

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 539.27 : 539.213

Е. В. ДУЛЕПОВ, В. А. ИВАНЧЕНКО,
В. Г. ЦУКЕРМАН, Н. Ю. ЧЕРНЫШЕВА

(Новосибирск)

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОСВЕЩЕНИЕМ И ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Свойство стеклообразного сульфида мышьяка и других халькогенидных стекол (ХС) изменять показатель преломления при облучении светом [1, 2], пучком электронов [3], рентгеновскими лучами [4] и при термообработке широко используется для записи и хранения оптической информации (ОИ). Во всех работах, посвященных изучению процессов, протекающих при записи информации, обнаруживаются различия оптических характеристик ХС в свежеприготовленных, облученных и отожженных пленках. Как правило, авторы связывают индуцированные изменения оптических свойств ХС с изменением конфигурации атомных связей [2, 5—7]. В работах [8—10] обоснованы квантово-химические модели метастабильных состояний, образующих межатомные связи посредством валентно-переменных пар, и на основе этих представлений объясняются закономерности, обнаруженные при изучении фотопроводимости, фотолюминесценции и парамагнетизма. В некоторых других работах (см., например, [2, 11]) делается попытка, привлекая дефектную модель стекла, связать изменение оптических свойств халькогенидных материалов с трансформацией полимерной сетки. Кроме того, в [12] предложена модель записи ОИ, основанная на фоторазложении материала, связанном с предполагаемой ограниченной растворимостью мышьяка в стекле. Таким образом, в литературе нет единого мнения о механизме индуцированных структурных превращений в ХС.

В настоящей работе с целью дальнейшего изучения процесса записи в халькогенидных материалах методами электронной микроскопии исследовались изменения морфологии и структуры пленок сульфида мышьяка под действием освещения и термообработки.

Образцы изготавливались конденсацией паров сульфида мышьяка на полистироловые подложки, имеющие комнатную температуру. Необходимое для получения заданной толщины пленки количество исходного стеклообразного материала со стехиометрией, соответствующей As_2S_3 , испарялось из танталовой лодочки прямым разогревом электронным пучком в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Толщина слоев контролировалась на оптическом микроинтерферометре МИИ-4.

Засветка образцов проводилась с помощью лампы накаливания дозой, при которой изменение величины показателя преломления доходит до насыщения [6, 13]. Напыленные пленки отделялись от подложек в толуоле марки ОСЧ и помещались на медные предметные сетки.

Термообработка образцов проводилась в нагревателе установки ВУП-4К в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па и на воздухе при температуре, обеспечивающей стирание оптической информации. Эта температура близка к температуре трансформации стекла (T_g) и уменьшается при увеличении времени прогрева [6, 13]. Температура отжига контролировалась с помощью медь-константановой термопары.

Изучение морфологии и структуры пленок сульфида мышьяка проводилось на электронном микроскопе марки «Tesla BS-513A» при ускоряющем напряжении 80 кВ. Данные по дифракции электронов уточнялись на регистрирующем электронографе ЭМР-100. При использованных величинах ускоряющего напряжения прозрачными являются слои сульфида мышьяка, толщина которых не превышает 0,2—0,3 мкм. Поэтому в работе исследовались пленки толщиной не более 0,2 мкм.

Запись ОИ проводится обычно на пленках, имеющих толщину несколько микрон. Не исключено, что структура материала и характер ее изменения при различных воздействиях в пленках различной толщины: 0,1—0,2 и 1—10 мкм — имеют отличия. Тем не менее мы считаем, что изучение тонких пленок может дать правильное представление о процессах, приводящих к изменению оптических характеристик материала.

В работе использовались методики прямого изучения пленок на просвет, золотоуглеродных реплик и совмещенная методика. При изготовлении реплик для выявления деталей рельефа золото напылялось под углом около $5,5^\circ$ или 11° , после чего наносился слой углерода. Совмещенная методика позволяла сопоставлять морфологию и структуру одного и того же участка пленки.

Сопоставление микрофотографий реплик с поверхности полистирола и пленок сульфида мышьяка показало, что морфология пленок не связана с рельефом подложек.

Из электронных микрофотографий реплик установлено, что поверхность свеженапыленных пленок сульфида мышьяка микроволнистая с характерной длиной волны ~ 200 нм и высотой 10—15 нм. При исследовании пленок на просвет и по совмещенной методике (рис. 1) наблюдаются образования неправильной формы с размерами 0,5—1,5 мкм в количестве 10^6 — 10^7 см $^{-2}$, выступающие над поверхностью на 0,02—0,05 мкм. С помощью микродифракции установлено, что эти образования аморфны. Кроме того, в объеме пленок обнаружены неограниченные кристаллические включения размерами 0,3—2,0 мкм в количестве $\sim 10^4$ см $^{-2}$. Анализ дифракционной картины свидетельствует, что обнаруженные кристаллы являются арсенолитом — кубической модификацией окиси мышьяка As_2O_3 .

После засветки рельеф поверхности сглаживается. Это совпадает с результатами, полученными в [12]. На просвет пленка становится более однородной, практически исчезают наблюдающиеся в свеженапыленных пленках аморфные образования (рис. 2), плотность распределения по площади и размеры неограниченных кристаллических включений As_2O_3 не меняются. Вместе с тем засветка на воздухе приводит к появлению ограниченных кристаллов (см. рис. 2) размером 0,5—1,0 мкм высотой 0,3—0,4 мкм. Их количество достигает 10^4 см $^{-2}$. Эти кристаллы нами не были идентифицированы из-за непрозрачности их для электронов с энергией, используемой в микроскопе. Авторы работ [12, 14], наблюдая в аналогичных условиях появление кристаллов, идентифицировали их как арсенолит.

Термообработка свеженапыленных пленок сульфида мышьяка в вакууме и на воздухе при 430 К в течение 30 мин приводит к уменьшению количества аморфных образований до $\sim 10^5$ см $^{-2}$ и ослаблению электронно-микроскопического контраста на них, а нагрев до 450 К — к полному исчезновению этих образований. После отжига в засвеченных пленках не наблюдается изменения рельефа поверхности и контраста пленок на просвет.

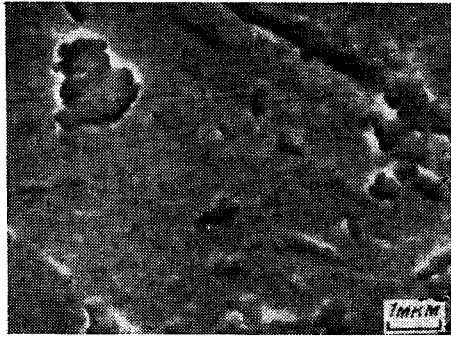


Рис. 1. Электронная микрофотография свеженасыпленной пленки сульфида мышьяка толщиной 0,1 мкм, оттененной под углом $5,5^\circ$.

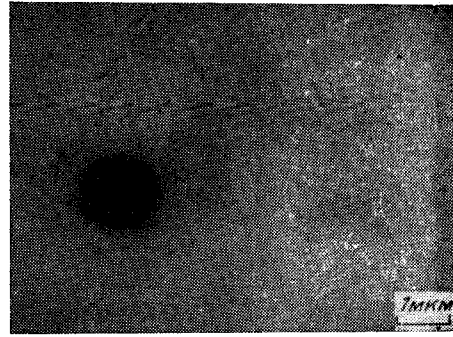


Рис. 2. Электронная микрофотография пленки сульфида мышьяка толщиной 0,08 мкм, подвергнутой освещению и оттененной под углом $5,5^\circ$.

Из наших данных следует, что наибольшее количество неоднородностей содержится в пленке после насыпания: вместе с кристаллическими включениями наблюдается большое количество аморфных образований (см. рис. 1). Повышенное по сравнению с остальной пленкой рассеяние электронов на этих образованиях, данные по масс-спектрографии паров при испарении сульфида мышьяка [15], спектры комбинационного рассеяния свеженасыпленных пленок [16] и данные по рентгеновской дифракции [17, 18] обосновывают мнение, что состав этих образований отличается от среднего состава пленки As_2S_3 и близок к As_4S_4 , а остальной материал пленки обогащен серой. То, что часть аморфных образований исчезает при прогреве и освещении, а на оставшихся ослабевает контраст при неизменной высоте, позволяет сделать вывод о происходящем под действием освещения и термообработки растворении этих образований в объеме пленки, приводящем к увеличению однородности (гомогенизации) материала, что также согласуется с данными [16—18]. Величина показателя преломления у реалгара и серы меньше, чем у сульфида мышьяка [19], поэтому необратимое увеличение химической однородности материала пленок может объяснить индуцированное необратимое увеличение показателя преломления свеженасыпленных пленок сульфида мышьяка.

При исследовании пленок на просвет и реплик с их поверхности были изучены морфология и структура крупных аморфных образований и кристаллических включений, однако детали структуры в объеме аморфных пленок с размерами меньше толщины пленки этими методиками не выявляются. Для изучения внутренней структуры пленок сульфида мышьяка мы использовали обработку в структурно-чувствительном травителе, обычно применяемую при исследовании стекол [20]. Установлено, что детали строения стекол сульфида мышьяка выявляются в водном растворе диметиламина (ДМА) с концентрацией 1—10 %. Этот травитель использовался в [21] для вытравливания облученных участков таких пленок.

После обработки в ДМА в исследованных образцах видны химические неоднородности (рис. 3), морфология которых свидетельствует об их ликвиционной природе [20]. Следует отметить, что фазовая сепарация в ХС ранее уже наблюдалась [22, 23]. Наличие ликвиционной структуры предполагает существование на диаграмме состояний системы $As-S$ внутри диапазона концентраций, соответствующих стеклообразованию, купола не смешиваемости, который условно представлен на рис. 4, а. О возможности протекания ликвации в стекле можно также судить по форме линии ликвидуса [24]. Эта линия на диаграмме состояния системы $As-S$, приведенной в [25], в области составов стеклообразования является s-образной, что обычно указывает на наличие области подликвидусной не смешиваемости.

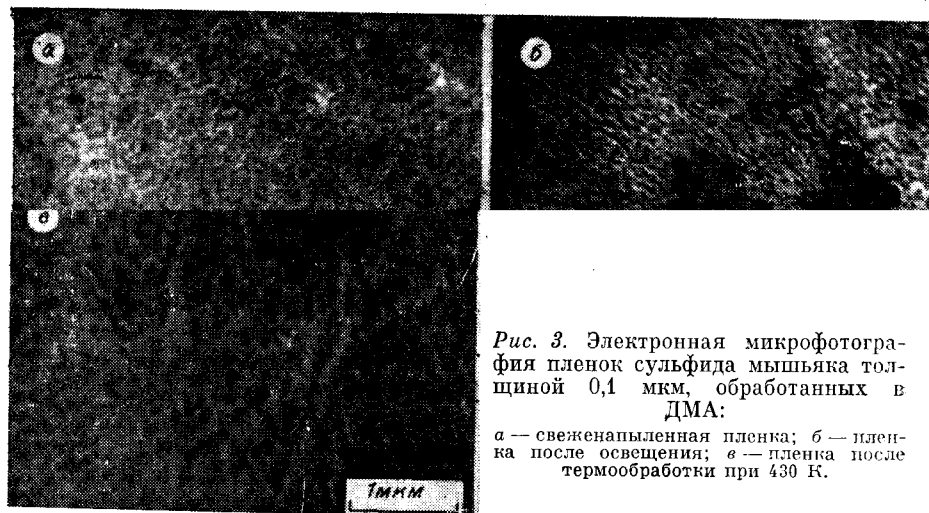


Рис. 3. Электронная микрофотография пленок сульфида мышьяка толщиной 0,1 мкм, обработанных в ДМА:

а — свеженанесенная пленка; б — пленка после освещения; в — пленка после термообработки при 430 К.

В наших экспериментах по прогреву пленок получено подтверждение существования двухфазной области в системе As—S: в аморфной матрице после длительного прогрева при 450 К появляются включения, которые, как следует из анализа картины дифракции электронов, представляют собой смесь произвольно ориентированных кристаллов реалгара и ромбической серы. Этот факт также позволяет установить, что точка бинаодала купола ликвации для стекла, имеющего состав, близкий к As_2S_3 , расположена выше 450 К. С другой стороны, кристаллизация стекла со стехиометрией As_2S_3 в аурипигмент при 550 К [26] свидетельствует о том, что граница купола ликвации для этого состава расположена между указанными температурами.

Прогрев пленок при температурах, близких к T_s , приводит к изменению морфологии и увеличению размеров микро неоднородностей по сравнению со структурами, наблюдающимися в свеженанесенных и засвеченных пленках (см. рис. 3), причем ликвационная картина для всех пленок после прогрева одинакова и не зависит от предыстории образца.

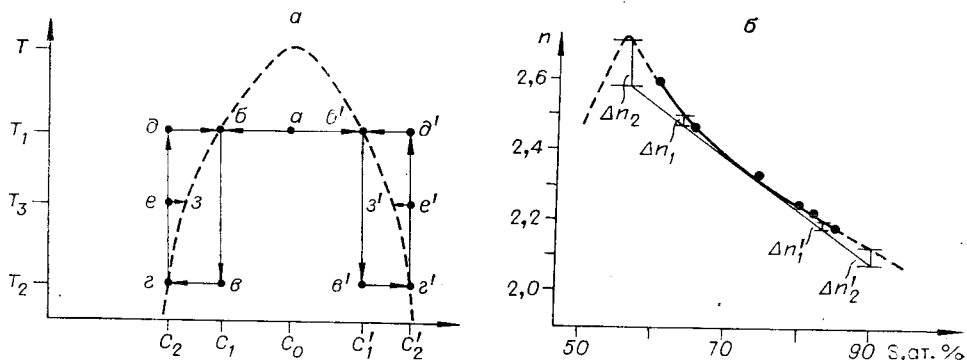


Рис. 4. Предполагаемое положение купола несмешиваемости в системе As—S (а) и зависимость показателя преломления стекол в этой системе от состава (б).

Дальнейший анализ основан на известных закономерностях протекания фазовой сепарации в стеклах [20, 27]. Для простоты и наглядности рассуждений примем, что средний состав материала соответствует C_0 на рис. 4, *a*. Во время отжига концентрация компонентов в ликвирующих фазах стремится к величинам C_1, C_1' , которые представляют собой точки бинодала для температуры прогрева T_1 на рис. 4, *a*, независимо от того, происходит взаимное растворение микрофаз (процесс $\partial \rightarrow \delta, \delta' \rightarrow \delta'$) или увеличение степени фазовой сепарации (процесс $a \rightarrow b, a \rightarrow b'$). Скорость достижения равновесных значений концентрации зависит от температуры по закону, близкому к экспоненциальному, так как логарифм величины вязкости вблизи T_g изменяется с температурой почти линейно [28]. После отжига в процессе охлаждения состав микрофаз будет изменяться в соответствии с куполом ликвации. Поскольку при понижении температуры вязкость стекла возрастает, то при достижении некоторой области температур ликвационная картина заморозится и дальнейшее охлаждение не изменит состав микрофаз. Для простоты на рис. 4, *a* этот процесс показан стрелками: $b \rightarrow \delta$ и $b' \rightarrow \delta'$. Следовательно, разность концентраций компонентов в микрофазах после прогрева будет слабо зависеть от температуры отжига, если проводить его при температурах, близких к T_g .

Освещение при комнатной температуре приводит к изменению ликвационной картины, замороженной во время конденсации (ср. рис. 3, *a* и *b*). Следовательно, воздействие света активирует фазовую сепарацию, и концентрации компонентов в микрофазах должны измениться и принять значения, соответствующие равновесию для температуры T_2 (точки δ, δ' на рис. 4, *a*). Разделение фаз связано с диффузионными процессами [27], и атермическая активация ликвации свидетельствует об увеличении подвижности атомов за счет поглощения энергии света. Такое увеличение подвижности предсказано в [9] на основе модели связей, образуемых в ХС валентно-переменными парами.

Значение температуры, соответствующее процессу фазовой сепарации при фотоактивации, является условной величиной (см., например, [29]) и зависит от механизма возбуждения.

Таким образом, освещение и прогрев могут приводить к различной концентрации компонентов в образующихся микрофазах, причем степень ликвации при фотоактивации может получиться больше, чем после прогрева: $|C_2 - C_2'| > |C_1 - C_1'|$ (рис. 4, *a*), если конода, соответствующая активации светом, расположена ниже коноды термического отжига.

Далее мы покажем, что фотоиндуцированный процесс разделения фаз может вызвать изменение величины показателя преломления пленки (n), причем конечное значение n будет определяться температурой, при которой этот процесс происходит.

Различие в степени ликвации не может приводить к изменению величины n , если зависимость показателя преломления от состава материала линейная. Для наглядности эта зависимость показана на рис. 4, *b* касательной к точке, соответствующей составу C_0 на кривой зависимости $n(C)$, сплошная часть которой получена экспериментально методом призмы на длине волны He-Ne-лазера на образцах массивного стекла. Пунктиром обозначено продолжение хода зависимости $n(C)$, сделанное на основе литературных данных для кристаллических фаз серы и реальгара [19]. При этом предполагается, что в области стеклообразования кривая не меняет знака второй производной. Аналогичный ход зависимости значений n от соотношения As:S приведен в [6, 30]. Следует иметь в виду, что данные по зависимости показателя преломления от концентрации получены при измерении на образцах стекол, в которых могла пройти ликвация во время охлаждения после синтеза. Это может отразиться на кривизне анализируемой зависимости, но не на знаке ее второй производной.

На рис. 4 показано, что значение показателя преломления для фаз, образующихся за счет фазовой сепарации при различных температурах T_1

и T_2 , будет отличаться на величины Δn_1 , $\Delta n'_1$ и Δn_2 , $\Delta n'_2$ соответственно от тех значений, которые были бы при линейной зависимости показателя преломления от концентрации. Видно также, что изменение n возрастет при увеличении степени разделения на фазы. Это отличие тем больше, чем больше кривизна зависимости $n(C)$.

Таким образом, видно, что при положительной второй производной зависимости $n(C)$ углубление фазовой сепарации приводит к увеличению показателя преломления, а в случае отрицательной кривизны следует ожидать его уменьшения. Из этого вывода следует, что с увеличением разности концентраций компонентов в микрофазах за счет фотоиндуцированного ликвационного процесса в сульфиде мышьяка (процесс $e \rightarrow z$, $e' \rightarrow z'$ на рис. 4, а) увеличится показатель преломления пленок. Уменьшение этой разности при прогреве в области температур, близких к T_2 , вызовет его уменьшение.

На основе предложенных нами представлений о ликвационной модели оптической записи в ХС объясняются многие известные особенности этого явления. Например, учитывая то, что фазовую сепарацию можно активировать освещением при разных температурах, нетрудно объяснить эффект термостимулированного фотопросветления [5, 7].

Действительно, из рис. 4 видно, что чем ниже температура, при которой проводится запись, тем большую степень фазового разделения следует ожидать в стекле. Поэтому, если пленку, предварительно облученную при температуре T_2 , вновь осветить при более высокой температуре T_3 , произойдет частичное взаимное растворение микрофаз (процесс $e \rightarrow z$ и $e' \rightarrow z'$), приводящее к просветлению материала.

В заключение авторы выражают благодарность Т. И. Лихолетовой и Р. Р. Другановой за помощь в работе, В. Г. Ремеснику и В. Ф. Краснову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keneman S. A. Hologram Storage in Arsenic Trisulfide Thin Films.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, vol. 19, N 6.
2. De'Neuivill I. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R. Photostructural Transformation in Amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 Films.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1973/74, vol. 3, N 2.
3. Макаревич В. С., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г. Электронно-лучевая запись информации в халькогенидных пленках. (Обзор). М.: ЦНТИ Прогресс, 1979, ГОНТИ-7, сер. XI, № 2.
4. Климин А. Н. и др. Действие синхротронного излучения на оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников.— Препринт № 77-24, Новосибирск: изд. ИЯФ СО АН СССР, 1977.
5. Ruske E. Reversibility of Photoinduced Edge Shift in Evaporated As_2S_3 Films.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, vol. 35, N 2.
6. Tanaka K., Ohtsuka I. Photoinduced Optical Changes in Amorphous As—S Films.— *Thin Solid Films*, 1978, vol. 48, p. 17—26.
7. Аверьянов В. А., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП).— Письма в ЖЭТФ, 1979, вып. 30, № 9.
8. Street R. A., Mott N. F. States in the Gap in Glassy Semiconductors.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, vol. 35, N 20.
9. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-Alteration Model for Localized Gap States in Lone Pair Semiconductors.— *Phys. Rev. Lett.*, 1976, vol. 37, N 22.
10. Street R. A. Recombination in Amorphous Semiconductors.— *Phys. Rev. B*, 1978, vol. 17, N 10.
11. Любин В. М. Изменения в структуре и свойствах халькогенидных стеклообразных полупроводников, стимулированные внешним воздействием.— В кн.: Аморфные полупроводники-78. [Сб. докл. конф.]. Пардубице, 1978, с. 20—27.
12. Berkes J. S., Ing S. W., Hillegas W. J. Photodecomposition of Amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 .— *J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 42, N 12.
13. Нестеров Ю. Ф., Ремесник В. Г., Рыжиков А. Б., Цукерман В. Г. Исследование стеклообразных пленок системы As—S в качестве голографической регистрирующей среды.— *Автометрия*, 1976, № 5.

14. Tanaka K. Reversible Photo-Induced Structural Changes in Chalcogenide Glasses.— In: Struct. and Exit. Amorph. Sol. Int. Conf. Williamsburg, AIP Conf. Proc., 1976, p. 148—157.
15. Leadbetter A. J., Apling A. J., Daniel M. F. Structures of Vapour-Deposited Amorphous Films of Arsenic Chalcogenides.— J. Non-Cryst. Sol., 1976, vol. 24, N 1.
16. Solin S. A., Papatheodorou G. N. Irreversible Thermostructural Transformations in Amorphous As₂S₃ Films — a Light-Scattering Study.— Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 4.
17. Apling A. J., Leadbetter A. J., Wright A. C. A Comparison of the Structures of Vapour-Deposited and Bulk Arsenic Sulphide Glasses.— J. Non-Cryst. Sol., 1977, vol. 23, N 3.
18. Ast D. G. Structural and Electrical Properties of Evaporated Amorphous and Vitreous-Amorphous V—VI Compounds.— J. Vac. Sci. Technol., 1973, vol. 10, N 5.
19. Handbook of Chemistry and Physics. 37-th ed./Ed. Ch. D. Hodgman. Ohio: Chemical Rubber Publ. Co., 1956.
20. Андреев Н. С. и др. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974.
21. Климин А. Н., Цукерман В. Г. Особенности селективного растворения напыленных пленок сульфида мышьяка.— Автометрия, 1979, № 2.
22. Vogel W. Phase Separation in Glass.— J. Non-Cryst. Sol., 1977, vol. 25, N 1—3.
23. Лукша О. В. и др. Электронно-микроскопическое исследование формирования аморфной фазы и кристаллизационных процессов в пленках халькогенидных систем.— В кн.: Тез. докл. X Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. Т. 1. Ташкент, 1976, с. 268—269.
24. Шульц М. М. Некоторые термодинамические аспекты ликвационных явлений.— В кн.: Ликвационные явления в стеклах. (Труды I Всесоюз. симпозиума). Л.: Наука, 1969, с. 22—26.
25. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М.: Metallurgia, 1972, с. 225.
26. Тимофеева Н. Ф. и др. Изучение стеклообразующих систем As—S и As—Se при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Современные проблемы физической химии. Т. 6. М.: МГУ, 1972, с. 234—259.
27. Cahn J. W. Spinodal Decomposition.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, vol. 242, N 2.
28. Виноградова Г. З., Дембовский С. А., Кузьмина Т. Н., Чернов А. П. Вязкость и структура стекол системы сера — мышьяк.— Журнал неорганической химии, 1967, т. 12, с. 3240—3247.
29. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972.
30. Гутенев Н. С., Викторковский И. В., Байдаков Л. А. Оптические свойства и диэлектрическая проницаемость стекол системы As—S—Se.— Физика и химия стекла, 1975, т. 1, с. 166—168.

Поступила в редакцию 5 мая 1980 г.

УДК 537.635

Р. И. МАШКОВЦЕВ, В. Г. ЦУКЕРМАН

(Новосибирск)

О ПРИРОДЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ As—S

Представления о свойствах и структуре локализованных состояний в запрещенной зоне халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), развитые в работах [1—3], предполагают существование в стеклах положительно (D^+) и отрицательно (D^-) заряженных дефектных центров. Парамагнитное же состояние центров D^0 нестабильно вследствие взаимодействия с окружением, которое смещает равновесие в сторону образования заряженных дефектов в результате экзотермической реакции $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$. Поэтому в халькогенидных материалах наблюдались только метастабильные парамагнитные центры (ПЦ) после низ-