

30. Wang D., Maydan D. Reactive ion etching lasers restriction on materials and feature sizes.— Electronics, 1983, N 22, p. 157—164.
31. Коронкевич В. П., Ленкова Г. А., Михальцова И. А. Киноформные линзы. Ч. I. Оптический метод получения шаблона.— Автометрия, 1977, № 5, с. 71—79.
32. Вейко В. П., Котлецов Б. Н., Либенсон М. Н. Лазерная литография.— Л.: Знание, 1971.
33. Кирьянов В. П., Коронкевич В. П., Наливайко В. И., Полещук А. Г. Киноформы. Оптическая система для синтеза элементов. Новосибирск, 1979. (Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ИАиЭ; 99).
34. Ведерников В. М. и др. Прецизионный фотопостроитель для синтеза оптических элементов.— Автометрия, 1981, № 3, с. 3—17.
35. Полещук А. Г., Химич А. К. Устройство для линейного управления и стабилизации мощности излучения лазера акустооптическим модулятором.— ОМП, 1980, № 9, с. 36—39.
36. Koronkevich V. P. et al. Fabrication of kinoform optical elements.— Optik, 1984, Bd 67, N 3, S. 259—266.
37. Вейко В. П., Котов Г. А., Либенсон М. И., Никитин М. Н. Термохимическое действие лазерного излучения.— ДАН СССР, 1973, т. 208, № 3, с. 587—590.
38. McLeod J. H. The axicon: A new type of optical element.— JOSA, 1954, vol. 44, N 8, p. 592—597.
39. Mikhaltsova I. A., Nalivaiko V. I., Soldatenkov I. S. Kinoform axicons.— Optik, 1984, Bd 67, N 3, S. 267—278.
40. Dyson J. Circular and spiral diffraction gratings.— Proc. Royal Soc. (London), 1958, vol. A248, p. 93—106.
41. Березный А. Е., Прохоров А. М., Сисакян И. Н., Сойфер В. А. Бессель-оптика.— ДАН СССР, 1984, т. 274, № 4, с. 802—805.
42. Коронкевич В. П., Ленкова Г. А. Дифракционный интерферометр.— Автометрия, 1984, № 3, с. 61—67.

Поступила в редакцию 5 сентября 1984 г.

УДК 778.4.537.226 : 228.3 : 535.21

В. К. МАЛИНОВСКИЙ

(Новосибирск)

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ В СРЕДАХ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

Введение. С давних пор свет считался тонким инструментом для исследования твердых тел. При более внимательном изучении последствий облучения оказалось, однако, что свет заметно меняет характеристики исследуемых материалов: сдвигается край поглощения, изменяется его наклон, появляются уровни энергии, которых не было до облучения и т. д.

Идеальные кристаллы практически не сохраняют память о воздействии света на время, большее, чем время жизни электронов до рекомбинации. Наличие собственных дефектов и примесей резко меняет дело: после облучения заметно трансформируется спектр пропускания, причем эти изменения «живут» долго и для возвращения в исходное состояние необходимы внешние воздействия (облучение светом другой волны, нагрев и т. д.). Еще более значительны индуцируемые светом изменения в стеклах и аморфных пленках. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что под действием света происходят перестройки, вызванные перераспределением электронов по состояниям, отклонениями от равновесия, изменением упорядоченности в расположении атомов и т. д. Меры беспорядка до настоящего времени нет, и практически невозможно определить количественно структурное сходство или различие образцов, приготовленных при различных условиях. Такое положение дел создает принципиальные трудности как для теоретического описания процессов взаимодействия света с реальными кристаллами и стеклами,

так и для прогнозирования перспективности их использования в конкретных устройствах.

Количество опубликованных экспериментальных данных по проявлениям памяти о световом воздействии в разнообразных материалах (включая кинетику записи и стирания, роль легирования, температуры и других факторов, влияющих на величину эффекта) огромно. Многочисленные попытки интерпретации связаны в основном с привлечением представлений о генерации дефектов и их взаимных перестройках под действием света.

Аморфные тела и стекла отличаются от кристаллов отсутствием дальнего порядка. Присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется лишь в пределах 2-3 координационных сфер, а далее она нарушается. Это было определено в экспериментах по изучению аномалий теплопроводности [1], комбинационного рассеяния света [2], длины свободного пробега высокочастотных фононов [3]. Характерный радиус корреляции r_k практически не зависит от вида материала и составляет $0,5 \div 1,0$ нм.

Считается также твердо установленным, что ключом к пониманию свойств твердых тел является не их периодическая структура, а химическая природа составляющих их атомов. Периодичность кристаллических твердых тел сильно упрощает количественные вычисления, но не играет зачастую принципиальной роли для объяснения их электрических, оптических и других свойств.

Как уже упоминалось, по проявлениям памяти о световом воздействии аморфные тела и стекла сильно отличаются от идеальных кристаллов. Закономерен вопрос: не связаны ли все же эти различия со спецификой их структуры?

Мы предполагаем, что в неупорядоченных материалах, к которым относятся аморфные тела, стекла и реальные кристаллы (как органического, так и неорганического происхождения), передача энергии поглощенного фотона решетке осуществляется в два этапа: на первом происходит генерация локальных фононов в области с характерным размером $\sim r_k$, а на втором — перекачка тепла в длинноволновые колебания. Локализация энергии в микрообласти размером $\sim r_k$ увеличивает амплитуду колебаний атомов (этап 1 — «локальный разогрев»), которые фиксируются в некотором новом положении в результате последующего быстрого остывания (этап 2 — «закалка»). Оптические свойства такого микрообъема определяются новым неравновесным расположением атомов и внешне проявляются как память о световом воздействии. Как долго сохраняется это новое расположение атомов, зависит от многих причин: вида материала и его структурных особенностей; температуры, при которой проводится эксперимент; присутствия дополнительных внешних воздействий; возможности инициирования химических реакций и т. д. Важно подчеркнуть, что речь идет о сугубо квантовом процессе, о структурных перестройках микрообласти при поглощении единичного кванта, а возможное изменение средней температуры образца при облучении светом с большой интенсивностью надо относить к изменению начальных условий эксперимента.

Ниже мы обсудим ряд известных экспериментальных данных и сделаем попытку доказать правомочность высказанной гипотезы.

Сначала (§ 1) будут рассмотрены индуцируемые светом неравновесные процессы в сегнетоэлектриках и показано, что характер релаксационных явлений в значительной мере зависит от асимметрии их элементарной ячейки. Релаксация неравновесности в электронной подсистеме приводит к появлению тока вдоль поляриной оси: фактически это означает, что возбуждаемые светом электроны «помнят» устройство потенциальной ямы, откуда они вылетели. В ионной подсистеме также происходят бурные события, отражением которых являются релаксационные токи, изменение констант фотогальванического эффекта и нелинейные зависимости предельного изменения показателя преломления Δn

от интенсивности. Механизмы активации релаксационных токов рассмотрены применительно к высказанной гипотезе о двустадийном характере процесса передачи энергии поглощенного кванта света решетке. Оценки не противоречат такой гипотезе, но прямых экспериментальных доказательств ее справедливости в опытах с сегнетоэлектриками не получено.

В § 2 обсудим вопрос о структуре центров окраски в щелочно-галогидных материалах. Опыты проводились на фотохромных стеклах, обратимость цикла запись-стирание в которых упрощает проведение экспериментов. Доказано, что центры окраски представляют собой малоатомные частички серебра, по форме напоминающие сжатые эллипсоиды вращения. Именно форма частиц определяет экспериментальные спектры поглощения. Анизотропия частиц выявлена с помощью поляризационной спектроскопии. С ее же помощью убедительно доказано, что центры окраски представляют собой динамично перестраиваемую систему частиц и эти перестройки активно идут под действием света. Механизму разрушения частиц (стирание записи), вероятнее всего, надо интерпретировать в рамках гипотезы о двустадийном процессе передачи энергии.

В § 3 приведем наиболее убедительные доказательства, подтверждающие высказанную гипотезу. Из опытов с халькогенидными пленками и стеклами достоверно определен корреляционный радиус r_k и тот факт, что структура микрообласти после акта поглощения света похожа на структуру стекла при $T \lesssim T_g$ (T_g — температура размягчения). Эксперименты по записи и многократной перезаписи анизотропии в стеклах и пленках ХСП свидетельствуют о том, что процесс фотоструктурных перестроек имеет статистический характер и коллективные возбуждения надо рассматривать как первопричину фотоиндуцированных изменений оптических и электрофизических свойств материалов.

В заключении будет обсуждена возможность использования двустадийного процесса передачи энергии поглощенных квантов света решетке для интерпретации известных из литературы данных.

§ 1. Неравновесные процессы в сегнетоэлектриках. В последние годы в физике сегнетоэлектриков большое внимание уделялось эффекту фоторефракции. За 10 лет количество опубликованных работ перевалило за 10^3 , но этот огромный экспериментальный материал не был увязан до сих пор в единую непротиворечивую картину.

Экспериментально эффект фоторефракции (ФР) проявляется в изменении показателя преломления (n) сегнетоэлектрических кристаллов под действием светового облучения. В работах [4—29] выявлено много деталей, сопутствующих явлению, а теоретики предложили ряд моделей для их объяснения. Вероятнее всего, эффект фоторефракции не привлек бы к себе столько внимания, если бы он не оказался на перекрестке таких проблем физики диэлектриков, как механизмы переноса заряда, роль дефектов и структурных несовершенств в процессах переноса, неравновесные состояния и их релаксация и т. д.

Принципиальное значение для понимания физики фоторефракции в сегнетоэлектриках имела работа [11]. Ее авторы обнаружили, что ток, интерпретированный в [5] как ток компенсации внутреннего поля, течет очень длительное (превышающее время диэлектрической релаксации) время (>20 ч) и на разомкнутом кристалле генерируются большие напряжения ($\geq 10^4$ В). Этот ток пропорционален интенсивности света $j_{\text{ФР}} = k \chi I$, а величина стационарного поля $E_{\text{ст}} = j_{\text{ФР}} / \sigma = k \chi I / (\sigma_{\text{Ф}} + \sigma_{\text{т}})$ (χ — коэффициент поглощения, $\sigma_{\text{Ф}}$ — фотопроводимость, $\sigma_{\text{т}}$ — темновая проводимость). Коэффициент пропорциональности k в кристаллах ниобата лития не зависел от содержания железа и составлял $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ А·см/Вт.

Из факта длительного существования тока и аномально больших фотонапряжений на разомкнутом кристалле авторы [11] сделали вывод: обнаружен новый физический эффект (названный фотогальваническим) — однородное освещение оптически однородного кристалла приводит к току, постоянно текущему вдоль направления спонтанной поляризации

кристалла. Они же предложили и физическую причину явления — в ее основе лежит микроскопическая неоднородность, обусловленная асимметрией элементарной ячейки в полярных кристаллах.

Теория ФГЭ строилась в рамках кинетического описания. Причиной фототока служит асимметрия электронных процессов фотоионизации и рекомбинации электрона с уровня энергии в асимметричной потенциальной яме. Микроскопические характеристики асимметричных центров рассчитывались обычно в какой-либо реалистической модели примесей, например в модели дипольных примесей. Результаты подробно выполненных теоретических исследований различных механизмов ФГЭ отражены в обзорах [21, 29]. Как следует из теории, релаксация неравновесности в электронной подсистеме, индуцируемая светом, приводит к разделению зарядов и изменению оптических констант кристаллов без центра симметрии.

Эксперименты по изучению тензорных свойств фотоиндуцированных токов в Te , GaAs и ряде других полупроводников в основном согласуются с теорией ФГЭ. Применимость же традиционного кинетического подхода для описания свойств диэлектриков-сегнетоэлектриков вызывает сомнения. Имеются экспериментальные данные, указывающие на прыжковый характер движения электронов в этих материалах. Так, данные работ [30—32] позволяют считать, что в таких сегнетоэлектриках, как LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 , подвижность электронов $\mu \ll 1 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, т. е. той величины, при которой носители заряда еще можно рассматривать как свободные. На прыжковый механизм проводимости указывает также и активационный характер температурной зависимости $\sigma_{\text{ф}}$, обнаруженный в ряде ФГ-активных кристаллов [33].

В качестве аргумента, ставящего под сомнение применимость кинетического описания ФГЭ, используется малость длины l^* , определяемой соотношением $j_{\text{фг}} = e(xl/h\omega)l^*$. Величина l^* имеет смысл длины свободного пробега электрона, если все фотоионизованные электроны движутся в одну сторону, а каждый поглощенный квант света приводит к появлению электрона в зоне проводимости (т. е. квантовый выход фотопроводимости $\beta = 1$). Типичные значения l^* находятся в интервале $(0,01 \div 0,1) \text{ нм}$, т. е. не превосходят постоянной кристаллической решетки. Так, в LiNbO_3 $l^* \approx 0,09 \text{ нм}$, в LiTaO_3 $l^* \approx 0,08 \text{ нм}$, в BaTiO_3 $l^* \approx (0,08 \div 0,2) \text{ нм}$, в KNbO_3 $l^* \approx 0,01 \text{ нм}$ и т. д.

«Спасти» кинетическую теорию ФГЭ для диэлектриков-сегнетоэлектриков можно, если предположить существенное различие транспортных свойств термализованных фотоэлектронов, скорость которых $v_{\text{т}}$, и неравновесных фотоэлектронов, для которых $v_0 \gg v_{\text{т}}$ [25].

Пусть кристалл характеризуется энергетическим параметром $\Delta > T$, разделяющим электроны на высоко- и низкоподвижные. В области энергий $\epsilon_0 \gg \epsilon > \Delta$ (ϵ_0 — энергия, с которой электроны выбрасываются в зону проводимости) подвижность электронов велика, обладает зонным характером и описывается обычным кинетическим уравнением. Подвижность же основной массы электронов с $\epsilon \sim T$ мала и имеет прыжковый характер. Для объяснения причины такой градации энергий можно привлечь два соображения физического плана.

Малость подвижности термализованных электронов может быть вызвана поляронным эффектом [34, 35]. Условие применимости кинетического уравнения можно записать в виде $\tau_{\text{к}}\epsilon_{\text{к}} \gg h(*)$, где $\tau_{\text{к}}$ — транспортное время. Как правило, $\tau_{\text{к}}$ растет с увеличением ϵ (в типичном случае Фрелихова взаимодействия, а также при рассеянии электронов на акустических фононах в пьезоэлектриках $\tau_{\text{к}} \sim \sqrt{\epsilon_{\text{к}}}$ [36]). Из (*) видно, что для неравновесных надтепловых электронов условие применимости кинетического описания может быть выполнено. Параметр Δ в рассматриваемом случае равен энергии, определяемой $\epsilon\tau(\epsilon) = h$. Для термализованных электронов условие (*) не выполняется.

Вторая причина деления фотоэлектронов на высоко- и низкоподвижные может быть связана с дефектностью кристаллов. Типичные зна-

чения концентраций собственных дефектов в сегнетоэлектриках $\sim (10^{19} \div 10^{20}) \text{ см}^3$. Наличие дефектов приводит к модуляции и размытию дна зоны проводимости. Если характерная величина флуктуаций случайного потенциала превосходит T , то термализованные электроны оказываются локализованными, а их вклад в фотопроводимость мал и обладает прыжковым характером [37]. В этом случае Δ имеет смысл уровня протекания в зоне проводимости. На неравновесные электроны, не успевшие срелаксировать по энергии, наличие плавного потенциального рельефа не оказывает существенного влияния.

Истинная длина пробега неравновесных электронов $l = l^*/\beta\xi$. Поскольку β и ξ — величины, значительно меньшие 1, то длина пробега может заметно превосходить постоянную решетки a . Экспериментальные данные о величине β в сегнетоэлектриках весьма скудны. По данным [21] $\beta \leq (10^{-1} \div 10^{-2})$. Оценки параметра асимметрии ξ , сделанные в ряде работ, показывают, что в лучшем случае $\xi \sim 10^{-1}$. Приняв $\beta\xi \sim 10^{-3}$, получим для длины пробега неравновесного электрона в типичных сегнетоэлектриках величину $l \approx (10^2 \div 10^3) \text{ нм}$. Такие большие длины пробега вполне согласуются с представлениями о почти свободных электронах в зоне проводимости.

Постоянные фототоки без приложения внешних полей наблюдались к настоящему времени во многих сегнетоэлектриках, но они не обладают в полной мере теми тензорными характеристиками, которые предсказываются теорией ФГЭ. Как правило, фототок уверенно наблюдается только вдоль оси спонтанной поляризации P_s . Напомним, что при построении теории ФГЭ предполагалось, что центры поглощения в полярных кристаллах асимметричны и кристалл при этом однороден. Если первое предположение не вызывает возражений, то второе не очевидно: нарушения пространственной периодичности могут приводить к локальному изменению симметрии кристалла, дисперсии величины P_s и формированию своеобразных p - n -переходов, существование которых доказано для пленок полупроводников и некоторых кристаллов. Предположения о возможности представления сегнетоэлектриков (и, в частности, LiNbO_3) в виде последовательно соединенных p - n -переходов также высказывались в литературе [18]. Если такие предположения верны, то экспериментально наличие пространственных неоднородностей поляризации должно проявляться в асимметрии проводимости в $\pm P_s$ -направлениях. Такая асимметрия была обнаружена в [38].

Авторы [38] показали, что асимметрия тока не связана с влиянием поверхностных слоев, а обусловлена объемными свойствами сегнетоэлектриков. Это удалось доказать, используя оригинальную методику приготовления трехдоменных кристаллов ниобата стронция бария и интерферометрические методы наблюдения доменов. Асимметрия проводимости в $\pm P_s$ -направлениях зафиксирована также на образцах LiNbO_3 , отожженных в вакууме для увеличения проводимости ($\sigma_t = 10^{-11} \div 10^{-14} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$). Попытки обнаружить асимметрию тока в чистых, не подвергнутых термообработке образцах LiNbO_3 ($\sigma_t \leq 10^{-18} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) не удалось. Возможно, различное поведение кристаллов с большой (подвергнутых термообработке) и низкой (чистых) темновыми проводимостями может быть связано с разными транспортными свойствами термализованных и неравновесных электронов. Если $\sigma_f \gg \sigma_t$, то неравновесные электроны не «замечают» дисперсии P_s .

Итак, релаксация неравновесности в электронной подсистеме кристаллов без центра симметрии может проявляться в протекании стационарных фототоков и появлении аномально больших напряжений. Тот факт, что память о световом воздействии в сегнетоэлектриках связана с возникновением электрического поля, является к настоящему времени твердо установленным [39]. Вопрос же о конкретном механизме генерации поля дискутируется до сих пор.

Одна из альтернативных возможностей — свет активировывает процесс релаксации к равновесию (играет роль катализатора такого процесса),

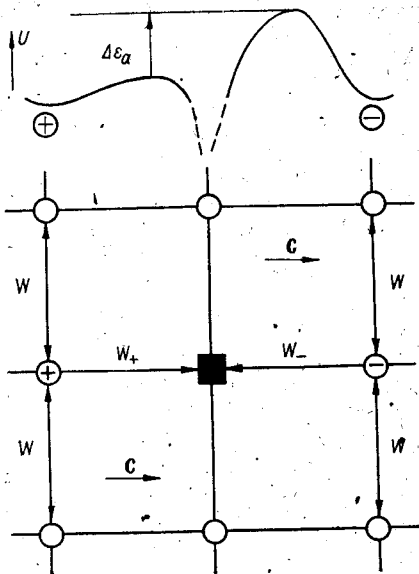


Рис. 1. Схематичное изображение дефектной ячейки полярного кристалла. Черным квадратом обозначен сток.

в то время как источник неравновесности имеет другую природу.

Хорошо известно, что реальные диэлектрики представляют собой систему, весьма далекую от термодинамического равновесия. В них постоянно происходят долговременные релаксационные процессы слияния и распада дефектов, различного рода структурные перестройки. Если диэлектрик обладает собственным полярным направлением, то процесс релаксации может сопровождаться током, который будем называть релаксационным. Время релаксации токов должно иметь термоактивационный характер, и при комнатных температурах оно составляет месяцы и годы, т. е. реально такие токи мало отличаются от постоянных.

Пусть неравновесность кристалла связана с избыточной концентрацией дефектов N . Эти дефекты способны мигрировать по кристаллической решетке. Вероятность перескока в соседнее эквивалентное положение

$$W = \Omega e^{-\varepsilon/T}, \quad (1)$$

где ε — энергия активации миграции, а Ω по порядку величины есть дебаевская частота, т. е. частота колебаний иона вблизи положения равновесия. Движение дефекта по кристаллу, определяемое (1), — случайный диффузионный процесс. Процесс релаксации к равновесию в однородном кристалле с дефектами может осуществляться только тогда, когда, кроме эквивалентных положений для иона, имеются центры захвата (стоки). Стоками могут служить как точечные дефекты (другого сорта), например вакансии, примесные атомы, так и линейные или объемные — дислокации, кластеры, сложные комплексы и т. д. В реальном кристалле, как правило, имеется громадное число нарушений структуры, которые могут служить стоками для мигрирующих ионов. Энергию связи дефекта со стоком следует считать много большей, чем величина потенциального горба, который необходимо преодолевать для перескока в эквивалентное положение.

Рассмотрим теперь, как сказывается полярность кристалла на акте рекомбинации неравновесного дефекта. Положения иона слева и справа от стока (вдоль полярного направления) уже не являются эквивалентными (рис. 1), соответственно и величины потенциальных горбов, которые необходимо преодолевать для акта рекомбинации из левого и правого положений, должны быть различны. Такая асимметрия потенциала может быть связана с дипольным моментом дефекта. Если различие потенциальных барьеров $\Delta\varepsilon_a > T$, то акты рекомбинации неравновесных дефектов будут происходить существенно асимметрично.

Будем считать для определенности, что наибольшей вероятностью перескока W_+ обладает ион, находящийся слева от стока, т. е. каждый акт рекомбинации сопровождается перескоком в $+C$ -направлении. Величина такого направленного смещения в рассматриваемой модели порядка или больше периода кристаллической решетки a .

Оценим величину релаксационного тока. Прежде чем ион случайно окажется по соседству со стоком, он должен совершить большое число скачков по решетке. Если N_0 — число стоков в единице объема, то среднее расстояние между стоками $s \geq N_0^{-1/3}$. Знак равенства относится к то-

чечным стокам. Среднее время жизни дефекта до рекомбинации есть, очевидно, время диффузионного расплывания τ на расстояние s : $s = \sqrt{D\tau}$, где D — коэффициент диффузии дефектов. Он выражается через вероятность перескока [40]:

$$D = (1/Z)Wa^2, \quad (2)$$

$Z \gg 1$ — число ближайших соседей. Следовательно,

$$\tau = \frac{zN_0^{-2/3}}{a^2\Omega} e^{e/T}. \quad (3)$$

Для релаксационного тока находим окончательно

$$j_p = eNa/\tau. \quad (4)$$

Положив относительную концентрацию дефектов $Na^3 \sim 10^{-3}$, $\tau \sim 1$ г., $a \sim 10^{-8}$ см, получим $j_p \sim 10^{-13}$ А/см². Энергия миграции, отвечающая этим данным, ~ 1 эВ. Время τ , определяемое формулой (3), есть одновременно и время релаксации тока. Оно сильно возрастает с уменьшением концентрации стоков. Если $N_0 \gg N$, то убывание тока носит экспоненциальный характер. В принципе возможен и более сложный характер убывания токов.

Рассмотрим теперь активацию светом токов, сопровождающих долговременную релаксацию в диэлектриках. Как видно из формулы (3), время релаксации критическим образом зависит от температуры кристалла T и энергии активации миграции e . Обсудим возможности изменения этих величин под действием света.

Эффект общего нагрева кристалла светом обычно мал и не представляет большого интереса для рассматриваемой задачи. Однако при воздействии квантов света на кристалл имеется другая интересная возможность. Дело в том, что при поглощении света локальными центрами нагрев кристалла может проводиться в два этапа. Электроны, возбужденные светом на вышележащие уровни, или в зону проводимости, могут при безызлучательной рекомбинации на локальный уровень выделять свою энергию в непосредственной окрестности дефекта, приводя к локальному разогреву [41, 42]. Локальный, разогрев связан с наличием в дефектном кристалле локальных или псевдолокальных фононных мод. Время рассасывания локального возмущения температуры τ_d может, по-видимому, на несколько порядков превосходить обратные фононные частоты [41]. Оценим возможную величину перегрева ΔT . Если время рекомбинации электрона $\tau_e \leq \tau_d$, а число атомов, эффективно участвующих в локальной или псевдолокальной моде, есть n_ϕ ($n_\phi \gg 1$), то перегрев

$$\Delta T \sim \hbar\omega/n_\phi, \quad (5)$$

где $\hbar\omega$ — энергия поглощенного кванта света. В стационарных условиях число перегретых центров

$$\delta N = \kappa I \tau_d / \hbar\omega. \quad (6)$$

Изменение величины релаксационного тока δj_p при этом можно записать как

$$\delta j_p \simeq G_\tau j_p, \quad G_\tau = \frac{\kappa I}{\hbar\omega} \frac{\tau_d}{N} e^{n_\phi e_a / T^2 n_\phi}. \quad (7)$$

Наиболее существенной в этой формуле является зависимость от параметра n_ϕ . Полагая для оценки $\kappa \simeq 1$ см⁻¹, $I \simeq 1$ Вт/см², $\tau_d \simeq 10^{-11}$ с, $T = 300$ К, $\hbar\omega \sim e_a = 1,5$ эВ, получим в качестве условия $\delta j_p \geq j_p$, $n_\phi \leq 60$. Данную оценку следует признать весьма мягкой, что свидетельствует о реалистичности рассмотренного механизма. Размер перегретых областей оказывается малым — порядка нескольких постоянных решетки, но именно в этих областях из-за значительного повышения температуры происходит более эффективная миграция дефектов. Величина перегрева,

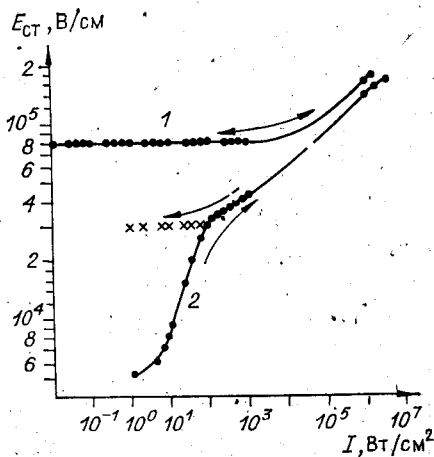


Рис. 2. Функциональная зависимость

$$\Delta n_{ст}(I) = \alpha E_{ст}.$$

Коэффициент поглощения $\kappa = 0,5 \text{ см}^{-1}$ для кривой 1 (легированный железом кристалл LiNbO_3); $\kappa = 0,04 \text{ см}^{-1}$ для кривой 2 (чистый LiNbO_3).

отвечающая принятым условиям, составляет $\Delta T \sim 200 \text{ К}$. Обратим также внимание на линейную зависимость δj_p от интенсивности света и его чувствительность к изменениям температуры.

Вторая возможность активации тока заключается в уменьшении светом энергии миграции. Такая возможность, как известно, часто реализуется в фотохимических реакциях. Поскольку энергия активации перескока существенно зависит от электронного состоя-

ния дефекта, которое собственно и определяет химические связи, то возбуждение электрона светом на вышележащие уровни способно очень сильно уменьшить ϵ_a (вплоть до инверсии потенциального барьера [43]). Конкретная реализация таких изменений может быть различна по своей микроскопической сути. Возбужденные электроны могут локализоваться вблизи седловых точек, вызывать перезарядку диффундирующих атомов, возмущать химические связи [42, 43].

Пусть уменьшение энергии миграции есть $\Delta \epsilon_a$, тогда по аналогии с предыдущим случаем получим

$$\delta j_p = G_a j_p, \quad G_a = \frac{\kappa I \tau_{ж}}{\hbar \omega N} e^{\Delta \epsilon_a / T}. \quad (8)$$

Здесь $\tau_{ж}$ — время жизни электрона в возбужденном состоянии. Положив $\tau_{ж} \approx 10^{-11} \text{ с}$, найдем, что $\delta j_p \geq j_p$, если $\Delta \epsilon_a \geq 0,6 \text{ эВ}$.

Анализ формул (4), (7), (8) позволяет сделать следующий вывод. Если релаксационные токи $j_p \approx (10^{-12} \div 10^{-13}) \text{ А/см}^2$ могут существовать годами, то активированные токи $j_{p,a} \sim (10^{-10} \div 10^{-11}) \text{ А/см}^2$ сохраняются практически постоянными в течение десятков часов. Недавно токи, интерпретированные авторами как релаксационные, обнаружены экспериментально [44]. Линейная зависимость этих токов от интенсивности света делает их весьма похожими на фотогальванические токи. Хотя в целом объяснение экспериментальных данных по ФГЭ активированными релаксационными токами, по-видимому, невозможно, вопрос об их роли в наблюдаемых фотоэлектрических явлениях остается открытым.

Приведем ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о структурных перестройках в кристаллах, происходящих под действием света. В работе [39] исследована зависимость величины $\Delta n_{ст} = \alpha E_{ст}$ от интенсивности (рис. 2). Авторы отмечают, что вид функции $\Delta n_{ст}(I)$, как и многие фотоэлектрические и фоторефрактивные характеристики, существенно зависит от степени легирования образцов. При этом наблюдается довольно резкое различие характеристик кристаллов, содержащих примесь железа меньше 0,01 вес. % (чистые) и больше 0,01 вес. % (легированные). Характерный вид $\Delta n_{ст}(I)$ для легированных образцов подобен кривой 1, для чистых — кривой 2 (см. рис. 2). Отмечены две общие закономерности. Во-первых, $\Delta n_{ст}(I)$ не выходит на константу (как ожидалось во всех моделях), а растет с увеличением интенсивности. Величина $\Delta n_{ст}(I)$ ограничена сверху только тем, что при $I \geq 10^7 \text{ Вт/см}^2$ напряженность фотоиндуцированных полей достигает значений $(160 \div 200) \text{ кВ/см}$, при которых происходит пробой в объеме материала. Вторая особенность, присущая всем образцам, заключается в том, что величина $\Delta n_{ст}(I)$ многократно обратима: при увеличении и уменьшении интенсивности значения $\Delta n_{ст}(I)$ ложатся на одну и ту же кривую. Как следует из рис. 2,

вид функции $\Delta n_{ст}(I)$ для чистых и легированных кристаллов существенно различается только в области интенсивностей $I \leq 10^3$ Вт/см². Гистерезис функции $\Delta n_{ст}(I)$ в области интенсивностей $(1 \div 100)$ Вт/см² был объяснен авторами [39] в терминах необратимого изменения константы фотогальванического эффекта k и коэффициента фотопроводимости β . Для подтверждения этого вывода в [39] описан ряд дополнительных опытов.

При облучении светом изменяются как статические (необратимые изменения k), так и динамические (обратимые изменения k) свойства кристаллической решетки. В работе [45] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о возникновении при засветке новых ФГ-центров с характерными временами жизни $2 \cdot 10^{-7}$ с и $3 \cdot 10^{-3}$ с. Появление новых ФГ-центров при облучении приводит к сильной зависимости фотоиндуцированных изменений Δn от длительности светового импульса. Авторам [45] удалось продемонстрировать это, используя импульсы разной длительности и набор кристаллов с разной степенью легирования.

Поскольку коэффициент k характеризует, в частности, квантовый выход фотогальванического эффекта, изменения его в процессе облучения свидетельствуют о структурных перестройках в кристалле. Обратимые изменения k связаны, по-видимому, с процессами типа перезарядки центров, а необратимые отвечают более глубоким изменениям структуры.

Можно ли известные на сегодняшний день результаты по фотовоздействию на сегнетоэлектрики объединить в единую непротиворечивую картину? Можно, если учесть, что реальные кристаллы представляют собой метастабильные образования, а при их освещении протекают процессы двух типов — релаксация изначальной неравновесности и создание новых неравновесных состояний. Какой из процессов определяет наблюдаемое изменение свойств, зависит от предыстории и типа кристалла. В какой-то мере эти каналы независимы, что и приводит к многообразным экспериментальным проявлениям последствий облучения.

§ 2. Свет инициирует структурные перестройки в галлоидосеребряных материалах. Количество работ, в которых в той или иной мере рассматривались экспериментальные данные и теория фотопроцессов в галлоидосеребряных эмульсиях, поражает воображение. Надо признать, тем не менее, что до сих пор нет полной ясности в этом вопросе, и в особенности в том, что представляют собой центры окраски (ЦО) и как они трансформируются под действием облучения разного спектрального состава. Некоторую ясность в вопрос о структуре ЦО внесли эксперименты, выполненные на фотохромных стеклах.

Фотохромные стекла — ближайший аналог фотопластинок и фотоэмульсий — были впервые синтезированы фирмой «Корнинг Гласс» [46]. В нашей стране аналогичные разработки выполнены в ГОИ им. С. И. Вавилова В. А. Цехомским с сотрудниками [47]. Стекла, в шихту которых перед варкой вводились соли галогенов и серебра, приобретали фотохромные свойства после специальной термообработки. При облучении фотохромных стекол ультрафиолетовым или коротковолновым видимым излучением возникает полоса дополнительного поглощения. Окрашенный образец обесцвечивается термически либо воздействием длинноволнового излучения видимого диапазона. Время термического обесцвечивания зависит от состава стекла, технологии и при комнатных температурах составляет минуты, часы, дни, месяцы [48, 49].

Исследование фотохромных стекол с помощью электронного микроскопа показало, что в объеме стекла распределены мельчайшие плотные частички [50, 51]. Изучение стекол одного и того же состава при различном времени термической обработки выявило, что с увеличением времени отжига среднее число частичек уменьшается, а их объем увеличивается. Хорошо было заметно, что форма частиц близка к сферической. Если размер частиц был меньше 5 нм, фотохромные свойства не обнаруживались. Частицы размером 30 нм и более сильно рассеивали свет, и стекло получалось опаловым.

Для задач оптической записи и обработки изображений наибольший интерес представляют высокое разрешение фотохромных стекол и отсутствие усталости при повторении циклов окрашивания-обесцвечивания. В работе [48] отмечалось, что даже после $3 \cdot 10^5$ циклов окрашивания-обесцвечивания не было замечено какого-либо изменения фотохромных свойств. Органические фотохромные пленки обнаруживают усталость уже после 10^3 циклов.

Имеется ряд экспериментальных данных [48, 50—54], свидетельствующих о глубокой аналогии процессов, происходящих в фотохромных стеклах и в фотоэмульсионных кристаллах. Основное отличие фотохромных стекол от фотографических эмульсий заключается в полной обратимости процессов окрашивания-обесцвечивания. Матрица стекла препятствует диффузии галогена, освободившегося при фотолизе. Этим обеспечивается возможность последующей рекомбинации галогена с серебром. Скорость рекомбинации увеличивается при нагревании или облучении длинноволновым светом.

Теория фотолиза галогенидов серебра, основывающаяся на современных представлениях физики твердого тела, была предложена Герни и Моттом [51]. Согласно принципу Герни — Мотта серебро образуется в результате миграции подвижных фотоэлектронов, перешедших в зону проводимости при поглощении света, к определенным местам микрокристалла и миграции подвижных междоузельных ионов Ag^+ , имевшихся до экспонирования, к тем же местам. Эти электроны и ионы Ag^+ соединяются, образуя частицы серебра, которые, в свою очередь, эффективно улавливают электроны, освобождаемые позднее. Таким образом, частицы серебра растут, пока продолжается фотогенерация электронов. Дырки, генерируемые вместе с электронами, имеют, согласно Герни и Мотту, некоторую подвижность и могут диффундировать к поверхности, превращая там ионы NaCl в атомы Na .

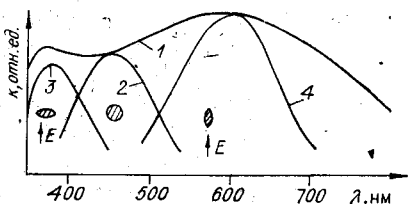
Механизм обратного процесса — разрушения частиц серебра длинноволновым светом — предложили также Герни и Мотт [55]. Они предложили, что если частица серебра, окруженная AgNaI , поглощает квант света, то в зону проводимости AgNaI забрасывается электрон. Частица серебра становится положительно заряженной, легко теряет ион Ag^+ , и это приводит к потере атома серебра и появлению междоузельного иона Ag^+ . Повторение такого процесса способствует полному разрушению частицы серебра. Механизм термического разрушения частиц серебра в фотохромных стеклах предполагается аналогичным, только потеря электрона с частицей происходит за счет тепловой энергии либо взаимодействия с положительно заряженными дырками [56].

Согласно модели Герни — Мотта образование частиц серебра происходит постепенно, начиная с атомов. Были предложены также и другие модели, по которым при фотолизе сразу образуются крупные частицы серебра. Матеек [57] предположил, что при больших интенсивностях возможна коагуляция образующихся атомов серебра подобно конденсации жидкости из пересыщенного пара. Подобной же точки зрения придерживались авторы [58—60]. Галашин считал, что необходимым условием высокой чувствительности является изначальное пересыщение по серебру. Облучение сдвигает равновесие, происходит выпадение междоузельных ионов серебра с образованием коллоидных центров окраски. Процесс подобен своеобразному фотоиндуцированному фазовому переходу и должен описываться в рамках термодинамических представлений.

Так или иначе в финальной стадии ответственными за добавочное поглощение являются так называемые k -центры, представляющие собой агрегаты атомов Ag , приближающиеся по структуре к металлическому серебру. Форма кривой поглощения k -центров и положение максимума не вполне определены и зависят от условий приготовления и освещения образца.

Савостьянова [61] показала, что наблюдаемая после экспонирования кристаллов галлоидного серебра полоса поглощения может быть объ-

Рис. 3. Суммарный спектр дополнительного поглощения окрашенных фотохромных стекол (1), образованный наложением спектров поглощения круглых (2) и эллипсоидальных (3, 4) частиц.



яснена выделением под действием света мельчайших сферических частиц Ag. К рассеянию и поглощению света этими частицами была применена теория Ми для рассеяния и поглощения света мельчайшими частицами металла в диэлектрике. Оптические постоянные частицы n и k принимались такими же, как у массивного металла. Характерный размер частиц серебра получался ≥ 40 нм. Чтобы объяснить размытость экспериментальных полос поглощения и рассеяния, предполагалось, что образуются частицы серебра разного размера.

Теория Ми, однако, не может быть привлечена для объяснения поглощения окрашенных фотохромных стекол по той простой причине, что средний размер микрокристаллов AgHal в матрице стекла составляет всего $10 \div 20$ нм. Очевидно, что частица фотолитического серебра должна иметь, по крайней мере, меньший размер, чем сам кристалл. Оказалось, что есть эксперименты по фотолизу галогенидов серебра, в которых возникли подобные же затруднения. Броун и Уэйнфен [62], изучая фотолиз в кристаллах AgCl, нашли, что выделение серебра вначале происходит в объеме кристалла и возникает полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм, затем частицы серебра выделяются на поверхности. Частицы, образующиеся в объеме кристалла, же рассеивают свет. Авторы сделали предположение, что в объеме формируются частицы серебра, состоящие из небольшого числа атомов, а затем более крупные частицы серебра выделяются на поверхности. Осталось, однако, непонятным, почему максимум полосы поглощения частиц, образующихся в объеме, находится около 580 нм, а более крупные частицы серебра поглощают в более коротковолновой области спектра. В работе Мозера и Нейла [63] отмечалось, что при очень малых уровнях экспонирования кристаллов галоидного серебра максимум спектра дополнительного поглощения располагается там же, что и при максимальном почернении.

В работах [64, 65] было показано, что специфика спектров дополнительного поглощения (СДП) хорошо объясняется в рамках модели, основу которой составляет предположение о несферичности центров окраски. Полоса поглощения маленькой сферической частицы серебра в AgCl находится на $\lambda = 480 \div 500$ нм. Спектр же поглощения эллипсоидальной частицы расщепляется. Например, сжатый эллипсоид вращения, ось которого перпендикулярна вектору поля световой волны, поглощает в длинноволновой области. При ориентации оси параллельно вектору поля полоса поглощения будет в коротковолновой или УФ-области спектра (рис. 3). Численные расчеты спектров поглощения систем эллипсоидальных частиц серебра с различной степенью несферичности выполнялись с использованием формул Ганса [66] и с учетом поправок к оптическим константам серебра по Крейбигу [67]. Рассчитано поглощение света системами эллипсоидальных частиц серебра двух типов: сжатыми эллипсоидами вращения и вытянутыми эллипсоидами вращения. Они представляют наиболее характерные виды несферичности, приближающиеся в пределе к плоскости («лепешке») и стержню («иголке»). Поглощение системы эллипсоидальных частиц различной формы записано в виде суммы поглощения отдельных эллипсоидов, взятых с соответствующим весом. Для функции распределения частиц выбран нормальный закон распределения. Суммарные спектры определялись численным интегрированием. Сопоставление расчетных спектров с экспериментальными спектрами дополнительного поглощения фотохромных сте-

кол (ФХС) показало хорошее совпадение для систем сплюснутых эллипсоидов, имеющих размер $r \sim 1$ нм.

Обратимость ФХС облегчает постановку экспериментов, результаты которых будут зависеть от того, являются ли центры окраски сугубо анизотропными либо представляют собой сферические частицы или сферические оболочки. При обесцвечивании ФХС монохроматическим излучением из длинноволновой области видимого света должен наблюдаться так называемый эффект фотоадаптации, т. е. преимущественное разрушение ЦО, ответственных за поглощение на данной длине волны. Фотоадаптация будет проявляться тем сильнее, чем уже полосы поглощения отдельных ЦО. Фотоадаптация системы сферических частиц либо оболочек не должна зависеть от того, поляризовано обесцвечивающее излучение или нет. Для системы эллипсоидальных частиц, изотропной в совокупности, но состоящей из анизотропных элементов, состояние поляризации возбуждающего света существенно.

Наряду с качественным анализом можно получить из спектральных экспериментов количественные данные о дихроизме частиц и ширине полосы поглощения. Для этой цели была применена специальная методика проведения эксперимента и обработки данных [65]. Суть ее заключается в том, что воздействие света либо нагрева на окрашенный образец дозируется таким образом, чтобы получить небольшое, но достаточно четко регистрируемое изменение спектра поглощения. Это изменение нормируется на исходный спектр. Полученная спектральная кривая характеризует скорость изменения различных участков спектра и соответственно интенсивность превращений в соответствующих частицах серебра.

Эксперименты [68, 69] показали, что вид спектра дополнительного поглощения (СДП) галоидосеребряных ФХС определяется длиной волны окрашивающего излучения. Окрашивание видимым (вместо УФ) светом сдвигает максимум СДП на 100 нм в сторону длинных волн. Оказалось, что коротковолновая и длинноволновая области СДП образованы наложением полос поглощения одних и тех же дихроичных центров окраски, а обесцвечивание окрашенных стекол монохроматическим излучением осуществляется селективно (явление фотоадаптации). Было установлено также, что возникновение анизотропии наблюдается при воздействии на ФХС линейно поляризованным светом любой длины волны из видимого диапазона. При облучении коротковолновым светом процессы селективного разрушения и роста частиц происходят одновременно. В результате динамически перестраиваемая система не содержит резонансно-поглощающих k -центров определенной формы.

Эллипсоидальная модель центров окраски позволяет объяснить имеющиеся экспериментальные данные по фотонаведению дихроизма в галоидосеребряных ФХС (фактически и в других галоидосеребряных материалах). Каково же относительное количество эллипсоидальных частиц? Является ли фотоиндуцированный дихроизм указанием на существенную анизотропию центров окраски, или это второстепенный эффект? Чтобы ответить на эти вопросы, авторы [65, 69] рассмотрели упрощенную модель фотонаведения анизотропии, с помощью которой им удалось оценить анизотропию центров окраски по экспериментальным измерениям кинетики начальной стадии возникновения дихроизма. Они считали, что процесс обесцвечивания можно представить либо как уменьшение количества частиц, либо как уменьшение их коэффициента поглощения при неизменном количестве. Если не предполагать изменения формы частиц при обесцвечивании, то оба представления эквивалентны. Вычислив приращение поглощения $\Delta k_{\parallel}/\Delta k_{\perp}$ при максимально возможной анизотропии $k_{\parallel}/k_{\perp} \rightarrow \infty$ и сравнив его с наблюдаемым в эксперименте, авторы [65, 69] пришли к выводу, что все частицы анизотропны. Эксперимент показал даже некоторое превышение над теоретической оценкой для системы максимально анизотропных сплюснутых эллипсоидов вращения. Такое превышение может быть объяснено отклонением формы реальных сплюснутых частиц от эллипсоидов вращения.

Итак, эксперименты и расчеты убеждают, что в галоидосеребряных ФХС при облучении образуются мельчайшие ($r \leq 1-2$ нм) сплюснутые частицы серебра с различной степенью несферичности. Образование центров окраски в виде чешуек (моделируемых при расчете эллипсоидами вращения) хорошо согласуется с общими представлениями физики твердого тела. Дело в том, что и фоточувствительные эмульсии, и ФХС — пространственно неоднородные системы, — и границы раздела AgHal — матрица являются идеальными стоками для мигрирующих атомов Ag^+ . В каком именно месте образуется чешуйка — процесс, случайный в начальной стадии. Ее рост определяется автолокализацией реакций в твердой фазе [70, 71].

Из опытов [65, 68] следует, что центры окраски нестабильны. Особенно сильно уменьшается стабильность частиц с увеличением степени несферичности. При поглощении квантов активирующего излучения они распадаются и рождают новые центры, полосы поглощения которых сдвинуты в другой спектральный интервал. В условиях пересыщения свободной энергией структурные перестройки идут очень активно, и этот динамический процесс преследует вполне определенную цель — увести систему в такое состояние, где нет резонансно-поглощающих центров, где нет подкачки энергии.

§ 3. Свет индуцирует структурные перестройки в ХСП. За последние 20 лет халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) были объектом пристального внимания многих исследователей. Важным событием, вызвавшим большой интерес к стеклам на основе халькогенидов, явилось открытие электронной проводимости и комплекса полупроводниковых свойств у большой группы стеклообразных халькогенидов, сделанное Б. Т. Коломийцем и И. А. Горюновой в 1955 г. Это открытие послужило толчком к развитию всесторонних экспериментальных исследований стекол и пленок ХСП как в СССР, так и за рубежом.

В начале 60-х годов было обнаружено, что при облучении стекол и пленок ХСП возникают сильные изменения оптических свойств этих материалов. Подход к объяснению фотопревращений в ХСП пережил два этапа. Уже на раннем этапе высказывались соображения в пользу структурных перестроек (подход 1) под действием света [72, 73]. Это следовало в основном из опытов по разной скорости растворения облученных и необлученных пленок. Направление фотоструктурных перестроек не всегда определялось правильно, поскольку не была понята роль неравновесных состояний в явлениях памяти. Привлечение же микроскопических моделей (подход 2), учитывающих специфику строения наружных оболочек атомов халькогенов (оборванные связи, валентно-переменные пары и т. д.), не нашло достаточного экспериментального обоснования [74—76]. Противоречия между этими подходами кажутся столь непримиримыми, что даже К. Танака, активный сторонник описания фотопревращений в терминах структурных перестроек, правильно определивший, что при фотопотемнении происходит возрастание структурного беспорядка, а само явление специфично для аморфных пленок и закаленных стекол, не видит возможных компромиссов [77].

В работе [78] предложена модель фотоструктурных превращений в пленках ХСП, основанная на локальном «перегреве» микрообласти стекла объемом порядка 10^{-22} см³ (несколько десятков атомов) в результате многофононного процесса при безызлучательной рекомбинации фотовозбужденного электрона. Локальный разогрев и последующее быстрое остывание (закалка) приводят, по мнению авторов [78], к структурной перестройке микрообласти и окружающей сетки стекла. Оптические свойства такого микрообъема определяются степенью нарушения порядка в расположении атомов. Многочисленные экспериментальные данные по фотопревращениям в ХСП качественно хорошо согласуются с представлениями модели локального разогрева.

Обсудим ряд известных из литературы вопросов о структуре стекол, и в частности стекол ХСП. Это необходимо сделать, чтобы понять,

в чем заключаются структурные перестройки, происходящие под действием света.

Дискуссия о строении стекла была предметом многих всесоюзных и международных конференций. Она не прекратилась еще и теперь. Почему это так? Здесь уместно процитировать Филлипса [79]: «Ответ состоит в том, что стекла не находятся в термодинамическом равновесии и атомная структура стекла не является периодической. В отсутствие периодической структуры такие термодинамически неравновесные материалы становятся ансамблем микрокосмосов, чья релаксация и организация были остановлены на разных ступенях развития. Образец макроскопического стекла является Вселенной, состоящей из областей на разных этапах развития». Это высказывание несколько поэтично, но верно отражает суть проблемы.

Основоположник науки о стекле Лебедев [80] считал, что есть убедительные доводы в пользу того, что в стеклах существуют микрообласти, в которых атомы расположены весьма закономерным образом, подобно тому, как это имеет место в кристаллах. Захариасен предложил модель беспорядочной сетки атомов [81], и с тех пор у обеих моделей есть как сторонники, так и противники.

Информация, полученная с помощью дифракционных методов, дала сравнительно мало непосредственных данных о структуре стекол на атомарном уровне. Вайполин и Порай-Кошиц провели рентгеноструктурное исследование халькогенидов мышьяка и на основе анализа кривых радиального распределения предположили слоистое или цепочное строение стеклообразного As_2S_3 [82]. Полтавцев [83] сделал попытку конкретизировать основные структурные элементы стекол As_2S_3 и As_2Se_3 в виде пакетов, состоящих из полос по пяти рядов атомов каждая. Удовлетворительное согласие такой модели стекла с кривой радиального распределения подтверждает в целом точку зрения Лебедева о существовании мелкодисперсных упорядоченных областей в структуре стекла. Займан [84], правда, весьма скептически настроен относительно возможности определения вида структурных элементов по кривым радиального распределения.

Тауц [85] на основании ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния указывает на возможность сохранения в стекле остатков слоистой структуры, характерной для кристаллических As_2S_3 и As_2Se_3 .

Авторы работы [86] на основе дифракционных исследований сделали общий вывод о том, что все аморфные формы халькогенидов мышьяка образованы слабозаимодействующими между собой полимерными сетками, подобными молекулярным слоям в кристаллах этих соединений.

Подробно исследован вопрос о структурных особенностях пленок и стекол As_2S_3 и As_2Se_3 в монографии [87]. Авторы [87] указали на существенное различие аморфного и стеклообразного состояний ХСП: основной признак стекла — возможность обратимого его перевода в расплав и обратно, для аморфных пленок такая ситуация полностью исключена. ИК-спектры свеженапыленных пленок As_2S_3 практически идентичны спектру кристалла.

Для GeS_2 Филлипс [88] установил, что стекло содержит остатки слоистой структуры кристалла; стопки слоев (а, б) в плоскости С связаны между собой слабыми силами Ван дер Ваальса; отдельные слои имеют ближний и промежуточный порядки в плоскости (а, б), но не обладают трехмерной периодичностью кристаллической фазы.

Принципиально важным было обнаружение фотоиндуцированной анизотропии оптических свойств стекол и пленок ХСП [89—91]. Оказалось, что изотропная в среднем пленка состоит из анизотропных структурных элементов, которые могут перестраивать свою структуру под действием поглощенных квантов света [92, 93]. Направление наведенной оси можно произвольно менять, изменяя направление поляризации запи-сывающего луча.

Немилов [94] показал, что все стекла с точки зрения количественных термодинамических критериев характеризуются различной степенью равновесности структуры. Степень структурной равновесности не различает упорядочения по типу метастабильной жидкости и по типу кристалла. Из этого Немилов заключил, что в стекле происходят оба типа упорядочения и образуются области, не характеризующиеся всей совокупностью термодинамических признаков равновесной кристаллической фазы (не имеющие, в частности, поверхности раздела), но обладающие таким же типом упорядочения, какой имеют кристаллы.

Итак, довольно много экспериментальных данных свидетельствуют в пользу того, что в стеклах присутствуют некие элементы периодичности кристаллов-прародителей. Каков же характерный размер этих микрообластей? Как уже отмечалось во введении, присущая кристаллам периодичность сохраняется лишь в пределах 2—3 координационных сфер [1—3]. Речь идет, стало быть, о микрообластях, содержащих несколько десятков атомов. Прямые измерения размера микрообласти выполнены в работе [92].

Важным свойством микрообластей является то, что они могут резонансно захватывать фононы. Микрообласть — маленький резонатор с набором собственных частот. Его колебания соответствуют локализованным фононам с длиной волны $\lambda \sim d$ и частотой $\omega \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Время жизни локализованного фонона в ангармонической решетке обычно составляет несколько сот периодов колебаний (см., например, [95]). Это означает, что при рекомбинации электрона выделившаяся в результате безызлучательного перехода энергия задержится в микрообласти на сравнительно большое время, превышающее на несколько порядков время простого пролета фонона. Этого времени достаточно, чтобы привести микрообласть в квазиравновесное состояние с эффективной температурой $T_{\text{эф}}$. В результате последующего быстрого охлаждения происходит закалка, и, если $T_{\text{эф}} > T_g$, микрообласть фиксируется в разупорядоченном состоянии.

Непланковский вид спектра неравновесных фононов приводит к тому, что для локально разогретой области нужно с осторожностью пользоваться данными по теплоемкости и зависимости ширины запрещенной зоны от температуры, поскольку они измеряются обычно в равновесных условиях. Для нас важно то, что амплитуда изменений оптических свойств в модели локального разогрева связана не только с суммарной энергией фононов при безызлучательной релаксации фотовозбуждения, но и с тем, как фононы распределены по частотам. Действительно, фотопотемнение в этой модели связывается с разупорядочением микрообластей в результате локального разогрева. Фононы с длиной волны $\lambda \gg d$ смещают, очевидно, всю микрообласть как целое, не вызывая разупорядочения. Поэтому, грубо говоря, чем больше доля высокочастотных фононов в спектре (с $\lambda \sim d$), тем более эффективно разупорядочивается микрообласть при данном энерговыделении Q . Естественным параметром, характеризующим разупорядочение, является средний квадрат относительного смещения атомов микрообласти $\langle (R - R')^2 \rangle$. Под R и R' понимаются флуктуационные смещения из положения равновесия двух атомов микрообласти, а скобки означают усреднение по этим флуктуациям. В работе [96] найдена зависимость $\langle (R - R')^2 \rangle$ от вида спектра неравновесных фононов и расстояния между атомами и показано, что высокочастотные фононы могут «раскачивать» решетку на порядок сильнее, чем фононы с планковской функцией распределения и с той же локальной плотностью энергии.

Подчеркнем, что речь не идет ни о каких светоиндуцированных разворотах групп атомов друг относительно друга: атомы чисто статистически занимают новые положения, и разрыв связей между ними возможен, но необязателен. Здесь уместно напомнить, что большинство авторов, изучавших фотопревращения в ХСП, оперируют именно понятиями разрыва связей и перемещением определенных атомных группи-

ровок с образованием новых квазистабильных структур. Но, как считает Немилев [94], переключение связи может произойти лишь при дополнительном конфигурационном разупорядочении структуры в области вокруг места переключения, т. е. разрыв связи должен рассматриваться как следствие перемещений атомов, а не его причина. Область разупорядочения, сопутствующая разрыву или переключению связи, включает в себя ~ 100 атомов. Интересно, что это число не зависит от химической природы материалов [97].

В дискуссиях по поводу модели локального разогрева часто возникал вопрос: зачем привлекать представления о существовании мелкодисперсных оптически анизотропных структурных элементов? Может быть, вполне можно обойтись предположением о существовании анизотропных локальных центров типа F_a - и M -центров в щелочно-галоидных кристаллах? Напомним, однако, что F_a - и M -центры в кристаллах возникают из-за ориентирующего действия упорядоченной кристаллической решетки, а в стеклах этого нет. Локальный центр характеризовался бы выделенной полосой поглощения в оптическом спектре, но этого не наблюдается экспериментально: фотоиндуцированный дихроизм четко привязан к краю поглощения и схож по величине с дихроизмом соответствующих кристаллов-прародителей.

Можно произвести количественную оценку дихроизма светочувствительных центров, используя следующую модель процесса фотонаведения анизотропии. Будем считать, что пленка представляет собой систему одинаковых анизотропных не взаимодействующих «частиц», каждая из которых, поглотив квант света, может изменить произвольно свою ориентацию. Поглощение кванта света дихроичной частицей описывается тремя значениями коэффициента поглощения: k_x, k_y, k_z , что соответствует главным осям тензора поляризуемости частицы. Дихроизм можно характеризовать двумя безразмерными отношениями: k_y/k_x и k_z/k_x . Из эксперимента также извлекаются два безразмерных параметра: $D_{\perp}/D_{\parallel} = 1,2$ (D_{\perp} и D_{\parallel} — оптические плотности перпендикулярно и параллельно оптической оси) — в состоянии насыщения (для As_2S_3) и отношение скоростей записи и перезаписи дихроизма $\frac{dD}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} : \frac{dD}{dt} \Big|_{t=t_{обр}} = 2 \pm 0,05$. Можно по-

строить номограммы, связывающие измеряемые в экспериментах параметры дихроизма с дихроизмом отдельного элемента. Из опытов следует, что дихроизм отдельных элементов составляет $d_z = 3,8 \pm 0,2$; $d_y = 1,6 \pm 0,4$. Эти величины очень близки к значениям величины дихроизма для кристаллического As_2S_3 .

Хотя рассмотренная модель базировалась на самых общих предположениях, порядок величины она дает, по-видимому, правильный. Это позволяет считать весьма вероятным предположение о том, что пленки практически целиком состоят из микрообластей (анизотропных структурных элементов), дихроизм которых близок к дихроизму соответствующих кристаллов.

При расчетах предполагалось, что все «частицы» одинаковы. Можно, вообще говоря, рассмотреть ситуацию, когда не все «частицы» анизотропны. В этом случае величина дихроизма анизотропных «частиц» должна быть еще выше. Не видно, однако, оснований предполагать, что в пленках могут существовать микрообласти, имеющие большую анизотропию, чем соответствующий кристалл.

Что же это за анизотропные структурные элементы? Вспомнив длительную дискуссию о строении стекла, приходим к выводу, что речь должна идти о микрообластях (анизотропных структурных элементах), в которых атомы расположены весьма закономерным образом, подобно тому, как это имеет место в кристаллах, причем говорится не о частичной кристаллизации стекла, не о «кристаллических зародышах», а об областях непрерывной сетки.

Ранее неоднократно подчеркивалось, что оптические свойства засвеченной до насыщения пленки ХСП не зависят от предыстории, а изме-

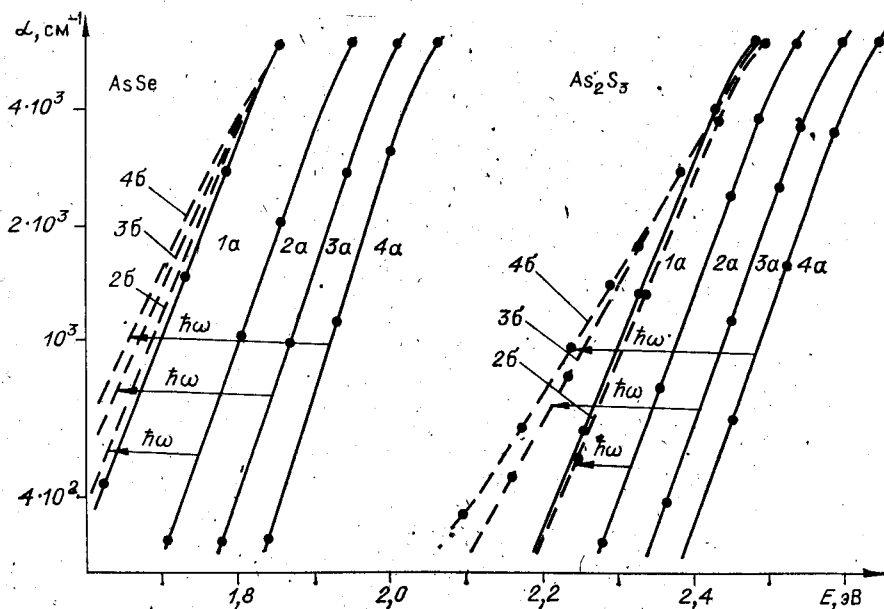


Рис. 4. Коэффициент поглощения для пленок AsSe при температурах 430, 300, 200, 100 К (кривые 1а — 4а соответственно) и облученных AsSe пленок при температурах 300 К (2б), 200 К (3б), 100 К (4б).

То же для пленок As₂S₃, только для кривой 1а температура 400 К.

ряемое при $T = 293$ К положение края оптического поглощения (КОП) предварительно облученного при некоторой температуре $T = T_{\text{exp}}$ образца смещается в более длинноволновую область с понижением T_{exp} [92].

Если коэффициент поглощения α облученного до насыщения образца измерять при той же температуре $T = T_{\text{exp}}$, при которой осуществлялось экспонирование, то обнаруживаются новые закономерности фотопотемнения: положение края оптического поглощения облученного образца практически не зависит от температуры при экспонировании [98].

Опыты проводились на образцах AsSe и As₂S₃ (рис. 4).

При охлаждении образца AsSe происходит сдвиг КОП в сторону больших энергий $1а \rightarrow 2а \rightarrow 3а \rightarrow 4а$. Последующее облучение при указанных температурах (293, 200, 100 К) приводит к фотопотемнению. При этом, как видно из рис. 4, для облученного образца положение края поглощения, измеряемое при температурах экспонирования, не меняется (2б, 3б, 4б), различаются лишь наклоны урбахова края: Отметим, что такое же положение занимает КОП отожженной пленки при температуре 430 К.

Измерения, проведенные на пленках As₂S₃, обнаружили аналогичную зависимость фотопотемнения от температуры при экспонировании, но в случае As₂S₃ положению края поглощения облученного образца соответствует положение КОП отожженной пленки при $T = 400$ К (см. рис. 4). Эти результаты согласуются с полученными ранее в работе [99], где было показано, что в диапазоне температур $T = 20 \div 80^\circ$ С коэффициент поглощения засвеченной пленки As₂S₃ не зависит от T при экспонировании.

Авторы [98] сделали вывод, что положение КОП облученного образца соответствует положению КОП отожженной пленки при некоторой характерной температуре T_k ($T_k = 430$ К для AsSe и $T_k \sim 400$ К для As₂S₃) и практически не зависит от температуры при экспонировании. С учетом кинетической теории стеклования и с использованием модели локального разогрева такой результат хорошо понятен: возбуждение микрообъема и последующее его резкое охлаждение за счет диссипации

энергии в окружающую сетку стекла «вмораживают» свойства, эквивалентные свойствам равновесной структуры при $T \sim T_g$.

Возникающее при локальном разогреве «замораживание» структуры вблизи температуры размягчения должно приводить к увеличению среднего межатома расстояния, соответствующего его изменениям при нагреве равновесной структуры до $T \sim T_g$, что обеспечит макроскопическое увеличение толщины образца: $\Delta d/d = \beta \Delta T = \beta (T_g - T_{\text{exp}})$, где β — коэффициент температурного расширения, а T_{exp} — температура при облучении. Подставляя для As_2S_3 значение $\beta = 2,46 \cdot 10^{-5}$ 1/град [100] и $T_g = 450$ К, получим $\Delta d/d \approx 0,39\%$ при $T = 293$ К и $\Delta d/d \sim 0,71\%$ при $T = 163$ К, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в [77] (соответственно $0,38 \div 0,51$ и $0,71\%$).

Таким образом, механизм локального разогрева связывает свойства облученных до насыщения образцов со значениями этих же свойств отожженной структуры при некоторой температуре $T_k \sim T_g$. Следовательно, изменение температуры размягчения должно приводить к соответствующим изменениям T_k . Корреляция динамического диапазона фотопотемнения и T_g для составов $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ отмечалась авторами [101], а для составов $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ — авторами [98].

Спектральная зависимость квантового выхода η фотоструктурных превращений для пленок As_2S_3 измерена в [102]. Величина η достигает насыщения лишь при энергиях квантов, существенно больших оптической ширины зоны E_g . Это означает, что вероятность процесса, приводящего к фотоструктурным превращениям, зависит от взаимодействия между возбужденными электроном и дыркой.

Двустадийный процесс передачи энергии поглощенного кванта света решетке хорошо учитывает специфику стеклообразного состояния (наличие микрообластей с ближним порядком, температуру размягчения) и не противоречит ни одному из наблюдаемых до сих пор экспериментальных фактов. Какие же альтернативные возможности существуют для описания фотоструктурных превращений в ХСП?

Иногда для объяснения фотопревращений привлекаются модели, связывающие возникшее изменение свойств с фазовым разделением, флуктуациями состава, плотности и т. д. [103, 104]. Интересна в этом отношении работа [103]. Для объяснения изменения знака приращения оптической плотности ΔD при освещении пленок системы As—Ge—Se с изменяющимся содержанием Ge авторы [103] привлекли композиционное разделение компонент за счет инициируемой светом самодиффузии. Изменение знака ΔD связано, по их предположениям, с образованием микрообластей, соответственно обогащенных и обедненных германием. Они вычислили пропускание неоднородных пленок и по экспериментальным данным сделали попытку оценить размеры включений. По данным [103] размеры микровключений не превосходят $(5 \div 25)10^{-3}$ мкм. Изменения ΔD в модели [103] связаны с изменением эффективной ширины запрещенной зоны во включениях (микронеоднородностях) из-за изменения состава. Но эффективная ширина запрещенной зоны меняется и из-за структурных перестроек (как в модели локального разогрева). С точностью до такой поправки расчеты, проведенные в [103], по-видимому, справедливы, а оценка характерного размера микрообластей сверху не противоречит другим данным об их размерах. Вероятнее всего, структуры свеженанпыленных пленок с разным содержанием Ge в разной степени отличаются от равновесных. В подтверждение этого тезиса можно сослаться на наши результаты по As—Ge—Se -системам [105], которые под действием света вели себя точно в соответствии с предсказаниями модели локального разогрева.

Заключение. С учетом рассмотренных выше результатов можно сформулировать утверждение самого общего плана: в средах с дисперсией пространственных свойств энергия возбуждения локализуется на масштабах порядка радиуса корреляции структуры. Передача энергии от электронной подсистемы к ионному остову осуществляется в два

этапа: на первом происходит генерация высокочастотных локальных фононов в микрообласти, ограниченной радиусом корреляции структуры, а на втором — перекачка тепла в длинноволновые колебания.

Идея о возможности локализации энергии (локализации фононных мод) на подобных масштабах восходит, по-видимому, к работам Френкеля. Он, в частности, рассматривал релаксационный механизм следующего вида: вакансия, потеряв свою структурную индивидуальность, может поделиться своим объемом с атомами ближайшего окружения. В совокупности они создадут область локального разупорядочения, в которой n атомов занимают объем, принадлежащий $n + 1$ позициям. Полагая, что структура этой области подобна структуре расплава, и учитывая, что плавление плотноупакованных структур сопровождается положительным скачком объема $\sim 3 \cdot 10^{-2}$, можно убедиться, что $n \approx 30$.

У теоретиков возможность существования локального разогрева не вызывает возражений. Впервые локальные фононы изучались Лифшицем [106]. Локальные фононные колебания связаны с точечными и линейными дефектами кристаллической решетки и с поверхностью кристалла. Наиболее изученный случай — электронно-колебательные переходы в примесных центрах [107]. Можно ожидать, что если безызлучательная рекомбинация происходит на глубокий центр, то величина локально выделяющейся энергии соответствует термической глубине ловушки.

В средах с дисперсией пространственных свойств колебания локализуются автоматически: они «заперты» внутри области корреляции структуры и обладают своеобразным спектром, зависящим от характерного размера (присутствуют только фононы с волновыми числами от $k_{\max} \sim k_d$ до $k' \sim 1/r$, где r — размер микрообласти). Избыточная энергия, связанная с локальными колебаниями, расплывается только за счет фонон-фононного взаимодействия, и время жизни перегретой области может на 2—3 порядка превысить характерные фононные частоты. Это замедление отвода энергии превращает «безобидный» квант света в источник мощной накачки, и, грубо говоря, микрообласть «взрывается».

Состояние микрообласти после «взрыва» зависит от конкретного вида материала. В халькогенидных стеклах структура замораживается при $T_h \sim T_g$; в галлодосеребряных материалах активируется распад k -центров; в реальных кристаллах резко ускоряются релаксационные процессы, связанные с неравновесностью начального состояния, возникшей в процессе изготовления образца, его отжига, легирования, обработки ионизирующими облучениями и т. д.*

Прямые методы наблюдения структурных перестроек внутри микрообласти практически отсутствуют. Исключением является метод поляризационной спектроскопии, использованный в работах [89—91]. С его помощью удалось подробно исследовать кинетику процесса фотонаведения дихроизма и определить параметры микрообластей в халькогенидных и фотохромных стеклах.

Прекрасную работу выполнили авторы [108]. В ней определен спектр неравновесных фононов, рожденных при безызлучательных переходах в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ (рис. 5). Экспериментальные данные свидетельствуют о преобладании в спектре высокочастотных фононов. Через время $\tau \sim 10^{-8}$ с после оптического возбуждения на максимальной частоте детектора (~ 3 ТГц) экспериментальные числа заполнения на 3 порядка больше, чем для теплового спектра. Низкие частоты, наоборот, сильно подавлены по сравнению с тепловым спектром. На том же рис. 5 показана эволюция функции распределения неравновесных фононов. Видно, что максимум функции распределения не сдвигается в течение всего времени измерений. Он соответствует фононам с частотой $\omega = 1,5 \times 10^{12}$ с⁻¹. С учетом того, что средняя скорость звука в CaF_2 равна

* Изменения структуры под действием света служат причиной деградации фотоэлектрических свойств некоторых тонкопленочных датчиков, солнечных элементов на основе Si : H, многослойных «сандвичей» различного назначения.

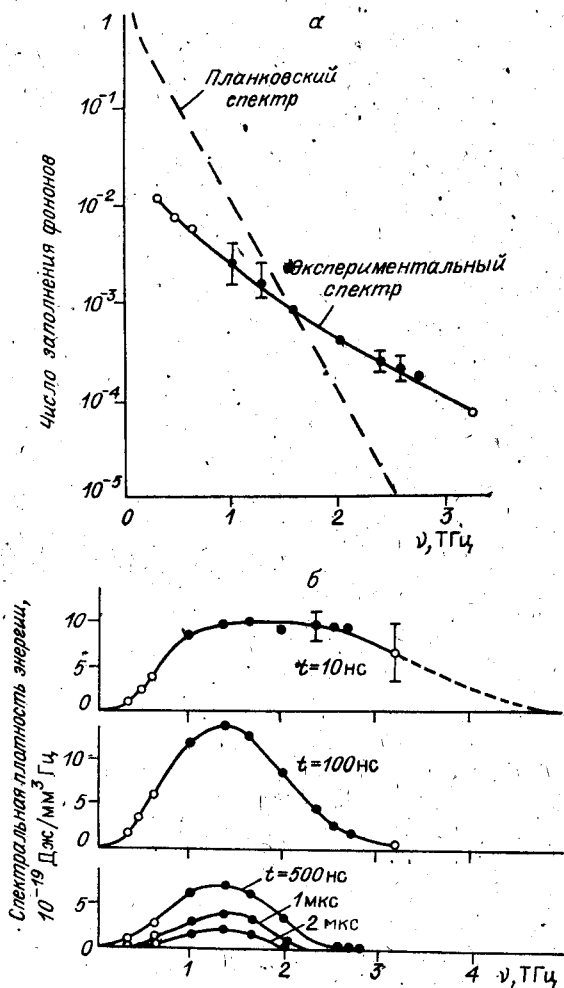


Рис. 5. Данные эксперимента [108]:

a — число фононов, рожденных в безызлучательных периодах в CaF_2 : Eu^{2+} ; b — спектральная плотность энергии нетепловых фононов в CaF_2 : Eu^{2+} для различных времен t после импульсного лазерного возбуждения. Масштаб частот доходит до частоты, типичной для поперечных акустических фононов на границе зоны в CaF_2 . Штриховая часть верхней кривой — предполагаемая.

$4 \cdot 10^5$ см/с, длина волны этих фононов равна $3 \cdot 10^{-7}$ см, что очень напоминает размер микрообластей в стеклах и аморфных материалах. В случае [108] этот размер соответствует, по-видимому, размеру области вокруг иона Eu^{2+} , в которой искажена решетка.

В одной из последних публикаций [109] ее авторы обобщили свои многолетние исследования по взаимодействию света с различными материалами. Они показали, что под действием света могут возникать новые лабильные, т. е. неустойчивые вне светового поля, фазы различных молекулярных веществ [110] и фотосегнетоэлектриков [111]. Параметры, определяющие существование возможных стабильных и ла-

бильных фаз (температура и давление), непрерывно зависят при этом от интенсивности облучения. Как утверждают авторы [109], наблюдение обратимых и непрерывных смещений границ фазовых равновесий под действием актиничного света возможно только при превышении некоторых пороговых значений его интенсивности.

Кроме исследования стационарных фазовых состояний, возникающих под действием актиничного излучения, детально изучались явления инициирования светом переходов от метастабильных фаз к стабильным. Фотоиндуцированный переход аморфных фаз в кристаллические наблюдался у различных диарилэтиленов [112], а фотокристаллизация исходно переохлажденных расплавов и растворов обнаружена у ряда многокомпонентных систем на основе антрацена, его производных и серы [113]. Подобные результаты получены и другими авторами (например, [114]).

Обнаруженную совокупность явлений изменения условий стабильности и сосуществования фаз под влиянием света авторы [109] предлагают рассматривать как единый эффект фотоиндуцированного смещения границ фазовых равновесий — фотофазовый эффект. Отмечая совершенно справедливо, что все экспериментально наблюдаемые фотофазовые явления протекают в существенно неравновесных системах и неравновесность является их характерным свойством, авторы [109] делают вывод, что фотофазовые явления нельзя теоретически обосновать ни методами статистической физики, ни с помощью имеющегося аппарата термодинамики неравновесных процессов.

Приведенные в [109—114] экспериментальные данные так же, как и эксперименты по стеклам SiO_2 [115], органике [116], стеклам на основе теллура [117] и т. д., хорошо объясняются с позиций локализации возбуждений в материалах с дисперсией пространственных свойств, которая изложена в настоящей работе. Можно сказать, что двустадийный процесс передачи энергии поглощенного кванта света решетке служит микроскопической основой для объяснения фотофазовых явлений. Локализация энергии на малых масштабах позволяет рассматривать коллективные возбуждения (локальные фононы) как первопричину фотоиндуцированных изменений оптических и электрофизических свойств материалов. Механизм ограничения размера (радиус локализации) может быть разным: в случае реальных кристаллов (т. е. кристаллов с примесями, дефектами, структурными нарушениями и т. д.) роль характерного размера играет радиус искаженной решетки вблизи примесей и собственных дефектов; в стеклах — радиус корреляции структуры; в сложных молекулах — ее отдельные фрагменты. Локальные фононы «разрыхляют» решетку, делают возможным выборочный разрыв связей, способствуют образованию молекулярных димеров или изомеров, снимают стерические запреты и т. д. Существование неустойчивых вне светового поля фаз [109] можно трактовать либо как появление новых короткоживущих центров [45], либо как следствие чрезмерной «жесткости» решетки: чем короче время жизни новых центров и чем выше жесткость (вязкость), тем большая интенсивность облучения требуется для их экспериментального обнаружения.

Накопленный к настоящему времени опыт по изучению взаимодействия света с различными материалами не противоречит представлениям о локализации возбуждений, о двустадийном процессе передачи энергии поглощенных квантов света решетке*. Дисперсия пространственных свойств, присущая в той или иной мере всем материалам, с которыми имеют дело экспериментаторы, обуславливает специфический характер утилизации поглощенной энергии и специфику реакции материала на облучение. Изучение явлений памяти в твердых телах оказывается, таким образом, мощным инструментом познания их структуры на микроуровне, на масштабах порядка двух-трех координационных сфер. Каких-либо других (насколько нам известно) методов для решения такой задачи к настоящему времени нет.

Дальнейшая детализация представлений о поведении неравновесных электронов и роли электрон-фононного взаимодействия в средах с пространственной дисперсией, подкрепленная новыми экспериментальными исследованиями, приведет к созданию последовательной теории неупорядоченных твердых тел и обеспечит направленный синтез новых светочувствительных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morgan C. J., Smith D. J. Thermal condition in glasses and polymers at low temperatures.— J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, vol. 7, N 4, p. 649.
2. Nemanich R. J. Low-frequency in elastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys.— Phys. Rev. B., 1977, vol. 16, N 4, p. 1665.
3. Amorphous Solids: Low-Temperature Properties/Ed. W. A. Phillips.— Berlin: Springer-Verlag, 1981.
4. Ashkin A. et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 .— Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 9, N 1, p. 72—74.
5. Chen F. S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 .— J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, N 8, p. 3389—3396.
6. Chen F. S., La Macchia Y. T., Fraser D. B. Holographic storage in lithium niobate.— Appl. Phys. Lett., 1968, vol. 13, N 7, p. 223—225.
7. Ангерт Н. Б., Папков В. А., Соловьева Н. М. Оптически наведенная неоднород-

* Хотя в данной работе везде речь шла об оптическом возбуждении электронной подсистемы, не надо думать, что процессы релаксации как-либо изменятся, если мы возбудим электронную подсистему другим способом (жестким излучением, частицами и т. д.).

- ность показателя преломления в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 .— ЖЭТФ, 1972, т. 62, № 5, с. 1666—1672.
8. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития: Материалы для нелинейной оптики.— М.: Наука, 1975.
 9. Воронов В. В., Кузьминов Ю. С., Осико В. В. Оптически индуцированное изменение показателя преломления в сегнетоэлектрических кристаллах и его использование для создания обратимой голографической памяти.— Квант. электроника, 1976, т. 3, № 10, с. 2101—2126.
 10. Шувалов Л. А., Волк Т. Р. Эффект фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах.— В кн.: Актуальные проблемы современной физики сегнетоэлектрических явлений. Калинин: КГУ, 1978, с. 31—70.
 11. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process in LiNbO_3 .— Appl. Phys. Lett., 1974, vol. 25, N 4, p. 233—235.
 12. Kratzig E., Kurz H. Spectroscopic investigation of photovoltaic effects in doped LiNbO_3 .— J. Electrochem. Soc., 1977, vol. 124, N 1, p. 131—134.
 13. Amodei J. J., Staebler D. L. Holographic recording in LiNbO_3 .— RCA Rev., 1972, vol. 33, N 1, p. 71—76.
 14. Дейген Н. Ф., Одулов С. Г., Соскин М. С., Шанина Б. Д. Фазовые голографические решетки в неметаллических кристаллах.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 1895—1897.
 15. Попов Б. Н., Фридкин В. М. Аномальный фотовольтаический эффект в некоторых кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 710—714.
 16. Шварц К. К., Готлиб В. И., Кристансон Я. Ж. Оптические регистрирующие среды.— Рига: Зинатне, 1976, с. 66—107.
 17. Леванюк А. П., Осипов В. В. К теории фотоиндуцированного изменения показателя преломления.— ФТТ, 1975, т. 17, № 12, с. 3595—3602.
 18. Леванюк А. П., Осипов В. В. Механизмы фоторефрактивного эффекта.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 4, с. 752—769.
 19. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики.— М.: Наука, 1979.
 20. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. О механизме оптического повреждения электрооптических кристаллов.— ФТТ, 1974, т. 16, № 6, с. 3694—3696.
 21. Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии.— УФН, 1980, т. 130, № 3, с. 415—458.
 22. Анцибгин В. Д. и др. Пространственные и временные характеристики оптической записи в нелегированных кристаллах LiNbO_3 .— Автометрия, 1976, № 4, с. 7—13.
 23. Белиничер В. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И. Фотоиндуцированные токи в сегнетоэлектриках.— Там же, с. 23—28.
 24. Белиничер В. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И. Исследование механизмов памяти в кристаллах LiNbO_3 .— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 733—737.
 25. Малиновский В. К., Стурман Б. И. К описанию фотогальванического эффекта в кристаллах с малой подвижностью.— ФТТ, 1980, т. 22, № 12, с. 3678—3683.
 26. Канаев И. Ф., Malinovsky V. K., Sturman B. I. Investigation of photoinduced scattering in LiNbO_3 crystals.— Opt. Comm., 1980, vol. 34, N 1, p. 95—100.
 27. Малиновский В. К., Стурман Б. И. О релаксационных токах в твердых телах.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 1, с. 207—215.
 28. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Динамика оптического повреждения в кристаллах ниобата лития.— Автометрия, 1980, № 1, с. 26—38.
 29. Ивченко Е. Л., Пякус Г. Е. Фотогальванические эффекты в полупроводниках.— В кн.: Проблемы современной физики. Л.: Наука, 1980, с. 275—293.
 30. Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл титанат бария.— М.: Наука, 1974.
 31. Сегнетоэлектрики: Сб. работ ЛГПИ.— Л., 1978; Электроны и фононы в сегнетоэлектриках: Сб. работ ЛГПИ.— Л., 1979.
 32. Zilberstein A. Thermally activated trapping in Fe-doped LiNbO_3 .— Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 29, p. 778.
 33. Фридкин В. М., Попов Б. Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках.— УФН, 1978, т. 126, с. 657.
 34. Поляроны: Сб. статей/Под ред. Ю. А. Фирсова.— М.: Наука, 1975.
 35. Зырянов П. С., Клингер М. И. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках.— М.: Наука, 1976.
 36. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников.— М.: Наука, 1978.
 37. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.
 38. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Асимметрия проводимости вдоль оси поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах.— ДАН СССР, 1982, т. 266, № 6, с. 1367—1370.
 39. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Фотогальванический и фоторефрактивный эффекты в кристаллах ниобата лития.— ФТТ, 1982, т. 24, вып. 7, с. 2149—2158.
 40. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона.— М.: Наука, 1979.
 41. Завт Г. С. Теория колебаний кристаллической решетки.— Тарту: ТГУ, 1966.
 42. Кив А. Е. Физические процессы в кристаллах с дефектами.— Киев: ИФ АН УССР, 1972.

43. Кив А. Е., Оксендлер Б. Л. Взаимодействие лития с дефектами в кремнии.— ФТП, 1969, т. 3, с. 1178.
44. Volk T. R., Mednikov S. V., Shuvalov L. A. Relaxation currents in polar dielectrics.— In.: Proc. Intern. Conf. "Defects in Insulating Crystals". Riga: Zinatne, 1981, p. 376—377.
45. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Фотоиндуцированное усиление квантового выхода фотогальванического эффекта в LiNbO_3 .— ФТТ, 1984, № 12.
46. Stookey S. D. Silver-halide photochromic glasses.— Ceramic Industry, 1964, N 4, p. 97.
47. Цехомский В. А. Фотохромные стекла.— ОМП, 1967, № 7, с. 58—61.
48. Megla G. K. Optical properties and applications of photochromic glass.— Appl. Opt., 1966, N 5, p. 945—960.
49. Туниманова И. В. Исследование фотохромных стекол на основе галогенидов серебра с целью использования их в запоминающих устройствах: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук.— Л.: ГОИ, 1973.
50. Smith G. P. Size and shape of particles in photochromic glass.— В кн.: VII конгресс по стеклу. Брюссель, 1965, т. III, № 2, с. 108.
51. Smith G. P. Electron microscopy investigation of silver halide photochromic glasses.— J. Materials Sci., 1967, vol. 2, p. 139.
52. Armistead W. H., Stookey S. D. Photochromic silicate glasses sensitized by silver halides.— Science, 1964, vol. 10, N 4, p. 150—154.
53. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Степанов С. А., Цехомский В. А. Исследование оптических свойств фотохромных стекол, сенсibilизированных хлористым серебром.— Электрон. техника. Сер. VI. Микроэлектроника, 1968, вып. 1, с. 50—56.
54. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Цехомский В. А. Спектральные исследования фотохромных стекол, сенсibilизированных галогенидами серебра.— ЖНПФФК, 1972, т. 17, № 1, с. 27—35.
55. Gurney R. W., Mott N. F. The theory of photolysis of silver bromide and the photographic latent image.— Proc. Royal Soc. (London). Ser. A, 1938, vol. 164, N 917, p. 151—167.
56. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение.— М.: Химия, 1977.
57. Matejec J. Spontane Bildung von Silberkeimen am Halogensilber beim Belichten mit hohen lichtintensitäten.— Zs. Elektrochem., 1962, Bd 66, S. 459.
58. Глауберман А. Е. Международный конгресс по фотографической науке: Сб. докл.— М., 1970, докл. А. 25.
59. Галанин Е. А. Термодинамическая теория фотографического процесса. I. Термодинамика фазовых переходов и созревание фотографических эмульсий.— ЖНПФФК, 1968, т. 13, вып. 3, с. 203.
60. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения.— М.: Наука, 1972.
61. Савостьянова М. В. Рассеяние и поглощение света сферическими частицами серебра.— Изв. Физ.-мат. ин-та им. В. А. Стеклова, 1930, № 3, с. 169.
62. Brown F. C., Wainfan N. Photolytic darkening and electronic range in AgCl .— Phys. Rev., 1957, vol. 105, N 1, p. 93—99.
63. Moser F., Nail N. R. Silver formation under low exposure.— J. Phys. Chem. Sol., 1959, vol. 9, p. 217.
64. Аникин А. А., Малиновский В. К. Спектральные свойства статистических систем невзаимодействующих эллипсоидальных частиц серебра малого размера.— Автометрия, 1978, № 1, с. 61—65.
65. Anikin A. A., Malinovsky V. K. The structure of colour centers in photochromic glass.— J. of Non-Cryst. Sol., 1979, vol. 34, p. 393—403.
66. Gans R. Uber die form ultramikroskopischer silver teilchen.— Ann. der Physik, 1915, Bd 47, S. 270—284.
67. Kreibitz U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence.— J. Phys. F. Metal. Phys., 1974, vol. 4, p. 999—1014.
68. Аникин А. А., Малиновский В. К., Цехомский В. А. Спектральные исследования галогидосеребряных фотохромных стекол.— Автометрия, 1978, № 1, с. 65—71.
69. Anikin A. A., Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. On the mechanism of Weigert effect in silver halide materials.— J. of Optics (Paris), 1981, vol. 12, p. 115—121.
70. Болдырев В. В. О некоторых особенностях механизма реакций термического распада твердых тел.— Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 5, с. 1179.
71. Chibisov K. V. Festkorperchemie.— Leipzig: Vld. Grundstoffindustrie, 1973, p. 458.
72. De Neufville J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R. Photostructural transformation in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films.— J. Non-Cryst. Sol., 1973/74, vol. 13, N 2, p. 191—223.
73. Любин В. М. Изменения в структуре и свойствах ХСП, стимулированные внешними воздействиями.— В кн.: Сб. докл. на между. конф. «Аморфные полупроводники-78». Пардубице, 1978, с. 20—27.
74. Street R. A., Mott N. F. States in the gap in glassy semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 35, N 20, p. 1293.
75. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors.— Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 37, N 22, p. 1504.
76. Аверьянов В. А., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М. Термооптические

- переходы при фотоструктурных превращениях в ХСП.— Письма в ЖЭТФ, 1979, № 9, вып. 30.
77. Tanaka K. Reversible photostructural change: mechanism, properties, and applications.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1980, vol. 35—36, p. 1023.
 78. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Модель фотоструктурных изменений в пленках ХСП.— Новосибирск, 1979. (Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ИАиЭ; 106).
 79. Phillips J. C. The physics of glass.— *Physics Today*, February 1982, p. 1—7.
 80. Лебедев А. А. Исследование структур стекол с помощью спектрально-оптических методов.— В кн.: Стеклообразное состояние: Тр. III Всесоюз. совещ. Л.: АН СССР, 1960, с. 7—13.
 81. Zachariassen W. H. The vitreous state.— *J. Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, N 3, p. 162.
 82. Вайнолин А. А., Порай-Кошиц Е. А. Рентгенографическое исследование стеклообразных халькогенидов мышьяка.— В кн.: Стеклообразное состояние: Тр. III Всесоюз. совещ. Л.: АН СССР, 1960, с. 470—473.
 83. Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводников в некристаллических состояниях.— УФН, 1976, т. 120, № 4, с. 581—612.
 84. Займан Д. М. Модели беспорядка.— М.: Мир, 1982.
 85. Tauc J. Infrared and Raman spectroscopy of amorphous semiconductors.— In: *Phys. Struct. Disord. Solids*. N. Y.— L., 1976, p. 524—540.
 86. Zallen R., Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L. Electronic structure of crystalline and amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 .— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, p. 1564—1567.
 87. Захаров В. П., Герасименко В. С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии.— Киев: Наук. думка, 1976.
 88. Griffiths J. E., Espinosa G. P., Phillips J. C., Remeika J. P. Raman spectra and athermal laser annealing of $Ge(S_xSe_{1-x})_2$ glasses.— *Phys. Rev.*, 1983, vol. 28, p. 4444.
 89. Жданов В. Г., Малиновский В. К. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках As_2S_3 .— Письма в ЖТФ, 1977, т. 3, № 18, с. 943—946.
 90. Zhdanov V. G., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Malinovsky V. K. Photoinduced optical anisotropy in chalcogenide vitreous semiconducting.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1979, vol. 52, p. 621.
 91. Zhdanov V. G., Malinovsky V. K., Nikolova L. P., Todorov T. Photoinduced dichroism in light-sensitive suspension layers of As_2S_3 dispersed in gelatin.— *Opt. Comm.*, 1979, vol. 34, N 3, p. 329—331.
 92. Жданов В. Г., Малиновский В. К., Соколов А. П. Фотоиндуцированные изменения структуры пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников.— *Автометрия*, 1981, № 5, с. 3—13.
 93. Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors.— *J. of Non-Cryst. Sol.*, 1982, vol. 51, p. 31—44.
 94. Немилев С. В. Термодинамические функции неравновесных неупорядоченных систем при абсолютном нуле и природа стеклообразного состояния.— *ФХС*, 1982, т. 8, № 1, с. 11—24.
 95. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов.— М.: Мир, 1968.
 96. Малиновский В. К., Новиков В. Н. Неравновесные фононы и фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклах.— Новосибирск, 1983. (Препринт/АН СССР, Сиб. отд-ние, ИАиЭ; 214).
 97. Немилев С. В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование.— *Физика и химия стекла*, 1978, т. 4, № 2, с. 129—148.
 98. Malinovsky V. K., Sokolov A. P., Zhdanov V. G. Amplitude of photostructural changes in chalcogenide vitreous semiconductors.— *Solid State Comm.*, 1984, vol. 51, N 8, p. 647—650.
 99. Kimura K., Nakata H., Murayama K., Ninomiya T. Interrelation between glass transition and reversible photostructural changes.— *Solid State Comm.*, 1981, vol. 40, p. 551.
 100. Оптические материалы для инфракрасной техники.— М.: Наука, 1965, с. 278.
 101. Мамедов С. Б., Михайлов М. Д., Печерицын И. М. Фотоструктурные превращения в стеклах системы Ce—Se.— *Физика и химия стекла*, 1981, т. 7, № 4, с. 503—506.
 102. Жданов В. Г., Малиновский В. К., Соколов А. А., Соколов А. П. Спектральная и полявая зависимости квантового выхода фотоструктурных превращений в пленках As_2S_3 .— *Автометрия*, 1983, № 5, с. 106.
 103. Бальмаков М. Д., Новоселов С. К. Оптическое пропускание микронеоднородных стеклообразных пленок.— В кн.: Аморфные и стеклообразные полупроводники. Калининград: КГУ, 1977, вып. 2, с. 64—71.
 104. Дулепов Е. В., Иванченко В. А., Цукерман В. Г., Чернышева Н. Ю. Структурно-морфологические превращения в пленках сульфида мышьяка, индуцированные освещением и термообработкой.— *Автометрия*, 1980, № 6, с. 85—91.
 105. Жданов В. Г., Кокорина В. Ф., Малиновский В. К., Яковук О. А. Эффекты фотопросветления, фотопотемнения и фотоиндуцированной анизотропии в пленках $As_{35}Ge_{10}Se_{55}$.— В кн.: Фотохимические методы регистрации информации и полупроводниковая фотография. Вильнюс, 1980, с. 83—85.
 106. Лифшиц И. М. Оптическое поведение неидеальных кристаллических решеток в ИК-области.— *ЖЭТФ*, 1942, т. 12, с. 156.

107. Ребане К. К. Теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.— М.: Наука, 1968.
108. Baumgarth R., Engelhardt M., Renk K. F. Spectral distribution of high-frequency phonons generated by non-radiative transitions.— Phys. Lett., 1983, vol. 94A, p. 55.
109. Алфимов М. В. и др. Фотофазовый эффект.— ДАН СССР, 1984, т. 276, № 2, с. 360—362.
110. Аптекарь И. Л., Галашин А. Е., Галашин Е. А., Яковлев В. Б. О понижении температуры плавления в молекулярных кристаллах при фотовозбуждении.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 5, с. 453; Галашин А. Е., Яковлев В. Б. Фазовые диаграммы антраценов под действием УФ-излучения.— Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 5, с. 458.
111. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики.— М.: Наука, 1979.
112. Алфимов М. В., Разумов В. Ф. Пороговые явления и фазовые превращения при фотоллизе стеклообразного цис-ди-(α -нафтил)-этилена.— ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 599.
113. Галашин Е. А., Кириленко Г. В.— В кн.: Процессы усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981, с. 11.
114. Phillips J. C. Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses.— J. of Non-Cryst. Sol., 1984, vol. 63, p. 347—355.
115. Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах.— М.: Энергоиздат, 1982.
116. Алфимов М. В., Разумов В. Ф. Бессеребряный фотографический процесс, основанный на фотохимическом инициировании фазового превращения вещества.— ДАН СССР, 1981, т. 260, № 6, с. 1383—1386.
117. Петровский Г. Т. и др. Терморadiационные эффекты в стеклах.— ДАН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 97—100.

Поступила в редакцию 30 июля 1984 г.

УДК 539.12.01(048)

Ф. Х. ГЕЛЬМУХАНОВ

(Новосибирск)

ГАЗОВАЯ КИНЕТИКА В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1. Введение. Среди многочисленных и важных эффектов, известных в физике взаимодействия излучения с веществом, особое место занимает открытое в 1979 г. явление светоиндуцированного дрейфа (СИД) [1, 2]. На его основе произошло качественное изменение в представлениях о природе воздействия излучения на состояние газа. Ранее считалось естественным, что неравновесные условия (по отношению к поступательным степеням свободы) в газе могут быть созданы либо за счет обмена импульсом между излучением и средой (непосредственное силовое воздействие), либо в результате диссипации энергии излучения. В случае явления СИД в изначально равновесном пространственно однородном газе возникают внутренние потоки и градиенты концентраций его компонентов, причем для возникновения этой неравновесной ситуации не требуется ни передачи импульса среде со стороны излучения, ни диссипации энергии излучения. В конечном итоге между излучением и газом происходит лишь «обмен» энтропией, и в этом смысле воздействие излучения можно назвать энтропийным.

Уже на первых этапах исследования СИД стало ясно, что это новое перспективное направление. Перспективность данного направления, конечно, не в последнюю очередь обусловлена возможностями практических применений явления СИД в проблеме разделения компонентов газовых смесей (в частности, изотопов) и в задачах нахождения кинетических характеристик возбужденных частиц. Однако наиболее важным нам представляется то, что с момента открытия СИД с неизбежностью встал вопрос об изменении и обогащении прежних представлений о природе воздействия излучения на среду. Этот вопрос, возможно, не было бы смысла