

В. Ф. КРАСНОВ, В. Г. РЕМЕСНИК

(Новосибирск)

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАТИМЫХ ФОТОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛЕНКАХ As_2S_3

Механизм фотоструктурных превращений, приводящих к изменению оптических параметров халькогенидных пленок, в настоящее время еще не ясен [1]. Известно, что эффективность оптической записи в этих материалах определяется температурой [2—5]. Для пленок системы As—Se температурная зависимость уровня записи [5] и наличие температурного порога фотопросветления были объяснены авторами [6] с помощью конфигурационной диаграммы для термооптических переходов между двумя структурными состояниями вещества. Однако для пленок As—S эта диаграмма не подходит, так как не объясняет, например, влияния длины волны воздействующего излучения, наблюдавшегося в [7, 8].

В данной работе предложена модель механизма обратимых фотоструктурных превращений в халькогенидных пленках, объясняющая экспериментально полученные температурные и спектральные особенности оптической записи в пленках As_2S_3 .

Эксперименты проводились с предварительно отожженными пленками As_2S_3 толщиной 0,5—2 мкм. Уровень оптической записи регистрировался по сдвигу края оптического поглощения $\Delta\lambda$ в области $\lambda = 500$ нм и изменению показателя преломления Δn в области $\lambda = 630$ нм.

На рис. 1, а кривой 1 показана температурная зависимость $\Delta\lambda$ и $\Delta(nd)/d_0$ для пленки, отожженной при $T = 450$ К (d_0 — толщина пленки при комнатной температуре). Экспонирование пленки белым светом (вертикальные стрелки) при различных температурах вызывало изменения оптических параметров с конечными состояниями, совокупность которых описывается кривой 3. При этом в соответствии с данными [3] максимальные фотондудированные изменения достигались при температуре жидкого азота (кривые 1, 2). Как видно из рисунка, конечное состояние пленки при экспонировании не зависело от предыстории, а определялось температурой записи. Штриховые линии показывают темновые температурные зависимости оптических параметров экспонируемых пленок. В области T_g (≈ 450 К) происходило термическое стирание,

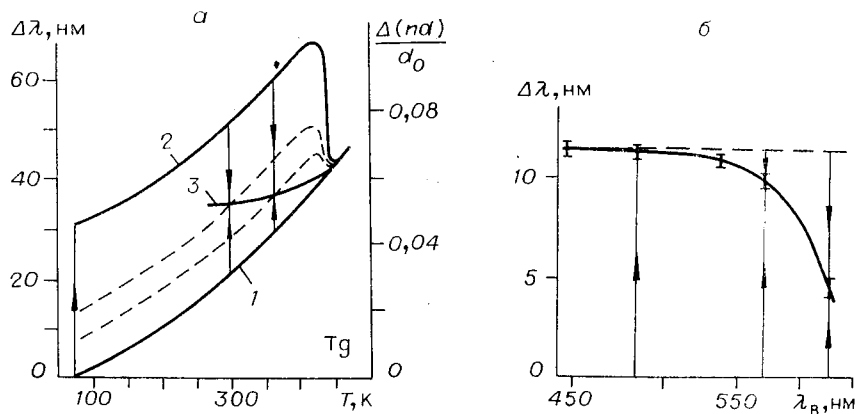


Рис. 1.

после чего температурная зависимость снова описывалась кривой 1. Кинетика термического стирания при этом была близка к экспоненциальной зависимости с временной постоянной $\tau \sim 10^{-13} \exp(U_2/kT)$, где $U_2 \approx 1,2$ эВ.

Оказалось, что при фиксированной температуре величина фотоиндуцированных $\Delta\lambda_{\max}$ и Δn_{\max} определяется спектральным составом воздействующего света. Пленка, предварительно экспонированная до насыщения белым светом, фотопросветлялась при последующем экспонировании ее белым светом через фильтр, поглощающий коротковолновую область спектра. При этом величина фотопросветления (сдвиг края поглощения в коротковолновую область спектра $\Delta\lambda$ и соответствующего уменьшения показателя преломления Δn) возрастала при смещении спектрального состава воздействующего света в длинноволновую область спектра. Последовательное экспонирование пленок светом с энергией фотонов $h\nu > E_0$ и $h\nu < E_0$ (для пленок As_2S_3 оптическая ширина запрещенной зоны E_0 соответствует $\lambda \approx 500$ нм) вызывало обратимые изменения $\Delta\lambda$ и Δn .

Аналогичные спектральные особенности были получены и при экспонировании пленок лазерным излучением (см. рис. 1, б). Экспонирование пленок до насыщения различными длинами волн λ_n (вертикальные стрелки) приводило к фотоиндуцированным изменениям $\Delta\lambda$ и Δn , величина которых определялась λ_n . Последовательное экспонирование различными λ_n вызывало реверсивные изменения $\Delta\lambda$ и Δn : коротковолновое излучение — фотопотемнение, длинноволновое — фотопросветление. Чувствительность пленок при записи на различных λ_n оказалась в отличие от [8] пропорциональной величине оптического поглощения и при пересчете на постоянную поглощенную энергию была одинакова.

При температуре жидкого азота наблюдалось только фотопотемнение пленок независимо от спектрального состава света.

Анализ полученных результатов показывает, что обратимые фотоиндуцированные превращения можно объяснить с помощью фото- и термоиндуцированных прямых и обратных переходов между основным и метастабильным структурными состояниями. (Под метастабильными состояниями мы понимаем структурные единицы с измененной конфигурацией связей; наиболее вероятным кандидатом в такие состояния являются «валентно-переменные пары» [9] или «самозахваченные экситоны» [10].) Появление избыточной концентрации таких дефектов под действием излучения должно приводить к увеличению плотности состояний у хвостов запрещенной зоны [10] и, следовательно, к сдвигу края оптического поглощения в длинноволновую область спектра.

Рассмотрим в общем случае два структурных состояния: основное (α) и метастабильное (β), между которыми возможны переходы (см. рис. 2, а). Для вероятностей светового возбуждения состояний введем сечения захвата фотонов σ_α и σ_β , которые зависят от длины волны излучения. Зависящие только от температуры вероятности переходов из возбужденных состояний α' и β' обозначим $P_{\alpha'\alpha}$, $P_{\alpha'\beta}$, $P_{\beta'\alpha}$, $P_{\beta'\beta}$, вероятности тепловых переходов между состояниями — $w_{\alpha\beta}$ и $w_{\beta\alpha}$. Считая возбужденные состояния достаточно короткоживущими, запишем кинетические уравнения

$$\begin{cases} \frac{dN_\beta}{dt} = I\sigma_\alpha P_{\alpha'\beta} N_\alpha - I\sigma_\beta P_{\beta'\alpha} N_\beta + w_{\alpha\beta} N_\alpha - w_{\beta\alpha} N_\beta; \\ \frac{dN_\alpha}{dt} = -\frac{dN_\beta}{dt}, \quad N_\alpha(t) + N_\beta(t) = N_0, \end{cases} \quad (1)$$

где N_α и N_β — концентрации состояний α и β ; N_0 — суммарная концентрация состояний, для которых возможны переходы; I — плотность потока фотонов. Для $N_\beta(t)$ из (1) находим

$$N_\beta(t) = N_\beta(\infty)[1 - \exp(-t/\tau)] + N_\beta(0) \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где

$$\frac{N_{\beta}(\infty)}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{I\sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha} + w_{\beta\alpha}}{I\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta} + w_{\alpha\beta}}}, \quad (3)$$

$$\tau = \frac{1}{I(\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta} + \sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha}) + w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha}}. \quad (4)$$

Полученные выражения (2)–(4) можно связать с экспериментальными данными по фото- и термоиндуцированным изменениям оптических параметров пленок. В предположении, что величины $\Delta\lambda$ и Δn пропорциональны изменению концентрации N_{β} , отношение N_{β}/N_0 можно отождествить с $\Delta\lambda/\Delta\lambda_0$ ($\Delta\lambda_0$ — максимально достижимый фотоиндуцированный сдвиг края поглощения). Временная постоянная τ соответствует при этом кинетике фото- и термоиндуцированных изменений оптических параметров.

Из (3) и (4) при достаточно низких температурах, когда вероятностями тепловых переходов можно пренебречь, имеем

$$\frac{\Delta\lambda_{\max}}{\Delta\lambda_0} = \frac{N_{\beta}(\infty)}{N_0} \simeq \left(1 + \frac{\sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha}}{\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta}}\right)^{-1}, \quad (5)$$

$$\tau = [I(\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta} + \sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha})]^{-1}. \quad (6)$$

Как видно, полученные выражения хорошо отражают основные закономерности оптической записи. Конечный уровень записи $\Delta\lambda_{\max}/\Delta\lambda_0$ определяется соотношением вероятностей прямых и обратных переходов ($\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta}$ и $\sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha}$) и не зависит от интенсивности облучения. Из (6) имеем $\tau \sim 1/I$, т. е. на начальном участке выполняется закон взаимозаменяемости между интенсивностью и временем экспонирования.

Для пленок As_2S_3 из экспериментов по термическому стиранию $\tau = 1/(w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha}) \simeq 2,6 \cdot 10^{-13} \exp[(1,2)/kT]$. При температурах $T < 370$ К получаем $\tau > 30$ мс, т. е. тепловыми переходами в условиях экспериментов можно пренебречь. Тогда при экспонировании пленок белым светом (в этом случае температурный сдвиг края поглощения можно не учитывать) температурная зависимость конечного уровня записи описывается выражением $\frac{\Delta\lambda_{\max}(T)}{\Delta\lambda_0} = \frac{N_{\beta}(\infty)(T)}{N_0} \simeq \left[1 + \frac{\sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha}(T)}{\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta}(T)}\right]^{-1}$. Из данных рис. 1, а имеем, что $P_{\beta'\alpha}/P_{\alpha'\beta}$ пропорционально $\exp(-U_3/kT)$, где $U_3 = 0,16-0,20$ эВ. При комнатной температуре $N_{\beta}(\infty)/N_0 \approx 0,44$, откуда $(\sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha})/(\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta}) \approx 1,27$. Принимая для белого света $\sigma_{\alpha} \sim \sigma_{\beta}$, получаем при комнатной температуре оценку $P_{\alpha'\beta} \sim P_{\beta'\alpha}$.

При экспонировании пленок на фиксированной длине волны вблизи края оптического поглощения ($\lambda = 514,5$ нм) экспериментальные данные соответствуют значению $\tau = 20$ с при интенсивности 7 мВт/мм². Считая также при комнатной температуре $\sigma_{\alpha}P_{\alpha'\beta} \approx \sigma_{\beta}P_{\beta'\alpha}$, имеем $\sigma P \sim 1/2I\tau \sim 10^{-21}$ см². (Отсюда, например, при оценке $\sigma \sim 10^{-16}$ см² для вероятностей переходов при комнатной температуре получаем $P_{\beta'\alpha} \sim P_{\alpha'\beta} \sim 10^{-5}$.) Поскольку при температуре жидкого азота наблюдается только фотопотемнение, независимо от спектрального состава воздействующего света делаем вывод, что вероятность прямых переходов практически не зависит от температуры, а вероятность обратных переходов $P_{\beta'\alpha}$ пропорциональна $\exp(-U_3/kT)$. Механизмом такой активации может являться тепловое колебание атомов, увеличивающее вероятность сближения и рекомбинации дефектов противоположного знака посредством переключений связей.

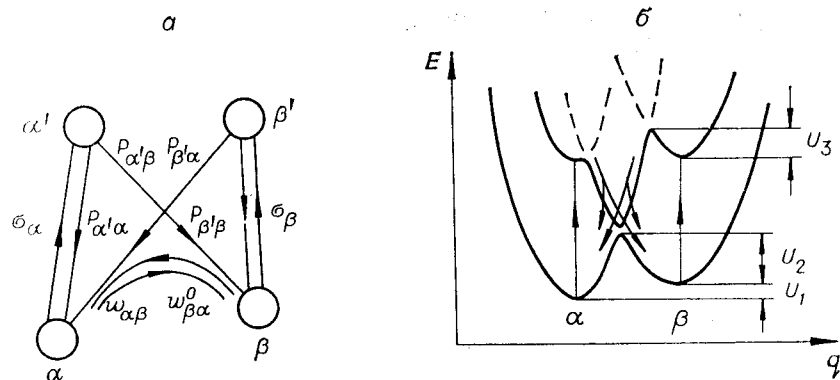


Рис. 2.

Модель обратимых фотоструктурных превращений для пленок As_2S_3 можно проиллюстрировать с помощью конфигурационно-координатной диаграммы, изображенной на рис. 2, б. Диаграмма отражает изменение энергии состояний (E) в зависимости от параметра q , соответствующего изменению положения и координации атомов. (В простейшем случае q отвечает изменению геометрического положения атома в решетке [10].) Световое возбуждение в соответствии с принципом Франка — Кондона показано вертикальными стрелками. Для вероятности $P_{\beta'\alpha}$ предполагается существование потенциального барьера U_3 , препятствующего обратным переходам при температуре жидкого азота. Для вероятности $P_{\alpha'\beta}$ этот барьер пренебрежимо мал.

Вероятности тепловых переходов между состояниями определяются потенциальными барьерами U_1 и $U_1 + U_2$. Воспользовавшись оценкой для состояний в запрещенной зоне при образовании пар заряженных дефектов [10], имеем $U_1 \sim 0,1$ эВ. Тогда из экспериментов по термическому стиранию получаем оценку для вероятностей тепловых переходов $w_{\beta\alpha} \sim 10^{13} \exp(-U_2/kT)$, $w_{\alpha\beta} \sim 10^{13} \exp[-(U_1 + U_2)/kT]$. Множитель 10^{13} при этом соответствует частоте атомных столкновений.

Для тепловых переходов между состояниями из (3) и (4) выводим $N_{\beta}(\infty)/N_0 = (1 + w_{\beta\alpha}/w_{\alpha\beta})^{-1}$ и $\tau = (w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha})^{-1}$. При этом T_g имеет смысл температуры, при которой достаточно быстро устанавливается термическое равновесие для концентраций α - и β -состояний. Из модели следует, что повышение температуры пленки выше T_g с последующим быстрым охлаждением должно давать повышение концентрации дефектов. Действительно, контрольный эксперимент показал в этом случае термоиндуцированный сдвиг края поглощения, который, как и фотоиндуцированный сдвиг, устранялся термическим отжигом при T_g .

При фиксированной температуре из (5) получаем зависимость конечного уровня записи от длины волны воздействующего излучения $\frac{\Delta\lambda_{\max}}{\Delta\lambda_0} = \frac{N_{\beta}(\infty)}{N_0} = \left[1 + \frac{\sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha}}(\lambda) \frac{P_{\beta'\alpha}}{P_{\alpha'\beta}} \right]^{-1}$. Рис. 1, б дает информацию о спектральной зависимости отношения сечений захвата $(\sigma_{\beta}/\sigma_{\alpha})(\lambda)$, свидетельствуя, что более длинноволновое излучение эффективнее возбуждает метастабильные состояния, инициируя обратные переходы. Из оценки при комнатной температуре $P_{\alpha'\beta} \sim P_{\beta'\alpha}$ имеем $\sigma_{\alpha} \sim \sigma_{\beta}$. Поскольку спектральная чувствительность пленок определяется величиной оптического поглощения, считаем, что $\sigma_{\alpha}(\lambda)$ и $\sigma_{\beta}(\lambda)$ описываются спектральной зависимостью коэффициента поглощения, т. е. экспоненциально растут с увеличением энергии фотонов.

Следует заметить, что в пленках As—Se в соответствии с данными [6] наблюдалась противоположная зависимость уровня записи от длины

волны воздействующего излучения. Смещение спектрального состава воздействующего света в длинноволновую область приводило к небольшому увеличению фотоиндуцированного сдвига края. Возможно это связано с уменьшением отношения $(\sigma_\beta/\sigma_\alpha)(\lambda)$ при увеличении длины волны в пленках As—Se.

Эксперименты по импульсной записи с помощью света и электронного пучка [2] показывают, что в обоих случаях конечный уровень записи определяется температурой. Это подтверждает справедливость использованного в модели разделения вероятности перехода из одного состояния в другое на вероятность возбуждения, связанную со спектральной зависимостью сечения захвата, и вероятность перехода из возбужденного состояния, зависящую только от температуры.

В общем случае в предложенной модели, по-видимому, следует учитывать распределение величин $U_1, U_2, U_3, \sigma_\alpha, \sigma_\beta$, связанное с неупорядоченностью реальной структуры пленок. Количество переходов в секунду корректнее определить через величины вида $\int I(\lambda) \sigma_\epsilon(\lambda) \frac{dN}{d\epsilon} d\lambda d\epsilon$, где $I(\lambda)$ — спектральная мощность воздействующего излучения, $\sigma_\epsilon(\lambda)$ — сечение взаимодействия центров со светом длиной волны λ (тип центров определен параметром ϵ , который может соответствовать некоторой энергетической характеристике), $\frac{dN}{d\epsilon}$ — распределение центров по параметру ϵ . Однако даже простые выражения (2)—(4) достаточно хорошо описывают основные закономерности обратимых фотоструктурных превращений в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников.

Авторы выражают признательность В. Г. Цукерману за поддержку в работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец Б. Т. Современные тенденции в исследовании халькогенидных стеклообразных полупроводников.— В кн.: Аморфные полупроводники '78. [Сб. докл. конф.]. Пардубице, 1978, с. 3.
2. Каракулова Т. С., Наливайко В. И., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г. Исследование процессов импульсной реверсивной записи оптической информации в некоторых стеклообразных пленках.— Квант. электроника, 1974, т. 1, № 3.
3. Tanaka K. Evidence for Reversible Photostructural Change in Local Order of Amorphous As₂S₃ Film.— Solid State Comm., 1976, vol. 15, N 9.
4. Ruske E. Reversibility of Photoinduced Edge Shift in Evaporated Amorphous As₂S₃ Films.— Phys. Stat. Sol. (a), 1976, vol. 35, N 2.
5. Власов В. И., Кикинени А. А., Семак Д. Г., Чепур Д. В. Температурная зависимость эффективности оптической записи и стирания на халькогенидных стеклах As—Se.— Укр. физ. журн. 1977, т. 22, № 7.
6. Аверьянов В. Л., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП).— Письма в ЖТФ, 1979, т. 30, вып. 9.
7. Tanaka K. Photo-Induced Dynamical Change in Refractive Index in Amorphous As—S Films.— Solid State Comm., 1978, vol. 28, N 7.
8. Tanaka K. Relations between Dynamical and Reversible Photoinduced Changes.— J. of Non-Cryst. Sol., 1980, vol. 35, 36, p. 1073.
9. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 37, N 22.
10. Street R. A. Non-Radiative Recombination in Chalcogenide Glasses.— Solid State Comm., 1977, vol. 24, N 5.

Поступила в редакцию 19 июня 1980 г.