

9. Бедельбаева Г. Е., Колобов А. В., Любин В. М. // ЖНиПФиК.—1987.—32.—С. 208.
10. Kolobov A. V., Elliott S. R., Steel A. T. // Phys. Rev.—1990.—B41.—P. 9913.
11. Steel A. T., Greaves G. N., Owen A. E. // J. Non-Cryst. Sol.—1989.—107.—P. 155.
12. Oldale J. M., Rennie J. H. S., Elliott S. R. // Thin Solid Films.—1988.—164.—P. 467.

Поступила в редакцию 27 ноября 1990 г.

УДК 621.315.592

В. М. Любин, В. К. Тихомиров

(Ленинград)

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ АНИЗОТРОПИЯ И ГИРОТРОПИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

**Введение.** Стеклообразные полупроводники представляют интерес по двум причинам: как модельный материал для исследования физики неупорядоченных структур и как материал, перспективный для прикладных целей. К числу наиболее интересных явлений в стеклообразных полупроводниках относится целый ряд фотоиндукционных эффектов: фотоструктурные превращения [1, 2], фотолегирование металлами [3], фотокристаллизация [4] и т. д. Фотоструктурные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) ведут, в частности, к длинноволновому сдвигу края поглощения — так называемому фотопотемнению (ФП) — и к изменению показателя преломления фоторефракции (ФР).

В [5, 6] установлено, что под действием линейно поляризованного излучения в пленках ХСП, обладающих явлением ФП, наблюдается также возникновение линейного фотоиндукционного дихроизма (ФД) и линейного фотоиндукционного двулучепреломления (ФДв), т. е. фотоиндукционной анизотропии (ФА). Позднее ФА в ХСП наблюдалась в ряде работ [7—11], авторы которых вслед за [5, 6] полагали, что линейно поляризованный свет воздействует в основном на ковалентные связи, сонаправленные с электрическим вектором света, что ведет преимущественно к разрыву или сильному ослаблению именно этих связей, в результате чего в пленке возникает оптическая ось. Таким образом, механизм взаимодействия света с веществом в явлении ФА предполагался таким же, как механизм ФП.

Следует подчеркнуть, что во всех упомянутых работах наблюдалась ФА, индуцированная светом с энергией кванта  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны), вызывающим межзонные электронные переходы.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов, направленных на выяснение микроскопического механизма ФА. Исследования проводились при возбуждении светом как с  $h\nu > E_g$  (с пленочными образцами), так и с  $h\nu < E_g$  (с монолитными образцами). При этом были выявлены новые черты явления ФА, показано различие механизмов ФА и ФП, а также обнаружен целый ряд новых фотоиндукционных эффектов в стеклообразных полупроводниках.

1. ФА в пленках ХСП. Образцы для исследования приготавливались либо методом термического испарения исходных ХСП различного состава

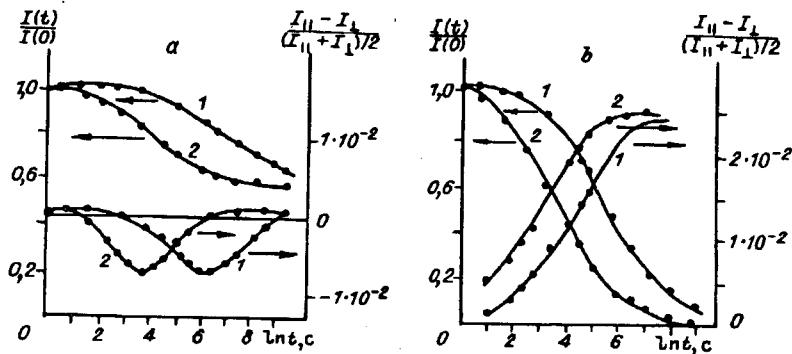


Рис. 1. Кинетика ФП и ФАП при плотностях мощности излучения 50 (1) и 350 мВт/см<sup>2</sup> (2)

в вакууме ( $\rho = 10^{-5} \div 10^{-6}$  мм рт. ст.) из tantalовой лодочки, либо высокочастотным ионно-плазменным распылением на полированные подложки из силикатного стекла. Толщина пленок варьировалась в интервале 0,2–15,0 мкм.

Проводилось параллельное исследование линейного ФД и ФП, а также линейного ФДв и ФР по методике, изложенной в [12, 13].

1.1. *ФД и ФП*. На рис. 1 показана кинетика появления ФП, характеризуемого отношением  $I(t)/I(0)$ , и фотоиндущированной анизотропии пропускания (ФАП), определяемой соотношением  $\frac{I_{||} - I_{\perp}}{(I_{||} + I_{\perp})/2}$

в пленках ХСП состава As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> толщиной 0,2 (а) и 5,5 мкм (б). Как известно [14], именно этот состав ХСП обладает наиболее сильным ФП, и поэтому он выбирался в качестве основного для параллельного исследования ФП и ФД. Рис. 1, а демонстрирует ситуацию, типичную для тонких пленок ( $h < 1,5 \mu\text{m}$ ), слабо поглощающих свет He—Ne-лазера. В таких пленках значение ФП сравнительно невелико, а ФАП изменяется немонотонно и знакопеременно. На рис. 1, б показана ситуация, характерная для толстых пленок ( $h > 1,5 \mu\text{m}$ ), сильно поглощающих свет He—Ne-лазера. В этом случае наблюдается весьма значительное ФП, а ФАП нарастает монотонно и выходит на насыщение. Приводимые в дальнейшем результаты получены на толстых сильно поглощающих пленках, для которых справедлив закон Бугера — Бера. Легко показать, что в этом случае справедливо равенство

$$\frac{I_{||} - I_{\perp}}{(I_{||} + I_{\perp})/2} = \frac{(1 - R_{||}) e^{-\alpha_{||} h} - (1 - R_{\perp}) e^{-\alpha_{\perp} h}}{[(1 - R_{||}) e^{-\alpha_{||} h} + (1 - R_{\perp}) e^{-\alpha_{\perp} h}] / 2} = \beta h + \frac{R_{\perp} - R_{||}}{1 - R_{||}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{\perp}, \alpha_{||}$  и  $R_{\perp}, R_{||}$  — коэффициенты поглощения и отражения соответствующих пучков света;  $h$  — толщина пленки;  $\beta = \alpha_{\perp} - \alpha_{||}$  — линейный ФД. Соотношение (1) получено в приближении малого дихроизма, т. е.  $\beta h \ll 1$ . Анизотропия отражения, выражаемая вторым слагаемым формулы (1) и определяемая линейным ФДв, как нами показано экспериментально, вносит незначительный вклад в анизотропию пропускания, т. е., пренебрегая вторым слагаемым соотношения (1), можно видеть, что экспериментально измеряемая величина  $2(I_{||} - I_{\perp})/(I_{||} + I_{\perp})$  связана простой линейной зависимостью с дихроизмом  $\beta$ .

С ростом толщины пленок от 1,5 до 3,0 мкм ФАП нарастает линейно. При больших толщинах величина ФАП увеличивается более медленно,

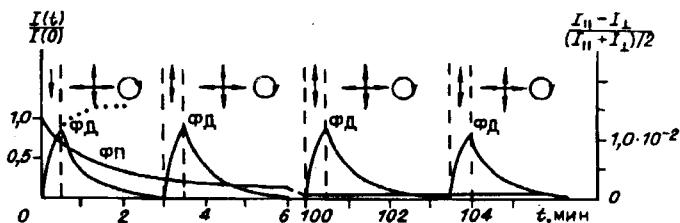


Рис. 2. Кинетика ФП и ФД при плотности мощности излучения 350 мВт/см<sup>2</sup>

а затем перестает нарастать, что, очевидно, обусловлено конечной глубиной проникновения актиничного излучения.

Отметим характерные особенности рис. 1, б. Величина ФД, соответствующая насыщению, не зависит от плотности мощности  $P$  актиничного излучения. Кинетика нарастания ФД в широком временном интервале характеризуется логарифмической зависимостью от времени, причем крутизна логарифмического участка не зависит от  $P$ . Аналогичные результаты характерны и для кинетики ФП.

На рис. 2 показана кинетика изменения ФП и ФД при поочередном воздействии на толстую ( $h = 2,4$  мкм) пленку As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> актиничного линейно поляризованного (символизируется  $\uparrow$ ) и неполяризованного или циркулярно поляризованного излучения ( $\leftrightarrow$  и  $\circ$  соответственно) Не — Не-лазера. Точками показано, какой вид имела кинетика ФД при постоянном облучении пленки линейно поляризованным излучением. Существенно отметить следующее: 1) ФД достигает насыщения значительно раньше ФП; 2) кинетика нарастания и разрушения ФД не зависит от степени ФП образцов; создание и разрушение ФД можно производить даже в условиях полного насыщения ФП; 3) процесс ФП практически не чувствителен к состоянию поляризации излучения.

На рис. 3 демонстрируется сохраняемость эффектов ФД и ФП в темноте при различных температурах. Из рисунка видно, что пропускание фотопотемненной пленки в темноте не изменялось, в то время как ФД обнаружил свойство темновой релаксации: в течение 2–3 ч значение ФД спонтанно уменьшалось до некоторой величины и далее стабилизировалось и оставалось неизменным в течение, по крайней мере, нескольких недель.

По окончании релаксации ФД пленка нагревалась, при этом величина ФД постепенно уменьшалась и примерно при 100 °C ФД вообще исчезал, хотя ФП сохранялся. Заметим, что эта температура существенно ниже температуры размягчения состава As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> ( $T = 180$  °C), при которой происходит исчезновение эффекта ФП.

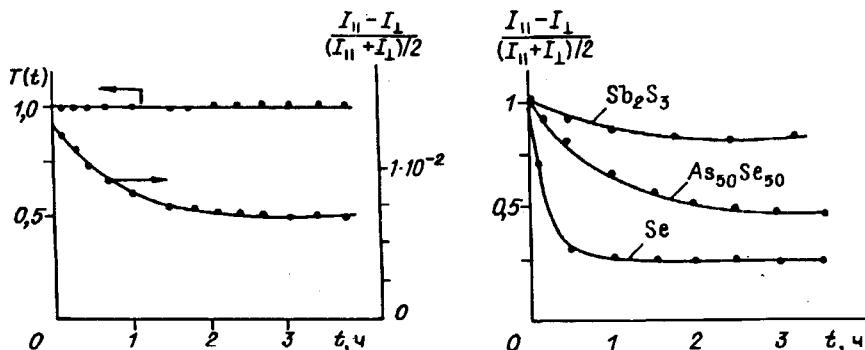


Рис. 3. Темновая релаксация пропускания фотопотемненной пленки ( $T$ ) и ФД при комнатной температуре

Рис. 4. Темновая релаксация ФД в пленках ХСП различного состава

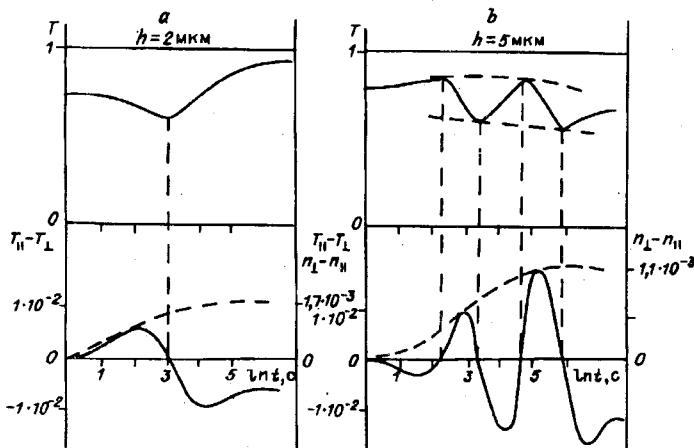


Рис. 5. Кинетика пропускания и ФАП пучка света Не — Не-лазера в пленках  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной 2 (а) и 5 мкм (б)

На рис. 4 представлены нормированные кривые кинетики темновой релаксации ФД при комнатной температуре в пленках ХСП различного химического состава. Видно, что релаксирующая в темноте составляющая ФД зависит от химического состава, уменьшаясь в ряде  $\text{Se} \rightarrow \text{AsSe} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Заметим, что во всех случаях скалярное пропускание при комнатной температуре оставалось неизменным.

Существенно отметить, что большой ФД наблюдался также на тех пленках, на которых было весьма слабое ФП либо фотопотемнение вообще отсутствовало, в частности, на пленках  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ , приготовленных ВЧ-распылением, и на пленках составов  $\alpha-\text{Se}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ .

1.2.  $\Phi P$  и  $\Phi D\omega$ . На рис. 5 приведены типичные временные характеристики пропускания и ФАП в свежеприготовленных пленках  $\text{As}_2\text{S}_3$  при облучении линейно поляризованным излучением  $\text{Ar}^+$ -лазера с плотностью мощности  $30 \text{ мВт}/\text{см}^2$ . Отметим следующие особенности: 1. Кинетика ФАП носит осциллирующий знакопеременный характер, причем число осцилляций увеличивается с ростом толщины пленок  $h$ , а амплитуда осцилляций нарастает во времени и далее выходит на насыщение. 2. Кинетика пропускания также носит осциллирующий характер, причем осцилляции прекращаются одновременно с насыщением ФАП. Экстремумы на кривых пропускания точно соответствуют нулевым значениям на кривых ФАП. При увеличении плотности мощности  $\text{Ar}^+$ -лазера число осцилляций на кривых пропускания и ФАП и их амплитуда не изменяются, но уменьшаются время достижения экстремумов и время выхода на насыщение.

Для качественного объяснения осциллирующего характера кинетики пропускания и ФАП мы воспользовались формулой Эри, известной из теории интерферометра Фабри — Перо и имеющей в случае малых коэффициентов отражения вид:

$$T = 1 - 2R(1 - \cos(4\pi nh/\lambda)), \quad (2)$$

где  $n$  — коэффициент преломления;  $\lambda$  — длина волны света;  $R$  — коэффициент отражения. Легко понять, что ФАП определяется соотношением

$$T_{||} - T_{\perp} = \frac{8\pi Rh}{\lambda} (n_{\perp} - n_{||}) \sin(4\pi nh/\lambda), \quad (3)$$

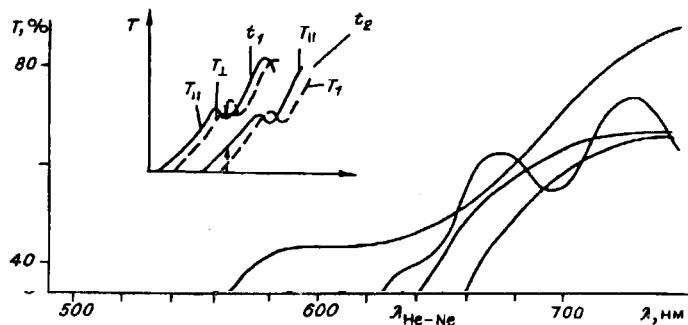


Рис. 6. Спектры пропускания пленок  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  различной толщины, записанные с помощью спектрофотометра СФ-18.

На вставке: анизотропное расщепление спектра пропускания в моменты времени облучения  $t_1$  и  $t_2 > t_1$ . (Направления стрелок отражают знак ФАП)

здесь  $n_{\perp} - n_{\parallel}$  — линейное ФДв. Выражение (2) позволяет сделать заключение о том, что осциллирующий характер пропускания  $T(t)$  обусловлен ФР, и понять, почему с ростом толщины пленок при одинаковой величине ФР число осцилляций нарастает. На основании соотношения (3) можно прийти к выводу о том, что осциллирующий знакопеременный характер ФАП обусловлен одновременным проявлением двух эффектов: появлением ФДв и ФР. Огибающая осциллирующей кривой ФАП характеризует кинетику нарастания ФДв.

1.3. *Обсуждение результатов по ФА в пленках ХСП.* Ранее в литературе имелся разброс данных о кинетике ФАП. В [8] сообщалось о монотонном характере нарастания ФАП, а в [7] наблюдалось немонотонное изменение ФАП и было предположено, что это связано с одновременным протеканием двух фотоиндированных процессов — быстрого и медленного. Наши эксперименты с пленками разной толщины позволяют сделать заключение о том, что немонотонная кинетика ФАП (см. рис. 1, a) обусловлена не наличием различных фотоиндированных процессов, а интерференционными явлениями в слабо поглощающих пленках. Это заключение базируется на том факте, что излучение с  $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$  приходится на область интерференции тонких пленок (рис. 6). При возникновении ФД происходит анизотропное расщепление спектра пропускания. Кроме того, при появлении фоторефрактивного эффекта, сопровождающего явление ФП, изменяется положение интерференционных экстремумов. Оба эти фактора и объясняют наблюдавшиеся экспериментально в тонких пленках немонотонность и изменение знака ФАП, как это показано схематически на вставке к рис. 6.

Такие особенности кинетики ФД, как логарифмическое нарастание величины ФД во времени, а также независимость крутизны этой характеристики и величины ФД в насыщении от плотности мощности актиничного излучения (см. рис. 1, b), могут быть феноменологически объяснены на основе развитой в [15] конфигурационной модели, подобно тому, как это сделано в [9].

Из приведенных в данной статье результатов с неизбежностью следует вывод о взаимонезависимости эффектов ФД и ФП в пленках ХСП, а значит, и о существенном различии механизмов двух этих явлений. Установленные факты позволяют считать, что за ФД не может быть ответственным механизм фотостимулированного изменения ковалентных связей и соответственно рождения новых дефектов структуры, с которым

отождествляется в настоящее время явление ФП. Более целесообразно предположить, что поляризованный свет не только создает новые дефекты структуры, но и ориентирует уже имеющиеся собственные или нативные дефекты, которые отличаются по своей природе от фотоиндуцированных дефектов.

Природа нативных дефектов в ХСП ранее обсуждалась в литературе. В [16] на основании экспериментальных данных было сделано заключение о спаривании электронов, возникающем благодаря сильному искажению решетки. В дальнейшем природа этого искажения конкретизировалась в [17] и [18], такое искажение было названо в этих работах дефектом  $D^+D^-$  или  $C_3^+C_1^-$  соответственно. Наблюдавшаяся экспериментально нейтральность нативных дефектов [19], а также другие причины привели к новой модели нативных дефектов [20, 21], названных квазимолекулярными. Несколько иное развитие идея Андерсона [16] получила в [22], в которой причина спаривания электронов обусловливается наличием в стеклах мягких конфигураций, искажение которых происходило особенно легко.

В заключение отметим, что сделанная выше попытка связать механизм ФД с нативными дефектами интересна и с той точки зрения, что эти дефекты, по мнению авторов работ [21, 22], обуславливают и сам процесс стеклования. Изложенное поясняет, почему явление ФД наблюдается в более широкой группе стеклообразных материалов, чем ФП, и позволяет также надеяться на получение новой важной для физики стеклообразных веществ информации при углубленном изучении явления фотоиндуцированной анизотропии.

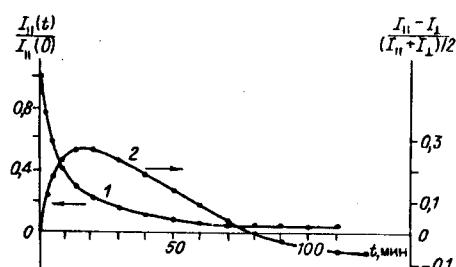
**2. Фотоиндуцированные явления в монолитных образцах ХСП.** 2.1. **ФА в монолитных образцах ХСП.** С целью глубже понять природу ФА в ХСП мы провели исследования ФА в условиях возбуждения  $h\nu < E_g$ . Выбор такого мягкого кванта индуцирующего излучения был обусловлен тем, что нативные дефекты характеризуются глубоко расположенным в запрещенной зоне локализованными состояниями. Вследствие малого коэффициента поглощения индуцирующего излучения эксперименты проводились с монолитными образцами халькогенидных стекол. При этом был обнаружен ряд новых фотоиндуцированных явлений. Предварительные результаты опубликованы в [23, 24].

Большинство экспериментов проводилось с модельным хорошо известным халькогенидным стеклом  $As_2S_3$ . Исследовались образцы, подготовленные охлаждением расплава, с двумя параллельными полироваными гранями, расстояние между которыми варьировалось в интервале  $1,0 \pm 50$  мм. Аналогично готовились образцы стекол другого состава.

Применялось излучение Не — Не-лазера с энергией кванта  $h\nu = 1,96$  эВ, удовлетворяющее условию  $h\nu < E_g$  (для  $As_2S_3 E_g = 2,3$  эВ), сфокусированное на входной грани образца с помощью длиннофокусной линзы в пятно диаметром 80—200 мкм. При этом коэффициент поглощения (или более строго, как будет показано ниже, коэффициент экстинкции) составил  $0,7 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 7 (кривая 1) приведена зависимость относительного пропускания линейно поляризованного света от времени облучения, показывающая, что пропускание при длительном облучении уменьшается более чем на порядок. На том же

Рис. 7. Кинетика изменений относительного пропускания (1) и анизотропии пропускания (2) пробного пучка света в образце  $As_2S_3$  толщиной 25 мм, индуцируемых светом с плотностью мощности  $\sim 5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$



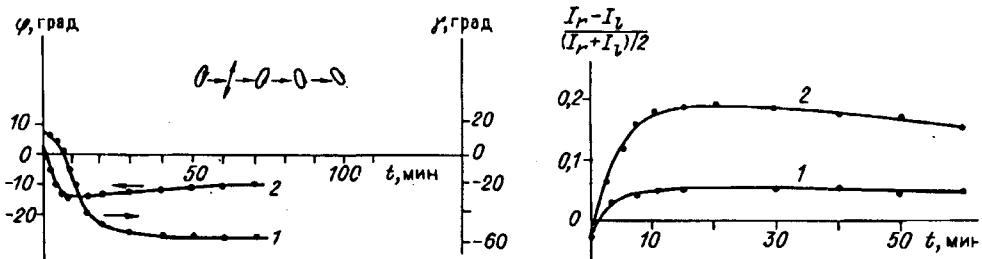


Рис. 8. Кинетика изменений оптической активности (1), эллиптичности (2) в тех же условиях, что и на рис. 7

Рис. 9. Кинетика ФГ пропускания при облучении образца  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $E_g = 2,3$  эВ) толщиной 2,5 см линейно поляризованным (1) и циркулярно поляризованным (2) излучением Не — Не лазера ( $h\nu = 1,96$  эВ)

рисунке (кривая 2) показана кинетика фотоиндцированной анизотропии пропускания, характеризуемой выражением  $2(I_{||} - I_{\perp})/(I_{||} + I_{\perp})$ . Видно, что кривая 2 немонотонна: вначале анизотропия пропускания растет, проходит через максимальное значение и затем уменьшается и даже меняет знак. Отметим большие значения анизотропии пропускания, достигавшей в максимуме величины 0,4, что значительно превышает наблюдавшиеся ранее в пленочных образцах ХСП значения.

Поскольку априори нет оснований считать, что фотоиндцированный дихроизм изменяется знакопеременно, то для объяснения немонотонного характера изменения анизотропии пропускания предположим, что при прохождении образца халькогенидного стекла происходит поворот плоскости поляризации линейно поляризованного света. Для проверки такого предположения одновременно с измерением пропускания и анизотропии пропускания нами проведен анализ состояния поляризации прошедшего через образец света, введены в экспериментальную установку анализатор и пластинка  $\lambda/4$ .

Эксперименты, результаты которых представлены на рис. 8, показали появление достигающих больших значений углов поворота плоскости поляризации  $\varphi$ . Для стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  характерно наличие начального вращения плоскости поляризации (естественная оптическая активность), а также фотоиндцированное изменение оптической активности. Существование в стекле  $\text{As}_2\text{S}_3$  естественной и фотоиндцированной оптической активности ранее наблюдалось в [25].

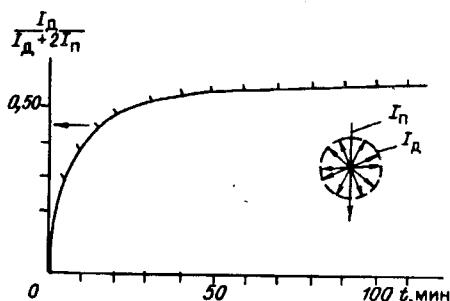
В ходе исследований было также обнаружено, что, наряду с поворотом плоскости поляризации, в прошедшем пучке возникает эллиптичность, характеризуемая отношением квадратов осей эллипса поляризации  $b^2/a^2 = |\operatorname{tg} \varphi|$ . Экспериментально измерялась величина  $\varphi$ , кинетика изменения которой показана на рис. 8.

Полученные результаты (собственный и фотоиндцированный поворот плоскости поляризации, а также фотоиндцированное появление эллиптичности) невозможно объяснить возникновением только ФА. Необходимо предположить возникновение в исследуемых образцах фотоиндцированной гиротропии (ФГ), а именно кругового двулучепреломления, вызывающего оптическую активность, и кругового дихроизма, приводящего к эллиптичности.

Наличие кругового фотоиндцированного дихроизма (КФД) под действием как линейно, так и циркулярно поляризованного излучения было нами подтверждено экспериментально. На рис. 9 показана кинетика возникновения КФД при облучении линейно поляризованным (кривая 1) и циркулярно поляризованным (кривая 2) светом.

Насколько нам известно, мы сообщаем о первом наблюдении КФД в халькогенидных стеклах и, по-видимому, в стеклах вообще.

Рис. 10. Кинетика деполяризации в тех же условиях, что и на рис. 7



При использовании анализатора и пластиинки  $\lambda/4$  нами было также обнаружено явление частичной деполяризации света. В качестве меры деполяризации мы приняли отношение

$$\frac{I_D}{I_D + 2I_p}, \text{ где } I_p \text{ — поляризованная компонента прошедшего излучения; } I_D \text{ — деполяризованная.}$$

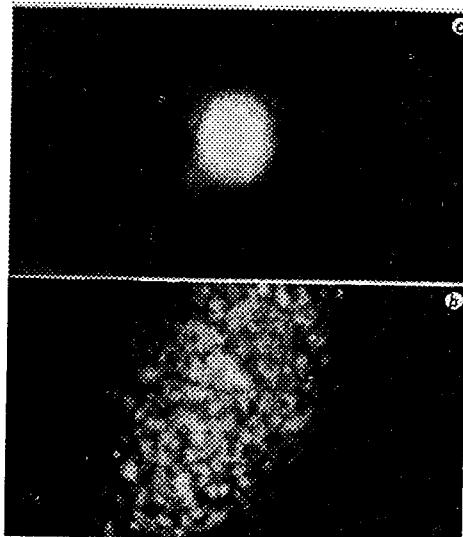
Кинетика деполяризации прошедшего света представлена на рис. 10. Видно, что до начала облучения прошедший свет полностью поляризован, а в процессе облучения возникает деполяризованная компонента, доля которой нарастает и далее выходит на насыщение. На рисунке схематически представлены состояния поляризации поляризованной ( $I_p$ ) и деполяризованной ( $I_D$ ) компонент после прохождения ими пластиинки  $\lambda/4$ .

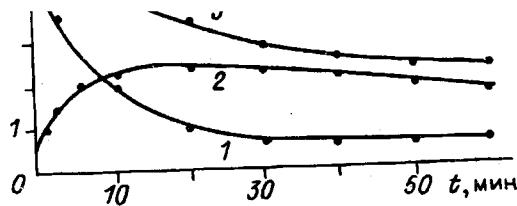
В ходе экспериментов нами было обнаружено появление сильного фотоиндуцированного рассеяния света с энергией кванта  $h\nu < E_g$ . Этот эффект проявляется, прежде всего, в изменении формы прошедшего через образец стекла лазерного пучка, наблюдаемого на экране (рис. 11). До начала облучения изображение проходящего пучка на экране имело круговую форму, идентичную форме лазерного пучка, падающего на экран, не проходя через стекло. В процессе облучения вокруг первоначального лазерного пятна на экране формировался ореол, соответствующий диффузно прошедшему свету. На завершающих этапах облучения первоначальное изображение лазерного пучка полностью размывалось, и на экране наблюдалась сплошная картина, напоминающая туманность и имеющая спекловую структуру.

Другим проявлением фотоиндуцированного рассеяния явилось фотоиндуцированное изменение трека проходящего через стекло пучка света, легко наблюдаемое визуально сбоку. До облучения этот трек представлял собой контрастную прямую линию, пронизывающую весь образец. В процессе облучения этот трек приобретал форму сильно размытого конуса (точнее, вытянутого лепестка), едва достигающего задней грани.

Количественные данные о фотоиндуцированном рассеянии света (ФРС) были получены в экспериментах при направлении на входное окно фотоприемника либо центральной, либо периферийной частей прошедшего через образец светового пучка, определяющих соответственно прямопрошедшее и рассеянное (под углом  $\leq 20^\circ$ ) излучения. Такое разделение пучков проводилось с помощью диафрагм и собирающей линзы.

Рис. 11. Изображение на экране прошедшего через образец лазерного пучка света на начальных (a) и конечных (b) этапах облучения





возрастает (кривая 2). Эти данные о значительном фотоиндуцированном изменении индикаторы рассеяния, а также позволяют утверждать, что продемонстрированное на рис. 7 уменьшение интенсивности проходящего света обязано не увеличению коэффициента поглощения (фотопотемнению), а фотоиндуцированному рассеянию. Этот вывод подтверждается также тем, что введение между образцом и фотоприемником собирающей линзы без диафрагм привело к существенному ослаблению изменения во времени интенсивности падающего на входное окно фотоприемника света (кривая 3).

Нами наблюдалась также сильная анизотропия фотоиндуцированного рассеяния. В частности, на рис. 13 приведена наблюдаемая на экране картина рассеяния света в одном из образцов халькогенидного стекла в поляризациях  $E_{\parallel} \parallel E$  (a) и  $E_{\perp} \parallel E$  (b), где  $E$  — поляризация индуцирующего пучка света. Видно, что при изменении поляризации существенно меняется характер рассеяния.

3. Обсуждение результатов по монолитным стеклам. То, что явление ФА возникает и при возбуждении  $h\nu < E_g$ , и при возбуждении  $h\nu > E_g$ , причем в первом случае оно выражено значительно сильнее, свидетельствует о том, что механизм векторного эффекта ФА так же, как и ФГ, нельзя связать с разрывом ковалентных связей и соответственно с созданием новых дефектов, ответственных за скалярные эффекты ФП и фоторефракции. Скорее, векторные эффекты следует приписывать взаимодействию квантов света со слабыми связями (участвующими в образовании нативных дефектов), которые всегда присутствуют в халькогенидных стеклах, являющихся неорганическими полимерами. Электроны, участвующие в образовании слабых связей, могут быть возбуждены светом как с  $h\nu < E_g$ , так и с  $h\nu > E_g$ , причем в первом случае возбужденный электрон локализован, и, очевидно, это благоприятствует возникновению векторных эффектов.

Если явление ФА мы приписывали взаимодействию света с электрическими дипольными моментами дефектов, имеющими большое плечо, то явление ФГ следует приписывать взаимодействию света как с

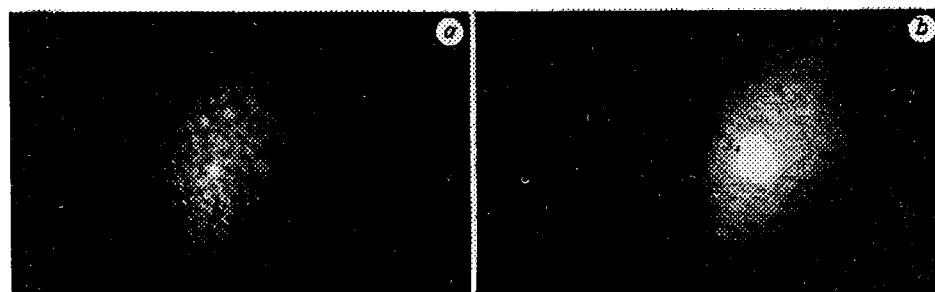


Рис. 13. ФРС в разных поляризациях

Как видно на рис. 12, интенсивность прямопрошедшего излучения уменьшается во времени (кривая 1), а интенсивность рассеянного света однозначно свидетельствуют о

электрическими, так и с магнитными дипольными моментами, очевидно, также присущими этим дефектам.

Изложенные экспериментальные результаты позволяют констатировать, что для халькогенидных стекол характерно явление ФРС.

Можно предположить, что факт ФРС непосредственно взаимосвязан с описанным явлением частичной деполяризации света, поскольку общеизвестно, что рассеяние света почти всегда сопровождается деполяризацией.

На основании общих положений теории рассеяния можно сказать, что деполяризация обусловлена фотоиндуцированным появлением совокупности неидентичных рассеивателей [26, 27]. Очевидно, степень деполяризации является мерой неидентичности рассеивателей (т. е. различия их размеров, формы, состава и ориентации).

Совершенно очевидно, что, решая обратную задачу рассеяния, можно выяснить ряд микроскопических свойств рассеивателей, и там самым в руки исследователей попадает новый метод изучения микроскопических механизмов фотоиндуцированных процессов в стеклах. Особенно информативным методом может являться исследование поляризационных свойств рассеянного света [26] (анизотропия и гиротропия рассеяния).

Напомним, что в ранней работе [28] указывалось на важную роль рассеяния в ослаблении длинноволнового света ( $h\nu \ll E_g$ ) в необлученных халькогенидных стеклах, а также на то, что собственные рассеиватели этих стекол являются анизотропными. Укажем также, что в литературе имелась и другая точка зрения на природу ослабления длинноволнового света ( $h\nu \ll E_g$ ). Так, в [29] это ослабление связывалось не с рассеянием, а с собственным поглощением стекол. Наши результаты, демонстрирующие изменения интенсивности проходящего света при использовании линзы в начальный момент времени, позволяют нам поддержать мнение авторов работы [28]. Можно отметить, что стекло  $\text{As}_2\text{S}_3$  характеризуется наличием собственных анизотропных рассеивателей, а также возможностью фотостимулированной генерации или ориентации таких. Вместе с тем, нельзя полностью отрицать поглощение света с  $h\nu \ll E_g$ , ибо в этом случае невозможно было бы понять наличие фотоиндуцированных явлений.

В заключение можно сказать, что приведенные экспериментальные результаты открывают новый этап в изучении полупроводниковых стекол, связанный с исследованием большой группы фотоиндуцированных явлений при  $h\nu \ll E_g$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka K. // J. Non-Cryst. Sol.—1980.—35, 36.—P. 1023.
2. Любин В. М. // Автометрия.—1988.—N 4.
3. Kolobov A. V., Elliott S. R. and Taguirdzhanov M. A. // Phylos. Mag.—1990.—B61.—P. 857.
4. Шварц К. К. Фоторегистрирующие среды.—Рига: Зиннатне, 1986.
5. Жданов В. Г., Малиновский В. К. // Письма в ЖТФ.—1977.—3, N 18.
6. Zhdanov V. G., Kolomietz B. T., Lyubin V. M., Malinovski V. K. // Phys. Stat. Sol. (a).—1979.—52.—P. 621.
7. Hajto J., Janossy I., Forgacs // J. Phys. C.—1982.—15.—P. 6293.
8. Grigorovici R., Vancu A., Chita L. // J. Non-Cryst. Sol.—1983.—59, 60.—P. 909.
9. Janossy I., Jakli A., Hajto J. // Sol. St. Commun.—1984.—51.—P. 761.
10. Lee J. M., Paesler M. A. // J. Non-Cryst. Sol.—1987.—97, 98.—P. 1235.
11. Lee J. M., Pfeiffer G. et al. // J. Non-Cryst. Sol.—1989.—114.—P. 52.
12. Любин В. М., Тихомиров В. К. // ФТТ.—1990.—32, N 6.—C. 1838.
13. Тихомиров В. К. // ПТЭ.—1990.—N 5.
14. Kolomietz B. T., Lyubin V. M. // Mat. Res. Bull.—1978.—13.—P. 1343.
15. Kolobov A. V., Kolomietz B. T., Konstantinov B. T., Lyubin V. M. // J. Non-Cryst. Sol.—1981.—45.—P. 335.

16. Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett.—1975.—34.—P. 953.
17. Street R. A., Mott N. F. // Ibid.—35.—P. 1293.
18. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett.—1976.—37.—P. 1504.
19. Kastner M. // J. Non-Cryst. Sol.—1978.—31.—P. 223.
20. Попов Н. А. // Письма в ЖЭТФ.—1980.—31.—С. 437.
21. Dembovsky S. A. and Chechetkina E. A. // J. Non-Cryst. Sol.—1986.—85.—P. 346.
22. Klinger M. I. // Phys. Rep.—1988.—165, N 5, 6.—P. 275.
23. Любин В. М., Тихомиров В. К. // Письма в ЖЭТФ.—1990.—51, N 10.
24. Любин В. М., Тихомиров В. К. // Там же.—52, N 2.
25. Hajto J., Ewen P. J. S. // Phys. Stat. Sol. (a).—1979.—54, N 1.—P. 385.
26. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами.—М.: Мир, 1986.—§ 3.3.
27. Deirmendjian D. Electromagnetic Scattering on Spherical Polydispersions.—N. Y.: Elsevier Pub. Company, 1969.—§ 3.2.2.
28. Vancu A., Grigorovici R., Süptitz P., Brink E. // Proc. Inter. Conf. Amorph. Semicond.—74.—Reinhardtsbrunn: Acad. der Wissenschaften der DDR, 1974.—T. 2.—S. 276.
29. Tauc J., Menthe A., Wood D. L. // Phys. Rev. Lett.—1970.—25.—P. 749.

*Поступила в редакцию 27 ноября 1990 г.*

УДК 537.311.1

Я. В. Васильев, В. А. Гусев, А. П. Елисеев,  
С. А. Петров, В. Н. Шлегель

(Новосибирск)

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )

Интерес к монокристаллам ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) со структурой эвлитина (43 М) вызван в первую очередь их хорошими люминесцентными свойствами. Последние обусловили использование BGO как сцинтиллятора в экспериментальной ядерной физике [1] и материала для создания устройств квантовой электроники [2]. Рассматривается возможность применения кристаллов BGO, легированных Mn, в качестве фотогефрактивной среды для записи оптической информации [3].

Основным недостатком ортогерманата висмута как сцинтилляционного материала является его относительно невысокий квантовый выход (до 16 % относительно  $\text{NaI}(\text{Tl})$ ), повышение которого, несомненно, привело бы к более широкому применению этого материала. Несмотря на то что люминесценция в BGO обнаружена давно, в 1973 году [4], она изучена слабо. В настоящее время нет установившихся представлений как о природе локальных центров (центров ионизации, захвата и рекомбинации носителей заряда), определяющих люминесцентные процессы в кристалле, так и о механизме самого процесса свечения. В литературе не сложилось единого мнения и о такой фундаментальной характеристике BGO, как ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ). Все это пока не позволяет определить практические пути для улучшения люминесцентных свойств BGO.

Влияние чистоты исходных компонентов, условий выращивания кристаллов BGO на оптические и, в частности, сцинтилляционные свойства отмечалось ранее в [5, 6]. В настоящей работе изучено влияние процессов перекристаллизации на оптические свойства — поглощение, рентгено- и термостимулированную люминесценцию, характеристики, отражающие световой выход кристаллов. Показано, что использование перекристаллизации и учет возможных отклонений от стехиометрии в