

# Фотоструктурные перестроения полупроводниковых стекол As–S и As–Se

© Г.А. Бордовский, С.А. Немов\*, Н.И. Анисимова, И.А. Дземидко, А.В. Марченко, П.П. Серегин<sup>†</sup>

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 мая 2008 г. Принята к печати 5 мая 2008 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования фотоиндуцированных изменений оптических свойств полупроводниковых стекол систем As–Se и As–S. С использованием данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) обнаруженные изменения оптических свойств объясняются перестройкой матрицы стекла под действием излучения.

PACS: 61.43.Fs, 63.50.Lm, 76.80.+y, 78.66.Jg

Проблеме изучения фотоиндуцированных структурных изменений в халькогенидных стеклообразных полупроводниках уделяется большое внимание в связи с широкими перспективами использования этих материалов в фотолитографии, голографии и микроэлектронике [1]. В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования фотоструктурных перестроений полупроводниковых стекол систем As–Se и As–S.

Стеклообразные пленки составов  $\text{AsX}_{1.5}$ ,  $\text{AsX}_2$  и  $\text{AsX}_4$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) толщиной  $\sim 1$  мкм были приготовлены методом термического испарения в вакууме на прозрачные подложки. Облучение образцов проводилось светом He–Ne-лазера ( $\lambda = 633$  нм) для селенидов мышьяка и Ar-лазера ( $\lambda = 488$  нм) для сульфидов мышьяка. Измерялись сдвиг спектра пропускания  $\Delta\lambda$  и относительное изменение показателя преломления  $\Delta n/n$  для облученных образцов по отношению к исходным образцам. Влияние облучения на оптические свойства стекол представлено на рис. 1, *a, b*. Имеют место концентрационные зависимости сдвига спектра пропускания и относительного изменения показателя преломления — чем выше содержание в стеклах халькогена, тем меньше сдвиг спектра пропускания и меньше относительное изменение показателя преломления.

Обнаруженные изменения оптических свойств стекол после облучения связаны, по-видимому, с перестройкой структуры ближнего порядка в данном классе материалов [2]. В связи с этим нами было предпринято исследование структуры ближнего порядка полупроводниковых стекол систем As–S и As–Se методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ). При интерпретации эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) предполагалось, что материнский изотоп  $^{129}\text{Te}$  занимает положения атомов халькогенов. После распада материнского атома электронная оболочка образовавшегося атома  $^{129}\text{I}$  успевает перестроиться за время  $\sim 10^{-12}$  с, однако его ближайшее окружение за время жизни мессбауэровского уровня  $^{129}\text{I}$  не успевает измениться. Следовательно, изомерный сдвиг эмиссионных

мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) несет информацию о зарядовом состоянии атомов иода, а квадрупольное расщепление — о симметрии локального окружения атомов халькогенов.

Приготовление мессбауэровских источников велось с использованием безотносительного  $^{129}\text{Te}$ , который выделялся из равновесной смеси  $^{129\text{m}}\text{Te} + ^{129}\text{Te}$ . С этой целью обогащенный до 98% изотоп  $^{128}\text{Te}$  облучался потоком нейтронов  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  см $^{-2}$ , облученный препарат растворялся в  $\text{H}_2\text{O}_2$ , затем проводилось хромографическое выделение  $^{129}\text{Te}$ .

Мессбауэровские источники на основе полупроводниковых стекол готовились путем плавления готовых сплавов при 450°C, причем в шихту добавлялся препарат безотносительного  $^{129}\text{Te}$ . Концентрация  $^{129}\text{Te}$  во всех образцах была порядка  $10^{16} - 10^{17}$  см $^{-3}$ . Стеклообразные сплавы получали закалкой расплава на воздухе. Рентгенофазный анализ не показал в стеклообразных образцах присутствия кристаллической фазы.

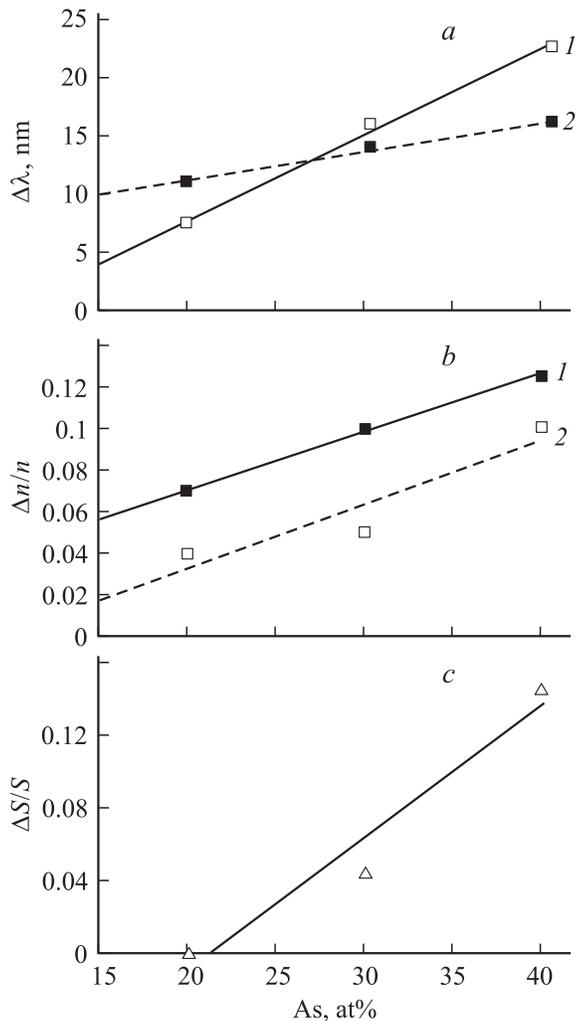
Мессбауэровские спектры снимались при 80 К, поглобителем служил  $\text{K}^{129}\text{I}$  с поверхностной плотностью 15 мг/см $^2$  по  $^{129}\text{I}$ . Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра KI. Типичные мессбауэровские спектры представлены на рис. 2, *a–d*, а их параметры сведены в таблице.

Параметры мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ )

| Стекла      | Узлы<br>2-координированного<br>халькогена в цепочках<br>(–As–X–As–) |           |            | Узлы<br>2-координированного<br>халькогена в цепочках<br>(–As–X–X–As–) |           |            |
|-------------|---|-----------|------------|---|-----------|------------|
|             | IS  | C         | G          | IS  | C         | G          |
|             | As–S  | 1.18      | –45.8      | 1.77  | 1.31      | –65.1      |
| As–Se       | 1.19  | –40.7     | 1.79       | 1.30  | –59.2     | 1.79       |
| Погрешности | $\pm 0.03$  | $\pm 0.7$ | $\pm 0.05$ | $\pm 0.03$  | $\pm 0.7$ | $\pm 0.05$ |

Примечание. IS — изомерный сдвиг, мм/с; C — постоянная квадрупольного взаимодействия, мм/с; G — ширина спектральной линии на полувысоте, мм/с.

<sup>†</sup> E-mail: ppseregin@hotmail.ru



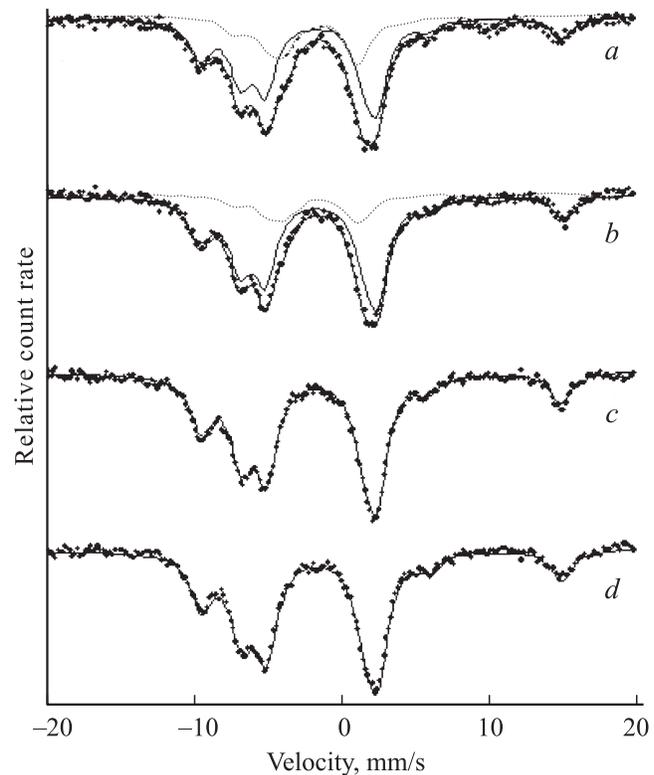
**Рис. 1.** Зависимости: *a* — сдвига спектра пропускания  $\Delta\lambda$ , *b* — относительного изменения показателя преломления  $\Delta n/n$  и *c* — относительного изменения площади под мессбауэровскими спектрами типа II  $\Delta S/S$  от содержания As в стеклах системы As–Se (1) и As–S (2).

Спектры исходных (необлученных) стекол  $\text{AsX}_{1.5}$  и  $\text{AsX}_2$  представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. 2, *a*). Спектр с меньшим значением изомерного сдвига отвечает атомам  $^{129}\text{I}$ , которые образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Для этого спектра наблюдается отрицательная величина  $S$ , и это может реализоваться только для атомов  $^{129}\text{I}$ , замещающих атомы 2-координированного халькогена в цепочках типа  $(-\text{As}-\text{X}-\text{As}-)$ . Спектр с большим значением изомерного сдвига следует отнести к атомам  $^{129}\text{I}$ , которые образуют химические связи с атомами халькогена в своем ближайшем окружении (аналогичный изомерный сдвиг наблюдается для эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}(^{129}\text{I})$  в сере и селене). Для этого спектра также наблюдается отрицательная величина  $S$ , и, следовательно, он может реализоваться для атомов  $^{129}\text{I}$ ,

замещающих атомы 2-координированного халькогена в цепочках типа  $(-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-)$ . Спектры исходных стекол  $\text{AsX}_2$  представляют собой квадрупольный мультиплет типа II (рис. 2, *c*).

Следовательно, в структурной сетке стекол  $\text{AsX}_{1.5}$  и  $\text{AsX}_2$  атомы халькогена находятся в двух структурно неэквивалентных позициях (I и II), причем площади под нормированными мессбауэровскими спектрами, отвечающими этим позициям, зависят от состава стекла — с увеличением содержания халькогена величина площади под спектром II возрастает ( $S = 0.69 \pm 0.03$  для  $\text{AsX}_{1.5}$ ,  $S = 0.89$  для  $\text{AsX}_2$  и  $S = 1.00$  для  $\text{AsX}_4$ ). Если считать, что доля  $\gamma$ -квантов, испущенных без отдачи, одинакова для спектров I и II, то величина  $S$  отвечает доле атомов халькогенов в цепочках типа  $(-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-)$ . Иными словами, с увеличением содержания халькогена доля атомов халькогена в цепочках типа  $(-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-)$  возрастает. Это согласуется с традиционными представлениями о строении стекол типа As–X [2].

Тонкая структура мессбауэровских спектров облученных стекол  $\text{AsX}_{1.5}$  и  $\text{AsX}_2$  (рис. 2, *b*) не меняется — они представляют собой суперпозицию спектров I и II, однако величина  $S$  возрастает. Очевидно, что это свидетельствует об изменении структуры стекла — в резуль-



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{129}\text{Te}(^{129m}\text{I})$  стеклообразных сплавов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (*a, b*) и  $\text{AsSe}_4$  (*c, d*) до (*a, c*) и после облучения (*b, d*). Показано разложение экспериментальных спектров  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на компоненты I (пунктирная кривая) и II (сплошная кривая), соответствующие атомам халькогенов в цепочках  $(-\text{As}-\text{X}-\text{As}-)$  и  $(-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-)$  соответственно.

тате облучения просходит замена структурных единиц типа (—As—X—As—) на структурные единицы типа (—As—X—X—As—). Описанное перестроение структуры стекол при облучении согласуется с моделью, согласно которой облучение халькогенидных стекол типа As—X сопровождается возрастанием в их структуре гомополярных связей типа X—X и As—As. Для облученного стекла AsX<sub>2</sub>, как видно из рис. 2, *d*, спектр отвечает только мультиплету типа II. Существенно, что величина  $\Delta S/S$  (здесь  $\Delta S$  — изменение площади под спектром типа II под влиянием облучения,  $S$  — площадь под спектром типа II для необлученного стекла) зависит от содержания в стекле халькогена — чем выше содержание халькогена, тем меньше изменение  $S$  под влиянием облучения (рис. 1, *c*). Именно это и объясняет концентрационные зависимости сдвига спектра пропускания и относительного изменения показателя преломления.

Таким образом, обнаружены фотоиндуцированные изменения оптических свойств полупроводниковых стекол систем As—Se и As—S. С использованием данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии эти изменения оптических констант объясняются перестройкой матрицы стекла под действием излучения.

## Список литературы

- [1] И.В. Фенешгази, К.В. Май, Н.И. Метелешко, В.М. Мица, Е.И. Борка. ФТП, **39**, 986 (2005).
- [2] И.П. Корнева, Н.Я. Синявский, М. Ostafin, В. Nogaj. ФТП, **40**, 1120 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

## Photostructural reconstructions of semiconductor glasses As—S and As—Se

G.A. Bordovsky, S.A. Nемов, N.I. Anisimova,  
I.A. Dzemidko, A.V. Marchenko, P.P. Seregin

Herzen State Pedagogical University,  
191186 St. Petersburg, Russia  
St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Experimental results of photoinduced changes of optical properties in semiconductor glasses of As—Se and As—S systems are presented. Mossbauer spectroscopy method on the isotope <sup>129</sup>Te(<sup>129</sup>I) was used. The changes observed are discussed in terms of matrix glass reorganization caused by radiation.