

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 und 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.

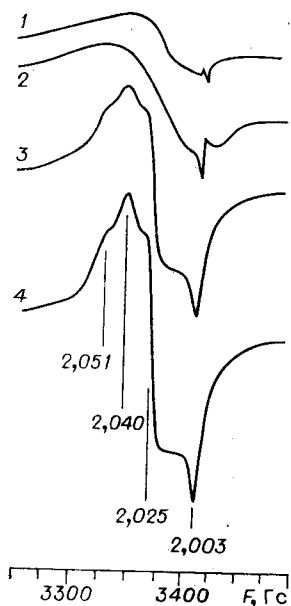
УДК 537.635

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-



Спектры ЭПР и ХСП As—S ($\nu=9,5$ ГГц, $T=77$ К):
1 — фотоиндуцированный сигнал ЭПР в $As_{15}S_{85}$; 2—4 — гамма-облученные образцы $As_{35}S_{65}$, $As_{25}S_{75}$, $As_{15}S_{85}$ соответственно.

котемпературного облучения образцов As_2Se_3 светом или быстрыми электронами [4, 5].

В последнее время модель, предложенную Стритом и Моттом [2], привлекают для объяснения механизма фотоструктурных явлений в ХСП, причем изменения оптических параметров (сдвиг края поглощения и приращение показателя преломления) связывают с изменением концентрации заряженных дефектных центров, дающих состояния в запрещенной зоне [3, 6, 7]. В работах [7, 8] основную роль при фотоструктурных превращениях авторы отводят атомам мышьяка. В то же время в [9, 10] возможность наведения анизотропии и температурного регулирования чувствительности к облучению в системе As—S связывается с атомами серы. Настоящая работа проведена с целью изучения природы фотоиндуцированного сигнала ЭПР и установления

его связи с фотоструктурными превращениями в системе As—S.

Исследовались монокристаллические образцы ХСП состава As_xS_{100-x} ($x=15, 20, 25, 35, 40$). ПЦ индуцировались в образцах при 77 К с помощью облучения лампой накаливания через фильтр, отсекающий ИК-область спектра. Эффективным для создания ПЦ в образцах $As_{15}S_{85}$ является свет в области длин волн 430—550 нм; свет в диапазоне 600—900 нм уничтожает парамагнетизм центров. После подсветки в течение нескольких минут наблюдалась несимметричная линия с $g_{cp} = 2,024 \pm 0,003$ и общей шириной около 65 Гс (см. рисунок, кривая 1) независимо от состава стекла за исключением As_2S_3 , где сигнал ЭПР не наблюдался совсем. Так как известно, что эффективный для создания ПЦ свет, соответствующий урбаховскому краю оптического поглощения, неглубоко проникает в образец [4], для создания ПЦ во всем объеме образца использовалось облучение стекол гамма-лучами (Co^{60} , 2 Мрад, 77 К). Оказалось, что интенсивность и вид спектра ЭПР зависят от состава стекла (см. рисунок). В стехиометрических образцах сигнал ЭПР не наблюдался, в образцах с избытком серы концентрация ПЦ монотонно возрастает с увеличением содержания серы. После гамма-облучения в спектре ЭПР можно выделить несколько линий при неизменной общей протяженности спектра 65 Гс. Улучшение разрешения спектра зависит от состава стекла таким образом, что с увеличением избытка серы наблюдается большее разрешение спектра (см. рисунок). По полученным спектрам легко обнаружить наличие двух ПЦ: β и β' . С точностью $\pm 0,002$ определены g_{cp} -факторы для ПЦ β ($g_1=2,040, g_2=2,025, g_3=2,003$) и для ПЦ β' ($g_1=2,051, g_2=2,025, g_3=2,003$). При нагревании облученных образцов до комнатной температуры ПЦ быстро отжигаются.

Из экспериментальных данных следует, что во всех случаях мы имеем дело с одним и тем же ПЦ, спектр ЭПР которого зависит от состава стекла и способа индуцирования ПЦ. При этом форма разрешенного спектра ЭПР (см. рисунок) и значения g -факторов аналогичны полученным в работах по исследованию ЭПР в различных твердых состояниях серы [11]. Все это позволяет утверждать, что парамагнетизм центров обусловлен дыркой, захваченной на p -орбиталь концевго атома серы, входящего в состав полимерной цепи серы. Предполагается, что ПЦ β и β' соответствуют транс- и дисконфигурациям цепей серы [11]. Улучшение разрешения спектра ЭПР в гамма-облученных образцах по отно-

шению к фотоиндуцированному спектру можно объяснить уменьшением факторов, влияющих на ширину линий. В стекле такими факторами являются отклонения от некоторого среднего значения расстояний между атомами и углов между химическими связями.

Таким образом, природа фотоиндуцированных ПЦ D^0 в системе As—S непосредственно связана с атомами серы. Существование свободной серы в материале нестехиометрического состава, в том числе и в виде микрокристалликов, было показано с помощью ИК-спектров и рентгеноструктурного анализа [12]. Необходимо отметить, что для стехиометрического сульфида мышьяка не наблюдается эффекта наведенной анизотропии и температурного регулирования чувствительности [9, 10]; в то же время в пределах чувствительности аппаратуры $5 \cdot 10^{10}$ сп/Гс сигнал ЭПР также не регистрировался. Очевидно, механизм реверсивной записи в ХСП многогранен и может быть связан как с атомами мышьяка, так и с атомами халькогена, причем в случае температурной записи информации слабопоглощающим излучением в монолитных стеклах системы As—S основополагающую роль играют атомы серы, выступающие в качестве активнопоглощающих зародышевых центров, что приводит к резкому возрастанию чувствительности материала [9, 10].

В заключение отметим, что обнаруженный центр захвата дырки на атоме серы может быть использован для объяснения «стоппинг-эффекта» и его зависимости от состава в системе As—S [13].

Авторы благодарят М. Н. Короткевич за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson P. W. Model for the Electron of Amorphous Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, N 5.
2. Street R. A., Mott N. F. States in the Gap Glassy Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 35, N 19.
3. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 37, N 22.
4. Bishop S. G., Strom U., Taylor P. C. Optically Induced Metastable Paramagnetic States in Amorphous Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1978, vol. B18, p. 511.
5. Taylor P. C., Strom U., Bishop S. G. Paramagnetic States Induced in Amorphous As; Se; As_2Se_3 by Electron Bombardment at 77 K.— Phys. Rev., 1978, vol. B18, p. 511.
6. Дьяченко Н. Г., Карнатовский В. Е., Мандель В. Е. и др. Температурные исследования фотоэлектрических и оптических свойств ХСП системы As—S.— Автометрия, 1979, № 3.
7. Аверьянов В. П., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП).— Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 621.
8. Стыс Л. Е., Фогель М. Г. О природе D -центров в халькогенидах мышьяка.— Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 209.
9. Карнатовский В. Е., Цукерман В. Г. О возможности температурного регулирования свойств голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников.— Квант. электроника, 1977, т. 4, с. 1296.
10. Карнатовский В. Е., Цукерман В. Г. Наведенная анизотропия в стеклообразном материале системы As—S.— Квант. электроника, 1978, т. 5, № 6.
11. Buttet J.— Helv. Phys. Acta, 1969, vol. 42, p. 63.
12. Tsukerman V. G. et al. Heat Treatment Influence on the Structure of Vitreous Material of As—S System.— In: Amorphous Semiconductors' 78. Pardubice IX, 1978, p. 234.
13. Tanaka K. Photo-Induced Dynamical Change in Refractive Index in Amorphous As—S Films.— Solid State Comm., 1978, vol. 28, N 7.

Поступила в редакцию 5 мая 1980 г.