]^+$, то наиболее вероятно считать, что диссоциативные ионы образуются из тяжелых комплексов при их бомбардировке электронами в источнике. Отсюда следует вывод, что в паре образца содержится в большом количестве тяжелые комплексы, соизмеримые с количествами диссоциативных ионов.

Этот вывод подтверждается тем фактом, что для случая напыления пленок через медный порошок количество наблюдаемых тяжелых комплексов значительно больше (см. таблицу), чем для пленок, полученных обычным испарением As_2S_3 , и наблюдается большее количество диссоциативных ионов.

Альтернативное предположение об образовании интенсивных линий диссоциативных ионов путем процесса образования тяжелых комплексов в паровой фазе и последующей их диссоциации при электронном ударе представляется необоснованным, ввиду малой вероятности двухстадийных процессов.

В ы в о ды

а) В пленках As_2S_3 имеются окислы мышьяка, что согласуется с результатами работы [9].

б) При температурах, близких к размягчению As_2S_3 , наблюдаются комплексные ионы типа $As_nS_mO^+$ и их количество увеличивается для пленок, подвергшихся засветке.

в) В парах пленок обнаружены ранее не наблюдавшиеся тяжелые частицы, соответствующие димерным молекулам $2(As_3S)$, $2(As_3S_2)$ и кластерам As_6S_3 и As_8S_3 .

г) В составе пленок и в паре при их нагревании содержится большое количество тяжелых комплексов; в пленках, полученных путем испарения As_2S_3 через медный порошок, тяжелые комплексы могут составлять десятки процентов от общего числа молекул.

В заключение отметим, что масс-спектрометрическое исследование пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников позволяет осуществить контроль за их составом, различать пленки в зависимости от условий их напыления и последующих засветок.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] M u n i r Z.A., S t r e e t G.B. W i n t e r s H.F. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 9. P. 4520-4527.
- [2] L e a d b e t t e r A.J., A p l i n g A.J., D a n i e l M.F. // J. Non. Cryst. Solids. 1976. V. 21. N 1. P. 47-53.
- [3]. H a m m a m M., S a n t j a g o J. // Sol. State Comm. 1986. V. 59. N 11. P. 725-726.
- [4] К а р а т а е в В.И., Л ю б и н В.М., М а м ы р и н Б.А. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 9. С. 1767-1770.

- [5] Тапакка Ке., Кикучи М. // Sol. State Comm. 1973. V. 13. N 6. P. 669-671.
- [6] Любин В.М., Федоров В.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2315-2320.
- [7] Ганин В.М., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Федоров В.А. А.с. № 704396. Оpubл. в Б.И. 1982. № 10. С. 297.
- [8] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 1. С. 82-89.
- [9] Berkes J.S., Ing S.W., Hillegas W.J. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 12. P. 4908-4916.
- [10] Janai M., Riess I., Rudman P.S. // Sur. Sci. 1978. V. 74. N 1. P. 13-20.

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

Поступило в Редакцию
29 марта 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 9

12 мая 1989 г.

05.2; 09

ВЫСОКИЕ СКОРОСТИ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В МАГНИОопТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАНАРНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

М.В. Логунов, В.В. Рандошкин,
А.Я. Червоненкис

Быстродействие таких магнитооптических устройств, как управляемые транспаранты (МОУТ) определяется скоростью движения доменных стенок (ДС) [1]. В качестве носителя информации в МОУТ используют висмут-содержащие монокристаллические пленки феррит-граната (Bc -МПФГ) [2, 3]. Один из путей повышения быстродействия МОУТ состоит в использовании Bc -МПФГ с повышенным гирромагнитным отношением [4-6]. Однако эти материалы обладают недостаточно высокой термостабильностью параметров. Другой путь состоит в использовании Bc -МПФГ с орторомбической анизотропией [7, 8]. Недостатком этих материалов является более сложная технология получения подложек и пленок с ориентацией (110) или (210), а также, как показывает наш опыт, нестационарность движения ДС со скоростями $v \approx (0.1-1)$ км/с.

В настоящей работе использовался третий путь повышения скорости ДС в Bc -МПФГ, который состоит в приложении постоянного маг-