

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вьюхина Н. Н., Кашеев Э. Л., Лужецкая О. А., Мантуш Т. Н., Панков Б. Н. Система считывания страниц информации для голограммных ЗУ.— «Автометрия», 1976, № 6, с. 112.
2. Матиенко Б. Г. Основные характеристики и структуры больших гибридно-интегральных фотоматриц голограммных запоминающих устройств.— «Автометрия», 1977, № 2, с. 39.
3. Шило В. Л. Линейные интегральные схемы в радиоэлектронной аппаратуре. М., «Сов. радио», 1974.

*Поступила в редакцию 1 декабря 1978 г.*

УДК 621.315.592

**Н. Г. ДЬЯЧЕНКО, В. Е. КАРНАТОВСКИЙ, В. Е. МАНДЕЛЬ,  
А. В. ТЮРИН, В. Г. ЦУКЕРМАН, А. С. ЩЕБЕЛЕВА**

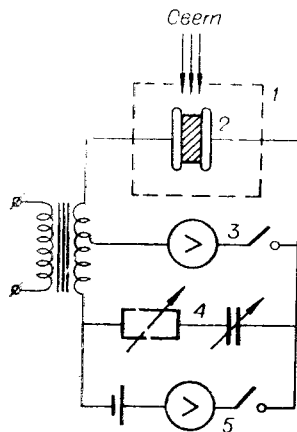
*(Новосибирск — Одесса)*

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ As—S

В работах [1, 2] была показана возможность температурного регулирования свойств голограмм, записанных на монокристаллических пластинах стеклообразного материала системы As—S. Как оказалось, подвергая материал специальной термической обработке, можно на несколько порядков повысить его чувствительность. Механизм этого явления связывался с появлением зародышевых центров новой фазы, однако природа этих центров не была окончательно установлена.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению механизма высокоэффективной температурной записи голографической информации на монокристаллических материалах системы As—S. С этой целью были проведены комплексные температурные исследования фотоэлектрических и оптических свойств образцов, подвергнутых предварительной термической обработке, в которых наблюдался исследуемый эффект.

**Методика эксперимента.** Исследовались халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) системы As—S ( $As_{40}S_{60}$ ,  $As_{30}S_{70}$ ,  $As_{25}S_{75}$ ,  $As_{20}S_{80}$ ,  $As_{15}S_{85}$ ), которые используются для фазовой записи оптической информации. Измерения фотопроводимости и проводимости на переменном токе в области частот  $10^2$ — $10^5$  Гц проводились с помощью моста переменного тока, принципиальная схема которого показана на рис. 1. Сигнал разбаланса регистрировался с помощью усилителя У2-6 и осциллографа С1-19. Для измерения на постоянном токе использовался электрометрический усилитель У5-6. Освещение образца при измерении фотопроводимости осуществлялось He-Ne-лазером ( $\lambda = 632,8$  нм). Образцы представляли собой



*Рис. 1. Принципиальная измерительная схема:  
1 — печь, 2 — образец, 3 — усилитель, 4 — RC-цепочка с переменным сопротивлением и емкостью, 5 — электрометрический усилитель.*

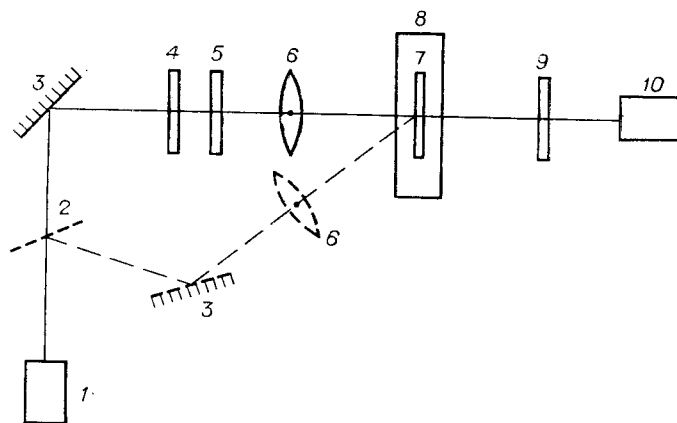


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

предварительно отожженные полированные плоскопараллельные пластины толщиной 0,8—1,0 мм, а размер их в направлении освещения выбирался таким образом, чтобы практически все излучение поглощалось в объеме образца.

Поляризационные измерения и запись голограмм производились на установке, схематически изображенной на рис. 2. Для исследования явления наведенного двулучепреломления использовалась часть установки, показанная на схеме сплошными линиями. Излучение лазера 1, отражаясь от зеркала 3, попадало на слюдяную четвертьволновую пластину 4, которая придавала ему круговую поляризацию. Вращением поляризатора 5 выделялось нужное направление поляризации света, который объективом 6 проецировался на пластину ХСП 7, расположенную в термостатированном объеме 8. Анализ прошедшего через образец света и его регистрация осуществлялись с помощью поляризатора 9 и фотоприемника 10.

При голографической записи элементы схемы 4, 5 и 9 не использовались, а с помощью светоделиителя 2 подключалась дополнительная часть установки, показанная штриховой линией. Дифракционная эффективность записанных таким образом голограмм определялась как отношение интенсивности дифрагировавшего в первый порядок пучка к суммарной интенсивности света, прошедшего через пластину, а дифракционная чувствительность характеризовалась величиной дифракционной эффективности, отнесенной к определенной нормированной энергии падающего света.

**Электропроводность.** Как известно, характерное для ХСП наличие в запрещенной энергетической зоне локализованных состояний приводит к некоторым особенностям в интерпретации фотоэлектрических и электрических свойств этих соединений, поскольку в исследуемых системах процессы переноса осуществляются как нелокализованными, так и локализованными состояниями [3].

На графиках зависимости проводимости от температуры, измеренной на постоянном токе, для всех исследованных образцов наблюдался излом (рис. 3), который смещался в сторону более низких температур с увеличением процентного содержания серы в образцах.

Температурная зависимость проводимости ниже и выше точки излома удовлетворяет соотношению

$$\sigma = C \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где величины  $C$  и энергии активации  $E$  для низкотемпературной области ( $C_1, E_1$ ) и высокотемпературной ( $C_2, E_2$ ) представлены в таблице.

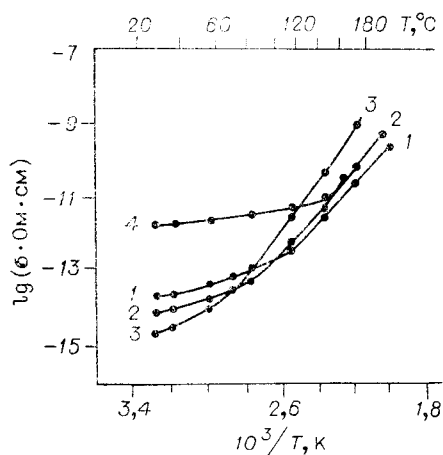


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры:

проводимости, измеренные на постоянном токе: 1 —  $As_{40}S_{60}$ , 2 —  $As_{25}S_{75}$ , 3 —  $As_{20}S_{80}$ , 4 — проводимость  $As_{25}S_{75}$ , измеренная на переменном токе.

Как видно из таблицы, в низкотемпературной области энергия активации проводимости не зависит от соотношения компонентов As—S, а величина  $C_1$  с увеличением содержания серы незначительно уменьшается.

В высокотемпературной области с увеличением содержания серы энергия активации проводимости  $E_2$  растет, и при переходе от  $As_{40}S_{60}$  к  $As_{20}S_{80}$  этот рост составляет 0,2 эВ. Наблюдаемый при этом сдвиг края собственного поглощения показывает, что ширина запрещенной зоны также увеличивается и для тех же составов уширение составляет 0,27 эВ. Следовательно, равновесная концентрация носителей, обуславливающих проводимость в области повышенных температур, обеспечивается термодинамическим равновесием валентной зоны с зоной проводимости и определяется уровнем Ферми, находящимся вблизи середины запрещенной зоны энергий. Ширина запрещенной зоны, определяемая из температурной зависимости темновой проводимости, несколько ниже по сравнению с шириной запрещенной зоны, получаемой из оптических измерений. Для  $As_{40}S_{60}$  это различие при комнатной температуре составляет 0,3 эВ. Одновременно с увеличением энергии активации наблюдается и увеличение предэкспоненциального множителя  $C_2$ , который содержит температурный коэффициент изменения оптической ширины запрещенной зоны  $\gamma$  и определяется формулой

$$C_2 = \sigma_0 \exp(\gamma/2k). \quad (2)$$

Проведенные нами оптические измерения показывают, что избыток серы в соединениях системы As — S по сравнению со стехиометрическим составом не приводит к изменению коэффициента  $\gamma$ , что согласуется с [4]. Для наших образцов эта величина составляет  $9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К независимо от состава. Таким образом, увеличение  $C_2$  обусловлено изменением проводимости  $\sigma_0$ , значения которой приведены в таблице. Если проводимость обусловлена движением носителей заряда по нелокализованным состояниям, то для  $\sigma_0$  следует ожидать значения приблизительно  $10^3$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  (3), что значительно выше значений, полученных для  $As_{40}S_{60}$ . В связи с этим будем предполагать, что проводимость в этой области температур осуществляется переносом носителей по локализованным состояниям, подвижность которых значительно ниже, чем под-

Материал	$C_1$ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$E_1$ , эВ	$C_2$ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$E_2$ , эВ	$\sigma_0$ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$
$As_{40}S_{60}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0,45	$10^2$	1,05	0,1—1
$As_{25}S_{75}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,45	$10^3$	1,1	~ 10
$As_{20}S_{80}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,45	$10^5$	1,25	$10^2$ — $10^3$

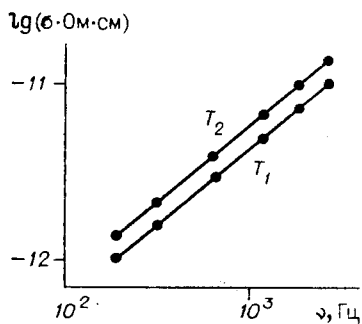
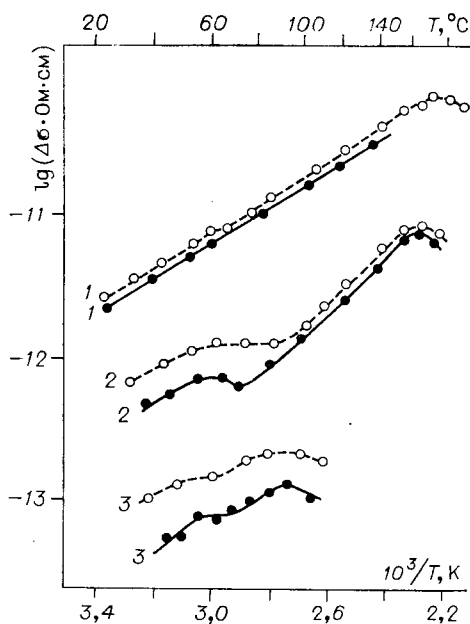


Рис. 4. Зависимость проводимости сульфида мышьяка от частоты:  $T_1=55^\circ\text{C}$ ,  $T_2=90^\circ\text{C}$ .

Рис. 5. Зависимость фотопроводимости от температуры, измеренная на постоянном (сплошная линия) и на переменном токе при  $\nu=500$  Гц (штриховая):  
1 —  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ , 2 —  $\text{As}_{25}\text{S}_{75}$ , 3 —  $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ .



вижность по нелокализованным состояниям. Тогда наблюдаемое в образцах возрастание проводимости с увеличением процентного содержания серы, вероятно, обусловлено увеличением подвижности носителей по локализованным состояниям. Естественно предположить, что увеличение подвижности вызвано возрастанием плотности локализованных состояний при повышении содержания серы в материале.

Проводимость на переменном токе для этих материалов значительно выше и обнаруживает меньшую зависимость от температуры, чем проводимость на постоянном токе (см. рис. 3, кривая 4). Излом на графике в этом случае наблюдается при температурах, близких к температуре размягчения материала ( $T_g$ ).

Частотная зависимость проводимости, как следует из рис. 4, имеет вид  $\sigma(\omega) \sim \omega^{0,8}$ , что характерно для проводимости по локализованным состояниям [3].

**Фотопроводимость.** Спектральное распределение фототока для соединения  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  при комнатной температуре имеет максимум в области 2,2—2,3 эВ, который хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны ( $E_0=2,3$  эВ). С повышением температуры величина фототока увеличивается и при температуре  $\sim 180^\circ\text{C}$  достигает максимума (рис. 5). Отметим также, что в этой области температур наблюдается максимум чувствительности данного материала [2]. Энергия активации фотопроводимости при температурах ниже  $T_{\text{max}}$  на линейном участке зависимости  $\ln \Delta\sigma(1/T)$  составляет 0,4 эВ. Люкс-амперные характеристики, вплоть до температур  $\sim 150^\circ\text{C}$ , имеют наклон 0,5, что указывает на бимолекулярный характер рекомбинации. В этом случае значение энергии активации фототока должно быть увеличено из-за того, что время жизненосителей зависит от коэффициента поглощения  $\kappa$  по закону  $\tau \sim 1/\sqrt{\kappa}$  [5]. Это увеличение, как следует из рис. 6, не превышает 0,015 эВ. Зависимость фотопроводимости от частоты, вплоть до  $10^9$  Гц, для  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  нами не обнаружена, так что фотопроводимость на постоянном токе практически не отличается от фотопроводимости, измеренной на переменном токе (см. рис. 5, кривая 1). Следовательно, можно предположить, что фотопроводимость обусловлена носителями, находящимися в нелокализованных состояниях. Поскольку наклон люкс-амперных характеристик составляет 0,5, то при постоянном уровне генерации

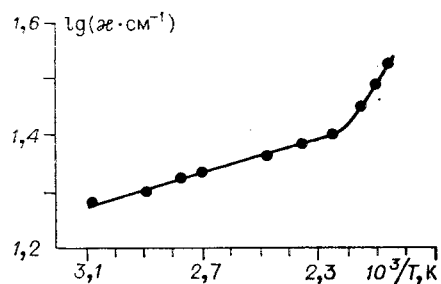


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения от температуры для аморфного  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  на длине волны излучения He-Ne-лазера (энергия активации на линейном участке составляет 0,03 эВ).

концентрация неравновесных носителей остается постоянной и не зависит от температуры. Поэтому наиболее вероятно, что наблюдаемая эмпирическая зависимость фототока от температуры обусловлена тепловым возбуждением фотоносителей с локализованных состояний в нелокализованные с энергией активации 0,4 эВ. Несомненно, что неравновесные носители, генерируемые светом и находящиеся в локализованных состояниях, тоже вносят некоторый вклад в фотопроводимость, но в данном случае этот вклад незначителен и не проявляется при измерении фотопроводимости на постоянном и переменном токе.

С нарушением стехиометрии соединения в сторону избытка серы фотопроводимость уменьшается и увеличивается расхождение в ее значениях при измерении на постоянном и переменном токе, наиболее сильно проявляющееся при низких температурах. На графике зависимости фотопроводимости от температуры этих соединений наблюдается небольшой пик фототока в области температур около  $60^\circ\text{C}$ . За этой областью фотопроводимость опять увеличивается с повышением температуры и проходит через высокотемпературный максимум, положение которого определяется температурой размягчения материала ( $T_g$ ) и смещается в сторону более низких температур при увеличении избытка серы.

Наблюдаемое уменьшение фотопроводимости, а также увеличение различия ее значений при измерении на постоянном токе, происходящее при нарушении стехиометрии в сторону избытка серы, свидетельствует о том, что по мере введения серы в соединения сульфида мышьяка все более существенную роль играют процессы переноса фотоносителей по локализованным состояниям, плотность которых увеличивается с повышением концентрации серы.

**Оптические параметры.** Зависимость оптических параметров материала от температуры определяется составом и предысторией образцов. Для нестехиометрического состава стекла  $\text{As}-\text{S}$  после отжига наблюдается типичная кривая, имеющая максимум дифракционной чувствительности при температуре около  $60^\circ\text{C}$  (рис. 7, кривая 2). Величина максимума увеличивается с увеличением содержания серы, при этом его положение не зависит от состава материала в пределах от  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  до  $\text{As}_{15}\text{S}_{85}$ .

В процессе исследования оптических свойств образцов помимо зависимости дифракционной чувствительности от температуры обнаружено явление наведенной анизотропии при воздействии тепла и лазерного облучения.

Анизотропные свойства в предварительно отожженных образцах нестехиометрического состава с избытком серы проявлялись в возникновении двулучепреломления и опреде-

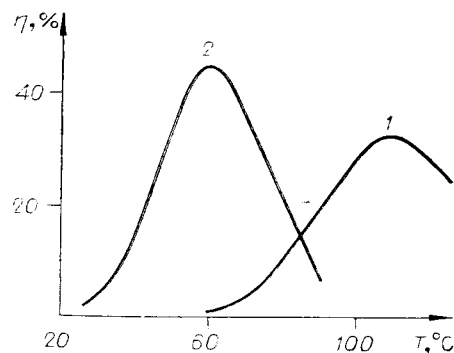


Рис. 7. Зависимость дифракционной эффективности элементарных голограмм, записанных при одной и той же поглощенной энергии, от температуры подогрева пластин  $\text{As}_{25}\text{S}_{75}$ : 1 — до термического отжига; 2 — после термического отжига.

лялись разностью показателей преломления для обыкновенного ( $n_o$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) лучей. При нагревании таких пластин и облучении He-Ne-лазером с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм наблюдался рост разности показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей. В монокристаллических же образцах стехиометрического состава сульфида мышьяка ( $As_{40}S_{60}$ ) изотропность как при предварительном термическом отжиге, так и при воздействии облучения не нарушалась.

Как видно из рис. 8, наведенное поляризованным светом двулучепреломление возникает при нагреве образца выше  $40^\circ C$ . Скорость роста ( $n_o - n_e$ ) увеличивается вплоть до температур подогрева материала  $\sim 60^\circ C$ , а затем начинает падать. Помимо падения скорости роста разности показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей, при увеличении температуры подогрева материала выше  $60^\circ C$  наблюдается постепенное уменьшение максимально достижимой величины ( $n_o - n_e$ ). Зависимость изменения скорости роста ( $n_o - n_e$ ) от температуры подогрева образцов составов  $As_{20}S_{80}$ ,  $As_{25}S_{75}$ ,  $As_{30}S_{70}$  аналогична приведенной на рис. 8 для образцов состава  $As_{15}S_{85}$ . При увеличении содержания мышьяка в стекле величина максимума ( $n_o - n_e$ ) будет уменьшаться, и для состава  $As_{30}-S_{70}$  она составляет  $0,5 \cdot 10^{-4}$ .

**Влияние предварительной термической обработки.** Отжиг материалов проводился в диапазоне температур от  $120$  до  $200^\circ C$ . Зависимости фотоэлектрических и оптических свойств образцов стехиометрического состава ( $As_{40}S_{60}$ ) от температуры при отжиге не изменялись. Для образцов нестехиометрического состава ХСП системы As—S с избытком серы предварительный отжиг существенно менял свойства материала. Характерная температурная зависимость дифракционной чувствительности исследуемых образцов до термической обработки представлена на рис. 7, кривая 1, где положение максимума дифракционной чувствительности определяется температурой размягчения материала ( $T_g$ ).

После отжига, как уже указывалось в предыдущем разделе, максимум дифракционной чувствительности смещается в область более низких температур (см. рис. 7, кривая 2).

Как правило, нарезанные из синтезированного материала и отполированные пластины системы As—S до термической обработки изотропны, а поляризационные свойства материала обнаруживаются только после отжига.

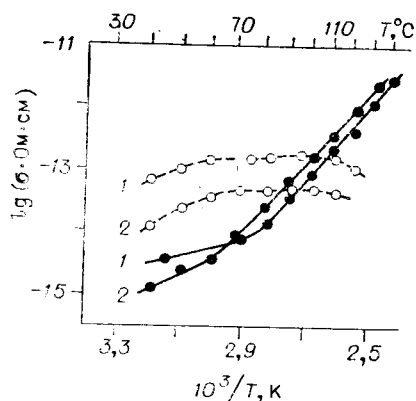


Рис. 9. Зависимость проводимости (сплошная кривая) и фотопроводимости (штриховая) от температуры для  $As_{20}S_{80}$ , измеренная на постоянном токе:

1 — без предварительной температурной обработки, 2 — после отжига.

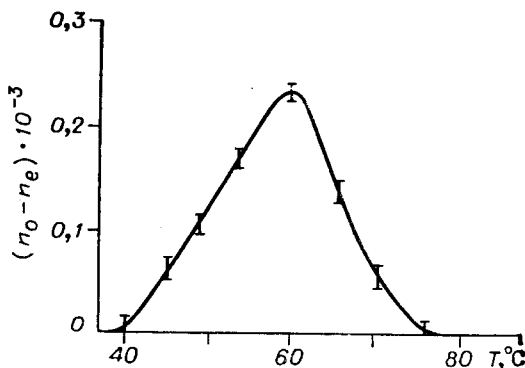
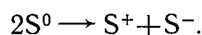


Рис. 8. Зависимость изменения разности показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей ( $n_o - n_e$ ), наведенной облучением ( $\lambda = 632,8$  нм,  $P = 1$  Дж/мм<sup>2</sup>), от температуры нагрева материала состава  $As_{15}S_{85}$ .

Что касается фотоэлектрических свойств материалов, то термическая обработка приводит к увеличению проводимости и уменьшению фотопроводимости исследуемых образцов (рис. 9). Такой результат может свидетельствовать о дополнительном увеличении плотности локализованных состояний.

**Обсуждение результатов.** Так как изменение оптических и фотоэлектрических свойств в системе As—S в результате предварительной термической обработки наблюдалось только в нестехиометрических составах с избыточным содержанием серы, то можно предположить, что именно сера играет определяющую роль в процессе оптической записи. Для объяснения полученных результатов воспользуемся представлением о локализованных состояниях, предложенных в работах Андерсона [6], Стрита и Мотта [7], Кастнера и др. [8]. Как и в работе [8], в которой рассмотрены конкретные конфигурации связей, в частности для халькогена, будем предполагать, что нарушенная связь серы (S) по отношению к устойчивым связям для данного соединения может находиться в одном из трех зарядовых состояний: нейтральная связь  $S^0$ , содержащая один неспаренный электрон на антисвязующей орбитали и определяющая спектр энергетических состояний вблизи середины запрещенной зоны энергий; положительно заряженная —  $S^+$ , дающая донорные уровни вблизи дна зоны проводимости; отрицательно заряженная —  $S^-$ , определяющая акцепторные уровни вблизи потолка валентной зоны. Конфигурация  $S^0$  нестабильна и превращается либо в  $S^+$ , либо в  $S^-$ :



Таким образом, нарушенные связи S либо положительно, либо отрицательно заряжены, а  $S^0$  появляется лишь при возбуждении, что соответствует хорошо скомпенсированному полупроводнику, у которого уровень Ферми лежит на середине запрещенной зоны.

Можно предположить, что проводимость на постоянном токе при температурах выше области излома, характеризующаяся малой подвижностью носителей и увеличивающаяся с избытком серы, осуществляется переходом электрона от  $S^-$  к  $S^+$ . Это объясняет заниженное значение энергии активации проводимости по сравнению с оптической шириной запрещенной зоны. При облучении светом дырки захватываются на  $S^-$ , а электроны на  $S^+$ , образуя  $S^0$ , с которого дырки и электроны термически возбуждаются соответственно в валентную зону и в зону проводимости, определяя тем самым зависимость времени жизни неравновесных носителей от температуры. Подвижность дырок в сульфиде мышьяка значительно выше подвижности электронов [5], поэтому фототок в основном переносится дырками. В этом случае энергия активации фотопроводимости определяется энергетическим положением уровней  $S^0$  и составляет 0,4 эВ, что согласуется с [7].

Таким образом, предполагается, что в нестехиометрическом материале системы As—S центрами захвата неравновесных носителей выступают атомы серы с различными конфигурациями связи. Очевидно, что не все атомы серы в одинаковой мере обладают способностью образовывать зарядовое состояние  $S^-$ . Несомненно, что атомы в дефектных областях, например в местах, где нарушается упорядоченность структуры, обладают преимуществом к образованию этих конфигураций связи по сравнению с регулярными атомами. Поэтому в зависимости от дефектности материала, его состава и предыстории для некоторых температур конфигурация центров захвата  $S^-$ , образованная дефектными атомами серы, может значительно превышать концентрацию центров, образованную регулярными атомами. Сечение же захвата акцепторных центров  $S^-$  в дефектных областях, вероятно, больше, чем для регуляр-

ных атомов. Неравновесные носители, генерируемые светом, в этом случае захватываются в основном центрами  $S^-$ , а центры  $S^0$ , образовавшиеся в результате захвата дырки центром  $S^-$ , получают возможность образовывать новые, более устойчивые связи и тем самым приводят к структурным преобразованиям, которые сопровождаются уменьшением концентрации центров  $S^-$  и изменяют оптические параметры материала. Существование экстремальных точек на температурной зависимости фотопроводимости, дифракционной чувствительности и разности показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей можно пояснить возникновением процесса термоструктурных превращений выше  $60^\circ\text{C}$ , в результате которых возможно разрушение образующихся связей. Необходимо отметить, что при разных температурах центрами захвата неравновесных носителей могут быть атомы серы в разных дефектных областях. В отожженных образцах нестехиометрического состава с избытком серы, на наш взгляд, дефектными областями являются зародышевые включения фазы серы. В неотожженных образцах стехиометрического состава, кроме атомов серы, в процессе фотоструктурных превращений принимают участие и связи атомов мышьяка. Естественно, что энергетические характеристики такого процесса отличаются от тех, которые наблюдаются в отожженных образцах, в результате чего структурные изменения происходят при других температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Karnatovsky V. E., Tzukerman V. G. Temperature investigations of photostructural transformations in As—S system.— In: The Proc. of the Intern. Conf. Amorf. Semikond. 76. Balatonfured. Publ. House of the Hung. Acad. of Sci., 1976, p. 361.
2. Карнатовский В. Е., Цукерман В. Г. О возможности температурного регулирования свойствами голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников.— «Квант. электроника», 1977, т. 4, вып. 6, с. 1296.
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., «Мир», 1974.
4. Kosek E., Tauc J. The absorption edge of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$ .— «Czech. J. Phys.», 1970, vol. B20, p. 94.
5. Дьяченко Н. Г., Тюрин А. В., Шевелева А. С. Генерация катионовых вакансий в процессе образования и разрушения коллоидов в кристаллах KCl.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1527.
6. Anderson P. W. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors.— «Phys. Rev. Lett.», 1975, vol. 34, p. 953.
7. Street R. A., Mott N. F. States in the gap in glassy semiconductors.— «Phys. Rev. Lett.», 1975, vol. 35, p. 1293.
8. Kaster M., Adler D., Friutzsche. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors.— «Phys. Rev. Lett.», 1976, vol. 37, p. 1504.

*Поступила в редакцию 6 октября 1978 г.*