

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК МОНОСЕЛЕНИДА И МОНОСУЛЬФИДА ГЕРМАНИЯ

© И.С.Дуцяк, А.З.Павлышин, И.В.Китык, В.А.Ювженко

Львовский государственный университет,
290602 Львов, Украина
(Поступило в Редакцию 1 ноября 1994 г.
В окончательной редакции 25 июля 1995 г.)

Электронное возбуждение аморфных полупроводниковых систем как сильно неравновесных фаз с высокой концентрацией дефектов может приводить к протеканию в них фотохимических реакций, вследствие которых происходят обратимые и/или необратимые изменения в их структуре и свойствах [1-3]. В частности, чувствительным к локальным изменениям в атомной и электронно-дефектной подсистемах аморфных матриц халькогенидных полупроводников при воздействии внешних факторов (поглощаемого света, рентгеновских и гамма-квантов, нейтронов, электронов) является край фундаментального поглощения. В отличие от стеклообразных систем на основе халькогенидов As электронно-стимулированные изменения в структуре и свойствах аморфных конденсатов монохалькогенидов германия в настоящее время изучены недостаточно. Также существует значительная степень неоднозначности результатов изучения фотостимулированных явлений в этих объектах. Фотоструктурные превращения в пленках GeSe и GeS исследовались в [2-5]. По данным этих работ фотостимулированные процессы могут приводить как к фотопотемнению, так и фотопросветлению образцов Ge-Se, GeS и Ge-S-Se. Изменение основных оптических констант (n и k) в аморфном GeSe при лазерном облучении подробно изучено в [6].

Целью данной работы является изучение особенностей изменения края оптического поглощения в аморфных тонкопленочных конденсатах GeSe и GeS, стимулированные воздействием электронного пучка с плотностью тока в пучке $j = 2.5 \cdot 10^{-9}$ А/см², в зависимости от дозы облучения (K). Образцы для исследований получали испарением в вакууме монодисперсной шихты GeSe и GeS способом "взрыва" с последующей конденсацией паров на подложки из кварца и сколы NaCl при $T_n = 293$ К. Пленки подвергались отжигу при $T = 380$ К на протяжении 2 ч в высоком вакууме. Объекты облучались по всей площади, для снятия статического заряда использовали заземленный тонкопленочный кольцевой электрод из Al. Образцы в процессе облучения находились при двух температурах ($T = 293$ и 20 К соответственно), доза облучения изменялась в пределах $7.6 \cdot 10^{-7} - 4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². Измерение отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ проводились в спектральной области 400...1200 нм на автоматизированном комплексе КСВУ-23, расчет

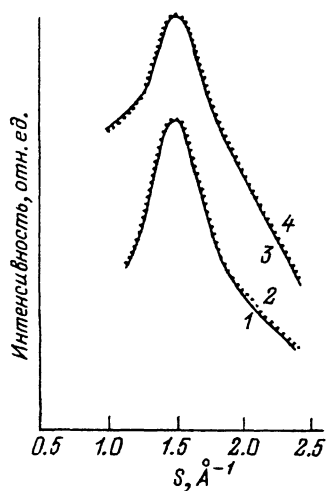


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей аморфными пленками GeSe (1, 2) и GeS (3, 4).

1, 3 — необлученные; 2, 4 — облученные при $K = 4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см².

коэффициентов поглощения проводился согласно [7]. Рентгенодифракционные и электронографические исследования структуры всех необлученных и облученных образцов показали идентичность экспериментальных кривых рассеяния GeSe и GeS в пределах используемых доз облучения (рис. 1).

На рис. 2 приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения необлученных и облученных аморфных слоев *a*-GeSe толщиной 0.3...0.5 мкм.

Наиболее принципиальным является необычно большое изменение наклона α либо $d\alpha/dE$ (от $2.2 \cdot 10^4$ до $5.6 \cdot 10^4$ см⁻¹ · эВ⁻¹ при $K > 1.7...2.0 \cdot 10^{-6}$ Кл/см²). По нашему мнению, с учетом критерия неизменности структуры (рис. 1) это может свидетельствовать о переходе данной неупорядоченной системы из одного метастабильного термодинамического состояния в другое. Так, для значений $\alpha > 10^4$ см⁻¹ наблюдается квадратичная зависимость α от энергии фотонов, ширина оптической щели E_0 , определенная по Тауцу, для пленок *a*-GeSe составляет 1.5 эВ. Облучение пленок до значений $K < 1.5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² не сказывается на структуре и положении края фундаментального поглощения аморфных слоев GeSe независимо от термического состояния образцов в процессе облучения. При высших дозах облучения ($K = 1.7...2 \cdot 10^{-6}$ Кл/см²) наблюдаются необратимая быстротечная трансформация структуры края поглощения и его смещение в длинноволновую область. Последующее увеличение дозы облучения вплоть до $K = 5.25 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² не оказывает столь существенного влияния на исследуемый физический параметр. Видимое различие в положении и структуре края фундаментального поглощения аморфного GeSe особенно заметно для образцов, находящихся в процессе облучения при разных температурах. В охлажденных образцах после перехода *a*-GeSe из аморфного состояния 1 в аморфное состояние 2 (кривые 4, 5 на рис. 2) край поглощения сохраняет "гладкую" структуру, но становится более резким, экстраполяция зависимости $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$ на ось абсцисс указывает на неизменность ширины оптической щели ($E_0 = 1.5$ эВ). Кривые 6, 7 на рис. 2 относятся к образцам, подвергну-

тым надкритическим дозам электронного облучения, которые находились в процессе облучения при комнатной температуре. Наблюдается дальнейший сдвиг края поглощения в сторону больших длин волн, для значений $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ сохраняется его квадратичная зависимость от энергии фотонов, однако структура края претерпевает изменения. Так, в области энергий фотонов $< 1.7 \text{ эВ}$ проявляется аномалия в виде "полочки", на которой коэффициент погашения слабо зависит от энергии падающих фотонов. Ширина оптической щели облученных при комнатной температуре образцов составила 1.24 эВ .

Аналогичные исследования края поглощения для аморфных конденсатов $a\text{-GeS}$ (рис. 3) свидетельствует о более устойчивом его местоположении после воздействия электронного пучка в сравнении с пленками $a\text{-GeSe}$ (при используемых дозах облучения и термического состояния образцов). Существенным отличительным признаком на структуре края оптического поглощения облученного при $K > 1.7 \dots 2 \times 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ аморфного слоя GeS является появление дополнительной полосы поглощения, лежащей при энергии фотонов ниже 2.3 эВ . Ширина оптической щели у всех образцов остается постоянной ($E_0 = 1.8 \text{ эВ}$).

По-видимому, можно констатировать наличие индуцированного спонтанного перехода в атомной и электронно-дефектной подсистемах объектов при дозах облучения $K > 1.7 \dots 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$, отображающегося в качественном и количественном изменении края фундаментального поглощения.

Известно [2,8-14], что изучение необратимых фото- и радиационно-стимулированных эффектов в аморфных халькогенидных пленках так или иначе сводят к анализу и прогнозированию локальных структур-

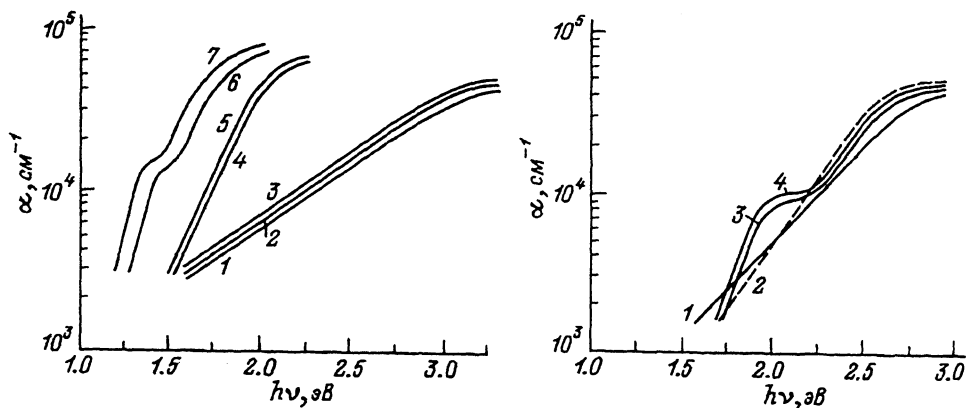


Рис. 2. Спектральные зависимости $\alpha = f(h\nu)$ пленок $a\text{-GeSe}$ при разных дозах облучения (K) и температуре образцов (T) при различном облучении.

1 — 0; 2 — $7.5 \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$); 3 — $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$); 4 — $2.25 \times 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 120 \text{ К}$); 5 — $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 120 \text{ К}$); 6 — $2.25 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$); 7 — $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$).

Рис. 3. Спектральные зависимости $\alpha = f(h\nu)$ пленок $a\text{-GeS}$ до (1) и после (2-4) облучения электронным пучком разными дозами (K) и температуре образцов при различном облучении (T).

1 — 0; 2 — $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$); 3 — $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 120 \text{ К}$); 4 — $4.5 \times 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ($T = 293 \text{ К}$).

ных изменений, учитывая прежде всего кроме фактора размерности топологию атомной структуры (координацию атомов) и относительную энергию связи. Отметим, что в пределах разрешения проведенного нами прямого структурного исследования (интенсивность и положение первого дифракционного максимума) не наблюдается видимых различий в структуре необлученных и облученных образцов (рис. 1). Однако поведение структурно-чувствительного параметра (коэффициента оптического поглощения в области края) при облучении a -GeSe и a -GeS позволяет сделать вывод о локальном характере перестройки атомных фрагментов [2,11-14]. Основой таких локальных перестроек являются представления о деструкционно-полимеризационных превращениях, заключающихся в разрушении под действием облучения одних химических связей и образовании других.

Учет фактора координации атомов в аморфных тонкопленочных конденсатах родственных систем Ge-X ($X = \text{Te, Se, S}$) по данным [13,15,16] зависит от технологических особенностей их осаждения. Хотя, согласно мнению большинства авторов, предпочтение отдается моделям микроструктуры с атомными фрагментами тетраэдрического строения с координационными числами 4 (Ge) и 2 (Te), существует мнение о координации 3-3, а также о существовании 5-10%-ных гомополярных связей вида Ge-Ge, X-X ($X = \text{Te, Se-Se, S-S}$). Учет же фактора относительной энергии связи предполагает, что для системы Ge-Se [13] средние значения мольных энергий связи в ряду Ge-Ge, Ge-Se, Se-Se равны соответственно 185, 225 и 225 кДж/моль. Баланс энергий связей в родственной системе Ge-S следующий: Ge-Ge, Ge-S, S-S — 185, 265, 280 кДж/моль соответственно.

Необлученные пленки a -GeSe и a -GeS характеризуются развитой размытостью структуры краев поглощения, форма и положение которых сохраняются вплоть до доз облучения $K < 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². Это позволяет сделать заключение, что при этом количество поглощенной энергии в основном соотносится с тенденцией образцов к электронно-дырочным процессам перезарядки глубоких дефектных центров на цепочках Se-Se (S-S) без разрыва и переключения химических связей [8-10].

При достижении дозы $K > 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² количество поглощенной энергии в a -GeSe имеет пороговый характер, т.е. является вполне достаточным для разрыва слабейших гомополярных связей Ge-Ge и образования новых более сильных гетерополярных связей Ge-Se. Это способствует формированию энергетически более стабильного состояния, и микроструктурное доупорядочение конденсатов находит свое отражение в существенном уменьшении степени размытости края поглощения.

Из рис. 2 видно, что для образцов a -GeSe, облученных при комнатной температуре, существенную роль играет фактор макролокального нагрева матрицы при электронной бомбардировке. Анализ положения и формы края поглощения таких объектов, облученных при $K > 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см², в сравнении с охлажденными до $T = 120$ К образцами позволяет отметить две особенности. Во-первых, наблюдается уменьшение E_0 до 1.24 эВ, во-вторых, появляется "полочка" поглощения при $\alpha \approx 10^4$ см⁻¹. По-видимому, микролокальный нагрев пленок

стимулирует процессы кластеризации в аморфной матрице $a\text{-GeSe}$, а также усиливает степень локальности отклонения от стехиометрии. Кластеризация способствует формированию более "жестких" решеток на основе микрогруппировок атомов, отличных по концентрации и координации от основной аморфной матрицы. Тогда [14] можно ожидать как уменьшения ширины оптической щели, так и ее пространственной флуктуации (появления "полочки" на крае поглощения) [17-19].

Как отмечено выше, сильнейшей в балансе связей системы Ge-S является связь S-S . По-видимому, учет этого факта может свидетельствовать о большей устойчивости связей S-S к воздействию электронных пучков по сравнению с Se-Se в аморфной матрице $a\text{-GeSe}$. Это отчасти может объяснить неизменность местоположения края оптического поглощения $a\text{-GeSe}$ после облучения в пределах использованных доз. Однако в аморфных конденсатах $a\text{-GeS}$ при $K > 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² создаются условия, способствующие, по-видимому, миграции атомных узлов, что ведет к образованию в матрице объекта молекулярных комплексов типа Ge_nS_m . Появление в структуре края поглощения облученного $a\text{-GeS}$ дополнительной полосы поглощения при энергии фотонов около 2.0 эВ не противоречит сделанному предположению.

Работа выполнена в плане совместных исследований с ИОНХ им. Курнакова РАН.

Список литературы

- [1] *Klinger M.I.* // Phys. Rev. 1988. Vol. 165. N 5-6. P. 275-397.
- [2] Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А.Л. Картужанского. Л.: Химия, 1984. С. 193-222.
- [3] *Elliot S.R.* // J. Non-Cryst. Sol. 1986. Vol. 81. N 1. P. 71-98.
- [4] *Nang T.T., Okuda M., Matsushita T.* // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 33. N 3. P. 311-323.
- [5] *Tanaka K., Kasanuki Yu., Odajama A.* // Thin Solid Films. 1984. Vol. 111. N 4. P. 251-260.
- [6] *Зубер Ф., Зюпитц П., Либман Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 4. С. 250-252.
- [7] *Раков А.В.* Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Сов. радио, 1975. 175 с.
- [8] *Mott N.F., Davis E.A., Street R.A.* // Phil. Mag. 1975. Vol. 32. P. 961-966.
- [9] *Kastner M.* // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 28. N 6. P. 355-357.
- [10] *Kastner M., Adler D., Fritzsche H.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. P. 1504-1507.
- [11] *Жданов В.Г., Малиновский В.К.* Препринт Ин-та автоматики и электроники СО АН СССР. № 106. Новосибирск, 1978. 27 с.
- [12] *Pirogov F.V., Shvarts K.K.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. Vol. 97-98. P. 1211-1214.
- [13] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [14] *Колобов А.В., Коломиец Б.Т., Любин В.М.* и др. // ФТТ. 1982. Т. 34. Вып. 4. С. 1062-1067.
- [15] *Binenstock A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1973. Vol. 11. N 5. P. 447-458.
- [16] *Hino S., Takahashi T., Harada Y.* // Sol. St. Commun. 1980. Vol. 35. N 4. P. 379-382.
- [17] *Калмыкова Н.П., Мазец Т.Ф., Сморгонская Э.А.* и др. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 2. С. 297-303.
- [18] *Миколайчук А.Г., Дуцяк И.С., Френчко В.С.* и др. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 10. С. 1534-1539.
- [19] *Мазец Т.Ф., Цэндин К.Д.* // ФТП. 1989. Т. 24. Вып. 11. С. 1953-1958.