УДК 66.017

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА МЫШЬЯКА

Иванов В.И.

ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», Хабаровск, e-mail: ivanov@festu.khv.ru

Описаны результаты экспериментального исследования фотоиндуцированного изменения оптических констант в пленках As_2Se_3 и As_2S_3 в зависимости от длины волны возбуждающего излучения при разных температурах экспонирования. Определено, что облучение излучением приводит не только к смещению, но и к изменению наклона урбаховского края поглощения. Показано, что основные экспериментальные зависимости, описывающие фотоиндуцированные изменения оптических констант, согласуются с моделью микрогетерогенной среды с локальным разогревом микрообластей. В рамках теории локального разогрева микрообластей ширина фазового перехода связана с разбросом температур фазового перехода. Продемонстрирована связь фоточувствительности, температуры размягчения и ширины фазового перехода для пленок разного химического состава. Полученные результаты представляют интерес для задач технологического управления свойствами халькогенидных фоточувствительных материалов.

Ключевые слова: фоточувствительность, пленки селенида мышьяка, халькогенидные фотоматериалы

INFLUENCE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION ON PHOTOSENSITIVITY OF THE ARSENIC SELENIDE FILMS

Ivanov V.I.

Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, e-mail: ivanov@festu.khv.ru

We describe the results of an experimental study of photo-induced changes of optical constants of As_2Se_3 and As_2S_3 films depending on the wavelength of exciting radiation exposure at different temperatures. It was determined that radiation leads not only to a shift, but also to a change in the inclination of Urbach edge of absorption. It is shown that the main experimental dependencies describing the photoinduced change of optical constants are consistent with a model microgeterogenious medium with local heating. Within the framework of the local heating model the transition width is related to variation in temperature phase transition. It was demonstrated the communication between photosensitivity, softening temperature and phase transition width for films with different chemical composition. The results obtained are of interest for the problems of technological management by properties of chalcogenide photosensitive materials.

Keywords: photosensitivity, arsenic selenide films, chalcogenide photomaterials

Фотоиндуцированные механизмы записи оптической информации в халькогенидах имеют ряд преимуществ перед остальными фоточувствительными средами [1–6]. Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) представляют собой стекла, содержащие атомы халькогена (S, Se, Te). Под действием света меняются различные свойства ХСП – происходят процессы полимеризации, кристаллизации, изменения растворимости, микротвердости, толщины пленок, фотоиндуцированные изменения оптических констант (ФИИОК) [2]. ФИИОК можно разделить на две составляющие: нереверсивную, зависящую от способа приготовления образцов, и реверсивную, не зависящую от способа приготовления. Отжиг образца уничтожает нереверсивную составляющую. Для записи голограмм наибольший интерес представляет реверсивная часть ФИИОК.

В ряде работ показано, что если коэффициент поглощения облученного до насыщения образца измерять при той же температуре T_{ex}, при которой производилось экспонирование, то положение края оптического поглощения (КОП) облученного образца практически не зависит от T_{ex}, различается только наклон урбаховского края. Согласно этим результатам, можно разделить изменение КОП на две составляющие: сдвиг края, определяемый на уровне $\alpha = 10^4$ см$^{-1}$, и изменение наклона края. В большинстве работ измерялся только сдвиг КОП, при этом игнорировались изменения такого важного параметра, как наклон края поглощения, который связан со степенью разупорядочения структуры: более упорядоченной структуре соответствует более крутой край.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование взаимосвязи фоточувствительности пленок разного состава.

В работе [9] проводились исследования на образцах As_2Se_3, напыленных на стеклянную подложку. Источником света

служил стабилизированный по мощности криптоновый ОКГ М-171 производства фирмы «SPEKTRA PHYSICS». Засветка производилась до насыщения, которое контролировалось путем регистрации спектра (спектрофотометр SPECORD UV VIZ) через каждые 40 мин. Интенсивность возбуждающего света выбиралась такой, чтобы перегрев образца не превышал 2 градуса. Полученные спектры нормировались на аппаратную функцию установки и обрабатывались на ЭВМ. Экспериментальные результаты приведены на рис. 1–4.

На основании анализа этих графиков можно сделать следующие выводы:

– более коротковолновое облучение приводит к меньшему наклону края поглощения;

– с понижением температуры экспозиции (при фиксированной длине волны возбуждающего света) КОП становится более пологим;

– при T_{ex} = 373 *K* край поглощения облученной излучением с λ_B = 647 нм пленки соответствует положению края отожженной пленки.

Из приведенных результатов видно, что при засветке различными длинами волн при различных температурах происходит не столько сдвиг края, сколько изменение его наклона.

Существует ряд моделей, объясняющих те или иные стороны ФИИОК.

Модель, предложенная Стритом и Моттом (см. [1]) для описания проводимости, люминесценции и ЭПР в ХСП, предполагает существование в материале дефектов, которые имеют зарядовые состояния: D_+, D_- D_0. Реакция $2D_0 = D_{++}D_-$ – экзотермическая. Согласно интерпретации фотоструктурных превращений, предложенной Стритом, при освещении образца в нем происходят перестройки, при которых нормальные атомы структурной сетки попарно превращаются в близко расположенные дефектные центры D_+, D_-. Они образуют диполи, электрические поля которых приводят к фотопотемнению.

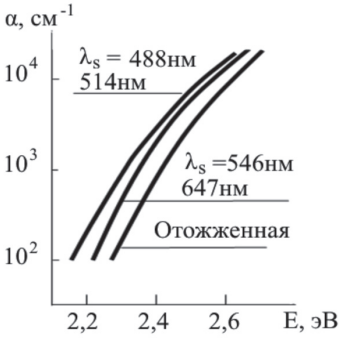


Рис. 1. Спектр поглощения пленки As_2Se_3, экспонированной при комнатной температуре излучением различного спектрального состава [9]

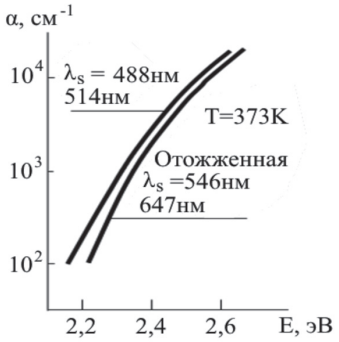


Рис. 2. Спектр поглощения пленки As_2Se_3, экспонированной при температуре 373 K излучением различного спектрального состава [9]

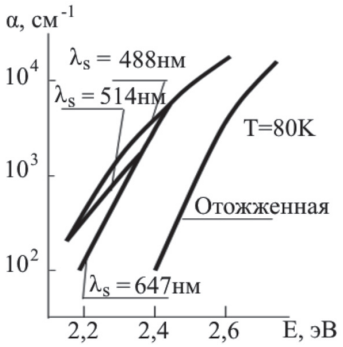


Рис. 3. Спектр поглощения пленки As_2Se_3, экспонированной при температуре 80 K излучением различного спектрального состава [9]

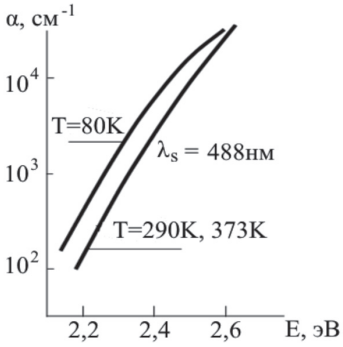
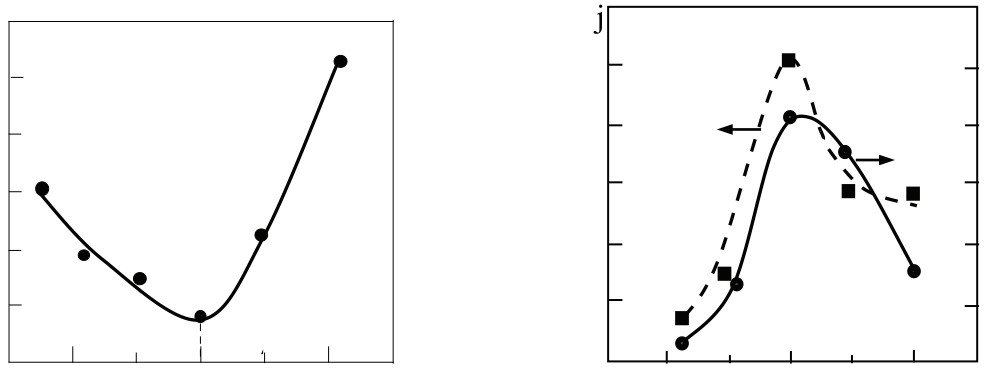


Рис. 4. Спектр поглощения пленки As_2Se_3, экспонированной при различных температурах [9]



а) *б)*

Рис. 5. Зависимость полуширины области стеклообразования (а) [1], а также фоточувствительности и температуры размягчения T_g (б) от состава пленок As_xSe_{100-x} [2]

Для объяснения изменения наклона урбаховского края Бабичевой, Любиным, Федоровым на основе модели Стрита были проведены оценки концентрации фотоиндуцированных дефектов в As_2S_3. Авторы предположили, что вся энергетическая зависимость оптического поглощения связана с плотностью состояний и переходы происходят между состояниями, локализованными в хвосте одной зоны и делокализованными состояниями в другой зоне. Авторы получили оценку концентрации дефектов – $n = 10^{21}$ см$^{-3}$, что совпадает с другими оценками [1].

К другому типу относятся модели, связывающие ФИИОК с образованием кластеров S, Se или As [2]. Однако наличие ФИИОК в чистом Se, а также другие экспериментальные данные противоречат этому типу моделей.

Модель [2] предполагает возрастание упорядоченности при облучении за счет выравнивания флуктуационного потенциала. Экспонирование приводит к уменьшению наклона КОП, то есть к возрастанию разупорядоченности материала, что, на наш взгляд, противоречит этой модели.

Полученные результаты можно объяснить с точки зрения модели, предложенной в работах [2], введя спектр состояний двухуровневой системы и подобрав соответствующие параметры.

Однако, на наш взгляд, более полно описывает фотоструктурные изменения свойств ХСП модель [12], основанная на предположении возможности коллективной перестройки микрообласти стекла без образования дефектов. Рассмотрим подробнее модель [12], предложенную Ждановым и Малиновским для объяснения связи сдвига КОП с T_g.

Известно, что в стекле существуют, во-первых, средний порядок с радиусом около 5 Å (около 100 атомов), во-вторых – спектр квазистационарных состояний. Также известно, что квантовый выход люминесценции мал (меньше 10%). Следовательно, практически вся энергия поглощенного фотона переводится либо в тепловой нагрев, либо идет на образование дефектов.

Предположим, что поглощенный квант выделяет свою энергию в микрообласти, включающую в себя 100 атомов. Эта энергия переходит в фононное возбуждение, которое можно характеризовать эффективной температурой T_e, то есть происходит эффективный нагрев микрообласти до T_e. Затем микрообласть перестраивается в состояние, соответствующее T_e. В дальнейшем микрообласть охлаждается до температуры окружающей сетки стекла, при этом релаксируют все свойства. В окрестности T_e меняются времена релаксации структуры. При охлаждении микрообласть замораживается в состоянии, соответствующем T_e. Следовательно, после экспонирования свойства ХСП соответствуют свойствам отожженного образца, нагретого до T_e.

Рассмотренный механизм локального разогрева объясняет основные экспериментальные зависимости амплитуды изменения оптических констант от температуры экспозиции, состава материала, спектра экспонирующего излучения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [9, 11, 14].

Механизм локального разогрева объясняет основные экспериментальные зависимости амплитуды изменения оптических констант от температуры экспозиции, состава материала, спектра экспонирующего излучения. При этом существенным фактором является микронеоднородность (гетерогенность) среды. Согласно модели, разогрев квантом света

микрообъема и последующее его резкое охлаждение за счет диссипации энергии в окружение «замораживает» свойства равновесной структуры при $T \sim T_g$. Отсюда следует экспериментально наблюдаемая взаимосвязь свойств облученных до насыщения образцов и отожженных при некоторой температуре T_g.

В [12] на основании результатов исследования микромеханизмов ФИИОК в ХСП, фотохромных стеклах и фоторефрактивных кристаллах сформулировано общее утверждение: в средах с дисперсией пространственных свойств энергия возбуждения локализуется в микрообъеме, размер которого определяется радиусом корреляции структуры. Конкретно для ХСП этот размер колеблется в пределах от единиц до десятков нм [1, 11, 12].

Еще одним существенным параметром гетерогенной среды служит разброс (дисперсия) свойств различных микрообластей (размеров, температуры размягчения и т.д.). Например, в [1] экспериментально исследованы зависимости фоточувствительности пленок As_xS_{1-x} от состава. Подтверждением того, что амплитуда ФИИОК связана с микронеоднородностями среды служит факт, что для состава с максимальным Δn наблюдается значительное светорассеяние в образце [2].

В [1] исследована зависимость ширины фазового перехода $\Gamma = \Delta T^{-1}$, определяемого дисперсией, от состава As_xSe_{1-x}. При этом минимальная ширина перехода, определяемая по температурным зависимостям теплоемкости, наблюдается для состава As_2Se_3 (рис. 5, а). Авторы предлагают рассматривать ширину максимума, соответствующего стеклообразованию, как меру микроскопической неоднородности молекулярной структуры сплава или степень кластеризации одинаковых атомов. Зависимость фоточувствительности от состава пленки исследовалась и в работе [2] (рис. 5, б). Сравнение рис. 5, а–б однозначно показывает связь фоточувствительности, температуры размягчения и ширины фазового перехода. В рамках теории локального разогрева микрообластей ширина перехода может быть связана с разбросом температур T_g.

Таким образом, определено, что облучение излучением приводит не только к смещению, но и к изменению наклона урбаховского края поглощения в пленках арсенида мышьяка. Показано, что основные экспериментальные зависимости, описывающие фотоиндуцированные изменения оптических констант, согласуются с моделью микрогетерогенной среды с локальным разогревом микрообластей. Продемонстрирована связь фоточувствительности, температуры размягчения и ширины фазового перехода для пленок разного химического состава. Полученные результаты представляют интерес для задач технологического управления свойствами халькогенидных фоточувствительных материалов и записи оптической информации в наногетерогенных средах [10, 13–15].

Список литературы

1. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. – 342 с.

2. Гуревич С.Б. Голографические регистрирующие среды на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников системы Se-As / С.Б. Гуревич, Н.Н. Ильяшенко и др. // В кн.: Голография и обработка информации. – Л., 1976. – С. 146–157.

3. Иванов В.И. Микрогетерогенные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 2580–2583.

4. Иванов В.И. Нанодисперсные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 11–3. – С. 153–156.

5. Иванов В.И. Перспективные среды для динамической голографии / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец // Вестник ДВО РАН. – 2003. – № 1. – С. 93–97.

6. Иванов В.И. Самовоздействие гауссова пучка излучения в слое жидкофазной микрогетерогенной среды / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22, № 8. – С. 751–752.

7. Иванов В.И. Термодиффузионный механизм записи амплитудных динамических голограмм в двухкомпонентной среде / В.И. Иванов, К.Н. Окишев // Письма в «Журнал технической физики». – 2006. – Т. 32, № 22. – С. 22–25.

8. Иванов В.И. Термоиндуцированные механизмы записи динамических голограмм: монография / В.И. Иванов. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 142 с.

9. Иванов В.И. Фотоиндуцированные изменения оптических констант в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / В.И. Иванов, С.Р. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 116–121.

10. Иванова Г.Д. Динамические голограммы в жидкофазной дисперсной среде / Г.Д. Иванова, С.И. Кирюшина, А.В. Мяготин // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9–10. – С. 2164–2168.

11. Кикинеши А.А. Физические процессы оптической записи информации в слоях халькогенидных стекол / А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак // В сб. «Новые регистрирующие среды для голографии». – Л.: Наука, 1983. – С. 45–64.

12. Малиновский В.К. О механизме фотопревращений в средах для оптической памяти / В.К. Малиновский // Автометрия. – 1985. – № 5. – С. 25–49.

13. Ivanov V.I. Efficiency and dynamic range of nonlinear reflection of a four-wavelength mixture of radiation / V.I. Ivanov, S.R. Simakov // Russian Physics Journal. – 2001. – V. 44. – № 1. – P. 117–118.

14. Ivanov V.I. Photoinduced changes of optical constants in the chalcogenide vitreous semiconductors / V.I. Ivanov, Yu.M. Karpets, S.R. Simakov // Fundamental problems of optoelectronics and microelectronics: proceedings of SPIE / Ed. by Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik. – 2003. – V. 5129. – P. 268–277.

15. Ivanov V.I. The concentration mechanisms of cubic nonlinearity in dispersive media / V.I. Ivanov and other // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 735. – P.012013.