

37. Lee W. Y., Coufal H., Davis C. R. e. a. Nanosecond pulsed laser — induced segregation of Te in TeO_x films // J. Vac. Sci. Technol. A.— 1986.— V. 4, N 6.— P. 2988.
38. Young R. T., Strand D., Gonzalez-Hernandes J., Ovshinsky S. R. Effects of transition-metal elements in tellurium alloys for reversible optical-data storage // J. Appl. Phys.— 1986.— V. 60, N 12.— P. 4319.
39. Barton R., Davis C. R., Rubin K., Lim G. New phase change material for optical recording with short erase time // Appl. Phys. Lett.— 1986.— V. 48, N 19.— P. 1255.
40. Solomon Harshavardhan K., Hegde M. S. Origin of anomalous photoinduced transformations in amorphous Ge-based chalcogenide thin films // Phys. Rev. Lett.— 1987.— V. 58, N 6.— P. 567.
41. Rhee J. Ch., Okuda M., Matsushita T. Write-erase characteristics of phase change optical recording in Ga—Se—Te systems // Jap. J. Appl. Phys.— 1987.— V. 26, N 1.— P. 102.
42. Matsushita T., Suzuki A., Nakan T. e. a. Effect of Ge addition on Ga—Se—Te system reversible optical recording media // Ibid.— P. 62.
43. Chervinka L. Medium-range ordering in non-crystalline solids // J. Non-Cryst. Sol.— 1987.— V. 90.— P. 371.
44. Pirogov F. V., Shvarts K. K. The mechanism of high-temperature photo-structural transformation in low dimensional systems // Abstracts of the 12 International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors.— Prague, 1987.
45. Lowe A. J., Elliot S. R. Extended X-ray absorption finestructural changes in amorphous arsenic chalcogenides // Philos. Mag.— 1986.— V. B54, N 6.— P. 483.
46. Neues Material für löschrare optische Speicher (Aus den Philips-Forschungslaboratorien) // Laser und Optoelektronik.— 1987.— N 3.— S. 250.

Поступила в редакцию 9 ноября 1987 г.

УДК 778.4.537.226 : 228.3 : 535.24

К. ТАНАКА

(Саппоро, Япония)

ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. В природе наблюдаются разнообразные фотоиндуцированные явления: от фотосинтеза в хлорофилле деревьев до фотографических процессов в органических и неорганических материалах. Объяснение механизмов этих явлений представляет большой научный интерес. Кроме того, в последние годы рост производства оптоэлектронной техники, например для оптической памяти, стимулировал соответствующие исследования.

В фотоиндуцированных явлениях оптически возбужденные электроны приводят к изменениям микроскопической атомной структуры. Поэтому одно из существенных условий для фотоиндуцированных явлений — наличие электронных систем, которые могут быть возбуждены фотонами с энергией $\hbar\omega$ в видимой области спектра. Поскольку ширина E_g запрещенной зоны полупроводников удовлетворяет условию $E_g < \hbar\omega$, фотоструктурные превращения в какой-то степени возможны во всех полупроводниковых материалах. В кристаллических полупроводниках эти явления, однако, очень редки. По-видимому, структура кристаллической решетки, определяемая в основном тетраэдрическими конфигурациями, слишком жесткая для появления фотоструктурных превращений. Напротив, в аморфных полупроводниках можно наблюдать разнообразные фотоструктурные превращения, особенно в халькогенидных материалах [1].

На рис. 1 дана классификация фотоиндуцированных явлений в халькогенидных стеклах. В тепловом процессе (а) нерадиационная рекомбинация возбужденных носителей индуцирует быстрые температурные изменения, которые приводят к кристаллизации или стеклованию осажденных пленок [2]. Явление осцилляции пропускания, открытое в [3], также может возникать термически. Соответственно явления, в которых рост температуры не существен, назовем фотонными. Имеются переходные

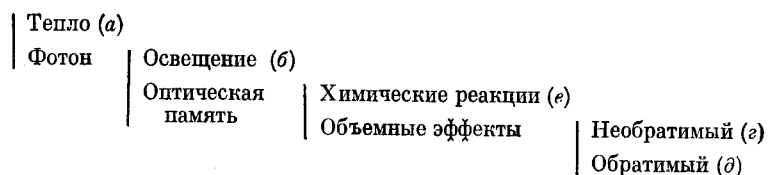


Рис. 1. Классификация фотоиндуцированных явлений в халькогенидных стеклах

явления [1, 4], наблюдаемые только в материалах под действием освещения (б). Постоянные или квазипостоянные изменения также индуцируются оптически. В процессах (в) химические реакции между халькогенидными стеклами и какими-либо другими средами усиливаются освещением. Примерами служит фотолегирование [5], фотооксидизация [6] и фотоиндуцированное испарение [7]. В этих процессах квантовые эффективности становятся меньше с уменьшением температуры. Отсюда вытекает, что имеется диффузия некоторых составляющих, например атомов металла или кислорода. Эффекты объемной памяти могут быть разделены на необратимые (з) и обратимые (д). Типичный пример необратимого явления, наблюдаемого в напыленных пленках элементарных [8] и As-содержащих халькогенидных материалов, — фотополимеризация. Явление гигантского фотосжатия [9], открытое группой Чопры, и фотоусиленная кристаллизация, тщательно исследованная для Se [4] и Ge—Se [10], также необратимы. Напротив, в обратимых процессах (д), например в явлениях фотопотемнения или поглощения в середине зоны [1], изменения уничтожаются отжигом. Поэтому этот процесс может быть повторен много раз. В эффекте фотоиндуцированной анизотропии [1] анизотропия изменяется обратимо при освещении поляризованным светом.

Среди различных фотоиндуцированных явлений (см. рис. 1) эффект обратимого фотопотемнения — возможно, один из наиболее интересных. Он представляется достаточно простым и наблюдается во всех объемных халькогенидных стеклах. Далее, эффект перспективен для стираемой оптической записи. Несомненно, что объяснение механизма эффекта требует глубокого понимания фундаментальных вопросов таких, как, например, что определяет хвост оптического поглощения в аморфных полупроводниках и как явление стеклования в ковалентных стеклах может быть визуализировано микроскопически. Определенных ответов на эти вопросы пока не получено.

В настоящей работе сделан обзор современного состояния исследований по обратимому фотопотемнению и подобным ему явлениям [11—13]. Суммированы и критически рассмотрены экспериментальные данные и структурные модели. Кроме того, предложена новая идея для описания структурных аспектов фотоиндуцированных превращений.

Современные представления. При освещении халькогенидного стекла такого, например, как As_2S_3 , на частоте, соответствующей межзонному поглощению $\hbar\omega \simeq E_g$, ширина запрещенной зоны уменьшается на несколько процентов, что приводит к сдвигу края поглощения в длинноволновую область. Это состояние потемнения может быть ликвидировано отжигом при температуре стеклования T_g , после чего воспроизведено снова. (Красный сдвиг частично стирается освещением светом с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны [8].) Коэффициент преломления зависит от изменений E_g .

В случае процессов фотопотемнения можно предположить, что устойчивые структуры преобразуются в квазиустойчивые за счет возбужденных электронных состояний. Отжиг вызывает прямую структурную релаксацию из квазиустойчивых в устойчивые состояния. Конфигурационная диаграмма деформируемых объектов может быть проиллюстрирована рис. 2, на котором X, Y и Z — соответственно устойчивые, квазиустойчивые и возбужденные состояния [1, 8, 12—14].

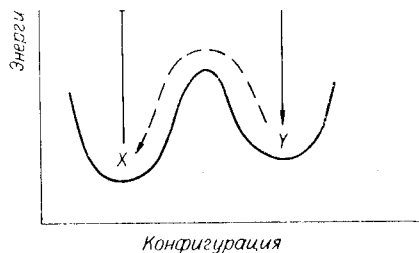


Рис. 2. Конфигурационная диаграмма для вклада различных центров в фотопотемнение.

Основные фотоиндуцированные и термические процессы показаны сплошной и штриховой линиями

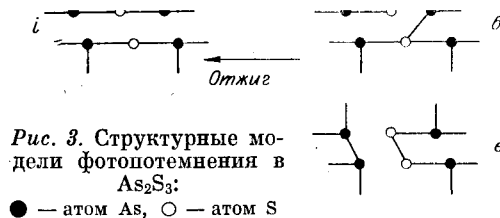


Рис. 3. Структурные модели фотопотемнения в As_2S_3 :
● — атом As, ○ — атом S

Открытие явления обратимого фотопотемнения Де Нефвилем с сотрудниками в 1973 г. стимулировало широкие исследования в этой области. Стало ясно, что межзонное освещение меняет не только оптические свойства, но и структурные и химические характеристики. В таблице перечислены соответствующие изменения (данные приведены для As_2S_3). Имеет смысл сравнить их с зависимостями от температуры и давления, которые также протабулированы.

Межзонное освещение приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны $E_g \approx 2,4$ эВ на $\Delta E \approx 50$ МэВ [13]. ΔE зависит от температуры T , при которой освещаются образцы, уменьшаясь от 150 МэВ при $T \ll T_g$ до нуля при $T \approx T_g$. Давление [15] и нагрев [16] также уменьшают ширину запрещенной зоны халькогенидных стекол. Зависимость E_g от температуры и давления показывает, что $\Delta E \approx 50$ МэВ достигается при давлении 3 кбар или нагреве на 100 К. Наклон Γ^{-1} урбаховского края ($\alpha \propto \exp(\Gamma \hbar \omega)$, где α — коэффициент поглощения) уменьшается при освещении [17]. Аналогичные изменения вызываются нагревом и приложением давления. Из физической картины, описывающей E_g и Γ в халькогенидных стеклах, следует, что фотопотемнение возникает благодаря некоторым превращениям, усиливающим структурную разупорядоченность и взаимодействие между электронами уединенных пар.

Идеи относительно реальных структурных превращений противоречивы, и определенных заключений пока не сделано. Некоторые предположения иллюстрируются рис. 3. Во всех моделях устойчивая конфигурация связывается с упорядоченной конфигурацией i , которая может соответствовать локальной кристаллической структуре. Для квазистойчивых структур был сделан ряд предположений. В модели (a)

Параметр	Фотоиндуцированные изменения	Давление, кбар	Нагрев, К
Ширина запрещенной зоны Коэффициент преломления Наклон урбаховского края	Уменьшение (~ 50 МэВ)	3	100
	Увеличение ($\sim 0,03$)	—	500
	Уменьшение ($\Delta \Gamma^{-1} \approx \approx 10$ МэВ)	20	50
Первый дифракционный пик Низкочастотный пик	Ослабляется	Ослабляется	Усиливается
	То же	То же	То же
Плотность Упругие константы	Уменьшается ($\sim 0,5\%$)	Увеличивается	200
	То же (4—12%)	То же	200—600
Химическая устойчивость	»	?	?

Примечание. Фотоиндуцированные явления в стекле As_2S_3 при комнатной температуре, а также значения гидростатического давления и увеличения температуры, приводящие к таким же структурным превращениям.

имеются нарушения правильной системы химических связей, т. е. углов между ковалентными связями, и межмолекулярных расстояний [12]. Такака показал [8], что модель межмолекулярных возмущений количественно согласуется с рядом особенностей фотопотемнения. Однако остается непонятным, может ли эта модель применяться к $\text{GeS}(\text{Se})_2$. Стрит предположил фотоиндуцированное возникновение заряженных разорванных связей или дефектов с переменной валентностью [1, 12, 13]. Эта идея (рис. 3, б) весьма привлекательна, хотя до сих пор нет достоверных данных о существовании таких уникальных дефектов. Оуэн с сотрудниками [1] выдвинули аргументы, что, как показано на рис. 3, в, преобразование гетерополярных связей в гомополярные вызывается освещением. Согласно модели, может происходить фотопотемнение в стеклах сложного состава, однако она не в состоянии описать превращения в элементарных материалах S и Se. Малиновский с сотрудниками [18] развивают модель локального разогрева, в которой квант света вызывает разогрев микроскопического объема материала.

Необходимо подчеркнуть, что большинство этих моделей тесно связано с дуалистической природой химических связей в халькогенидах — жесткой внутримолекулярной (ковалентная) и слабой межмолекулярной (ван-дер-ваальсовая) связями. В модели $(i) \rightarrow (a)$ возмущенные структуры фиксируются в квазиустойчивом состоянии силами, возникающими благодаря внутримолекулярным связям. Соответственно барьер в двухэлектронном потенциале на рис. 3 приписывается жестким связям [8]. Из концепции отрицательной корреляционной энергии U (см. рис. 3, б) следует, что упомянутая выше дуалистическая химическая связь предпочтительна для квазиустойчивости заряженных дефектов. В модели возникновения гомополярных связей (в) может легко достигаться переключение валентных связей, если структура лабильна благодаря ван-дер-ваальсовым силам. Тот факт, что фотопотемнение обычно наблюдается в халькогенидных стеклах, может свидетельствовать, следовательно, о специфическом характере связей. На это указывает также то, что наибольшая амплитуда фотопотемнения регистрируется в материалах со средним координационным числом 2,67 [19].

При рассмотрении механизмов фотопотемнения необходимо остановиться на двух аспектах. Первым является разнообразие материалов. Как отмечалось, все халькогенидные стекла, включая элементарные и многокомпонентные материалы, демонстрируют, в большей или меньшей степени, оптические изменения [8, 14, 20]. Кроме того, и в ряде других аморфных материалов наблюдается фотопотемнение. Кавашима с сотрудниками [20] обнаружили недавно фотопотемнение в $a\text{-P}$; в то же время в [13] не найдено заметного эффекта в $a\text{-As}$. В стеклообразном As_2O_3 при облучении рентгеновскими лучами происходит красный сдвиг края оптического поглощения [21]. (Вызывается ли красное смещение межзонным освещением или нет, пока не ясно.) В GeO_2 наблюдались фотоиндуцированные изменения коэффициента преломления [22]. (Неизвестно, сопутствуют ли эти изменения фотопотемнению.) Естественно предположить, что структурные превращения, обуславливающие рассматриваемые явления, различны в различных материалах. Следуя этим представлениям, Эллиот заключил, что в разных материалах красный сдвиг края поглощения связан с разрывом либо межмолекулярных, либо внутримолекулярных связей [13]. Далее, даже в одном материале несколько типов фотоструктурных превращений могут индуцироваться одновременно [23]. Фритче сделал вывод, что структурные превращения как на рис. 3, а, так и на рис. 3, б могут давать вклад в фотопотемнение [24].

Сопутствующие фотопотемнению структурные превращения отражены в таблице. Интенсивность первого дифракционного пика, наблюдаемого при $Q \approx 0,1 \text{ nm}^{-1}$, уменьшается при освещении [12, 16]. Пик может быть сдвинут к более высоким значениям Q [15]. Нагрев аномально усиливает пик, который сдвигается к меньшим углам [25]. Так называемый

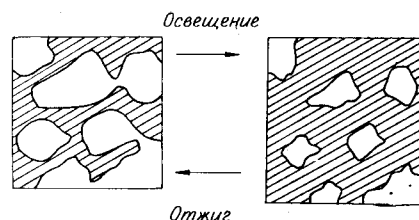


Рис. 4. Модель двухфазной структуры для халькогенидных стекол.

Менее упорядоченные (разупорядоченные) области заштрихованы; освещение уменьшает объем упорядоченных областей

низкочастотный пик, регистрируемый вблизи 25 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света, сильно ослабляется при освещении [26]. Гидростатическое сжатие приводит к подобным же изменениям [27]. Нагрев, однако, усиливает пик.

Модифицируются также и макроскопические свойства. Межзонное освещение уменьшает плотность на 0,5 % [12], что плохо согласуется с необратимым сдвигом дифракционного пика, требующим повышения плотности. Упругие константы уменьшаются на несколько процентов [13]. Понижение плотности и жесткости вызывается ростом температуры, в то время как приложение давления приводит к противоположному эффекту. Известно также, что химическая устойчивость к растворам щелочи понижается при фотопотемнении [11].

Для получения согласованной картины, описывающей фотопотемнение и другие фотоструктурные превращения, в следующем разделе рассмотрим модель двух состояний. Необходимо, однако, отметить, что пока не имеется достоверных данных, свидетельствующих о внутренней связи между фотопотемнением и другими фотоструктурными превращениями, хотя некоторые доводы в пользу этого есть [12, 13]. В настоящее время нельзя исключить возможность того, что обсуждаемые превращения имеют разную природу.

Модель двухфазной структуры. Предположим, что аморфные халькогенидные полупроводники состоят из более упорядоченной (O) и менее упорядоченной или разупорядоченной (D) фаз, как показано на рис. 4 (обозначение однородных структур в аморфных материалах предложено ранее). Средний размер O -областей может быть оценен в $\sim 2,0 \text{ нм}$, что сравнимо с полушириной дифракционного пика при $0,1 \text{ нм}^{-1}$ [25]. Предполагаем также, что эффекты такие, как на рис. 3, находятся на границах между двумя фазами. Соответственно фотоиндуцированные превращения (см. рис. 3) на атомном масштабе переводят граничные области из O в D фазу, что уменьшает долю O -областей и модифицирует средний порядок.

Эта модель со средним порядком, по-видимому, хорошо описывает фотоструктурные превращения, суммированные в таблице. Принимая во внимание величину плотностей аморфных и кристаллических состояний, можно положить $\rho_D = 0,9 \rho_O$, где ρ_D и ρ_O — плотности D и O фаз. Фотоиндуцированное увеличение объема на 0,5% (см. таблицу) в таком случае дает для доли трансформируемых граничных областей величину 5%. Это значение количественно согласуется с плотностью центров фотопотемнения, оцениваемой в $10^{20} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [8, 12, 17]. Как можно показать, фотоиндуцированное увеличение объема D -областей ослабляет дифракционный и низкочастотный пики, поскольку они определяются степенью структурных корреляций на масштабах среднего порядка, т. е. в рамках настоящей модели доли O -областей. Увеличение структурных флуктуаций приводит к уменьшению других упругих констант.

Необходимо также проверить двухфазную модель относительно других свойств. Гидростатическое давление может уменьшить долю O -областей или сделать границы более размытыми. Такие структурные преобразования, по-видимому, ослабляют дифракционный и низкочастотный пики, как и наблюдается в экспериментах. С другой стороны, когда температура растет, O -области могут расти так же, как и монокристаллы в аморфной матрице [10]. Движущая сила обуславливается давлением

на границах, возникающим из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между O - и D -областями. При уменьшении температуры, если размер областей меньше, чем критический ($\sim 10,0$ нм), энергия границ идет к обратимому уменьшению объема O -областей. Эти представления согласуются с температурной зависимостью дифракционного и низкочастотного пиков. Для проверки правильности и непротиворечивости предложенной модели необходимы дальнейшие исследования среднего порядка.

Заключение. В физике аморфных полупроводников имеются две большие проблемы. Одна из них — природа дефектов, другая — природа среднего порядка. Обе проблемы сложные, и не существует экспериментальной техники для прямого ответа на вопросы. В настоящей работе было показано, что фотопотемнение имеет отношение к этим двум проблемам и соответственно механизмы явления не станут полностью ясны в ближайшем будущем без их решения, даже если будут предложены некоторые новые модели.

При изучении механизмов можно двигаться двумя путями. На одном из них следует попытаться получить новую информацию или найти новые экспериментальные методы, дающие надежные концепции фундаментальных свойств фотопотемнения. Например, понимание природы низкочастотного пика явилось бы неоценимым для решения задачи о фотоиндуцированных явлениях. На другом пути можно рассматривать различные модели и анализировать, описывает ли модель полностью и непротиворечиво весь набор данных о явлении. Упорные исследования по обоим путям необходимы для создания физики некристаллических твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Owen A. E., Firth A. P., Ewen P. J. S. // *Philos. Mag.*—1985.— V. B52.— P. 347.
2. Okuda M., Rhee J. C., Matsushita T. // *Jap. J. Appl. Phys.*—1987.— V. 26.— P. 718.
3. Hajto J., Janossy J., Firth A. // *Philos. Mag.*—1983.— V. B48.— P. 311.
4. Tanaka K., Imai Y., Odajima A. // *J. Appl. Phys.*—1985.— V. 57.— P. 4897.
5. Kluge G. // *Phys. Stat. Sol. (a)*—1987.— V. 101.— P. 105.
6. Tichy L., Triska A., Ticha H., Frumar M. // *Philos. Mag.*—1986.— V. B54.— P. 219.
7. Harshvardhan K. S., Krishna K. N. // *Appl. Phys. Lett.*—1985.— V. 47.— P. 1074.
8. Tanaka K. // *Jap. J. Appl. Phys.*—1986.— V. 25.— P. 779.
9. Malhotra L. K., Kumar A., Chopra K. L. // *Thin Solid Films.*—1985.— V. 124.— P. 309.
10. Haro E., Xu Z. S., Morhange J.-F. e. a. // *Phys. Rev.*—1985.— V. B32.— P. 969.
11. Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // *Mat. Res. Bull.*—1978.— V. 13.— P. 1343.
12. Tanaka K. Photoinduced phenomena in amorphous semiconductors // *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*/Ed. F. Yonezawa.— Berlin: Springer, 1981.
13. Elliott S. R. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1986.— V. 81.— P. 71.
14. Averyanov V. L., Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1981.— V. 45.— P. 343.
15. Tanaka K. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1987.— V. 90.— P. 363.
16. Hamanaka H., Tanaka K., Tsuji K., Minomura S. // *J. Phys.*—1981.— V. C442.— P. 399.
17. Phillips R. T. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1985.— V. 70.— P. 359.
18. Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1982.— V. 51.— P. 31.
19. Tanaka K., Nakagawa T., Odajima A. // *Philos. Mag.*—1986.— V. B54.— P. L3.
20. Kawashima K., Hosono H., Abe Y. // *J. Non-Cryst. Sol.* (to be published).
21. Pontuschaka W. M., Taylor P. C. // *Solid State Commun.*—1981.— V. 38.— P. 573.
22. Yin Z.-Yi, Jessop P. E., Garside B. K. // *Appl. Opt.*—1983.— V. 22.— P. 4088.
23. Lee J. M., Paesler M. A. // *J. Non-Cryst. Sol.* (to be published).
24. Fritzsche H. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1983.— V. 59, 60.— P. 1289.
25. Cervinka L. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1987.— V. 90.— P. 371.
26. Semak D. G., Mikla V. I., Mikhal'ko I. P. e. a. // *Sov. Phys.—Sol. St.*—1984.— V. 26.— P. 1934.
27. Arai T., Kataura H., Yasuoka H., Onari S. // *J. Non-Cryst. Sol.*—1985.— V. 77/78.— P. 1149.

Поступила в редакцию 4 января 1988 г.