

Список литературы

- [1] John S., Lubensky T. C. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. N 7. P. 4815—4825.
- [2] Гинзбург С. Л. // Использование ядерных реакторов и ускорителей в физике конденсированного состояния. Л., ЛИЯФ, 1986. С. 3—277.
- [3] Kogan Sh. M. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 38. N 11. P. 1015—1018.
- [4] Клименко А. Г., Блинов А. Г., Веснин Ю. И., Стариков М. А. // Письма в ЖЭТФ. Приложение. 1987. Т. 46. С. 196.
- [5] Габович А. М., Моисеев Д. П., Панаитов Г. И., Постников В. М., Прихотько А. Ф., Сидоренко А. С. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 6. С. 649—652.
- [6] Klimentko A. G., Blinov A. G., Matizen E. V., Samoylov P. P., Fedorov V. E. // Preprint 88-23. Novosibirsk, Institute of Inorganic Chemistry, 1988. 13 p.
- [7] Куропятник И. Н., Матизен Э. В., Романенко А. И., Самойлов П. П., Федоров В. Е., Черевко А. Г. // Тр. XXV Всес. совещ. по физике низких температур. Ч. I. Секция «Сверхпроводимость». Л., 1988. С. 16—17.
- [8] Воронин А. Н., Ефремова Р. И., Клименко А. Г., Матизен Э. В., Иванникова Н. В., Козеева Л. П., Павлюк А. А., Подберезская Н. В., Смирнов С. Н. // Тр. I Всес. совещ. по сверхпроводимости. Т. I. Харьков, 1988. С. 157—158.
- [9] Габович А. М., Моисеев Д. П. // УФН. 1986. Т. 150. № 4. С. 599—623.
- [10] Testa J. A., Song Y., Chen X. D., Golben J., Lee S-I., Patton B. R., Gaines J. R. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 4. P. 2922—2925.
- [11] Ricketts B. W., Driver R., Welsh H. K. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 2. P. 133—136.
- [12] Кларк Дж. // Слабая сверхпроводимость. Квантовые интерферометры и их применение. М.: Мир, 1980. С. 7—65.
- [13] Габович А. М., Моисеев Д. П., Панаитов Г. И., Постников В. М., Сидоренко А. С., Симонов А. Ю. // Тр. I Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости. Т. I. Харьков, 1988. С. 126—127.
- [14] Тинкхам М. Введение в сверхпроводимость. М.: Атомиздат, 1980. 310 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
22 марта 1989 г.

УДК 539.216.2 : 535

Физика твердого тела. том 31, в. 8, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

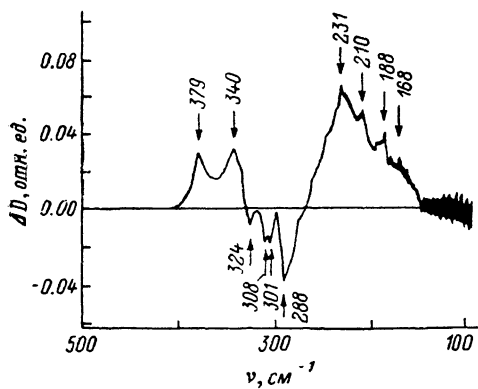
МЕХАНИЗМ РЕВЕРСИВНЫХ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ As_2S_3

В. Н. Корнелюк, И. В. Савицкий, О. И. Шпотюк, И. И. Ясковец

Изучение механизма фотоиндуцированных изменений (ФИИ) свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) — актуальная задача физики твердого неупорядоченного состояния [1]. Большинство исследователей отдает предпочтение модели фотоструктурных превращений [2], но единого мнения относительно природы ФИИ до настоящего времени не существует. В [3] термообратимые фотостимулированные эффекты объясняются перезарядкой дефектных центров ХСП, при которой не происходит трансформации химических связей. Для подтверждения данного механизма привлекаются результаты исследования ФИИ спектров комбинационного рассеяния света в слоях As_2S_3 [4]. Единственное имеющееся на сегодняшний день прямое доказательство наличия фотоструктурных превращений в ХСП методом рамановской спектроскопии [5] не представляется столь убедительным, так как отжиг образцов проводили при относительно высоких температурах (порядка T_g), допускающих возможность фазовых переходов типа кристаллизация—аморфизация, существенно отличающихся от обычных ФИИ [4]. Попытки обнаружения реверсивной составляющей ФИИ в длинноволновых ИК

спектрах поглощения тонких пленок ХСП сказались безуспешными, хотя многочисленные косвенные данные свидетельствуют о ее наличии [1, 2]. Поэтому для анализа фотоиндуцированных эффектов необходимы более информативные методы исследования структурных изменений в аморфных полупроводниках, позволяющие регистрировать на 1—2 порядка меньшие трансформации химических связей, чем в процессах необратимой термо- и фотополимеризации [6, 7].

Используя метод построения кривых наведенной оптической плотности (НОП) в области фундаментальных колебательных полос поглощения ($400-100 \text{ см}^{-1}$), нами изучен механизм реверсивных ФИИ в тонких пленках As_2S_3 . Спектральные характеристики НОП получали с помощью ЭВМ путем вычитания предварительно усиленных спектров поглощения слоев (измерения на



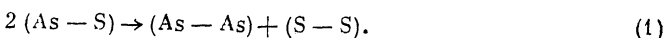
Спектральная характеристика НОП фотоэкспонированного тонкого слоя As_2S_3 .

Фурье-спектрометре IFS-113 V фирмы «Bruker» с разрешением 0.5 см^{-1}), подверженных многократной обработке в циклах фотоэкспонирования лучом гелий-кадмиевого лазера (плотность потока энергии 25 мВт/см^2 на протяжении 120 мин и термоотжига при 423 К на протяжении 45 мин. Тонкие пленки трисульфида мышьяка толщиной 2.5 мкм получали термовакуумным осаждением из халькогенидного стекла того же состава на плоскопараллельных пластинах радиационно-модифицированного полиэтилена, не разрушающихся при 423 К . Для исключения переверсивной составляющей процесса ФИИ измерения проводили с третьего цикла экспонирования и отжига.

Спектральная характеристика НОП фотоэкспонированной тонкой пленки As_2S_3 показана на рисунке. Обнаруженные положительные изменения оптической плотности ($\Delta D > 0$) соответствуют структурным фрагментам, возникающим под действием поглощаемого света, а отрицательные ($\Delta D < 0$) — исчезающим при фотообработке. Последующий термоотжиг полностью восстанавливает структуру слоя. Данные результаты закономерно повторяются во всех последующих циклах лазерного облучения и отжига.

Согласно [6-9], в ИК спектре стеклообразного As_2S_3 проявляются полосы поглощения растягивающих мод колебаний пирамиды AsS_3 (310 см^{-1}) и комплекса As_4S_4 (379 и 340 см^{-1}), а также изгибающих мод колебаний молекулярных продуктов, содержащих гомополярные связи $\text{As}-\text{As}$ и $\text{S}-\text{S}$ (231 , 210 , 188 и 168 см^{-1}). Из теоретико-группового анализа следует, что для кристалла аурипигмента As_2S_3 в области $285-335 \text{ см}^{-1}$ должны наблюдаться четыре ИК активные моды при 288.9 , 301.3 , 307.3 и 323.1 см^{-1} [9].

Принимая во внимание данные сведения, можно заключить, что полученные результаты подтверждают ранее высказанное предположение о связи реверсивных ФИИ в ХСП с фотоструктурными превращениями [2]. Хотя изменения оптической плотности тонких пленок почти в 15—20 раз меньше величины самих колебательных полос поглощения, тем не менее четко прослеживается фотостимулированное увеличение концентрации фрагментов с гомополярными связями. В целом процесс реверсивных ФИИ описывается, как и в работе [5], реакцией



Однако если авторы упомянутой работы в качестве доказательства настоящей реакции используют термообратимое фотоиндуцированное

увеличение полосы рамановского рассеяния света при 231 см^{-1} , то наши результаты свидетельствуют о наличии не только конечных (гомополярные связи), но и начальных компонентов (гетерополярные связи) реакции (1). Расщепление полосы 310 см^{-1} ($324, 308, 301$ и 288 см^{-1}) обусловлено незначительной величиной НОП соответствующих ей мод. При этих условиях на достаточно большом спектральном участке $285\text{—}335 \text{ см}^{-1}$ удается наблюдать отдельные хорошо различимые полосы НОП фотоэкспонированного слоя, тогда как в спектре поглощения они проявляются очень слабо.

Таким образом, экспериментально показано, что на структурно-микроскопическом уровне термообратимое фотопотемнение тонких пленок As_2S_3 обусловлено трансформацией атомных узлов от химически упорядоченного расположения к полимерной сетке со случайными ковалентными связями. Согласно модели самозахваченного экситона [1], такие превращения сопровождаются возникновением пар дефектов нарушенной координации с отрицательной эффективной энергией корреляции электронов. Термовосстановление физико-химических свойств тонкого слоя As_2S_3 следует рассматривать как следствие процесса аннигиляции фото-возбужденных дефектов.

Список литературы

- [1] Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 81. N 1. P. 71—98.
- [2] Любин В. М. // Чтения памяти А. Ф. Иоффе. 1984. Л., 1986. С. 41—52.
- [3] Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В. // Изв. вузов, физика. 1978. Т. 21. № 12. С. 48—52.
- [4] Микла В. И., Стефанович В. А., Семак Д. Г., Сливка В. Ю. Материалы и устройства для регистрации голограмм / Под ред. В. А. Барачевского. Л., 1986. С. 18—23.
- [5] Frumar M., Firth A. P., Owen A. E. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 59—60. Pt 2. P. 921—924.
- [6] Solin S. A., Papatheodorou G. N. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 2084—2090.
- [7] Strom U., Martin T. P. // Sol. St. Comm. 1979. V. 29. N 7. P. 527—530.
- [8] Scott D. W., McCullough J. P., Kruse F. H. // J. Molec. Spectrosc. 1964. V. 13. N 3. P. 313—320.
- [9] Mori T., Matsuishi K., Arai T. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 65. P. 269—283.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
27 марта 1989 г.

УДК 537.26.33

Физика твердого тела. том 31, в. 8, 1989
Solid State Physics. vol. 31, N 8, 1989

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ

Б. А. Струков, А. А. Белов, В. И. Свириденко

В последние годы значительное внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрические кристаллы с несоразмерной фазой. Свойства этих кристаллов — особенности колебательного спектра, глобальный гистерезис физических свойств в несоразмерной фазе, особенности кинетики протекания фазовых переходов — отражают возникновение модулированной структуры с периодом модуляции, зависящим от температуры.

Известно, что в точке фазового перехода симметричная—несоразмерная фаза T_c возникает новая ветвь колебательного спектра, не имеющая щели и по ряду свойств подобная акустической [1]. Насколько нам известно,