

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ФОТОЛИЗЕ И ТЕРМОЛИЗЕ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

М. А. Горяев и Ю. Д. Пименов

Методами термостимулированной емкости и проводимости изучен спектр локальных состояний AlH_3 . Для исходного гидрида алюминия обнаружены две группы уровней $E_1=0.2-0.3$ эВ и $E_2=0.7-1.2$ эВ. Фотолиз AlH_3 под действием ультрафиолетового света сопровождается появлением новых локальных состояний ($E_3=0.4-0.6$ эВ), которые могут быть модифицированы последующим термолизом ($E_3=0.5-0.8$ эВ). На основании характера спектра локальных состояний делаются заключения о динамике процесса проявления изображения в AlH_3 .

Электрон-ионный механизм формирования скрытого и проявленного изображения в обладающем фототермографической чувствительностью гидриде алюминия, развиваемый в работах [1-5], подразумевает внешнюю аналогию с процессами в AgBr , в которых попеременное участие электронов и ионов решетки приводит к созданию центров скрытого, а затем и видимого изображения.

Упомянутые процессы являются длительными по сравнению со временем жизни первичного возбужденного состояния решетки твердого тела.

Необходимо отметить, что осуществление такого рода процессов требует пространственного совпадения возбужденных состояний, а значит и возможности диффузии их на значительные расстояния.

Движение, например, электронов по зоне проводимости происходит с участием локальных уровней полупроводника, захватом и выбросом носителей заряда с ловушек на пути его диффузии к месту последующей локализации центра скрытого изображения.

Учет этого обстоятельства требует знания структуры локальных уровней исходного AlH_3 .

Однако первоначальные свойства определяют лишь первичный акт процесса — фотолиз, в результате которого возникают центры окраски. Создание же проявляемых центров скрытого изображения требует несколько (более 3, как принимается в AgBr [7]) последующих актов поглощения света. За каждым из них следуют электрон-ионные стадии процесса, которые уже будут осуществляться в решетке, свойства которой изменены предшествующим фотохимическим легированием. Поэтому для понимания электрон-ионного механизма формирования скрытого и видимого изображения в фотохимически чувствительном AlH_3 необходимо знать как исходные свойства, так и диапазон и динамику их изменения при фото- и термохимических реакциях в гидриде алюминия.

В настоящей работе поставленная задача решалась методами термостимулированной емкости (ТСЕ) и проводимости (ТСП).

Измерения проводились на порошкообразном гидриде алюминия в ячейке для электрофизических исследований [8].

Спектры ТСЕ образцов в виде таблетки, помещенной между двумя электродами, регистрировались мостом переменного тока Р-568 на частоте 32 кГц. Один из электродов был полупрозрачным, что позволяло производить засветку образца.

Для исследования ТСП таблетка поджималась к кварцевой пластинке с нанесенными на нее в виде раstra платиновыми электродами (межэлектродное расстояние 0.1 мм, эффективная длина 150 мм). Определение энергетического положения уровней проводилось по методу Гарлика—Гибсона [9]. Образцы засвечивались ртутной лампой через светофильтр УФС-1 при $t = -100^\circ \text{C}$ в течение фиксированного времени, а затем нагревались с линейной скоростью 0.03 К/с.

Привлечение двух внешне схожих методов исследования энергетической схемы полупроводников было сделано преднамеренно и связано с наличием электрон-ионных процессов, сопровождающих фото- и термохимические реакции в AlN_3 .

Несомненное достоинство метода ТСП состоит в его высокой чувствительности. Это обстоятельство позволяет определить малые концентрации

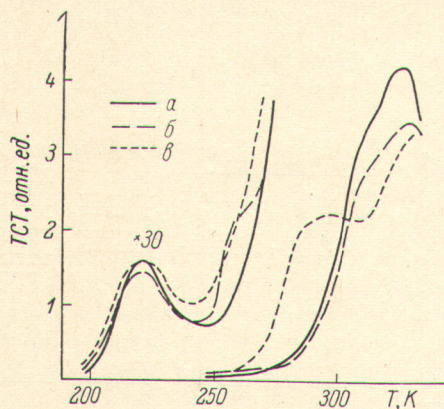


Рис. 1. Спектры термостимулированной проводимости гидрида алюминия.

a — исходный, *b* — облученный при комнатной температуре, *c* — частично проявленный образец.

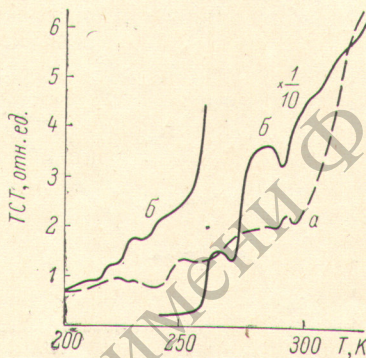


Рис. 2. Спектры ТСП термолитованного AlN_3 .

a — начальная стадия, *b* — дальнейшее разложение.

уровней, т. е. изучить начальный этап химических превращений. Однако измерения ТСП на постоянном токе (особенно при глубоких превращениях) осложнены появлением дополнительной составляющей проводимости, затрудняющей количественные измерения на всех этапах химических превращений. Кроме этого, при повышенных температурах появляется ионная проводимость, маскирующая ТСП.

В этой связи измерение ТСЕ, осуществляемое на частоте $\omega = 32$ кГц, позволяет исключить ионную составляющую и определить тенденцию изменения концентрации исходных уровней в процессе химических превращений в AlN_3 .

Основные результаты представлены на рис. 1—4.

На рис. 1 представлены спектры ТСП AlN_3 . У исходного гидрида алюминия в запрещенной зоне имеются две группы уровней $E_1 = 0.2 - 0.3$ эВ и $E_2 = 0.7 - 1.2$ эВ. При предварительном облучении AlN_3 при комнатной температуре появляется новая группа уровней в области $E_3 = 0.4 - 0.6$ эВ, которая переходит в группу $E'_3 = 0.5 - 0.8$ эВ в результате частичного термолита (проявления) центров скрытого изображения. На рис. 2 изображены спектры ТСП AlN_3 , подвергнутого термолиту без предварительного облучения. Рис. 3 содержит кривые ТСЕ исходного (*a*), частично термолитованного (*b*), проявленного светом из видимой области спектра (*c*) и проявленного термолитом (*d*).

Первичным актом фотохимического процесса является перенос электрона между Al и N — фотолит связи, приводящий к образованию двух типов центров окрасок, стабилизированных низкой температурой [6]. За электронной стадией процесса следует ионная, приводящая к разрушению центра, обладающего парамагнетизмом, и выделению H_2 в атмо-

сферу. Одновременно происходит, по-видимому, общая перестройка, следствием которой является образование единого центра, стабильного до 30–40°С (рис. 4, б).

Как было показано ранее, фото- и термохимический процесс в AlH_3 носит топохимический характер [1, 6]. Данные по ТСП подтверждают этот вывод. В зонной схеме AlH_3 в результате термохимического процесса на центрах скрытого изображения наблюдается понижение группы уровней от $E_3=0.4-0.6$ эВ до $E'_3=0.5-0.8$ эВ, что является отражением процесса возрастания области делокализации заряда дефекта, вызванного непосредственным увеличением его геометрических размеров в процессе реакции (рис. 4, б, в). Более полный термолиз должен привести к более значительному уменьшению энергии локальных состояний.

Результаты по ТСП, полученные на частично термолизованном (предварительно облученном и необлученном), позволяют сделать вывод о сте-

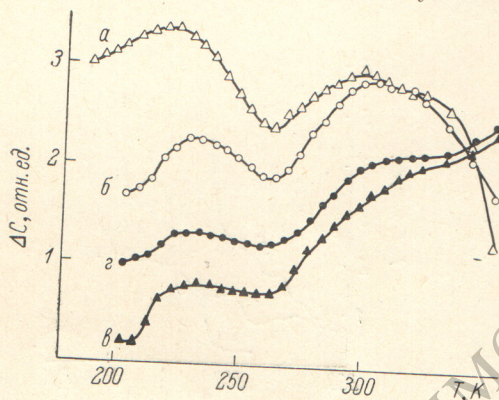


Рис. 3. Спектры термостимулированной емкости AlH_3 .

а — исходный, б — частично термолизованный, в — частично термолизованный, подвергнутый последующему облучению через ЖС-11, г — термолизованный образец.

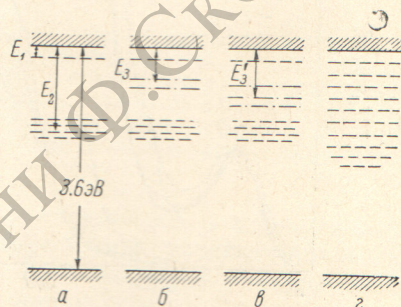


Рис. 4. Энергетическая схема локальных уровней в верхней части запрещенной зоны гидрида алюминия.

а — исходный, б — облученный, в — частично термолизованный облученный, г — термолизованный без облучения образец.

пени однородности центров видимого (проявленного) изображения и локальных центров, образующих вуаль.

Активность данного центра по скорости термохимического процесса определяется энергией электронов данного центра и его геометрическими размерами. Существует ситуация, отвечающая наибольшей активности всего коллоидного центра, когда, с одной стороны, энергия электронов еще достаточно велика и обеспечивает высокую активность, а с другой — размеры центра уже достаточно велики для обеспечения большой реакционной зоны. Наличие такого рода центров и определяет пространственную структуру и характер термохимического процесса в данный момент.

Если коллоидные частицы возникли на центрах скрытого изображения, то их концентрация и закон распределения определяются интенсивностью и законом распределения падающего света. Хотя в течение последующего нагрева идет, по-видимому, независимый термолиз необлученных участков кристалла, однако в силу существенной разницы термохимической активности в начале процесса изменение свойств решетки вызвано и определяется более интенсивным процессом разложения на центрах скрытого изображения. Термолиз приводит к возрастанию исходных центров по своим геометрическим размерам при сохранении их общей однородности.

При термохимической реакции необлученного AlH_3 (процесс вуалеобразования) происходят два процесса: 1 — термохимическое «разрушение» AlH_3 на центре биографического происхождения и рост этого коллоидного центра и 2 — генерация новых термохимических центров, вызванная термолизом связи между Al и H, осуществляющаяся равномерно по всему

объему кристалла в силу специфики подведения термической энергии возбуждения и статистического характера возникающих флуктуаций в колебаниях твердого тела.

Следовательно, всегда имеется набор центров, различных по своим геометрическим размерам: от минимальных — разрыв связи между Al и H произошел в данный момент, до максимальных — коллоидных частиц Al.

Такому состоянию AlH_3 и соответствует в запрещенной зоне набор энергетических уровней в широком диапазоне энергий (рис. 4, з).

Данные по ТСЕ показывают изменение концентрации исходных уровней в запрещенной зоне AlH_3 в процессе облучения и термолиза (рис. 3).

Сравнение с результатами по ТСП позволяет сделать вывод, что создание центров скрытого и видимого изображений приводит к изменению концентрации исходных уровней, характерных для AlH_3 . Особенно уязвимы структурные образования, отвечающие за наличие мелких уровней (E_1). Большие дозы облучения и термолиз приводят к уменьшению концентрации обеих групп уровней, характерных для исходного гидрида алюминия.

Таким образом, подводя итог результатам, полученным в настоящей работе, можно утверждать, что при проведении фото- и термохимических реакций в AlH_3 возможны сильные изменения энергетического спектра локальных состояний в верхней части запрещенной зоны.

Исходному AlH_3 соответствует две группы локальных состояний в запрещенной зоне (E_1 и E_2), вызванных, возможно, нарушением стехиометрического состава гидрида алюминия или дефектами биографического происхождения.

При фотохимических реакциях возникает группа уровней E_3 , которая может быть модифицирована последующим термолизом до E_3' .

Термолиз незасвеченного AlH_3 приводит к созданию квазинепрерывной группы уровней, проявляющейся в структурированном характере ТСП и лежащей в широком диапазоне энергий.

Полученные результаты позволяют качественно судить о концентрации локальных состояний в запрещенной зоне AlH_3 . При фото- и термохимических реакциях наблюдается уменьшение концентрации состояний с энергиями E_1 и E_2 и одновременно появление локальных состояний, которым соответствуют другие значения энергий. За счет дозированного проведения фото- и термохимического процесса можно управлять распределением уровней в запрещенной зоне AlH_3 .

Литература

- [1] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицин, В. В. Болдырев, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 39, 1136, 1975.
- [2] А. П. Бобровский, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 39, 989, 1975.
- [3] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. Оптико-механич. промышл., № 9, 50, 1975.
- [4] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. Тез. докл. II Всес. конференции, 81. Кишинев, 1975.
- [5] Ю. Д. Пименов. Тез. докл. II Всес. конференции, 83. Кишинев, 1975.
- [6] Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 43, 1977.
- [7] К. Миз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. «Химия», Л., 1973.
- [8] Т. И. Повхан, К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ПТЭ, № 3, 217, 1974.
- [9] G. E. J. Garlick, A. F. Gibson. Proc. Phys. Soc., 60, 574, 1948.

Поступило в Редакцию 23 августа 1976 г.