

ФОТОПОТЕМНЕНИЕ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ В ПЛЕНОЧНЫХ И МОНОЛИТНЫХ ОБРАЗЦАХ СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2S_3

И. Л. Лихолит, В. М. Любин, В. Ф. Мастеров, В. А. Федоров

Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) относятся к числу наиболее интересных и интенсивно изучающихся явлений в этих материалах [1-3].

Одним из важных результатов, полученных в последнее время, является заключение о взаимосвязи фотостимулированного изменения оптических свойств с рождением дефектов, обнаруживаемых методом фото-ЭПР [4, 5]. Такое утверждение не является, однако, достаточно обоснованным в связи с тем, что фотоиндуцированный парамагнетизм изучался при 4.2 К, а изменение оптических свойств исследовалось при более высоких температурах.

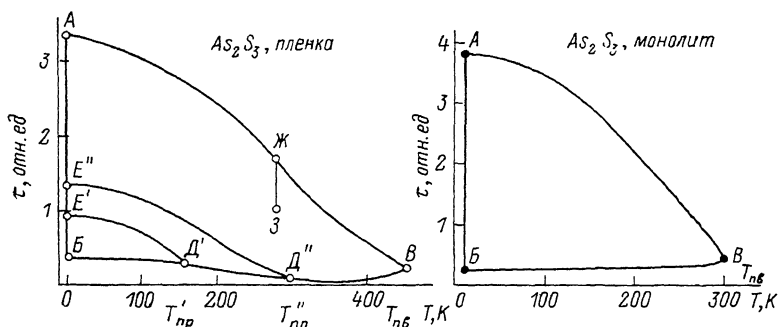


Рис. 1. Зависимость оптического пропускания пленочных и монокристаллических образцов As_2S_3 от температуры.

В настоящем сообщении приводятся важные для суждений о связи двух названных фотостимулированных явлений результаты сравнительного исследования отжига парамагнитных дефектов и восстановления начальных оптических свойств широко изучаемого стеклообразного полупроводника — сульфида мышьяка в широком температурном интервале 4.2—450 К.

С целью получения информации о влиянии структурных особенностей ХСП на фотостимулированные процессы исследование проводилось на широкоизученных пленочных и на малоизученных монокристаллических образцах, имеющих весьма существенные отличия в ближнем и «среднем» порядке расположения атомов.

Исследование проводилось на отожженных пленках толщиной 2—3 мкм и на шлифованных монокристаллических пластинках, имеющих толщину 80—100 мкм. Для исключения влияния подложки на спектр ЭПР исследовались свободные пленки As_2S_3 , приготовленные по методике, предложенной в [6]. Облучение, вызывающее изменение оптических свойств образцов и индуцирование сигнала фото-ЭПР, осуществлялось светом Ar-лазера ($\lambda=0.48$ мкм). Измерение оптического пропускания проводилось с помощью света малой интенсивности ($\lambda=0.48$ мкм), при этом в случае сильнопоглощающих монокристаллических образцов применялась методика, основанная на счете фотонов. Фото-ЭПР исследовался на спектрометре BRUKER ER-220. Изучалась кинетика нарастания сигнала ЭПР при облучении в резонаторе спектрометра образцов, прошедших различные термообработки.

На рис. 1 представлена зависимость оптического пропускания τ пленочных и монокристаллических образцов As_2S_3 от температуры. Облучение при 4.2 К приводит к уменьшению пропускания (эффект фотопотемнения), как это показано линиями AB . Изменению пропускания облученных образцов в темноте соответствуют линии BB' . Повторное охлаждение до 4.2 К образцов, нагретых до некоторых промежуточных температур $T'_{пр}$ и $T''_{пр}$, выявляет частичное восстановление начального пропускания, как это проиллюстрировано на примере пленочного образца на рис. 1 линиями $D'E'$ и $D''E''$.

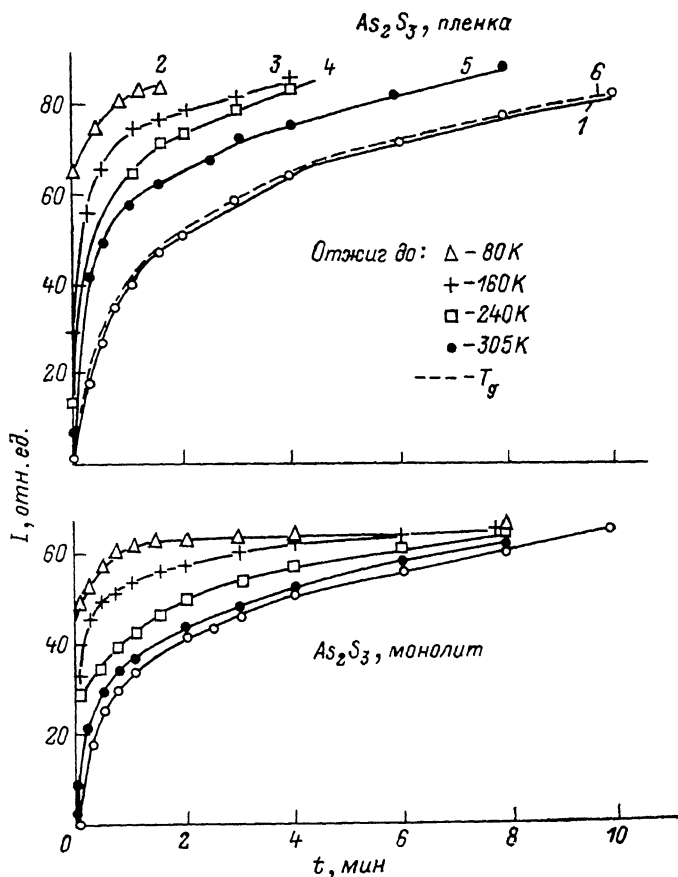


Рис. 2. Кинетика нарастания сигнала фото-ЭПР пленок и монокристаллических образцов As_2S_3 при 4.2 К при первом освещении (1) и после отжига до температур 80 (2), 160 (3), 240 (4), 300 (5) и 450 К (6).

Полное восстановление начальных оптических свойств происходит после нагрева до температуры $T_{пр}$, которая в случае пленочных образцов близка к температуре размягчения стекла As_2S_3 , а в случае монокристаллических образцов близка к комнатной температуре. Облучение монокристаллических образцов при комнатной температуре не приводит к их сколько-нибудь заметному потемнению, в то время как облучение пленок при комнатной температуре резко изменяет их пропускание (линия $ЖЗ$ на рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости сигнала фото-ЭПР для пленки As_2S_3 от времени облучения при 4.2 К. Зависимость для необлученного образца характеризуется наличием начального участка быстрого нарастания интенсивности сигнала и участка последующего более медленного роста (кривая 1). Повышение температуры до некоторого промежуточного значения $T_{пр}$ и ее последующее понижение до 4.2 К приводило к уменьшению интенсивности сигнала до величин, зависящих от значения $T_{пр}$. При повторном освещении в резонаторе интенсивность сигнала фото-ЭПР

нарастает в соответствии с кривыми 2—5, характеризующимися более крутыми начальными участками. Чтобы возвратиться к исходной кинетике нарастания интенсивности сигнала фото-ЭПР, необходимо было нагреть монокристаллический образец до комнатной температуры, а пленку — до температуры размягчения (кривая 6). Проведенные исследования указывают на тесную корреляцию между изменением оптического пропускания и появлением сигнала фото-ЭПР. Нагревание приводит либо к частичному, либо к полному восстановлению исходных оптических свойств (рис. 1) и одновременно либо к частичному, либо к полному восстановлению формы кривой нарастания сигнала фото-ЭПР (рис. 2). Участки быстрого и медленного нарастания сигнала фото-ЭПР свидетельствуют, как известно [4, 5], о переводе существующих в образце изначально (нативных) дефектов из диамагнитного состояния в парамагнитное и о создании под действием облучения новых дефектов соответственно. Отсюда следует, что частичное восстановление оптического пропускания сопровождается отжигом части созданных светом парамагнитных дефектов. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее заключение о связи фотопотемнения с фотоиндуцированным парамагнетизмом в ХСП.

Выполненное параллельное изучение пленочных и монокристаллических образцов выявило их существенное отличие. Если в первых полное восстановление начальных оптических и парамагнитных свойств происходит в интервале температур размягчения, то в последних такое восстановление наблюдается при значительно более низких температурах. Такое отличие обусловлено, по нашему мнению, различием структуры пленок и монокристаллических образцов. Согласно механизму фотостимулированных явлений в ХСП, развитому в [6], под действием света происходит разрыв основных связей в матрице стекла, сопровождающийся появлением парамагнитных дефектов и смещением атомов в новые положения, что подтверждается результатами работ [7, 8]. При этом происходит изменение валентных углов и длин межатомных связей (фотоструктурные превращения), что обуславливает наблюдаемое изменение оптических и физико-химических свойств.

В монокристаллических образцах, обладающих более упорядоченной структурой, значительные изменения расстояния между атомами затруднены, поэтому фотоструктурные превращения нестабильны и исчезают при температурах в области комнатной. В пленках же, характеризующихся наличием пустот и полостей между слоями основной матрицы стекла, происходит значительное смещение атомов, которые занимают квазистационарные положения и образуют межслоевые связи. Для восстановления таких структурных изменений необходим нагрев до температуры размягчения, при которой подвижность сетки стекла значительно возрастает.

Таким образом, на примере изучения фотоструктурных превращений в стеклообразном As_2S_3 в широком температурном интервале показана тесная корреляция между фотостимулированным изменением оптических свойств и процессом рождения дефектов. Одновременно установлены значительные количественные различия параметров фотостимулированных явлений в пленочных и монокристаллических образцах.

Л и т е р а т у р а

- [1] Tanaka Ke. J. Non-Cryst. Sol., 1983, vol. 59—60, p. 925—928.
- [2] Lyubin V. M. Physics of Disordered Materials. Ed. by D. Adler, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky. New York; London: Plenum Press, 1985, p. 673—686.
- [3] Elliot S. R. J. Non-Cryst. Sol., 1986, vol. 81, N 1, p. 71—76.
- [4] Biegelsen D. K., Street R. A. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 44, N 12, p. 803—805.
- [5] Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 172—178.
- [6] Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 1, с. 287—289.
- [7] Frumar M., Firth A. P., Owen A. E. Phil. Mag. B, 1984, vol. 50, N 4, p. 463—475.
- [8] Elliot S. R. J. Non-Cryst. Sol., 1983, vol. 59—60, p. 899—908.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 ноября 1987 г.