

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 539.213 : 535.212

В. Г. ЖДАНОВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. П. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В последние годы активно обсуждаются микроскопические модели для описания оптических и фотоэлектрических свойств стекол и пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [1—3]. Они основаны на введении в рассмотрение большого количества ($\sim 10^{17}$ см⁻³) дефектов типа ненасыщенных связей [1], электроны на которых перераспределяются таким образом, что ненасыщенные связи становятся либо пустыми, либо занятыми двумя электронами, что изменяет их валентность и приводит к координационным перестройкам [2]. Вводится, как правило, некая обобщенная конфигурационная координата, имеющая смысл межатомного расстояния. Ширина запрещенной зоны есть некоторая функция этого параметра, и фотоиндуцированные изменения оптических и электрических свойств определяются переходами регулярных атомных узлов в метастабильные состояния (существование которых постулируется) [3]. Описанные модели качественно объясняют ряд экспериментальных данных.

Существует также другой подход к объяснению фотопревращений в ХСП, основанный на привлечении понятий неравновесности, меры структурного порядка, степени ковалентности связей и среднего координационного числа [4—6]. Авторы этих работ считают, что фотоиндуцированные превращения связаны с изменением локального порядка в расположении атомов. Такой подход, как нам представляется, в большей мере учитывает специфику аморфного и стеклообразного состояний вещества и также способен объяснить на феноменологическом уровне все имеющиеся экспериментальные данные по воздействию света на ХСП.

В самом деле, концепция атомных узлов исходит из аналогии с кристаллами, где примесь (или дефект) искажает матрицу, создавая поляронные ямы. У примесного центра (т. е. у группы: атом, ион или молекула примеси плюс некоторое количество частиц основной решетки в окрестности примеси) имеются многие черты, присущие молекуле, и удобно пользоваться методом потенциальных кривых как наглядным вспомогательным средством. Однако не надо забывать, что при таком подходе предполагаются весьма малые структурные отличия аморфных и стеклообразных материалов от достаточно совершенных кристаллов, а это ни в коей мере не отражает объективной реальности.

К сожалению, до настоящего времени нет количественной характеристики степени беспорядка в материале, т. е. нет объективной меры его «аморфности». Мы попытаемся исправить положение, основываясь на но-

вых экспериментальных данных, полученных нами в опытах с фотовоздействием на пленки ХСП многих составов.

В работе [5] была предложена модель фотоструктурных превращений в пленках ХСП, основанная на локальном перегреве микрообласти стекла объемом порядка 10^{-21} см³ (несколько десятков атомов) в результате энерговыделения при безызлучательной рекомбинации фотовозбужденного электрона. Локальный разогрев и последующее быстрое остывание (закалка) приводят, по мнению авторов [5], к структурной перестройке микрообласти и окружающей сетки стекла. Фактически речь идет о том, что «вязкость» перегретой области скачкообразно меняется на много порядков и при закалке формируется новое неравновесное расположение атомов, статистически распределенных в пространстве, ограниченном областью начального перегрева. Оптические свойства такого микрообъема определяются степенью нарушения порядка в расположении атомов.

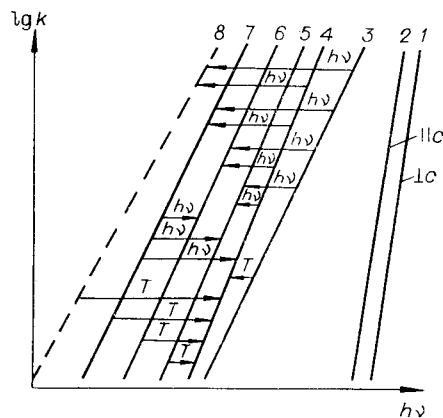
У теоретиков возможность существования локального разогрева не вызывает сомнений. Впервые локальные фононы изучались И. М. Лифшицем [7]. Локальные фононные колебания связаны с точечными и линейными дефектами кристаллической решетки и поверхностью кристалла. Наиболее изученный случай — электронно-колебательные переходы в примесных центрах [8]. Для электронно-колебательных переходов размер перегретой области определяется числом соседних атомов, движение которых существенно модулирует электронную волновую функцию, а величина перегрева может достигать ~ 1 эВ (т. е. 50—100 колебательных квантов). Можно ожидать, что если безызлучательная рекомбинация происходит на глубокий центр, то величина локального разогрева соответствует термической глубине ловушки.

Сколько же времени «живет» перегретая область? Если материал пространственно неоднороден, то избыточная энергия, связанная с локальными колебаниями, расплывается только за счет фонон-фононного взаимодействия и время τ может на 2—3 порядка превысить характерные фононные частоты. Отметим здесь, что проблема времени релаксации в фононной подсистеме практически не изучена [9].

Ниже мы рассмотрим экспериментальные данные, подтверждающие предложенную в [5] модель фотоструктурных превращений. В п. 1 будет разобран вопрос о направлении структурных перестроек под действием света (упорядочение — разупорядочение) и рассмотрена роль предистории. В п. 2 докажем существование структурных элементов, обладающих анизотропией, схожей с анизотропией соответствующих кристаллов, а затем (в п. 3) покажем, что микрообласть пленки ХСП под действием кванта света переходит сразу в конечное состояние, степень упорядоченности структуры которого определяется средней температурой пленки. В п. 4 вычислим среднюю величину перестраиваемого микрообъема $\langle v \rangle$, приходящегося на один поглощенный фотон, и введем (в п. 5) понятие корреляционной функции F , связанной с характерным размером области нарушения топологического порядка. Из наших экспериментов следует, что модель локального разогрева объединяет и связывает рассмотренные выше, казалось бы, столь различные подходы к описанию фотопревращений в пленках и стеклах ХСП. В ее рамках естественно выглядит перестройка целых групп атомов при переключении связей, необходимость которой отмечалась в ряде работ [10, 11], объясняются роль средней температуры пленки при облучении, наличие фотоиндуцированных изменений оптических свойств именно у аморфных и стеклообразных состояний [6] и т. д. Специфика же различных составов ХСП проявляется после локальной закалки, когда замораживается неравновесное распределение атомов в микрообласти и окружающей сетке стекла, а взаимодействия можно описывать в терминах конфигурационных диаграмм, вводить валентно-переменные пары и т. д.

Рис. 1. Схема местоположений и наклонов краев поглощения различных состояний As_2S_3 :

1 и 2 — кристаллическое, 3 — свеженапыленное, 4 — отожженное при $T > T_g$, 5 — облученное до насыщения при $T \approx 100^\circ C$, 6 — облученное до насыщения при $T = 20^\circ C$, 7 — облученное до насыщения при $T = 77 K$, 8 — гипотетическое «дефектное» стекло.



1. Изучение фотопотемнения и фотопросветления пленок ХСП различных составов и выяснение определяющей роли средней температуры пленок в процессах оптической записи позволили понять направление структурных изменений в ХСП при световых и термических воздействиях [5, 12, 13].

Определим «идеальное» стекло как бесконечную полимерную стеклообразную структуру с полностью насыщенными химическими связями, имеющую минимальную возможную дисперсию ближайших межатомных расстояний. Похожее определение «идеального» стекла как структуры, в которой нет нарушений ближнего порядка при отсутствии дальнего порядка, дано в [14]. Искажения и разрывы химических связей являются атрибутами реального стекла.

Введем необходимое для дальнейшего изложения понятие «дефектного» стекла — стеклообразной структуры с наибольшими возможными искажениями химических связей, с наибольшей дисперсией ближайших межатомных расстояний. Изменение структуры от «идеальной» к «дефектной» под влиянием внешних воздействий есть разупорядочение, а обратные изменения — упорядочение структуры. Заметим здесь, что структура отожженного стекла ближе к «идеальной», а структура стекла, подвергнувшегося резкой закалке, — к «дефектной».

Попробуем связать степень упорядоченности структуры с местоположением края поглощения пленок As_2S_3 и As_2Se_3 и его наклоном. На рис. 1 схематично изображены края поглощения кристалла и некоторых неупорядоченных состояний As_2S_3 . Подобная схема может быть применима и для As_2Se_3 . Отметим, что края поглощения неупорядоченных состояний расположены в области меньших энергий фотонов по сравнению с краем поглощения кристалла. Стрелками показана динамика сдвига края поглощения при экспонировании и отжиге.

Где может быть расположен край поглощения «дефектного» стекла? На наш взгляд, из всех неупорядоченных состояний «дефектное» стекло имеет меньше всего общего с кристаллом, и поэтому естественно предположить местоположение его края поглощения максимально удаленным в длинноволновую область, что показано штриховой линией на рис. 1. Если наше предположение верно, то структурные превращения в пленках As_2S_3 , сопровождающиеся сдвигом края поглощения в область более низких энергий фотонов, будут свидетельствовать о разупорядочении структуры.

Результаты работы [15] позволяют понять, почему край поглощения свеженапыленной пленки As_2S_3 лежит между краями поглощения кристалла и отожженной пленки. Структура свеженапыленной пленки описывается совокупностью мелкодисперсных, достаточно совершенных кристаллитов малых размеров ($\sim 1,5-2,0$ нм) с практически отсутствующей корреляцией между ними; это аморфная, нестеклообразная структура [15]. Отжиг свеженапыленной пленки приводит к относительному разупорядочению данной структуры в том смысле, что разрушаются достаточно совершенные мелкодисперсные кристаллиты и образуется полимер-

ная стеклообразная структура, край поглощения сдвигается при этом влево (см. рис. 1). Авторы работы [16] назвали этот процесс фотополимеризацией и связали с ним нереверсивные структурные изменения оптических свойств пленок ХСП. В дальнейшем мы не будем рассматривать эту стадию фотоструктурных превращений, а основное внимание сосредоточим на обратимых переходах из состояния в состояние, происходящих под действием света и температуры.

Из наших экспериментов следует, что край поглощения свеженапыленных пленок имеет минимальный наклон, а наклон края поглощения отожженных пленок максимален. Можно утверждать, что при облучении отожженных пленок происходит увеличение беспорядка, поскольку при этом наклон края поглощения уменьшается и происходит его сдвиг в сторону меньших энергий фотонов. В этом пункте наши выводы хорошо согласуются с результатами японских авторов, изучавших спектр поглощения в далеком ИК-диапазоне [17] и ЭПР в системе $\text{As}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ [18]. Отжиг облученного состояния приводит к упорядочению структуры и, как следствие этого, к сдвигу края поглощения в коротковолновую область спектра. Процесс термического упорядочения структуры, приводящий к просветлению, и тем более процесс фотоактивированного термоупорядочения конкурируют с процессом фоторазупорядочения. Рис. 1 иллюстрирует это положение: световое облучение до насыщения при температурах 100, 20 и -196°C приводит к различным неупорядоченным состояниям пленок As_2S_3 . Отметим здесь, что облучение светом резко сокращает время отжига засвеченного состояния.

Если считать, что каждой локально перегретой и закаленной при данной температуре микрообласти ХСП соответствует определенная структура и определенное положение края поглощения, то направление фотоиндуцированных изменений в пленках ХСП можно предсказывать. Фотовоздействие на отожженные пленки приводит при комнатной температуре к их разупорядочению, а при $T = 77\text{ K}$ — к еще большему разупорядочению вследствие более низкой температуры окружающего закаливаемой области материала. Облучение при 20°C засвеченной до насыщения при $T = 77\text{ K}$ пленки ХСП сопровождается фотовозбуждением электронов и, вообще говоря, должно бы было приводить к разупорядочению, однако рекомбинационный процесс и закалка локально перегретых микрообластей при температуре 20°C ведут к упорядочению и просветлению, причем степень упорядоченности точно такая же, как и степень разупорядоченности в случае облучения отожженной пленки, и определяется средней температурой пленки при записи. Подобный подход объясняет независимость местоположения края поглощения пленок ХСП при их освещении до насыщения от структурной предыстории пленок.

Развитые представления о фотоиндуцированном разупорядочении структуры отожженных пленок ХСП были успешно применены при исследовании пленок $\text{As}_{33}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{55}$ [12]. Ранее было известно [19], что в пленках системы $\text{As}-\text{Ge}-\text{Se}$ под действием излучения He-Ne -лазера наблюдается необратимый сдвиг края поглощения в коротковолновую область спектра. В работе [12] было показано, что действительно для свеженапыленных пленок $\text{As}_{33}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{55}$ при комнатной температуре этот сдвиг составил 7 нм. В полном согласии с модельными представлениями освещение при температуре 210°C ($T_g \sim 212^\circ\text{C}$) сдвинуло край поглощения в коротковолновую область на ~ 32 нм. Получившееся состояние оказалось стабильным и фоточувствительным при комнатной и пониженных температурах, при этом фотоиндуцированный сдвиг края поглощения происходил в длинноволновую область спектра, как и у общеизвестных пленок систем $\text{As}-\text{S}$ и $\text{As}-\text{Se}$.

2. Фотоиндуцированная анизотропия в пленках ХСП была связана [20, 21] с существованием в их структуре упорядоченных микрообластей, обладающих оптической анизотропией.

Оптические оси микрообластей ориентированы равновероятно во всех направлениях, а дихроизм этих структурных элементов схож с дихроизмом соответствующих кристаллов в плоскости слоев. Основанием для такого утверждения было качественное совпадение спектров фотоиндуцированного дихроизма в пленках ХСП со спектрами дихроизма соответствующих кристаллов. Поскольку поглощение линейно-поляризованного света зависит от взаимной ориентации его плоскости поляризации и оптической оси микрообласти, поглощение пространственно-неоднородно.

В работе [5] было обнаружено явление обратимой фотоперезаписи анизотропии в пленках ХСП, заключающееся в следующем: если анизотропную пленку экспонировать светом с плоскостью поляризации, перпендикулярной к фотоиндуцированной оптической оси, то оптическая анизотропия пленки будет уменьшаться до нуля, а затем наведется оптическая ось в перпендикулярном направлении. Подобная фотоперезапись осуществлялась более 10 раз, при этом конечные величины анизотропии не менялись и не менялось местоположение края поглощения.

В рамках модели [5] локально перегретые микрообласти пленок ХСП «забывают» первоначальное направление оптической оси, а при последующей импульсной закалке формируются оптические оси микрообластей в случайном, отличном от первоначального направлении. Так как преимущественно поглощают свет микрообласти, в которых оптические оси совпадают с плоскостью поляризации света, то именно они преимущественно и переориентируются, обуславливая макроскопическую анизотропию.

Оптическая анизотропия при записи монотонно возрастает до насыщения, а при фотоперезаписи ее значение проходит через нуль. Однако это «нулевое» оптически изотропное состояние не эквивалентно изотропному состоянию отожженной пленки или пленки, засвеченной излучением с круговой поляризацией, так как скорость наведения анизотропии из «нулевого» состояния при фотоперезаписи в четыре раза меньше, чем при записи на отожженную пленку. Подобная кинетика свидетельствует о переориентационном механизме фотовозбуждения и фотоперезаписи анизотропии: преимущественно изменяют направление осей те микрообласти пленок ХСП, оптическая ось которых совпадает с плоскостью поляризации возбуждающего света. Что касается связи между «скалярными» фотоиндуцированными изменениями оптических свойств пленок ХСП (сдвиг края поглощения) и «векторными» (фотоиндуцированная анизотропия), есть все основания считать, что в их основе лежит единый процесс перестройки структуры ХСП под действием света [22].

3. Важным аргументом в пользу модели локального разогрева явилось бы доказательство скачкообразного перехода микрообласти пленки ХСП под действием кванта света сразу в конечное состояние, степень упорядоченности структуры которого определяется средней температурой пленки.

Выше отмечалось, что фотопотемнение пленок ХСП сопровождается сдвигом края поглощения в длинноволновую область спектра и уменьшением его наклона, а конечная величина сдвига края поглощения определяется температурой, при которой проводится запись. Максимальный сдвиг края получается при засветке при температуре 77 К. Меньшая величина сдвига при 20°C и еще меньше при 100°C. При засветке ($T = 77$ К) край оптической плотности вроде бы проходит через положения, соответствующие положениям пленки, засвеченной до насыщения при повышенных температурах 20 и 100°C. На рис. 2 приведены спектры пропускания отожженных пленок As_2S_3 , As_3Se_2 и $As_{35}Ge_{10}Se_{55}$ (обозначены T_0) и динамика спектров оптической плотности: D_{00} — свеженанесенные состояния; D_0 — отожженные; D_1 , D_2 , D_3 — засвеченные до насыщения соответственно при 100, 20°C, 77 К; D'_2 и D'_3 — промежуточные

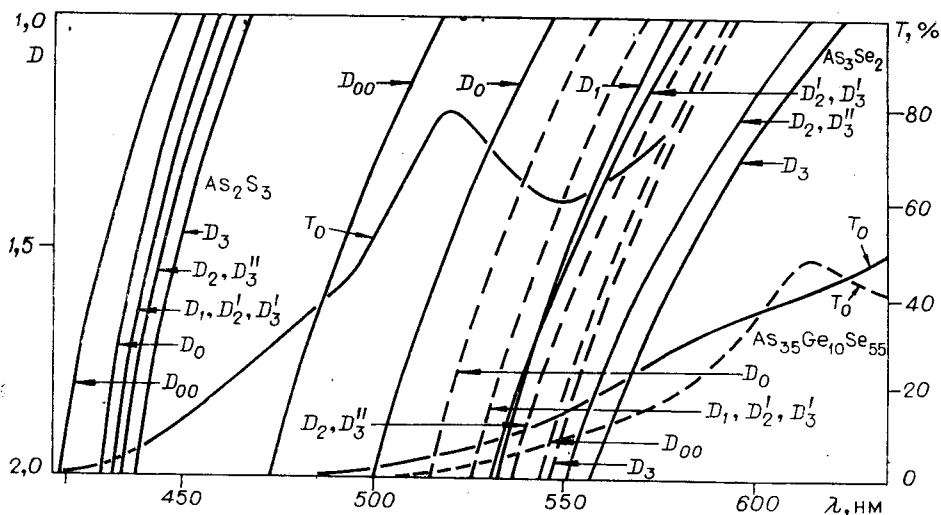


Рис. 2. Динамика спектров оптической плотности пленок As_2S_3 , As_3Se_2 и $As_{35}Ge_{10}Se_{55}$.

оптические плотности при записи при $20^\circ C$ и $77 K$, похожие на D_1 ; D_3'' — промежуточная оптическая плотность при записи при $77 K$, похожая на D_2 . Все спектры на рис. 2 снимались при комнатной температуре.

Возникает вопрос, насколько идентичны состояния пленок ХСП, засвеченные до насыщения при 100 и $20^\circ C$, и соответствующие, очень на них похожие (по местоположению края) промежуточные состояния при фотопотемнении при $77 K$.

Проведенные эксперименты показали, что, несмотря на кажущуюся похожесть оптических свойств, это совершенно разные состояния ХСП. Во-первых, различна термостойкость этих состояний. Если оптические свойства засвеченных до насыщения при $100^\circ C$ пленок ХСП не изменяются во время отжига при $100^\circ C$, то промежуточные состояния, полученные в процессе записи при более низких температурах D_2' и D_3' , при $100^\circ C$ хоть и незначительно, но термодопрогреваются.

Во-вторых, существенно различна фоточувствительность состояний D_1 , D_2' и D_3' при $100^\circ C$: насыщенное состояние вообще не фоточувствительно, а состояния D_2' и D_3' эффективно фотопросветляются при $100^\circ C$, причем чувствительность фотопросветления выше чувствительности процесса потемнения. При $100^\circ C$ состояния D_2' и D_3' фотопросветляются, а затем при освещении до насыщения переходят в состояния D_1 .

И, в-третьих, при тщательном рассмотрении формы краев оптической плотности было замечено, что их наклоны $D_1(\lambda)$, $D_2'(\lambda)$ и $D_3'(\lambda)$ для пленок систем $As-S$ и $As-Ge-Se$ несколько отличаются, а для пленок As_3Se_2 D_2' и D_3' даже отчетливо пересекают D_1 .

Рассмотрим особенности спектральных кривых оптической плотности системы толщиной d_0 , состоящей из двух компонентов, перемешанных в объеме. Пусть доля первого компонента α , а второго — $1 - \alpha$, и предположим, что эффектами взаимодействия между компонентами системы можно пренебречь. Пусть также спектр оптической плотности системы, состоящей только из первого компонента, будет $D_1(\lambda)$, а из второго — $D_{II}(\lambda)$. Из закона Бугера следует, что при условии независимости оптических свойств смеси от взаимодействия компонентов оптическая плотность системы из смеси $D(\lambda)$ будет суперпозицией соответствующих долей $D_1(\lambda)$ и $D_{II}(\lambda)$:

$$D(\lambda) = \alpha D_1(\lambda) + (1 - \alpha) D_{II}(\lambda).$$

Можно также показать, что касательные к $D(\alpha, \lambda)$ на любой длине волны λ_0 будут пересекаться в одной точке там же, где пересекаются касательные к $D_I(\lambda)$ и $D_{II}(\lambda)$. В случае если касательные к $D_I(\lambda)$ и $D_{II}(\lambda)$ на какой-либо длине волны параллельны, будут параллельны им же и касательные к $D(\lambda)$ (рис. 3). Все вышеизложенное справедливо для спектров оптической плотности системы, обусловленных поглощением в объеме.

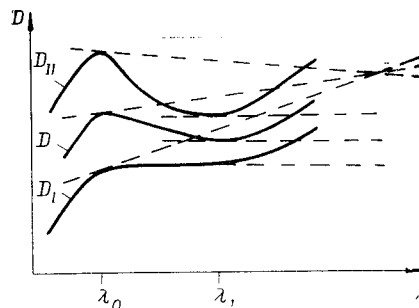


Рис. 3. Касательные к спектрам оптической плотности.

Мы анализировали спектры оптической плотности пленок ХСП в диапазоне значений 2—1, что соответствует пропусканию 1—10%. В этих условиях можно пренебречь интерференционными явлениями в тонких пленках. Оказалось, что при фотопотемнении для всех пленок ХСП с хорошей точностью касательные в точке λ_0 к оптической плотности отожженных, засвеченных до насыщения при 100°C и промежуточных между ними состояний пересекаются в одной точке. Касательные (в той же точке λ_0) к оптической плотности отожженных, засвеченных до насыщения при комнатной температуре и промежуточных между ними состояний пересекаются в другой точке, а при 77 К мы имеем уже третью точку пересечения касательных. Четвертая точка пересечения касательных получается при фотопотемнении при 77 К пленки ХСП, предварительно засвеченной до насыщения при комнатной температуре, и так далее.

Существование подобных точек пересечения касательных к спектрам оптической плотности пленок ХСП позволяет сделать заключение о том, что фотопотемнение насыщенных состояний пленок I (например, отожженного) сопровождается постепенным переходом пленок в другое насыщенное состояние II, строго определяемое температурой пленки, а промежуточные между ними состояния являются суперпозицией состояний I и II.

Если в процессе фотопотемнения менять температуру, то в объеме пленки ХСП будет существовать суперпозиция многих насыщенных состояний и касательные к оптической плотности получающихся промежуточных состояний не будут пересекаться в одной точке.

Отметим здесь, что при термопросветлении и при фототермопросветлении пленки ХСП проходят через ряд промежуточных состояний, не являющихся суперпозицией начального и конечного состояний, и касательные к оптической плотности не пересекаются в одной точке.

Подведем итоги. Прежде всего выделим структуры насыщенных состояний пленок ХСП, отвечающие определенным температурам оптической записи до насыщения. При фотопотемнении насыщенного состояния при заданной температуре структура промежуточных состояний является суперпозицией структур начального и конечного насыщенных состояний, и эта структура промежуточного состояния не эквивалентна структуре похожего насыщенного состояния, полученного при оптической записи при некоторой более высокой температуре.

При термопросветлении и при фототермопросветлении промежуточные структуры не являются суперпозицией начальной и конечной структур, а имеют более сложный состав.

Полученные экспериментальные результаты трудно объяснить в рамках двухуровневой модели фотоиндуцированных превращений в пленках ХСП, предложенной в работе [23]. Модель же локального перегрева включает в себя существование ряда насыщенных и промежуточных со-

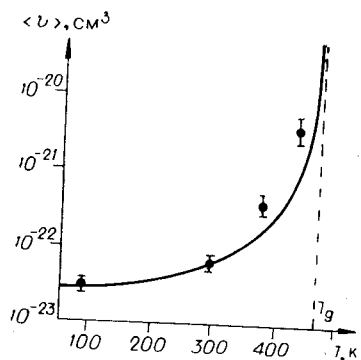


Рис. 4. Температурная зависимость величины перестраиваемого микрообъема $\langle v \rangle$ пленки As_2S_3 .

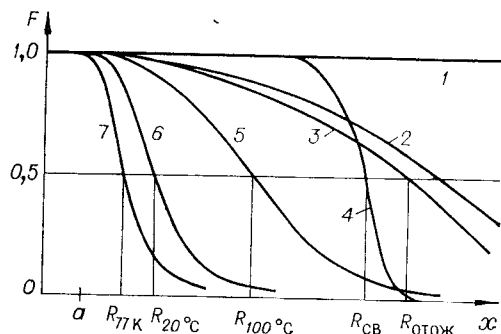


Рис. 5. Предполагаемые корреляционные функции F для различных состояний As_2S_3 .

стояний пленок ХСП, так как в результате закалки микроучастки пленки скачком переходят из состояния I в состояние II, а промежуточные состояния являются суперпозицией состояний I и II.

4. Наиболее принципиальным является вопрос о размере перегретой области. Выше мы доказали, что переход из состояния в состояние происходит скачкообразно. Это обстоятельство может быть использовано для определения средней величины перестраиваемого объема $\langle v \rangle$ в пересчете на один поглощенный фотон.

Используя свойство аддитивности оптической плотности пленок ХСП при фотопотемнении, можно записать

$$D(N) = (1 - \alpha)D_0 + \alpha D_1,$$

где D_0 и D_1 — оптические плотности начального и конечного состояний, α — доля конечного состояния в единице объема пленки, откуда

$$\alpha(N) = (D(N) - D_0)/(D_1 - D_0)$$

(N — число поглощенных фотонов).

Таким образом $\langle v \rangle$ можно определить по наклону касательной к кривой относительного изменения оптической плотности α от числа поглощенных фотонов N в точке $N \rightarrow 0$, причем наклон касательной в этой точке не зависит ни от толщины, ни от величины поглощения на данной длине волны.

Автоматизированная экспериментальная установка позволяла измерять во время экспонирования величины отражения и пропускания, т. е. учитывать весь поглощенный в образце свет. Измерения проводились на образцах пленок As_2S_3 , напыленных в вакууме. Пленки предварительно отжигались при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение часа. Образцы экспонировались излучением аргонового лазера $\lambda_n = 457,9$ нм, мощность менялась в пределах $0,5\text{--}50$ мВт/см², где выполняется закон взаимозаменяемости.

На рис. 4 представлена температурная зависимость $\langle v \rangle$ для пленок As_2S_3 . Отметим, что величина перестраиваемой микрообласти $\langle v \rangle$ существенно возрастает при повышении температуры. Приблизительно связь $\langle v \rangle$ с температурой можно аппроксимировать видом $\langle v \rangle \sim 1/(T_g - T)$, что находится в согласии с моделью локального разогрева. Отклонения от данной зависимости при температурах, близких к температуре размягчения T_g , могут быть связаны с изменением теплофизических свойств пленок вблизи T_g . Погрешность измерений $\langle v \rangle$ возрастает с ростом температуры записи. Это связано с тем, что изменения оптических свойств отожженных пленок и, в частности, изменения оптической плотности уменьшаются с ростом температуры.

5. Степень упорядоченности структуры ХСП удобно характеризовать некоторой корреляционной функцией F , определяющей вероятность нахождения на расстоянии x от данной точки отклонения от соответствующей кристаллической структуры, не превышающего некоторую величину a .

На рис. 5 представлены предполагаемые виды функции F для кристалла As_2S_3 (1), «идеального» стекла (2), отожженной пленки (3), свеженапыленной пленки (4), а также пленки, засвеченной до насыщения при $100^\circ C$ (5), $20^\circ C$ (6) и $77 K$ (7).

Назовем корреляционным радиусом R расстояние, где, например, $F = 0,5$. Пусть величина a будет равна половине межатомного расстояния. Тогда вид корреляционной функции для кристалла (1) очевиден. Очевидно также, что среди неупорядоченных состояний наибольшими R обладают «идеальное» стекло и отожженная пленка (2 и 3).

В. С. Герасименко и В. П. Захаров в своей монографии [15] детально разобрали вопрос о структурных особенностях пленок и стекол As_2S_3 и As_2Se_3 . Прежде всего они указали на существенное различие аморфного и стеклообразного состояний ХСП: основной признак стекла — возможность обратимого его перевода в расплав и обратно, для аморфных пленок такая ситуация полностью исключена. Изучая ИК-спектры пленок ХСП, В. С. Герасименко и В. П. Захаров установили, что ИК-спектр свеженапыленных пленок As_2S_3 практически идентичен спектру кристалла. На этом основании (и с учетом электронографических исследований) ими был сделан вывод о возможности описания структуры свеженапыленных пленок As_2S_3 в виде совокупности мелкодисперсных, достаточно совершенных кристаллитов малых размеров ($\sim 1,5-2,0$ нм). Далее они отметили, что в зависимости от способа реализации некристаллического состояния вещества характер нарушения дальнего порядка может быть различным. В стеклообразном состоянии это значительное, но постепенное накопление разупорядочения, в то время как в аморфной пленке, получаемой при конденсации из паровой фазы, по-видимому, сразу растут достаточно совершенные кристаллиты очень малых размеров с практически отсутствующей корреляцией между ними либо со слабой корреляцией, которая изменяется в зависимости от конкретных условий получения конденсата.

Особенность беспорядка в аморфном состоянии — топологический беспорядок в отличие от беспорядка, постулированного Губановым [24], когда каждый атом смещен на малые беспорядочные расстояния относительно узлов решетки. Топологический беспорядок характеризуется большой концентрацией разорванных связей на границах между относительно хорошо упорядоченными маленькими «кристаллитами».

Таким образом, вид функции F для свеженапыленной пленки As_2S_3 (4) представляется нам вполне оправданным. Фотоиндуцированное разупорядочение структуры отожженных пленок при температурах 100 , $20^\circ C$ и $77 K$ иллюстрируют кривые 5—7 на рис. 5.

Введение корреляционного радиуса кажется нам удобным мостиком, связывающим модель локального разогрева со степенью упорядоченности стекла, так как корреляционные свойства структуры внутри локально перегретой и закаленной микрообласти стекла будут существенно отличаться на начальном этапе фотовоздействия от корреляционных свойств окружающей сетки. Отсюда очевидна связь между размером микрообласти и корреляционным радиусом. Удачным выбором величины a можно, по-видимому, однозначно связать корреляционные радиусы с размерами микрообластей, получающихся из измерений $\langle v \rangle$:

$$R_{77 K} \sim (\langle v_{77 K} \rangle)^{1/3} \simeq 3 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$R_{20^\circ C} \sim (\langle v_{20^\circ C} \rangle)^{1/3} \simeq 4 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$R_{100^\circ\text{C}} \sim (\langle v_{100^\circ\text{C}} \rangle)^{1/3} \simeq 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$R_{155^\circ\text{C}} \sim (\langle v_{155^\circ\text{C}} \rangle)^{1/3} \simeq 15 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Оптические свойства ХСП, на наш взгляд, определяются видом корреляционных функций различных состояний, причем максимальные изменения оптических свойств сопровождаются резкими изменениями вида функции F , например переход аморфного свеженапыленного состояния в отожженное либо засвеченное или переход отожженного состояния в засвеченное при низких температурах.

Заключение. За последние 10 лет подход к объяснению фотопревращений в ХСП пережил 2 этапа. Уже на раннем этапе были высказаны соображения в пользу структурных перестроек под действием света [25, 26]. Об этом свидетельствовали в основном опыты по разной скорости растворения облученных и необлученных пленок. Направление же фотоструктурных перестроек не всегда определялось правильно, поскольку не были сформулированы необходимые критерии. После работ Мотта, Стрита, Адлера, Фрицше, Кастнера, Коломийца и других [1—3] чрезвычайно модным стало привлекать для объяснения фотопревращений микроскопические модели, основанные на введении болтающихся связей, валентно-переменных пар, учитывающих специфику строения наружных оболочек атомов халькогенов.

Противоречия между этими подходами кажутся столь непримиримыми, что К. Танака — активный сторонник описания фотопревращений в терминах структурных перестроек, правильно определивший, что при фотопотемнении происходит возрастание структурного беспорядка, а само явление специфично для аморфных пленок и закаленных стекол, — не видит возможных компромиссов [6].

Нам кажется, что модель безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных электронов с выделением энергии в малом микрообъеме и последующей его закалкой не только позволяет правильно предсказывать направление фотоструктурных перестроек (см. текст), но и показывает, как можно связать названные выше подходы. Обоснованность модели подтверждается всей спецификой неупорядоченного состояния: никто не сомневается, что аморфные и стеклообразные состояния неоднородны в малом, что им присущ топологический беспорядок и т. д. Опыты с поляризованным светом доказали это однозначно, а введение концепции скачкообразного перехода из состояния в состояние и измерение величины микрообъема $\langle v \rangle$, перестраивающегося под действием поглощенного кванта, позволили определить пространственный масштаб микрообъема ($v \sim 10^{-21} \text{ см}^3$). Численные оценки показывают, что энергии фотона, переходящей в тепло в пределах такой микрообласти, достаточно для его перегрева до T_g . Халькогенидные полупроводники именно в силу низкого значения T_g оказались идеальным объектом для экспериментального подтверждения модели. И, видимо, не случайно, что объем, необходимый для переключения связей [11], и характерный объем перегреваемой области (~ 100 атомов) в нашей модели совпадают. Заметим здесь, что при активации релаксационных токов светом [27] мы опять приходим к подобной же оценке.

Итак, аморфные и стеклообразные пленки ХСП неоднородны в малом с характерным пространственным масштабом $\langle v \rangle \sim 10^{-21} \text{ см}^3$, и эта неоднородность обуславливает специфический вид взаимодействия со светом. Модельные представления о локальном разогреве при безызлучательной рекомбинации применимы, по-видимому, и к другим стеклам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Street R. A., Mott N. F. States in the Gap in Glassy Semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 35, N 20.

2. **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.
3. **Аверьянов В. А. и др.** Термооптические переходы при фотоструктурных превращениях в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП).— *Письма в ЖЭТФ*, 1979, вып. 30, № 9.
4. **Любин В. М.** Изменения в структуре и свойствах ХСП, стимулированные внешними воздействиями.— В кн.: Докл. на междунар. конф. «Аморфные полупроводники — 78». Падубице, 1978, с. 20—27.
5. **Жданов В. Г., Малиновский В. К.** Модель фотоструктурных изменений в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников.— Препринт № 106. Новосибирск: изд. ИАП СО АН СССР, 1979.
6. **Tanaka K.** Reversible Photostructural Change: Mechanisms, Properties and Applications.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1980, vol. 35—36, p. 1023.
7. **Лифшиц И. М.** Оптическое поведение неидеальных кристаллических решеток в инфракрасной области. III.— *ЖЭТФ*, 1942, т. 12, с. 156.
8. **Завт Г. С.** Теория колебаний кристаллической решетки. Тарту: изд. ТГУ, 1966.
9. **Перлин Ю. Е.** Современные методы многофононных процессов.— *УФН*, 1963, т. LXXX, с. 553.
10. **Филипович В. Н., Калинина А. М.** О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании.— В кн.: Стеклообразное состояние. [Труды III Всесоюз. совещ.]. Л.: Наука, 1971, с. 28—34.
11. **Немилов С. В.** Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование.— *Физика и химия стекла*, 1978, т. 4, № 2.
12. **Жданов В. Г. и др.** Эффекты фотопроектирования, фотопотемнения и фотоиндуцированной анизотропии в пленках $As_{35}Ge_{10}Se_{55}$.— В кн.: Фотохимические методы регистрации информации и полупроводниковая фотография. Вильнюс: изд. М-ва ВССО ЛитССР, 1980, с. 83.
13. **Жданов В. Г., Малиновский В. К.** Изотропные и анизотропные фотоиндуцируемые изменения оптических свойств пленок ХСП.— Там же, с. 86.
14. **Закис Ю. Р.** Простейшие термические дефекты в стеклах.— В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига: изд. Латв. гос. ун-та, 1980, с. 3.
15. **Захаров В. П., Герасименко В. С.** Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976.
16. **De Neufville J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R.** Photostructural Transformation in Amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 Films.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1973—1974, vol. 13, p. 191.
17. **Utsugi J., Mizushima J.** Photostructural Change of Lattice-Vibrational Spectra in Se—Ge Chalcogenide Glass.— *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, p. 3470.
18. **Kumeda M. et al.** The Reversible Photostructural Change Studied by ESR of Mn^{2+} in As_2Se_3 Films.— *Solid State Comm.*, 1977, vol. 24, p. 717.
19. **Яковук О. А., Новоселов С. К., Борисова З. У.** Фотоструктурные превращения в стеклах систем As—Se и As—Ge—Se.— *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, 1976, т. 12, № 11, с. 968.
20. **Жданов В. Г., Малиновский В. К.** Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках As_2S_3 .— *Письма в ЖЭТФ*, 1977, т. 3, № 18.
21. **Zhdanov V. G. et al.** Photoinduced Optical Anisotropy in Chalcogenide Vitreous Semiconducting.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1979, vol. 52, p. 621.
22. **Жданов В. Г., Малиновский В. К.** Особенности фотоиндуцированной анизотропии в пленках ХСП.— В кн.: Физические явления в некристаллических полупроводниках. Кипишев: Штиница, 1980, с. 226.
23. **Колобов А. В. и др.** Модель фотоструктурных изменений в ХСП.— Препринт № 676. Л.: изд. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1980.
24. **Губанов А. П.** Квантово-электронная теория аморфных проводников. М.— Л.: изд. АН СССР, 1963.
25. **Gurevich S. B. et al.** Photostimulated Change of Optical Properties and Structure of Amorphous As—Se Films.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1974, vol. 26, p. 127.
26. **Tanaka K.** Reversible Photoinduced Structural Change in Chalcogenide Glasses.— In: *Struct. and Exit. Amorph. Solids. Int. Conf. Williamsburg, Va, 1976, N.— Y.*, 1976, p. 148.
27. **Малиновский В. К., Стурман Б. П.** О релаксационных токах в твердых телах.— *ЖЭТФ*, 1980, т. 79, с. 207.

Поступила в редакцию 31 марта 1981 г.