

4. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина.—М.: МГУ, 1985.
5. Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility / Ed. E. F. V. Scriven.—N. Y.: Acad. Press, 1984.
6. Андреева Т. А., Ерошкин В. И., Шелковников В. В. Фотохимические превращения 2-азидопиримидинов и 2-азидо-1,3,5-триазинов в присутствии кислорода // 6-е Всесоюз. совещ. по фотохимии, Новосибирск, 16—18 мая 1989: Тез. докл.—Новосибирск, 1989.
7. Reiser A., Willits F. W., Terry G. C. et al. Photolysis of aromatic azides. P. 4. Lifetimes of aromatic nitrenes and absolute rates of some of their reactions // Trans. Faraday Soc.—1968.—64.—P. 3265.
8. Reiser A., Marley R. Photolysis of aromatic azides. P. 3. Quantum yield and mechanism // Ibid.—P. 1806.
9. Марч Д. Органическая химия.—М.: Мир, 1987.—Т. 3.
10. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами.—М.: Мир, 1983.

Поступила в редакцию 11 декабря 1990 г.

УДК 535.215.12:537.226.33

А. В. Колобов, В. М. Любин

(Ленинград)

НОВОЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА ФОТОРАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. Процесс фоторастворения серебра в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников известен сравнительно давно и активно исследуется многими авторами [1—3], однако, несмотря на большое количество экспериментального материала, механизм процесса растворения серебра в ХСП и его диффузии до настоящего времени остается невыясненным. При этом большинство исследователей считают, что фоторастворение серебра есть фотохимическая реакция между металлом и ХСП [4, 5].

Сравнительно недавно было показано, что в ХСП возможно и растворение металла второй группы — цинка [6], однако этот процесс практически не исследовался.

Фоторастворение металлов в ХСП находит ряд практических применений, в частности, в голографии и микроэлектронике.

В настоящей работе приводится обзор результатов, полученных в последнее время в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР при изучении фоторастворения в ХСП цинка, а также исследований, направленных на выяснение механизма процесса фоторастворения металлов в ХСП.

Фоторастворение в ХСП цинка. Для слежения за процессом растворения цинка в пленках ХСП нами был выбран метод контроля оптического пропускания двухслойной структуры ХСП — металл, подробно изложенный в [7].

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости растворения цинка в пленке As_2S_3 в темноте и при облучении ее светом лазера интенсивностью ~ 100 мВт/см. Видно, что в области температур 40—100 °С имеет место эффективное фоторастворение цинка, причем скорость фоторастворения активационным образом зависит от температуры. Значения энергии активации фоторастворения несколько меняются от образца к образцу, составляя в среднем 0,9 эВ.

В области более высоких температур начинается термическое растворение цинка, скорость которого также может быть аппроксимирова-

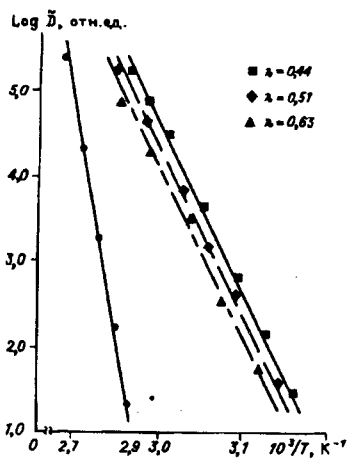


Рис. 1. Температурная зависимость скорости термического и фоторастворения цинка в пленке As_2S_3

на активационным законом с существенно большей величиной энергии активации (до 2,4 эВ) [7].

Представляется интересным сравнение скоростей фоторастворения серебра и цинка в пленке As_2S_3 . При комнатной температуре скорость фоторастворения цинка много меньше скорости фоторастворения серебра [6]. Однако при повышении температуры до 100 °С, вследствие значительной разницы в значениях энергии активации, их скорости уравниваются. Скорость фоторастворения цинка оказалась очень слабо зависящей от длины волны воздействующего света. Так, сравнение скоростей фоторастворения цинка

при облучении структуры As_2S_2/Zn сильно поглощаемым ($\lambda = 0,51$ мкм, $K \cong 10^4$ см⁻¹) и слабопоглощаемым ($\lambda = 0,63$ мкм, $K \cong 10$ см⁻¹) светом показало, что переход к сильно поглощаемому свету при неизменной интенсивности приводит к увеличению скорости фоторастворения лишь в 1,5 раза, хотя коэффициент поглощения света в ХСП возрастает на три порядка [7, 8].

Отметим различия в зависимостях фоторастворения серебра и цинка от состава ХСП. Если в случае серебра скорость фоторастворения повышается по мере увеличения содержания халькогена [9], то в случае цинка имеет место противоположная зависимость.

Большой интерес представляло изучение структуры и свойств пленок ХСП, легированных цинком. В связи с тем, что в пленках ХСП растворяется около 55 ат. % цинка, первым вопросом, на который необходимо было дать ответ, был вопрос о том, остается ли легированная пленка аморфной. Исследовались как термолегированные, так и фотолегированные пленки методами электронной и рентгеновской дифракции. Полученные результаты оказались идентичными для пленок, легированных обоими методами.

В спектре рентгеновской дифракции легированной пленки наблюдаются два сильно размытых максимума, характерных для аморфных материалов (рис. 2). При электронной дифракции также нет типичных для кристаллов четких колец и наблюдается размытое диффузное гало.

Структура пленок исследовалась также методом EXAFS. Детали эксперимента подробно изложены в [10]. Оказалось, что фото- и термолегированные пленки имеют близкую структуру, различия в которой методом EXAFS не проявляются. В дальнейшем при обработке экс-

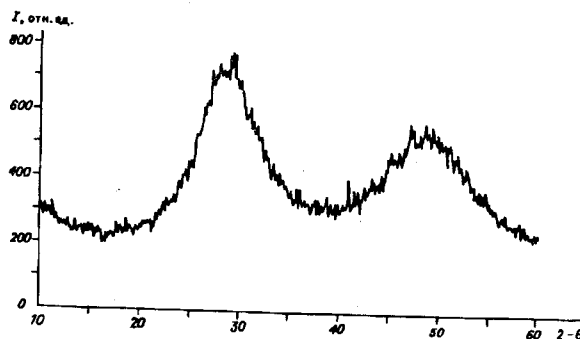


Рис. 2. Спектр рентгеновской дифракции фотолегированной цинком пленки As_2S_3

Рис. 3. Исходный и фурье-преобразованный спектры фотолегированной цинком пленки

As₂S₃:

кривая 1 — эксперимент, 2 — теория

периментальных данных анализировались спектры фотолегированных пленок.

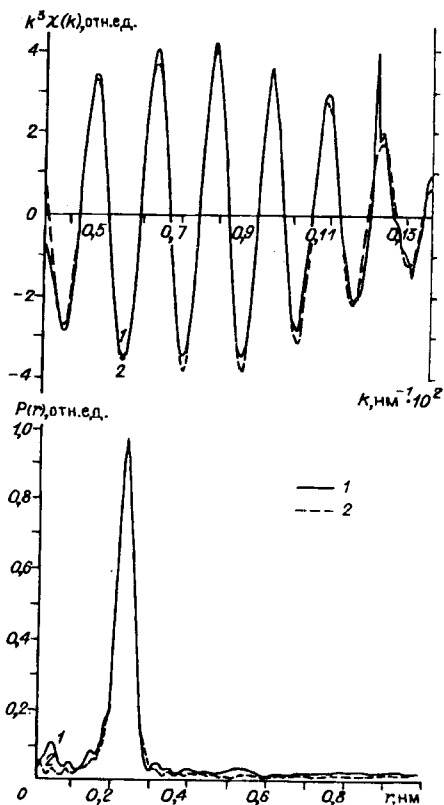
На рис. 3 приведены исходный и фурье-преобразованный спектры фотолегированной цинком пленки: полученный в эксперименте (кривая 1) и сконструированный при выборе оптимальных параметров (кривая 2). Анализ спектров показал, что в ближайшем окружении цинка находятся атомы как серы, так и мышьяка. Расстояния до ближайших соседей и число ближайших соседей оказались соответственно равными 0,234 и 0,19 нм для серы и 0,248 и 0,05 нм для мышьяка. Полученные значения длин связей приблизительно совпадают с соответствующими расстояниями в ZnS (0,235 нм) и в Zn₃S₂ (0,251 нм). Вероятность того, что цинк имеет в своем ближайшем окружении другие атомы цинка, пренебрежимо мала, поскольку установленные экспериментально значения длин связей (0,234 и 0,248 нм) существенно отличаются от длины связи цинк—цинк (0,266 нм).

Результаты изучения структуры пленок, легированных цинком, принципиально отличаются от известных данных [11, 12] о пленках, фотолегированных серебром. В случае серебра металл оказывается окруженным только халькогеном как в мышьяксодержащих ХСП, так и в безмышьяковых стеклах. Наблюдать в окружении серебра мышьяк (или германий) авторам [11, 12] не удалось. С такими различиями в структуре пленок, легированных серебром и цинком, связаны, вероятно, и наблюдавшиеся нами различия в зависимостях скоростей растворения металла от состава ХСП: ускорение при увеличении содержания халькогена для серебра и замедление для цинка. Из анализа полученных спектров рентгеновского поглощения был сделан вывод о том, что цинк находится в матрице легированного ХСП в виде ионов Zn⁺ [10].

Важным для понимания механизма фоторастворения является характер распределения металла в легированной области. Было показано, что концентрация металла постоянна по всей толщине легированной области и имеет резкий фронт как в случае серебра, так и в случае цинка [13].

В результате легирования пленок ХСП цинком изменяется вся совокупность их физических и физико-химических свойств. Введение цинка приводит к уменьшению оптического пропускания пленок [8] (рис. 4, а), что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны ХСП. Наиболее сильно введение цинка сказывается на электрических свойствах пленок (рис. 4, б). Видно, что при введении цинка величина проводимости возрастает на много порядков (до 9), а энергия активации проводимости уменьшается.

Для фотолегированных образцов характерно наличие большой по величине отрицательной фотопроводимости [14], проявляющейся в широком интервале температур и интенсивностей света.



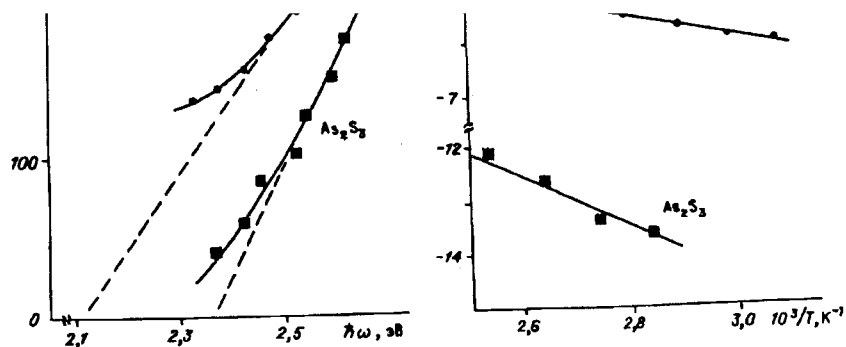


Рис. 4. Изменение оптических (а) и электрических (б) свойств пленки As_2S_3 при фотолегировании цинком

Механизм фоторастворения металлов в пленках ХСП. Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, несмотря на некоторые отличия процессов фоторастворения серебра и цинка, они имеют много общего, и мы полагаем, что в их основе лежат близкие механизмы.

В ранних работах считалось, что процесс фотодиффузии серебра в ХСП — обычный диффузионный процесс, протекающий, например, по междоузельному механизму. Позже было высказано предположение о том, что растворение серебра в ХСП является, по существу, химической реакцией между компонентами, находящимися в твердой фазе, ускоряемой светом [4]. Для построения целостной картины процесса фоторастворения металла в ХСП необходимо ответить на ряд вопросов: каким образом осуществляется проникновение в ХСП частиц металла, как происходит перенос частиц металла через легированную область ХСП, какие процессы происходят на границе легированной и нелегированной областей ХСП и как осуществляется проникновение частиц металла в нелегированную область. Принципиально важны также вопросы о том, чем ограничена скорость процесса и в каком месте структуры металл — легированный ХСП — нелегированный ХСП происходит поглощение света, приводящее к ускорению процесса растворения и диффузии металла.

В данном разделе приводится описание экспериментов, поставленных с целью ответить на эти вопросы.

Для исследования процессов на границе металл — легированный ХСП был приготовлен специальный образец. На подложку из оксидного стекла напылялся толстый (более 1 мкм) серебряный электрод. Поверх него наносилась пленка As_2S_3 толщиной около 0,3 мкм, после чего двухслойная структура серебро — As_2S_3 была подвергнута облучению светом в течение времени, достаточного для насыщения пленки ХСП серебром. По окончании этого процесса на легированную пленку сверху был нанесен второй электрод, также выполненный из серебра и имеющий толщину около 100 нм.

При приложении постоянного смещения с отрицательной полярностью на нижнем электроде по истечении некоторого времени верхний электрод оказался практически полностью растворенным в легированной пленке ХСП. При смене полярности приложенного напряжения наблюдался обратный процесс, а именно выделение на поверхности легированной пленки ХСП металлического серебра [15].

Полученный результат позволил высказать предположение о том, что граница металл — легированный ХСП представляет собой, в сущности, контакт электрод — твердый электролит. Это предположение было

подтверждено нашими дальнейшими экспериментами по растворению металлов в пленках ХСП, нанесенных на подложки из оксидного стекла и пластинки оксидного стекла с нанесенными на них металлическими покрытиями [13]. Оказалось, что процесс растворения в разных образцах протекает по-разному. В пленках ХСП, нанесенных на подложку из оксидного стекла, растворение серебра прекращается спустя некоторое время, хотя на поверхности образца остается металлическое серебро. В случае же, когда пленка ХСП нанесена на подложку с проводящим покрытием из золота, процесс растворения продолжается до тех пор, пока с поверхности образца не исчезнет все металлическое серебро. Избыточное серебро выделяется с противоположной стороны легированного ХСП на золотом покрытии, что наблюдалось нами по появлении металлического блеска. Аналогичный результат (выделение металла на покрытии из золота) наблюдался нами и в случае растворения цинка.

Нами было проведено исследование влияния электроотрицательности металла проводящего металлического покрытия на осаждение на нем серебра и цинка. В качестве металлов, образующих проводящее покрытие, были взяты Au, Pb и Al. По своей электроотрицательности эти металлы, а также растворяемые металлы (Ag и Zn) могут быть представлены следующим рядом:

Al, Zn, Pb, Ag, Au.

Оказалось, что выделение растворяемого металла на проводящем покрытии возможно только в тех случаях, когда электроотрицательность металла покрытия выше, чем электроотрицательность растворяемого металла.

Исследованный процесс, по нашему мнению, весьма близок к растворению электроположительного электрода в гальваническом элементе. Различие между нашим случаем и случаем, реализуемым в гальваническом элементе, заключается в том, что в последнем электролит имеет чисто ионную проводимость и растворение электроположительного электрода происходит только при замыкании внешней цепи. Металл растворяемого электрода осаждается при этом на втором, более электроотрицательном электроде. Электронный ток во внешней цепи обеспечивает электронейтральность системы.

В нашем случае процесс растворения металла возможен и при разомкнутой внешней цепи, поскольку продукт реакции серебра с ХСП имеет как ионную, так и электронную компоненту проводимости (рис. 5). За счет последней обеспечивается электронейтральность системы при переносе заряда.

Перейдем теперь к рассмотрению процессов, протекающих на границе легированный ХСП — нелегированный ХСП. Тот факт, что при фотолегировании происходит существенное изменение электрических и оптических свойств ХСП, позволяет рассматривать вышеупомянутую границу как полупроводниковый гетеропереход.

Электрическое поле этого перехода стремится затянуть ионы металла в нелегированную область, однако из-за больших

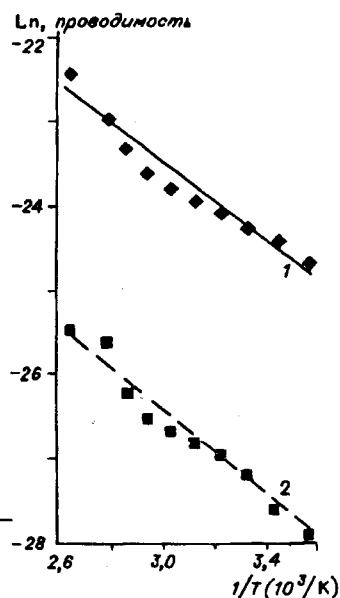


Рис. 5. Ионная (1) и электронная (2) компоненты проводимости фотолегированной пленки GeS_2

размеров ионов этот процесс затруднен.

Покажем, что появление избыточного электрона в зоне проводимости нелегированного ХСП может изменить ситуацию. При этом следует иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, то, что в разупорядоченном полупроводнике электроны имеют весьма малую подвижность, и, во-вторых, тот факт, что зона проводимости ХСП образована из антисвязывающих состояний халькогена. Первое из этих обстоятельств приводит к тому, что на каждом узле решетки электрон проводит достаточно долгое время, и если это время окажется сравнимым (или больше) с фоновым временем, то решетка стекла успевает отреагировать на появление дополнительного электрона. Поскольку электрон-фононное взаимодействие в халькогенидных стеклах велико, то и структурные подвижки могут оказаться значительными. Второе обстоятельство скажется на том, что появление электрона в антисвязывающем состоянии приведет к ослаблению связей.

Сочетание этих двух параметров делает возможным разрыв существующих связей. (Такой разрыв связей при вхождении серебра и цинка в матрицу стекла подтвержден экспериментально методом EXAFS [10—12].) В результате разрыва связей в стекле могут образовываться более рыхлые области, куда под действием электрического поля и могут затягиваться ионы металла. После вхождения ионов металла в матрицу нелегированного ХСП происходит образование новых химических связей между металлом и халькогеном (а в случае цинка и с мышьяком).

Важным для построения модели процесса фоторастворения металлов в ХСП является вопрос о том, чем ограничивается скорость растворения металла. Ограничивающим фактором может быть либо вхождение частиц металла в матрицу легированного ХСП, либо прохождение ионами металла толщи легированной области, либо, наконец, проникновение частиц металла из легированной области в нелегированную.

Для ответа на поставленный вопрос нами был проведен специальный эксперимент, заключающийся в следующем. На подложку из оксидного стекла напылялся толстый (более 1 мкм) слой серебра, поверх которого наносилась пленка As_2S_3 толщиной около 0,3 мкм. Эта двухслойная структура была засвечена через маску, как показано на рис. 6, а, в течение времени, достаточного для полного насыщения пленки ХСП серебром. После этого на образец напылялся толстый (3 мкм) слой аморфного селена (селен быстрее, чем другие ХСП, реагирует с серебром).

Видно, что в той части образца, которая подвергалась облучению, серебро, находящееся под слоем As_2S_3 , полностью растворилось в селене за время его напыления. В то же время в необлученной части образца никаких изменений после нанесения селена не произошло (рис. 6, б). Из результата этого эксперимента можно сделать вывод о том, что скорость процесса ограничивается скоростью вхождения металла в нелегированный ХСП.

Вопрос о месте поглощения света, приводящего к фоторастворению металла, является опре-

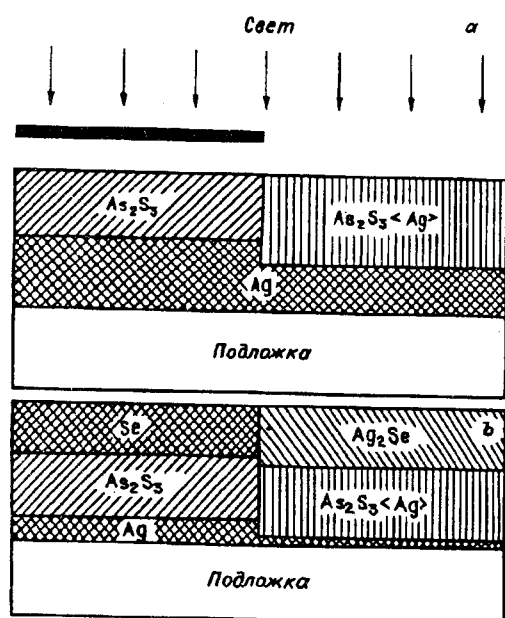


Рис. 6. Схема эксперимента по определению этапа, ограничивающего скорость растворения металла

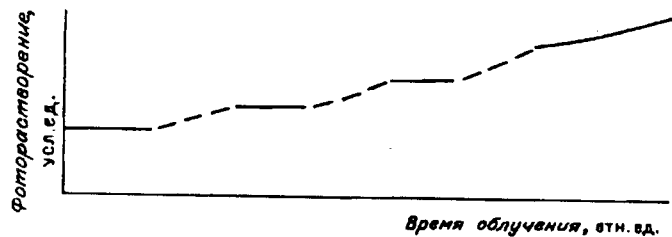


Рис. 7. Фоторастворение серебра в пленке As_2S_3 при попеременном облучении сильнопоглощаемым (сплошная кривая) и слабопоглощаемым (штриховая) светом

деляющим для построения модели процесса. Известные данные по этому вопросу противоречивы [1, 2]. В связи с этим нами было поставлено несколько экспериментов.

В одном из них структура ХСП — серебро попеременно облучалась со стороны ХСП сильнопоглощаемым или слабопоглощаемым светом. Детали эксперимента приведены в [15]. Результаты эксперимента показаны на рис. 7, из которого видно, что в начальные периоды фоторастворение возможно только под действием слабопоглощаемого в ХСП света. После нескольких циклов облучения сильнопоглощаемым свет также начинает вызывать фоторастворение серебра. Обнаруженное изменение в характере воздействия сильнопоглощаемого света обусловлено движением фронта легированной области по направлению к источнику света и входением его в ту область ХСП, где имеется достаточная интенсивность света.

Этот результат свидетельствует о том, что для обеспечения процесса фотолегирования необходимо поглощение света на границе легированного и нелегированного ХСП. К такому же выводу приводят и другие выполненные нами эксперименты по фоторастворению в ХСП как серебра, так и цинка [16].

Полученный результат может быть легко понят, поскольку именно процессы на границе легированный ХСП — нелегированный ХСП ограничивают скорость растворения металла.

В рамках рассмотренной выше модели $p-n$ -перехода роль света сводится к ускоренной поставке электронов в зону проводимости нелегированного ХСП, что и приводит, как это было показано выше, к ускорению растворения металла в ХСП.

Высказанные в данной работе модельные представления о процессе фоторастворения металлов в ХСП были подтверждены экспериментами по поперечной диффузии серебра в пленках (нанесенных на диэлектрические и проводящие подложки), изложенными в [13, 17].

Авторы благодарны своим коллегам Г. Е. Бедельбаевой и М. А. Тагирджанову, а также С. Р. Эллиотту (Кембриджский университет, США), участвовавшим в данном исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. // ФТТ.—1966.—8.—С. 571.
2. Matsuda A., Kikuchi M. // Suppl. to J. Jap. Soc. Appl. Phys.—1973.—42.—P. 239.
3. Goldschmidt D., Rudman P. S. // J. Non-Cryst. Sol.—1976.—22.—P. 229.
4. Malinowski J., Buroff A. // Contemp. Phys.—1978.—19.—P. 99.
5. Kluge G. // Phys. Stat. Sol.—1987.—a101.—P. 105.
6. Mizushima D., Yoshikawa A. Amorphous Semiconductors. Technologies and Devices/Ed. Y. Namakawa.—London—Amsterdam—New York—Tokyo, 1982.—P. 227.
7. Колобов А. В., Любин В. М. // ФТТ.—1984.—26.—С. 2522.
8. Kolobov A. V., Lyubin V. M., Taguirdzhanov M. A. // Solid State Commun.—1985.—54.—P. 379.

9. Бедельбаева Г. Е., Колобов А. В., Любин В. М. // ЖНПФик.—1987.—32.—С. 208.
10. Kolobov A. V., Elliott S. R., Steel A. T. // Phys. Rev.—1990.—B41.—P. 9913.
11. Steel A. T., Greaves G. N., Owen A. E. // J. Non-Cryst. Sol.—1989.—107.—P. 155.
12. Oldale J. M., Rennie J. H. S., Elliott S. R. // Thin Solid Films.—1988.—164.—P. 467.

Поступила в редакцию 27 ноября 1990 г.

УДК 621.315.592

В. М. Любин, В. К. Тихомиров

(Ленинград)

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ АНИЗОТРОПИЯ И ГИРОТРОПИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение. Стеклообразные полупроводники представляют интерес по двум причинам: как модельный материал для исследования физики неупорядоченных структур и как материал, перспективный для прикладных целей. К числу наиболее интересных явлений в стеклообразных полупроводниках относится целый ряд фотоиндуцированных эффектов: фотоструктурные превращения [1, 2], фотолегирование металлами [3], фотокристаллизация [4] и т. д. Фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) ведут, в частности, к длинноволновому сдвигу края поглощения — так называемому фотопотемнению (ФП) — и к изменению показателя преломления фоторефракции (ФР).

В [5, 6] установлено, что под действием линейно поляризованного излучения в пленках ХСП, обладающих явлением ФП, наблюдается также возникновение линейного фотоиндуцированного дихроизма (ФД) и линейного фотоиндуцированного двулучепреломления (ФДв), т. е. фотоиндуцированной анизотропии (ФА). Позднее ФА в ХСП наблюдалась в ряде работ [7—11], авторы которых вслед за [5, 6] полагали, что линейно поляризованный свет воздействует в основном на ковалентные связи, сонаправленные с электрическим вектором света, что ведет преимущественно к разрыву или сильному ослаблению именно этих связей, в результате чего в пленке возникает оптическая ось. Таким образом, механизм взаимодействия света с веществом в явлении ФА предполагался таким же, как механизм ФП.

Следует подчеркнуть, что во всех упомянутых работах наблюдалась ФА, индуцированная светом с энергией кванта $h\nu > E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны), вызывающим межзонные электронные переходы.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов, направленных на выяснение микроскопического механизма ФА. Исследования проводились при возбуждении светом как с $h\nu > E_g$ (с пленочными образцами), так и с $h\nu < E_g$ (с монолитными образцами). При этом были выявлены новые черты явления ФА, показано различие механизмов ФА и ФП, а также обнаружен целый ряд новых фотоиндуцированных эффектов в стеклообразных полупроводниках.

1. ФА в пленках ХСП. Образцы для исследования приготавливались либо методом термического испарения исходных ХСП различного состава