Г. А. Бордовский, Н. И. Анисимова, Р. А. Кастро, Т. В. Лиходеева

ФОТОСТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЕНИЯ СТЕКОЛ $As_{40}S_{30}Se_{30}$

Продемонстрировано, что облучение приводит к изменению кинетики нарастания и спада фототока для стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$, меняет характер распределения релаксаторов и функцию плотности локализованных состояний. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что облучение сопровождается возрастанием в структуре аморфного материала доли двухкоординированного состояния атомов халькогенов X в цепочках типа (-As-X-X-As-) с одновременным уменьшением доли атомов халькогенов в цепочках типа (-As-X-As-).

G. Bordovsky, N. Anisimova, R. Castro, T. Likhodeeva

PHOTOSTRUCTURAL RESTRUCTURING OF GLASSES $As_{40}S_{30}Se_{30}$

Irradiation is shown to result in the change of kinetics of increase and the change of recession of photocurrent for glasses $As_{40}S_{30}Se_{30}$, it changes the character of distribution of relaxators and the function of density of the located states. It is demonstrated by means of method of Mossbauer spectroscopy that the irradiation is accompanied by an increase of 2 co-ordinated atoms chalcogenide X in chains of type (-As-X-X-As-) in the structure of an amorphous material.

Известно, что в результате облучения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках наблюдается изменение оптических, контактных и диэлектрических свойств [1]. Однако механизм фотоструктурных перестроений остается не до конца изученным. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния облучения интегральным светом на релаксационные характеристики электрофотографической системы $As_{40}S_{30}Se_{30}$, а также данные мессбауэровской спектроскопии, свидетельствующие о влиянии облучения на локальное окружение атомов халькогенов X.

Образцы для исследований фотопроводимости были получены методом последовательного вакуумного напыления на стеклянную подложку сначала нижнего A1-электрода, затем пленки стекла $As_{40}S_{30}Se_{30}$ толщиной 4,0 мкм и, наконец, верхнего электрода SnO_2. В полученных сандвич-структурах площадь

перекрытия электродов составляла 15 мм^2. Облучение с целью наведения фотоструктурных перестроений проводилось интегральным светом при освещенности $5 \cdot 10^4$ лк в течение 1800 с.

Для облученных образцов обнаружено изменение характера процесса нарастания (рис. 1, *а, б*) и спада (рис. 1, *в, г*) фототока. После облучения кинетика спада становится более быстрой (постоянная времени спада для исходного стекла составляет 39 ± 1 с, а для облученного — 16 с), что, очевидно, объясняется более интенсивной рекомбинацией носителей.

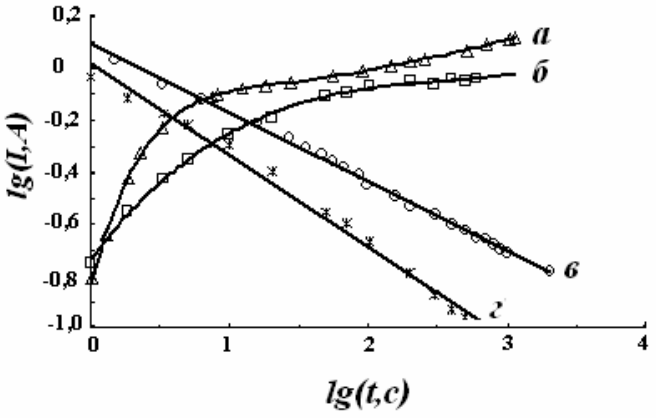

Рис. 1. Кинетика нарастания (*а, б*) и спада фототока (*в, г*) для образцов SnO_2 — $As_{40}S_{30}Se_{30}$ — A1 до (*а, в*) и после освещения (*б, г*)

Были проведены измерения проводимости на переменном поле при комнатной температуре в области звуковых (мостовым методом) и инфранизких частот (методом вольт-фарадных характеристик. Измерения в области частот $f = 10^2 — 10^5$ Гц показали увеличение проводимости после облучения (рис. 2), что свидетельствует о росте концентрации локализованных состояний, ответственных за перенос носителей заряда.

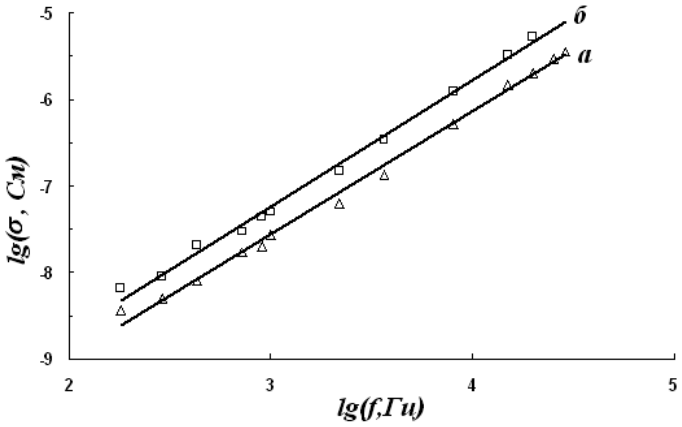

Рис. 2. Зависимость проводимости от частоты приложенного напряжения (U = 5 В): *а* — исходный образец, *б* — образец после облучения

О происходящих структурных изменениях в результате облучения образцов исследуемой системы можно судить по особенностям спектра релаксаторов H(τ) и вида функции плотности локализованных состояний N(E) до и после облучения. Энергетическое распределение N(E), определяющее зарядовые релаксационные процессы во временном интервале 1800 с, определялось с помощью выражения [2]

$$N(E) = \frac{\tau H(\tau)\Delta C(0)U}{Vq},$$

где τ — постоянная времени спада, H(τ) — функция распределения времен релаксации (определялась по методике [3]), ΔC(0) — изменение емкости для времени $t = 0$, U — напряжение, V — объем исследуемой структуры; q — заряд электрода.

На рис. 3 представлены функции распределения времен релаксации H(τ) для стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$ до и после облучения — обнаружено изменение характера распределения релаксаторов в результате фотоструктурных перестроений. Рассчитанные функции плотности локализованных состояний N(E) для исходных и облученных стекол (рис. 4) указывают на изменение как в числе локализованных состояний, так и в закономерности их распределения по энергии у дна зоны проводимости.

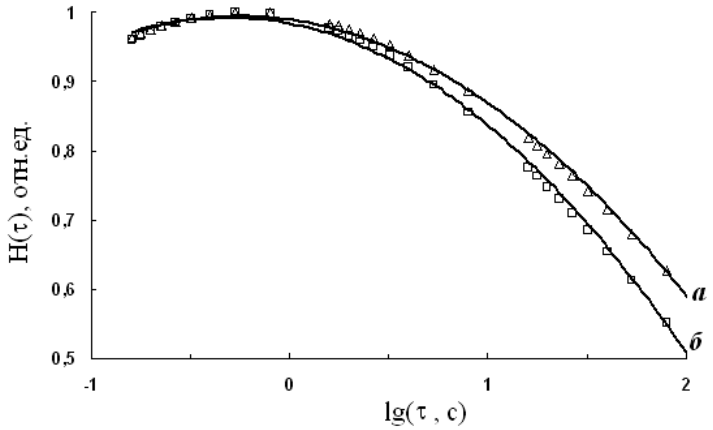

Рис. 3. Функции распределения времен релаксации H(τ) для стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$: *а* — до облучения и *б* — после облучения

Для идентификации структурных дефектов, возникающих в результате облучения стекол за наблюдавшиеся изменения релаксационных параметров стекол, использовалась эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{129}Te(^{129}I)$. Мессбауэровские источники готовились путем плавления готового сплава $As_{40}S_{30}Se_{30}$ при 450 °C, причем в шихту добавлялся безносительный препарат ^{129}Te (оценочная концентрация ^{129}Te во всех образцах была 10^{16} — 10^{17} см$^{-3}$). Стеклообразное состояние фиксировалось закалкой расплава на воздухе. Рентгенофазовый анализ для контрольных образцов не показал в стеклообразных сплавах присутствия кристаллической фазы.

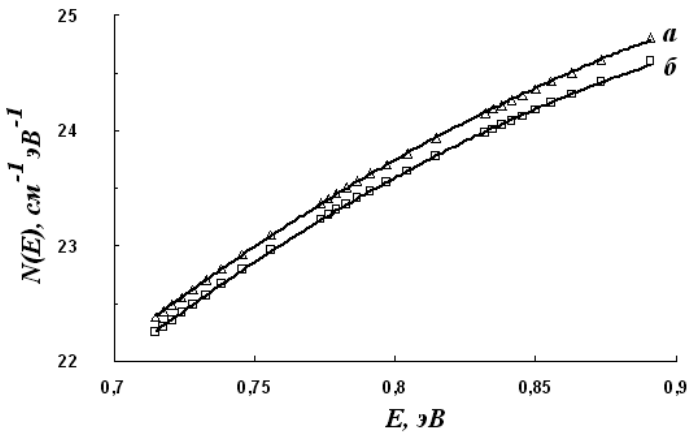

Рис. 4. Функции плотности локализованных состояний N(E) стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$:
а — до облучения и *б* — после облучения

Мессбауэровские спектры снимались при 80 К на промышленном спектрометре МС-2201. Поглотителем служил $K^{129}I$ с поверхностной плотностью 15 мг/см^2 по ^{129}I. Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра KI. Типичные мессбауэровские спектры представлены на рис. 5.

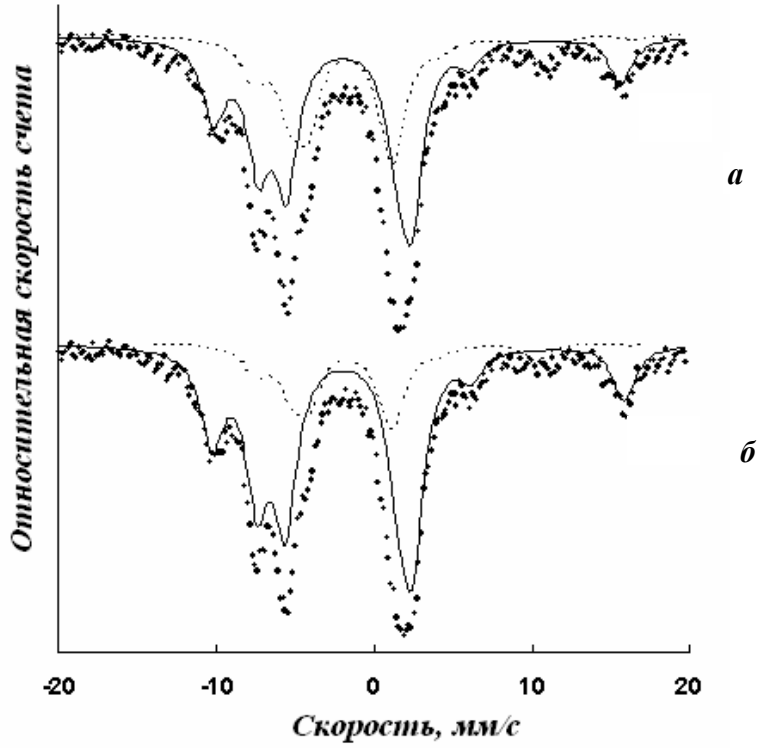

Рис. 5. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{129}Te(^{129}I)$ стеклообразного сплава $As_{40}S_{30}Se_{30}$: *а* — до облучения и *б* — после облучения.
Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты I (пунктирная кривая) и II (сплошная кривая), соответствующие атомам халькогенов в цепочках (-As-X-As-) и (-As-X-X-As-) соответственно

При интерпретации эмиссионных мессбауэровских спектров $^{129}Te(^{129}I)$ предполагалось, что изотоп ^{129}Te занимает положения атомов халькогенов, причем изомерный сдвиг эмиссионных мессбауэровских спектров $^{129}Te(^{129}I)$ несет информацию о зарядовом состоянии атомов йода, а квадрупольное расщепление — о симметрии локального окружения атомов халькогенов.

Мессбауэровский спектр $^{129}Te(^{129}I)$ исходного стекла представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. 5, *а*). Спектр со значением изомерного сдвига IS = –1,20 ± 0,03 мм/с отвечает атомам ^{129}I, которые образуют химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении (спектр I). Для этого спектра наблюдается отрицательная величина постоянной квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} = –43,2 ± 0,07 мм/с, что может реализоваться для атомов ^{129}I, замещающих атомы двухкоординированного халькогена в цепочках типа (-As-X-As-). Спектр со значением изомерного сдвига IS = –1,30 мм/с (спектр II) следует отнести к атомам ^{129}I, которые образуют химические связи с атомами халькогена в своем ближайшем окружении — аналогичный изомерный сдвиг наблюдается для эмиссионных мессбауровских спектров $^{129}Te(^{129}I)$ в сере и селене. Для этого спектра также наблюдается отрицательная величина постоянной квадрупольного взаимодействия eQU_{zz} = –62,1 мм/с и, очевидно, он относится к атомам ^{129}I, замещающим атомы двухкоординированного халькогена в цепочках типа (-As-X-X-As-).

Следовательно, в структурной сетке стеклообразного сплава $As_{40}S_{30}Se_{30}$ атомы халькогена находятся в двух структурно не эквивалентных позициях (I и II), причем отношение площадей под нормированными мессбауэровскими спектрами, отвечающих этим позициям, P = 0,56 ± 0,05. Если считать, что доля гамма-квантов, испущенных без отдачи, одинакова для спектров I и II, то величина P отвечает отношению концентраций атомов халькогенов в цепочках типа (-As-X-As-) и (-As-X-X-As-).

Тонкая структура мессбауэровского спектра облученного стекла (рис. 5, *б*) не меняется – он представляет собой суперпозицию спектров I и II, однако отношение площадей под этими спектрами уменьшается до P = 0,32. Очевидно, что это свидетельствует об изменении структуры стекла – в результате облучения происходит замена структурных единиц типа (-As-X-As-) на структурные единицы типа (-As-X-X-As-). Описанное перестроение структуры стекла $As_{40}S_{30}Se_{30}$ согласуется с моделью, предложенной в работе [1], согласно которой облучение халькогенидных стекол сопровождается возрастанием в их структуре гомополярных связей типа X-X и As-As.

Таким образом, продемонстрировано, что облучение стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$ приводит к изменению кинетики нарастания и спада фототока, меняет характер распределения релаксаторов. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что эти изменения могут быть объяснены возрастанием в структуре аморфного материала доли двухкоординированного состояния атомов халькогенов X в цепочках типа (-As-X-X-As-).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Колобов А. В., Шимакова К.* // Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Ред. К. Д. Цэндина. СПб., 1996. С. 365–395.

2. *Bordovskii G. A., Bordovskii V. A., Castro R. A.* Long-time dielectric spectroscopy of defect states in chalcogenide glasses // Abst. I Intern. Conf. on Dielectric Spectroscopy 2001. Israel. Jerusalem, 2001. P. 95.

3. *Бордовский Г. А., Кастро Р. А.* Изучение распределения релаксаторов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках методом изотермической релаксации тока // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2002. № 2 (4). С. 7–16.