

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Ge-As-Se$

К. А. ЕГИЯН, Р. А. КАДЖОЯН, В. С. МИНАЕВ, Э. П. САГАТЕЛЯН,
В. Р. ДОРОШКЕВИЧ

Рассмотрено влияние светового и теплового воздействий на положение края оптического поглощения пленок системы $Ge-As-Se$ с целью выявления роли концентрационных соотношений компонентов и структурных единиц. По характеру поведения края оптического поглощения под влиянием светового или теплового воздействия вся стеклообразная система разделена на четыре области.

К числу перспективных материалов для оптической записи информации относятся пленки стеклообразных полупроводников системы $Ge-As-Se$. В [1—4] рассматриваются вопросы записи и стирания оптической информации на отдельных соединениях или группах соединений этой системы, а также влияние светового и теплового воздействий на их оптические свойства. Целью настоящей работы является рассмотрение влияния указанных факторов на всю данную стеклообразующую систему.

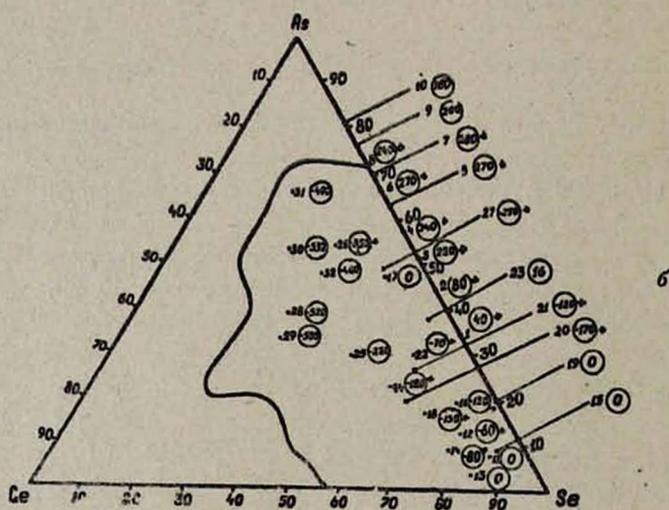
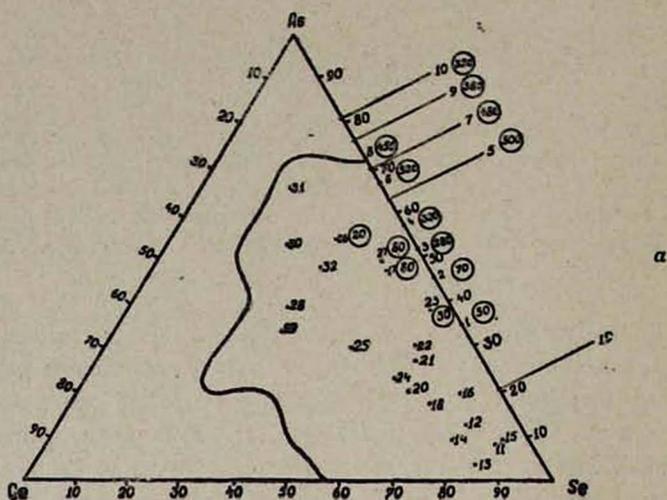
Методика эксперимента и результаты

Пленки наносились на стеклянные подложки термическим вакуумным испарением из кварцевой лодочки при давлении 10^{-5} тор со скоростью осаждения $70 \div 100 \text{ \AA/сек}$. Химический состав пленок определялся рентгенофлуоресцентным методом. Пленки подвергались 15-минутному облучению от ртутной лампы типа ДРШ-250 с удельной мощностью $0,05 \text{ ватт/см}^2$. Термообработка производилась на воздухе в течение 15 минут при температуре порядка температуры размягчения объемного стекла (см. таблицу). Спектральные характеристики снимались на спектрофотометре СФ-10. Сдвиг края оптического поглощения (КОП) $\Delta\lambda$ определялся на уровне 25% пропускания. Составы исследованных пленок приводятся в таблице.

Данные по световому и термическому воздействиям приводятся на рисунке, где на диаграмме стеклообразования системы $Ge-As-Se$ отмечены номера исследованных образцов и величины $\Delta\lambda$ (в кружочках). В случае светового облучения сдвиг КОП у всех исследованных образцов происходил в длинноволновую область спектра ($\Delta\lambda > 0$), термообработка же по-разному влияла на КОП в зависимости от области на диаграмме стеклообразования, где расположена пленка.

Пленки дополнительно подвергались чередующимся световому и тепловому воздействиям, важным с точки зрения перезаписи оптической информации (реверсивность). Данные приводятся на рисунке (б), где крестиками отмечены составы, подверженные реверсу. У стекол подсистемы $As-Se$ и примыкающей к ней области с малым содержанием Ge (№ 1—8,

17, 26, 27) термообработка, произведенная после светового облучения, приводила к обратному сдвигу КОП, причем КОП не возвращался в исходное состояние, а занимал положение, примерно соответствующее положению после только термообработки. У другой группы стекол, расположенно после только термообработки.



Изменение КОП под действием светового облучения (а) и термообработки (б). Толщина пленок: а — $0,3 \div 0,4$ мкм; б — $0,6 \div 0,8$ мкм; сплошная линия — граница стеклообразования [6].

ных в средней части области стеклообразования (№ 12, 14, 16, 18, 20—22, 24), у которых под действием только света не наблюдался сдвиг КОП, после термообработки под действием света происходил небольшой сдвиг КОП. Для всех образцов после нескольких циклов наблюдалось уменьшение амплитуды изменения КОП, затем процесс становился необратимым.

№ п/п № п/п	Состав пленки	Содержание структурных единиц			Тем-ра отж-ки	
11	Ge _{4,1} As _{2,2} Se _{1,5}	21,5(GeSe ₄) _{1/2}	26(AsSe ₃) _{3/2}	52,5 SeSe _{2/2}	100	
13	Ge _{12,5} As _{3,7} Se _{6,8}	45,4(GeSe ₄) _{1/2}	13,2(AsSe ₃) _{3/2}	41,4 SeSe _{2/2}	130	
15	Ge _{5,4} As _{2,9} Se _{2,6}	16,2(GeSe ₄) _{1/2}	27,3(AsSe ₃) _{3/2}	56,5 SeSe _{2/2}	100	
19	Ge _{0,2} As _{20,5} Se _{23,2}	0,7(GeSe ₄) _{1/2}	71(AsSe ₃) _{3/2}	28,3 SeSe _{2/2}	100	
1	As _{3,5} Se _{6,5}	11,4(AsSe ₂) _{3/2}	28,6(AsSe _{2,5}) _{3/2}		130	
2	As _{4,5} Se _{6,5}	61,5(AsSe _{1,9}) _{3/2}	38,5(AsSe _{4,2}) ₁		180	
3	As _{5,2} Se _{4,8}	96As ₂ Se _{4/2}	4AsAs _{3/3}		180	
4	As _{5,1} Se _{4,2}	73,6As ₂ Se _{4/2}	26,4AsAs _{3/3}		170	
5	As _{6,8} Se _{3,6}	57,5As ₂ Se _{4/2}	42,5AsAs _{3/3}		170	
6	As _{6,8} Se _{2,8}	49,7As ₂ Se _{4/2}	50,3AsAs _{3/3}		160	
7	As _{7,0} Se _{2,9}	42,4As ₂ Se _{4/2}	57,6AsAs _{3/3}		150	
8	As _{7,5} Se _{2,5}	37,9As ₂ Se _{4/2}	62,1AsAs _{3/3}		140	
9	As _{16,5} Se _{23,5}	307As ₂ Se _{4/2}	693AsAs _{3/3}		140	
10	As _{21,3} Se _{18,7}	22,9As ₂ Se _{4/2}	77,1AsAs _{3/3}		130	
23	Ge _{4,1} As _{3,8} Se _{5,6}	11,8(GeSe ₂) _{1/2}	64,5(AsSe _{1,5}) _{3/2}	23,7As ₂ Se _{4/2}	200	
17	Ge _{1,3} As _{4,3} Se _{4,5}	24,6(GeSe ₂) _{1/2}	47,2As ₂ Se _{4/2}	28,2AsAs _{3/3}	130	
26	Ge _{14,4} As _{5,3} Se _{3,3}	34,3(GeSe ₂) _{1/2}	2,7As ₂ Se _{4/2}	63,3AsAs _{3/3}	200	
27	Ge _{8,2} As _{19,2} Se _{4,1}	25,2(GeSe ₂) _{1/2}	39,6As ₂ Se _{4/2}	35,2AsAs _{3/3}	200	
12	Ge _{10,5} As _{15,7} Se _{15,8}	13,6(GeSe ₄) _{1/2}	29,8(GeSe _{3,5}) _{1/2}	26,8(AsSe ₃) _{3/2}	29,8(AsSe _{2,1}) _{3/2}	120
14	Ge _{14,1} As _{9,3} Se _{7,6}	59,6(GeSe _{3,5}) _{1/2}	1,2(GeSe ₃) _{1/2}	11,4(AsSe ₃) _{3/2}	27,8(AsSe _{2,5}) _{3/2}	130
16	Ge _{7,1} As _{13,8} Se _{7,5}	11,6(GeSe _{3,5}) _{1/2}	16,3(GeSe ₃) _{1/2}	59,7(AsSe _{2,1}) _{3/2}	12,4(AsSe ₂) _{1/2}	130
18	Ge _{14,3} As _{17,5} Se _{6,8}	40,6(GeSe _{2,5}) _{1/2}	50(GeSe ₂) _{1/2}	35(AsSe ₂) _{1/2}	19,4(AsSe _{1,5}) _{3/2}	180
20	Ge _{17,3} As _{20,5} Se _{6,7}	50(GeSe ₂) _{1/2}	41(AsSe _{1,5}) _{3/2}	9As ₂ Se _{4/2}		200
21	Ge _{12,6} As ₂₇ Se _{6,4}	36,8(GeSe ₂) _{1/2}	47,4(AsSe _{1,5}) _{3/2}	15,8As ₂ Se _{4/2}		200
22	Ge _{10,9} As _{30,3} Se _{6,8}	33(GeSe ₂) _{1/2}	43,6(AsSe _{1,5}) _{3/2}	23,4As ₂ Se _{4/2}		200
24	Ge _{18,7} As _{23,2} Se _{6,1}	60,5(GeSe ₂) _{1/2}	33,6As ₂ Se _{4/2}	59AsAs _{3/3}		200
25	Ge _{2,3} As _{23,8} Se _{4,2}	60,7(GeSe ₂) _{1/2}	1,6As ₂ Se _{4/2}	37,7AsAs _{3/3}		200
28	Ge _{30,8} As _{33,7} Se _{3,0}	60,4(GeSe ₂) _{1/2}	1,6As ₂ Ge	38AsAs _{3/3}		200
29	Ge _{34,9} As _{33,1} Se _{3,7}	65,5(GeSe ₂) _{1/2}	6,6As ₂ Ge	27,9AsAs _{3/3}		200
30	Ge _{23,9} As _{53,4} Se _{3,7}	7,6(GeSe ₂) _{1/2}	39,7(GeSe ₂) _{1/2}	52,7AsAs _{3/3}		200
31	Ge _{11,7} As ₂₆ Se _{10,8}	33,7(GeSe ₂) _{1/2}	0,8As ₂ Ge	65,5AsAs _{3/3}		200
32	Ge ₂₀ As ₄₈ Se _{3,2}	27,3(GeSe ₂) _{1/2}	18,2(GeSe ₂) _{1/2}	54,5AsAs _{3/3}		200

Обсуждение результатов

Для пленок системы $Ge-As-Se$ предполагается несколько механизмов светового воздействия: фоторазложение, фотоструктурные превращения, композиционное разделение [3—5], причем в большинстве случаев нет прямых экспериментальных доказательств протекания того или другого конкретного процесса. Тем не менее не вызывает сомнения тот факт, что эти процессы связаны с перестройкой структуры стеклообразного состояния и, в частности, структурных единиц (СЕ) [6]. Ниже наши экспериментальные результаты будут рассмотрены с этой точки зрения.

Все стеклообразные пленки системы $Ge-As-Se$ по их отношению к световому и термическому воздействиям можно разделить на четыре группы.

К первой группе относятся составы с большим (больше 79 ат%) содержанием Se (№ 11, 13, 15, 19), не реагирующие ни на световое, ни на тепловое воздействие. Физико-химически эту область можно охарактеризовать как обладающую низкой кристаллизационной способностью, что связано с близостью по составу к точке тройной некристаллизующейся эвтектики, в которой сходятся ветви совместного выделения Se и As_2Se_3 , и Se и $GeSe_2$ [7]. Для этой области характерно наличие полностью насыщенных халькогеном тригональных и тетраэдрических СЕ $(AsSe_3)_{3/2}$ и $(GeSe_4)_{1/2}$, а также цепей из СЕ $(SeSe)_{2/2}$. Здесь используются обозначения и понятие о степени насыщенности структурных единиц $A^V B_{3/2}^{VI}$ и $A^{IV} B_{4/2}^{VI}$, введенные в [8].

Ко второй группе (II) относятся пленки двойной системы $As-Se$ и прилегающие к ним составы с небольшим содержанием германия (№ 1—10, 23). Их можно характеризовать как составы, обладающие сдвигом КОП в длинноволновую область при обоих видах воздействий. Все они, кроме образцов № 9 и 10, отличаются реверсивностью сдвига КОП. Физико-химически эту область можно характеризовать наличием у всех составов химической связи $As-Se$. В этой области имеются участки, которым соответствуют небольшие поля кристаллизации соединений As_2Se_3 и As_2Se_2 и поля кристаллизации твердых растворов на основе мышьяка [7]. Характерным для этой группы является наличие ненасыщенных халькогеном тригональных СЕ $(AsSe_3)_{3/2}$ и $(AsSe_{1,5})_{3/2}$, переходящих с ростом содержания As в квазитетраэдрические СЕ $As_2Se_{4/2}$. В образцах, содержащих германий, добавляются тетраэдрические СЕ $(GeSe_4)_{1/2}$. По-видимому, действие светового и теплового излучений в этой группе связано с перестройкой СЕ $As_2Se_{4/2}$ и $AsAs_{3/3}$. Связи $Ge-Se$ резко препятствуют этому процессу.

К третьей группе (№ 12, 14, 16, 18, 20—22, 24, 25) относятся составы, не реагирующие на световое воздействие; термообработка же приводит к сдвигу КОП в коротковолновую область. Эта группа лежит в области полей кристаллизации $GeSe_2$ с переходом в область кристаллизации твердых растворов на основе мышьяка. По мере увеличения концентрации мышьяка, а также германия в тетраэдрических и тригональных СЕ этой группы уменьшается степень насыщения халькогеном.

Таким образом, основным отличием области III от II является наличие в этой области большой концентрации связей Ge-Se, и, видимо, именно их перестройкой определяется сдвиг КОП в коротковолновую область при термообработке. Из-за связей As-Se составы, лежащие в области III, должны были бы обладать и определенной fotocувствительностью, как это наблюдается в области II. Действительно, как указывалось выше, после термообработки световое облучение приводит к небольшому обратному смещению КОП. На правильность предположения о взаимосвязи поведения КОП и СЕ для составов, находящихся в областях II и III, указывает также наличие небольшой группы «промежуточных» стекол (№ 17, 26, 27), по световому воздействию относящихся ко II области, а по тепловому — к III. Такое поведение объясняется наличием достаточной концентрации квазитетраэдрических СЕ $As_2Se_{4/2}$ по отношению к СЕ $(GeSe_2)_{4/2}$.

К IV группе относятся пленки (№ 28—32), не реагирующие на световое воздействие, обладающие при термообработке большим сдвигом КОП в коротковолновую область и не проявляющие реверсивности. Эти составы находятся в области полей кристаллизации твердых растворов на основе As и химического соединения $GeAsSe$ и характеризуются содержанием СЕ $(GeSe_2)_{1/2}$, $(GeSe)_{2/2}$ и $AsAs_{3/3}$. Как и в случае III группы, тепловое воздействие, видимо, определяется связями Ge-Se. Полное отсутствие связей As-Se определяет нечувствительность этой группы к световому воздействию как непосредственному, так и после термообработки.

Ереванский НИИММ

Поступила 6.I.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Igo. IEE Jap. Electron Eng., № 67, 24 (1972).
2. К. А. Елиня и др. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического симпозиума по разработке и применению оптоэлектронных голографических ЗУ, Пенза, 1974, стр. 21.
3. С. Б. Гуревич и др. Совещание «Аморфные полупроводники-74», Рейнхардебруни, ГДР, 1974, Сб. докладов, часть 2, стр. 445.
4. О. А. Яковук, С. К. Новоселов. Там же, часть 3, стр. 490.
5. Р. Suptitz. Там же, часть 1, стр. 123.
6. Э. У. Борисова. Химия стеклообразных полупроводников, Л., 1972.
7. Г. Э. Виноградова. Автореферат кандидатской диссертации, М., 1968.
8. В. С. Минаев. Стеклообразные полупроводниковые материалы. Синтезы, свойства, применение. Обзоры по электронной технике, серия «Материалы», вып. 15 (252). ЦНИИ «Электроника», М., 1974.

ԼՈՒՅՍԱՅԻՆ ՀԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԵՎ ԶԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Ge-As-Se ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԵՂՅԱՆ, Ռ. Հ. ՂԱԶՈՏԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՆԱԵՎ, Է. Պ. ՍԱՂԱԹԵԼՅԱՆ,
Վ. Ռ. ԴՈՐՈՇԿԵՎԻԶ

Բաղադրիչների տարրեր քանակային հարաբերությունների և ստրուկտուր միավորների դերը պարզելու համար ուսումնասիրվել է Ge-As-S համակարգի խալկոգենիդային կիսահաղորդչային թաղանթի օպտիկական կլանման եզրի դիրքի փոփոխությունը ջերմային և լույսային

ազդեցություններից կախված: Ելենելով ստացված արդյունքներից $Ge-As-Se$ համակարգը բա-
ժանված է չորս տիրույթների:

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF LIGHT AND HEAT ON OPTICAL PROPERTIES OF $Ge-As-Se$ FILMS

K. A. EGIYAN, R. A. KADZHOYAN, V. S. MINAEV,
E. P. SAGATELYAN, V. R. DOROSHEVICH

The effects of light irradiation and heat treatment on the position of optical absorption edge of $Ge-As-Se$ films were considered with a view to find out the role played by concentration ratios of components and by structural units. Definite relationship was observed between the behaviour of optical absorption edge of glass-like semiconductors and the structures of glasses.