

В. М. ЛЮБИН

(Ленинград)

ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. В ходе многолетних исследований халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) обнаружено и изучено много необычных физических явлений, в том числе ряд оригинальных фотостимулированных процессов, на основе которых созданы новые среды для оптической записи и обработки информации [1]. К числу таких процессов относятся фотопроводимость, имеющая в ХСП ряд специфических свойств [2], фотокристаллизация и фотоаморфизация [3], фотостимулированная диффузия металлов 1-й и 2-й групп периодической системы [4—6] и фотоструктурные превращения. Наибольшее внимание исследователей, прежде всего, по причине перспективности практического использования привлекают фотоструктурные превращения, которым посвящено множество оригинальных статей, а также быстростареющих обзоров.

Данная статья представляет собой обзор современного состояния проблемы фотоструктурных превращений в ХСП с акцентом на новые результаты, полученные в ряде лабораторий, и прежде всего в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

Фотостимулированное изменение оптических свойств. Первым проявлением фотоструктурных превращений было обнаружение фотостимулированного изменения оптических свойств ХСП стехиометрических составов As_2S_3 и As_2Se_3 [7—9]. Такой процесс проиллюстрирован рис. 1, где схематически показаны спектры пропускания одного из образцов ХСП.

Спектр свежеприготовленного пленочного образца (кривая 1) под действием облучения сильнопоглощаемым светом смещается в большинстве случаев в длинноволновую сторону и занимает положение кривой 2. Отжиг образца при температуре, близкой к температуре размягчения данного ХСП, вызывает обратное смещение спектра, который, однако, фиксируется в положении кривой 3, не доходя до начального значения. После этого в результате последующих циклов облучения и отжига спектр может многократно занимать положение кривых 2 и 3. Подобная картина типична для пленок As_2Se_3 и As_2S_3 .

В некоторых случаях (прежде всего, для пленок халькогенидов германия) в результате облучения спектр пропускания смещается в коротковолновую сторону и занимает положение кривой 4. Последующий отжиг приводит к еще более сильному коротковолновому сдвигу до кривой 5, и затем в результате многократных циклов облучения и отжига спектр изменяется между положениями кривых 5 и 4. Сдвиг в длинноволновую сторону вызывает уменьшение пропускания образца и потому получил название «фотопотемнения», тогда как коротковолновый сдвиг соответствует увеличению пропускания и назван «фотопросветлением»

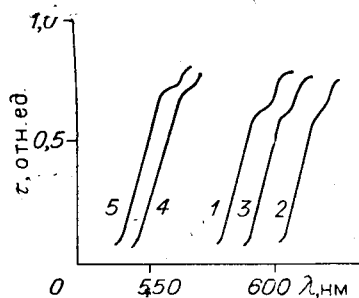
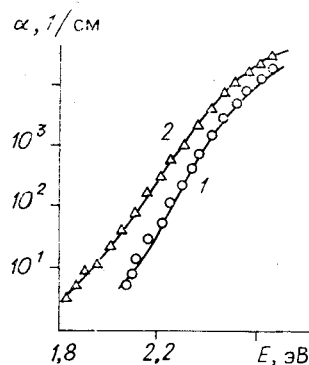


Рис. 1. Схематическое изображение спектров пропускания свежеприготовленной (1), облученной (2) и отожженной (3) фототемнеющих, облученной (4) и отожженной (5) фотосветлеющих пленок ХСП

Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для отожженного (1) и облученного (2) пленочных образцов As_2S_3



или «термопросветлением» в зависимости от того, каким фактором он вызван. Таким образом, для изменения пропускания характерны две составляющие: необратимая, наблюдающаяся только в свежеприготовленных образцах, и обратимая, типичная для отожженных образцов. Фотопросветление, как правило, необратимо и может быть реализовано лишь однократно в свежеприготовленных образцах. Важно отметить, что в циклах облучение — отжиг меняется положение не только края пропускания, но и интерференционных экстремумов, что свидетельствует об изменении как коэффициента поглощения, так и показателя преломления, причем в изменении последнего также наблюдаются необратимая и обратимая составляющие.

Ранее изучалось фотостимулированное изменение оптического пропускания ХСП только в области больших значений коэффициента поглощения ($\alpha > 10^3$ 1/см). Исследование изменения пропускания в области слабого поглощения, где наблюдается экспоненциальная частотная зависимость коэффициента поглощения $\alpha = A \exp \Gamma (h\nu - E_0)$ (правило Урбаха), затруднено необходимостью измерения малых значений α в тонких пленках. В последнее время такое исследование удалось выполнить [10] с использованием фотоэлектрического метода.

Установлено, что в циклах освещение — отжиг происходит обратимое изменение поглощения света в пленке стеклообразного As_2S_3 в области урбаховского края (рис. 2), причем величина Γ обратимо изменяется между значениями $\Gamma = 13,5$ и $16,4$ эВ⁻¹. Эти данные, как будет показано ниже, позволили оценить концентрацию дополнительных дефектов, генерируемых при фотостимулированных процессах.

Наряду с фотостимулированными изменениями пропускания и показателя преломления, в пленках ХСП были обнаружены явления фотостимулированной оптической анизотропии [11—13]. Под действием линейно поляризованного света из области края поглощения первоначально оптически изотропные пленки ХСП становятся оптически анизотропными: в них появляются линейный дихроизм и двулучепреломление, т. е. в плоскости пленки возникает оптическая ось, параллельная плоскости поляризации воздействующего света.

Весьма важным оказался тот факт, что процессы фотостимулированного изменения оптических свойств характеризуются высокой степенью локализации светового воздействия. Размывание области воздействия под действием диффузионных процессов разного рода не превышает 0,1 мкм, что позволяет реализовать сверхвысокое разрешение (не хуже 10^4 лин./мм) при использовании фотостимулированных процессов в ХСП для создания светорегистрирующих сред.

Фотостимулированное изменение других свойств ХСП. В ходе последующих исследований было установлено, что фотостимулированные процессы в ХСП характеризуются изменением не только оптических, но и многих других свойств, причем для всех этих изменений, как и для изменений оптических свойств, характерны обратимые и необратимые составляющие. Результаты таких исследований сведены в табл. 1.

Фотостимулированное изменение свойств ХСП

Свойства	Измененный параметр
Фотоэлектрические	Спектр фотопроводимости Величина фотопроводимости Кинетика фотопроводимости Люкс-амперные характеристики Фотоэлектронные спектры
Электрические	Диэлектрическая постоянная Подвижность носителей заряда
Контактные	Величина и знак контактной фотоЭДС Параметры электронного состояния
Физико-химические	Микротвердость Плотность Температура размягчения Скорость растворения в неорганических и органических растворителях
Прочие	Мессбауэровские спектры ИК- и КР-спектры Акустические параметры Спектры электронного парамагнитного резонанса

Важно указать, что в большинстве случаев обнаружены весьма значительные изменения параметров, что позволяет говорить о существенных изменениях, которые претерпевают ХСП в циклах облучение — отжиг.

Особо следует отметить изменение скорости растворения ХСП потому, что это явление послужило основой для развития ряда фотолитографических процессов высокого разрешения [14, 15] и характеризуется следующей особенностью. Изменяя тип растворителя, можно реализовать случаи более быстрого и более медленного растворения облученных участков по сравнению с необлученными [15]. Такая особенность, продемонстрированная на рис. 3, не наблюдается в других известных материалах, меняющих скорость растворения при облучении.

Материалы с фотостимулированными изменениями свойств. В ранних работах фотостимулированные процессы изучались в так называемых стехиометрических материалах As_2S_3 и As_2Se_3 . Позднее было показано, что такие процессы характерны и для других составов ХСП в системах $As-Se$ и $As-S$ и при изменении соотношения между количеством мышьяка и халькогена резко изменяются параметры изменений оптических и прочих свойств ХСП [16—18]. Изложенное иллюстрируется данными табл. 2, в которой приведены значения достижимых фотостимулированных изменений пропускания T/T_0 и показателя преломления Δn на длине волны 0,63 мкм и ширины запрещенной зоны ΔE для пленок $As-Se$ разного состава.

Фотостимулированные процессы были обнаружены и изучены также в пленках бинарных ХСП систем $Ge-S$ и $Ge-Se$, хотя в настоящее время трудно сказать, насколько тождественными являются подоб-

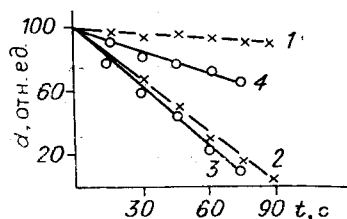


Рис. 3. Характеристики скорости растворения облученных (1, 3) и необлученных (2, 4) участков пленки $AsSe$ в растворах $K_2Cr_2O_7$ (3, 4) и $NaOH$ (1, 2)

Фотостимулированные изменения оптических свойств пленок ХСП системы As—Se

Состав пленки	T/T_0	Δn	ΔE , эВ
As_2Se_7	1,4—1,6	0,02	—
As_2Se_5	1,8—2,2	0,02	0,025
As_2Se_3	6,0—8,0	0,1—0,12	0,06
AsSe	80—100	0,19—0,21	0,145
As_3Se_2	180—200	0,3	0,19

ные процессы в халькогенидах мышьяка и германия. В работе [19] показано, что для типичных представителей этих материалов As_2Se_3 и $GeSe_2$ фотостимулированные изменения оптических свойств в обратимых циклах весьма подобны, а принципиальные отличия наблюдаются лишь в необратимых составляющих. В то же время, если говорить о фотостимулированном изменении скорости растворения, то это явление очень сильно выражено в халькогенидах мышьяка и слабо проявляется в халькогенидах германия.

Фотостимулированные изменения физических и химических свойств наблюдались и изучались во многих трех- и четырехкомпонентных ХСП, однако мнения разных авторов о роли и характере влияния третьего компонента существенно отличаются. Введение меди в ХСП системы As—Se, по данным работы [20], усиливает фотостимулированные процессы, а по мнению авторов работы [21], блокирует такие процессы. Специальные эксперименты [22] показывают, что исключительно важным является соотношение основных компонентов в образце, в который в качестве третьего компонента вводится медь. Введение меди в образцы стехиометрического состава усиливает фотостимулированные процессы, а в образцы с избытком халькогена — либо оказывает слабое действие, либо ослабляет изменение свойств ХСП.

Необратимые процессы. Необратимые составляющие фотостимулированных процессов, наблюдающиеся в свежеприготовленных пленках ХСП, привлекают внимание, прежде всего, тем, что в них обнаруживаются исключительно большие изменения различных параметров и свойств. Так, в свежеприготовленных пленках материалов систем As—Se и As—S наблюдались гигантские изменения показателя преломления, достигающие значений $\Delta n = 0,7$ [23], и отношение скоростей растворения необлученных и облученных участков таких пленок в растворителях аминного ряда достигает значений 50—100 [15]. Необратимые процессы отличаются от обратимых не только количественно по величине изменений ряда параметров, но зачастую и качественно. Как уже отмечалось, если для обратимых изменений оптических свойств характерно фотопотемнение, то в необратимых процессах часто наблюдается фотопросветление, причем направление сдвига спектра пропускания часто зависит от условий первого облучения свежеприготовленного образца (температура, интенсивность света [19]).

На обратимые составляющие особенно сильно влияют условия приготовления пленок, например, косое напыление при пленках системы Ge—Se [24], сверхбыстрое напыление для пленок системы As—Se [25] или напыление через порошок меди при пленках системы As—S [26]. В последнем случае получают фотосветляющие пленки [26], светочувствительность которых при увеличении температуры нарастает, как показано на рис. 4, а не убывает, как в большинстве случаев. Долгое время эта особенность пленок, приготовленных испарением через медь, была непонятной, и лишь недавно ее прояснили масс-спектрометрические исследования [27], результаты которых приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что при обычном термическом испарении стекла As_2S_3 в молекулярном луче содержатся молекулярные фрагменты как легкие (легче, чем As_2S_3), так и тяжелые (тяжелее, чем As_2S_3) примерно в равных количествах. Испарение же через медный порошок сопровождается значительным обеднением пара легкими молекулярными фрагментами. По-

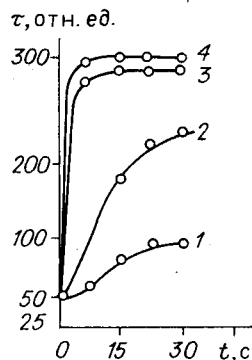


Рис. 4. Изменение оптического пропускания пленок, приготовленных испарением через Si-порошок во времени при температурах 20 (1), 50 (2), 75 (3) и 100°C (4)

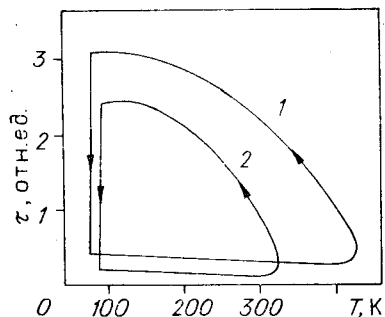


Рис. 5. Зависимость оптического пропускания пленочного (1) и монокристаллического (2) образцов As_2S_3 от температуры

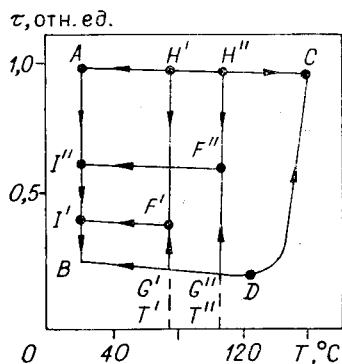


Рис. 6. Изменение пропускания пленки As_3Se_2 под действием света He — Ne-лазера при различных температурах

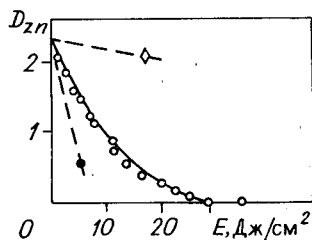


Рис. 7. Зависимость оптической плотности слоя цинка, осевшего на пленку As_2S_3 , облученную белым светом $W = 150$ мВт/см², от экспозиции на воздухе (○), в вакууме (◇) и в атмосфере, обогащенной кислородом (●)

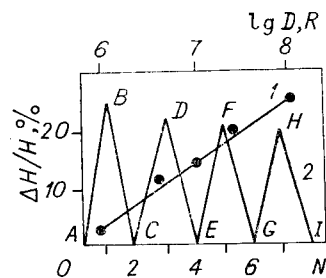


Рис. 8. Изменение микротвердости монокристаллического образца $AsSe$ с дозой γ -облучения (1) и в циклах γ -облучение — отжиг при 180°C (2)

видимому, легкие фрагменты, попадая на подложку, благодаря способности мигрировать и встраиваться в формируемый каркас стекла, способствуют образованию пленки со структурой, приближающейся к структуре монокристаллического стекла. В отсутствие же легких фрагментов получаются пленки с сугубо неравновесной структурой, характеризующиеся особыми свойствами. Приведенный пример является яркой иллюстрацией той характерной особенности пленок ХСП, что на их структуру и большой комплекс свойств можно сильно влиять вариацией условий их приготовления.

Обратимые фотостимулированные процессы в пленочных и монокристаллических образцах. Обратимые фотостимулированные процессы разными авторами наблюдались как в пленочных, так и в монокристаллических образцах ХСП разного состава. Зачастую утверждалось, что эти процессы факти-

Т а б л и ц а 3

Масс-спектр пара As_2S_3 при обычном испарении и испарении через медный порошок

Масса	Вид иона	Относительная интенсивность		Масса	Вид иона	Относительная интенсивность	
		As_2S_3	As_2S_3+Cu			As_2S_3	As_2S_3+Cu
64	S_2^+	8	4	257	As_3S^+	24	7
75	As^+	19	19	278	$As_2S_4^+$	32	6
107	AsS^+	100	16	289	$As_3S_2^+$	21	9
139	AsS_2^+	15	3	300	As_4^+	95	100
150	As_2^+	41	43	310	$As_2S_5^+$	8	0
171	AsS_3^+	2	0	321	$As_3S_3^+$	16	5
182	As_2S^+	38	6	353	$As_3S_4^+$	45	10
214	$As_2S_2^+$	60	9	396	$As_4S_3^+$	22	12
225	As_3^+	32	30	428	$As_4S_4^+$	16	6
246	$As_2S_3^+$	18	3	460	$As_4S_5^+$	18	6
256	S_8^+	2	0				

чески одинаковы [28]. Мы приводим здесь данные, свидетельствующие об обратном. На рис. 5 показаны зависимости восстановления оптических свойств образцов As_2S_3 , облученных при температуре 77 К, от последующего повышения температуры.

Легко видеть, что для хорошо отожженных пленочных образцов нагрев до комнатной температуры приводит лишь к частичному восстановлению прозрачности. Полное же восстановление начальных оптических свойств происходит лишь при нагреве до температуры вблизи температуры размягчения. В отличие от этого начальные оптические свойства монокристаллических образцов полностью восстанавливаются при нагреве до комнатной температуры. Более того, в отличие от пленок монокристаллические образцы не удавалось потемнить при комнатной температуре даже при длительном воздействии достаточно мощного излучения Ar-лазера ($W = 2$ Вт/см², $\lambda = 488$ нм). Приведенные данные подтверждаются результатами исследования методом фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса, сигналы которого в монокристаллических образцах после нагрева до комнатной температуры нарастают по тому же закону, как и в необлученных образцах. В пленках же повторное (после прогрева до комнатной температуры) низкотемпературное облучение обнаруживало «следы» первого облучения, а полное «стирание» таких «следов» происходило лишь после нагрева до температуры размягчения.

Объяснение различия в поведении пленочных и монокристаллических образцов следует искать в различии их структуры.

Обратимое фотопросветление. В данном разделе рассматриваются процессы обратимого фотопросветления [29—31], наблюдающиеся в пленках систем As—Se и As—S, важность которых для выявления механизма рассматриваемых явлений, как нам кажется, трудно переоценить.

Сущность процесса иллюстрируется данными, полученными на пленках As_3Se_2 (рис. 6). Линия АВ соответствует потемнению при комнатной температуре. Линии AC и BD изображают изменения неосвещенной и освещенной (фотопотемненной) пленок при изменении температуры. Важным оказалось то, что облучение фотопотемненной пленки тем же самым светом при температурах T' и T'' вызывает просветление ($G'F'$ и $G''F''$). При этом следует подчеркнуть, что облучение при температурах T' и T'' необлученных пленок приводит к такому фотопотемнению ($H'F'$ и $H''F''$), что результирующая прозрачность пленки будет аналогичной. Важным является то, что после охлаждения

до комнатной температуры пленок, прозрачность которых при температурах T' и T'' определялась точками F' и F'' (процессы $F'I'$ и $F''I''$), можно снова проводить процесс фотопотемнения $I'V$ и $I''V$ и циклы $I'BG'F'I'$ и $I''BG''F''I''$ повторять многократно. Существенно то, что при таких циклах реверсивным образом изменяются не только пропускание, но и большинство других оптических и физико-химических свойств пленок.

Полученные результаты явились основанием для разработки конфигурационной модели фотостимулированных процессов [32]. Наиболее существенный вывод из исследования процессов реверсивного фотопроосветления — заключение о протекании в ХСП при облучении как прямых, так и обратных фотостимулированных процессов, определяемых прямыми и обратными переходами структурных единиц из основных состояний в метастабильные.

Фотостимулированное изменение поверхностных свойств. Большинство авторов, изучающих фотостимулированные процессы, фокусируют свое внимание на фотостимулированном изменении объемных свойств таких, как показатели поглощения и преломления света, фотопроводимость, микротвердость, плотность, температура размягчения, скорость растворения в определенных растворителях. В то же время еще в [7] отмечались фотостимулированные изменения поверхностных свойств, приводящие, в частности, к быстрому фотоокислению поверхности. В работе [33] методом ЭСХА были установлены реверсивные фотостимулированные изменения состава поверхности пленки As_2Se_3 .

В последнее время вновь усилился интерес к изменениям поверхностных свойств ХСП при фотоструктурных превращениях. Авторы работ [34, 35] сообщили о повышении селективности растворения облученных участков пленок различных ХСП при введении в состав травителя поверхностно-активных веществ. Этот результат является косвенным доказательством фотостимулированного изменения сорбции поверхностно-активного вещества на поверхности ХСП.

Еще более яркое свидетельство сильного фотостимулированного изменения поверхностных свойств пленок многих ХСП — обнаружение эффекта фотостимулированного изменения скорости осаждения на них металлов второй группы: цинка и кадмия [36]. В качестве иллюстрации на рис. 7 приведены зависимости оптической плотности слоя цинка, папыленного в вакууме термически на пленку As_2S_3 , облученную предварительно белым светом на воздухе, от продолжительности облучения. Видно, что оптическая плотность слоя металла, а значит его толщина, уменьшается при увеличении времени экспонирования, а при экспозиции, превышающей 30 Дж/см², металл вообще перестает осаждаться на поверхности пленки. Для выяснения механизма обнаруженного явления были поставлены эксперименты по облучению пленки As_2S_3 видимым светом не только на воздухе, но и в атмосфере, обогащенной кислородом и в вакууме ($P = 10^{-4}$ торр). Результаты этих опытов показаны соответствующими точками на рис. 7. Максимальное влияние на скорость осаждения металла наблюдалось при облучении в атмосфере, обогащенной кислородом. В случае облучения в вакууме оно лишь очень слабо влияет на скорость осаждения металла. Полученные данные свидетельствуют о том, что фотостимулированное изменение скорости конденсации металлов второй группы на поверхности ХСП обусловлено фотоокислением их поверхности.

Приведенные результаты позволяют надеяться, что на поверхности ХСП с успехом может протекать фотокатализ различных химических реакций.

Радиационно-стимулированные процессы. Ряд интересных данных был получен при изучении процессов в ХСП, стимулированных рентгеновскими лучами и γ -квантами. Наиболее существенный результат исследования процессов, стимулированных в пленках систем As — S и As — Se мягким рентгеновским излучением мощностью 0,4—0,7 мВт/см²

и γ -квантами от источника Co^{60} с мощностью дозы ~ 750 Р/с, сводится к тому, что оптические свойства пленок при этом не меняются, хотя растворимость в щелочных растворителях и величина микротвердости изменяются весьма значительно [37, 38]. Эффекты рентгеностимулированного и γ -стимулированного изменения физико-химических свойств оказались обратимыми. Отжиг облученных образцов при температуре, близкой к температуре размягчения, восстанавливал начальные значения скорости растворения и микротвердости. Изложенное иллюстрируется рис. 8, где показаны изменение микротвердости образца AsSe в циклах облучение — отжиг при температуре 180°C и зависимость изменения микротвердости от дозы γ -облучения. С нарастанием дозы γ -облучения и дозы рентгеновских лучей монотонно возрастает отношение скоростей растворения необлученного и облученного образцов AsSe как монокристаллических, так и пленочных. Важно отметить, что все вышеприведенное относится к тем же пленкам, воздействие света на которые приводит к обратимому изменению физико-химических и оптических свойств.

Механизм фотостимулированных процессов. По вопросу механизма фотостимулированных процессов в ХСП (особенно их обратимых составляющих) в литературе существовали различные мнения. Одни авторы связывали такие процессы только с электронными явлениями типа образования F -центров или создания в результате захвата неравновесных носителей заряда сильных внутренних электрических полей, обуславливающих изменение спектров пропускания и других свойств, например, вследствие эффекта Франца — Келдыша.

Другие исследователи считали, что как необратимые, так и обратимые фотостимулированные процессы связаны с преобразованиями структуры, понимая под этим термином любые смещения атомов и изменения межатомных связей. Прямым доказательством такого механизма в течение долгого времени были лишь результаты ранних рентгеноструктурных исследований [39].

За последние годы для выяснения механизма реверсивных фотостимулированных процессов в ХСП были привлечены новые методы.

Методами мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn показано, что если в отожженных пленках AsSe и As_2S_3 атомы олова четырехвалентны, то после облучения появляется также и двухвалентное олово, причем процессы появления и исчезновения последнего полностью обратимы [40, 41].

При изучении фотостимулированных процессов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [42] обнаружены собственные парамагнитные центры, дающие сигнал в виде симметричной изотропной линии лоренцевой формы с $g = 2,0009 \pm 0,0004$ и $\Delta H_{pp} = (5,5 \pm 0,6)$ Гс. После светового воздействия форма линии ЭПР искажалась, она уширялась и приобретала вид, характерный для парамагнитных центров с анизотропным g -фактором. Проведение нескольких циклов облучение — отжиг показало хорошую реверсивность изменения параметров спектра ЭПР.

Анализ результатов исследований фотостимулированных процессов методами мессбауэровской и ЭПР-спектроскопии [40—42] показывает, что эти результаты убедительно доказывают обусловленность фотостимулированных процессов изменениями структуры, т. е. фотоструктурными превращениями.

Детальное изучение фотоиндуцированного ЭПР в пленках As_2S_3 [43] позволило установить связь между фотостимулированными процессами и образованием парамагнитных центров. Удалось выделить четыре типа парамагнитных дефектов и показать, что реверсивные фотостимулированные изменения происходят в результате разрыва основных связей $\text{As}-\text{S}$, сопровождающегося образованием парамагнитных центров $\cdot\text{S}-\text{As}$ и $\cdot\text{As}=\text{S}_2$ и появлением межслойных связей. Если считать, что такие парамагнитные дефекты противоположно заряжены и создают электрические диполи, то по рассмотренным выше результатам изучения фото-

стимулированного изменения положения урбаховского края для концентрации этих дефектов может быть получено значение $\sim 10^{21}$ см $^{-3}$ [10].

В пользу представлений о разрыве основных связей (As—S или As—Se) в стехиометрических ХСП как о главной причине реверсивных фотоструктурных превращений говорят также результаты недавнего исследования этого явления методами малоуглового рассеяния нейтронов [44] и рамановской спектроскопии [45].

С позиций фотоструктурных превращений может быть дано объяснение большинства наблюдающихся особенностей фотостимулированных процессов в ХСП.

Так, одновременное наблюдение повышения и уменьшения скорости растворения облученных участков ХСП при использовании различных растворителей следует связать с тем фактом, что в ХСП, являющихся неорганическими полимерами, одновременно протекают как фотодеструкционные, так и фотополимеризационные процессы. В результате одни межатомные связи ослабляются, а другие усиливаются, что и выявляется действием различных растворителей.

Различие в поведении пленочных и монокристаллических образцов обусловлено, по-видимому, тем, что более «рыхлая» структура пленок позволяет реализовать более сильные сдвиги отдельных атомов, сопровождающие фотостимулированные разрывы межатомных связей, чем это имеет место в плотно упакованных монокристаллических образцах. По этой причине термическое восстановление начальных свойств в монокристаллических образцах происходит при более низких температурах, чем в образцах пленочных.

Естественно, изложенные здесь представления о деталях фотоструктурных превращений ни в какой степени не могут претендовать на законченность или единственность. Ряд оригинальных моделей фотоструктурных превращений развивается авторами работ [46—49]. Здесь мы хотим лишь подчеркнуть, что в настоящее время следует, по-видимому, считать достаточно надежно обоснованным положение о том, что именно фото- и радиационно-стимулированные структурные превращения лежат в основе фото- и радиационно-стимулированных процессов в ХСП.

Закключение. Фотоструктурные превращения исследуются уже более 15 лет. Стимулируются такие исследования как научным интересом к этим оригинальным явлениям, наблюдающимся в ХСП и не обнаруженным до сего времени в других твердых телах, так и большими перспективами их практического использования в микроэлектронике и в устройствах регистрации и обработки оптической информации.

Фотоструктурные превращения в ХСП сложны, как сложна и сама структура халькогенидных стекол, являющихся неорганическими полимерами, характеризующимися сочетанием сильных внутримолекулярных и более слабых межмолекулярных связей. По-видимому, в стимулированных структурных превращениях участвуют изменения обоих типов связей, причем в каждом частном случае вклад этих двух типов изменений различен. В этом смысле мы полностью разделяем точку зрения, высказанную в недавней работе Эллиота [50].

По-видимому, следует отказаться от неоднократно делавшихся попыток найти универсальный механизм фотоструктурных превращений в ХСП разного состава и в образцах, приготовленных разными методами. Надо, наверное, сосредоточить внимание на проведении с помощью всевозможных структурно-чувствительных методов исследования фотоструктурных превращений в конкретных группах материалов: сульфиде мышьяка, селениде мышьяка, нестехиометрических материалах в системах As—S и As—Se, халькогенидах германия, причем всегда различать изучение образцов пленочных и монокристаллических, обратимых и необратимых составляющих, процессов, стимулированных светом и другими видами излучения. Только после накопления достаточных данных о механизме процессов в каждом конкретном случае можно будет говорить о создании общей картины стимулированных структурных превращений во всем большом классе ХСП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Любин В. М. Стеклообразные полупроводники в устройствах регистрации оптических изображений // Структура и свойства некристаллических полупроводников.—Л.: Наука, 1976.
2. Kolomiets V. T., Lyubin V. M. // Phys. Stat. Sol. (a).—1973.—V. 17, N 1.—P. 12.
3. Feinleib J., Ovshinsky S. R. // J. Non-Cryst. Sol.—1970.—V. 4.—P. 564.
4. Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. // ФТТ.—1966.—Т. 8.—С. 571.
5. Kokado H., Shimizu J., Inoue E. // J. Non-Cryst. Sol.—1976.—V. 20.—P. 131.
6. Lyubin V. M., Kolobov A. V. // J. Non-Cryst. Sol.—1987.—V. 90.—P. 489.
7. Berkes J. S., Ing S. W., Hillegas W. // J. Appl. Phys.—1970.—V. 42.—P. 4908.
8. Keneman S. A. // Appl. Phys. Lett.—1971.—V. 19.—P. 205.
9. Pearson A. D., Bagley B. G. // Mat. Res. Bull.—1971.—V. 6.—P. 1041.
10. Бабачева М., Барановский С. Д., Любин В. М. и др. Влияние фотоструктурных превращений на урбаховский край в пленках As_2S_3 // ФТТ.—1984.—Т. 26.—С. 2194.
11. Жданов В. Г., Малиновский В. К. // Письма в ЖТФ.—1977.—Т. 3.—С. 943.
12. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Особенности фотоиндуцированной анизотропии в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников // Физические явления в некристаллических полупроводниках.—Кишинев, 1980.
13. Zhdanov V. G., Kolomiets V. T., Lyubin V. M., Malinovsky V. K. // Phys. Stat. Sol. (a).—1979.—V. 52.—P. 621.
14. Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П. Фотостимулированные изменения растворимости халькогенидных стекол // Физика и техника стекла.—1978.—Т. 4, № 3.
15. Любин В. М. Фотографические процессы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // Несеребряные фотографические процессы/Под ред. А. Л. Картужанского.—Л.: Химия, 1984.
16. Gurevich S. V., Iyashenko N. N., Kolomiets V. T. et al. // Phys. Stat. Sol. (a).—1974.—V. 26.—P. K127.
17. Звонарева Т. К., Коломиец Б. Т., Любин В. М., Федоров В. А. Фотостимулированное изменение оптических свойств и запись оптической информации в стеклообразных пленках системы As—S // ЖТФ.—1978.—Т. 48, вып. 5.
18. Tanaka K., Ohtsuka Y. // Thin Solid Films.—1978.—V. 48.—P. 17.
19. Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. и др. Фотостимулированные процессы в стеклообразных халькогенидах мышьяка и германия // ФТТ.—1982.—Т. 24.—С. 1062.
20. Asahara I., Izumitani T. // J. Non-Cryst. Sol.—1974.—V. 16.—P. 407.
21. Liu J. Z., Taylora P. C. // Abstracts of 12th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors.—Prague, 1987.—P. 192.
22. Алимбарашвили Н. А., Бродзели М. И., Деканозидов Г. Г. и др. Влияние меди на фотостимулированное изменение оптических свойств стеклообразного селенида мышьяка // ФТП.—1976.—Т. 18.—С. 3173.
23. Shvarts K. K., Teteris J. A., Manika J. P. et al. // J. Non-Cryst. Sol.—1987.—V. 90.—P. 509.
24. Rajagopalan S., Harshavardhan K. S., Malhotra L. K., Chopra K. L. // J. Non-Cryst. Sol.—1982.—V. 50.—P. 29.
25. Турияница И. И., Кикивнени А. А., Семак Д. Г. // Укр. физ. журн.—1979.—Т. 24.—С. 534.
26. Любин В. М., Федоров В. А. Реверсивный эффект фотопросветления в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As—S // ФТТ.—1981.—Т. 23.—С. 2315.
27. Каратаев В. И., Любин В. М., Мамырин Б. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов формирования пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As—S // ЖТФ.—1988.—Т. 58, № 9.
28. Tanaka K. // J. Non-Cryst. Sol.—1980.—V. 35—36.—P. 1023.
29. Averyanov V. L., Kolobov A. V., Kolomiets V. T., Lyubin V. M. // Phys. Stat. Sol. (a).—1980.—V. 57.—P. 81.
30. Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В. // Изв. вузов. Физика.—1978.—Т. 48, вып. 12.
31. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Модель фотоструктурных изменений в пленках ХСП.—Новосибирск, 1979.—(Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ИАиЭ; 106).
32. Kolobov A. V., Kolomiets V. T., Konstantinov O. V., Lyubin V. M. // J. Non-Cryst. Sol.—1981.—V. 45.—P. 335.
33. Kitahara T., Arai T. // Jap. J. Appl. Phys.—1979.—V. 18.—P. 1635.
34. Petkov K., Sachatchieva M., Malinovski N. // J. Non-Cryst. Sol.—1986.—V. 85.—P. 309.
35. Vateva E., Nikiforova M., Skordeva E. // J. Non-Cryst. Sol.—1985.—V. 77—78.—P. 1133.
36. Колобов А. В., Любин В. М. // Письма в ЖТФ.—1986.—Т. 12.—С. 374.
37. Берлин Е. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. и др. Рентгеноструктурные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Письма в ЖТФ.—1981.—Т. 7.—С. 1526.
38. Доморяд И. А., Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П. Реверсивные гамма-

- структурные превращения в стеклообразном AsSe // Физика и химия стекла.— 1985.— Т. 11.— С. 595.
39. Tanaka K. // Sol. St. Commun.— 1974.— V. 15.— P. 1521.
40. Лангратова С. С., Любин В. М., Серегин П. П. // ФТТ.— 1983.— Т. 25.— С. 2494.
41. Любин В. М., Серегина Л. Н., Федоров В. А. Исследование фотоструктурных превращений в стеклообразных пленках As₂S₃ методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // Физика и химия стекла.— 1985.— Т. 11.— С. 626.
42. Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. // ФТТ.— 1983.— Т. 25.— С. 287.
43. Лихолит И. Л., Любин В. М., Мастеров В. Ф., Федоров В. А. // ФТТ.— 1984.— Т. 26.— С. 172.
44. Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Sol.— 1983.— V. 59—60.— P. 899.
45. Frumar M., Firth A. P., Owen A. E. // Ibid.— P. 921.
46. Жданов В. Г., Малиновский В. К., Соколов А. П. Фотоиндуцированные изменения структуры пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников // Автометрия.— 1981.— № 5.
47. Grigorovici R., Vancu A., Chita L. // J. Non-Cryst. Sol.— 1983.— V. 59—60.— P. 909.
48. Klinger M. I. // Physics of Disordered Materials/Ed. by D. Adler, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky.— N. Y.— London: Plenum Press, 1985.— P. 616.
49. Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // Phil. Mag.— 1986.— V. 53.— P. 367.
50. Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Sol.— 1986.— V. 81.— P. 71.

Поступила в редакцию 27 ноября 1987 г.

УДК 77.01 : 773.7

В. И. ЕРОШКИН

(Новосибирск)

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОДХОДА К СОЗДАНИЮ БЕССЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бессеребряные фотографические материалы (БФМ) заняли прочное место в различных областях науки и техники. Хотя по совокупности фотографических характеристик ни один отдельно взятый БФМ не может конкурировать с галлоидосеребряным материалом, разнообразие БФМ позволяет решать широкий спектр задач, в которых использование галлоидосеребряного материала принципиально невозможно (например, реверсивная запись информации, получение электропроводящих или ферромагнитных рисунков и т. д.). Большинство БФМ в качестве светочувствительной компоненты содержат органические соединения. Это обусловлено тем, что число органических светочувствительных соединений (ОСС) существенно больше, чем неорганических, и непрерывно растет. С другой стороны, направленный органический синтез позволяет гибко менять химические и физические свойства ОСС. Эффективное использование ОСС в фотохимических процессах регистрации информации является актуальной задачей.

Создание принципиально новых фотографических процессов и материалов носит в значительной степени эвристический характер. Проблеме прогнозирования возможности создания бессеребряных материалов посвящен ряд работ. Так, в [1, 2] рассмотрена роль химии твердого тела в разработке новых фотографических процессов. В работе [3] дан анализ фотографических процессов и пути создания высокочувствительных БФМ с точки зрения термодинамики и теории информации. Дальнейшая детализация схемы фотографического процесса как информационного канала приведена в [4, 5]. В [6] проанализирована работа известных светочувствительных материалов и выделены в подкласс фотохимических бессеребряных фотографических процессов на молекулярных реакциях следующие типы БФМ: диазотипные, материалы с физическим проявле-