

1
02501



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Химический факультет

УДК 546.19

БАЙДАКОВ Дмитрий Леонидович

**ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ**

02.00.01 - Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор Ю.Г. Власов

Санкт-Петербург

1997

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	стр.
1. ВВЕДЕНИЕ.	5
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.	6
2.1. Аморфные и стеклообразные твердые тела.	6
2.2. Основы теории стеклообразования твердых тел.	6
2.3. Способы синтеза объемных некристаллических халькогенидов.	9
2.4. Физические методы синтеза пленок.	10
2.4.1. Методы термического испарения.	10
2.4.2. Получение пленок методами катодного распыления.	14
2.4.3. Методы синтеза аморфных слоев с помощью тлеющего разряда.	15
2.4.4. Методы ионного распыления.	16
2.4.5. Метод магнетронного (плазматронного) распыления.	18
2.4.6. Получение слоев методами ионной имплантации и ионного смешивания.	20
2.5. Методы химического нанесения пленок.	24
2.5.1. Химическое нанесение из паровой фазы.	24
2.5.2. Химическое нанесение из растворителя.	25
2.5.2.1. Оксидные стеклообразующие материалы.	25
2.5.2.2. Химическое нанесение из раствора халькогенидных стеклообразующих материалов.	30
2.5.2.2.1. Статический метод нанесения.	30
2.5.2.2.2. Нанесение аморфных халькогенидных пленок методом spin-coating.	32
3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.	39
3.1. Синтез стекол и контроль стеклообразного состояния.	39
3.2. Нанесение пленок.	40
3.3. Легирование пленок серебром.	41
3.4. Измерение электропроводности.	42
3.4.1. Измерение электропроводности на переменном токе.	42
3.4.2. Измерение электропроводности на постоянном токе.	43
3.5. Исследование состава и строения пленок.	43
3.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.	43
3.5.2. Рентгеновская флуоресценция.	44

3.5.3.	Регистрация рентгеновских эмиссионных спектров.	44
3.5.4.	Регистрация мессбауэровских спектров.	45
3.6.	Метод рентгеноструктурных исследований.	46
3.7.	Измерения толщины пленок.	46
4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.	47
4.1.	Получение пленок.	47
4.2.	Приготовление и устойчивость растворов.	47
4.2.1.	Растворение халькогенидов мышьяка и германия в органических основаниях (аминах).	47
4.2.2.	Растворение иодидов тяжелых металлов в органических основаниях (аминах).	51
4.2.3.	Растворение псевдобинарных и многокомпонентных халькогенидных стекол в н-бутиламине и нанесение пленок.	53
4.3.	Электрические свойства пленок.	55
4.3.1.	Электрические свойства пленок, нанесенных на воздухе.	55
4.3.2.	Электрические свойства пленок, нанесенных на воздухе и в азоте.	56
4.4.	Легирование пленок серебром и их электрические свойства.	64
4.4.1.	Легирование халькогенидных пленок.	64
4.4.2.	Легирование пленок $MeI_n-A_xB_y$, где $Me=Cu, Pb, Cd, Ag, Hg$; $A=As, Ge$; $B=S, Se$; $n=1, 2$; $x=1, 2$; $y=1, 3$.	69
4.5.	Исследование состава и строения пленок.	72
4.5.1.	Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.	72
4.5.2.	Изучение состава пленок методом рентгеновской флуоресценции.	78
4.5.2.1.	Халькогенидные пленки As_2Se_3 .	78
4.5.2.2.	Многокомпонентные пленки $CuI-PbI_2-As_2Se_3$.	79
4.5.3.	Изучение строения и состава пленок методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.	80
4.5.3.1.	Халькогенидные пленки.	81
4.5.3.2.	Многокомпонентные пленки $CuI-PbI_2-As_2Se_3$.	83
4.5.4.	Рентгеноструктурные исследования.	89
4.5.5.	Исследование структуры пленок методом мессбауэровской	

1. ВВЕДЕНИЕ.

Аморфные пленки находят широкое применение в различных областях науки и техники: в качестве запоминающих устройств, в электронно-лучевой литографии и т. д. Нанесение аморфных многокомпонентных пленок с контролируемым составом сопряжено с известными трудностями. За последние годы в лаборатории химических сенсоров СПбГУ получен и исследован ряд новых халькогенидных стекол, в том числе серебро-, медь-, и свинецсодержащих. Многие из них являются перспективными материалами для химических сенсоров. Большой интерес вызывает возможность получения аморфных халькогенидных пленок на их основе и сравнение свойств пленок и объемных стекол. Таким образом, нанесение халькогенидных пленок сложного состава с контролируемой стехиометрией является актуальной задачей. Получение таких пленок может открыть возможность их использования в качестве новых типов материалов мембран химических сенсоров.

Цель работы:

Разработка метода получения аморфных халькогенидных пленок сложного состава и исследование их электрических свойств и строения на примере бинарных, псевдобинарных и многокомпонентных пленок $MeI_n-As_2S_3$, $MeI_n-As_xSe_y$, $MeI_n-Ge_xSe_y$, где $Me=Cu, Pb, Cd, Ag, Hg$; $n=1,2$; $x=1,2$; $y=1,3,4$; $CuI-PbI_2-As_2Se_3$, а также сравнение свойств и строения пленок и стекол аналогичного состава.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Максимальное значение электропроводности бинарных халькогенидных пленок при легировании их серебром определяется природой халькогена и особенностями взаимодействия серебра с аморфной матрицей и практически не зависит от способа получения материала (пленка, объемное стекло) или от метода его легирования.
2. Интерпретация свойств халькогенидных пленок, полученных методом химического нанесения из алифатического амина, на основе макромолекулярного механизма растворения стекол.
3. Аналогия состава, состояния атомов и свойств многокомпонентных халькогенидных пленок, полученных методом химического нанесения и исходных объемных стекол.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В обзоре литературы рассмотрены основные положения теории стеклообразования твердых тел, описаны способы получения объемных стеклообразных материалов, физические и химические методы нанесения аморфных пленок.

2.1. Аморфные и стеклообразные твердые тела.

Аморфными называют такие вещества, которые характеризуются следующими особенностями /1/:

- 1) отсутствием зависимости свойств от направления
- 2) возникновением при разломе и расколе поверхностей произвольной формы
- 3) не содержат кристаллических областей как в компактном, так и в дисперсном состоянии.

Общими для кристаллического и аморфного состояний вещества является отсутствие поступательного движения частиц. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и в отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ. Говоря другими словами, для аморфных твердых тел характерно сочетание неупорядоченности пространственного распределения частиц с одновременной статичностью их положения.

Твердые аморфные вещества в компактной форме называют стеклообразными. Понятие "аморфное состояние" - более широкое, чем понятие "стеклообразное состояние". Стекла всегда аморфны, но не все аморфные вещества являются стеклообразными.

2.2. Основы теории стеклообразования твердых тел.

Стекло - это неорганический или органический продукт плавления, охлажденный до твердого состояния без последующей кристаллизации /2/. На рис. 1 показана зависимость объема вещества от его температуры. При охлаждении расплава от температуры T_a до температуры T_m объем будет уменьшаться по прямой AM. Если охлаждение происходит с небольшой скоростью, то в объеме расплава начинают образовываться центры кристаллизации, и при температуре ликвидуса T_m расплав кристаллизуется, при этом его объем резко уменьшается по прямой MB. При дальнейшем понижении температуры объем кристаллического вещества уменьшается по прямой BC.

Если увеличить скорость охлаждения расплава, то его кристаллизация начнется при более низкой температуре и жидкое состояние вещества сохраняется в области температур $T_m - T_g$, где стабильным, с термодинамической точки зрения, должно быть кристаллическое состояние (участок MD). В этом интервале температур жидкость находится в переохлажденном состоянии, которое является метастабильным. Начало процесса кристаллизации будет сдвинуто в область более низких температур, в результате расплав закристаллизуется.

Однако последовательное повышение скорости охлаждения приводит к снижению подвижности частиц жидкости, увеличению ее вязкости, что затрудняет процесс перегруппировки частиц, связанный с кристаллизацией. При достижении некоторой скорости охлаждения, которая называется критической, расплав застывает в нестабильном (неравновесном в термодинамическом смысле) состоянии. Такое твердое аморфное, термодинамически нестабильное вещество, полученное в результате охлаждения жидкости с критической скоростью или выше ее называется стеклообразным веществом. Область температур, в которой переохлажденная жидкость стеклуется, называется интервалом стеклования. Одна из температур этой области, соответствующая особой точке на кривой температурной зависимости какого-либо физического свойства вещества, условно принимается за его температуру стеклования (T_g). Следовательно, вещество можно назвать стеклом только тогда, когда его температура ниже T_g .

Известно, что вещества различной химической природы имеют неодинаковую склонность к стеклообразованию /3-5/. Согласно представлениям Р. Л. Мюллера /3/ для стеклообразующих веществ характерным является наличие у них между частицами пространственно направленных короткодействующих химических связей, ковалентных или дипольных, которые обуславливают повышение энергии активации смещения частиц при их перегруппировках.

К настоящему моменту предложено несколько теорий, описывающих способность вещества переходить в стеклообразное состояние. Обзоры различных подходов к этой проблеме можно найти в /6-11/. Так, Коэн и Тернбал /6/ предложили полуэмпирическое правило для оценки тенденции к стеклообразованию:

$$T_{red} = RT_{пл} / \Delta H_{исп} \quad (1)$$

где T_{red} - приведенная температура плавления. Авторы высказали предположение, что тенденция к стеклообразованию обратно пропорциональна величине T_{red} . Из формулы видно, что чем выше энтальпия испарения при температуре плавления, тем сильнее выражена тенденция расплава затвердевать в виде стекла.

В /7/ был определен параметр K_g , характеризующий тенденцию к стеклообразованию:

$$K_g = (T_{кр} - T_g) / (T_{пл} - T_{кр}) \quad (2)$$

Очевидно, что чем больше разность температур кристаллизации и стеклования и чем меньше температурный интервал $T_{пл} - T_{кр}$, тем сильнее заторможены процессы зародышеобразования и кристаллизации. Следовательно, склонность расплава переходить в стеклообразное состояние увеличивается.

Дембовский /9-10/ предложил электронный ψ -критерий стеклообразования. В данном случае в рассмотрение берутся только электроны неподеленных пар атома:

$$\psi = (ВЭК - К) / ВЭК \quad (3)$$

ψ -концентрация электронов неподеленных пар

ВЭК-концентрация (число) валентных электронов

К-усредненная координация по ближайшим соседям.

В /10/ были рассчитаны значения концентраций электронов неподеленных пар для большого числа веществ. Оказалось, что для простых стеклообразователей величина ψ попадает в узкий интервал 0,5-0,66.

Количественный критерий стеклообразующей способности вещества, учитывая природу химических связей в нем был предложен в /11-13/. Согласно данному подходу, для определения способности вещества переходить в стеклообразное состояние достаточно лишь знать состав вещества и положение элементов, входящих в него, в периодической системе. Расчет теоретической стеклообразующей способности расплава G_T проводится по формуле:

$$G_T = nK / Z \quad (3)$$

В (3) n -главное квантовое число валентных электронов, осуществляющих химическую связь, Z -зарядовое число "усредненного

атома" сложного вещества $A_xB_y\dots$, для которого $x+y+\dots=1$, К- жесткость электронного каркаса химических связей (ЭКХИС).

Данная концепция позволяет оценить стеклообразующую способность вещества любого состава, не прибегая к предварительным экспериментальным исследованиям его свойств и структуры. Используя уравнение (3) был проведен расчет областей стеклообразования в бинарных, тройных и более сложных системах. В большинстве случаев установлена хорошая сходимость теоретически рассчитанных и экспериментально определенных областей стеклообразования /14-18/.

2. 3. Способы синтеза объемных некристаллических халькогенидов.

К настоящему времени известно несколько способов получения аморфных халькогенидов.

1) Получение халькогенидных стекол из расплава.

Основная задача состоит в том, чтобы в процессе охлаждения сохранить гомогенное и изотропное состояние вещества, т. е. воспрепятствовать кристаллизации расплава. Халькогенидные стекла обычно получают в ампулах из тугоплавких оксидов, например из кварца. Заметное давление паров над халькогенидными расплавами и главное, их склонность к взаимодействию с кислородом при высоких температурах делают необходимым проводить работу в герметичных приборах и бескислородной атмосфере. Поэтому, халькогенидные стекла получают плавлением соответствующих смесей веществ в запаянных под высоким вакуумом ампулах. Закалку расплавов производят в различных температурных режимах: на воздух, в холодную жидкость и т. д.

2) Образование аморфных осадков.

Это явление широко распространено в химии водных растворов. Чаще всего выпадение таких осадков рассматривают как мешающий фактор. Из-за сильно развитой поверхности аморфных осадков другие находящиеся в растворе ионы адсорбируются или хемосорбируются ими и легко сооседают. Это обстоятельство часто мешает разделению веществ в аналитических целях. В то же время известны соединения стехиометрического состава, например сульфиды As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , GeS_2 , которые при осаждении из водных растворов образуют аморфные формы /22/. Благодаря малой растворимости и строго стехиометрическому составу эти вещества можно использовать для гравиметрического определения мышьяка, сурьмы, германия /23/.

Помимо синтеза стеклообразных и аморфных композиций в объемном, монокристаллическом варианте, очень широко, особенно в последние годы, применяются разнообразные методы получения аморфных веществ в тонкопленочном состоянии.

2. 4. Физические методы синтеза пленок.

В настоящее время существует и используется большое количество разнообразных способов получения пленок, в том числе пленок некристаллических халькогенидов.

2. 4. 1. Методы термического испарения.

Методы термического испарения известны давно и являются одними из наиболее широко используемых методов получения пленок, особенно несложных по составу /24-32/. Испарение является статистическим процессом, который можно описать в рамках кинетической теории газов. Используется как испарение в равновесных условиях, так и испарение в вакууме. В обзорной работе /33/ описаны различные приборы для нанесения пленок из паровой фазы.

К настоящему моменту получено и исследовано большое количество аморфных слоев в системах, содержащих халькогены: As-S, As-Se, As-Te, Sb-S, Sb-Se, Se-Te. В большинстве этих систем структура и свойства пленок, полученных методом термического испарения значительно отличаются от объемного стекла /34-42/. Так, на кривых рентгеновской дифракции пленок As_2S_3 прослеживается более интенсивный и острый первый максимум, чем для компактного стекла. На основании этого в работе /34/ было сделано предположение, что структура пленок является более слоистой по сравнению со стеклообразным As_2S_3 , а авторами /36/ сделан вывод о возрастании разупорядочения в пленках относительно объемного стекла.

Аморфные пленки As_2S_3 , As_2Se_3 , полученные термическим испарением в вакууме были также изучены методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии /39-41/. Исследовались свежесаживаемые пленки, облученные светом в области края поглощения, оттоженные при температуре стеклования и облученные после отжига.

Значения химических сдвигов (ХС) $K_{\alpha 1}$ -линии мышьяка в аморфных пленках As_2S_3 и As_2Se_3 показаны в табл. 1. Химические сдвиги $K_{\alpha 1}$ -линии мышьяка приведены относительно стекол As_2S_3 и As_2Se_3 .

Таблица 1. Значения химических сдвигов (ХС) $K_{\alpha 1}$ -линии мышьяка в аморфных пленках As_2S_3 и As_2Se_3 .

состав		свежая	облученная	отоженная при T_g	отоженная и облуч.
As_2S_3 630 К	ХС, мэВ	-8 ± 2	-7 ± 2	-4 ± 2	-5 ± 2
	% As-As	$5,8 \pm 1,1$	$5,3 \pm 1,2$	$2,7 \pm 1,2$	$3,2 \pm 1,2$
As_2S_3 720 К	ХС, мэВ	-19 ± 1	-18 ± 1	-15 ± 1	-17 ± 2
	% As-As	$13,1 \pm 0,8$	$12,7 \pm 1$	$10,7 \pm 1,1$	$12,7 \pm 1,3$
As_2Se_3 650 К	ХС, мэВ	-14 ± 2	-9 ± 2	-10 ± 2	-6 ± 2
	% As-As	$14,9 \pm 1,1$	$10,1 \pm 1,2$	$11,1 \pm 1,2$	$6,1 \pm 1,2$
As_2Se_3 720 К	ХС, мэВ	-10 ± 2	-10 ± 2	-6 ± 2	-4 ± 2
	% As-As	$10,7 \pm 1,2$	$10,7 \pm 1,1$	$6,5 \pm 1,2$	$4,6 \pm 1,2$

Эффекты на $K_{\alpha 1}$ -линии As отрицательны. Это свидетельствует о наличии в пленках гомосвязей As-As. Характер изменения ХС в объемных стеклах в зависимости от состава позволил авторам сопоставить пленку соответствующему стеклу и таким образом количественно оценить степень нарушения химического упорядочения. Из таблицы видно, что нарушение химического упорядочения максимально в случае свежесоздаваемых пленок. Облучение свежесоздаваемых пленок практически не влечет за собой изменение концентрации связей As-As, однако при термическом отжиге происходит их уменьшение. Предполагается, что при этом в пленках протекают процессы полимеризации и структура пленок стремится к структуре объемного стекла.

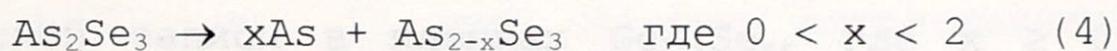
Масс-спектрометрическое исследование процессов формирования пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, а также процессов их испарения проведено в [26, 28]. В таблице 2 приведены наблюдаемые в масс-спектре положительные ионы и их относительные интенсивности.

Таблица 2. Ионы и их интенсивности, наблюдаемые в масс-спектре As_2S_3 .

Массовое число, а. е. м.	Вид ионов	Отн. интенсивность, %
64	S_2^+	8
75	As^+	19
107	AsS^+	100
139	AsS_2^+	15
150	As_2^+	41
171	AsS_3^+	2
182	As_2S^+	38
214	$As_2S_2^+$	60
225	As_3^+	32
246	$As_2S_3^+$	18
256	S_8^+	2
257	As_3S^+	24
278	$As_2S_4^+$	32
289	$As_3S_2^+$	21
300	As_4^+	95
310	$As_2S_5^+$	8
321	$As_3S_3^+$	16
353	$As_3S_4^+$	45
396	$As_4S_3^+$	22
428	$As_4S_4^+$	16
460	$As_4S_5^+$	18

Масс-спектр As_2S_3 находится в хорошем согласии с масс-спектрами сульфида мышьяка, полученными в /43, 44/. Наибольшая интенсивность регистрируется для ионов As^+ , $As_2S_2^+$, $As_3S_4^+$, As_2S^+ , а также ионов мышьяка от As^+ до As_4^+ . Анализ данных позволил авторам /26, 28/ сделать предположение, что при испарении стекла As_2S_3 в паре находятся как тяжелые, так и легкие радикалы, которые при конденсации формируют пленку с определенным содержанием гомосвязей As-As, S-S. Это обстоятельство обуславливает различие структуры аморфной пленки и объемного стекла.

При нагреве пленочных образцов, в отличие от монолитных стекол As_2S_3 , уже при $80^\circ C$ в парах появляются ионы оксидов мышьяка. В порядке уменьшения интенсивности наблюдаются линии $As_4O_6^+$, $As_3O_4^+$, AsO^+ . В /28/ установлено, что содержание оксидов в пленках зависит от условий их получения и хранения и минимально для свежеприготовленных пленок. Наличие кислорода в пленках согласуется с результатами других исследователей. Методом электронной микроскопии авторами /45/ установлено, что при хранении пленки As_2Se_3 или As_2S_3 на воздухе на ее поверхности растут кубические кристаллы As_2O_3 . Было также обнаружено, что пленки данных составов подвергаются разрушению под действием электромагнитного излучения различной частоты. Предполагается, что на поверхности пленок As_2Se_3 происходит фотореакция:



Далее элементарный мышьяк окисляется по схеме:



В результате реакции (4) появляются и увеличиваются в размерах кластеры мышьяка. В пленках As_2S_3 протекает фотореакция:



Метод термического испарения используется также для получения многокомпонентных пленок как халькогенидных, так и оксидных систем. Такие пленки находят широкое применение в различных прикладных областях /46-58/: как записывающие устройства, в качестве материалов мембран химических сенсоров, в голографии и др. Так, в работе /46/ изучены тонкие пленки, полученные из стекол системы Se-Te-Ag. Исследована возможность создания прямого фототермического изображения в обычной и голографической записи на пленках данных составов. Было обнаружено, что запись осуществляется благодаря различным фото (микроструктурным) или термо (кристаллизация и сублимация) вынуждаемым эффектам.

Пленки, полученные испарением халькогенидных стекол $AgBr-Ag_2S-As_2S_3$ и $Cu-As-Se$ были изучены как возможные материалы мембран химических сенсоров, способных определять ионы Hg^{2+} и Cu^{2+} в водных растворах /47/. Электрохимический отклик пленок сульфидной системы показан на рис. 2. Реализуется очень низкий предел обнаружения ионов ртути

(10^{-8} моль/л), что дает возможность планировать промышленный выпуск и применение таких сенсоров для решения экологических задач.

В последние годы большое значение приобрел метод мгновенного испарения (flash evaporation). При мгновенном испарении маленькие частицы вещества попадают в нагретый до высокой температуры реактор, в котором они очень быстро испаряются. В результате в газовой фазе появляется набор фрагментов молекул, которые в дальнейшем конденсируются на подложке. Данный метод используется для испарения как бинарных, так и многокомпонентных халькогенидных стекол /60-63/. Полученные методом мгновенного испарения аморфные халькогенидные пленки имеют толщину 30-100 нм, средняя скорость нанесения 2-4 нм/с. Применение таких пленок достаточно широко. Так, авторами /61,62/ исследована возможность получения голографической записи в пленках $Ge_{1-x}Se_x$, где $x \geq 0,67$ и $Ge_{1-y}Sn_ySe_2$, где $0 < y \leq 0,4$. Было найдено, что возможность получения голограмм определяется содержанием селена в пленках. В бинарной системе германий-селен эффективность дифракции записанной голограммы максимальна для чистого селена и убывает, когда содержание Se уменьшается. Для пленок $Ge_{1-y}Sn_ySe_2$ величины пиков дифракции записанных голограмм убывают с увеличением содержания олова. Для пленок с $y \geq 0,2$ голографической записи практически не наблюдается.

2. 4. 2. Получение пленок методами катодного распыления.

При получении тонких слоев методом катодного распыления используют газовый разряд, который осуществляют в атмосфере инертного газа при пониженном давлении ($10-10^{-2}$ Па) /64/. В общем случае этот процесс можно описать следующим образом: ионы инертного газа, чаще всего аргона, ускоряются в поле и с огромной скоростью направляются на катод, который покрыт испаряемым веществом. В зависимости от напряжения поля ионы аргона приобретают энергию в сотни-тысячи электронвольт, которая во много раз превосходит энергии связи атомов в твердых телах /65/. Под действием потока ионов с поверхности мишени отрываются атомы и небольшие фрагменты молекул, которые в дальнейшем конденсируются за границей зоны газового разряда на подложке. В настоящее время разработаны различные модификации катодного распыления /66-70/.

В работах /66, 67/ описано нанесение с помощью "углубленного" (hollow) катода, которое является вариантом радиочастотного напыления. Данная геометрия имеет преимущество по сравнению с традиционной или ассиметрической диодной системой /68/ из-за более высоких скоростей нанесения пленок. Так, в /66/ получены пленки оксида кремния. Нанесение осуществлялось из газовых смесей $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{O}$ и $\text{SiH}_4\text{-O}_2$. Выяснено, что в зависимости от варианта получения (hollow или диодная система) скорость нанесения пленок в первом случае от 4 до 10 раз выше и достигает 300 нм/мин.

Новый метод катодного испарения, инициированного лазером предложен в /69,70/. В методе лазерного катодного испарения мишень-катод устанавливается внутри вакуумной камеры. На расстоянии 3-5 мм от катода располагается анод. Подложки закрепляются перед катодом на расстоянии 40-50 мм. Газовый разряд осуществляется лазером. Лазерный луч фокусируется и проходит через щель в плоскости анода, попадая на катод под определенным углом.

Метод лазерного катодного испарения комбинирует преимущества нанесения пленок из паровой фазы с помощью лазера и классического метода катодного испарения. Методом лазерного катодного испарения можно получать слои с хорошим уровнем воспроизводимости (подобно лазерному нанесению из пара), в то же время энергетическая эффективность метода ($U=400-600$ В, величина катодного тока вплоть до 1 кА) и механические свойства получаемых покрытий сопоставимы с катодным нанесением.

2. 4. 3. Методы синтеза аморфных слоев с помощью тлеющего разряда. Тлеющий разряд возникает в некотором замкнутом объеме или трубке в потоке газа при пониженном давлении, если на электроды прикладывают напряжение в сотни вольт. Энергия электронов 1-10 эВ примерно в 30-300 раз превосходит среднюю термическую энергию ионов и нейтральных молекул. Из-за высокой подвижности электронов большинство химических связей разрывается, благодаря чему химические реакции протекают при более низких температурах. Структура и свойства получающихся пленок зависят от многих факторов: температуры подложки, диаметра газоразрядной трубки и др.

С помощью тлеющего разряда получено большое количество разнообразных некристаллических слоев. В работе /71/ тлеющий

разряд использовали для получения аморфных пленок Si и Ge из SiH_4 и GeH_4 . Интерес к экспериментам в тлеющем разряде заметно возрос после удачного получения аморфных слоев кремния, в которых был реализован n-p переход /72/. При этом в силан вводили в несколько приемов очень малые добавки таких газообразных веществ, как PH_3 или B_2H_6 .

Хотя тлеющий разряд и используется широко для получения тонких пленок, однако в силу следующих обстоятельств имеет ряд недостатков:

- 1) часть распыленного материала рассеивается и попадает обратно на мишень
- 2) нельзя изменять независимо энергию бомбардирующих ионов, плотность ионного тока и давление газа
- 3) невозможно работать с очень низкими энергиями бомбардирующих частиц
- 4) обмен зарядом между ионами и атомами газа в прикатодной области усложняет интерпретацию результатов.

2. 4. 4. Методы ионного распыления.

Ионное распыление впервые было обнаружено при исследованиях тлеющего разряда с холодным катодом, поэтому тлеющий разряд является основой экспериментов по получению пленок ионным распылением. В данном методе нанесения используется плазма. Плазма-это высокоионизированный газ, свойства которого определяются различной подвижностью ионов и электронов. В плазме, полученной за счет нетермического возбуждения, электронная температура может быть на четыре порядка выше температуры ионов. Большой интерес представляет исследование трехэлектродных систем, в которых плазма образуется в виде положительного столба разряда, создаваемого независимо между термоэлектронным катодом и анодом. При этом ионное нанесение происходит при введении в плазму в качестве отдельного отрицательного электрода мишени /73/. Метод имеет следующие преимущества:

- 1) более высокий рабочий вакуум и большая чистота получаемых материалов
- 2) простота контроля толщины получаемых пленок

3) возможность ионного распыления мишеней с большой площадью, что упрощает проблему получения пленок однородных по толщине, и сводит к минимуму вероятность образования в пленках отверстий

4) отсутствуют трудности, связанные с испусканием более крупных конгломератов, что свойственно методу термического испарения.

Основным недостатком метода являются относительно низкие скорости нанесения пленок (50-3000 Å/мин).

Метод ионного распыления применяется для получения тонких слоев различной химической природы: оксидных, халькогенидных и др.

Переход от осаждения квазиравновесного пара (в случае термического испарения) к конденсации пленок из плазмы должен приводить к получению слоев с иным структурным упорядочением.

В работах /74-79/ описаны свойства пленок сульфидов мышьяка As_xS_{1-x} ($x=0.33-0.57$), полученных методом ионно-лучевого распыления.

Установлено, что независимо от способа организации структуры ближнего порядка в исходных стеклах и кристаллах данной системы, полученные из них методом ионно-лучевого распыления пленки всех составов характеризуются только полимерной структурой со статистически случайным окружением атомов при сохранении их координационных чисел (3 для мышьяка и 2 для серы).

Свежеконденсированные слои являются рентгеноаморфными, в том числе слои составов $As_{50}S_{50}$ и $As_{57}S_{43}$, которые находятся за пределами области стеклообразования в системе мышьяк-сера. После облучения пленок светом ртутной лампы край поглощения сдвигается из видимой в более коротковолновую область спектра, что соответствует эффекту фотопросветления на данной длине волны. Рентгеноаморфность при этом сохраняется. Эффект просветления наблюдается также при отжиге свеженанесенных пленок. Такое действие процессов облучения и отжига на положение края поглощения противоположно наиболее характерному для термически-нанесенных пленок As-S фотопотемнению. Обнаружено, что пленки, полученные из стекол, не удается закристаллизовать ни в процессе отжига, ни облучением.

Согласно /75,76/ можно предположить следующий вид упорядоченности в пленках сульфидов мышьяка, полученных ионно-лучевым распылением: непрерывная структурная ковалентная сетка построена из структурных единиц, форма которых определяется координационными числами атомов, но химический состав является случайным (насколько это

возможно в рамках данных координационных чисел). Структурной единицей является тригонально-пирамидальная единица типа $AsAs_{n/2}S_{(3-n)/2}$, где $n=0, 1, 2, 3$ статистически-случайного химического состава. Под действием света происходит деполимеризация неупорядоченной сетки, в результате чего составляющие ее структурные единицы преобразуются в химически-упорядоченные молекулярные фрагменты.

В [74, 77] исследовано взаимодействие слоев As_xS_{1-x} с растворами органических оснований. Применяли бутиламин, пентиламин, диэтиламин, морфолин в апротонных биполярных растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид). Оказалось, что пленки полученные ионно-лучевым распылением являются более химически стойкими по сравнению термически-напыленными (растворяются в тех же условиях с меньшей скоростью). После облучения пленок с концентрацией As менее 40 ат. % наблюдался негативный фоторезистивный эффект (уменьшения скорости растворения после облучения), а с содержанием мышьяка более 40 ат. %-позитивный фоторезистивный эффект.

Были также проведены эксперименты по растворению пленок составов из области стеклообразования, при нанесении которых в распыляемые мишени вставляли таблетки из прессованных порошков кристаллических As_4S_4 , As_4S_3 , $GeSe_2$, MoS_2 , Sb_2Se_3 и стеклообразного As_2Se_3 с тем, чтобы методом сораспыления легировать пленки фрагментами со структурой этих веществ.

Метод ионного распыления применяется также для получения ряда других материалов. При этом, в частности, используются трехэлектродные системы высокочастотного ионного распыления. В плазму постоянного тока вводится металлический электрод и между этим электродом и анодом прилагается напряжение высокой частоты порядка нескольких мегагерц. В качестве примера можно привести работу, где авторами были исследованы свойства пленок SiN [80]. Методом оже-электронной спектроскопии было установлено соотношение Si/N. Пленки получали при температуре $300^{\circ}C$, частоте 13,56 Мгц. Путем обработки вибрационного спектра рассчитано число связей Si-N и N-N, которое составляет $10^{21}/\text{см}^3$.

2. 4. 5. Метод магнетронного (плазматронного) распыления.

Метод магнетронного распыления относится к высокоскоростным методам [81-83]. Необходимость развития данных методов объясняется

попытками увеличить плотность ионного тока на мишень, что увеличивает скорость распыления. Физическая основа метода - усиление разряда магнитным полем. Магнитное поле используется для увеличения плотности плазмы в непосредственной близости от мишени. Здесь создается ограниченное пространство, где электрическое и магнитное поля располагаются перпендикулярно друг относительно друга. Высокоэнергетичные электроны при этом движутся по орбитам в области катода. Их движение, таким образом, поперечно направлениям обеих полей. Используемые энергии примерно в три раза ниже, чем, например, при радиочастотном распылении.

Существует несколько основных типов высокоскоростного распыления:

- 1) распыление пушкой
- 2) с помощью планарного магнетрона
- 3) с помощью тороидального магнетрона и др.

Наиболее часто используется модель планарного магнетрона. В планарном магнетроне величины газового разряда, скорости возрастания катодного напряжения и тока обычно соотносятся с величиной плотности газового разряда, которая, в свою очередь, определяется эффективностью катодного процесса и сильно зависит от материала мишени [84, 85]. В последние годы все более широкое распространение получает модель "несбалансированного" магнетрона. Она реализовывается при манипуляции плазмой путем регулирования магнитного поля магнетрона при одновременном введении анода [86, 87]. Такая система обеспечивает величину ионного тока порядка 3-5 мА/см² при напряжении 25-30 В. Таким образом, в "несбалансированном" магнетроне достигается высокая плотность тока при низкой энергии бомбардирующих частиц. Как уже отмечалось, основное преимущество методов магнетронного распыления заключается в большой величине ионного тока (20-40 А). Для сравнения, при радиочастотном распылении она составляет 2-3 А, при испарении с помощью электронного пучка 1 А. К недостаткам методов магнетронного нанесения следует отнести сложность воспроизводимого получения многокомпонентных пленок, вследствие невозможности контролировать состав отрывающихся с мишени фрагментов. Методы плохо применимы к ферромагнетикам.

Магнетронным распылением получено большое количество тонких слоев различного состава. Так, в [88] описано получение и свойства

пленок меди, в /89/ рассматриваются нитридные бинарные слои и т. д. Метод также используется при получении некристаллических материалов.

Авторами /90, 91/ описаны получение и свойства гидрогенизированных пленок аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) с содержанием водорода от 0 до 40 ат.%. Скорость нанесения составляла 20-220 $\text{Å}/\text{мин}$, толщина пленок 1 $\mu\text{м}$. Исследовано влияние температуры подложки при нанесении на различные свойства: электропроводность пленок, их строение и т. д. Выяснено, что для пленок, нанесенных при $T_{\text{подл}}=200\text{-}375^\circ\text{C}$ величина проводимости практически не изменяется. В этом же интервале температур плотность дефектов в свеженанесенных пленках немного уменьшается. Такое улучшение стабильности происходит, по мнению авторов, из-за комбинированного эффекта уменьшения числа связей Н-Н и усиления аморфных тенденций в сетке.

2. 4. 6. Получение слоев методами ионной имплантации и ионного смешивания.

Ионная имплантация является мощным инструментом при получении модифицированных слоев различных материалов, в том числе некристаллических /92-96/. Используя ионные пучки с энергиями ионов от нескольких десятков до нескольких сотен килоэлектронвольт можно внедрить практически любой элемент в поверхностный слой твердого тела. Следует также отметить, что этот способ изменения свойств материала хорошо контролируется и приводит к высокой степени воспроизводимости.

Взаимодействие ионов высокой энергии или атомов с твердым телом включает в себя несколько процессов:

- 1) ион внедряется в твердое тело, замедляясь в нем путем потери энергии через взаимодействие с атомами и электронами данного твердого вещества
- 2) ион окончательно затормаживается.

Взаимодействие иона с атомами твердого тела приводит к их смещению. Следствиями такого смещения являются нарушение микроструктуры и изменение транспортных характеристик материала. Учитывая энергетические характеристики ионов, область, которая подвергается изменению в ходе имплантации составляет 50-1000 нм.

К настоящему времени в литературе имеется большое количество ссылок, в которых рассматриваются получение и свойства имплантированных слоев различного состава.

Большинство работ посвящено материалам, которые обладают полупроводниковыми свойствами /97-110/. В качестве имплантируемых ионов обычно используются ионы относительно легких элементов, например Si^+ , Be^+ , B^+ , As^+ и т. д. Энергия внедряемых ионов изменяется в пределах 50 кэВ-2 МэВ, ионная доза составляет 10^{12} - 10^{17} частиц/ см^2 .

Для изучения полупроводниковых имплантированных слоев применяли различные методы исследования: электронную микроскопию, EXAFS-спектроскопию, спектроскопию обратного рассеивания и т. д.

В качестве примера можно привести работы /97-99/, в которых исследовалась структура кремниевых слоев, допированных ионами мышьяка. Положение внедряемого иона в твердом теле зависит от многих факторов. В таблице 3 суммированы данные, полученные из спектроскопии обратного рассеивания и ion-channeling спектроскопии, характеризующие кремниевые слои после их обработки различными способами.

Таблица 3. Результаты анализа слоев Si-As, полученные из спектроскопии обратного рассеивания и ion-channeling спектроскопии.

Доза, $\text{As}/\text{см}^2$	Вид обработки	Направления	Положение атома As	Дефекты в Si
диффузия	$650-750^\circ \text{C}$	$\langle 110 \rangle$	часть As замещена	есть
$5 \cdot 10^{15}$	лазер+ 700°C	$\langle 110 \rangle$	As замещен	есть
$1 \cdot 10^{16}$	лазер+ 900°C	$\langle 110 \rangle$	As замещен	есть
$6 \cdot 10^{16}$	лазер+ 800°C	$\langle 110 \rangle$	As замещен	есть

Видно, что положение мышьяка зависит от вида обработки поверхности. Из EXAFS-данных /98/, полученных на образцах, оттоженных при $350-500^\circ \text{C}$ следует, что:

1) вокруг каждого атома As на расстоянии $2,38 \text{ \AA}$ расположены три атома Si

2) при деактивации имеется тенденция к скоплению атомов As во второй координационной сфере.

Эти результаты хорошо согласуются с данными работы /96/. При достаточно высоких температурах отжига ($500-900^{\circ}$ C) происходит довольно сильное смещение мышьяка от первоначальных положений ($0,12-0,23 \text{ \AA}^0$).

Значительное количество работ /101-110/ посвящено полупроводниковым слоям $A^{III}B^V$, в которые имплантированы ионы различных элементов и энергий. При этом возможен переход кристалл-аморфное вещество /104-106/. Некоторые общие закономерности данного процесса выявлены в /105/. Предполагается, что аморфизация вещества есть следствие возникновения дефектов в твердом теле, увеличения химического беспорядка, вызванного разрывом связей между атомами. Было обнаружено, что способность переходить в некристаллическое состояние возрастает с увеличением плотности тока имплантируемых ионов. Так, при внедрении ионов Si^+ с $J=10^{12}-10^{13}$ ионов/ $см^2$ в GaAs область имплантации остается кристаллической, глубина имплантированного слоя составляет 1,6 мкм. В случае более мощного ионного тока ($J=10^{15}$ ионов/ $см^2$) материал частично либо полностью аморфизуется. На процесс перехода вещества в аморфное состояние влияет также температура, при которой происходит имплантация. При внедрении ионов Si^+ и Se^{2+} в слои InP /106/ аморфизация происходит при 390 K и 420 K соответственно. Авторами /106/ выяснено, что при более высоких температурах данные имплантированные слои остаются кристаллическими.

Ионное смешивание, в широком смысле, понимается как все изменения в распределении элементов твердого тела, вызванное воздействием пучков ионов на него /111/. В практическом плане обычно используется ситуация, когда на поверхность одного материала наносят слой другого материала. Дальнейшее облучение пучком ионов (Ar^+ , Kr^+ и т. п.) приводит к "смешиванию" двух материалов. Таким образом можно получить модифицированные тонкие слои и метастабильные поверхностные фазы при более низких энергиях ионов и дозах облучения, чем в случае ионной имплантации.

Наибольшее количество работ, где используется ионное смешивание, посвящено полупроводниковым материалам /112-121/. Например, в /113/ исследовано влияние температуры на процесс смешивания.

Известно, что при низких температурах смешивание возможно благодаря атомному транспорту и почти не зависит от температуры. При повышенных температурах, когда точечные дефекты становятся подвижными, скорость смешивания возрастает по экспоненциальному закону.

Авторами /113/ обнаружено, что в случае полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ ионное смешивание происходит несколько аномально. Скорость смешивания возрастает с повышением температуры вплоть до некоторой критической температуры T_c , затем резко спадает. Это связано с тем, что при температуре T_c реализуется фазовый переход аморфное вещество-кристалл.

Полупроводниковые аморфные материалы, получаемые путем ионного смешивания находят широкое применение в различных областях: они используются при изготовлении электронных и оптоэлектронных приборов, включая солнечные батареи, тонкопленочные транзисторы, запоминающие устройства и т. д. Особенно часто для этих целей используются слои, содержащие кремний и германий /115-121/.

В /116/ изучены аморфные тонкие пленки $Si_{1-x}Ge_x$, где $0 \leq x \leq 1$, полученные путем ионного смешивания (Ar^+) кристаллических кремния и германия. Исследована зависимость электрических, оптических и структурных свойств пленок от различных условий: изменения соотношений компонентов, параметров нанесения, таких как температура подложки и энергия, при которой идет смешивание. С увеличением содержания германия электропроводность пленок возрастает. Так, при комнатной температуре проводимость изменяется монотонно с $1 \cdot 10^{-5}$ до $2,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см⁻¹ при увеличении x от 0 до 1. По данным /116/ энергия активации переноса заряда E_a уменьшается от 0,54 эВ для аморфного кремния до 0,22 эВ для аморфного германия.

С увеличением содержания германия скорость нанесения увеличивается с 1,6 до 2,1 А⁰/сек. Скорость нанесения пленок возрастает и с увеличением энергии смешивания, а при увеличении температуры подложки-уменьшается. Последнее происходит по причине убывания коэффициентов удержания атомов кремния и германия на поверхности субстрата.

Существует также множество других вариантов и модификаций физических методов получения тонких слоев и пленок. Однако, анализируя литературные данные, необходимо указать на наличие

некоторых общих ограничений и недостатков для большинства из этих методов:

- 1) сложность воспроизводимого получения структуры и свойств пленок, особенно многокомпонентных
- 2) трудность получения халькогенидных пленок с достаточно высоким уровнем электропроводности
- 3) сложность и дороговизна аппаратного оформления практически всех методов испарения и распыления, а также ионной имплантации и ионного смешивания.

В связи с этим большой интерес представляют методы химического нанесения.

2. 5. Методы химического нанесения тонких пленок.

2. 5. 1. Химическое нанесение из паровой фазы.

В методах химического нанесения из паровой фазы используют спонтанно или вынужденно протекающие взаимодействия между различными газами на твердой поверхности, например, на подложке /122-130/.

Для усиления реакции между газами часто используют плазму /123, 124/. В реакционной камере, куда помещается подложка, создается вакуум ($<10^{-6}$ Torr). Затем в камеру добавляется смесь газов. Плазменный метод нанесения пленок характеризуется следующими рабочими параметрами /125/: скорость нанесения изменяется от 1 до 6 мкм/час, скорость вращения подложки составляет 2-3 об/сек, температура подложки может варьироваться в достаточно широких пределах. Плазменным методом получено большое количество аморфных слоев различного состава, особенно кремнийсодержащих.

В работе /124/ методами ИК, рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование состава и структуры гидrogenизированных некристаллических пленок карбида кремния ($\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), полученных плазменным нанесением. В качестве реагентов использовали силан, ацетилен и водород. Выяснено, что состав пленок может изменяться в зависимости от различных факторов: скорости газового потока, давления в реакционной камере, мощности источника, температуры подложки и т. д. Из анализа ИК-спектров было сделано заключение, что при возрастании доли углерода в пленках увеличивается число связей C-H, с одновременным уменьшением Si-H. С помощью рамановской спектроскопии установлено,

что в отличии от связей Si-Si, C-C, которые обнаруживаются практически во всех образцах, связи Si-C наблюдаются только в пленках $a\text{-Si}_{0.7}\text{C}_{0.3}\text{:H}$ и $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{:H}$. Методом ЭСХА-спектроскопии выявлено также наличие связей кремний-азот в пленках всех исследуемых составов.

В методе hot filament химического нанесения пленок из пара /126, 127/ реагирующие газы движутся над раскаленной нитью. Последующая конденсация на подложку дает слои высокого качества. Данная технология находит все более широкое применение: сообщается о получении пленок, содержащих бор /128, 129/, кремний /127, 130/ и т. д..

Основное преимущество методов химического нанесения из паровой фазы-получение слоев очень высокой степени чистоты.

2. 5. 2. Химическое нанесение из растворителя.

2. 5. 2. 1. Оксидные стеклообразующие материалы.

Существуют методы, основой которых является получение стеклообразных материалов на базе растворов соответствующих компонентов. Заметную роль применительно к оксидным стеклообразующим материалам играет золь-гель процесс /131-146/, который приобрел большую научную и технологическую важность. В настоящее время наибольшее распространение имеют две разновидности зол-гель процесса /132/:

- 1) коллоидный метод
- 2) алкоксидный метод.

Первый из этих методов основан на принципах коллоидной науки. На рис. 3 изображен процесс получения силикатного стекла, используя коллоидный метод. Золь формируется при распределении частиц вещества в водном растворителе. Путем дестабилизации данная диспергированная фаза переходит далее в устойчивый гель. Во время гелеобразования получающаяся среда становится вязкой и затем затвердевает, образуя когерентную сетку частиц. Необходимо заметить, что данный процесс отличается от процесса образования осадка. Другими словами, можно выделить три стадии гелеобразования:

- 1) полимеризация мономера (например, кремниевой кислоты)
- 2) рост частиц и их сшивание в разветвленные цепочки

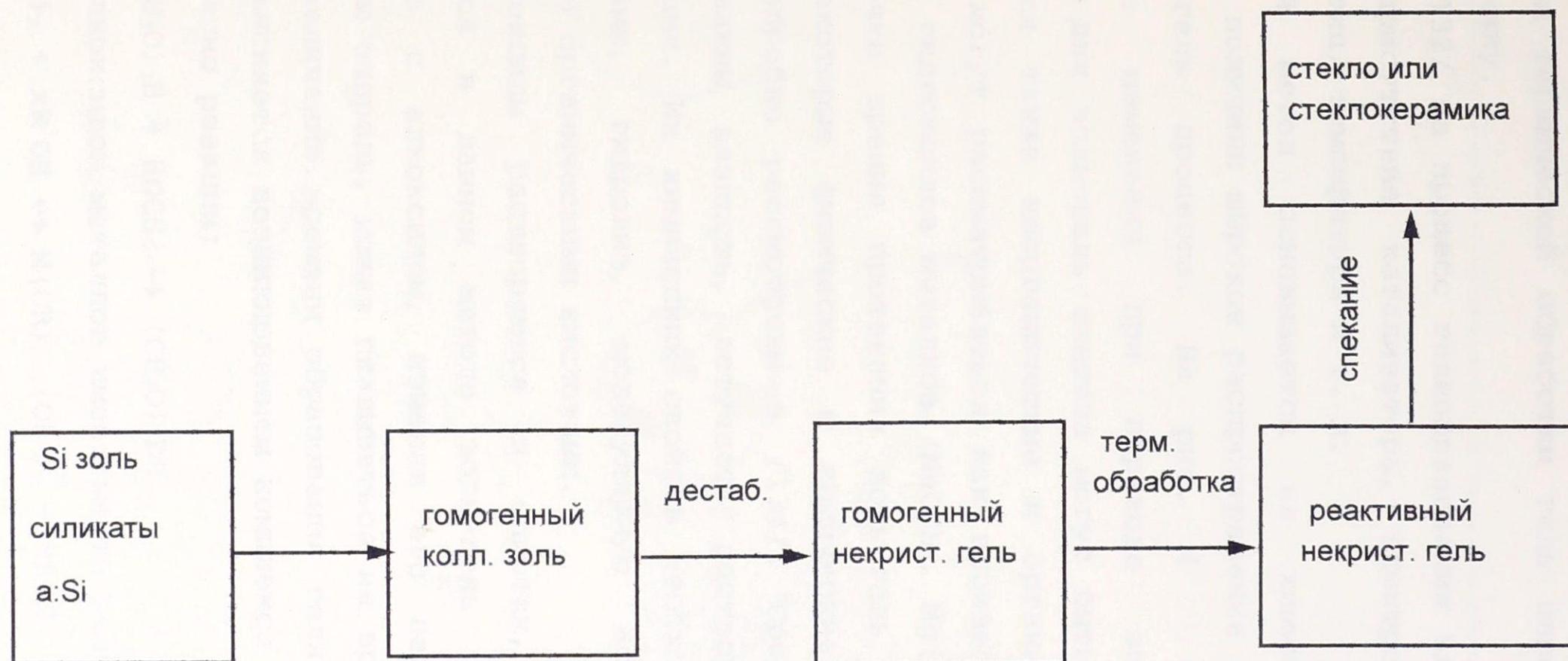


Рис. 3. Получение силикатного стекла коллоидным методом.

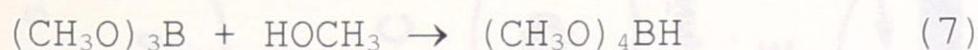
3) образование единой сетки частиц и трансформация ее в гель.

Далее путем термической обработки гель переводится в стекло или стеклокерамику.

Согласно /132/ на процесс гелеобразования влияют ряд факторов: pH среды и присутствие катализатора, электролитов и коагулянтов, размер частиц, температура и т. д.

Алкоксидный метод основывается на химии алкоксидов. Данные соединения получили широкое распространение в качестве прекурсоров для золь-гель процесса. На рис. 4 схематично изображены структурные изменения при переходе золь-стекло. Исходными веществами для золь-гель синтеза могут быть не только алкоксиды, используются также неорганические и органические соли и т. д. Алкоксиды могут рассматриваться как производные спиртов, простых эфиров или гидроксидов металлов (NaOCH_3 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ и т. п.). С точки зрения протекания золь-гель процесса представляют интерес некоторые физические и химические свойства алкоксидов, которые подробно рассмотрены в /134/. Среди физических свойств наиболее важны вязкость, летучесть растворов, а также степень полимеризации. Их химических свойств необходимо выделить реакции со спиртами, гидролиз, молекулярную ассоциацию, реакции с гликолями и органическими кислотами.

Когда алкоксиды растворяются в спиртах, что довольно часто используется в данном методе золь-гель процесса, спирт может реагировать с алкоксидом, изменяя его первоначальные свойства. Это, в свою очередь, может сказываться на времени гелеобразования. В /135/ увеличение времени образования геля для системы $\text{Si}(\text{OMe})_4$ - $\text{B}(\text{OMe})_3$ объясняется возникновением комплекса алкоксокислоты борного эфира согласно реакции:



В случае алкоксидов металлов имеет место реакция:



Реакция (8) носит название реакции алкоголиза. Это наиболее общий случай, когда алкоксиды взаимодействуют со спиртами, отличающимися R. Скорость реакции алкоголиза изменяется индивидуально с элементом, образующим алкоксид. Так, в случае алкоксидов кремния и

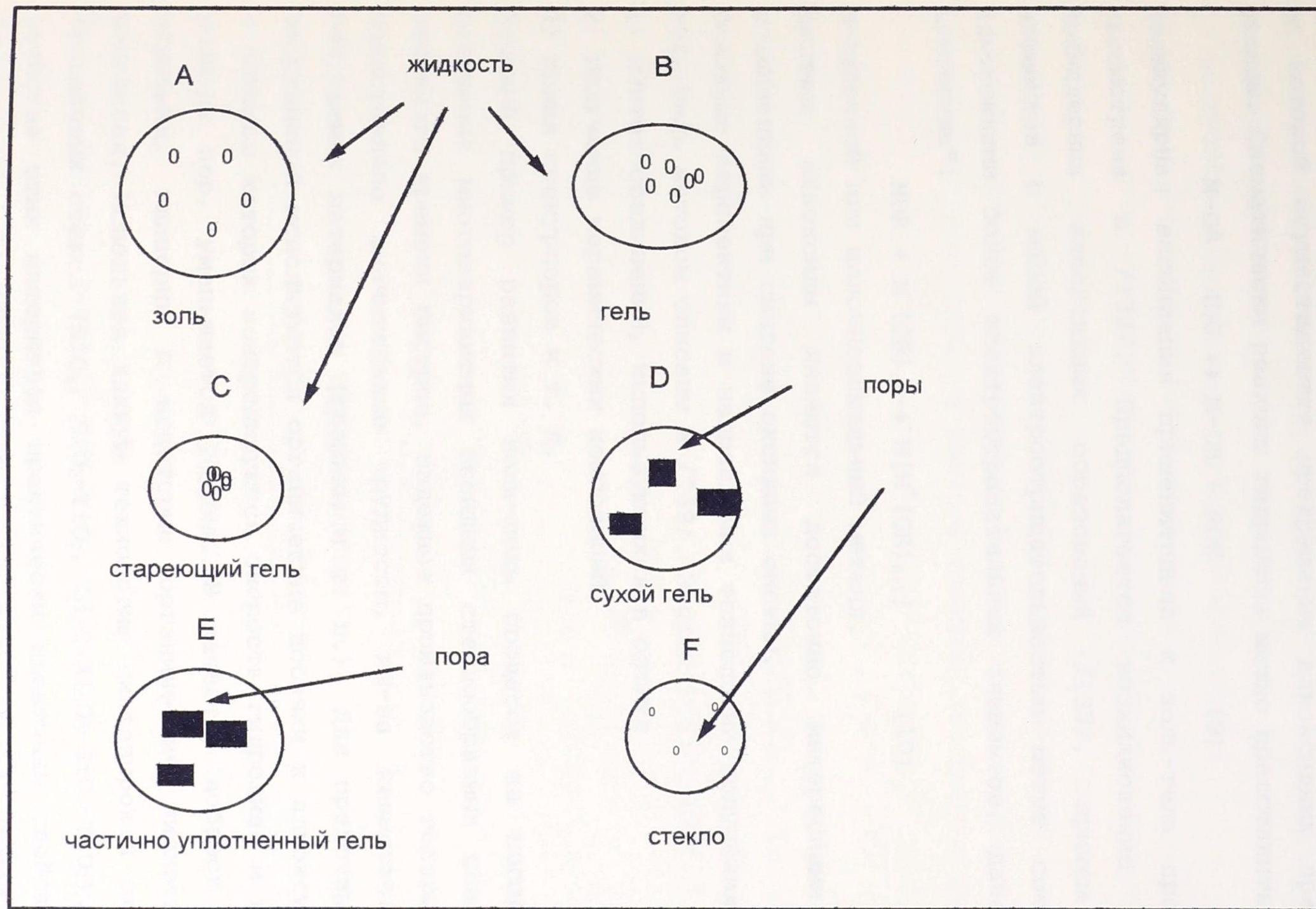
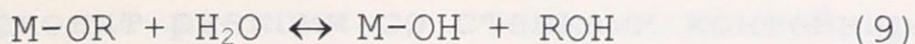


Рис. 4. Структурные изменения, происходящие при переходе золь-стекло

германия алкоголиз протекает медленно, но катализируется кислотами и основаниями. В случае олова реакция идет значительно быстрее. Гидролиз играет также важную роль, так как это основная реакция, по которой осуществляется превращение алкоксидных прекурсоров в оксиды. Схематически реакцию гидролиза можно представить в виде:



Молекулярная ассоциация применительно к золь-гель процессу была рассмотрена в /132/. Предполагается возникновение в растворе полиядерных алкоксидных образований /137/, причем алкоксиды элементов с малой электроотрицательностью могут соединяться с алкоксидами более электроотрицательных элементов, давая "двойные алкоксиды":



M=щелочной или щелочноземельный металл.

Двойные алкоксиды являются достаточно интересными исходными соединениями при синтезе оксидных систем.

Основные перспективы и направления технологии получения материалов золь-гель методом описаны в /139/. Это:

- 1) синтез соединений, использующихся в оптике
- 2) получение керамических композиций
- 3) химия прекурсоров и т. д.

Хороший пример развития золь-гель процесса за последние годы-получение многовариантных оксидных стеклообразных соединений. До недавнего времени быстрое, надежное производство гелевых монолитов представляло значительные трудности, из-за невысокого качества получаемых материалов (трещины и т. п.). Для предотвращения этих затруднений используются органические добавки к алкоксидным золям, с помощью которых контролируются скорость гидролиза и конденсации, размеры пор, уменьшается усушка. В качестве добавок применяются формамид, глицерин и некоторые органические кислоты, например щавелевая. Используя данную технологию синтезирован ряд оптически прозрачных стекол (SiO_2 , SiO_2-TiO_2 , $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$). Важно, что свойства этих материалов практически идентичны свойствам стекол, полученных из расплава. Но золь-гель метод может иметь ряд преимуществ по сравнению с традиционным способом синтеза стекол /142/:

- 1) лучшая однородность и чистота получаемых материалов
- 2) значительно более низкие температуры синтеза (ниже температуры плавления или даже ниже температуры стеклования):
 - а) меньшие энергетические затраты
 - б) уменьшение потерь при испарении
 - в) не происходит реакции со стенками контейнера
 - г) минимум загрязнения окружающей среды
- 3) возможность получения новых аморфных твердых тел (пленки и т. п.)

Относительно низкие температуры, используемые в золь-гель процессе дают ряд преимуществ. На рис. 5 показаны температурные режимы золь-гель метода и синтеза оксидных материалов из расплава.

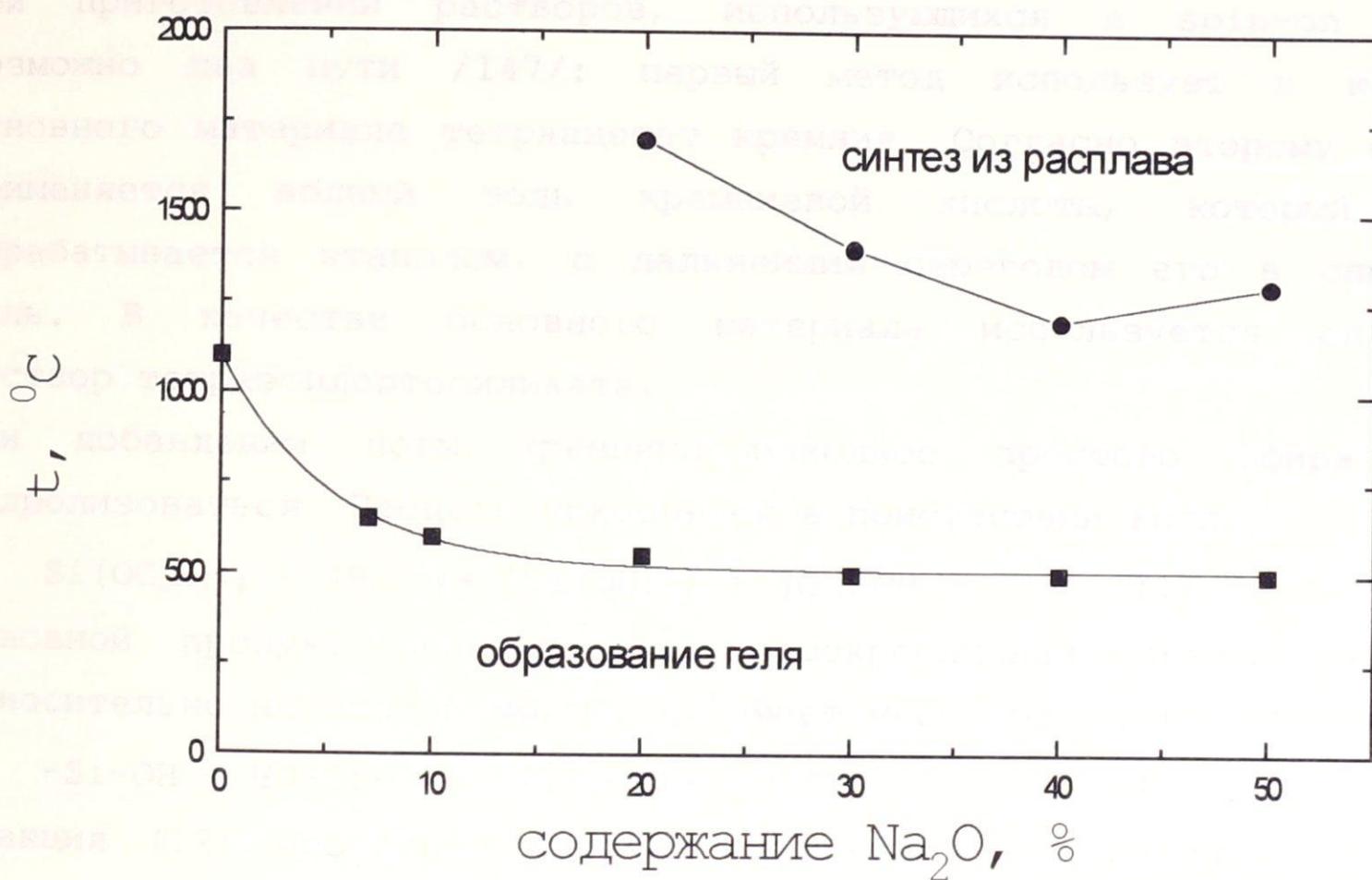


Рис. 5. Синтез стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ из расплава и золь-гель методом.

Видно, что в случае традиционного способа получения стекол необходимая температура должна составлять $1400^\circ-2000^\circ\text{C}$, для золь-гель метода температура не превышает 1000°C .

Наряду с преимуществами золь-гель процесс обладает и некоторыми недостатками:

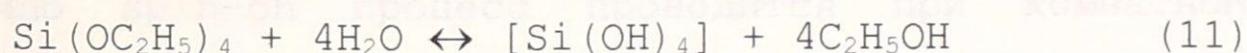
- 1) относительно высокая стоимость исходных материалов
- 2) наличие в продуктах остаточных углерода, гидроксила и т. п.
- 3) большие времена синтеза
- 4) опасность органических растворов для здоровья.

Кроме золь-гель процесса при получении оксидных материалов достаточно часто используется spin-on метод нанесения пленок из растворов. Наиболее подробно изучены пленки оксида кремния, как индивидуальные, так и содержащие различные примеси /147, 148/.

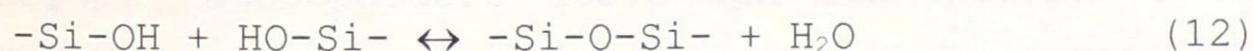
В полупроводниковой технологии слои SiO_2 , нанесенные из растворов могут заменять оксиды, полученные химическим нанесением из пара. В частности, пленки SiO_2 используются в технологии материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ /149/, при изготовлении рентгеновских масок /150/, а также ионоселективных полевых транзисторов.

При приготовлении растворов, использующихся в spin-on методе возможно два пути /147/: первый метод использует в качестве основного материала тетраацетат кремния. Согласно второму способу применяется водный золь кремниевой кислоты, который затем обрабатывается этанолом, с дальнейшим переводом его в спиртовой золь. В качестве основного материала используется спиртовой раствор тетраэтилортосиликата.

При добавлении воды кремнийпроизводное простого эфира будет гидролизироваться. Процесс ускоряется в присутствии кислот:



Основной продукт реакции (11) ортокремниевая кислота является относительно неустойчивым, т. к. имеет место реакция конденсации:



Реакция (12) протекает гораздо медленнее, чем реакция (11) и в результате дает последовательно олигокремниевую кислоту, поликремниевую кислоту и, наконец, кремниевый гель.

Как уже указывалось, нанесение пленок осуществляется методом spin-on. На поверхность подложки наносится раствор, избыток которого удаляется с помощью вращения. За время вращения подложки происходит формирование пленки. На рис. 6 изображена зависимость толщины пленок SiO_2 от скорости вращения подложки. Видно, что при

при достаточно высокой скорости вращения (несколько тысяч об/мин) толщина пленок практически не изменяется и составляет 300-350 нм.

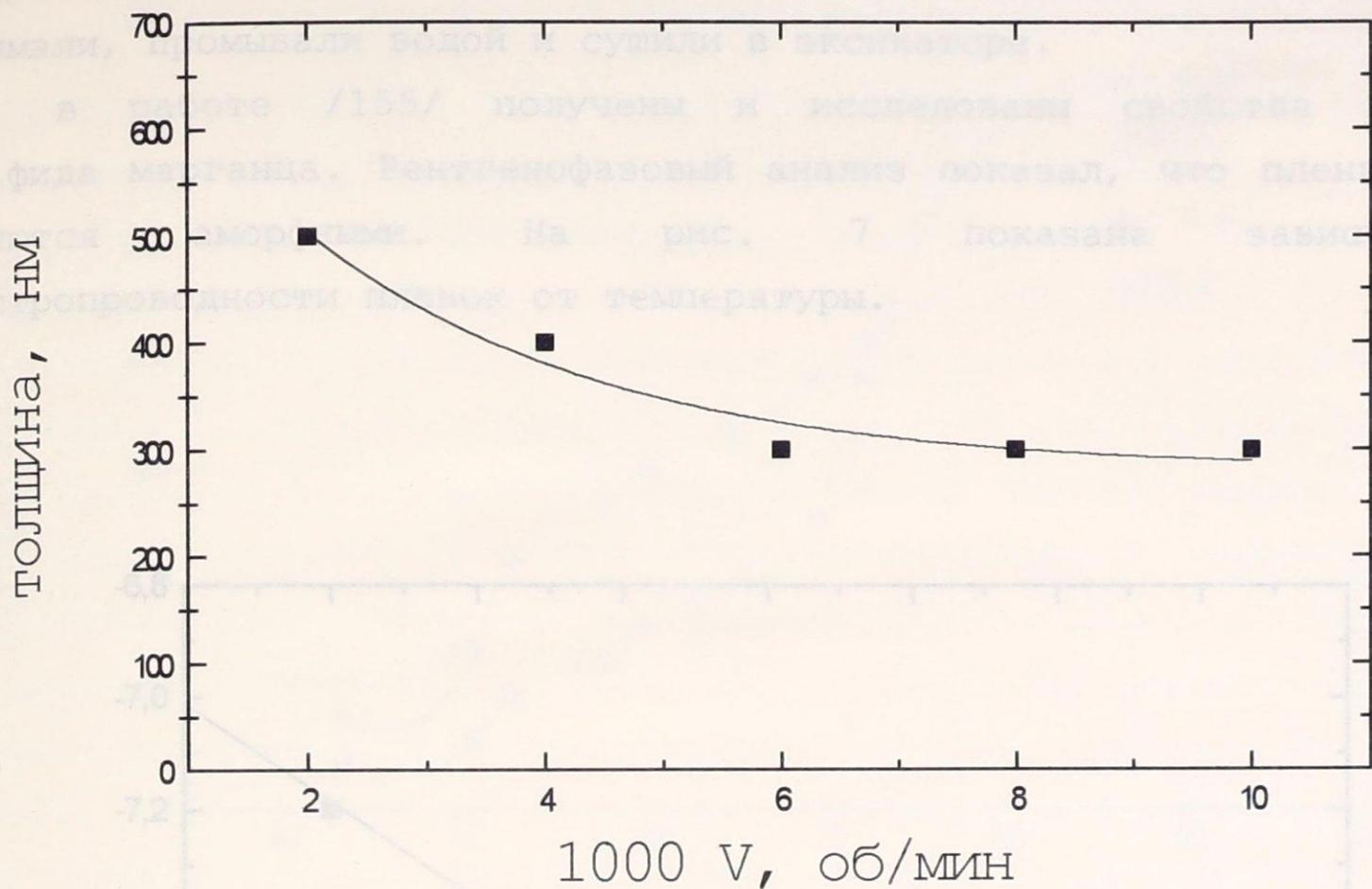


Рис. 6. Зависимость толщины пленок SiO_2 от скорости вращения подложки.

Обычно spin-on процесс проводится при комнатной температуре. Следовательно, в пленках остается достаточно большое количество воды и органического растворителя. Однако, при отжиге пленок в атмосфере газообразного азота при температурах в несколько сотен градусов цельсия вода и органический растворитель полностью улетучиваются /147/.

2. 5. 2. 2. Химическое нанесение из раствора халькогенидных стеклообразующих материалов.

2. 5. 2. 2. 1. Статический метод нанесения.

Получение полупроводниковых халькогенидных тонких пленок методами химического нанесения дает ряд преимуществ по сравнению с физическими методами с точки зрения экономичности, удобства, времени нанесения и т. д. Имеется ряд работ /151-155/, в которых

описываются получение и свойства пленок халькогенидов висмута, цинка, олова, кобальта, марганца. Нанесение пленок осуществляли следующим образом: к ацетату металла приливали смесь соответствующих компонентов, получающийся раствор тщательно перемешивали. Затем в раствор вертикально опускали подложку и выдерживали ее в течении нескольких часов, после чего подложку вынимали, промывали водой и сушили в эксикаторе.

Так, в работе /155/ получены и исследованы свойства пленок сульфида марганца. Рентгенофазовый анализ показал, что пленки MnS являются аморфными. На рис. 7 показана зависимость электропроводности пленок от температуры.

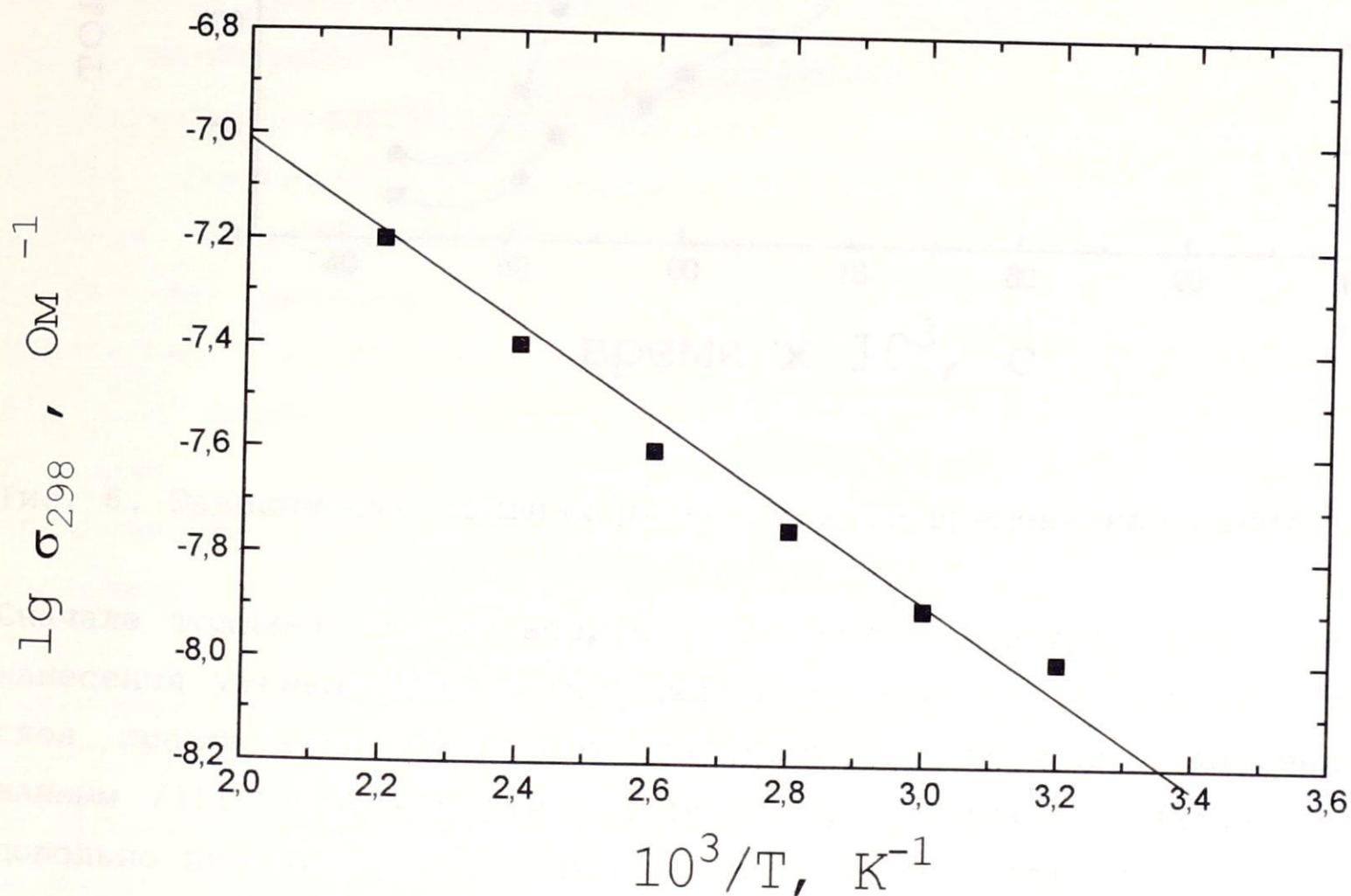


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности пленок MnS , нанесенных статическим методом.

Из графика видно, что пленки сульфида марганца обладают полупроводниковыми свойствами. Энергия активации переноса заряда

(E_a) равна 1,5 эВ. Рис. 8 иллюстрирует зависимость толщины пленок от времени нанесения при различных температурах.

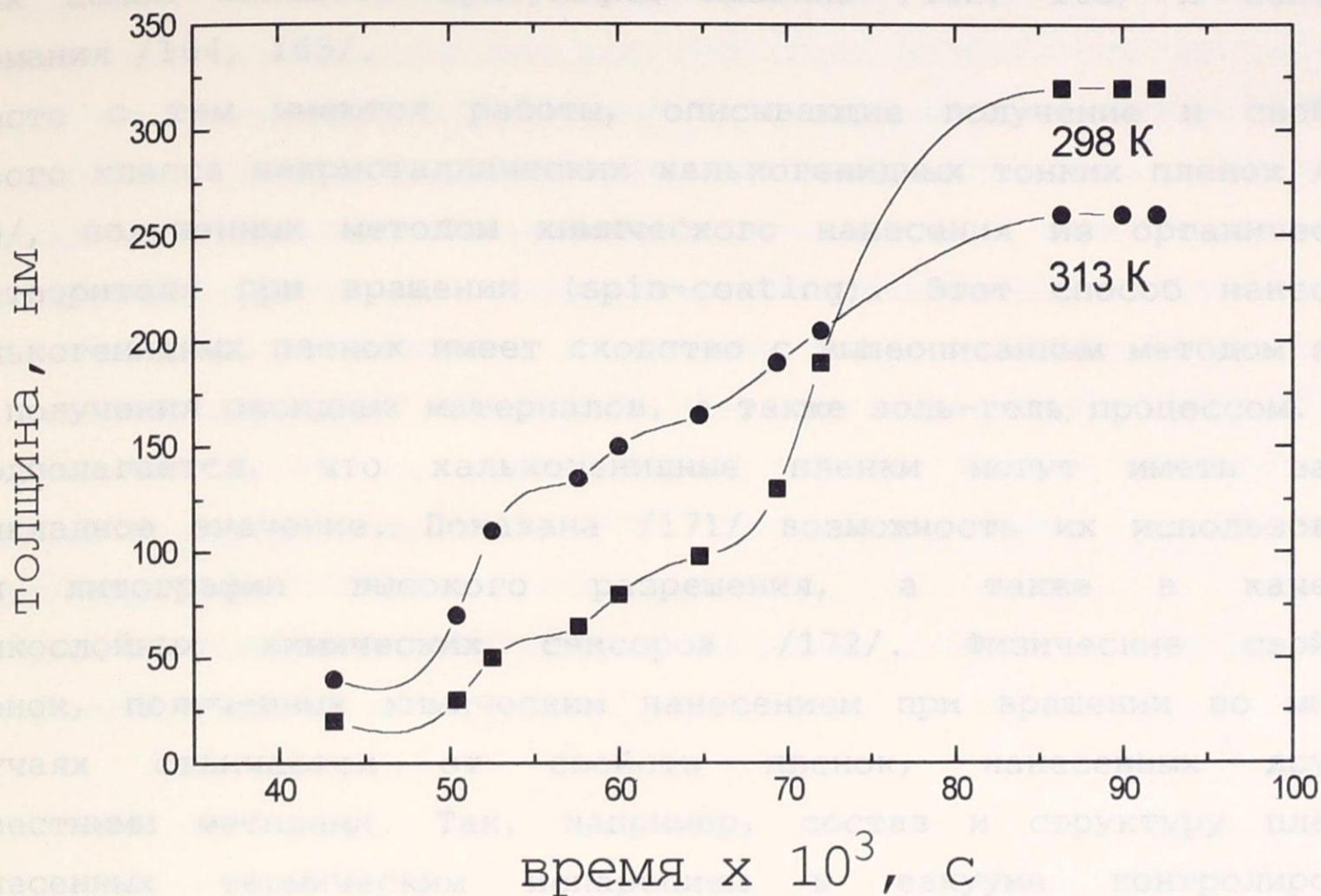


Рис. 8. Зависимость толщины пленок MnS от времени нанесения.

Сначала толщина пленок возрастает довольно быстро, затем скорость нанесения уменьшается. С определенного момента ($t=1$ сутки) толщина слоя практически перестает зависеть от времени нанесения. По данным /155/ при комнатной температуре скорость нанесения пленки довольно низкая ($9,7 \cdot 10^{-3}$ нм/сек) и конечная толщина составляет 320 нм. При 313 К скорость нанесения выше ($1,1 \cdot 10^{-2}$ нм), однако конечная толщина пленки составляет 260 нм. Уменьшение толщины пленки с ростом температуры нанесения может быть вызвано процессом ионной конденсации, аналогичная ситуация наблюдается для пленок халькогенидов кадмия.

2. 5. 2. 2. 2. Нанесение аморфных халькогенидных пленок методом spin-coating.

За последние годы исследовано большое количество некристаллических халькогенидных слоев, полученных термическим испарением в вакууме или распылением. Они используются в УФ /156, 157/, рентгеновских /158, 159/, электронно и ионнолучевых /160, 161/ экспозиционных системах. В частности, широко распространенными материалами для этих целей являются трисульфид мышьяка /162, 163/ и селениды германия /164, 165/.

Вместе с тем имеются работы, описывающие получение и свойства нового класса некристаллических халькогенидных тонких пленок /166-170/, полученных методом химического нанесения из органического растворителя при вращении (spin-coating). Этот способ нанесения халькогенидных пленок имеет сходство с вышеописанным методом spin-on получения оксидных материалов, а также золь-гель процессом.

Предполагается, что халькогенидные пленки могут иметь важное прикладное значение. Показана /171/ возможность их использования для литографии высокого разрешения, а также в качестве тонкослойных химических сенсоров /172/. Физические свойства пленок, полученных химическим нанесением при вращении во многих случаях отличаются от свойств пленок, нанесенных другими известными методами. Так, например, состав и структуру пленок, нанесенных термическим испарением в вакууме контролировать довольно сложно. Материалы, полученные химическим нанесением при вращении, обладают контролируемой стехиометрией. Другими преимуществами метода химического нанесения из растворителя при вращении являются низкая температура, при которой наносятся пленки, небольшая стоимость оборудования, а также простота получения пленок.

Для получения пленок методом химического нанесения при вращении необходимо, чтобы выполнялись следующие условия относительно пары растворенное вещество-растворитель /166/:

- 1) вещество достаточно хорошо растворяется в данном растворителе
- 2) вещество может быть получено в виде аморфной пленки при испарении растворителя
- 3) получающаяся пленка не содержит микроструктуры
- 4) толщина получаемой пленки должна быть в пределах 0,1-2 мкм.

Основной объем исследований в /166-170/ проведен для халькогенидов мышьяка и германия. Предварительному изучению подвергались

следующие вещества: As_2S_3 , As_2S_2 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , GeSe . Установлено, что набор растворителей для халькогенидов мышьяка и германия включает семейство аминов с относительно небольшой молекулярной массой: этилендиамин, н-пропиламин, н-бутиламин, н-пентиламин, диэтиламин, триэтиламин, анилин. Эти амины были выбраны благодаря сочетанию их растворяющей способности, как льюисовских оснований, и невысокой температуры кипения, что дает возможность их удаления в ходе нанесения пленок при вращении и последующего отжига.

В работах /166-172/ была использована следующая технология получения тонких пленок: раствор халькогенида в амине наносили на подложку из силикатного стекла, которая приводилась во вращение со скоростью 1000-3000 об/мин в течении 30-100 секунд. Затем пленку отжигали в атмосфере инертного газа при температуре 45-180° С в течении 30 минут. Полученные таким образом пленки исследовали с помощью различных методов: ЯМР, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, электронной микроскопии.

На рис. 9 показаны ИК-спектры объемного стекла и пленок As_2S_3 , нанесенных различными методами.

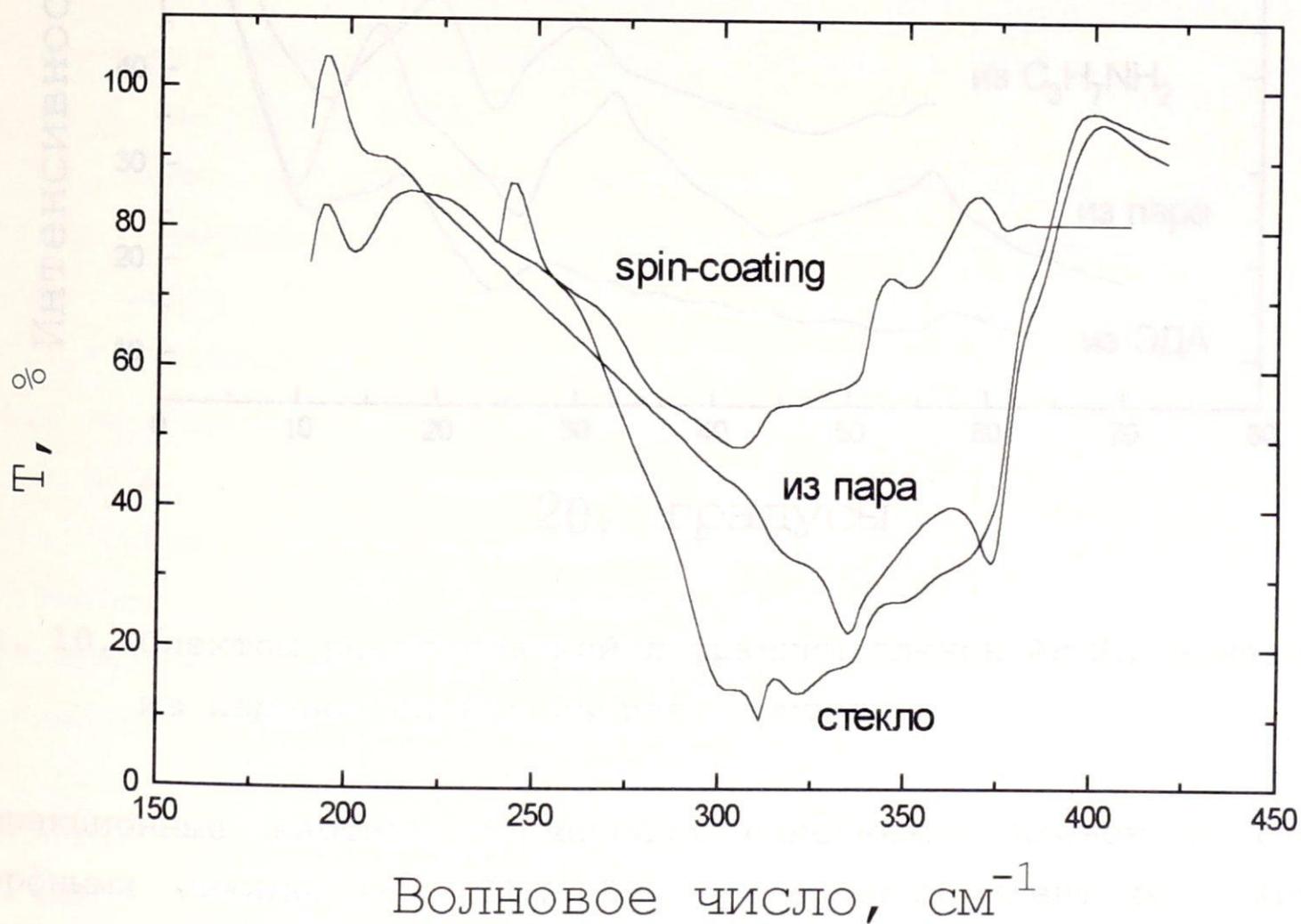


Рис. 9. ИК-спектры халькогенидного стекла и пленок As_2S_3 , нанесенных различными методами.

у стекла и пленки, полученной химическим нанесением при вращении имеется один и тот же несимметричный пик 311 см^{-1} . Налицо также отсутствие у пленок, полученных способом spin-coating пиков 374 см^{-1} и 337 см^{-1} , которые наблюдаются у пленок, нанесенных термическим испарением. Наличие данных пиков связано с вибрацией связей As-S в молекулярных единицах As_4S_4 .

Спектры рентгеновской дифракции объемных стекол и пленок As_2S_3 изображены на рис. 10.

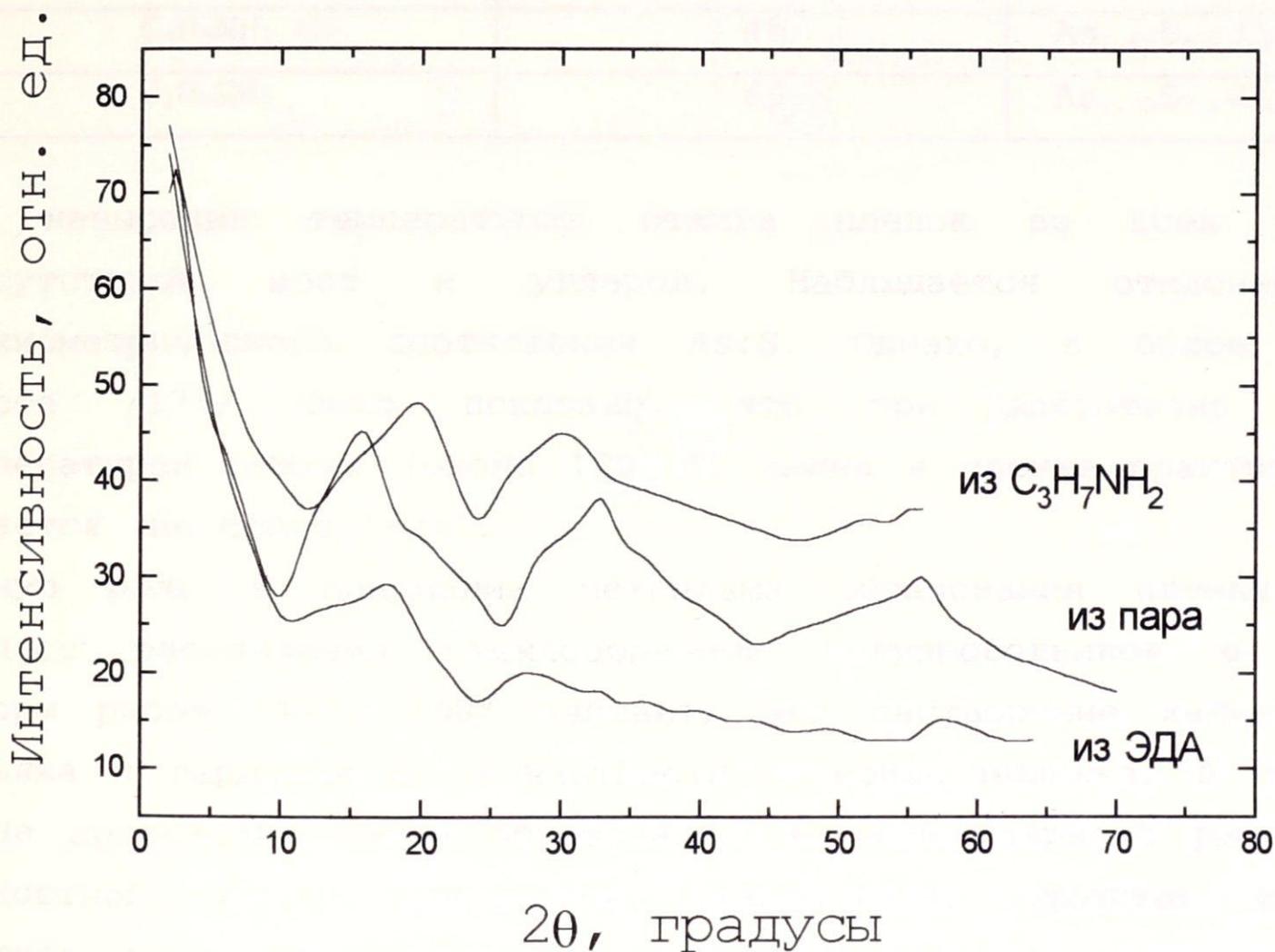


Рис. 10. Спектры рентгеновской дифракции пленок As_2S_3 , нанесенных из паровой фазы и из растворителя.

Дифракционные картины термически нанесенных пленок и стекла с аморфными пиками 16° , 33° , 56° практически идентичны. Химически нанесенные пленки не имеют кристаллических пиков. Из рисунка

видно, что положение и острота аморфных пиков таких пленок зависят от растворителя и составляют 20° , 30° , 55° для н-пропиламина и 18° , 28° , 57° для этилендиамина.

Результаты стехиометрического анализа пленок As_2S_3 , полученных из растворов сульфида мышьяка в н-пропил и н-бутиламине представлены в таблице 4.

Таблица 4. Стехиометрические соотношения компонентов в пленках As_2S_3 , полученных методом химического нанесения spin-coating.

растворитель	температура отжига, $^\circ C$	состав
$C_3H_7NH_2$	45	$As_{2.52}S_{5.58}C_{3.54}H_{11.50}N$
$C_3H_7NH_2$	60	$As_{3.70}S_{6.33}C_{2.84}H_{9.89}N$
$C_4H_9NH_2$	45	$As_{1.68}S_{4.03}C_{4.20}H_{12.30}N$
$C_4H_9NH_2$	60	$As_{4.03}S_{7.17}C_{4.05}H_{12.30}N$

При невысоких температурах отжига пленок во всех образцах присутствуют азот и углерод. Наблюдается отклонение от стехиометрического соотношения As:S. Однако, в более поздней работе /173/ было показано, что при достаточно высоких температурах отжига (около $120^\circ C$) амина в пленке практически не остается (не более 1-2%).

Важную роль в понимании механизма образования пленки играет процесс растворения стеклообразных полупроводников в аминах. Авторы работ /167, 168/ считают, что растворение халькогенидов мышьяка и германия и, в частности сульфида мышьяка, в первичном амине происходит путем образования не молекулярного раствора, а жидкостной фазы, содержащей относительно крупные фрагменты растворенного вещества-макромолекулы (кластеры), размер которых составляет $50-70 \text{ \AA}$. На границе кластеров присутствуют фрагменты с отрицательно заряженными атомами серы, которые сольватируются молекулами амина. При нанесении такого раствора на подложку и частичном испарении при вращении несвязанного растворителя образуется пленка сложного состава, содержащая аминные комплексы сульфида мышьяка. При отжиге пленки происходит постепенное

удаление остаточного амина, и по мнению авторов [167] сшивка кластеров через мостики, образованные атомами серы. В результате образуется пленка, практически свободная от органических включений и состоящая из кластеров As_2S_3 , связанных между собой. Температура размягчения такого материала оценена в $140^\circ C$, против $195-200^\circ C$ у объемного стекла.

Кластерная структура пленки показана с помощью электронной микроскопии на пропускание [168]. Вид микрограмм пленок As_2S_3 , полученных из раствора стекла в н-бутиламине показаны на рис. 11.

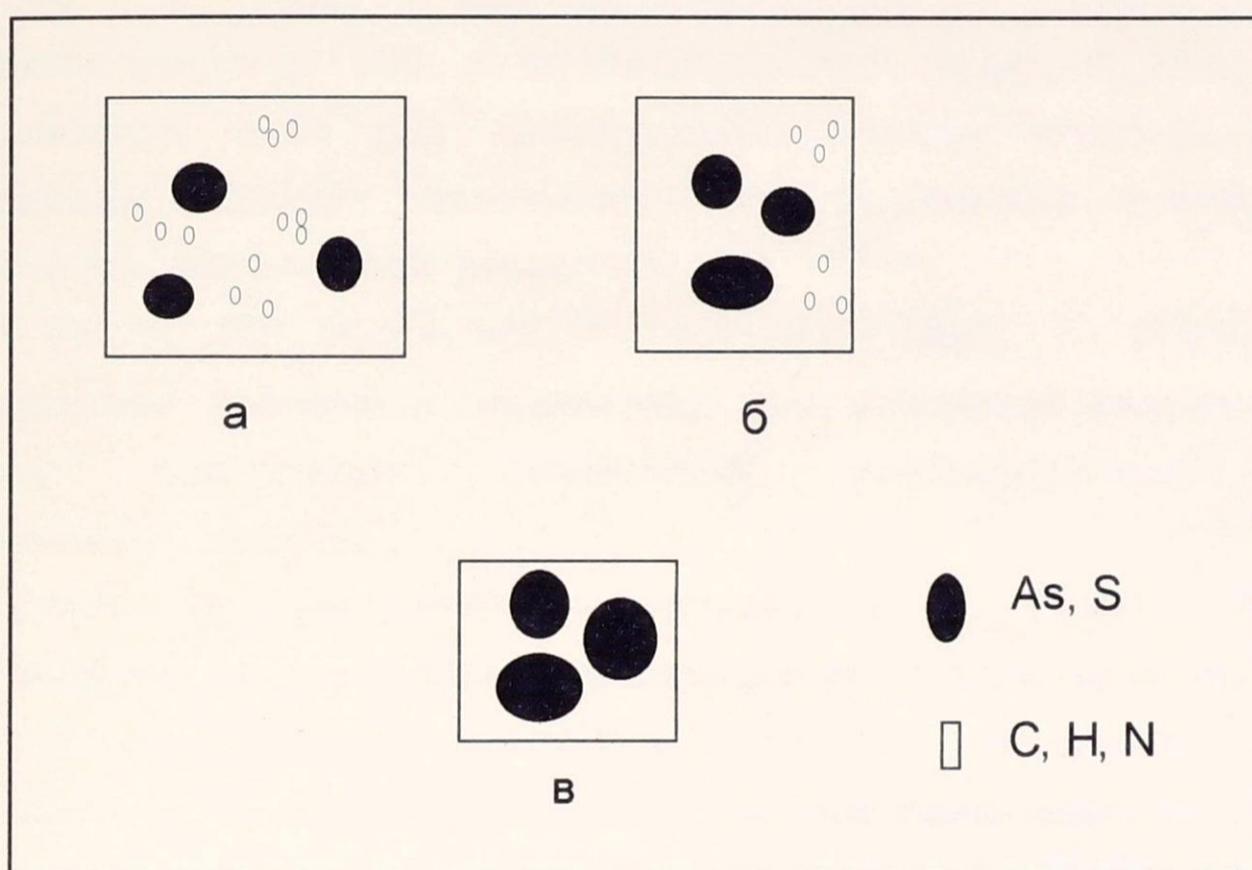


Рис. 11. Электронная микроскопия пленок As_2S_3 , полученных методом spin-coating.

В случае свеженанесенной пленки (а) хорошо видны темные зоны, соответствующие областям, содержащим относительно тяжелые атомы мышьяка и серы в центре макромолекулярных кластеров размером $50-70 \text{ \AA}$. Эти области распределены между зонами легких атомов (C, H, N) или пустотами схожих размеров. После отжига пленки при $45^\circ C$ (б)

происходит сращивание темных зон через пустоты или области легких атомов в протяженную матрицу As_2S_3 . В данном случае пустоты занимают около 20 % объема пленки, а их размер составляет 200 \AA . Дальнейшее повышение температуры отжига до 90° C (в) приводит к уменьшению в диаметре размеров пустот до 100 \AA , причем пустоты занимают не более 10 % объема пленки.

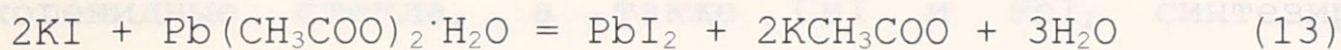
3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

3.1. Синтез стекол и контроль стеклообразного состояния.

Исходными веществами для получения стекол служили: мышьяк, германий, сера, селен, медь, CuI , PbI_2 , As_2Se_3 .

Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в кварцевых ампулах при остаточном давлении не более 0.1 Па. Исходные вещества взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Общая масса шихты составляла, как правило, 3 г.

Получение иодида меди (I) проводили согласно методике /175/. Для получения PbI_2 использовали методику Брауера /176/. К горячему раствору 260 г KI (чда) в 600 мл воды добавляли тонкой струей при перемешивании раствор 300 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (чда) в 600 мл воды. Осадок промывали 8-10 раз деконтацией, доводя воду до кипения, затем охлаждая. Осадок фильтровали и высушивали тонким слоем. Химизм процесса выражается реакцией:



Готовые вещества хранили в эксикаторе над хлоридом кальция. Состав и чистоту полученных соединений контролировали методом рентгенофазового анализа.

As_2S_3 получали по методике, предложенной в /177/. Ампулу с навесками мышьяка и серы общей массой 10-35 г нагревали до 350-400° С. При этой температуре расплав выдерживали не менее суток для прохождения гетерогенной реакции взаимодействия мышьяка с серой. Затем температуру повышали до 850-900° С, при которой расплав выдерживали в течении 10-12 часов. Закалку проводили от 800° С на воздух.

Селениды мышьяка получали из элементов квалификации "осч". Массу навески изменяли от 5 до 20 г. За основу брали следующий температурный режим синтеза: температуру печи постепенно повышали до 350-400° С, и выдерживали 3-4 часа, после чего увеличивали температуру до 900° С, при которой расплав перемешивали 10-12 часов. Закалку проводили от 700° С на воздух.

GeSe_4 синтезировали согласно /181/.

Стекла $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ получали в следующем режиме: температуру печи медленно поднимали до 400-450°

С, ампулы выдерживали 6-8 ч., затем температуру повышали до 950°C , при которой расплав выдерживали около суток и перемешивали через каждые 2 ч. Далее температуру снижали до 600°C и расплав выдерживали в ампулах в течении 4-5 ч. Закалку проводили от 600°C со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Контроль стеклообразного состояния осуществляли визуально и с помощью рентгенофазового анализа.

3.2. Нанесение пленок.

В настоящей работе наносили следующие типы пленок:

- 1) пленки на основе индивидуальных стеклообразователей- As_2S_3 , AsSe , As_2Se_3 , GeSe_4
- 2) бинарные пленки-пленки на основе As_2S_3 , AsSe , As_2Se_3 , GeSe_4 с добавками второго компонента, в качестве которого использовали иодиды тяжелых металлов: CuI , PbI_2 , CdI_2 , HgI_2 , AgI .
- 3) многокомпонентные пленки $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Халькогенидные стекла, а также CuI и PbI_2 синтезировали по методикам, описанным в 3.1.

Иодид серебра получали осаждением из раствора AgNO_3 избытком иодида калия. Осаждение проводили в темноте, из-за значительной светочувствительности влажного иодида серебра. Осадок промывали и сушили при температуре 70°C .

Синтез CdI_2 и HgI_2 проводили согласно /176/.

Халькогенидные и халькогалогенидные пленки получали методом химического нанесения из органического растворителя. В качестве растворителя использовали н-бутиламин, свежеперегнанный над осушителем. Осушителем являлся сульфат магния, прокаленный при 170°C в течении 5 часов. Перегонку амина проводили для удаления следов воды, которая вызывает протекание побочных химических реакций при растворении веществ и резко снижает устойчивость во времени получаемых растворов. Из литературных данных /166/ известно, что выбор растворителя должен определяться следующими причинами: 1) высокой растворимостью в нем используемых халькогенидов и галогенидов; 2) удобной температурой кипения растворителя; 3) возможностью получения растворов изучаемых веществ с разумной стабильностью во времени. Были проведены эксперименты, где в качестве растворителей халькогенидов и иодидов использовали:

этилендиамин, н-пропиламин, н-бутиламин, н-пентиламин, диэтиламин, триэтиламин, анилин. Эти амины были выбраны благодаря сочетанию их растворяющей способности, как льюисовских оснований, и разумной температуры кипения, что дает возможность их удаления в ходе нанесения при вращении и последующего отжига. Однако, в большинстве случаев использовали н-бутиламин, так как данный растворитель удовлетворяет всем этим условиям наиболее хорошо. Пленки наносили на подложки, изготовленные из натриево-силикатного стекла, алюминия, графита, оргстекла. Площадь подложек изменяли от 0.3 до 4 см². Материал, форму и размер подложек варьировали в зависимости от цели дальнейшего исследования.

Нанесение пленок осуществляли с помощью экспериментальной установки, изображенной на рис. 12, в двух режимах: в воздушной атмосфере и атмосфере газообразного азота марки "осч". При нанесении пленок на воздухе объемные стекла или отдельные компоненты шихты растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, навески веществ помещали в 5-15 мл кипящего н-бутиламина и перемешивали на магнитной мешалке в течении 2-4 часов до полного растворения. После охлаждения раствор фильтровали над осушителем. Тщательно обезжиренную подложку помещали на устройство для вращения, после чего наносили на нее раствор, а затем вращали со скоростью 3000 об/мин в течении 30-100 с. Образовавшуюся пленку отжигали на воздухе при температуре от 70 до 150° С, в зависимости от условий дальнейшего эксперимента. Время отжига составляло 15-40 мин.

Нанесение пленок в атмосфере инертного газа осуществляли в герметично закрытом боксе в токе газообразного азота по методике, описанной выше. Отжиг пленок проводили при температуре 90°-150° С, не вынимая их из бокса.

3.3. Легирование пленок серебром.

Из всех полученных типов пленок легированию подвергали пленки следующих составов:

- 1) халькогенидные-As₂S₃, AsSe, As₂Se₃.
- 2) халькогалогенидные-MeI_n-As_xB_y, где Me=Cu, Pb, Cd, Hg, Ag; B=S, Se; n=1,2; x=1,2; y=1,3.

1. Легирование из водного раствора нитрата серебра.

Пленку, нанесенную по методике 2.2. помещали в водный раствор нитрата серебра. Концентрацию AgNO_3 изменяли от 0.001 до 2 моль/л. Время легирования составляло от 10 минут до 1 суток. Отжиг пленок проводили на воздухе при температуре $70-90^\circ \text{C}$.

2. Легирование из предварительно напыленного на подложку слоя металлического серебра.

Путем термического испарения в вакууме на подложки напыляли слой металлического серебра. На этот слой наносили различное число слоев пленок по обычной процедуре. После нанесения проводили диффузионный отжиг на воздухе. Время диффузионного отжига составляло 1 час, при температуре от 70 до 200°C .

3.4. Измерение электропроводности.

Измерение электропроводности пленок проводили на воздухе в планарной конфигурации, т. е. измеряли проводимость образцов по поверхности. Для измерений использовали ячейку, показанную на рис. 13. Корпус ячейки изготовлен из пластмассы, контакты-из латуни, расстояние между двумя контактами составляло 2 мм. Конструкция ячейки позволяла измерять значения проводимости у четырех образцов одновременно.

3.4.1. Измерение электропроводности на переменном токе.

Измерение электропроводности низкоомных образцов (10^3-10^6 Ом) проводили на переменном токе с помощью прибора Tesla BM-507 в частотном диапазоне 50 Гц - 500 кГц в температурном интервале $20-100^\circ \text{C}$. Для повышения точности измерений импеданса использовали аналоговые выходы моста, позволяющие получать модуль импеданса и фазовый угол в цифровом виде. Образцы закрепляли в измерительной ячейке и помещали в термостат. Контроль температуры проводили калиброванной хромель-алюмелевой термопарой. Точность термостатирования и измерения температуры составляла 0.2°C . Электропроводность измеряли при 6-7 различных температурах, как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения для выявления возможных гистерезисных явлений. Погрешность измерений проводимости не превышала 3-5 %. Энергию активации переноса заряда E_a и предэкспоненциальный множитель σ_0 рассчитывали из уравнения аррениусовского типа:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (14)$$

3.4.2. Измерение электропроводности на постоянном токе.

Измерение электропроводности высокоомных образцов (10^7 - 10^{12} Ом) проводили на постоянном токе с помощью моста Р-4060 в температурном диапазоне 20^0 - 100^0 С. Точность измерений проводимости составляла 4-6 %. Электропроводность пленок рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1/R \quad (15)$$

где R - сопротивление образца.

В связи с использованием планарной конфигурации при измерении электропроводности образцов, определить удельную объемную проводимость не представлялось возможным, однако все измерения проводили в одной и той же ячейке с фиксированным расстоянием между контактами.

Для сравнения электрических свойств пленок и объемных материалов одновременно, в одинаковой геометрии, измеряли проводимость стеклообразных образцов по плоской поверхности. Величины электропроводности пленок и объемных стекол сопоставимы, что дает возможность для такого сравнения.

3.5. Исследование состава и строения пленок.

3.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Исследование состава халькогенидных пленок проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA PHI 5400 производства компании Perkin-Elmer (США). Для эмиссии фотоэлектронов использовали монохроматическое рентгеновское излучение $MgK_{\alpha 1}$ с энергией 1253.6 эВ. Величины энергии связи вычисляли относительно фотолинии C1s ($E_{св} = 284.4$ эВ). Концентрации компонентов определяли по методу Вагнера /178/, с использованием сечений фотоионизации, вычисленных Скофилдом /179/. Профильный анализ и очистку поверхности образцов в некоторых случаях проводили с помощью травления ионами аргона с энергией 2.5 кэВ.

Автор глубоко признателен к. х. н. Стрыканову В. С. за помощь в снятии и обработке ESCA-спектров.

3.5.2. Рентгеновская флуоресценция.

Исследование состава стекол $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, а также пленок на их основе проводили на спектрометре рентгеновского излучения "Арфа". Пленочные образцы для анализа наносили по методике, описанной в 3.2. в атмосфере газообразного азота на подложки, изготовленные из оргстекла. Диаметр подложек составлял 9 мм.

Измерения рентгеновского излучения проводили в диапазоне энергий от 3 до 25 кэВ. Детектированию подвергались AsK_α , SeK_α , CuK_α -линии. В качестве источника рентгеновского излучения использовали изотоп ^{109}Cd с K-краем поглощения 26.7 кэВ. Время экспозиции образцов составляло 1 час. Содержание компонентов в образцах вычисляли исходя из соотношения интенсивностей соответствующих K_α -линий с реперными соединениями.

Автор выражает сердечную благодарность Озерному М. И. за предоставленную возможность анализа и помощь в обработке данных.

3.5.3. Регистрация рентгеновских эмиссионных спектров.

Качественный состав пленок и взаимная координация компонентов в них были изучены методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Образцы для анализа готовили по вышеописанной методике получения пленок как в атмосфере газообразного азота, так и на воздухе. Диаметр подложки (из оргстекла, алюминия) составлял 19 мм. Материал подложки выбирали исходя из условия минимального содержания примесей, которые могли бы влиять на величину химического сдвига. В силу того, что подложки, изготовленные из оргстекла, под воздействием рентгеновского излучения подвергались частичной деструкции, основной объем исследований выполнен на пленках, нанесенных на алюминиевые подложки.

Для сравнения локального окружения компонентов пленок и объемных материалов были также сняты рентгеновские эмиссионные спектры стекол.

Измерения химических сдвигов (ХС) рентгеновских AsK_α и CuK_α -линий проводили на двух спектрометрах Кошуа ($R=2$ м, кварцевые монохроматоры с отражающими плоскостями (13 - 40) и (11 - 22)).

Профиль K_{α} -линий аппроксимировали пятипараметрической гауссианой, сдвиг линий определяли по смещению ее максимума.

Величины химических сдвигов, соответствующие исследуемым пленкам и стеклам, сравнивали со значениями химических сдвигов для реперных соединений. В качестве реперов использовали: CuI , Cu_2O , Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Cl_2 , CuCO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -при измерениях на линиях меди; AsI_3 , As_2S_3 , As_2Se_3 -при измерениях на линиях мышьяка.

Для получения трииодида мышьяка применяли модифицированную методику Брауера [176]. Синтез проводили из элементарных веществ. Навеску иода массой 61 г растворяли в 300 мл толуола, затем добавляли 10 г мышьяка. Полученную смесь кипятили в колбе с обратным холодильником до тех пор, пока не исчезала характерная для иода окраска. Затем реакционную смесь фильтровали и давали выкристаллизоваться продукту реакции.

Селенид меди (I) получали методом вакуумного синтеза из элементов. Общая масса навески составляла 3-5 г. Из-за высокой температуры плавления металлической меди синтез осуществляли в метаново-кислородном пламени при температуре 1300-1400⁰ С. Закалку расплава проводили на воздух.

Автор выражает сердечную благодарность к. х. н., ст. н. с. Батракову Ю. Ф. за снятие и помощь в интерпритации рентгеновских эмиссионных спектров.

3. 5. 4. Регистрация мессбауэровских спектров.

Для изучения локального окружения компонентов исследуемых пленок в качестве независимого метода (помимо рентгеновской эмиссионной спектроскопии) была применена мессбауэровская спектроскопия. Спектры пленок сравнивали с мессбауэровскими спектрами объемных стекол аналогичного состава.

Мессбауэровские спектры снимали на слое спектрометре электродинамического типа с многоканальным анализатором SA-40B в режиме постоянных ускорений при $T=300$ К. Для измерений использовали источники ^{57}Co (Cr) и ^{57}Co (Rh). Спектры снимали от 2 до 7 суток.

В исследуемые соединения вводили 0,3 ат. % ^{57}Fe . Синтез стекол проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900-1000⁰ С в течении 12-15 часов. Масса навески составляла 3 г. Закалку расплава осуществляли со скоростью не ниже 100⁰ С/сек.

Для приготовления поглотителя из стекла брали 100 мг мелкорастертого вещества, тщательно смешивали его с инертным наполнителем (тефлоном) и прессовали в таблетку под давлением 250 атм.

Для повышения скорости набора спектра в случае пленок поглотитель готовили следующим образом: навеску стекла растворяли в амине, затем растворитель выпаривали. Сухой остаток массой 100 мг перемешивали с тефлоном и прессовали в таблетку под давлением 250 атм.

Все поглотители содержали 2,5-4 мг железа-57 на см^2 .

3.6. Метод рентгеноструктурных исследований.

Дифракционные картины изучаемых материалов получали с помощью дифрактометрической системы "Geigerflex" D/max-RC, Rigaku (Япония) с управляющим компьютером Casio FP-7000. Использовали монохроматическое излучение CoK_α ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$). Монохроматор устанавливали в дифрагированном пучке с целью устранения комптоновского и флуоресцентного излучения. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток-60 мА, скорость вращения детектора- $2^\circ/\text{мин}$. Поглощение рентгеновского излучения не зависело от дифракционного угла в геометрической схеме дифрактометра. Регистрацию дифракционных картин осуществляли в режиме времени. Набор импульсов проводили при выбранных дискретных углах дифракции в течении 100 секунд.

Автор благодарит Яговкину М. А. за проведение рентгеноструктурных измерений и помощь в интерпритации полученных результатов.

3.7. Измерения толщины пленок.

Измерения толщины пленок проводили с помощью профилографа "Talystep" фирмы Taylor-Hobson в МП Механобр-Аналит. Для измерений готовили образцы пленок с различным числом слоев на гладких прямоугольных подложках из силикатного стекла и механическим способом удаляли уголок пленок для получения ступенеобразной границы. Площадь подложек составляла $0,05 \text{ см}^2$.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

4. 1. Получение пленок.

Получены халькогенидные и халькогалогенидные псевдобинарные и многокомпонентные пленки следующих составов:

а) халькогенидные пленки As_2S_3 , $AsSe$, As_2Se_3 , $GeSe_4$. Пленки наносили как на воздухе, так и в атмосфере газообразного азота. Количество слоев изменяли от 1 до 5.

б) псевдобинарные пленки $MeI_n-A_xB_y$, где $Me=Cu, Pb, Cd, Ag, Hg$; $A=As, Ge$; $B=S, Se$; $n=1, 2$; $x=1, 2$; $y=1, 3$.

Пленки наносили в воздушной атмосфере, число слоев не превышало трех. Использовали растворы, содержащие смесь иодидов металлов и халькогенидов в н-бутиламине.

в) псевдобинарные пленки $Cu_2Se-As_2Se_3$. Нанесение одно и двуслойных пленок осуществляли из растворов стекол в н-бутиламине в азоте и на воздухе. Содержание селенида меди изменяли от 1 до 20 мол. % (5%, 10%, 20%).

г) многокомпонентные пленки $CuI-PbI_2-As_2Se_3$. Пленки получали из растворов стекол в н-бутиламине как в атмосфере азота, так и на воздухе при соотношениях компонентов $0 \leq R \leq 1/4$, где $R = [PbI_2]/[As_2Se_3]$, концентрацию иодида меди изменяли от 0 до 45 мол. %. Как правило, наносили двуслойные пленки.

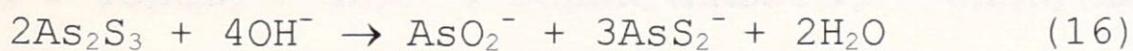
4. 2. Приготовление и устойчивость растворов.

4. 2. 1. Растворение халькогенидов мышьяка и германия в органических основаниях (аминах).

В работе изучали растворение в аминах следующих халькогенидных стекол: As_2S_3 , GeS_2 , $AsSe$, As_2Se_3 , As_2Te_3 , $GeSe_4$. Установлено, что растворимость сульфидов мышьяка и германия в н-бутиламине составляет 1,5 моль/л для As_2S_3 и 1 моль/л для GeS_2 . Селениды растворимы хуже сульфидов. Растворимость $AsSe$ равна 0,6 моль/л, остальных селенидов 0,5 моль/л. As_2Te_3 растворяется в еще меньших количествах (0,04 моль/л), что делает непригодными растворы теллурида мышьяка для нанесения качественных пленок. Уменьшение

растворимости халькогенидов в ряду As_2S_3 - As_2Te_3 вызвано тем, что при движении по подгруппе от серы к теллуру возрастают металлические свойства элементов, что снижает растворимость халькогенидов в органических основаниях (аминах). Данные по растворимости халькогенидных стекол в аминах, полученные в работе, хорошо согласуются с /166, 180/. Выяснено также, что устойчивость получаемых растворов различна. При приготовлении растворов всех халькогенидов на воздухе через некоторое время выпадает осадок. Наиболее стабильным является раствор As_2S_3 , гомогенное состояние которого сохраняется в течении 3 часов. Растворы селенидов мышьяка и германия устойчивы на воздухе 1 час. Старение раствора GeS_2 происходит за 15 минут, что, как и в случае растворов теллурида мышьяка, сильно затрудняет нанесение пленок с воспроизводимыми свойствами.

Результаты по устойчивости растворов на воздухе можно объяснить на основе данных по взаимодействию халькогенидов с основаниями. Ранее было изучено взаимодействие сульфидов и селенидов мышьяка с водными растворами $NaOH$ /180,185/, NH_4OH /183/, диэтиламина и диметиламина /180,182/. Найдено, что при растворении стекол AsS_m (где $1,5 \leq m \leq 2,5$) в $NaOH$ образуются трикоординированный анион AsO_3^{3-} и четырехкоординированные анионы $AsO_nS_{4-n}^{3-}$, где $n=1, 2, 3$. В растворе NH_4OH анионы с координационным числом 4 ($AsO_nS_{4-n}^{3-}$) не образуются, а обнаружены ионы S^{2-} . Кроме того, могут присутствовать анионы AsO_2^- и/или AsS_2^- :

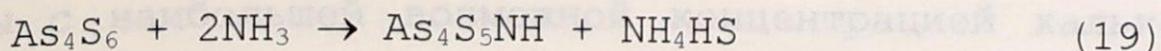


а также 4-координированный анион AsS_4^{3-} , который образуется при координировании S^{2-} , присутствующих в избытке.

При растворении As_2Se_3 в $NaOH$ происходит сильное окисление растворов. Продуктами конечной реакции окисления щелочных растворов селенида мышьяка являются селенооксоарсенат и элементарный селен:

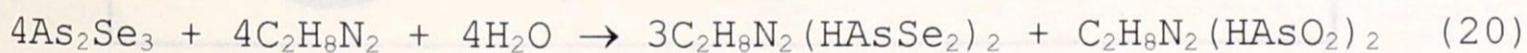


Растворение As_2S_3 и As_2Se_3 в жидком аммиаке изучали в /184/. Взаимодействие сульфида мышьяка с жидким аммиаком может быть выражено суммарным уравнением:



ведущим к образованию растворимого в жидком аммиаке имидотиоарсенита и гидросульфида аммония. Растворение As_2S_3 в н-бутиламине происходит по аналогичной схеме. Однако, в конечном итоге образуется осадок. Выпадение осадка в растворе As_2S_3 в н-бутиламине может быть связано с образованием оксисоединений мышьяка (см. реакции), что объясняется приготовлением растворов на воздухе, а также содержанием небольших количеств воды в амине. Те же авторы /184/ исследовали взаимодействие с жидким аммиаком селенида мышьяка и показали, что реакция протекает отлично от аналогичной реакции сульфида мышьяка. Так при введении As_2Se_3 в жидкий аммиак образуется желто-оранжевый раствор и выделяется светло-желтый, объемистый осадок, который после нагревания до комнатной температуры переходит в ярко-красный амидоселенид мышьяка $AsSeNH_2$.

Автор работы /180/ предполагает, что растворение As_2Se_3 в водном растворе этилендиамина, как и в других щелочных растворителях, представляет сложное химическое взаимодействие, в результате которого образуются метаселеноарсенит- и арсенит-ионы, последние выделены при охлаждении в виде белого осадка. Реакция протекает практически количественно по уравнению:



Обнаружено также, что этот щелочной раствор в контакте с воздухом быстро окисляется с выделением черного осадка, представляющего собой смесь элементарного Se и As_2Se_3 .

При растворении As_2Se_3 в н-бутиламине протекает реакция, аналогичная реакции (20).

Таким образом, исходя из продуктов реакций (16-20) видно, что образование осадка в селенидном растворе происходит гораздо быстрее, чем в сульфидном.

В случае приготовления этих же растворов в атмосфере газообразного азота их устойчивость во времени возрастает в несколько раз. Это

вполне закономерно, т. к. старение растворов вызвано, в основном, присутствием кислорода в окружающей среде.

Для нанесения пленок As_2S_3 , $AsSe$, As_2Se_3 , $GeSe_4$ использовали растворы с наибольшей возможной концентрацией халькогенидов в н-бутиламине, что было вызвано необходимостью получения пленок достаточной толщины.

Механизм растворения стеклообразных полупроводников в аминах приведен на рис. 14.

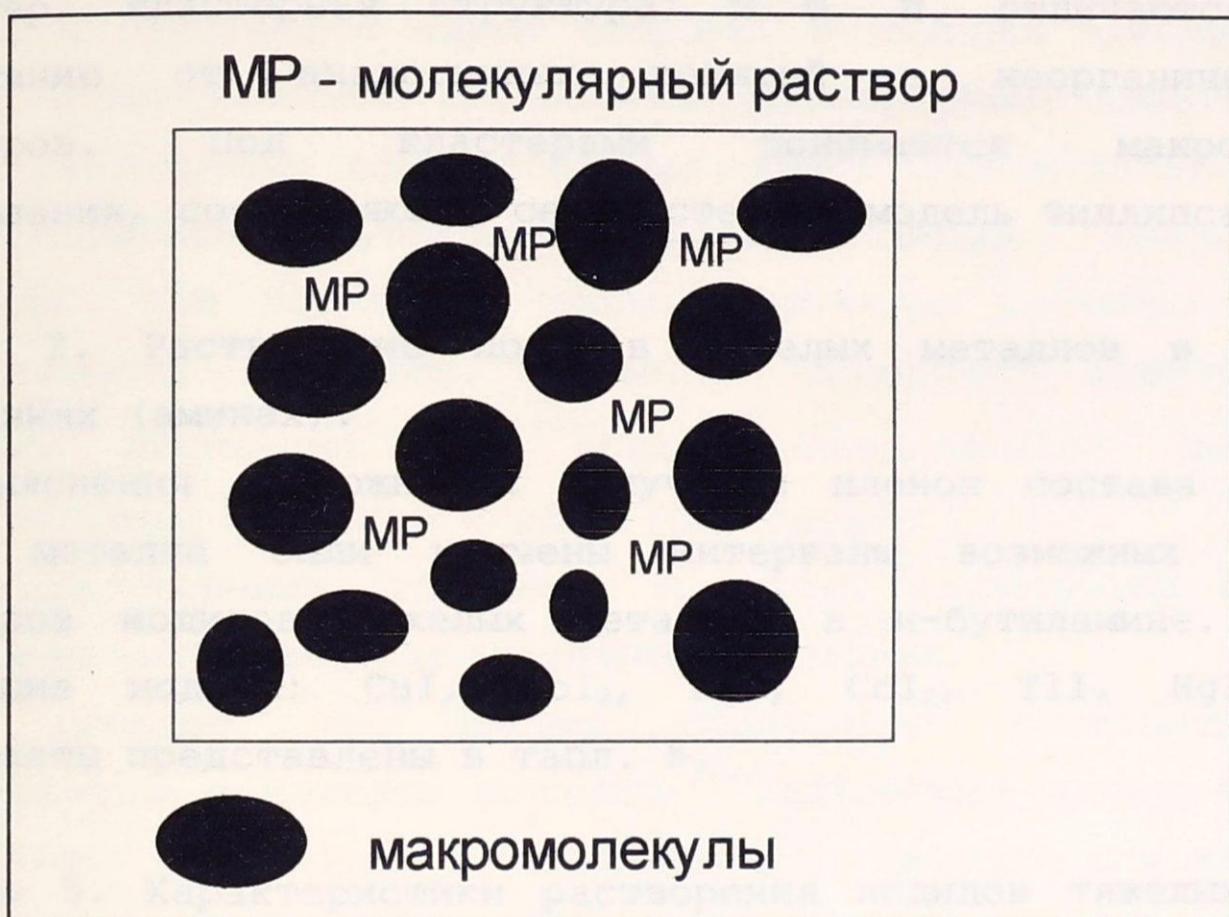


Рис. 14. Механизм растворения халькогенидных стекол в аминах.

Экспериментально установлено [185, 186], что растворение стеклообразного селенида мышьяка в органических растворителях, особенно аминах, проходит через стадию набухания, что характерно только для высокомолекулярных соединений и подтверждает его полимерную структуру. С целью установить, сохраняется ли полимерная структура селенида мышьяка в растворе изучали вязкость растворов при помощи капиллярных вискозиметров Оствальда. В качестве растворителей использовали диэтиламин и 33% раствор

диметиламина в воде. Некоторые из исследованных растворов As_2Se_3 в диэтиламине имели время течения приблизительно в 1,5 раза превышающее время течения растворителя, что свидетельствует о наличии макромолекул (кластеров) в растворе.

Опираясь на литературные данные можно предположить, что и при растворении других халькогенидов мышьяка и германия в аминах реализуется макромолекулярная (кластерная) структура раствора (рис. 14), при нанесении такого раствора на подложку и при дальнейшем формировании пленки макромолекулярная структура сохраняется.

Следует отметить, что используемые в данной работе термины "кластер, кластерная структура" и т. п. отличаются по своему содержанию от аналогичных понятий в неорганической химии растворов. Под кластерами понимаются макромолекулярные образования, составляющие сетку стекла (модель Филлипса /194/).

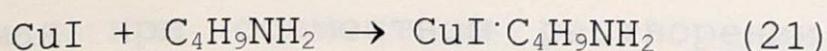
4. 2. 2. Растворение иодидов тяжелых металлов в органических основаниях (аминах).

Для выяснения возможности получения пленок состава халькогенид-иодид металла были изучены интервалы возможных концентраций растворов иодидов тяжелых металлов в н-бутиламине. Исследовали следующие иодиды: CuI , PbI_2 , AgI , CdI_2 , TlI , HgI_2 . Основные результаты представлены в табл. 5.

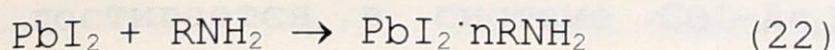
Таблица 5. Характеристики растворения иодидов тяжелых металлов в н-бутиламине.

Вещество	Растворимость, моль/л	Цвет раствора	Устойчивость, часы
CuI	1,0	темно-зеленый	5
AgI	1,0	бесцветный	10
HgI_2	0,1	белый	0,5
CdI_2	1,0	бесцветный	1,0
PbI_2	0,1	коричневый	1,0

Растворение иодида меди (I) в аминах изучали в /205-207/. При растворении CuI в н-бутиламине образуются комплексы одновалентной меди $\text{CuI} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$:



Растворение иодида свинца в органических основаниях можно выразить схемой:



где $n=0, 5; 1; 2; 5; 8$.

Растворение CuI, PbI_2 , и других иодидов тяжелых металлов в аминах приводит к образованию молекулярных растворов.

Таким образом, сопоставляя процессы растворения халькогенидов мышьяка и германия с одной стороны, и иодидов тяжелых металлов с другой, в органических основаниях (аминах) можно отметить, что:

1) при растворении халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se в н-бутиламине получающиеся растворы имеют макромолекулярную структуру. При нанесении пленки структура раствора сохраняется. Это вызывает, например, близость параметров электропроводности (энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя σ_0) халькогенидных стекол и пленок (см. раздел 4. 3.).

2) при растворении CuI, PbI_2 , и других исследуемых иодидов в н-бутиламине получают молекулярные растворы.

Отсюда следует, что процесс совместного растворения аморфных халькогенидов и иодидов металлов с дальнейшим формированием пленки качественно отличается от аналогичного процесса для халькогенидных стекол сложного состава. Можно предположить, что при нанесении пленки из раствора халькогенид-иодид металла единой аморфной сетки связей, подобно стеклу, не образуется. Это вызвано тем, что при смешивании отдельно взятых макромолекулярного раствора халькогенидного стекла в амине и молекулярного раствора иодида металла невозможно получить структуру раствора, которая возникает при растворении халькогенидного стекла сложного состава. Пленка, нанесенная из раствора халькогенид-иодид металла состоит из отдельно взятых халькогенидных (кластеры) и иодидных фрагментов, находящихся в межкластерных пространствах. Свойства такой пленки отличаются от соответствующих свойств объемного стекла. В этом

варианте метод получения халькогенидных пленок сложного состава как способ "холодного синтеза" не может быть применен.

Установлено, что максимально возможная концентрация растворов, достигаемая при совместном растворении халькогенидов и иодидов металлов зависит как от природы халькогена, так и от природы иодида. Для сульфидных растворов наибольшая общая концентрация 0,5 моль/л достигается в системе $\text{CuI-As}_2\text{S}_3$. Растворы стабильны в течении часа, имеют коричнево-вишневый цвет. При превышении данной величины раствор теряет стабильность и образуется осадок, что препятствует нормальному получению пленок. В системах $\text{CdI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$, $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$, $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ максимальная общая концентрация растворов, из которых можно получать пленки составляет 0,2 моль/л, растворы темного цвета. При приготовлении растворов $\text{AgI-As}_2\text{S}_3$ выяснилось, что они становятся нестабильными, если в систему вводится больше, чем 0,02 моль/л иодида серебра.

В случае всех сульфидных растворов количество иодида, вводимого в систему, составляет от 5 до 66%, причем максимально возможные величины наблюдаются для системы $\text{CuI-As}_2\text{S}_3$. Была предпринята также попытка нанесения пленок, содержащих таллий, однако, было установлено, что растворимость иодида таллия в н-бутиламине крайне низкая (0,01 моль/л) и пленки получить не удастся.

В случае селенидных растворов максимальная общая концентрация составляет 0,15 моль/л для системы CuI-AsSe , что примерно в 3 раза меньше, чем для аналогичной сульфидной. Для остальных селенидных систем наибольшая общая концентрация растворов не превышает 0,1 моль/л, а максимально возможное количество иодида металла составляет 80% для пленок CuI-AsSe .

При превышении максимально возможной концентрации растворов в случае всех изученных халькогалогенидных систем наблюдается реакция компонентов с образованием осадка, что делает невозможным получение однородных пленок контролируемого состава.

4. 2. 3. Растворение псевдобинарных и многокомпонентных халькогенидных стекол в н-бутиламине и нанесение пленок.

В псевдобинарной стеклообразной системе $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ удалось получить растворы, содержащие 0,5 моль/л стекла в амине. Как и в

случае бинарных халькогенидных систем, устойчивость получаемых растворов зависит от атмосферы их приготовления. Для растворов, полученных в азоте и на воздухе время старения составляет 2 и 1 час соответственно. Содержание селенида меди в пленках не превышало 20 мол.%, что гораздо меньше, чем в объемных образцах того же состава. По разрезу $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ получены стекла, содержащие до 50 мол.% Cu_2Se /187/. Причина более низкого содержания селенида меди в пленках заключается в плохой растворимости в н-бутиламине стекол $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, содержащих более 20 мол.% Cu_2Se , что не позволяет получить пленки данных составов.

В системе $\text{CuI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ ($R=0$) получены пленки, содержащие до 40 мол.% иодида меди. В то же время, ранее было показано /188, 189/, что в случае объемных стекол в As_2Se_3 можно ввести до 50 мол.% CuI . Пленки $\text{CuI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов, концентрация стекла в которых составляла 0,5 моль/л. Растворы были устойчивы в течении 1-3 часов (в зависимости от условий получения).

В системе $\text{PbI}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ концентрация иодида свинца в пленках изменялась от 1 до 10 мол.%. Растворимость этого стекла в н-бутиламине составляет 0,3 моль/л, стабильность раствора от 1 до 2 часов.

Для многокомпонентных пленок $\text{CuI}-\text{PbI}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ содержание CuI не превышало 45 мол.%, концентрация иодида свинца менялась в пределах от $R=0,05$ до $R=0,25$, где $R=[\text{PbI}_2]/[\text{As}_2\text{Se}_3]$. Растворимость многокомпонентных стекол в н-бутиламине равна 0,5 мол/л, растворы устойчивы в течении 1-1,5 часов (воздух, азот).

Для всех перечисленных стеклообразных селенидных систем при достижении некоторой концентрации иодидов металлов или селенида меди наблюдается падение растворимости этих стекол в н-бутиламине, что приводит к ухудшению качества получаемых пленок.

Исходя из литературных данных /185/ по растворению бинарных халькогенидных стекол в органических основаниях (наличие в растворах макромолекул) можно предположить, что и при растворении стекол $\text{CuI}-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI}-\text{PbI}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ в н-бутиламине получающиеся растворы содержат макромолекулы. В процессе формирования пленки макромолекулярная (кластерная) структура раствора сохраняется. Свойства халькогенидных пленок будут схожи со свойствами стекол аналогичного состава.

Отсюда можно заключить, что при соблюдении необходимых требований к чистоте эксперимента (инертная атмосфера при нанесении пленок, отсутствие даже незначительных количеств воды в растворителе) способ может быть использован для получения халькогенидных пленок сложного состава с заданными свойствами.

4. 3. Электрические свойства пленок.

4. 3. 1. Электрические свойства пленок, нанесенных на воздухе.

Значения электропроводности для халькогенидных пленок As_2S_3 , $AsSe$, As_2Se_3 , $GeSe_4$ близки к значениям, характерным для исходных объемных стекол /187/ и составляют 10^{-15} - 10^{-11} Ом⁻¹.

Для всех псевдобинарных пленок $MeI_n-A_xV_y$ проведено изучение электропроводности от соотношения компонентов. Полученные значения проводимости от концентрации иодида для пленок, содержащих As_2S_3 , приведены в табл. 6 (см. приложение), а соответствующие зависимости на рис. 15.

Исходя из полученных результатов можно отметить следующее:

1) наблюдается рост величины электропроводности пленок при увеличении концентрации всех используемых иодидов металлов. Имеется два типа зависимости проводимости от содержания иодида, выраженной в координатах $lgG-f(lgC)$ -прямая линия (системы $CdI_2-As_2S_3$, $HgI_2-As_2S_3$) и зависимость с насыщением (системы $CuI-As_2S_3$, $AgI-As_2S_3$, $PbI_2-As_2S_3$).

2) максимально возможный процент иодида, вводимый в систему, наблюдается в пленках $CuI-As_2S_3$ (до 66 мол. % иодида меди). Это связано, прежде всего, с возможностью получения наиболее стабильных растворов, из которых наносятся пленки.

3) проводимость псевдобинарных пленок на основе сульфида мышьяка лежит в интервале 10^{-12} - 10^{-9} Ом⁻¹, причем максимальные значения электропроводности достигаются в системе $CuI-As_2S_3$.

В табл. 7 (см. приложение) представлены значения электропроводности от содержания иодида для пленок на основе $AsSe$. Установлено, что уровень проводимости селенидных пленок - 10^{-12} - 10^{-10} Ом⁻¹, для псевдобинарных пленок на основе селенида мышьяка не наблюдается четкой корреляции между значением электропроводности и содержанием иодида металла.

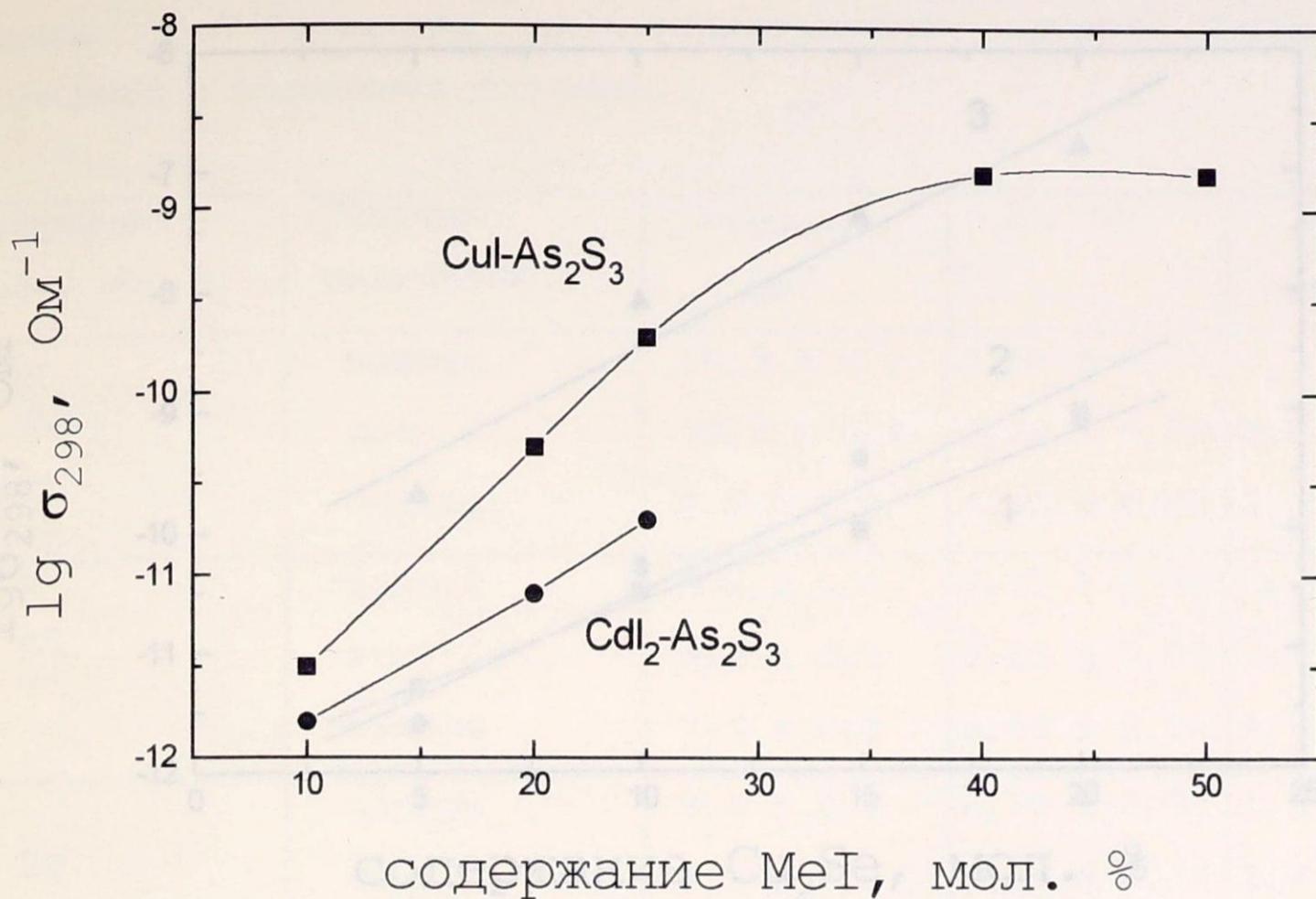


Рис. 15. Электропроводность пленок $\text{MeI}_n\text{-As}_2\text{S}_3$, нанесенных из растворов компонентов в *n*-бутиламине.

Величины проводимости псевдобинарных пленок как на основе сульфида, так и на основе селенида практически не зависят от количества нанесенных слоев.

4. 3. 2. Электрические свойства пленок, нанесенных на воздухе и в азоте.

Пленки $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$:

Значения электропроводности пленок $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ при комнатной температуре, нанесенных в различных условиях, в зависимости от содержания селенида меди приведены на рис. 16. Проводимость пленок - $10^{-12}\text{-}10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$. Значения электропроводности пленок, полученных на воздухе и в атмосфере газообразного азота почти не отличаются. С другой стороны, проводимость пленок в среднем меньше на два порядка, чем соответствующих стекол.

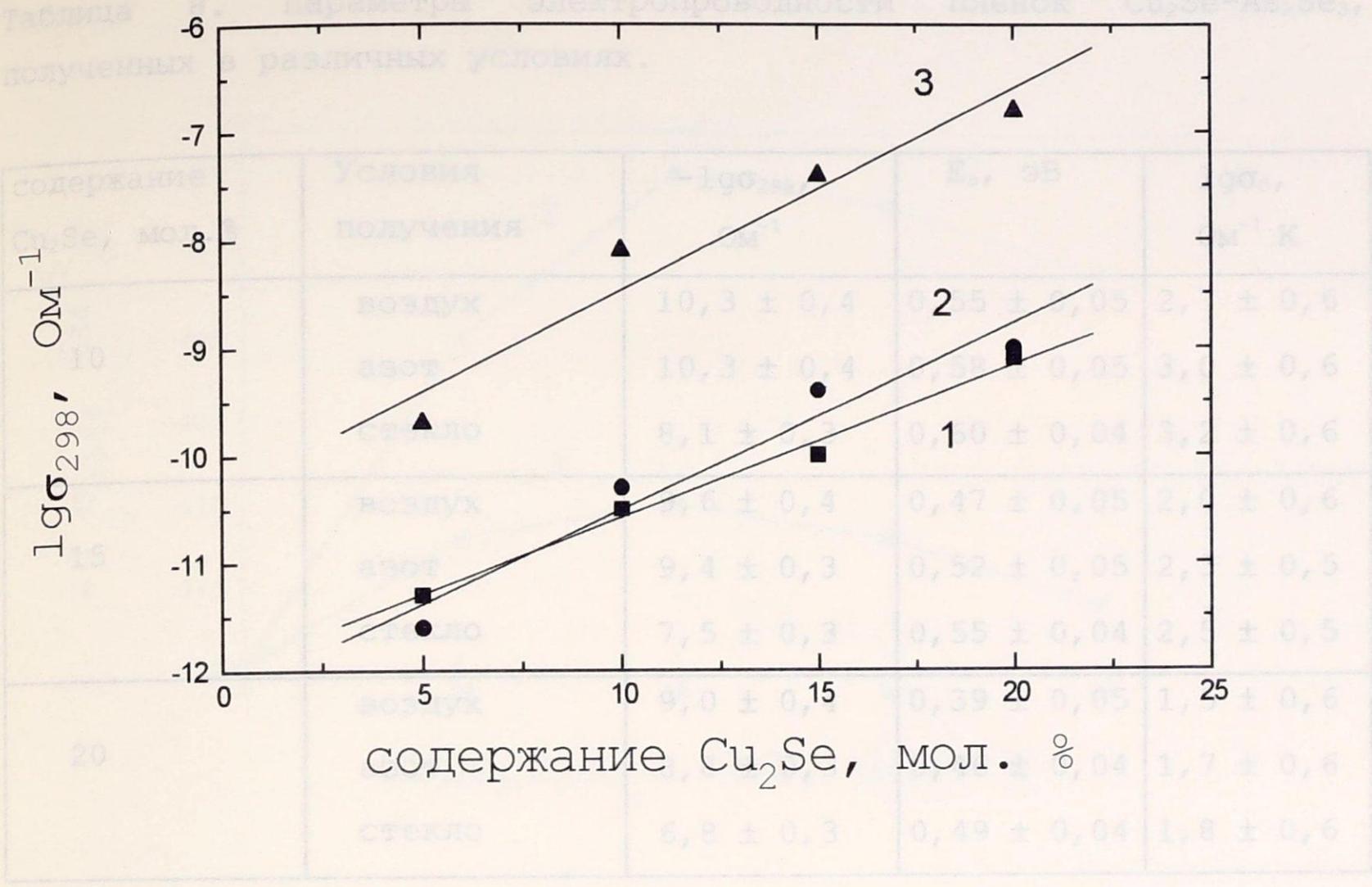


Рис. 16. Значения электропроводности пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов стекол в н-бутиламине.
 1-пленки, нанесенные на воздухе;
 2-пленки, нанесенные в азоте.
 3-стекла аналогичного состава.

Параметры электропроводности пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ и стекла аналогичного состава приведены в табл. 8.

Из таблицы видно, что для пленок, полученных в атмосфере газообразного азота величины энергии активации переноса заряда и предэкспоненциального множителя практически не отличаются от соответствующих значений для стекол. В случае пленок, нанесенных на воздухе энергия активации меньше, чем у стекол, но не более, чем на 0,1 эВ. Из этого можно заключить, что условия нанесения

пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ влияют весьма слабо на их электрические свойства.

Таблица 8. Параметры электропроводности пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, полученных в различных условиях.

содержание Cu_2Se , мол. %	Условия получения	$-\lg \sigma_{298}$, Ом^{-1}	E_a , эВ	$\lg \sigma_0$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{К}$
10	воздух	$10,3 \pm 0,4$	$0,55 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,6$
	азот	$10,3 \pm 0,4$	$0,58 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,6$
	стекло	$8,1 \pm 0,3$	$0,60 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,6$
15	воздух	$9,6 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,6$
	азот	$9,4 \pm 0,3$	$0,52 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,5$
	стекло	$7,5 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,5$
20	воздух	$9,0 \pm 0,4$	$0,39 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,6$
	азот	$8,8 \pm 0,3$	$0,46 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,6$
	стекло	$6,8 \pm 0,3$	$0,49 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,6$

Пленки $\text{CuI}-\text{PbI}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Значения электропроводности пленок $\text{CuI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ по разрезу $R=0$ при комнатной температуре в зависимости от содержания иодида меди приведены на рис. 17. Проводимость пленок - $10^{-12}-10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$. Значения электропроводности пленок, полученных из раствора при смешении отдельных компонентов и пленок, нанесенных из раствора объемного стекла, отличаются на 2 порядка (кривые 1 и 2). Кривые 1 и 2 проходят через максимум. Наибольшие значения проводимости при этом соответствуют составу $20\text{CuI}-80\text{As}_2\text{Se}_3$. Это отличает пленки, полученные обоими методами, от объемного стекла $\text{CuI}-\text{As}_2\text{Se}_3$, в котором наблюдается линейное увеличение значения электропроводности с ростом содержания иодида меди в стекле /189/. Величина наибольшей проводимости пленок, содержащих иодид меди (10^9 Ом^{-1}), совпадает со значением электропроводности пленок состава $20\text{Cu}_2\text{Se}-80\text{As}_2\text{Se}_3$.

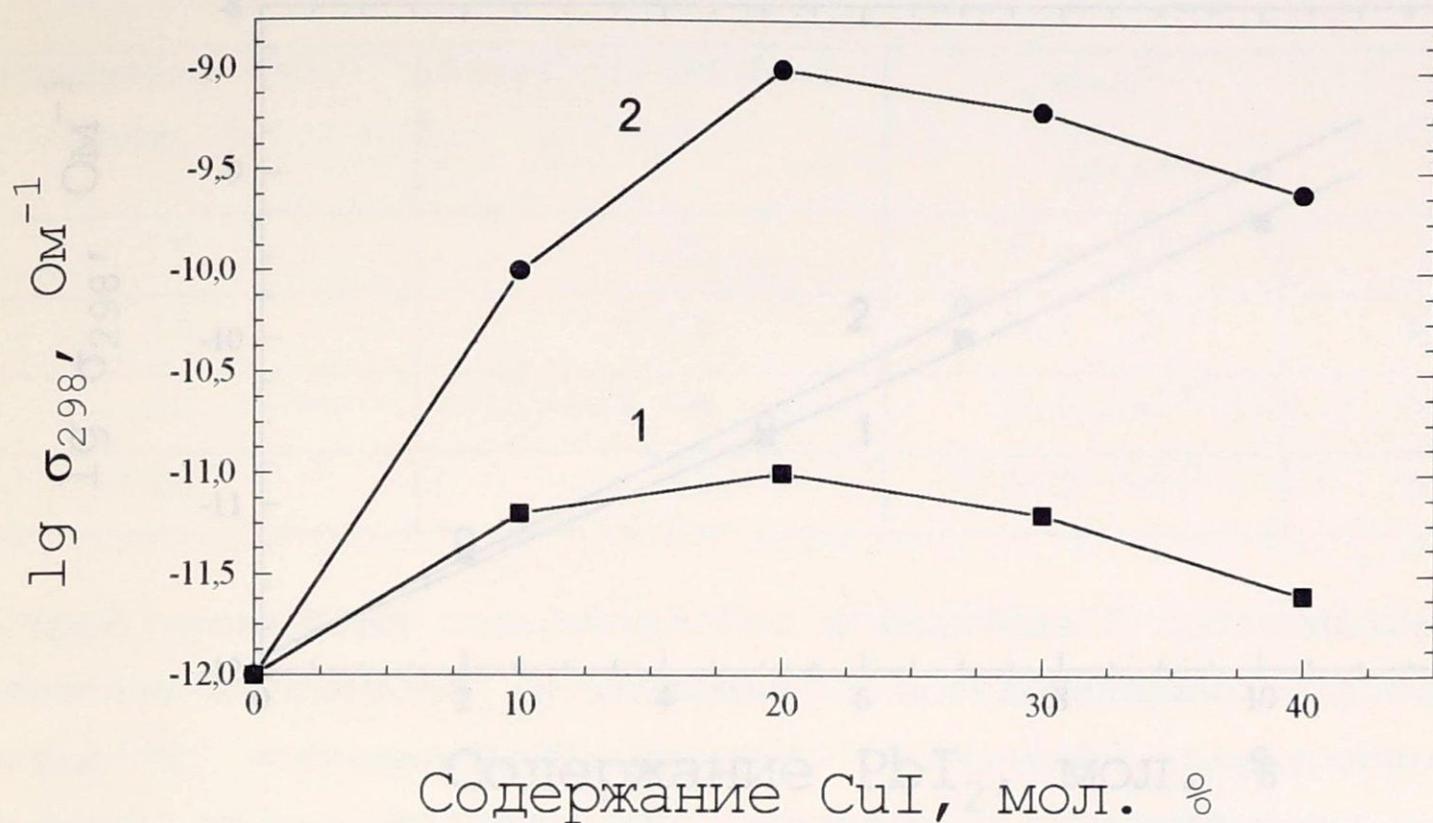


Рис. 17. Значения электропроводности пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов:

- 1: иодид меди-селенид мышьяка в н-бутиламине;
2: объемного стекла в н-бутиламине

Значения электропроводности пленок $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ при комнатной температуре приведены на рис. 18. В отличие от пленок, содержащих иодид меди, проводимость возрастает прямо пропорционально содержанию иодида свинца (как и в случае пленок $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$, электропроводность которых увеличивается с ростом селенида меди). Электропроводность пленок, полученных из раствора смеси компонентов и объемных стекол $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ отличается не более, чем в 2 раза, при этом вид и угол наклона прямых близки между собой. Максимальное значение электропроводности свинецсодержащих пленок составляет 10^{-9} Ом⁻¹ для $10\text{PbI}_2\text{-90As}_2\text{Se}_3$, в то время как у объемного

стекла аналогичного состава величина проводимости равна $1.8 \cdot 10^{-12}$ Ом⁻¹.

Таблица 3. Значения электропроводности пленок CuI-PbI₂-As₂Se₃, полученных на воздухе.

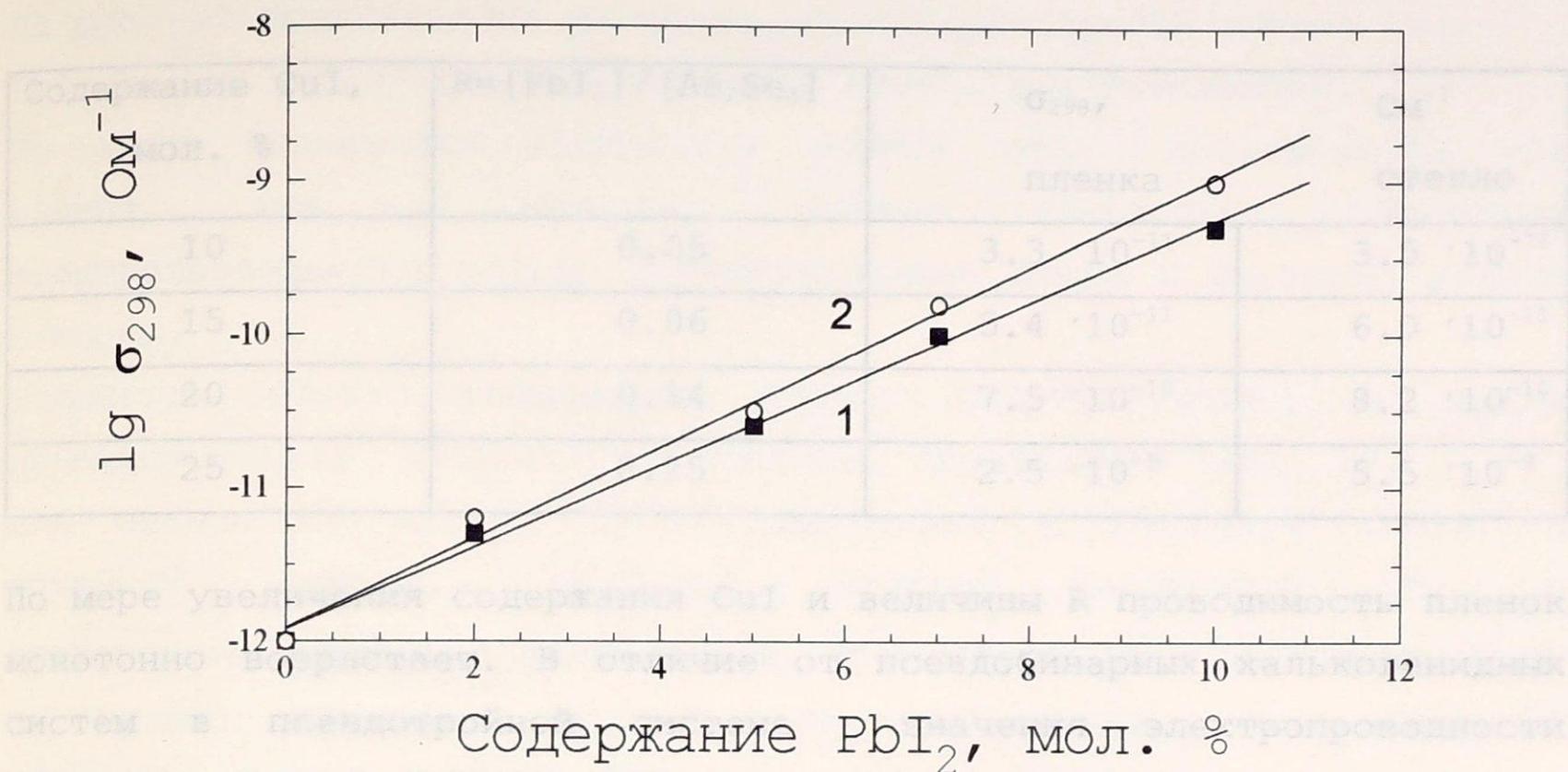


Рис. 18. Значения электропроводности пленок PbI₂-As₂Se₃, нанесенных из растворов:
1-объемного стекла;
2-иодид свинца-селенид мышьяка.

Различия электрических свойств пленок CuI-As₂Se₃ и PbI₂-As₂Se₃ связаны, вероятно, с различным характером взаимодействия компонентов в них. Из /188/ известно, что в стеклах CuI-As₂Se₃ одновалентная медь координирована селеном. Можно предположить, что в стеклах и пленках PbI₂-As₂Se₃ свинец связан как с селеном, так и с иодом. В ранее исследованной стеклообразной системе ZnI₂-As₂Se₃ /188/ двухвалентный цинк выступает в качестве мостикового атома, связывая селен и иод. Однако проверка предположения относительно координации свинца требует дальнейшего исследования структуры свинецсодержащих пленок.

Проводимость многокомпонентных пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных из раствора объемного стекла, приведена в табл. 9.

Таблица 9. Значения электропроводности пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных на воздухе.

Содержание CuI , мол. %	$R = [\text{PbI}_2] / [\text{As}_2\text{Se}_3]$	σ_{298} , Om^{-1}	
		пленка	стекло
10	0.05	$3.3 \cdot 10^{-11}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$
15	0.06	$5.4 \cdot 10^{-11}$	$6.0 \cdot 10^{-11}$
20	0.14	$7.5 \cdot 10^{-10}$	$8.2 \cdot 10^{-10}$
25	0.25	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$5.5 \cdot 10^{-9}$

По мере увеличения содержания CuI и величины R проводимость пленок монотонно возрастает. В отличие от псевдобинарных халькогенидных систем в псевдотройной системе значения электропроводности объемных стекол практически совпадают с аналогичными величинами для пленок.

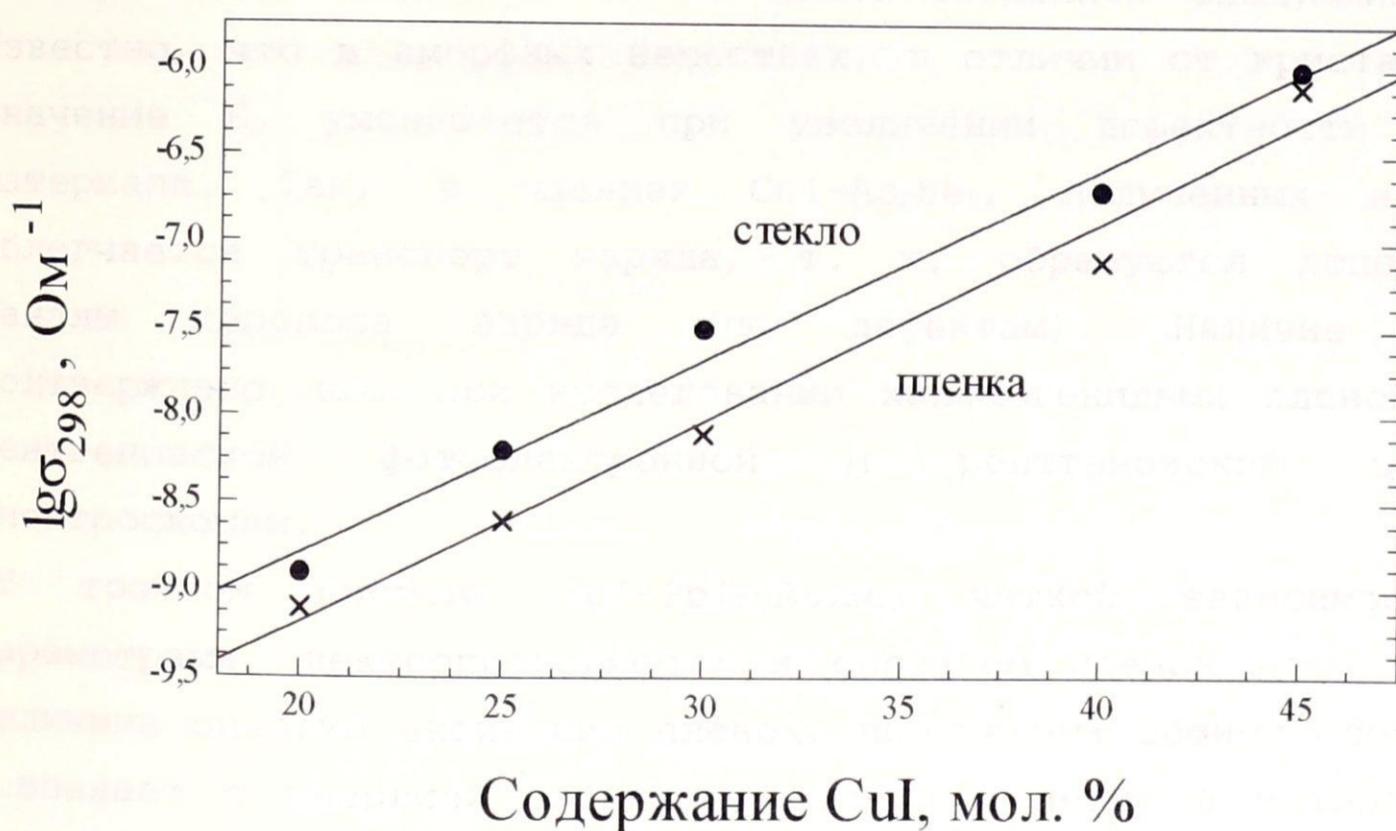


рис. 19. Изотерма электропроводности в системе $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ при $T=298$ К от содержания CuI . $R=[\text{PbI}_2]/[\text{As}_2\text{Se}_3]=1/4$.

На рис. 19 представлена изотерма электропроводности пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

По мере увеличения количества иодида меди, проводимость как пленок, так и объемных стекол возрастает. Изотермы электропроводности пленок и стекол — прямые линии с близкими углами наклона.

Параметры электропроводности пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, а также объемных стекол аналогичного состава, приведены в табл. 10.

Для пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ ($R=0$), полученных в атмосфере азота, и объемных стекол, значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя σ_0 практически не отличаются. В то же время, величина энергии активации пленок, полученных на воздухе, на 0.1–0.15 эВ ниже, чем у соответствующих стекол. Это свидетельствует о получении материалов более дефектного состава (присутствие кислорода в структуре пленок). Влияние кислорода на электрические свойства пленок можно объяснить следующим образом. Известно, что в аморфных веществах, в отличие от кристаллических, значение E_a уменьшается при увеличении дефектности структуры материала. Так, в пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, полученных на воздухе облегчается транспорт заряда, т. к. образуются дополнительные каналы переноса заряда (по дефектам). Наличие кислорода подтверждено нами при исследовании халькогенидных пленок методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

В тройной системе $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ четкой зависимости между параметрами электропроводности и составом пленок не наблюдается. Величина энергии активации пленок, полученных обоими способами, не совпадает с энергией активации стекол и лежит в интервале 0.33–0.38 эВ.

Таблица 10. Параметры электропроводности пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных в различных условиях.

Содержание CuI, мол. %	R	Условия получения	$-\lg \sigma_{298},$ Ом^{-1}	$E_a, \text{эВ}$	$\lg \sigma_0,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{К}$
10	0	Воздух	10.1 ± 0.3	0.68 ± 0.04	3.9 ± 0.5
		N ₂	9.4 ± 0.3	0.75 ± 0.06	3.8 ± 0.2
		Стекло	9.4 ± 0.3	0.77 ± 0.03	3.8 ± 0.2
20	0	Воздух	9.0 ± 0.2	0.54 ± 0.03	2.6 ± 0.4
		N ₂	8.9 ± 0.3	0.66 ± 0.05	3.6 ± 0.3
		Стекло	8.7 ± 0.2	0.68 ± 0.04	3.7 ± 0.3
30	0	Воздух	9.4 ± 0.2	0.52 ± 0.04	1.9 ± 0.2
		N ₂	9.0 ± 0.3	0.59 ± 0.04	3.4 ± 0.2
		Стекло	8.3 ± 0.3	0.62 ± 0.02	3.5 ± 0.2
40	0	Воздух	9.7 ± 0.2	0.43 ± 0.03	0.1 ± 0.1
		N ₂	9.3 ± 0.2	0.54 ± 0.03	3.0 ± 0.4
		Стекло	7.6 ± 0.2	0.54 ± 0.03	3.1 ± 0.4
25	0.25	Воздух	8.5 ± 0.1	0.33 ± 0.02	-0.5 ± 0.3
		N ₂	8.4 ± 0.1	0.33 ± 0.02	-0.3 ± 0.2
		Стекло	8.2 ± 0.3	0.58 ± 0.04	4.1 ± 0.7
40	0.25	Воздух	8.0 ± 0.2	0.37 ± 0.04	0.7 ± 0.1
		N ₂	7.9 ± 0.2	0.37 ± 0.02	0.8 ± 0.2
		Стекло	7.0 ± 0.2	0.45 ± 0.01	2.8 ± 0.2
45	0.25	Воздух	6.1 ± 0.3	0.38 ± 0.04	2.9 ± 0.2
		N ₂	6.0 ± 0.3	0.37 ± 0.01	2.6 ± 0.5
		Стекло	6.0 ± 0.3	0.45 ± 0.02	4.0 ± 0.3

Это связано, вероятно, с двумя причинами. Во-первых, в системе CuI-PbI₂-As₂Se₃ содержится As₂Se₃ меньше, чем в CuI-As₂Se₃. В пленках, полученных на воздухе, кислород связан, главным образом, с мышьяком /191/. Значит, присутствие кислорода влияет на электрические свойства пленок CuI-As₂Se₃ сильнее, чем в системе CuI-PbI₂-As₂Se₃. Вторая причина — различное локальное окружение меди в

системах $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. По данным мессбауэровской спектроскопии /190/ медь в стеклах системы $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ окружена иодом, что является одной из причин возникновения ионного механизма проводимости в этих стеклах. В стеклах $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ медь координирована селеном /188/, стекла этой системы-узкозонные электронные проводники.

Таким образом, электрические свойства псевдобинарных и многокомпонентных пленок различны. В силу того, что в псевдобинарных пленках, полученных в атмосфере инертного газа, практически отсутствует кислород, величины E_a и σ_0 близки к соответствующим величинам для стекол. Присутствие кислорода в пленках системы $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ не оказывает заметного влияния на их электрические свойства.

4. 4. Легирование пленок серебром и их электрические свойства.

4. 4. 1. Легирование халькогенидных пленок.

Получены пленки As_2S_3 , AsSe , As_2Se_3 , GeSe_4 , легированные из растворов нитрата серебра различных концентраций, а также из слоя металлического серебра. Основной объем исследований выполнен на пленках халькогенидов мышьяка. Результаты по легированию пленок из растворов AgNO_3 приведены в таблице 11 (см. приложение) и на рис. 20.

При легировании халькогенидных пленок из раствора нитрата серебра наблюдается увеличение значения проводимости, которое прямо пропорционально концентрации легирующего раствора. В ходе легирования при каждой концентрации раствора нитрата серебра наблюдается насыщение и независимость значения проводимости от времени легирования после обработки достаточной длительности (рис. 21).

Аналогичная картина наблюдается и в случае легирования халькогенидных пленок из предварительно нанесенного на подложку слоя металлического серебра. В данном случае на гладкие или шлифованные подложки из силикатного стекла напыляли в вакууме металлическое серебро, а затем наносили пленки. Получены пленки различной толщины, с количеством слоев от 1 до 3. Зависимость

проводимости полученных халькогенидных материалов определяется

проводимости легированных пленок от числа слоев показана на рис. 22.

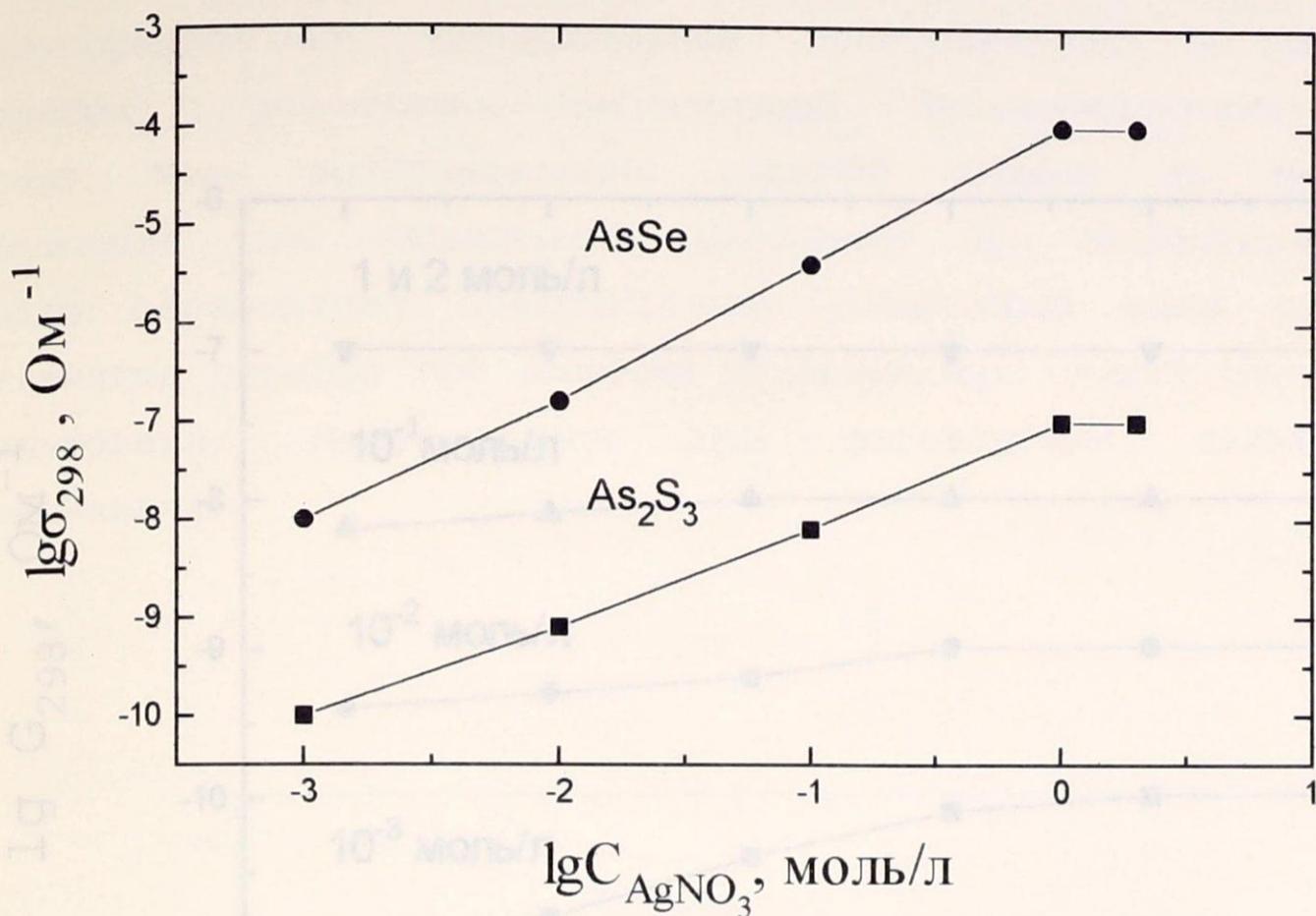


Рис. 20. Зависимость электропроводности халькогенидных пленок от концентрации легирующего раствора.

Время вымачивания пленок обоих составов в растворах AgNO_3 - 12 ч.

Данные пленки подвергали также отжигу в температурном интервале $70^\circ\text{--}150^\circ\text{C}$. Результаты отжига представлены на рис. 23. Видно, что для пленок на основе As_2S_3 при повышении температуры величина проводимости выходит на плато и после 120°C не изменяется. В случае селенидных пленок наблюдается независимость конечной величины электропроводности от температуры во всем интервале температур отжига.

Максимальная величина конечной проводимости для пленок на основе стеклообразователей не зависит от способа легирования, и достигает значения 10^{-7} Ом^{-1} для пленок As_2S_3 и 10^{-4} Ом^{-1} для пленок системы As-Se. По порядку величины эти значения согласуются с уровнем максимальной проводимости в объемных стеклах Ag-As-S и Ag-As-Se /193/. Таким образом, можно сделать вывод, что предельное значение проводимости полученных халькогенидных материалов определяется

природой халькогена и особенностями взаимодействия серебра с аморфной матрицей и слабо зависит от способа получения материала (объемное стекло, пленка) или от метода его легирования. /192, 193/.

Второй процесс представляет собой диффузию ионов серебра по разупорядоченным межкластерным пространствам и взаимодействие серебра с различными компонентами. Взаимодействием такого типа может быть восстановление серебра амином до металлического

состояния, что наблюдается визуально при легировании. Возможно также образование поверхностных соединений типа сульфидов или селенидов серебра при наличии ненасыщенных связей соответствующего халькогена, при растворении халькогенидов в

основаниях.

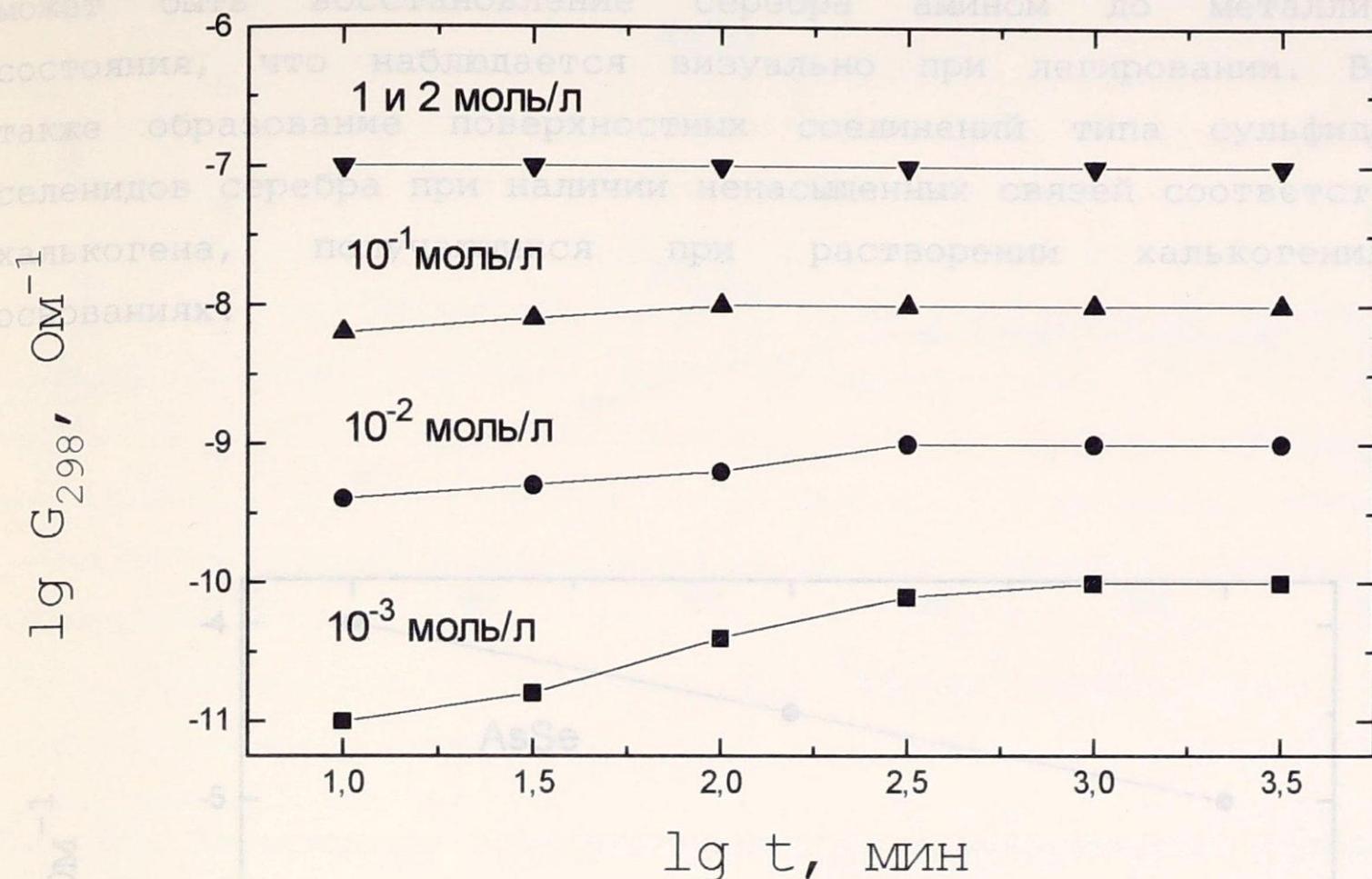


Рис. 21. Значения электропроводности халькогенидных пленок от времени выдерживания в растворе AgNO_3 .

Процесс легирования халькогенидных пленок серебром можно описать с точки зрения выдвинутой ранее модели их кластерного строения /191/ со связыванием кластеров через халькогенидные мостики.

При погружении пленки халькогенида мышьяка в раствор нитрата серебра происходит два основных параллельных процесса:

- 1) легирование кластеров, близких по составу к As_2S_3 или As_2Se_3
- 2) взаимодействие серебра с веществами, заполняющими межкластерные пространства.

Первый процесс, вероятно, близок по природе к так называемому фоторастворению (фотостимулированной диффузии) серебра в аморфных

халькогенидах и, в частности, в некристаллических халькогенидных пленках. Этот процесс широко изучается в связи с его использованием для литографии субмикронного разрешения [192, 193]. Второй процесс представляет собой диффузию ионов серебра по разупорядоченным межкластерным пространствам и взаимодействие серебра с различными компонентами. Взаимодействием такого типа может быть восстановление серебра амином до металлического состояния, что наблюдается визуально при легировании. Возможно также образование поверхностных соединений типа сульфидов или селенидов серебра при наличии ненасыщенных связей соответствующего халькогена, получающихся при растворении халькогенидов в основаниях.

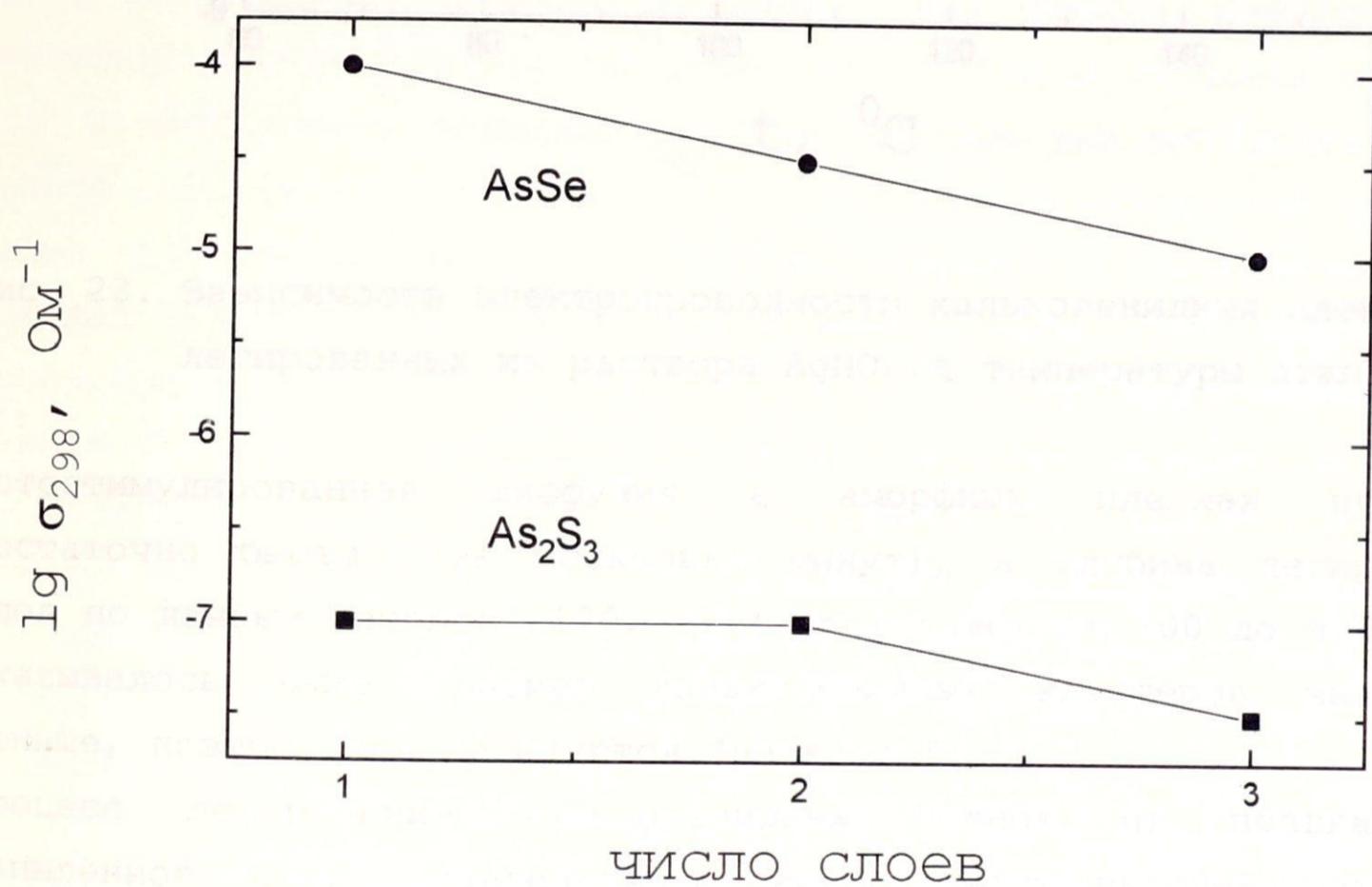


Рис. 22. Зависимость электропроводности халькогенидных пленок, легированных из слоя металлического серебра от числа слоев.

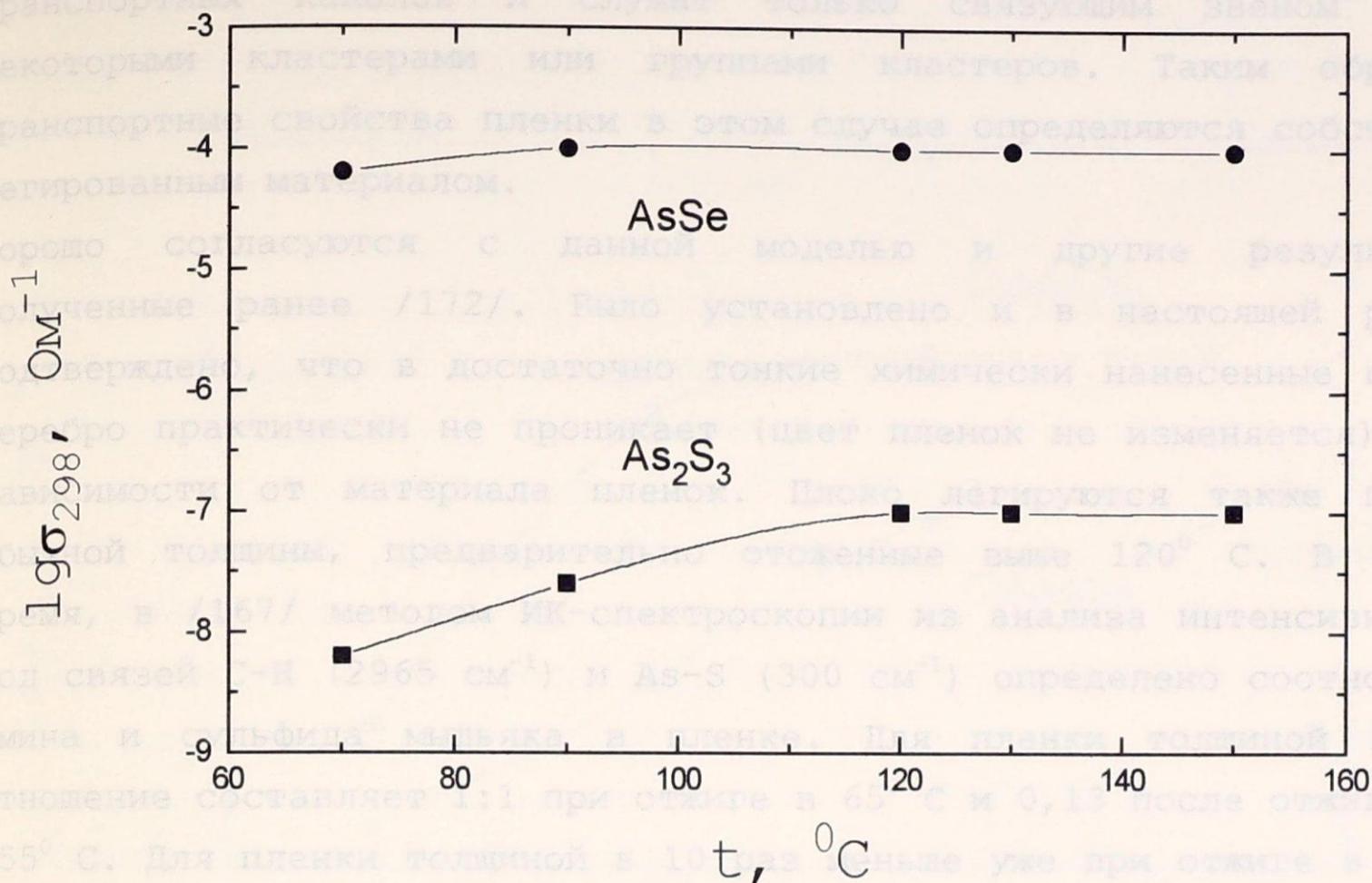


Рис. 23. Зависимость электропроводности халькогенидных пленок, легированных из раствора AgNO_3 , от температуры отжига.

Фотостимулированная диффузия в аморфных пленках происходит достаточно быстро (за несколько минут), а глубина легированного слоя по данным авторов /170, 171/ составляет от 300 до 800 Å. Как указывалось выше, размер халькогенидных кластеров значительно меньше, поэтому они легируются "насквозь".

Процесс легирования халькогенидных пленок из предварительно напыленного слоя металлического серебра также включает по меньшей мере два типа взаимодействия серебра с разными структурными фрагментами пленки. В этом случае процесс легирования кластеров, вероятно, представляет собой именно фото- (и термо) стимулированную диффузию. В межкластерных пространствах восстановление серебра не происходит, зато взаимодействие серебра с пленкой облегчается тем, что начинается в жидком состоянии при ее нанесении и продолжается в процессе отжига.

При измерении электропроводности в планарной конфигурации лимитирующей стадией процесса является перенос внутри кластеров, а межкластерные пространства не образуют в этом случае связной сетки транспортных каналов и служат только связующим звеном между некоторыми кластерами или группами кластеров. Таким образом, транспортные свойства пленки в этом случае определяются собственно легированным материалом.

Хорошо согласуются с данной моделью и другие результаты, полученные ранее /172/. Было установлено и в настоящей работе подтверждено, что в достаточно тонкие химически нанесенные пленки серебро практически не проникает (цвет пленок не изменяется), вне зависимости от материала пленок. Плохо легируются также пленки обычной толщины, предварительно отожженные выше 120°C . В то же время, в /167/ методом ИК-спектроскопии из анализа интенсивностей мод связей C-H (2965 см^{-1}) и As-S (300 см^{-1}) определено соотношение амина и сульфида мышьяка в пленке. Для пленки толщиной 2 мкм отношение составляет 1:1 при отжиге в 65°C и 0,13 после отжига при 155°C . Для пленки толщиной в 10 раз меньше уже при отжиге в 45°C данное отношение составляет 0,25, а после отжига пленки при 130°C амина практически не остается. Таким образом, в достаточно тонких пленках происходит быстрое удаление амина из межкластерных пространств уже при низкой температуре, а при высокотемпературном отжиге тот же процесс имеет место и в пленках нормальной толщины. В результате серебро плохо проникает и взаимодействует в межкластерных пространствах, и связанной транспортной структуры не образуется. Кроме того, процесс легирования блокирует и образование элементарных мышьяка и халькогенов в пленке, которое происходит, преимущественно, на границах кластеров. Наличие в пленках элементарных халькогенов (S, Se) подтверждено нами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

4. 4. 2. Легирование пленок $\text{MeI}_n\text{-A}_x\text{B}_y$, где $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ag}, \text{Hg}$; $\text{A}=\text{As}, \text{Ge}$; $\text{B}=\text{S}, \text{Se}$; $n=1, 2$; $x=1, 2$; $y=1, 3$.

Легированию из раствора нитрата серебра подвергались псевдобинарные пленки всех возможных составов. Зависимость

электропроводности пленок от концентрации легирующего раствора показана на рис. 24.

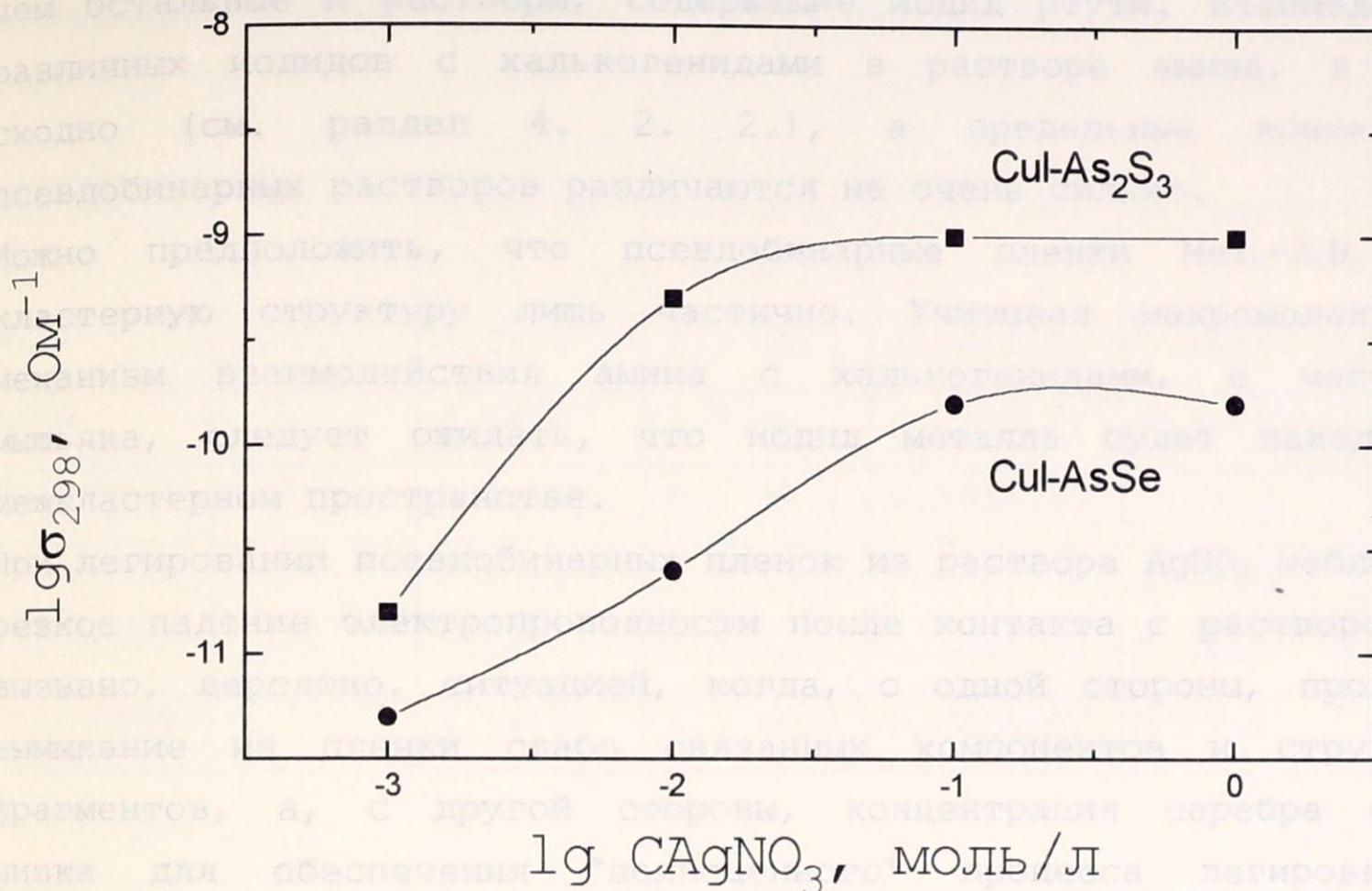


Рис. 24. Зависимость электропроводности пленок $MeI_n-A_xB_y$ от концентрации легирующего раствора.

При легировании псевдобинарных пленок из раствора $AgNO_3$ вместо ожидаемого роста проводимости наблюдается сначала резкое ее падение по сравнению с электропроводностью пленок, не содержащих серебро. Значения проводимости пленок уменьшаются не менее, чем на порядок, а затем увеличиваются по мере возрастания концентрации легирующего раствора. Установлено, что во всех случаях легирования из раствора электропроводность псевдобинарных халькогалогенидных пленок на 2 - 5 порядков ниже, чем у халькогенидных.

При растворении компонентов псевдобинарных пленок в амине, помимо растворения халькогенидов, происходит взаимодействие с растворителем иодида тяжелого металла. При этом образуются комплексные соединения. В итоге увеличивается возможность

диссоциации связи металл-иод. Предел смешиваемости компонентов определяется, вероятно, образованием осадка халькогенида металла. На это указывает, в частности, тот факт, что наименьшие концентрации псевдобинарных растворов получены в случае серебра, сульфид которого имеет наименьшую растворимость. Менее стабильны, чем остальные и растворы, содержащие иодид ртути. Взаимодействие различных иодидов с халькогенидами в растворе амина, в целом, сходно (см. раздел 4. 2. 2.), а предельные концентрации псевдобинарных растворов различаются не очень сильно.

Можно предположить, что псевдобинарные пленки $MeI_n-A_xV_y$ имеют кластерную структуру лишь частично. Учитывая макромолекулярный механизм взаимодействия амина с халькогенидами, в частности, мышьяка, следует ожидать, что иодид металла будет находиться в межкластерном пространстве.

При легировании псевдобинарных пленок из раствора $AgNO_3$ наблюдается резкое падение электропроводности после контакта с раствором. Это вызвано, вероятно, ситуацией, когда, с одной стороны, происходит вымывание из пленки слабо связанных компонентов и структурных фрагментов, а, с другой стороны, концентрация серебра слишком низка для обеспечения "полноценного" процесса легирования и образования каналов транспорта заряда. Вымывание некоторых компонентов можно обнаружить визуально, например меди, по цвету, в небольшом объеме раствора. Уменьшение величины проводимости происходит также и в других растворах, например растворе нитрата калия. При увеличении концентрации раствора $AgNO_3$ электропроводность псевдобинарных пленок возрастает, но не достигает значений, характерных для халькогенидных.

Процесс частичного вымывания иодидов металлов при легировании доказан нами с помощью следующего эксперимента: пленку состава $CuI-As_2S_3$ помещали в децимолярный раствор KNO_3 , предварительно установив отсутствие меди в исходном растворе с помощью медьселективного электрода. Пленку вымачивали в течении 1 ч., после чего вторично измеряли концентрацию меди в растворе. По появлению меди в растворе сделан вывод о возможном частичном переходе некоторых компонентов пленки в раствор.

При легировании из слоя металлического серебра параметры электропроводности халькогенидных и халькогалогенидных пленок близки между собой, как показано в табл. 12.

Таблица 12. Параметры электропроводности некоторых халькогенидных и халькогалогенидных пленок, легированных из слоя металлического серебра.

состав	MeI мол. %	$\sigma_{298}, \text{ Ом}^{-1}$	$-\lg \sigma_{298},$ Ом^{-1}	$E_a, \text{ эВ}$	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ К}$	$\lg \sigma_0,$ $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ К}$
As ₂ S ₃	0	$7.0 \cdot 10^{-7}$	6.3 ± 0.2	0.34 ± 0.02	$9.6 \cdot 10^3$	4.0 ± 0.2
AsSe	0	$4.6 \cdot 10^{-4}$	3.3 ± 0.1	0.23 ± 0.01	$9.8 \cdot 10^2$	3.0 ± 0.1
HgI ₂ -As ₂ S ₃	20	$8.2 \cdot 10^{-7}$	6.1 ± 0.2	0.30 ± 0.02	$5.3 \cdot 10^3$	3.7 ± 0.2
CuI-As ₂ S ₃	50	$5.6 \cdot 10^{-7}$	6.2 ± 0.2	0.40 ± 0.02	$4.2 \cdot 10^2$	2.6 ± 0.1
CuI-AsSe	25	$5.1 \cdot 10^{-4}$	3.3 ± 0.2	0.30 ± 0.02	$1.3 \cdot 10^4$	4.1 ± 0.2
CdI ₂ -AsSe	20	$2.8 \cdot 10^{-4}$	3.5 ± 0.1	0.34 ± 0.02	$4.0 \cdot 10^4$	4.6 ± 0.2

Это можно объяснить тем, что в данном случае не происходит уменьшения концентрации компонентов и их вымывания, а взаимодействие с серебром и его диффузия начинается уже в процессе нанесения пленки и продолжается в ходе отжига.

4. 5. Исследование состава и строения пленок.

4. 5. 1. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА) изучены пленки следующих составов:

- халькогенидные пленки As₂S₃, AsSe, As₂S₃, GeSe₄
- псевдобинарные пленки MeI_n-A_xB_y, где Me=Cu, Pb, Cd, Ag, Hg; A=As, Ge; B=S, Se; n=1, 2; x=1, 2; y=1, 3.

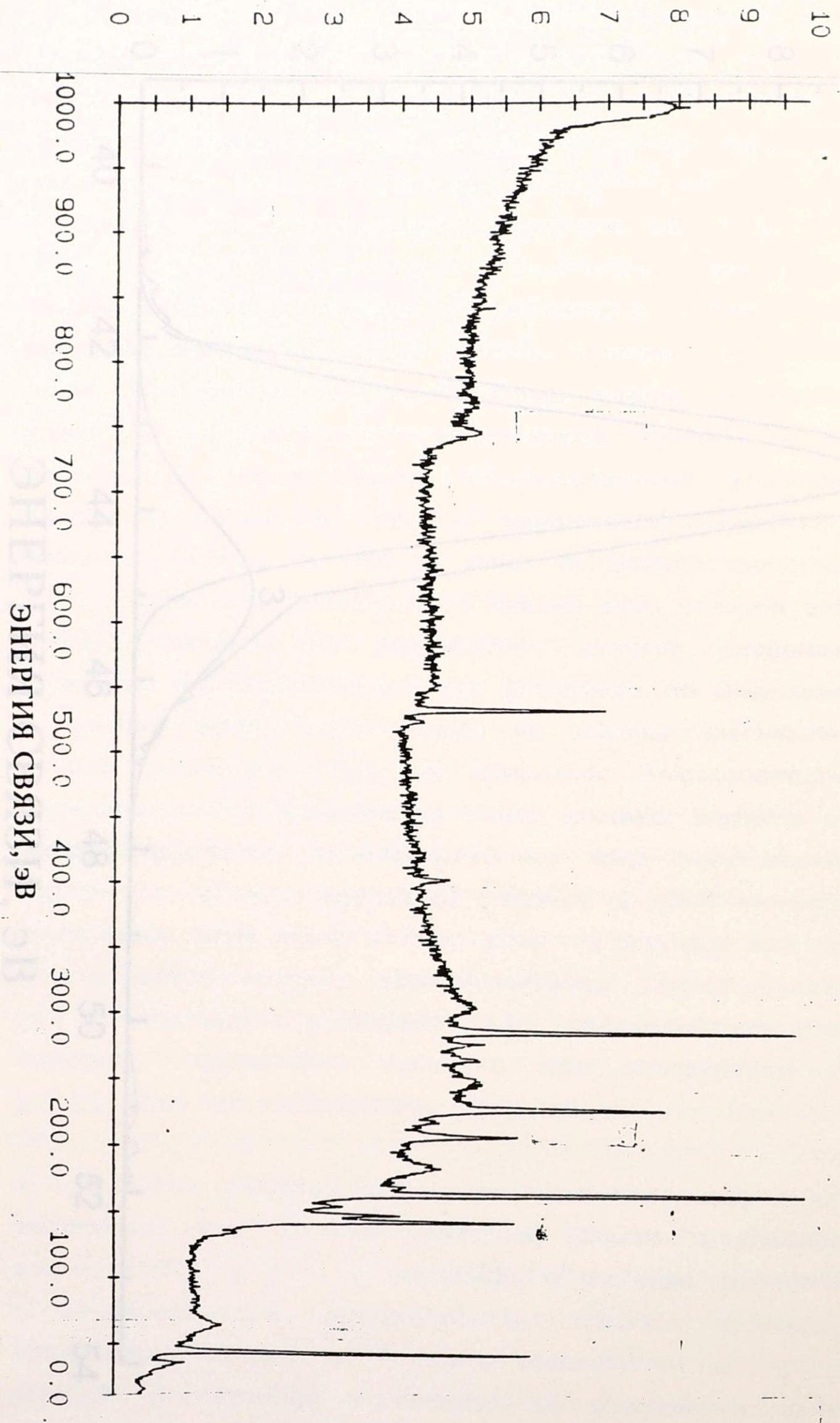
Всего было получено около 40 спектров, как обзорных, так и высокого разрешения.

Образцы для ЭСХА готовили только на гладких подложках из силикатного стекла. Результаты спектроскопических экспериментов на шлифованных подложках были значительно хуже. В итоге была выработана процедура подготовки и нанесения пленок высокого качества для большинства изучаемых составов. Основной объем исследований был выполнен на пленках халькогенидов мышьяка. Обзорный фотоэлектронный спектр пленки сульфида мышьяка показан на рис. 25, селенида мышьяка на рис. 26. Пленка As_2S_3 практически не содержит других элементов помимо ее компонентов. Наличие в спектре пиков, соответствующих кислороду и углероду, связано, главным образом, с поверхностными загрязнениями. Интенсивность этих пиков резко падает при травлении поверхности пленки ионами аргона. Однако, часть углерода принадлежит молекулам н-бутиламина. Наличие в обзорном спектре фотолинии азота также указывает на присутствие в пленке остаточного амина. Ранее было показано /173/, что при достаточно высоких температурах отжига (около $120^\circ C$) амина в пленке практически не остается (не более 1-2%). В настоящей работе получены результаты, подтверждающие этот вывод.

Кроме фотолиний компонентов пленки, в спектре также наблюдаются линия натрия (около 265 эВ) и фотолиния, соответствующая кремнию (около 105 эВ). Источником обоих сигналов является подложка из натриево-силикатного стекла. Если в случае натрия можно было бы предположить выщелачивание его из подложки при нанесении пленки, то для кремния это предположить трудно. Таким образом, наличие линий натрия и кремния в спектрах указывает на то, что в некоторых местах поверхности пленки возникает сигнал от подложки. В то же время толщина пленок As_2S_3 составляет около 0.5-1 мкм, что согласуется с данными /167/. Кремний и натрий обнаружены также во всех спектрах селенидных пленок. Ранее аналогичная картина была установлена нами для подложек из алюминия. Отсюда можно заключить, что в пленках имеются зоны гораздо меньшей толщины, чем пленка в среднем. Исходя из технических характеристик метода ЭСХА (рентгеновский луч падает на исследуемую поверхность под углом $\neq 90^\circ$, глубина выхода - несколько сотен ангстрем) можно предположить, что размер этих зон составляет 100-200 Å.

Типичный спектр в области As 3d линии для пленок As_2S_3 представлен на рис. 27. Основная компонента около 43,3 эВ соответствует

ИНТЕНСИВНОСТЬ, ОТН. ЕД.

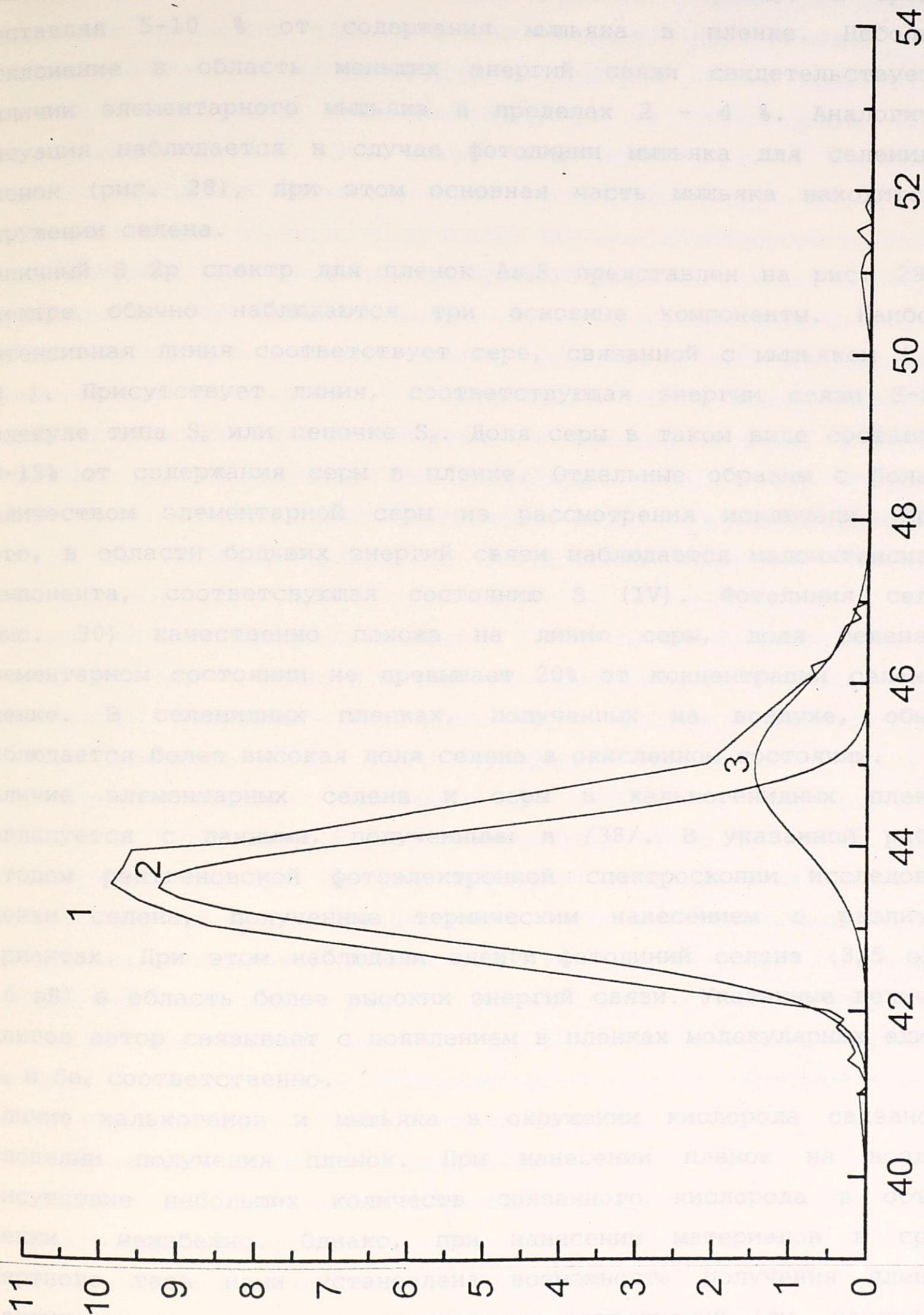


мышьяку, связанному с атомами серы. Имется также небольшая часть мышьяка, находящегося в окружении кислорода. Количество оксида мышьяка несколько изменяется от образца к образцу, в среднем составляя 5-10 % от содержания мышьяка в пленке. Наличие отклонения в области малых энергий связи свидетельствует о наличии элементарного мышьяка в пределах 2 - 4 %. Аналогичная ситуация наблюдается в случае фотолинии мышьяка для селенидных пленок (рис. 28), при этом основная часть мышьяка находится в окружении селена.

Типичный $3p$ спектр для пленок As_2S_3 представлен на рис. 29. В спектре обычно наблюдаются три основные компоненты. Наиболее интенсивная линия соответствует сере, связанной с мышьяком в молекуле типа S_2 или цепочке S_n . Доля серы в таком виде составляет 10-15% от содержания серы в пленке. Отдельные образцы с различным количеством элементарной серы из рассмотрения исключаются. В этом случае, в области больших энергий связи наблюдается малая компонента, соответствующая состоянию S (IV). Фотолиния селена (рис. 30) качественно похожа на линию серы, доля элементарного селена в пленке не превышает 20% от концентрации селена в пленке. В селенидных пленках, полученных на воздухе, наблюдается более высокая доля селена в окисленном состоянии. Наличие элементарного селена в пленках в зависимости от метода получения селенидных пленок описано в [38]. В указанной работе методом фотоэлектронной спектроскопии исследованы селенидные пленки, нанесенные термическим нанесением в различных вариантах. При этом наблюдаются две линии селена (31 эВ и 2,6 эВ) в область более высоких энергий связи. Эти линии селеном автор связывает с появлением в пленках молекулярного селена S_2 и S_n , соответственно.

Наличие кальциевого и мышьяка в окружении кислорода связано с условиями получения пленок. При нанесении пленок на воздухе присутствует небольшая количество связанного кислорода в пленке.

Однако при нанесении пленки в среде инертного газа (вакуум) количество связанного кислорода в пленке практически не содержит кислородных загрязнений (см. раздел 4, рис. 31).



ИНТЕНСИВНОСТЬ, ОТН. ЕД.

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ, эВ

мышьяку, связанному с атомами серы. Имеется также небольшая часть мышьяка, находящегося в окружении кислорода. Количество оксида мышьяка несколько изменяется от образца к образцу, в среднем составляя 5-10 % от содержания мышьяка в пленке. Небольшое отклонение в область меньших энергий связи свидетельствует о наличии элементарного мышьяка в пределах 2 - 4 %. Аналогичная ситуация наблюдается в случае фотолинии мышьяка для селенидных пленок (рис. 28), при этом основная часть мышьяка находится в окружении селена.

Типичный S 2p спектр для пленок As_2S_3 представлен на рис. 29. В спектре обычно наблюдаются три основные компоненты. Наиболее интенсивная линия соответствует сере, связанной с мышьяком (162 эВ). Присутствует линия, соответствующая энергии связи S-S в молекуле типа S_8 или цепочке S_n . Доля серы в таком виде составляет 10-15% от содержания серы в пленке. Отдельные образцы с большим количеством элементарной серы из рассмотрения исключали. Кроме того, в области больших энергий связи наблюдается малоинтенсивная компонента, соответствующая состоянию S (IV). Фотолиния селена (рис. 30) качественно похожа на линию серы, доля селена в элементарном состоянии не превышает 20% от концентрации селена в пленке. В селенидных пленках, полученных на воздухе, обычно наблюдается более высокая доля селена в окисленном состоянии.

Наличие элементарных селена и серы в халькогенидных пленках согласуется с данными, полученными в /38/. В указанной работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовали пленки селена, полученные термическим нанесением в различных вариантах. При этом наблюдали сдвиги фотолиний селена (3,5 эВ и 2,6 эВ) в область более высоких энергий связи. Указанные величины сдвигов автор связывает с появлением в пленках молекулярных единиц Se_8 и Se_6 соответственно.

Наличие халькогенов и мышьяка в окружении кислорода связано с условиями получения пленок. При нанесении пленок на воздухе присутствие небольших количеств связанного кислорода в объеме пленки неизбежно. Однако, при нанесении материалов в среде инертного газа нами установлена возможность получения пленок, практически не содержащих кислородных загрязнений (см. раздел 4. 5. 3.).

Наблюдаемые изменения химического состава пленок согласуются с выдвинутой ранее моделью их кластерного строения /167, 168, 191/. Результаты, полученные в данной работе также подтверждают кластерное строение халькогенидных пленок. Как сказано выше, практически во всех фотоэлектронных спектрах пленок присутствуют сигналы от материала подложки, несмотря на значительную (0,5-1 мкм) толщину пленок. Это может свидетельствовать о наличии в пленках некоторого количества пор, проходящих сквозь всю толщину материала. Таким образом, полученные методом химического нанесения халькогенидные пленки имеют, по крайней мере частично, кластерную структуру. На это также указывает то, что растворы халькогенидов в аминах, из которых наносили пленки, включают в себя макромолекулы халькогенидов. Следует отметить, что вычисленное из спектроскопических данных соотношение мышьяка и серы, химически связанных друг с другом, для сульфидных пленок очень близко к 1:1,5, т. е. соответствует соотношению As_2S_3 . Оказалось также, что к этой же величине близко и соотношение химически связанных мышьяка и селена.

Опираясь на литературные сведения /167/ можно предположить, что большинство пор и каналов в пленках ориентированы нормально к их поверхности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что при изменении числа слоев сульфидных пленок от 1 до 5 не происходит заметного изменения их свойств в горизонтальном направлении (например, электропроводности), в то же время сигнал от материала подложки (кремний и натрий) продолжает наблюдаться в спектре. Это позволяет предположить, что при образовании пленок формируется, частично, колоночная или островковая структура. Образование подобного рода структур для пленок, полученных различными физическими методами хорошо известно для германия, фосфора, бора, а также бинарных систем типа германий-кремний /194/, германий-селен /195/, мышьяк-селен и, в частности, As_2Se_3 /191/. Колонны в этих материалах также располагаются, в основном, перпендикулярно поверхности, а размер их колеблется от 50 до 1000 Å . По мнению авторов /191/ образование подобного рода структур является внутренним свойством аморфных материалов, а не следствием технологии их получения. В подобном поведении просматривается ряд

аналогий с кластерной моделью среднего порядка для объемных стекол /196/.

В полученных фотоэлектронных спектрах химически нанесенных пленок обращает на себя внимание присутствие фотолиний с энергией связи, характерной для элементарной серы (рис. 31) и элементарного селена (рис. 32). В случае серы, уширение S 2p линии и появление компоненты, смещенной в область больших энергий может быть связано с появлением молекулярной серы, в частности, в виде колец S₈, а также цепочек из атомов серы, состоящих не менее, чем из трех атомов. В случае селена, менее склонного к образованию кольцевых молекул, предполагается наличие элементарного халькогена, а также цепочечных структур, включающих не менее трех атомов.

Наличие элементарного халькогена в полученных пленках может быть связано с несколькими причинами:

1) даже в объемных образцах стеклообразного стехиометрического сульфида мышьяка As₂S₃ по данным мессбауэровской спектроскопии на теллуре-125 и иоде-129 /197, 198/ обнаружены гомополярные связи сера-сера, наличие которых согласуется с кластерной моделью строения стекол /196, 199/. Гомополярные связи халькоген-халькоген обнаружены и в других бинарных халькогенидных системах, как в объемном, так и пленочном варианте

2) механизм растворения халькогенидов, в частности сульфида и селенида мышьяка в основаниях предполагает, в основном, макромолекулярный процесс //. Однако, происходит также растворение и диссоциация отдельных молекул. Этот процесс должен сопровождаться накоплением в растворе халькогена в элементарном состоянии, а также, вероятно, появлением некоторого количества ионов сульфида или селенида (см. реакцию).

3) как показано выше, в работе /167/ предполагается, что при отжиге химически нанесенных пленок происходит удаление и разложение амина, с последующей сшивкой кластеров через мостики или цепочки из атомов халькогена. Данный процесс также может приводить к появлению в фотоэлектронных спектрах серы и селена компоненты, смещенной в область больших энергий связи.

Из макромолекулярного механизма растворения халькогенидов в амине и кластерной структуры получаемых путем химического нанесения пленок следует, что халькогены в молекулярном и цепочечном виде, а

также остаточный свободный и связанный амин находятся, в основном, в межкластерных пространствах. Размер кластеров в полученных в настоящей работе пленках указать трудно. Можно предположить, что он несколько меньше, чем $50-70 \text{ \AA}$ в /166-169/, т. к. растворение халькогенидов проводили в горячем амине. Кроме того, размер селенидных кластеров, как следует из анализа фотоэлектронных спектров, вероятно меньше, чем сульфидных. На это указывает большее количество элементарного селена в пленках и более интенсивный сигнал от подложки в случае селенидных композиций.

Таким образом, можно заключить, что полученные методом химического нанесения на воздухе халькогенидные пленки имеют довольно сложное строение, включающее кластеры, близкие по составу к As_2S_3 , As_2Se_3 , GeSe_2 , соединенные между собой через пространства различного размера, которые содержат молекулярные халькогены, цепочки халькогенов и остаточный амин в свободном и химически связанном состояниях. Соотношение компонентов пленок зависит от температуры отжига. При температуре порядка 120°C можно получить халькогенидную пленку, практически не содержащую амина и содержащую только небольшие количества (в пределах нескольких процентов) кислорода. При этом предполагается предпочтительное упорядочение структуры пленки, в основном, в нормальном к поверхности направлении, что приводит к появлению межкластерных пространств типа пор, пронизывающих большую часть пленки по глубине.

При увеличении температуры отжига выше $140-150^\circ \text{C}$ начинается процесс разрушения целостной структуры пленок, приводящий, вероятно, к нарушению связности межкластерных пространств и сопровождающийся увеличением концентрации в пленках элементарных халькогенов, а также мышьяка и германия. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в /173/. Наличие кристаллического мышьяка при увеличении температуры отжига свыше 120°C (температура размягчения пленок As_2S_3 140°C /168/) установлено в /170/. Появление заметных количеств элементарного мышьяка может быть объяснено двумя причинами:

1) кристаллизация мышьяка наблюдалась ранее в объемных стеклах систем As-Se /200/ и As-Se-Cu-Ag /201/

2) мышьяк может образовываться в результате разрушения аминных комплексов различного типа, образующихся при растворении халькогенидов в амине (см. реакцию).

Большинство выводов, сделанных относительно строения химически нанесенных халькогенидных пленок подтверждены нами с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

4. 5. 2. Изучение состава пленок методом рентгеновской флуоресценции.

Аналізу подвергали халькогенидные и многокомпонентные пленки следующих составов:

As_2Se_3 , $CuI-As_2Se_3$ ($R=0$), $CuI-PbI_2-As_2Se_3$ ($0,05 \leq R \leq 0,25$). Все композиции наносили в атмосфере инертного газа. Так как в качестве источника рентгеновского излучения использовали изотоп ^{109}Cd с K -краем поглощения 26,7 кэВ, то определение содержания иода в пленках не представлялось возможным ($E_{K_{\alpha 1}}$ -линии иода=28,6 кэВ). В силу конструкции спектрометра (поглощение характеристического рентгеновского излучения легких атомов с энергией менее 1,5 кэВ) не детектировалось также наличие кислорода в исследуемых материалах. Содержание компонентов в образцах вычисляли исходя из соотношения интенсивностей соответствующих $K_{\alpha 1}$ -линий с реперными соединениями.

4. 5. 2. 1. Халькогенидные пленки As_2Se_3 .

Вид рентгеновских спектров пленок и стекол селенида мышьяка показан на рис. 33 и 34. Пленка As_2Se_3 практически не содержит других элементов помимо мышьяка и селена. Та же картина наблюдается и в случае стекла As_2Se_3 . Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными по качественному анализу халькогенидных пленок методами рентгеновской фотоэлектронной (раздел 4. 5. 1.) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (раздел 4. 5. 3.). Примечательно, что для пленок и стекол As_2Se_3 средняя величина соотношения интенсивностей $K_{\alpha 1}$ -линий мышьяка и селена равна 0,66. Стехиометрия пленок селенида мышьяка

практически не отличается от стехиометрии соответствующих стекол, т. е. получаются пленки того же брутто-состава, что и объемные стекла.

Это отличает халькогенидные пленки, полученные методом химического нанесения из органического растворителя от халькогенидных пленок, нанесенных физическими методами. В работе /61/ с помощью рентгеновской флуоресценции исследовали состав пленок системы Ge-Se, полученных методом мгновенного (flash) испарения. Установлено, что при испарении халькогенидных стекол GeSe_2 и GeSe_4 получающиеся пленки имеют состав $\text{GeSe}_{1,6}$ и $\text{GeSe}_{2,4}$ соответственно. Таким образом, составы стекол и пленок на их основе отличаются, причем в пленках наблюдается дефицит селена.

4. 5. 2. 2. Многокомпонентные пленки $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

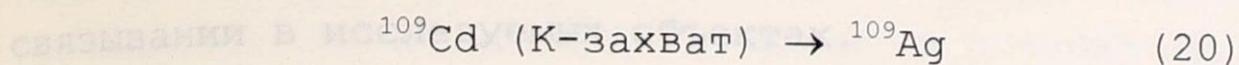
По разрезу $R=0$ исследовались пленки $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, содержащие до 40 мол. % иодида меди. Основные результаты исследования представлены в таблице 13 (см. приложение), а также на рис. 36 и 37.

Из обзорных спектров следует, что для псевдобинарных пленок всех исследуемых составов основными компонентами являются селен ($\text{EK}_{\alpha 1}$ -линии=11,2 кэВ), мышьяк ($\text{EK}_{\alpha 1}$ -линии=10,5 кэВ), медь ($\text{EK}_{\alpha 1}$ -линии=8,0 кэВ).

Как и в случае халькогенидных пленок в псевдобинарных пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ соотношение площадей под пиками $\text{K}_{\alpha 1}$ -линий мышьяка и селена составляет величину 0,65-0,66. Аналогичная картина наблюдается и в стеклах. Из приведенных в таблице 13 соотношений интенсивностей линий медь-мышьяк и медь-селен видно, что при увеличении молярной концентрации CuI в стекле содержание меди в пленке данного состава также возрастает. Соотношения интенсивностей линий медь-мышьяк изменяются от 0,05 для пленок $10\text{CuI-90As}_2\text{Se}_3$ до 0,22 в случае пленок $40\text{CuI-60As}_2\text{Se}_3$. Для линий медь-селен эти величины составляют 0,03-0,14 при изменении концентрации иодида меди от 10 до 40 мол. %.

Соотношения интенсивностей $\text{K}_{\alpha 1}$ -линий мышьяк-селен, медь-мышьяк и медь-селен в случае пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, полученных в атмосфере инертного газа, практически совпадают с аналогичными величинами

для стекол. Это позволяет предположить, что в независимости от способа получения материала (объемное стекло или пленка) состав не изменяется. Наличие в спектрах стекол линий, соответствующих кадмию и серебру, связано с условиями эксперимента, т. к. происходит реакция:



В дальнейшем серебро переходит из возбужденного состояния в основное путем испускания рентгеновского кванта.

Спектры рентгеновской флуоресценции многокомпонентных пленок $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных в атмосфере газообразного азота показаны на рис. 37 и 38. Основными детектируемыми компонентами пленок являются селен, мышьяк, медь. В силу того, что энергия $L_{\alpha 1}$ -линии свинца ($E=10,55$ кэВ) практически совпадает с энергией $K_{\alpha 1}$ -линии мышьяка ($10,5$ кэВ) достоверно определить концентрацию свинца в пленках $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ невозможно из-за наложения соответствующих линий.

Соотношения интенсивностей линий мышьяк-селен, медь-мышьяк и медь-селен для пленок $10\text{CuI-5PbI}_2\text{-85As}_2\text{Se}_3$, $15\text{CuI-5PbI}_2\text{-80As}_2\text{Se}_3$, $20\text{CuI-10PbI}_2\text{-70As}_2\text{Se}_3$, $25\text{CuI-15PbI}_2\text{-60As}_2\text{Se}_3$, $40\text{CuI-12PbI}_2\text{-48As}_2\text{Se}_3$ приведены в таблице 13 (см. приложение). Для всех перечисленных составов отношение концентраций мышьяк-селен завышено по сравнению со стехиометрическим. Максимальное завышение ($0,79$) наблюдается для пленок и стекол, содержащих 15 мол. % иодида свинца. Это связано с наложением $L_{\alpha 1}$ -линии свинца на $K_{\alpha 1}$ -линию мышьяка (см. таблицу 14 в приложении). В то же время, величины $S_{\text{As}}/S_{\text{Se}}$ для пленок и стекол аналогичных составов почти не отличаются. Соотношения интенсивностей линий медь-мышьяк и медь-селен для пленок и стекол также практически совпадают.

Таким образом, основываясь на данных по рентгеновской флуоресценции можно сделать предположение, что в бинарной халькогенидной, псевдобинарной и многокомпонентной халькогенидных системах независимо от способа получения (стекла, пленки) брутто-состав материалов совпадает.

4. 5. 3. Изучение строения и состава пленок методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

4. 5. 3. 1. Халькогенидные пленки.

Метод химического сдвига (ХС) рентгеновских эмиссионных линий имеет высокую чувствительность к химическому окружению изучаемых атомов, позволяет получать полезную информацию о химическом связывании в исследуемых объектах.

ХС рентгеновской эмиссионной линии-изменение ее энергии при переходе атома из состояния (1) в состояние (2). Под состояниями (1) и (2) понимаются различные электронные конфигурации атома, обусловленные различиями в фазовых, физических и химических состояниях вещества. Применительно к задачам настоящего исследования будут рассматриваться ХС K_{α} -линий, обусловленные последней причиной. Для K_{α} -линий выявлены следующие закономерности /39/:

- 1) положительный знак величины ХС говорит об увеличении энергии линии. Смещение значения ХС в более положительную область вызвано уменьшением электронной плотности на изучаемом атоме, что обусловлено образованием химической связи атома с более электроотрицательным партнером
- 2) ХС возрастает (по абсолютной величине) пропорционально степени окисления атома
- 3) увеличение координационного числа при неизменной степени окисления приводит к увеличению ХС
- 4) метод ХС рентгеновских эмиссионных линий является интегральным, т. е. дает информацию, усредненную по всем возможным состояниям атома в образце.

ХС рентгеновских эмиссионных линий, особенно в случае непереходных элементов, интерпретируются на основе модели "свободного атома-иона", согласно которой сдвиг рентгеновской эмиссионной линии, полученный для реального соединения, сопоставляется теоретическому аналогу, оцененному в приближении Хартри-Фока /202/:

$$\delta = Qc + Q(Q - 1)\Delta \quad (21)$$

где δ -экспериментальный ХС

Q -эффективный заряд атома

c, Δ -коэффициенты для конкретных линий и элементов.

Представляет большой интерес изучение взаимной координации компонентов в пленках сложного состава. Был изучен состав и локальное окружение компонентов в халькогенидных пленках As_2S_3 и As_2Se_3 . Полученные результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15. Значения ХС $AsK_{\alpha 1}$ -линии в пленках As_2S_3 и As_2Se_3 (ХС приведены относительно стекол As_2S_3 и As_2Se_3).

Состав	Условия получения	ХС $As K_{\alpha 1}$, мЭВ
As_2S_3 пленка	воздух	$+5 \pm 2$
	азот	$+2 \pm 2$
As_2S_3 стекло	вакуум	$+1 \pm 2$
As_2Se_3 пленка	воздух	$+20 \pm 4$
	азот	$+11 \pm 4$
As_2Se_3 стекло	вакуум	$+3 \pm 2$

Из величин химических сдвигов видно, что в пленках As_2Se_3 часть мышьяка находится в окружении кислорода, который является более электроотрицательным элементом, чем селен ($ZO_{Se}=2,5$; $ZO_O=3,5$). Содержание кислорода в селенидных пленках колеблется от 4 до 10 %, в зависимости от условий их нанесения. Этот результат хорошо согласуется с ранее полученными нами данными (ЭСХА). Отдельные образцы с более высоким содержанием кислорода из рассмотрения исключались. В случае пленок As_2S_3 , нанесенных на воздухе и в азоте разницы ХС практически не наблюдается. Это связано, по-видимому, с большей устойчивостью сульфидных пленок к окислению в процессе их нанесения и отжига. Исходя из значений химических сдвигов ($+5$ и $+2$ мЭВ) можно сделать вывод, что основная часть мышьяка связана с серой, а доля кислорода в пленках составляет 1-3%. Поскольку эффекты на $K_{\alpha 1}$ -линии мышьяка близки к нулю (относительно стекла As_2S_3), можно утверждать, что концентрация гомосвязей As-As не превышает 2-3%. Это отличает пленки, полученные методом химического нанесения из органического растворителя от термически

напыленных материалов, в которых содержание связей As-As изменяется от 3 до 14%, в зависимости от условий их получения (табл. 1). Очевидно также, что в пленках As_2S_3 , нанесенных в атмосфере газообразного азота, локальное окружение мышьяка практически не отличается от его окружения в объемном стекле.

4. 5. 3. 2. Многокомпонентные пленки $CuI-PbI_2-As_2Se_3$.

В последние годы изучение состояния атомов в аморфных материалах (например, атома меди в медьсодержащих халькогенидных стеклах) является весьма актуальной задачей [190, 192]. В то же время, еще недостаточно выяснена роль атома меди в этих соединениях.

Известно, что рентгеновские эмиссионные спектры содержат информацию о состоянии валентных электронов излучающего атома и его изменениях при вариации химического состава материалов и внешних условий. Наиболее четко это должно передаваться химическими эффектами в энергии рентгеновских переходов и в изменениях профиля эмиссионных линий.

Были сняты рентгеновские эмиссионные спектры пленок и стекол следующих составов: $10CuI-90As_2Se_3$, $40CuI-60As_2Se_3$, $45CuI-11PbI_2-44As_2Se_3$. Полученные результаты представлены в табл. 16 (см. приложение). Атом меди был изучен на двух линиях: $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, которым соответствуют переходы $1s_{1/2}-2p_{3/2}$ и $1s_{1/2}-2p_{1/2}$. В качестве первой характеристики состояния атома меди было принято смещение центра тяжести дублета [203]:

$$\delta Cu_{1s-2p} = 1/3 (2\delta CuK_{\alpha 1} + \delta CuK_{\alpha 2}) \quad (22)$$

В качестве второй характеристики было выбрано уширение $K_{\alpha 1}$ -линии ($\Delta GCuK_{\alpha 1}$). Эффект уширения рентгеновских эмиссионных линий 3d-элементов описан в [204]. Уширение вызвано наличием взаимодействия внутренних и внешних электронных уровней исследуемого атома. Поскольку изменение ширины наблюдается только в одном из переходов дублета $CuK_{\alpha 1,2}$, а нижний уровень переходов является общим ($1s_{1/2}$), можно предположить, что уширение $CuK_{\alpha 1}$ -линии происходит вследствие изменения взаимодействия между уровнем $2p_{3/2}$ с вакансией на нем и 3d-оболочкой в результате удаления одного электрона из

конфигурации $3d^{10}$ (Cu I) и появления в этой оболочке неспаренной спиновой плотности.

Наряду с ХС и уширениями для стекол и пленок были измерены величины ХС и $\Delta\Gamma_{CuK_{\alpha 1}}$ реперных соединений.

Корреляционная диаграмма $\Delta\Gamma_{CuK_{\alpha 1}} - \delta_{Cu_{1s-2p}}$ показана на рис. 39.

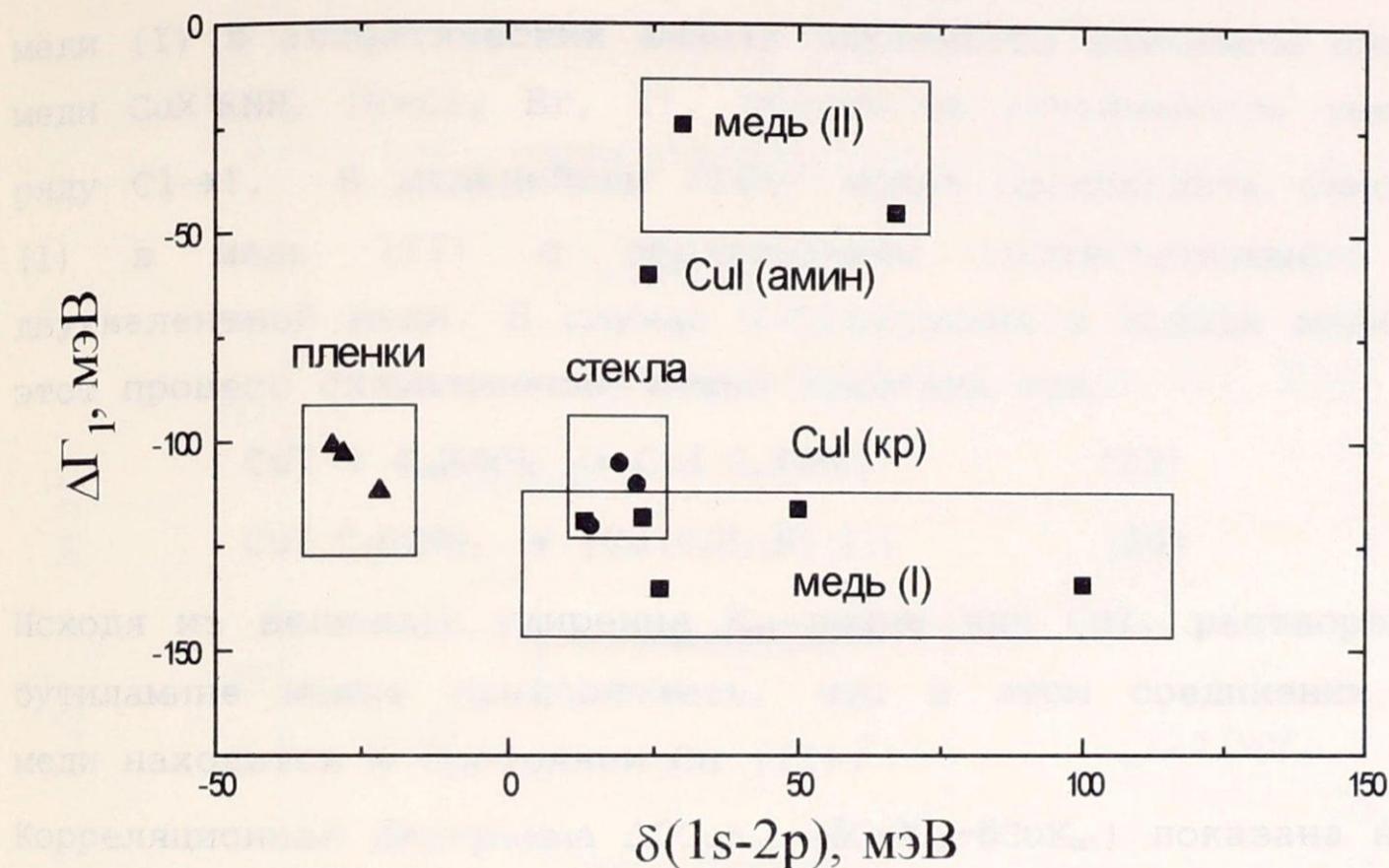


Рис. 39. Корреляционная диаграмма $\Delta\Gamma_1 - \delta(1s-2p)$ для пленок $CuI-As_2Se_3$, $CuI-PbI_2-As_2Se_3$.

Как пленки, так и стекла образуют на диаграмме две отдельные области составов. Значения уширений $\Delta\Gamma_{CuK_{\alpha 1}}$ для пленок и объемных стекол отрицательны (в среднем -110 мэВ). Следует заметить, что при увеличении содержания CuI с 10 до 40 мол. % величина уширения линии меди остается практически постоянной (с учетом ошибки). В то же время, значения $\Delta\Gamma_{CuK_{\alpha 1}}$ для реперных соединений меди (I) попадают в ту же самую область (средняя величина -120 мэВ). На основании этих данных можно заключить, что как в псевдобинарных $CuI-As_2Se_3$, так и в многокомпонентных $CuI-PbI_2-As_2Se_3$ пленках и стеклах медь находится в состоянии $Cu(I)$. Обращает на себя внимание тот факт, что величина уширения $K_{\alpha 1}$ -линии меди для иодида

меди (I), растворенного в н-бутиламине составляет -60 мэВ, т. е. гораздо ближе к значениям уширений, характерным для соединений меди (II). Таким образом, смещение $\Delta\Gamma\text{CuK}_{\alpha 1}$ для CuI (ам) в область более положительных значений может означать частичное окисление меди (I) в медь (II) в процессе растворения CuI в н-бутиламине и последующего удаления растворителя в ходе отжига. Это предположение хорошо согласуется с литературными данными /205-207/. Из /205/ известно, что при растворении безводных галогенидов меди (I) в алифатических аминах образуются комплексы одновалентной меди $\text{CuX}\cdot\text{RNH}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), причем их устойчивость уменьшается в ряду $\text{Cl}\rightarrow\text{I}$. В дальнейшем /206/ может происходить окисление меди (I) в медь (II) с образованием соответствующего комплекса двухвалентной меди. В случае н-бутиламина и иодида меди (I) /207/ этот процесс схематически можно записать так:



Исходя из величины уширения $\text{K}_{\alpha 1}$ -линии для CuI , растворенного в н-бутиламине можно предположить, что в этом соединении более 50% меди находится в состоянии Cu (II).

Корреляционная диаграмма $\Delta\Gamma\text{CuK}_{\alpha 1} - (\delta\text{CuK}_{\alpha 2} - \delta\text{CuK}_{\alpha 1})$ показана на рис. 40. Поскольку коэффициенты C_{4s} в уравнении (21) для $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -линий практически совпадают, то разность химических сдвигов CuK_{α} -линий описывает поведение исключительно 3d-электронов и их взаимодействие с кристаллическим полем. Предполагается, что из разности ХС при постоянном значении уширения можно получить информацию о сопоставимости структурных мотивов изучаемых и реперных материалов /208/. В указанной работе методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии были изучены твердые растворы $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. В табл. 17 (см. приложение) приведены химические сдвиги CuK_{α} -линий для твердых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. Рентгеноструктурный анализ не выявил изменений в параметрах кристаллической решетки NiO в процессе растворения CuO . Растворимость CuO в NiO ограничена $x=0,35$, хотя отношение радиусов катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} очень близко к 1, что всегда считается идеальным условием для полной растворимости. Это связано с

различием свойств CuO и NiO (расширение, коэффициенты сжатия), что приводит к значительной деформации химических связей в смешанных кристаллах и уменьшению растворимости. В то же время, величина $\delta\text{CuK}_{\alpha_2} - \delta\text{CuK}_{\alpha_1}$ для составов с $x=0,050-0,300$ практически не изменяется (в среднем 37 мЭВ). Аналогичная картина ($\delta\text{CuK}_{\alpha_2} - \delta\text{CuK}_{\alpha_1} \cong \text{const}$) наблюдается в системе $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ при малых концентрациях меди.

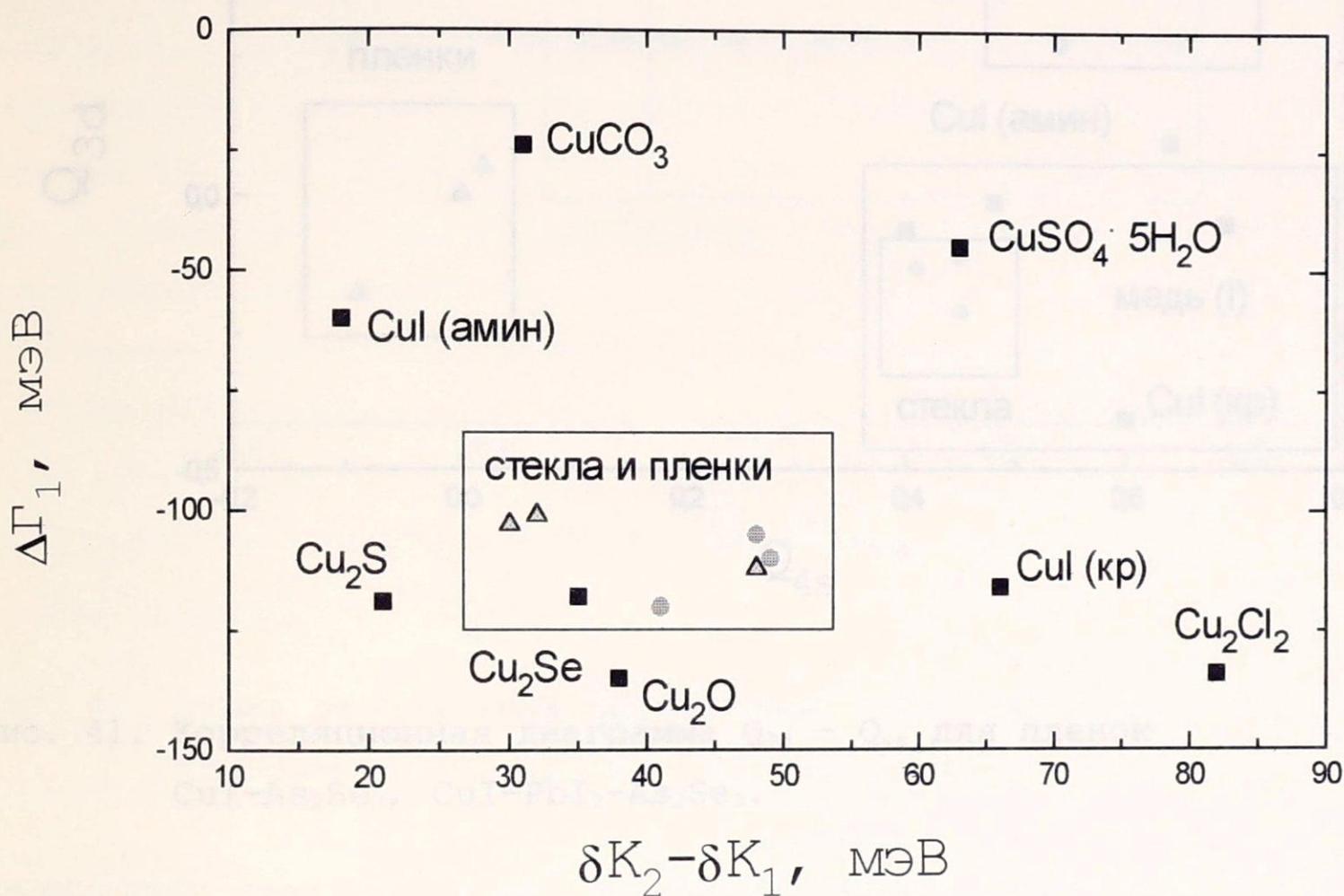


Рис. 40. Корреляционная диаграмма $\Delta\Gamma_{\text{CuK}_{\alpha_1}} - (\delta\text{CuK}_{\alpha_2} - \delta\text{CuK}_{\alpha_1})$ для пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Из рисунка 40 видно, что наряду со схожестью значений $\Delta\Gamma_{\text{CuK}_{\alpha_1}}$ для пленок и стекол наблюдается также близость величин $\delta\text{CuK}_{\alpha_2} - \delta\text{CuK}_{\alpha_1}$. Отсюда можно предположить, что геометрия окружения меди в стеклах и пленках отличается несильно. Однако, подтверждение данного предположения требует дальнейших исследований-синтез и изучение более широкого набора соединений и т. д.

Величины парциальных эффективных зарядов Q_{4s} и Q_{3d} для различных соединений меди показаны на рис. 41.

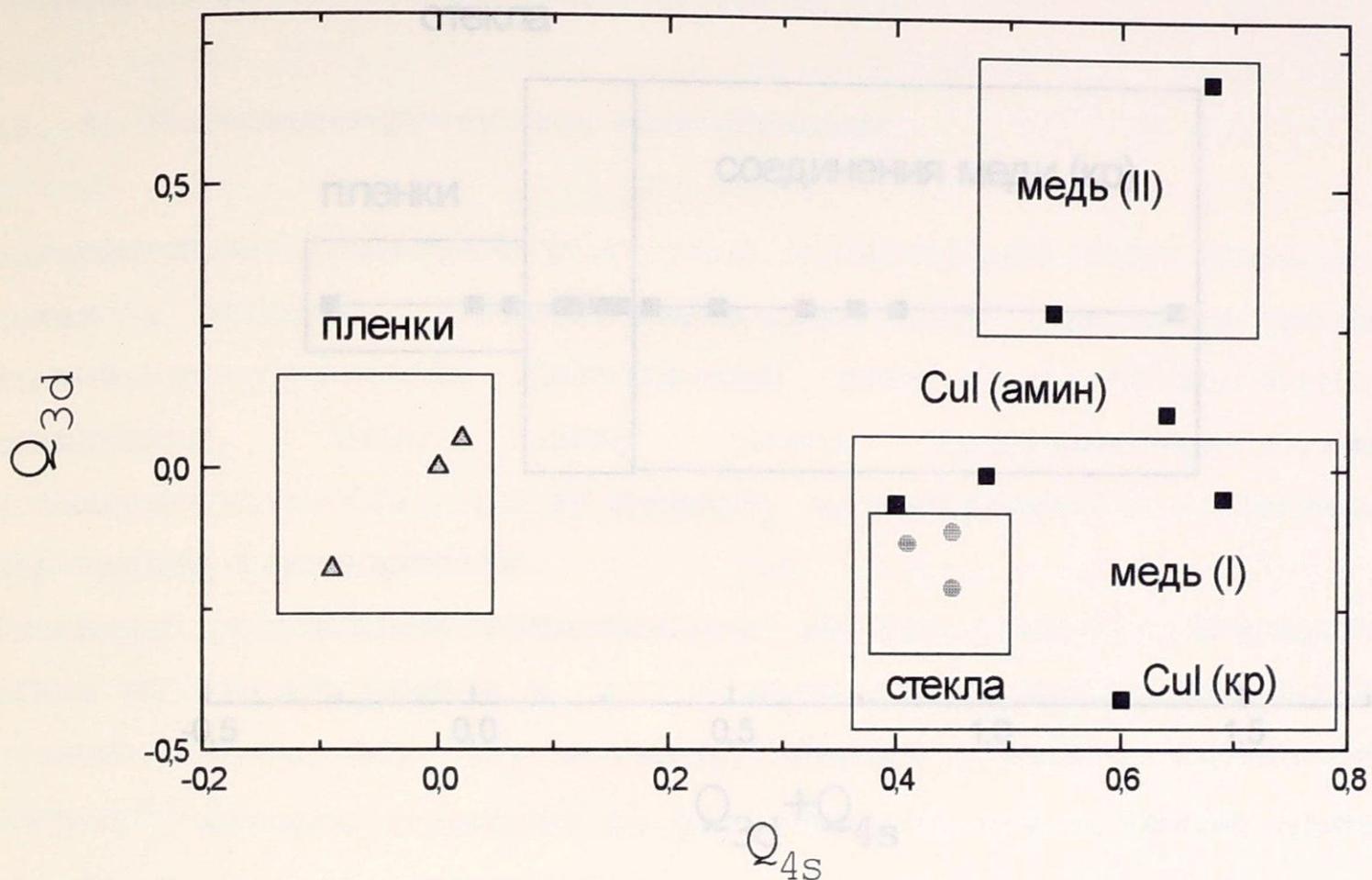


Рис. 41. Корреляционная диаграмма $Q_{3d} - Q_{4s}$ для пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Для пленок и объемных стекол значения Q_{3d} практически не отличаются. Это еще раз подтверждает предположение о схожести структурного мотива стекол и пленок, сделанное при обсуждении рис. 40. Значения Q_{4s} пленок лежат в слабоотрицательной области, разность Q_{4s} стекол и пленок составляет около 0,5. Смещение величин Q_{4s} в более отрицательную область свидетельствует об увеличении плотности 4s состояний на атоме меди. Это является, возможно, следствием сжатия связей M-L и возрастания их ковалентного характера [208]. Вероятно, что и в пленках $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ имеет место аналогичный процесс.

Сумма парциальных эффективных зарядов $Q = Q_{3d} + Q_{4s}$ на атоме меди для различных соединений представлена на рис. 42.

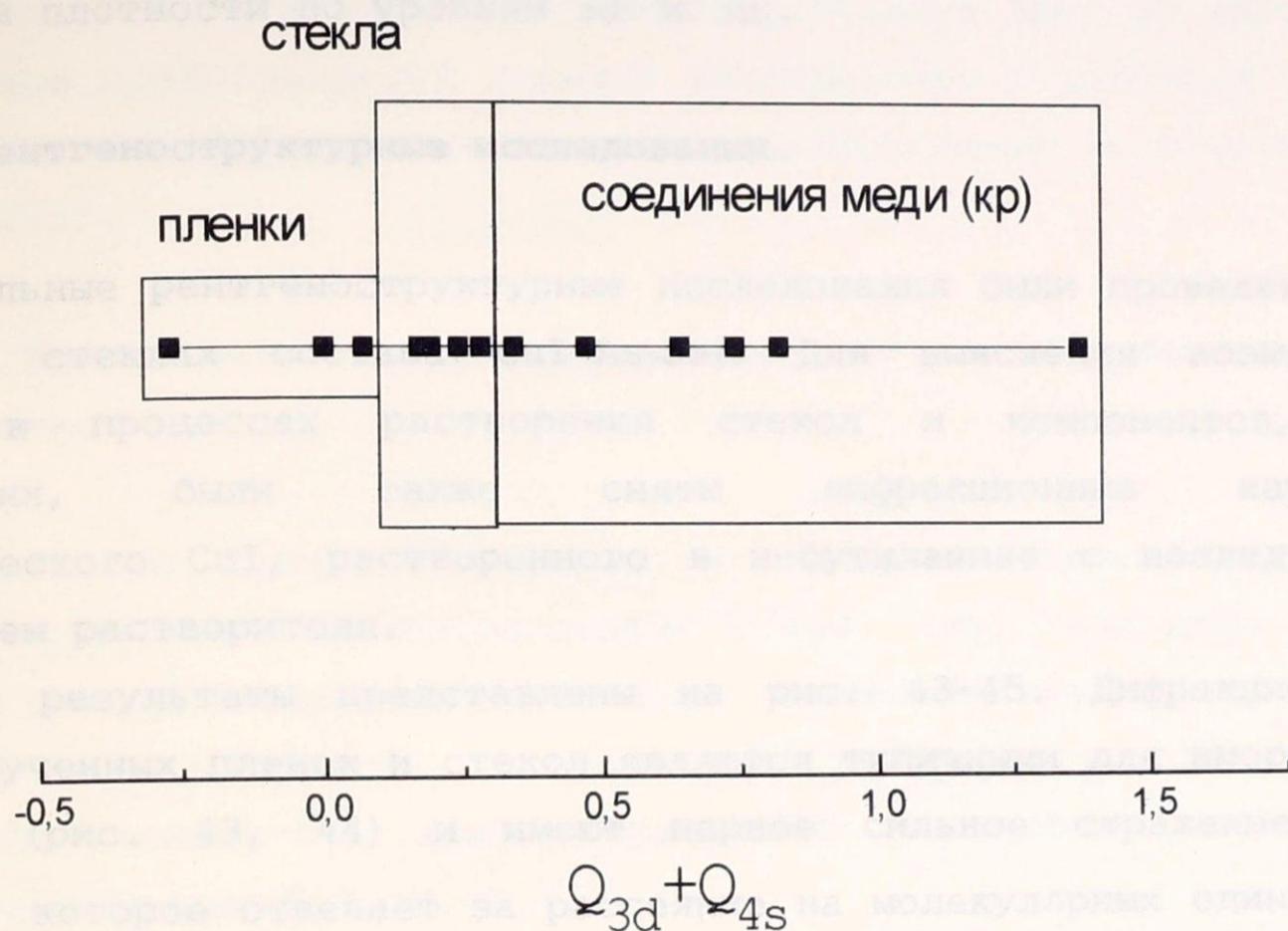


Рис. 42. Сумма парциальных эффективных зарядов $Q = Q_{3d} + Q_{4s}$ для пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Физический смысл данной величины — дефицит (избыток) электронной плотности на атоме меди в исследуемом соединении относительно реперного состояния. Пленки и стекла образуют две отдельные области, причем величины Q пленок более отрицательны. Смещение суммы в область меньших значений для пленок происходит вследствие локализации $4s$ состояний на атоме меди. Это вызывает, как указывалось выше, возрастание ковалентной составляющей химических связей медь-лиганд в пленках относительно стекол. Из рисунка видно, что кристаллические соединения меди (I) и меди (II) формируют области, расположенные в порядке возрастания валентности. Для соединений меди не наблюдается закономерного распределения в ряд по величинам Q согласно электроотрицательности партнера по химической связи. Так, например, $Q_{\text{Cu}_2\text{S}}$ находится в

более положительной области, чем QCu_2Cl_2 ($ЭО_{Cl}=3,0$; $ЭО_S=2,6$). Это вызвано, по-видимому, тем, что модель "свободного атома-иона" наиболее хорошо применима к р-элементам. В случае же переходных металлов ее возможности ограничены /209/, т. к. не учитываются тонкие химические эффекты, вызванные перераспределением электронной плотности по уровням $3d_-$ и $3d_+$.

4. 5. 4. Рентгеноструктурные исследования.

Предварительные рентгеноструктурные исследования были проведены на пленках и стеклах состава $CuI-As_2Se_3$. Для выяснения возможных различий в процессах растворения стекол и компонентов, их составляющих, были также сняты дифракционные картины кристаллического CuI , растворенного в н-бутиламине с последующим выпариванием растворителя.

Полученные результаты представлены на рис. 43-45. Дифракционные картины изученных пленок и стекол являются типичными для аморфного состояния (рис. 43, 44) и имеют первое сильное отражение при $2\theta_1=32-35^\circ$, которое отвечает за рассеяние на молекулярных единицах. Второе отражение $2\theta_2=55-60^\circ$ - менее интенсивное и отвечает за рассеяние на атомах (внутримолекулярное рассеяние). Видно, что растворение стекла в моно-н-бутиламине существенным образом не меняет положения дифракционных максимумов.

Наряду со схожестью дифракционных картин стекол и пленок $CuI-As_2Se_3$ необходимо отметить присутствие в спектре пленки пиков, соответствующих элементарному иоду ($2\theta=39^\circ$) и медьсодержащим органическим оксисоединениям ($C_2H_3CuO_2$, $C_2H_2CuO_4$ и др.). Содержание кристаллического иода не превышает 10% от общей концентрации иода в пленке, оксисоединений - не более 2% от брутто-состава пленки. Наличие малых количеств органических соединений связано, главным образом, с условиями получения пленок (растворение стекла в амине и дальнейший отжиг). Присутствие элементарного иода может быть вызвано протеканием окислительно-восстановительного процесса, в результате которого небольшая часть I^{-1} окисляется до I^0 .

Дифракционная картина кристаллического CuI , растворенного в н-бутиламине с последующим выпариванием растворителя показана на

рис. 45. Положения и вид пиков сильно отличаются от соответствующих параметров для пленок $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$. Видно, что при растворении CuI в амине образуются фазы другого состава. Таким образом, полученные рентгеноструктурные данные еще раз подтверждают, что процессы растворения стекла и кристаллических компонентов, его составляющих, в амине отличаются друг от друга. В первом случае предполагается наличие макромолекул в растворе /180, 185/, растворение CuI в амине приводит к образованию молекулярного раствора /205/.

4. 5. 5. Исследование структуры пленок методом мессбауэровской спектроскопии.

Для исследования ближнего порядка в аморфных веществах часто используют различные мессбауэровские зонды. Так, например, ^{119}Sn применяют для установления структуры германийсодержащих стекол /190/. В данной работе в качестве мессбауэровского зонда использовали железо-57. Были исследованы следующие пленки и стекла, легированные 0,3 ат. % ^{57}Fe :

- 1) As_2Se_3
- 2) $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, с содержанием иодида меди до 40 мол. %
- 3) $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$, с содержанием селенида меди до 20 мол. %.

Мессбауэровский спектр стеклообразного селенида мышьяка (рис. 46) представляет суперпозицию квадрупольного дублета FeSe_2 со структурой марказита и синглета Fe_3Se_4 , что согласуется с имеющимися литературными данными /210/. Мессбауэровский спектр пленки As_2Se_3 (рис. 47) практически не отличается от спектра стекла. На основании этого можно предположить идентичность локального окружения компонентов в халькогенидных пленках, нанесенных в азоте, и стеклах.

Спектр стекла $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$ (рис. 48) представляет суперпозицию нескольких квадрупольных дублетов. Наряду с кристаллическим марказитом наблюдаются два квадрупольных дублета железа (II) в стекле со следующими параметрами: (а) изомерный сдвиг (ИС)=0,67 мм/с, квадрупольное расщепление (КР)=2,67 мм/с и (б) ИС=0,75 мм/с, КР=2,02 мм/с. Эти дублеты соответствуют, по-видимому, железу (II) в структурных узлах, содержащих иодид меди. Следует отметить

значительно большую величину КР в этом случае, что согласуется с ожидаемой низкой симметрией медьсодержащих структурных единиц в стеклах с CuI .

6. ЛИТЕРАТУРА.

5. ВЫВОДЫ.

1. Методом химического нанесения из органического растворителя получены и исследованы халькогенидные пленки сложного состава: $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{MeI}_n\text{-As}_2\text{S}_3$, $\text{MeI}_n\text{-As}_x\text{Se}_y$, $\text{MeI}_n\text{-Ge}_x\text{Se}_y$, где $\text{Me}=\text{Cu, Pb, Cd, Ag, Hg}$; $n=1,2$; $x=1,2$; $y=1,3,4$.

Электропроводность бинарных халькогенидных пленок составляет 10^{-15} - 10^{-11} Ом⁻¹, псевдобинарных и многокомпонентных пленок - 10^{-12} - 10^{-7} Ом⁻¹.

2. Изучен процесс легирования химически нанесенных пленок серебром из водного раствора AgNO_3 и из слоя металлического серебра, предварительно нанесенного на подложку. Установлено, что конечное значение электропроводности халькогенидных пленок определяется природой халькогена и особенностями взаимодействия серебра с аморфной матрицей и практически не зависит от способа получения материала (пленка, объемное стекло) или от метода его легирования.

3. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии изучено строение халькогенидных пленок As_2S_3 , As_2Se_3 , а также состояние атома меди в халькогенидных пленках сложного состава $\text{CuI-As}_2\text{Se}_3$, $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. В пленках As_2S_3 , As_2Se_3 , нанесенных в атмосфере инертного газа, локальное окружение мышьяка практически не отличается от его окружения в объемном стекле. Установлено, что в медьсодержащих халькогенидных пленках атом меди находится в состоянии Cu (I) .

4. Исследованы возможности влияния на свойства пленки природы халькогенидной матрицы.

5. Изучены возможности влияния на свойства пленки природы халькогенидной матрицы.

6. Изучены возможности влияния на свойства пленки природы халькогенидной матрицы.

7. Изучены возможности влияния на свойства пленки природы халькогенидной матрицы.

6. ЛИТЕРАТУРА.

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела // Москва, Мир, 1986, С. 23.
2. Курс лекций по общей и экологической химии под ред. Л. А. Байдакова // Санкт-Петербург, Изд. С.-Петербургского Ун-та, 1993, С. 58.
3. Мюллер Р. Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Ленинград, Изд. Ленинградского Ун-та, 1965, С. 12-14.
4. Борисова З. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла // Ленинград, Изд. Ленинградского Ун-та, 1983, С. 7.
5. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников // Ленинград, Изд. Ленинградского Ун-та, 1972, С. 7.
6. Cohen M. H., Turnbull D. Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems // Nature, 1961. V. 189. N. 4759. P. 131-132.
7. Hruby A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA // Czech. J. Phys., 1972. V. B22. N. 11. P. 1187-1193.
8. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы // Москва, Мир, 1970, С. 33.
9. Дембовский С. А., Чечеткина Е. А. Стеклообразование // Москва, Наука, 1990, С. 47-48.
10. Дембовский С. А. Эмпирическая теория стеклообразования в халькогенидных системах // Журн. Неорган. Химии. 1977. Т. 22. В. 12. С. 3187-3199.
11. Байдаков Л. А. Количественный критерий стеклообразующей способности вещества на основе учета природы химической связи // Физ. и хим. стекла. 1994. Т. 20. № 3. С. 341-348.
12. Байдаков Л. А., Блинов Л. Н., Байдаков Е. Л. Квантовые характеристики атомов и стеклообразующая способность вещества // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1989. Т. 25. № 9. С. 1582-1584.
13. Байдаков Л. А., Блинов Л. Н., Почепцова Н. С. О количественном критерии стеклообразующей способности вещества // Письма ЖТФ. 1992. Т. 18. № 10. С. 11-15.
14. Zhang X. H., Fonteneau G., Lucas G. The tellurium glasses. New IR-transmitting materials // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. N 7. P. 59-64.

15. Zhang X. H., Fonteneau G., Lucas G. Tellurium halide glasses. New materials for transmissions in the 8-12 μm range // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. N 1. P. 38-44.
16. Barnier S., Guittard M., Wintenberger M., Flahaut G. Manganese environment in $\text{GaS}_{3/2}\text{-GeS}_2\text{-MnS}$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 56. N 1-3. P. 319-324.
17. Petrova B., Frumar M., Cernoskova E., Cerny V. New chalcogenide glasses from the system $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MnCl}_2$ // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 161. P. 316-319.
18. Крылов Н. И., Ананичев В. А., Байдаков Л. А. Стеклообразование в системе Te-I-Br // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 4. С. 624-628.
19. Bynton P. L., Rawson H. J. Nature, 178, 910, 1956.
20. Feltz A., Linke D., Voigt B. Z. Chem., 20, 81, 1980.
21. Chen H. S., Polk D. E. J. Non-Cryst. Solids, 15, 174, 1974.
22. Chen H. S., Miller C. E. Matter Res. Bull., 11, 49, 1976.
23. Cornet J., Rossier D. J. J. Non-Cryst. Solids, 12, 61, 1973.
24. Sarjeant P. T., Roy R. J. J. Amer. Ceram. Soc., 50, 500, 1967
25. Monterioli R. M., Baldacchini G., Martelli S. and Seavarda do Carno L. C. LiF films: production and characterization // Thin Solid Films, 1991. V. 196. N 1. P. 75-83.
26. Каратаев В. И., Любин В. М., Мамырин Б. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения тонких пленок As-S // Письма ЖТФ. 1989. Т. 15. № 9. С. 60-64.
27. Janai M., Rudman P. S., Mandelbaum A. Mass spectrometric analysis of arsenic trisulfide // J. Non-Cryst. Solids, 1978. V. 27. N 1. P. 67-73.
28. Каратаев В. И., Любин В. М., Мамырин Б. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов формирования пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-S // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 9. С. 1767-1770.
29. Bando T., Gosain P. P., Okano S., and Suzuki M. Effects of preparation conditions of the bulk and source temperature on the composition of As_2Se_3 films // Thin Solid Films, 1991. V. 195. N 1-2. P. 237-244.
30. Volklein F. Galvanomagnetic and thermoelectric properties of antimony films // Thin Solid Films, 1990. V. 191. N. 1. P. 1-12.

31. Kuo T. C., Chi Y. T., Ghosh P. K., J. Beasock and Kornreich P. G. Cadmium telluride thin films on silicon substrates // *Thin Solid Films*, 1991. V. 197. N 1-2. P. 107-115.
32. Lopez F., and Bernaben E. Refractive index of vacuum-evaporated SiO thin films: dependence on substrate temperature // *Thin Solid Films*, 1990. V. 191. N. 1. P. 13-19.
33. Reichelt K., and Jiang X. The preparation of thin films by physical vapor deposition methods // *Thin Solid Films*, 1990. V. 191. N 1. P. 91-126.
34. Leadbetter A. J., Apling A. J. Diffraction studies of glass structure (V). The structure of some arsenic chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, 1974. V. 15. N 2. P. 250-268.
35. de Neufville J. P., Moss S. G., Ovshinsky S. R. Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films // *J. Non-Cryst. Solids*, 1974. V. 13. N 2. P. 191-223.
36. Apling A. J., Leadbetter A. J., Wright A. C. A comparison of the structures of vapor-deposited and bulk arsenic sulphide glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, 1977. V. 23. N 3. P. 369-384.
37. Daniel M. F., Leadbetter A. J., Wright A. C., Sinclair R. N. The structure of vapor-deposited arsenic sulphides // *J. Non-Cryst. Solids*, 1979. V. 32. N 1-3. P. 271-293.
38. Leadbetter A. J., Apling A. J., Daniel M. F. Structures of vapor-deposited amorphous films of arsenic chalcogenides // *J. Non-Cryst. Solids*, 1976. V. 21. N 1. P. 47-53.
39. Аксенов Н. Д. Химическое состояние атомов в халькогенидных стеклах по данным рентгеновских эмиссионных спектров: Автореф... канд. хим. наук // Ленинград, 1991. С. 8-11.
40. Аксенов Н. Д., Макаров Л. Л., Мамедов С. Б. Химическое упорядочение в пленках As_2S_3 при фотоструктурных превращениях // *Физ. и хим. стекла*. 1990. Т. 16. № 3. С. 470-473.
41. Аксенов Н. Д., Макаров Л. Л., Мамедов С. Б. Химическое упорядочение в пленках As_2Se_3 при фотоструктурных превращениях // *Материалы Международной конф. "Некристаллические полупроводники-89"*, Ужгород. 1989. Т. 2. С. 191-193.
42. Munir Z. A., Street G. B., and Winters H. F. Mass-spectrometric and vapor pressure studies on the sublimation of

- realgar (As_4S_4) // J. Chem. Phys., 1971. V. 55. N. 9. P. 4520-4527.
43. Janai M., Rudman P. Mass spectrometric analysis of arsenic trisulfide // J. Non-Cryst. Solids, 1978. V. 27. N 1. P. 67-73.
44. Hamman M., Santjago J. J. Evidence for As_4S_6 molecule as a structural model for amorphous arsenic sulfide from mass spectrometric analysis // Solid State Commun., 1986. V. 59. N. 11. P. 725-727.
45. Berkes J. S., Ing S. W., Hillegas W. J. Photodecomposition of amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 // J. Appl. Phys., 1971. V. 42. N 12. P. 4908-4916.
46. Mitkova M., Vateva E., Skordeva E. Photothermal recording in thin films of Se-Te-Ag glasses // J. Non-Cryst. Solids, 1991. V. 137/138. P. 1013-1016.
47. Genty F., Papet P., Sarradin J., Guessous A., Miloshova M., Bychkov E., Pradel A. and Ribes M. Chemical sensors for determination of heavy metal ions based on rapid quenched and evaporated chalcogenide glass thin films // Vth European Conference on Solid State Chemistry. Montpellier. France. 1995. V. 1. B 56. P. 337-338.
48. Benkhelifa F., Ashrit P. V., Bader J., Girouard F. E. and Truong V. V. Electrical and optical properties of thermally evaporated LiBO_2 films // J. Appl. Phys., 1993. V. 74. N 7. P. 4691-4693.
49. Kudojarova V. Kh., and Ivanova Z. G. Compositional dependence of the optical properties and structural peculiarities of amorphous Ge-S-Ga (In) // Thin Solid Films, 1991. V. 196. N 2. P. 171-178.
50. Lakshmi P., and Raghavan K. S. Crystallization of amorphous $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ alloy thin films // Thin Solid Films, 1990. V. 193/194. N 1-2. P. 1073-1078.
51. Chang M. S., and Chen J. T. A dry-etched inorganic resist // Appl. Phys. Lett., 1978. V. 33. N. 10. P. 892-895.
52. Tai K. L., Vadimsky R. G., Kemmerer C. T., Wagner J. S., Lamberty V. E., and Timko A. G. Submicron optical lithography using an inorganic resist/polymer bilevel scheme // J. Vac. Sci. Technol., 1980. V. 17. N. 5. P. 1169-1176.

53. Tai K. L., Sinclair W. R., Vadimsky R. G., Moran J. M., Rand M. J. Bilevel high resolution photolithographic technique for use with wafers with stepped and/or reflecting surfaces // J. Vac. Sci. Technol., 1979. V. 16. N. 6. P. 1977-1979.
60. Dove D. B., Chang J., and Molnar B. Local order and microstructure of germanium chalcogenide films // J. Non-Cryst. Solids, 1972. V. 8-10. P. 376-380.
61. Loehman R. E., Armstrong A. J., Firestone D. W., and Gould R. W. Composition and physical properties of amorphous bulk and thin film materials in the system Ge-Se-Te-As // J. Non-Cryst. Solids, 1972. V. 8-10. P. 72-77.
62. Changkakoti R., Manivannan G. and Lessard R. A. Holographic recording in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ glassy films // J. Appl. Phys., 1993. V. 74. N. 10. P. 6440-6442.
65. Веденеев В. И. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону // Москва, Изд-во Акад. наук СССР, 1962. 215 с.
66. Gross M., Korg S. O., Horwitz C. M., and Kwok C. Y. Hollow cathode deposition of silicon dioxide films // Thin Solid Films, 1990. V. 193/194. N. 1-2. P. 138-145.
67. Davies K. E., and Horwitz C. M. Diode and hollow cathode etching in CF_4 // J. Vac. Sci. Technol. A, 1989. V. 7. N. 4. P. 2705-2708.
68. Horwitz C. M. Silicon deposition in diode and hollow-cathode systems // J. Vac. Sci. Technol. B, 1989. V. 7. N. 3. P. 443-449.
69. Scheibe H. J., Pompe W., Siemroth P., Buecken B., Schulze B., and Wilberg R. Preparation of multilayered film structures by laser arcs // Thin Solid Films, 1990. V. 193/194. N. 1-2. P. 788-798.
70. Sterling H. F., Swann R. C. G. // Solid State Electron, 1964. 7, 653
71. Sterling H. F., Swann R. C. G. // Solid State Electron, 1965. 8, 653
72. Spear W. E., and Le Comber P. G. Investigation of the localised state distribution in amorphous Si films // J. Non-Cryst. Solids, 1972. V. 8-10. P. 727-738.

73. Технология тонких пленок под ред. Майсела Л., Глэнга Р. // Москва, Мир, 1977, С. 360-366.
74. Крыжановский И. И. Структурно-химическое упорядочение в пленках сульфидов мышьяка, нанесенных ионно-лучевым распылением: Автореф... канд. хим. наук // Санкт-Петербург, 1994. С. 8-11.
75. Крыжановский И. И., Муранова Г. А., Печерицын И. М., Яковук О. А. Фотоструктурные превращения в ионно-напыленных пленках As_2S_3 // Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тез. докл. V Всес. конф. Суздаль, 1988. Т. 3. С. 80.
76. Крыжановский И. И., Михайлов М. Д., Печерицын И. М., Юсупов И. Ю. Фотоструктурные изменения в пленках As_xS_{1-x} , нанесенных ионно-лучевым распылением // Тез. докл. Второй Всес. конф. по физике стеклообразных твердых тел. Рига-Лиелупе, 1991. С. 68.
77. Крыжановский И. И. Травильный раствор для халькогенидных стекол.-АС СССР № 1543807, 15. 10. 1989 г., МКИ⁴ С 03 С 15/00.
78. Герке Р. Р., Крыжановский И. И., Михайлов М. Д., Травникова Н. Л., Шевченко Н. П., Юсупов И. Ю. Использование пленок сульфида мышьяка в ионной технологии голограмных оптических элементов // Тез. докл. VI Всес. конф. по голографии. Витебск, 1990. С. 9.
79. Губа Б. С., Гаврилова М. А., Крыжановский И. И., Михайлов М. Д., Эльц В. К. Использование импульсного лазера и светочувствительных халькогенидных слоев при изготовлении рельефных голографических структур // Тез. докл. конф. "Оптика лазеров-93". Санкт-Петербург, 1993. Т. 2. С. 546.
84. Wilson R. J., and Weiss B. L. The structure of d. c. magnetron sputtered Al-1% Si films // Thin Solid Films, 1991. V. 203. N 1. P. 147-150.
85. Rossnagel S. M. Gas density reduction effects in magnetrons // J. Vac. Sci. Technol. A, 1988. V. 6. N 1. P. 19-24.
86. Howson R. P., J' Afer H. A., Spencer A. G. Substrate effects from an unbalanced magnetron // Thin Solid Films, 1990. V. 193/194. N 1-2. P. 127-137.
87. unbalanced...
88. Lahmar A., Lee G. H., Cailler M., Constantinescu C. Adhesion studies of magnetron sputtered copper films on steel substrates: effects of heat treatments // Thin Solid Films, 1991. V. 198. N 1-2. P. 115-137.

89. Stanislav J., Sikac J., Cermac M. Properties of magnetron-deposited polycrystalline TiN layers // *Thin Solid Films*, 1990. V. 191. N. 2. P. 255-271.
90. Liang Y. H., Maley N., and Abelson J. R. The improved stability of hydrogenated amorphous silicon films grown by reactive magnetron sputtering at high substrated temperature // *J. Appl. Phys.*, 1994. V. 75. N 7. P. 3704-3706.
91. Pinarbasi M., Maley N., Myars A., and Abelson J. R. Hydrogenated amorphous silicon films deposited by reactive sputtering: the electronic properties hydrogen bonding and microstructure // *Thin Solid Films*, 1989. V. 171. N 1. P. 217-233.
92. Takagi T. Ion implantation technology: Proceedings of the 7th International Conference on Ion Implantation // Kyoto, Japan, 1988. (North-Holland, Amsterdam, 1989.).
93. Goel A. K., Sharma N. P., Mohindra R. K., Aggarwal S., and Ghosh P. K. Surface microhardening in argon-implanted aluminium // *Thin Solid Films*, 1991. V. 196. N 2. P. 223-227.
94. Madakson P., and Angilello J. Stresses and radiation damage in Ar⁺ and Ti⁺ ion-implanted silicon // *J. Appl. Phys.*, 1987. V. 62. N 5. P. 1688-1693.
95. Solmi S., Canteri R., and Valmorr S. Codiffusion of arsenic and boron implanted in silicon // *J. Appl. Phys.*, 1995. V. 77. N 6. P. 2400-2406.
96. Paihe B. M., and Spariosu V. S. Nonlinear strain effects in ion-implanted GaAs // *J. Appl. Phys.*, 1987. V. 62. N 5. P. 1704-1709.
97. Brizard C., Regnard J. R., Allain J. L., Bourret A., Dubus M., Armigliato A., and Parisini A. Backscattering spectrometry and ion channeling studies of heavily implanted As⁺ in silicon
98. Allain L., Regnard J. R., Bourret A., Parisini A., Armigliato A., Tourillon G., Puzini J. Extended X-ray-absorption fine-structure study of the local atomic structure in As⁺ heavily implanted silicon // *Phys. Rev.*, 1992. V. 46. N 15. P. 9434-9445.
99. Parisini A., Bourret A., Armigliato A., Servidori M., Solmi S., Fabbri R., Regnard J. R., Allain J. L. Electrical activity and structural evolution correlations in laser and thermally

- annealed As-implanted Si specimens // *J. Appl. Phys.*, 1990. V. 67. N 5. P. 2320-2332.
100. Malshe A. P., Chaudhar S. M., Kanetkar S. M., Ogale S. B., and Kshirsagar S. T. Ion implantation effects in laser-deposited amorphous carbon films // *Thin Solid Films*, 1990. V. 193/194. N 1-2. P. 588-594.
101. Krautle H. Annealing behavior of Si implanted InP // *J. Appl. Phys.*, 1988. V. 63. N 9. P. 4418-4421.
102. Kringhoj P., Hansen J. L., and Shiryaev S. Yu. Structural and electrical characteristics of Ge and Se implanted InP after rapid thermal annealing // *J. Appl. Phys.*, 1992. V. 72. N 6. P. 2249-2255.
103. Kringhoj P. The lattice location of ion-implanted Ga, Ge, Se in InP // *J. Appl. Phys.*, 1992. V. 71. N 4. P. 1748-1752.
104. Sharma R. P. Crystalline to amorphous transformation in GaAs during Kr ion bombardment: A study of elastic behavior // *J. Appl. Phys.*, 1989. V. 66. N 1. P. 152-155.
105. Mutti P., Sklar Z., Jeynes C., and Briggs G. A. D. Elastic properties of GaAs during amorphization by ion implantation // *J. Appl. Phys.*, 1995. V. 77. N 6. P. 2388-2392.
106. Muller P., Bachmann T., Wendler E., and Wesch W. Structural and electrical properties of Si and Se-implanted InP layers // *J. Appl. Phys.*, 1994. V. 75. N 8. P. 3814-3821.
107. Nadella R. K., Rao M. V., Simons D., Chi P., Fatemi M., and Dietrich H. B. High-energy Si implantation into InP:Fe // *J. Appl. Phys.*, 1991. V. 70. N 3. P. 1750-1757.
108. Rao M. V., Nadella R. K., Holland O. W. Elevated-temperature 3-MeV Si and 150 keV Ge implants in InP:Fe // *J. Appl. Phys.*, 1992. V. 71. N 1. P. 126-132.
109. Zeisse C. R., Wilson R. R., Hopkins G. G. Implantation of dopants into indium phosphide // *J. Appl. Phys.*, 1985. V. 57. N 5. P. 1656-1660.
110. Ridgway M. C., Jadadish C., Thompson T. P., Johnson S. T. Electrical activation of group-IV elements implanted at MeV energies in InP // *J. Appl. Phys.*, 1992. V. 71. N 4. P. 1708-1712.
111. Риссел Х., Ругге И. Ионная имплантация // Москва, Мир, 1984, С.

112. Alay J. L., Vandervost W., and Bender H. Ion-beam induced oxidation of GaAs and AlGaAs // J. Appl. Phys., 1995. V. 77. N 7. P. 3010-3022.
113. Forbes D. V., Coleman J. J., Klatt J. L., and Averbach R. S. Temperature dependence of ion-beam mixing in III-V semiconductors // J. Appl. Phys., 1995. V. 77. N 7. P. 3543-3545.
114. Hamdi A. H., Laugal R., Catalan A. B., Micheli A. L., and Schubring N. W. Doping, patterning and analysis of tin oxide films using ion beams // Thin Solid Films, 1991. V. 198. N 1-2. P. 9-15.
115. Bhan M. K., Malhotra L. K., and Kashyap S. C. Infrared and ellipsometric studies of reactive-ion-beam-sputtered hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), germanium (a-Ge:H) and Si-Ge alloy (a-Si₂₈Ge₇₂:H) films-a correlation // Thin Solid Films, 1991. V. 197. N. 1-2. P. 269-277.
116. Bhan M. K., Malhotra L. K., and Kashyap S. C. Electrical and optical properties of ion-beam-sputtered amorphous silicon-germanium alloy films // Thin Solid Films, 1991. V. 203. N. 1. P. 23-32.
117. Alestig G., Holmen G., and Linross J. Electrical properties of ion beam recrystallized and laser beam annealed arsenic-implanted silicon on sapphire // J. Appl. Phys., 1987. V. 62. N. 2. P. 409-413.
118. Cheng J. Y., Cheng H. C., and Chen L. J. Effects of ion-beam mixing on the epitaxial growth of MoSi₂ on (111) Si // J. Appl. Phys., 1987. V. 62. N. 9. P. 3722-3725.
122. Bardos L., and Dusek V. High rate jet plasma-assisted chemical vapor deposition // Thin Solid Films, 1988. V. 158. N. 2. P. 265-270.
123. Ambree P., Wandel K., Bottcher E. H., and Bimberg D. Plasma enhanced chemical vapor deposited SiO₂ layers for passivation of InGaAs:Fe metal-semiconductor-metal photodetectors // J. Appl. Phys., 1995. V. 77. N. 2. P. 945-947.
124. Choi W. K., Chan Y. M., Linge H., Lee Y., Gopalakrishnan R., and Tan K. L. Structural properties of amorphous silicon carbide films by plasma-enhanced chemical vapor deposition // J. Appl. Phys., 1995. V. 77. N. 2. P. 827-832.

125. Kuhman D., Grammatica S., and Jansen F. Properties of hydrogenated amorphous silicon carbide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*, 1989. V. 177. P. 253-262.
126. Dupuie J. L., and Gulari E. The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992. V. 10. N. 1. P. 18-28.
127. Deshpande S. V., Gulari E., Brown S. W., and Rand S. C. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.*, 1995. V. 77. N. 12. P. 6534-6541.
128. Rye R. R. Hot filament activated chemical vapor deposition of boron nitride // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1991. V. 9. N. 3. P. 1099-1103.
129. Deshpande S. V., Gulari E., Harris S. J., and Weiner A. M. Filament activated chemical vapor deposition of boron carbide coatings // *Appl. Phys. Lett.*, 1994. V. 65. N. 14. P. 1757-1759.
130. Yasui K., Katoh H., Komaki K., and Kaneda S. Amorphous SiN films grown by hot-filament chemical vapor deposition using monomethylamine // *Appl. Phys. Lett.*, 1990. V. 56. N. 10. P. 898-900.
131. Scherer G. W. Structural evolution of sol-gel glasses // *Yogyo-Kyokai Shi.*, 1987. V. 95. N. 1. P. 31-54.
132. Mukherjee S. P. Sol-gel processes in glass science and technology // *J. Non-Cryst. Solids*, 1980. V. 42. N. 1-3. P. 477-488.
133. Sakka S., and Kamiya K. Glasses from metal alcoholates // *J. Non-Cryst. Solids*, 1980. V. 42. N. 1-3. P. 403-421.
134. Guglielmi M., and Carturan G. Precursors for sol-gel preparations // *J. Non-Cryst. Solids*, 1988. V. 100. N. 1-3. P. 16-30.
135. Woignier T., Phalippou J., and Zarzycki J. Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *J. Non-Cryst. Solids*, 1984. V. 63. N. 1-3. P. 117-130.
136. Segal D. L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alcoxide

- intermediates // J. Non-Cryst. Solids, 1984. V. 63. N. 1-3. P. 183-191.
137. Dislich H., and Hinz P. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings // J. Non-Cryst. Solids, 1982. V. 48. N. 1-3. P. 11-16.
138. Roy S., Das D., Chakravorty D., Agrawal D. C. Magnetic properties of glass-metal nanocomposites prepared by the sol-gel route and hot pressing // J. Appl. Phys., 1993. V. 74. N. 7. P. 4746-4749.
139. Ulrich D. R. Prospects of sol-gel processes // J. Non-Cryst. Solids, 1988. V. 100. N. 1-3. P. 174-193.
140. Yamashita H., Yoko T., and Sakka S. Sol-gel preparation of amorphous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ films // Thin Solid Films, 1990. V. 189. N. 1. P. L5-L10.
141. // Thin Solid Films, 1993. V. 218. N. 2/3. P. 269-276.
142. Mackenzie J. P. Glasses from melts and glasses from gels, a comparison // J. Non-Cryst. Solids, 1982. V. 48. N. 1-3. P. 1-10.
143. Corriu R., Leclereq D., Lefevre P., Mutin P. H., and Vioux A. Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process // J. Non-Cryst. Solids, 1992. V. 146. N. 2, 3. P. 301-303.
144. Satou S., Susa K., and Maltuyama I. Sol-gel-derived binary silica glasses with high refractive index // J. Non-Cryst. Solids, 1992. V. 146. N. 2,3. P. 121-128.
145. Евстропьев С. К., Мазурина Е. К., Александрова Л. В., Глебов Л. Б., Петровский Г. Т., Шашкин В. С. Изменения показателя преломления и плотности при переходе гель-кварцевое стекло // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 147-149.
146. Inorganic resist for dry processing and deposit applications
147. Kuisl M. Silicon dioxide films prepared by spin-on solutions // Thin Solid Films, 1988. V. 157. N. 1. P. 129-134.
148. Kuisl M. Doped silicon dioxide films from spin-on solutions // Thin Solid Films, 1989. V. 177. N. 1-2. P. 231-237.
149. Arnold N., Schmitt R., and Heime K. Diffusion in III-V semiconductors from spin-on film sources // J. Phys. D, 1984. V. 17. N. 3. P. 443-474.

150. Gellrich N., Beneking H., Arden W. An improved trilevel resist system for submicron optical lithography // J. Vac. Sci. Technol. B, 1985. V. 3. N. 1. P. 335-338.
151. Pramanik P., and Biswas S. Deposition of zinc selenide thin films by solution growth technique // J. Electrochem. Soc., 1986. V. 133. N. 2. P. 350.
152. Pramanik P., and Bhattacharya R. N. A chemical method for deposition of thin film of Bi_2S_3 // J. Electrochem. Soc., 1980. V. 127. N. 9. P. 2087.
153. Pramanik P., Bhattacharya S., and Basu P. K. A solution growth technique for the deposition of cobalt selenide thin film // Thin Solid Films, 1987. V. 149. N. 3. P. L81-L84.
154. Pramanik P., Basu P. K., and Biswas S. Preparation and characterization of chemically deposited tin (II) sulphide thin films // Thin Solid Films, 1987. V. 150. N. 2/3. P. 269-276.
155. Pramanik P., Akhter M. A., and Basu P. K. A solution growth technique for the deposition of manganese sulphide thin film // Thin Solid Films, 1988. V. 158. N. 2. P. 271-275.
156. Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H., and Mizushima Y. A novel inorganic photoresist utilizing Ag photodoping in Se-Ge glass // Appl. Phys. Lett., 1976. V. 29. N. 10. P. 677-679.
157. Yoshikawa A., Ochi O., and Mizushima Y. Dry development of Se-Ge inorganic photoresist // Appl. Phys. Lett., 1980. V. 36. N. 1. P. 107-109.
158. Nagai H., Yoshikawa A., Toyoshima Y., Ochi O., and Mizushima Y. New application of Se-Ge glasses to silicon microfabrication technology // Appl. Phys. Lett., 1976. V. 28. N. 3. P. 145-147.
159. Chang H. S., Hon T. W., Chen J. T., Kolwicz K. D., and Zemel J. N. Inorganic resist for dry processing and dopant applications // J. Vac. Sci. Technol., 1979. V. 16. N. 6. P. 1973-1976.
160. Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H., and Mizushima Y. A new inorganic electron resist of high contrast // Appl. Phys. Lett., 1977. V. 31. N. 3. P. 161-163.
161. Balasubramanyam K., Karapiperis L., Lee C. A., and Knoff A. L. An inorganic resist for ion beam microfabrication // J. Vac. Sci. Technol., 1981. V. 19. N. 1. P. 18-22.

162. Rajchman J. A. Promise of optical memories // J. Appl. Phys., 1970. V. 41. N. 3. P. 1376-1383.
163. Thornburg D. D. Memory switching in amorphous arsenic triselenide // J. Non-Cryst. Solids, 1972. V. 11. N. 2. P. 113-120.
164. Igo T., and Toyoshima Y. A reversible optical change in the As-Se-Ge/glass // J. Non-Cryst. Solids, 1973. V. 11. N. 4. P. 304-308.
165. Ohmachi Y., and Igo T. Laser-induced refractive-index change in As-S-Ge glasses // Appl. Phys. Lett., 1972. V. 20. N. 12. P. 506-508.
166. Chern G. C., Lauks I. Spin-coated amorphous chalcogenide films // J. Appl. Phys., 1982. V. 53. N 10. P. 6979-6982.
167. Chern G. C., Lauks I. Spin coated amorphous chalcogenide films: structural characterization // J. Appl. Phys., 1983. V. 54. N 5. P. 2701-2705.
168. Noriah K. H., Chern G. C., Lauks I. Morphology and thermal properties of solvent-cast arsenic sulfide films // J. Appl. Phys., 1984. V. 55. N. 10. P. 3795-3799.
169. Chern G. C., Lauks I., Mc Chie A. R. Spin coated amorphous chalcogenide films: Termal properties // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N. 6. P. 4596-4600.
170. Norian K. H., Chern G. C., Lauks I. Fine-domain spin-coated amorphous chalcogenide films // Thin Solid Films, 1985. V. 129. N. 3 / 4. P. 279-281.
171. Singh B., Chern G. C. and Lauks I. Spin-coated As_2S_3 : A barrier layer for high resolution trilayer resist system // J. Vac. Sci. Technol. B, 1985. V. 3. N. 1. P. 327-330.
172. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A., Legin A. V. Chalcogenide glass chemical sensors: research and analytical application // Talanta. 1994, V. 41, N 6, P. 1059-1063.
173. Vlasov Yu. G., Bychkov E. A., Legin A. V. Thin-layer chemical sensors based on chemically deposited and modified chalcogenide glasses // Sensor and Actuators B. 1993, V.15-16, P. 184-187.
174. Реми Г. Курс неорганической химии // Москва, Мир, 1976, С.

175. Карякин Ю. В., Ангелов Н. Н. Чистые химические реактивы // Москва, 1955, С. 583.
176. Руководство по неорганическому синтезу в 6-ти томах под ред. Г. Брауера // Москва, Мир, 1985. Т. 2. С. 617.
177. Ooba S., Ueno S., Hasegawa Y. Effect of the melting conditions on the uniformity of chemical composition in the As_2S_3 glass // *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1975. V. 83. N. 11. P. 558-561.
178. Wagner C. D. Sensitivity factors of XPS analysis of surface atoms // *J. Electron Spectrosc.* 1983. V. 32. N. 1. P. 99-102.
179. Scofield J. H. Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections At 1254 And 1487 eV // *J. Electron Spectrosc.* 1976. V. 8. N. 2. P. 129-137.
180. Чиснене Р. О. Взаимодействие триселенида мышьяка с растворами гидроксида натрия и этилендиамина // Канд. дис., Каунас. 1986. 15 с.
181. Мюллер Р. Л., Борисова З. У., Гребенщикова Н. И. Кинетика растворения селенида мышьяка в щелочном растворе // *ЖПХ*, 1961. № 3. С. 533-537.
182. Hattori M., Suzuki H., Enoki Y. Heats of solution of As-S, As-Se and As-S-Se glasses in alkaline solutions // *J. Non-Cryst. Solids*, 1982. V. 52. P. 405-411.
183. Behrens H., Glasser L. Vergleich der Reaktionsweisen von Arsen (III)-selenid mit flussigem Ammoniak // *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*, 1955. B. 282. H. 1-6. P. 12-18.
184. Behrens H., Glasser L. Uber das Verhalten von Arsen (III)-sulfid gegenüber flussigem Ammoniak // *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*, 1955. B. 278. H. 3-4. P. 174-183.
185. Коломиец В. Т., Любин В. М., Шило В. Н. Растворение селенида мышьяка в органических растворителях // Доклады Академии наук СССР, 1971. Т. 201. № 5. С. 1106-1109.
186. Зелионкайте В. И., Кривенко М. Г., Ринкевичене Э. П. Исследование растворов триселенида мышьяка в этилендиаминах // *Химия и технология халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. первого Всесоюз. совещания. Караганда*, 1978. С. 294-296.

187. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников // Л.: изд-во ЛГУ, 1972. 248 с.
188. Ольховский В. И., Чернов А. П., Калинин В. Т., Дембовский С. А. Стеклообразование в некоторых халькогеногалогенидных системах // Физ. и хим. стекла. 1975. В. 4. С. 330-334.
189. Ольховский В. И. Стеклообразование в системах As_2Se_3 - иодид элемента 1-4 групп периодической системы и свойства образующихся в них фаз: Автореф... канд. хим. наук // Москва, 1977. С. 17.
190. Болотов А. М. Медьпроводящие халькогенидные стекла. Канд. дис., Санкт-Петербург. 1993. 93 с.
191. Легин А. В., Власов Ю. Г., Байдаков Д. Л. Получение халькогенидных пленок методом химического нанесения и их электропроводность // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 5. С. 488-495.
192. Bychkov E. A., Ganzha Yu. V., Grushko Yu. S., Kovalev M. F., Molkanov L. I., Vlasov Yu. G., Wortmann G. ^{129}I -Mossbauer spectroscopic study of iodide-containing chalcogenide glasses // Hyperfine Interactions. 1990. V.55. N 2. P. 921-926.
193. Борисова З. У., Бычков Е. А., Тверьянович Ю.С. "Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами" // Ленинград, Изд. Ленинградского Ун-та, 1991, 251 с.
194. Chen C. H., Phillips J. C., Bridenbaugh P. M., Aboav D. A. Large Scale Domain Structure in Evaporated Thin Films of Chalcogenide Alloy Glasses. // J. Non - Cryst. Solids. 1984. V. 65. N. 1. P. 1-5.
193. Steel A. T., Greaves G. N., Firth A. P., and Owen A. E. Photodissolution of silver in arsenic sulphide films-an EXAFS study // J. Non-Cryst. Solids, 1989. V. 107. N. 2, 3. P. 155-162.
194. Hauser J. J. Electrical properties and anisotropy in amorphous Si and $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ alloy // Phys. Rev. B, 1973. V. 8. N. 8. P. 3817-3823.
195. Knights J. C. J. Non-Cryst. Solids, 35-36, 1980, P. 159.
196. Phillips J. C. Topology of covalent non-crystalline solids I: short-range order in chalcogenide alloys // J. Non-Cryst. Solids, 1979. V. 34. N. 2. P. 153-181.

208. Макаров А. И., Гурин И. И. Составление...

197. Boolchand P., Bresser W. J., and Suranyi P. The molecular structure of As_2Se_3 glass // *Hyperfine Interactions*, 1986. V. 27. N. 1-4. P. 385-388.
198. Wells J., Boolchand P. Molecular structure of $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ glasses: chemical equivalence of ^{125}Te absorption and ^{129}I emission Mossbauer spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*, 1987. V. 89. N. 1-2. P. 31-46.
199. Grothaus J., and Boolchand P. Molecular phase separation in stoichiometric chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, 1985. V. 72. N. 1. P. 1-22.
200. Виноградова Г. З. "Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах" // Москва, 1984.
201. Соколов И. А., Борисова З. У. О взаимодействии стеклообразного триселенида мышьяка с медью и серебром // *Физ. и хим. стекла*. 1984. Т. 10. № 1. С. 80-83.
202. Макаров Л. Л., Зайцев Ю. М., Баличева Т. Г., Батраков Ю. Ф., Чибисов Н. П. Оценка эффективных зарядов I, Br, Cl, S и Sn в соединениях на основе сдвигов $K_{\alpha 1}$ -рентгеновской линии и расчетов атомов и ионов по методу Хартри-Фока // *Теоретич. и эксперимент. химия*, 1975. Т. 11. В. 2. С. 221-225.
203. Макаров Л. Л., Батраков Ю. Ф., Аксенов Н. Д. Состояние атома меди в ее оксидах и ВТСП-материалах системы YBaCu и BiPbSrCaCu // *СФХТ*, 1993. Т. 6. № 6. С. 1247-1260.
204. Баринский Р. З., Нефедов В. Н. Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах // Москва, "Наука", 1966, с. 204-206.
205. Yoke J. T., Weiss J. F., and Tollin G. Reactions of triethylamine with copper (I) and copper (II) halides // *Inorganic Chemistry*, 1963. V. 2. N. 6. P. 1210-1216.
206. Wilkins R. G., and Burkin A. R. Complexes between metal salts and long-chain aliphatic amines. Part III. The oxidation of copper (I) complexes to copper (II) complexes // *J. Chem. Soc.*, 1950. Part I. P. 132-136.
207. Bjerrum J., and Lamm C. G. Cupric-pentamine formation with n-butylamine // *Acta Chem. Scand.*, 1950. V. 4. N. 7. P. 997-1004.
208. Макаров Л. Л., Батраков Ю. Ф., Мягкова-Романова М. А., Тупицын И. И. Состояние примесного иона Cu^{2+} в кристаллических

решетках оксидов никеля (II), магния (II) и цинка (II) по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии // Координационная Химия, 1996. Т. 22. № 11. С. 853-860.

209. Макаров Л. Л., Зайцев Ю. М., Батраков Ю. Ф. О применимости приближения свободного атома при интерпритации химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий // Теоретич. и эксперимент. химия, 1976. Т. 12. № 1. С. 78-84.

210. Химические применения мессбауэровской спектроскопии под ред. Гольданского В. И. // Москва, "Наука", 1970, 502 с.

$PbI_2-As_2S_3$	0,2		
$CdI_2-As_2S_3$	0,2		
$HgI_2-As_2S_3$	0,2		

7. ПРИЛОЖЕНИЯ.

Таблица 6. Электропроводность пленок $MeI_n-As_2S_3$, полученных из растворов смеси компонентов в н-бутиламине.

состав	концентрация раствора, моль/л	содержание иодида, мол. %	G_{298}, Om^{-1}
$PbI_2-As_2S_3$	0,4	25	$5 \cdot 10^{-11}$
$CuI-As_2S_3$		33	$2 \cdot 10^{-10}$
$CdI_2-As_2S_3$	0,2	50	$2 \cdot 10^{-9}$
		66	$5 \cdot 10^{-9}$
$PbI_2-As_2S_3$	0,2	10	$2 \cdot 10^{-11}$
		25	$5 \cdot 10^{-11}$
		33	$5 \cdot 10^{-11}$
$CdI_2-As_2S_3$	0,2	10	$2 \cdot 10^{-12}$
		25	$1 \cdot 10^{-11}$
		33	$5 \cdot 10^{-11}$
$HgI_2-As_2S_3$	0,2	10	$1 \cdot 10^{-12}$
		25	$9 \cdot 10^{-12}$
		33	$5 \cdot 10^{-11}$

Таблица 7. Электропроводность пленок MeI_n-AsSe , полученных из растворов смеси компонентов в н-бутиламине.

состав	концентрация раствора, моль/л	содержание иодида, мол. %	$G_{298}, \text{ Ом}^{-1}$
PbI ₂ -AsSe	0,1	10	$1 \cdot 10^{-10}$
		20	$2 \cdot 10^{-10}$
		33	$2 \cdot 10^{-10}$
CdI ₂ -AsSe	0,1	20	$1 \cdot 10^{-10}$
		40	$2 \cdot 10^{-10}$
		50	$1 \cdot 10^{-10}$
HgI ₂ -AsSe	0,1	10	$4 \cdot 10^{-11}$
		20	$5 \cdot 10^{-11}$
		33	$5 \cdot 10^{-11}$
CuI-AsSe	0,15	20	$2 \cdot 10^{-10}$
		40	$3 \cdot 10^{-10}$
		60	$2 \cdot 10^{-10}$
		80	$1 \cdot 10^{-10}$

Таблица 11. Электропроводность халькогенидных пленок, легированных из раствора нитрата серебра.

Состав		Концентрация AgNO_3 , моль/л		σ_{298} , OM^{-1}
10	As_2S_3	пленка	0,001	$1 \cdot 10^{-10}$
			0,01	$2 \cdot 10^{-10}$
		стекло	0,1	$1 \cdot 10^{-9}$
			1	$1 \cdot 10^{-7}$
		пленка	2	$9 \cdot 10^{-8}$
			стекло	
30	AsSe	пленка	0,001	$1 \cdot 10^{-8}$
			0,01	$2 \cdot 10^{-7}$
		стекло	0,1	$7 \cdot 10^{-6}$
			1	$1 \cdot 10^{-4}$
		пленка	2	$1 \cdot 10^{-4}$
			стекло	
15	As_2Se_3	стекло	0,001	$2 \cdot 10^{-8}$
			0,01	$1 \cdot 10^{-7}$
		пленка	0,1	$9 \cdot 10^{-6}$
			1	$3 \cdot 10^{-4}$
		пленка	2	$3 \cdot 10^{-4}$
			стекло	
25	15	пленка		
		стекло		
40	12	пленка		
		стекло		

Таблица 13. Соотношения интенсивностей K_{α} -линий основных компонентов халькогенидных пленок и стекол системы $\text{CuI-PbI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

содержание CuI , мол. %	содержание PbI_2 , мол. %	условия получения	$S_{\text{As}}/S_{\text{Se}}$	$S_{\text{Cu}}/S_{\text{As}}$	$S_{\text{Cu}}/S_{\text{Se}}$
0	0	пленка	$0,66 \pm 0,01$	—	—
		стекло	$0,66 \pm 0,01$		
10	0	пленка	$0,66 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
		стекло	$0,67 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
20	0	пленка	$0,67 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
		стекло	$0,66 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
30	0	пленка	$0,66 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
		стекло	$0,65 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
40	0	пленка	$0,65 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
		стекло	$0,65 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
10	5	пленка	$0,71 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
		стекло	$0,71 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
15	5	пленка	$0,71 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
		стекло	$0,70 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
20	10	пленка	$0,74 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
		стекло	$0,74 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
25	15	пленка	$0,79 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
		стекло	$0,78 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
40	12	пленка	$0,75 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$
		стекло	$0,75 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$

Таблица 14. Энергии краев поглощения и линий для К и L уровней атомов элементов.

Элемент	К-край, кэВ	$K_{\alpha 1}$, кэВ	$K_{\beta 1}$, кэВ	$L_{\alpha 1}$, кэВ
Cu	8,993	8,044	8,904	0,932
As	11,877	10,541	11,725	1,284
Se	12,666	11,220	12,494	1,381
Ag	25,522	22,159	24,937	2,836
Cd	26,720	23,169	26,089	2,982
I	33,189	28,607	32,291	3,769
Pb	88,001	75,003	84,922	10,551

Таблица 16. Химические сдвиги (δ) CuK_{α_1} , CuK_{α_2} -линий и изменение естественной ширины линии $\Delta\Gamma\text{CuK}_{\alpha_1}$ (относительно CuO).

соединение	$\delta\text{CuK}_{\alpha_1}$, мэВ	$\Delta\Gamma\alpha_1$, мэВ	$\delta\text{CuK}_{\alpha_2}$, мэВ
CuI (кр)	$+28 \pm 2$	-111 ± 12	$+94 \pm 2$
CuI (из амина)	$+18 \pm 3$	-60 ± 15	$+36 \pm 5$
Cu_2Se	-4 ± 2	-118 ± 11	$+31 \pm 2$
Cu_2S	$+13 \pm 3$	-119 ± 10	$+32 \pm 4$
Cu_2O	$+26 \pm 2$	-135 ± 7	$+62 \pm 3$
Cu_2Cl_2	$+100 \pm 3$	-134 ± 11	$+180 \pm 5$
CuCO_3	$+30 \pm 3$	-24 ± 11	$+59 \pm 4$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$+67 \pm 3$	-40 ± 9	$+128 \pm 4$
$10\text{CuI}-90\text{As}_2\text{Se}_3$			
стекло	0 ± 2	-120 ± 13	$+41 \pm 2$
пленка (азот)	-38 ± 4	-112 ± 14	$+10 \pm 4$
$40\text{CuI}-60\text{As}_2\text{Se}_3$			
стекло	$+6 \pm 2$	-110 ± 13	$+55 \pm 2$
пленка (азот)	-38 ± 4	-103 ± 14	-8 ± 4
$45\text{CuI}-11\text{PbI}_2-44\text{As}_2\text{Se}_3$			
стекло	$+3 \pm 2$	-105 ± 14	$+51 \pm 3$
пленка	-40 ± 4	-101 ± 14	-10 ± 4

Таблица 17. Химические сдвиги $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -линий для твердых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$.

соединение	$\text{CuK}_{\alpha 1}$, мЭВ	$\text{CuK}_{\alpha 2}$, мЭВ
Cu_2O	0	0
CuO	-62	-26
x	твердые	растворы
0,050	-30	4
0,100	-35	2
0,150	-37	0
0,200	-48	-7
0,300	-58	-22

