

PACS 07-75+h

М.І. Довгошей, Н.І. Попович, І.Е. Качер
**Мас-спектрометричні дослідження процесів термічного і
лазерного випаровування кристалів $ZnGa_2S_4$**

*НДІ ФХТТ при Ужгородському національному університеті,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, E-mail: pmm@univ.uzhgorod.ua*

У роботі наведені результати мас-спектрометричного дослідження процесів термічного і лазерного випаровування кристалів тіогалату цинку $ZnGa_2S_4$. Встановлено, що сублімація сполуки $ZnGa_2S_4$ починається при температурі 1030 К; найбільш інтенсивне випаровування спостерігається при температурі, вищій за 1250 К. Теплота реакції випаровування сполуки $ZnGa_2S_4$ становить 138,2 ккал/моль. У мас-спектрах продуктів лазерної ерозії виявлено як однозарядні іони всіх компонент сполуки, так і багатоатомні кластери бінарних і потрійних компонент пари.

Ключові слова: тіогалат цинку, мас-спектр, термічне випаровування, лазерне випаровування.

Стаття постуила до редакції 14.05.2001; прийнята до друку 23.05.2001

I. Вступ

Однією з основних проблем, вирішення яких є першочерговим завданням науки сьогодні, є розробка нових матеріалів із заданими параметрами і характеристиками, стійких до дії руйнівних факторів навколишнього середовища, а також створення відтворюваної технології одержання елементів, пристроїв і схем на їх основі. Увагу науковців останнім часом привертають потрібні широкозонні напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, до яких належить і досліджуваний у даній роботі тіогалат цинку $ZnGa_2S_4$. Для цього класу матеріалів характерними є широкий діапазон прозорості, оптична активність, висока фоточутливість та інтенсивна люмінесценція. Однак їх широке застосування ускладнюється проблемою одержання чистих і досконалих монокристалів потрібних розмірів, тому перспективним є їх застосування у вигляді

тонких плівок.

Розробка критеріїв вибору технологічних умов для одержання тонких плівок вимагає вивчення як характеру плавлення і кристалізації сполук досліджуваних сполук [1,2], так і визначення складу парової фази, термодинамічних компонент пари та ін. Нами такі відомості були отримані за допомогою мас-спектрометричних досліджень процесів термічного і лазерного випаровування кристалів тіогалату цинку.

II. Мас-спектрометричне дослідження складу парової фази сполуки $ZnGa_2S_4$

Склад пари тіогалату цинку досліджувався на удосконаленому серійному мас-спектрометрі МІ-1201, пристосованому для вивчення процесів випаровування твердих напівпровідникових

речовин [3].

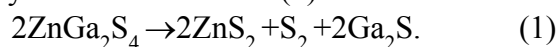
Речовина випаровувалася з танталових ефузійних комірок Кнудсена, а реєстрація іонних компонент здійснювалася в діапазоні масових чисел 2-600 м. о. При вимірюваннях рівень вакууму становив не нижче 10^{-5} Па. Прискорююча напруга становила 5 кВ, енергія іонізуючих електронів складала 5-50 еВ. Температура вимірювалася хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К і контролювалася мілівольтметром В7-10.

Нами були розраховані характеристичні мас-спектри для ймовірних комплексів пари речовини, а саме для GaS^+ , Ga_2S^+ , GaS_2^+ , Zn^+ , ZnS^+ , ZnS_2^+ , Zn_2S^+ , S_2^+ , S_3^+ , S_4^+ , які порівнювалися з експериментально одержаними мас-спектрами тіогалату цинку. Розрахунок характеристичних спектрів проводився методом "послідовного приєднання атомів" [2].

Досліджувалися монокристали ZnGa_2S_4 , для синтезу яких використовувалися додатково очищені компоненти даної речовини. За даними хіміко-спектрального аналізу [4] сумарний вміст домішок у цинку, галію та сірці складав приблизно $6 \cdot 10^{-5}$ % ат. Випаровування монокристалів ZnGa_2S_4 здійснювалося при заданій температурі 800-1300 К. У результаті проведених досліджень встановлено, що сублімація сполуки ZnGa_2S_4 починається при температурі 1030 К. Найбільш інтенсивне випаровування спостерігається при температурі, вищій за 1250 К. Основними компонентами пари сполуки ZnGa_2S_4 є іони S_2^+ , Ga_2S^+ , GaS^+ , ZnS_2^+ та ZnS^+ . Мас-спектр компонент пари кристала тіогалату цинку наведений у таблиці 1.

Отримані мас-спектри пари кристала тіогалату цинку вказують на складні процеси, що відбуваються при випаровуванні. Вони свідчать про різку фрагментацію досліджуваної речовини в процесі нагрівання. У мас-спектрі спостерігаються молекулярні й уламкові іони. Аналізуючи одержаний мас-спектр і

враховуючи те, що сполука ZnS_2 є нестійкою, можемо відмітити, що термічне випаровування речовини ZnGa_2S_4 відбувається за схемою (1):



При мас-спектрометричних дослідженнях вимірюваний іонний струм I^+ для іонів, утворених при електронному ударі з нейтральних молекул, залежить від парціального тиску цих молекул [5]:

$$P = kI^+, \quad (2)$$

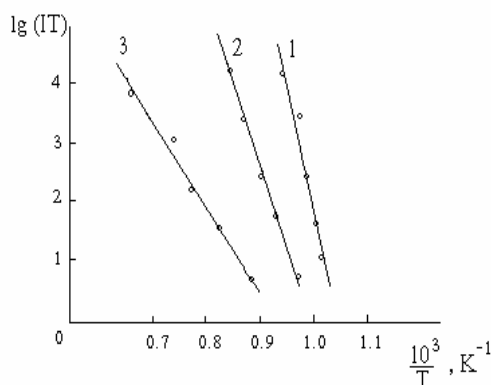


Рис. 1. Температурна залежність іонних струмів ZnS_2 (1), Ga_2S (2) та S_2 (3) при термічному випаровуванні кристала ZnGa_2S_4 .

де k – коефіцієнт чутливості.

Виходячи із наведеного співвідношення, було визначено теплоту випаровування ΔH сполуки ZnGa_2S_4 . За допомогою дослідження температурних залежностей іонних струмів основних складових пари тіогалату цинку (рис. 1) нами були знайдені їх парціальні теплоти випаровування. Теплота реакції випаровування сполуки ZnGa_2S_4 була визначена за формулою (3)

$$\Delta H_{\text{ZnGa}_2\text{S}_4} = \Delta H_{\text{ZnS}_2} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{S}_2} + \Delta H_{\text{Ga}_2\text{S}}, \quad (3)$$

одержане значення становило 138,2 ккал/моль.

Отримані результати свідчать, що при термічному випаровуванні кристала ZnGa_2S_4 відбувається розкладання даної сполуки на одиничні та бінарні компоненти.

Таблиця 1

Мас-спектр і термодинамічні дані парогазових компонент тіогалату цинку.

Іон	Інтенсивність, відн. од.	Потенціал появи, eV	Інтервал температур, К	Молекула	ΔH , ккал/моль
Ga_2S^+	38.2	11.3	1000-1100	Ga_2S	59.8
Ga^+	16.5	19.2			
GaS^+	21.6	17.5			
S_2^+	100.9	8.7	950-1050	S_2	30.2
S^+	53.6	18.3			
ZnS_2^+	23.6	12.4	1150-1200	ZnS_2	63.3
ZnS^+	6.2	19.1			
Zn^+	0.6	22.1			

III. Дослідження процесу випаровування сполуки $ZnGa_2S_4$ під дією лазерного випромінювання

Процес випаровування під дією лазерного випромінювання і фізичні властивості випаровуваної речовини визначаються взаємодією випромінювання з твердим тілом. Отже, досліджуючи процес випаровування кристалів $ZnGa_2S_4$ під дією лазерного випромінювання, необхідно враховувати такі фактори: довжину хвилі випромінювання, вихідну потужність лазера, тривалість імпульсів, спектр поглинання твердого тіла, його теплові властивості.

Дослідженнями ряду авторів [6-7] встановлено, що поглинання випромінювання у середовищі в основному відбувається на глибині, що відповідає середній довжині пробігу валентних електронів. Послаблення інтенсивності випромінювання по глибині описується співвідношенням:

$$I_x = I_0 \times e^{-\alpha x} \quad (4)$$

де x - глибина проникнення, яка відповідає інтенсивності I_x ; I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання; α – коефіцієнт поглинання.

У відповідності до теоретичної моделі взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом [8] при густині потоку випромінювання $10^5 - 10^8$ Вт/см² у шарі речовини, який поглинув випромінювання,

виникає фазовий перехід, що відбувається при температурі випаровування. Процеси в області "гарячої точки" описуються за допомогою нестационарного рівняння теплопровідності. Вважається [8], що на початковій стадії відбувається нагрівання речовини (без випаровування), потім починається процес випаровування, а розподіл температури в системі на межі випаровування описується стаціонарним рівнянням.

При густині потоку випромінювання $p > 10^6$ Вт/см² температура розігрітого шару є вищою за критичну, замість фазового переходу відбувається руйнування, що має характер вибуху. Кількісні зміни і в цьому випадку описуються рівнянням теплопровідності. При густині потоку $p > 10^{10} - 10^{11}$ Вт/см² реалізуються режими нагрівання і випаровування, при яких динаміку усього процесу взаємодії визначає поглинання випромінювання парами. Руйнування речовини починається з виникнення кратеру на поверхні, з якої матеріал викидається в об'ємі у вигляді конуса. Потім по мірі нагрівання матеріалу утворюється вузький струмінь. На відстані кількох міліметрів від поверхні спостерігається зона ущільнення, яка є результатом взаємодії струменю з навколишнім середовищем [7].

Перегрітий шар, що розлітається, утворює плазмову хмарку, яка має складну структуру. Зовнішню оболонку хмарки складають швидкі електрони. За ними слідує шар швидких іонів порівняно малої густини,

який світиться. Між додатньо і від'ємно зарядженими шарами проходить лінія нульового потенціалу. За зоною, що світиться, рухається густе ядро плазмової хмарки. Швидкість поширення плазмової хмарки залежить від густини потоку і змінюється протягом лазерного імпульсу [7].

Для експериментальних досліджень ми використовували лазер ЛТИПЧ-7 ($\lambda = 1064$ нм) на АИГ: Nd^{+3} , що працює в режимі вільної генерації (ВГ) або в режимі модульованої добротності з гігантськими імпульсами (ГІ). У режимі ВГ пучок лазерного випромінювання фокусувався і густина потоку досягала $1.6 \times 10^4 - 3 \times 10^7$ Вт/см² (тривалість імпульсу дорівнювала 100-150 мкс), в режимі модульованої добротності густина потоку лазерного випромінювання змінювалася в межах $8.3 \times 10^6 - 5 \times 10^9$ Вт/см² (тривалість імпульсу порядку 20 нс).

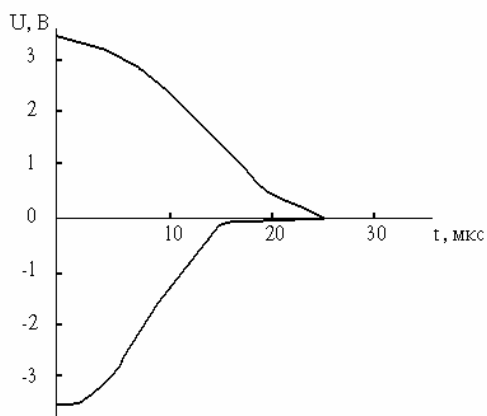


Рис. 2. Зміна густини заряджених частинок з часом при випаровуванні кристала ZnGa_2S_4 під дією лазерного випромінювання.

Випаровування кристалів ZnGa_2S_4 здійснювалося у вакуумній камері установки ВУП-4. Імпульси негативно і позитивно заряджених частинок плазмової хмарки реєструвалися на екрані двопроменевого осцилографа СІ-69. Розділення позитивно й негативно заряджених частинок плазми відбувалося на двох окремих електродах з потенціалами відносно "землі" +300 та -300 В відповідно.

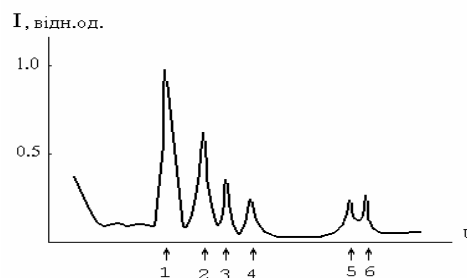


Рис. 3. Мас-спектр продуктів лазерної ерозії кристала тіогалату цинку:

- 1 – S^+ ; 2 – Ga^+ ;
- 3 – Zn^+ ; 4 – ZnS^+ ;
- 5 – $\text{ZnGa}_2\text{S}_3^+$; 6 – $\text{ZnGa}_2\text{S}_4^+$.

Осцилограми зміни густини заряджених частинок з часом для пари кристалу ZnGa_2S_4 приведені на рис. 2. Як видно з рисунку, тривалість існування позитивно заряджених частинок майже удвічі більша, ніж від'ємних. Це пояснюється тим, що позитивні частинки плазми є іонізованими молекулами пари, а від'ємно заряджену частину плазми складають в основному електрони, тому що утворення позитивно заряджених частинок при таких високих температурах є малоімовірним. Через високу рухливість від'ємних зарядів хмарки порівняно з додатними довжина їх імпульсів коротша. При іонізації електронним ударом спостерігалася нейтральна складова хмарки плазми, час існування якої трохи більший, ніж у позитивних іонів. При збільшенні густини випромінювання або частоти слідування імпульсів випромінювання амплітуда іонного струму збільшується, що спричинюється збільшенням густини потоку випаровуваного матеріалу.

Мас-спектр продуктів лазерної ерозії сполуки ZnGa_2S_4 наведений на рис. 3.

Тут виявлено як однозарядні іони всіх компонент з'єднання, так і багатоатомні кластери бінарних і потрійних компонент пари, які не спостерігалися в термічних мас-спектрах досліджуваних сполук. Проте вміст бінарних і потрійних компонент у загальному складі активаційної пари досить малий і не перевищує 18 %. Однак, як було показано раніше [9], такий вміст складних комплексів у парі уже сприятиме аморфізації осаджуваного конденсату.

IV. Висновки

1. Термічне випаровування кристалів $ZnGa_2S_4$ відбувається по дисоціативному механізму, тому прямі термічні методи напilenня є непридатними для одержання тонких плівок тіогалату цинку.
2. При лазерному випаровуванні пар тіогалату цинку складається в основному з

одиночних компонент сполуки. Вміст бінарних і потрійних компонент у загальному складі активаційної пари досить малий і не перевищує 18 %, завдяки чому можна передбачати відтворення стехіометричного складу вихідної речовини у плівках тіогалату цинку, одержаних лазерними методами.

- [1] А.В. Гусаров, М.В. Горохов, А.И. Сидоров. Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных равновесий и изучение многокомплексных систем // *ЖФХ*, **50**(4), pp.2873-2876 (1976).
- [2] Г.А. Семенов, Е.И. Николаев, И.Е. Францева. *Применение масс-спектрометрии в неорганической химии*, Химия, Ленинград (1976).
- [3] И.П.Шаркань, С.В.Микуланинец, Н.И.Довгошей, Ю.Ю.Фирцак. Исследование испарения полупроводниковых материалов сложного состава на масс-спектрометре МИ-1201// *ПТЭ*, **5**, сс.166-167 (1980).
- [4] М.Ю. Риган, Н.П. Стасюк. Некоторые вопросы синтеза шихты и роста кристаллов $ZnGa_2S_4$ и $ZnGa_2Se_4$ // *Получение и свойства сложных полупроводников*, Киев, сс.62-69 (1991).
- [5] *Физические методы анализа следов элементов* (под ред.И.П.Алимарина), Мир, М. 416с. (1967).
- [6] А.А. Гринберг, Р.Ф. Мехтиев, С.И. Рывкин и др. Поглощение лазерного излучения и разрушение в полупроводниках // *ФТТ*, **9**(5), сс.1390-1397 (1987).
- [7] О.В. Лукша, Ю.Ю. Фирцак, П.А. Феннич, В.П. Иваницкий. Исследования по получению и обработке аморфных и кристаллических пленок полупроводников с помощью импульсных лазеров. В сб. *Сложные полупроводники (получение, свойства, применение)*, Ужгород. сс.121-142 (1981).
- [8] Дж. Рэди. *Действие мощного лазерного излучения*. Мир, М. (1974).
- [9] Д.И.Блецкан, И.Ф.Копинец, И.М.Миголинец, И.М.Протас, Д.В.Чепур. Получение аморфных пленок на основе четвертных халькогенидных стекол методом лазерного напыления // *В сб.: Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников*, Ужгород. сс.69-72 (1972).

М.І. Dovgoshey, N.I. Popovych, I.E. Kacher

Mass-Spectrometer Examinations of Processes of Thermal and Laser Transpiration of $ZnGa_2S_4$ Crystals

SRI PCSS at the Uzhgorod National University,
Pidgirna Str., 46, Uzhgorod, 88000, E-mail: pmm@univ.uzhgorod.ua

In the article reduced results of mass-spectrometer examination of processes thermal and laser transpiration of stio gallat zinc crystals $ZnGa_2S_4$. Is obtained, that the sublimation of a composition $ZnGa_2S_4$ begins at temperature 1030 K; the most intensive transpiration is observed at temperature, higher for 1250 K. Reaction heat of transpiration of a composition $ZnGa_2S_4$ is 138.2 kkal/mol. In mass spectrums of resultant of laser erosion are detected both one-charging ions all a builder of a composition, and polyatomic clusters of binary and triple builders of a pair.