

КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ ФОТОНАВЕДЕНИХ МЕТАСТАБІЛЬНИХ ДЕФЕКТІВ В АМОΡФНИХ ХАЛЬКОГЕНІДАХ

В.В.Мікла, В.Ю.Сливка, В.І.Мікла

Інститут фізики і хімії твердого тіла

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Розглядається просторова та часова еволюція фотопотемніння в халькогенідних стеклах. В моделі, що прийнята за основу, поступове зменшення енергії краю поглинання, виявляється додатковим поглинанням дефектами, утворених поглинутими квантами світла. Результуюче рівняння носить універсальний характер і може бути застосоване до реальних експериментальних умов.

Спільною для халькогенідних стекло-рису є метастабільний зсув краю оптичного поглинання у область більших довжин хвиль (інакше – зменшення оптичної псевдощільності) під впливом освітлення сильно поглинаючим світлом. Цей ефект метастабільного зсуву краю поглинання і зростання поглинання при фіксованих довжинах хвиль відомий у науковій літературі під назвою фотопотемніння. Воно спостерігається в Se, As₂Se₃, As₂S₃ та інших склоподібних матеріалах, виключаючи бінарні, тернарні та кватернарні композиції [1-4]. Амплітуда фотопотемніння вища при низьких температурах, хоча (у більшості випадків) ефект спостерігається і при кімнатних температурах. Фотопотемніння може бути усунено відпалом зразка при температурах, близьких температурі розм'якшення T_g. Так, в склах As₂S(Se)₃ при кімнатній температурі зсув краю поглинання складає ~0.06-0.08 eV (нагадаємо, що оптична псевдощільність цього матеріалу при 300K рівна 2,4 eV і 1.8 eV відповідно [1-3]).

У даній роботі розглядається кінетична модель утворення дефектів при фотопотемнінні. Необхідно зазначити, що у даній моделі ми нехтуємо можливістю дифузії фотоіндукованих дефектів (далі - ФІД). Хоча дифузійна довжина невідома, скоріше всього вона мала порівняно з товщиною зразків. Остання складає кілька мікрометрів.

За основу взято феноменологічну модель, схожу до запропонованої Танакою

[5] моделі фотопотемніння, в якій зростання поглинання на фіксованій довжині хвилі вважається пропорційним інтенсивності і фактору, що враховує насичення при деякому максимумі поглинання. Допускається, що після фотопотемніння поглинання залежить від просторової координати у зразку. Швидкість зростання поглинання пропорційна загальній функції самого поглинання і густині потужності. У подальшому розглядаються виключно однофотонні процеси [6]. Коефіцієнт поглинання є функцією положення у зразку. Створення метастабільних дефектів відображається відомою конфігураційною діаграмою [7]. Основний і фотозбуджений стани електрона змінюється із поступовим спотворенням атомної конфігурації.

Прямий процес починається із збудження електрону за рахунок поглинання фотону у основному стані. Останній може бути як дефектним станом, так і станом атому з нормальними (непорушеними) зв'язками ідеального скла.

Вслід за збудженням відбувається атомна релаксація у нову локальну конфігурацію атомів, електронна релаксація та релаксація в метастабільний конфігураційний дефект. Звичайно, імовірність релаксації до стану, що визначається мінімумом енергетичної конфігурації, є скінченною. З іншого боку, релаксація у основний стан може проходити по одному з зазначених вище переходів. Рівняння, яке враховує створення (генерацію), трансформацію та релаксацію метастабільних де-

фектів може бути записане у вигляді

$$\frac{\partial N_p(x,t)}{\partial t} = (N_t - N_p)\sigma_t\varphi_t\left(\frac{I}{h\nu}\right) - \sigma_p\varphi_p N_p\left(\frac{I}{h\nu}\right) - G_c N_p. \quad (1)$$

Тут $N_p(x,t)$ – концентрація станів фотопотемніння, N_t – загальна концентрація всіх станів, σ_p і σ_t – поперечний переріз поглинання вихідних станів та станів фотопотемніння, φ_p і φ_t є загальна квантова ефективність утворення та “стирання” станів фотопотемніння фотонами, I і $h\nu$ – інтенсивність і енергія фотонів відповідно, а G_c – швидкість термічної релаксації дефектів. Перша складова у рівнянні (1) є швидкістю утворення дефектів, друга складова – швидкістю анігіляції (стирання), третя відображає швидкість термічної релаксації дефектів. Останній фактор, як правило нехтує малій порівняно з попередніми двома.

Відносно рівняння (1) слід зробити кілька зауважень. Як утворення, так і усунення дефектів вважається однофотонними процесами. Тривалість проміжкових стадій мала порівняно з основними переходами при генерації. Це допущення означає, що світло не поглинається на проміжкових стадіях.

Створення, стирання і релаксація станів фотопотемніння не зазнає впливу наявних вже станів фотопотемніння (незбурення станів фотопотемніння).

Допускається, що дефекти не дифундують на відстані, порівняні з ефективною глибиною поглинання. У випадку, коли коефіцієнт поглинання на довжині хвилі збудження порівняний або переважає величину, обернену товщині зразка, у рівняння (1) необхідно включити компоненту інтенсивності, залежну від товщини (поглинання світла при проходженні через зразок).

Інтенсивність описується законом Бера

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -\alpha_i I = -[\sigma_p N_p + \sigma_t(N_t - N_p) + \alpha_i] I, \quad (2)$$

де α_i – постійний рівень поглинання, не залежний від поглинання за рахунок фо-

топотемніння. Усереднена зміна поглинання розраховується інтегруванням рівняння (2):

$$\overline{\Delta\alpha}(t)L = \int_0^L (\sigma_p - \sigma_t) N_p(x) dx. \quad (3)$$

Зручно записати рівняння (1) і (2) у безрозмірній формі:

$$A(x,t) = \frac{N_p(x,t)}{N_t} \left[1 + \frac{\sigma_p \varphi_p}{\sigma_t \varphi_t} \right]; \quad (4)$$

$$P(x,\tau) = \frac{I(t,x)}{I_0}$$

$$X = \alpha_\infty x, \tau = \gamma t, I_0 = I(0,0);$$

$$\gamma = \frac{I_0}{h\nu} (\sigma_p \varphi_p + \sigma_t \varphi_t);$$

$$\alpha_\infty = \sigma_p N_t \left[1 - \frac{\sigma_t / \sigma_p}{1 + \sigma_p \varphi_p / \sigma_t \varphi_t} \right]; \quad (5)$$

$$\alpha_0 = \alpha_i + \sigma_t N_t.$$

Концентрація дефектів (індуковане поглинання) A і інтенсивність P у параметричній формі має вигляд

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = (1 - A)P, \frac{\partial P}{\partial X} = -P \left[A + \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty} \right]. \quad (6)$$

Під фотопотемнінням ми розуміємо $\sigma_p > \sigma_t$. Якщо припустити, що $\sigma_p \gg \sigma_t$ і $\sigma_t \varphi_t \gg \sigma_p \varphi_p$, то $A \approx N_p / N_t$ і $\gamma \approx (I_0 / h\nu) \sigma_t \varphi_t$ і для насичення фотопоглинання одержуємо $\alpha_\infty = \Delta\alpha(\tau = \infty, 0 \leq x \leq L) \approx \sigma_p N_t$. За такої умови всі стани будуть станами, які зазнали фотопотемніння. Як видно з рівняння (6), є лише один параметр, що заслуговує на увагу, а саме α_0 / α_∞ . Для більшості аморфних халькогенідів, зокрема As_2Se_3 , As_2S_3 , з врахуванням абсолютних значень індукованого поглинання та фонового рівня поглинання одержуємо $\alpha_0 / \alpha_\infty < 0.1$, чим можна нехтувати без суттєвого впливу на результати.

Правомірність такого наближення підтверджується числовими розв'язками рівняння (6) за умови $\alpha_0 / \alpha_\infty < 0.1$. Система рівнянь (6) може бути зведена до одного рівняння:

$$\frac{dy(X)}{dX} = (1 - A_0)[1 - \exp(-y)] - ay,$$

$$a = 1 + \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}, A_0 = A(0,0) \quad (7)$$

i

$$A(\tau, X) = 1 - (1 - A_0) \exp[-y(X)].$$

Граничні умови при $X=0$ визначають часову залежність

$$\frac{\partial A(\tau, X=0)}{\partial \tau} = (1 - A) = A(\tau, X=0) = 1 - (1 - A_0) \exp(-\tau).$$

Це дає $y_r(X=0) \equiv \tau$.

Рівняння (7) є універсальним, оскільки для більшості експериментальних випадків $A_0 \ll 1$ і $(a-1) = \alpha_0/\alpha_\infty \ll 1$, а отже

$$\frac{dy}{dX} \cong [1 - \exp(-y)] - y. \quad (7')$$

Останнє рівняння не містить параметри матеріалу і його розв'язок може бути застосований до довільного експерименту заданням безрозмірної просторової та часової шкали –

$$X_L = \alpha_\infty L; \tau = \gamma.$$

Результати розв'язку рівнянь (7) і (7') показані на рис.1 для послідовних часових інтервалів у зразку заданої товщини. На початкових стадіях зразок зазнає практично рівномірного фотопотемніння, проте із зростанням поглинання поблизу поверхні дія індуючого опромінення послаблюється і, таким чином, інтенсивність і швидкість фотопотемніння вглиб зразка радикально зменшується.

Профілі нормалізованого поглинання приведені для послідовних часових інтервалів.

Усереднене фотопотемніння \bar{A} , яке визначає інтенсивність пройденого крізь зразок світла $I(L)/I(0) = \exp(-\alpha_\infty L \bar{A})$ приведене на рис.2. З порівняння поведінки усередненого значення фотопотемніння з профілем фотопотемніння на рис.1 видно, що різним стадіям кривої індукування $A \sim f(\tau)$ відповідають якісно відмінні профілі. Початкова стадія однорідного фотопотемніння (див. криву для $\alpha_\infty L=20$ для

$\tau \leq 0.025$, рис.2) обумовлює початкову пологую ділянку з малими значеннями нормованого поглинання (рис.1). Різка зміна в A

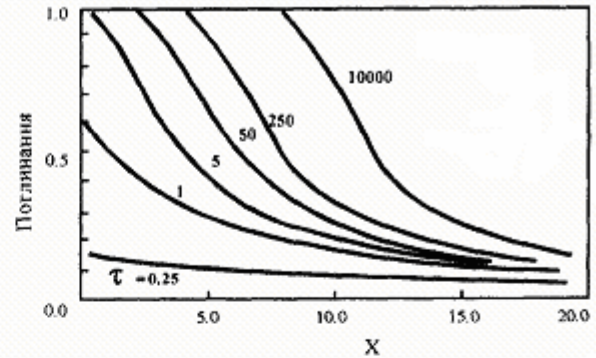


Рис.1. Числові розв'язки рівняння (7') при $\alpha_0=0$.

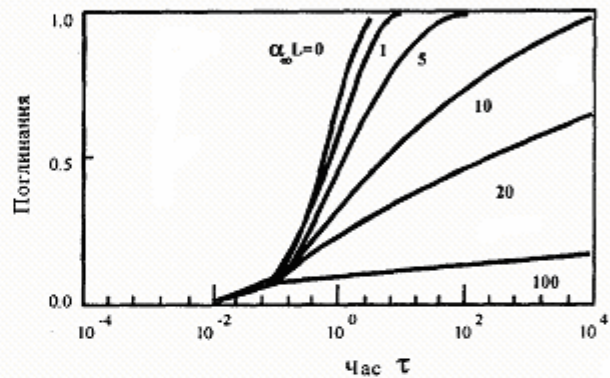


Рис.2. Часова еволюція коефіцієнта індукowanego поглинання A для значень $\alpha_\infty L=0, 1, 5, 10, 100$ (криві 1-5 відповідно).

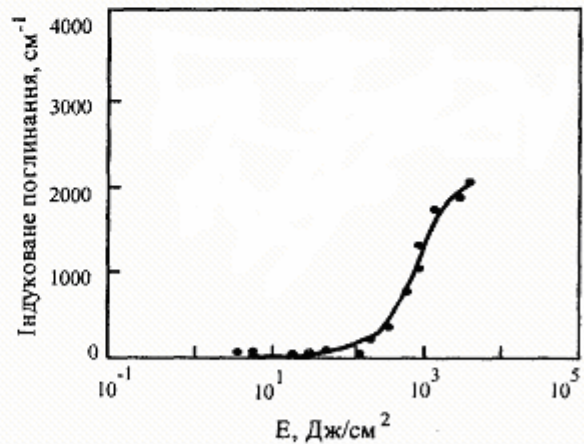


Рис.3. Поглинання, індукowane в аморфному зразку $As_{0.10}Se_{0.90}$ при $T=200K$. Освітлення лазерним випромінюванням ($\lambda=633$ нм, $P=102$ Вт/см²)

при $\tau=0,025$ знаменує наступну стадію, початок зростання A біля поверхні зразка з виходом на насичення при значеннях τ більших одиниці. Початок наступної, третьої стадії зображається зменшенням на-

хилу кривої індукції фотопотемніння, в якій “фронт” фотопотемніння просувається повільно вглиб зразка, але поки вся товщина зразка не зазнає фотопотемніння. В товстих зразках ця остання стадія найтриваліша.

На відміну від вищерозглянутих пря-

мих процесів фотопотемніння при непря-мих процесах фотон поглинається щойно утвореними станами фотопотемніння і в наступному енергія передається найближчим вихідним станам, які далі трансформуються у стани фотопотемніння. Це питання заслуговує на окреме висвітлення.

1. De Nenfville J.P., Moss S.C., Ovshinsky S.R. *J.Non-Cryst. Solids* 13, 191 (1973/1974).
2. Tanaka K. *Rev. Solid State Sci.* 4, 641 (1991).
3. Любин В.М. *Автометрия* 4, 18 (1988).
4. Mikla V.I. *J.Phys.: Condens. Matter.* 8, 429 (1996)
5. Tanaka K., Ohtsuka Y. *Thin Solid Films* 33, 309 (1976)
6. Ducharme, Hautala J., Taylor P.C. *Phys. Rev. B* 41, 12250 (1990).
7. Tanaka K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, 779 (1986).

THE METASTABLE PHOTOINDUCED DEFECTS CREATION IN AMORPHOUS CHALCOGENIDES

V.V.Mikla, V.Yu.Slivka, V.I.Mikla

Institute for Solid State Physics and Chemistry
Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina st.54.

The spatial and temporal evolution of photodarkening in chalcogenide glasses are considered. In the model which is taken as the basic, a decrease of the absorption edge energy is additional absorption at defects created by the absorbed photons. The resulting equation seemed to be universal and applicable for real experimental conditions.