

ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.213 : 535.212

НАНОНЕОДНОРОДНОСТИ В СТЁКЛАХ И ИХ РОЛЬ В ЯВЛЕНИЯХ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ И ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ

В. К. Малиновский

*Учреждение Российской академии наук
Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: malinovsky@iae.nsk.su*

Для объяснения основных закономерностей реакции неупорядоченных материалов (стёкол) на облучение светом предлагается и обосновывается подход, предполагающий наличие в стёклах так называемого «среднего» порядка — неоднородностей с характерным масштабом ~ 1 нм. Структура нанонеоднородностей зависит от типа связей: стёкла с ковалентными направленными связями (сильные стёкла) на нанометровых масштабах похожи на своих кристаллических прародителей. Стёкла же с ненаправленными связями (ионными и ван-дер-ваальсовыми) не образуют нанонеоднородностей кристаллического типа, хотя и для них характерно существование некоторого среднего порядка. Использование концепции неоднородной структуры стёкол на нанометровых масштабах позволяет объяснить физические свойства, которые демонстрируют эти материалы: структурный фактор, особенности плотности колебательных состояний в терагерцовом диапазоне, длины свободного пробега на частотах ниже частоты бозонного пика, явление оптической памяти, особенности переноса зарядов. Предлагаемый подход альтернативен наиболее распространённому в настоящее время подходу, использующему конструирование специфического вида дефектов, под которыми понимаются либо нарушения координации отдельных атомов, либо квазимолекулярные комплексы, либо вообще не конкретизируемые двухуровневые состояния. Он в большей мере отражает особенности стеклообразного состояния, обладает универсальностью и не опирается на конкретную химическую природу материала.

Ключевые слова: локальная структура, средний порядок, оптическая память, фотоиндуцированная анизотропия, колебательная спектроскопия, люминесценция, перенос зарядов.

Введение. В последние десятилетия наука и технология шагнули от микронных к нанометровым масштабам. Открылись перспективы широкого применения стеклообразных и аморфных материалов в различных технических устройствах в качестве светочувствительных элементов, переключающих устройств, фоторезистов и т. д. Приборы, изготовленные на основе аморфных материалов, обладают высокой радиационной стойкостью, а тонкоплёночные технологии изготовления образцов предоставляют широкие возможности для новых применений. Всё это привело к бурному развитию физики неупорядоченных твёрдых тел — стеклообразных и аморфных диэлектриков и полупроводников, металлических стёкол, полимеров, композитов, керамик и т. д. На нанометровых масштабах проявляются новые закономерности в свойствах и структуре твёрдых тел. Каковы эти закономерности? и существуют ли они вообще? Эти вопросы остаются дискуссионными до сих пор. Стёкла имеют ряд физических свойств, которые, с одной стороны, являются универсальными для указанных материалов, а с другой — специфичными именно для неупорядоченных тел. Такие свойства не зависят от химического состава стёкол и, следовательно, должны быть связаны с универсальными закономерностями в их структуре.

В представленной работе для интерпретации многочисленных экспериментальных данных предлагается и обосновывается подход, предполагающий наличие у стеклообразных материалов уникального общего свойства — они построены из нанообластей с характерным масштабом порядка 1 нм. Концепция структурных неоднородностей позволяет не только описать свойства, специфичные для неупорядоченного состояния, но и объяснить их общность для материалов разного химического состава.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Более 30 лет назад при облучении светом различных материалов обнаружены эффекты памяти о световом воздействии.

Это было странно и необычно — свет считался тонким инструментом для исследования твёрдых тел. Быстро установили, что идеальные кристаллы не сохраняют память о воздействии света на время, большее, чем время жизни электронов до рекомбинации. Наличие собственных дефектов и примесей изменяло ситуацию в корне: после облучения заметно трансформировался спектр пропускания, причём изменения «жили» долго и для возвращения в исходное состояние нужны были внешние воздействия (облучение светом другой длины волны, нагрев и т. д.). Ещё более значительными оказались индуцируемые светом изменения в стёклах и аморфных плёнках. Эти факты свидетельствовали о том, что под действием света происходят перестройки, вызванные перераспределением электронов по состояниям, их отклонениями от равновесия, изменением упорядоченности в расположении атомов и т. д.

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.

Наиболее сильно изменяются оптические свойства при облучении стёкол и плёнок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Подход к объяснению фотопревращений в ХСП пережил два этапа. Уже на раннем этапе высказывались соображения в пользу структурных перестроек (подход 1) под действием света. Это следовало из опытов по разной скорости растворения облучённых и необлучённых плёнок. Использование 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. До настоящего времени у подхода 2 не появилось неопровержимых экспериментальных подтверждений дееспособности. Об этом свидетельствует работа Фритцше [1] — одного из основоположников науки о фотоиндуцированных эффектах, критически проанализировавшего исследование за более чем 30-летний период.

Фритцше рассматривает модели, описывающие природу и механизм возникновения фотоиндуцированной анизотропии — важного аспекта проявления фотоиндуцированных эффектов в ХСП. По его мнению, модели, принимающие во внимание трансформацию под действием света бистабильных центров, присутствующих в стёклах и обладающих анизотропной структурой, не способны объяснить наблюдаемые эффекты, особенно их зависимость от температуры. Альтернативную модель локального разогрева, предложенную в [2, 3], Фритцше не анализирует. В чём суть этой модели? Как показано в [2, 3], фотоструктурные превращения происходят при локальном «перегреве» нанообласти стекла объёмом порядка 10^{-22} см³ (несколько десятков — до сотни атомов) в результате многофононного процесса при безызлучательной рекомбинации фотовозбуждённого электрона. Локальный разогрев и последующее быстрое остывание (закалка) приводят к структурной перестройке нанообласти и окружающей сетки стекла. Оптические свойства такого

нанообъёма определяются степенью нарушения порядка в расположении атомов. Многочисленные экспериментальные данные по фотопревращениям в ХСП качественно хорошо согласуются с представлениями модели локального разогрева.

Важно подчеркнуть, что речь идёт о сугубо квантовом процессе, о структурных перестройках нанообласти при поглощении единичного кванта, а возможное изменение средней температуры образца при облучении светом с большой интенсивностью надо относить к изменению начальных условий эксперимента.

Для того чтобы модель работала, принципиально важна пространственная неоднородность стёкол. В работах [2, 3] определена величина перестраиваемого объёма $\langle V \rangle$ из предположения о том, что переход из одного состояния (например, отожжённого) в другое, определяемое температурой, при которой проводится эксперимент, происходит скачком. Какова же величина перестраиваемого объёма в пересчёте на один поглощённый фотон? Используя свойство аддитивности оптической плотности D плёнок ХСП при фотопотемнении, можно записать

$$D = (1 - \alpha)D_0 + \alpha D_1,$$

где D_0 и D_1 — оптические плотности начального и конечного состояний; α — доля конечного состояния в единице объёма плёнки, откуда

$$\alpha(N) = \frac{D(N) - D_0}{D_1 - D_0}$$

(здесь N — число поглощённых фотонов).

Таким образом, $\langle V \rangle$ можно определить по наклону касательной к кривой относительного изменения оптической плотности D в зависимости от числа поглощённых фотонов N в точке $N \rightarrow 0$, причём наклон касательной в этой точке не зависит ни от толщины, ни от величины поглощения на данной длине волны.

Во время экспонирования измерялись величины отражения и пропускания. Измерения проводились на образцах плёнок As_2S_3 , напылённых в вакууме. Плёнки предварительно отжигались при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение часа. Образцы экспонировались излучением аргонового лазера $\lambda = 457,9$ нм, мощность менялась в пределах $0,5\text{--}50$ Вт/см², где выполняется закон взаимозаместимости. На рис. 1 показаны типичная экспериментальная кривая изменения оптической плотности (1) и касательная (2) к ней при $N \rightarrow 0$. На рис. 2 представлена температурная зависимость $\langle V \rangle$ для плёнок As_2S_3 , построенная в предположении, что

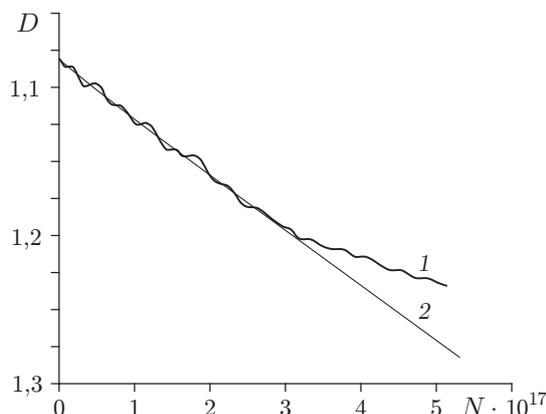


Рис. 1. Изменение оптической плотности при малых световых потоках

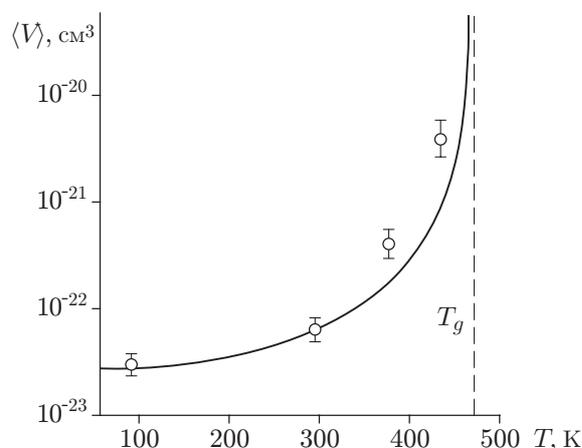


Рис. 2. Температурная зависимость величины перестраиваемого наново́лёма $\langle V \rangle$ плёнки As_2S_3

квантовая эффективность при $h\omega = 2,7$ эВ близка к 1 во всём температурном интервале. Отметим, что величина перестраиваемой наново́лласти $\langle V \rangle$ существенно возрастает при повышении температуры. Приблизительно связь $\langle V \rangle$ с температурой можно аппроксимировать зависимостью $\langle V \rangle \sim 1/(T_g - T)$ (T_g — температура стеклования). Погрешность измерений $\langle V \rangle$ увеличивается с ростом температуры записи, так как абсолютные изменения оптических свойств уменьшаются с ростом температуры. Предполагая, что каждый поглощённый фотон переводит в конечное состояние некоторую наново́лласть плёнки ХСП, мы получили следующие значения таких наново́лластей:

1) при температуре записи 77 К

$$\Delta V_{077 \text{ K}} = (0,40 \pm 0,04) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{фотон};$$

2) при комнатной температуре 20 °С

$$\Delta V_{020 \text{ °C}} = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{фотон};$$

3) при температуре $T = 100$ °С

$$\Delta V_{0100 \text{ °C}} = (4,5 \pm 1) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{фотон}.$$

Эти данные свидетельствуют об увеличении фоточувствительности плёнок ХСП при записи на повышенных температурах. Отметим, однако, что эффективность записи при повышении температуры падает, поскольку абсолютная величина изменений оптических свойств уменьшается.

Из приведённых экспериментальных результатов следует, что модель локального разогрева генетически связана с неоднородностями нанометрового масштаба в стёклах. Вопрос о природе нанонеоднородностей нашёл экстремально разные ответы в микрокристаллитной теории стекла и в представлении о стекле как о непрерывно-случайной сетке. Из численных расчётов, проведённых в последние годы, стало ясно, что в структуре стекла нет ни идеальных нанокристаллитов, разделённых рыхлой сеткой, ни абсолютной однородности по плотности или упругим константам. Другими словами, неоднородности являются неотъемлемой составляющей структуры стёкол. Можно ли их обнаружить имеющимися экспериментальными методами? Каков пространственный масштаб неоднородностей? и как они проявляют себя в экспериментах?

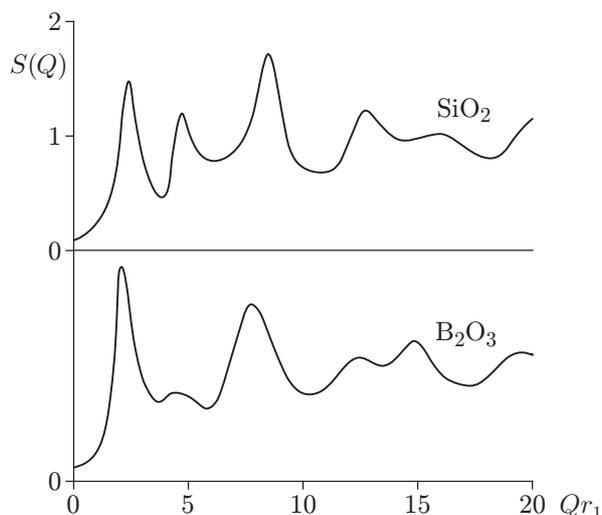


Рис. 3. Типичный вид дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей

Прямыми методами изучения структурных особенностей стёкол являются рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей. Эти методы связаны с измерением так называемого структурного фактора. Положение пиков в дифракционной картине определяется характерным расстоянием между структурными фрагментами, а ширина пиков ΔQ — радиусом корреляции в расположении фрагментов. Если в структуре стёкол есть неоднородности, то следствием должно стать уширение пиков из-за потери корреляции в повторяющихся фрагментах, определяющих появление соответствующего пика в структурном факторе. Обычно в нём появляется резкий пик, носящий название первого острого дифракционного максимума (рис. 3). Установлена связь ширины пика с характерным размером D : $D \sim 2\pi/\Delta Q$, где ΔQ — полуширина первого острого дифракционного максимума. Оценки по этой формуле из экспериментальных данных по ΔQ для различных стёкол дают размеры кластеров в диапазоне 1–4 нм.

Если обнаруженные в структурных экспериментах нанонеоднородности в стёклах действительно существуют, то должен появиться избыток плотности колебательных состояний (ПКС) на частотах, соответствующих фундаментальным модам кластеров (характерные частоты 0,3–2 ТГц) (рис. 4). Такой избыток плотности колебательных состояний проявится в экспериментах на терагерцовых частотах, а именно в экспериментах по неупругому нейтронному рассеянию, низкотемпературной теплоёмкости и комбинационному рассеянию света (КРС). Действительно, плотность акустических колебательных состояний, измеренная с помощью неупругого рассеяния нейтронов, проявляет поведение, отличное от дебаевского на соответствующих частотах [4]. Подобный избыток ПКС был обнаружен во всех исследованных стёклах. Низкотемпературная теплоёмкость также показывает особенности в поведении, связанные с добавкой к ПКС. Максимум в избыточной ПКС получил название бозонного пика. Таким образом, избыточная ПКС по сравнению с дебаевским приближением, следующая из предположения о структурной нанонеоднородности стёкол, находит своё прямое подтверждение в экспериментах. Позиция бозонного пика позволяет оценить размер нанонеоднородностей. В реальных стёклах подобная оценка составляет 1–4 нм для типичной величины неоднородностей.

Из представлений о стекле как неоднородной структуре следует, что если характерный размер нанокластеров несколько отличается в разных стёклах, то эти различия должны одновременно проявляться в экспериментах, измеряющих структурный фактор, и в оценках, делаемых по спектрам низкочастотного КРС. В работе [5] было показано, что

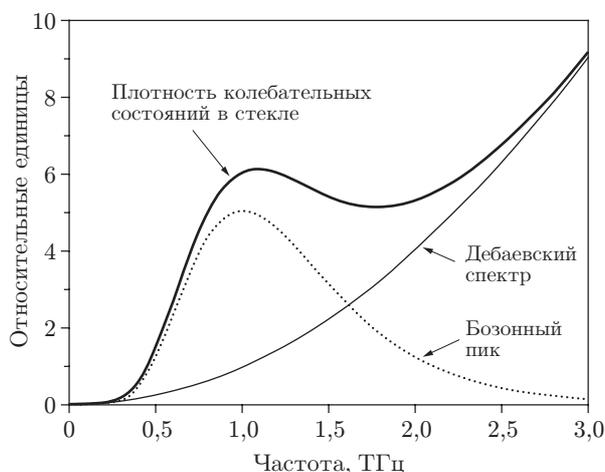


Рис. 4. Закон, описывающий плотность колебательных состояний в стёклах (он столь же универсален для стёкол, как дебаевский закон для кристаллов)

оценки характерного размера кластеров из структурного фактора и из КРС коррелируют между собой. Более того, если можно изменять характерный размер нанокластера в химически неизменном веществе, то мы должны строго синхронно изменять и позицию бозонного пика, и ширину первого острого дифракционного максимума. Эксперименты, проведённые на стеклообразном SiO_2 , модифицированном большими давлениями, показали наличие такого строгого соответствия [6].

С помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов были проведены измерения ПКС для As_2S_3 и SiO_2 в кристаллическом и стеклообразном состояниях [7]. В плотности состояний кристаллических образцов при низких энергиях виден значительный участок с дебаевским поведением ПКС. При энергии $E \geq 7$ мэВ спектры исследуемых кристаллов становятся резко различными. В стеклообразных As_2S_3 и SiO_2 дебаевское поведение не наблюдается даже при самых низких энергиях, где ещё возможны измерения (≤ 1 мэВ). Эти спектры, однако, имеют одну общую черту — асимметричный пик, максимум которого возникает при $E = 5,1$ мэВ для SiO_2 и $E = 2,65$ мэВ для As_2S_3 . Аналогичная картина характерна и для металлического стекла $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ ($E = 5,5$ мэВ). Амплитуда плотности состояний в максимуме в несколько раз больше, чем можно было ожидать в дебаевской модели (рис. 5).

Несмотря на то что положение бозонного пика в спектре и его ширина зависят от конкретного материала, в приведённых координатах, где частота нормирована на частоту максимума, а интенсивность максимума равна единице, форма пика универсальна для огромного числа стёкол [7]. Статистика имеется для стёкол самого разного состава (оксидных, халькогенидных, органических низкомолекулярных и т. д.) (рис. 6). Исследованные стёкла значительно отличаются средним координационным числом ($n = 2,0$ – $2,7$), температурой стеклования (180 – 1500 К), типом ближнего порядка. Общим для всех стёкол является как само наличие пика, так и его спектральная форма [8]. Это связано с общими особенностями строения стеклообразных материалов — нанонеоднородностями структуры.

Форма ПКС одинакова несмотря на существенные различия разных классов стёкол: двуокись кремния — трёхмерная сетка ковалентных связей, халькогенидные стёкла сохраняют остатки слоевой структуры их кристаллических прототипов, металлические стёкла

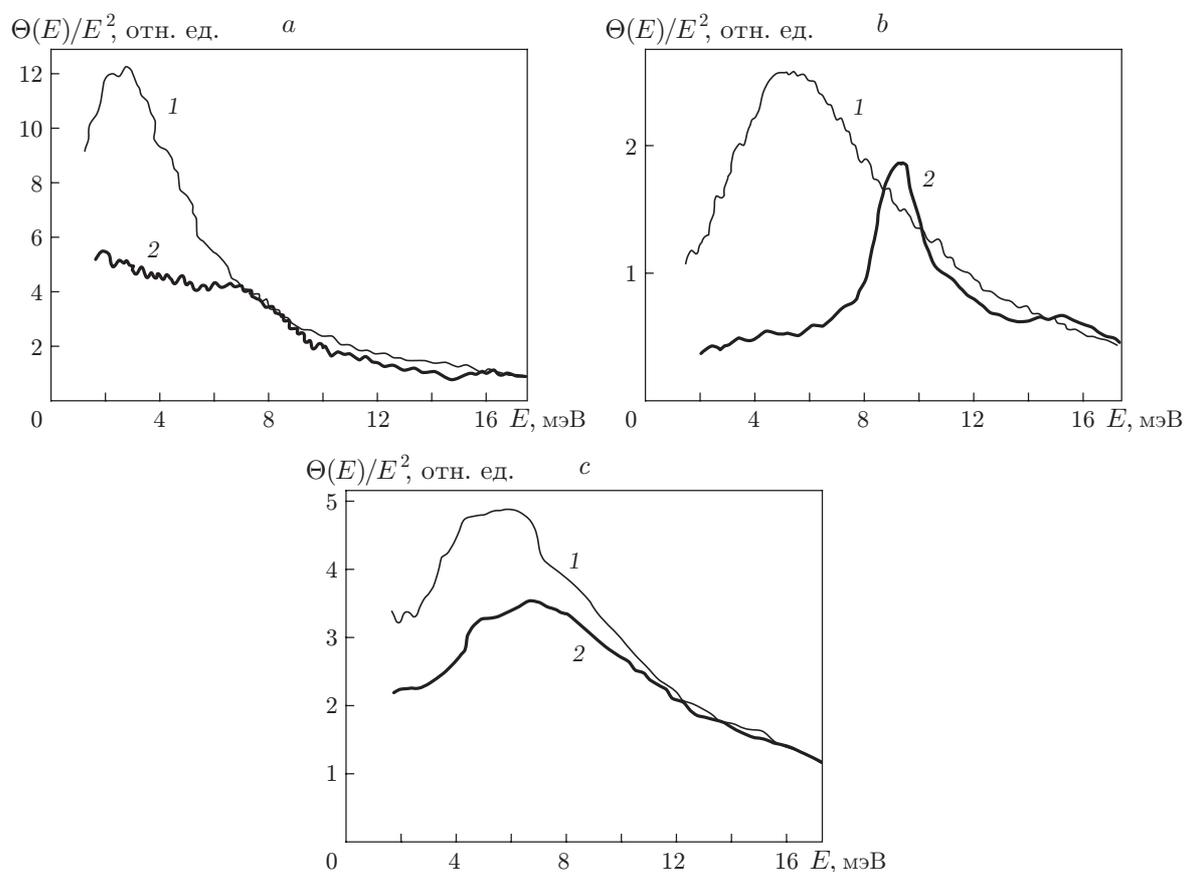


Рис. 5. Рассеяние нейтронов в стёклах (кривая 1) и их прародителях-кристаллах (кривая 2):
 а — As_2S_3 ; б — SiO_2 ; в — $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$

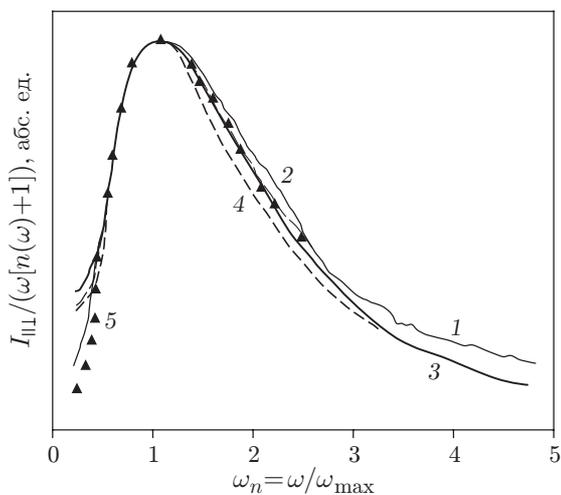


Рис. 6. Низкочастотные спектры КРС в единой шкале $\omega_n = \omega/\omega_{\max}$: кривая 1 — As_2S_3 , $\omega_{\max} = 26 \text{ см}^{-1}$; 2 — $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (34 см^{-1}); 3 — SiO_2 (52 см^{-1}); 4 — $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (42 см^{-1}); 5 — GeS_2 (22 см^{-1})

представляют собой плотную упаковку атомов, а их электронные свойства принципиально отличаются от свойств диэлектрических стёкол.

Экспериментальные спектры избыточной ПКС и бозонного пика в стёклах могут быть с достаточной точностью описаны целым рядом подгоночных функций. Наиболее оптимальной из них, содержащей наименьшее число подгоночных параметров, является логнормальная функция. В приведённых координатах она определяется только одним безразмерным параметром — дисперсией распределения σ , которая оказывается универсальным параметром, равным одному и тому же числу для всех низкомолекулярных стёкол [9]:

$$\Delta g'(\omega) = \exp \left[- \frac{\ln^2(\omega/\omega_{\max})}{2\sigma^2} \right]$$

($\sigma = 0,48 \pm 0,05$). Такой закон для распределения кластеров по размерам является естественным. Как уже отмечалось, рассматриваемая модель структуры, состоящей из неоднородностей, генетически связана с кластерной моделью жидкостей. В ней предполагается, что жидкость состоит из хаотически ориентированных относительно друг друга кластеров размером до нескольких межатомных расстояний. Образование кластеров связано либо с дроблением первоначального объёма кристалла при плавлении, либо с процессами типа случайного роста нанокристаллов. Хорошо известно, что в таких процессах распределение частиц по размерам описывается логнормальным законом [10]. Поскольку структура стекла аналогична структуре расплава, то не удивительно, что распределение кластеров по размерам в стёклах также описывается логнормальным законом.

Разработаны различные подходы для описания колебательной динамики стёкол. Самые развитые из них похожи друг на друга. Так, модель мягких потенциалов приводит к выводу о гибридизации различных мод на высоких частотах, а модель с локализацией колебательных возбуждений использует когерентность колебаний в соседних кластерах.

Наиболее адекватная модель колебаний бозонного пика (рис. 7), позволяющая качественно объяснить основные наблюдаемые эффекты, когда упорядоченные области, прилегающие друг к другу, образуют бесконечный каркас, рассмотрена в [11]. Предложено учесть, что колебания не локализуются в одном кластере, а проникают в соседний, так как кластеры не изолированы. Из-за неупорядоченной укладки кластеров в пространстве характер распространения колебания имеет диффузионный вид. Рис. 8 схематически иллюстрирует смещения колебания (волновой функции), центральная часть которого локализована на

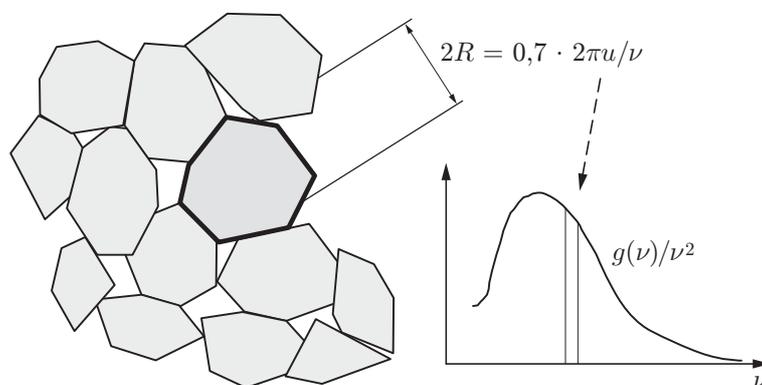


Рис. 7. Модель колебаний бозонного пика предполагает, что структура стекла неоднородна. Указаны характерный размер кластера, частота фундаментального колебания, соответствующая этому размеру, и его вклад в ПКС

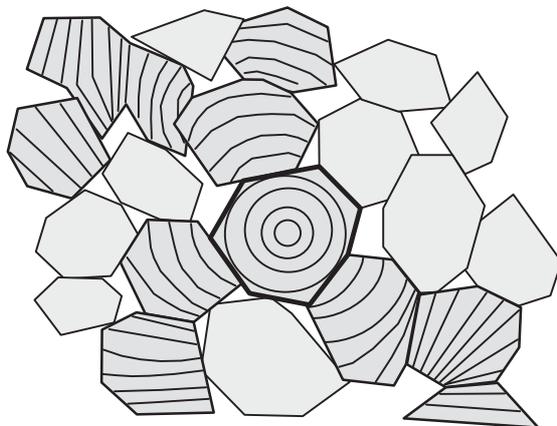


Рис. 8. Схематическое изображение когерентных смещений одного колебания, локализованного на выделенном кластере

одном кластере. Если для экспериментального проявления важны свойства внутри кластера (взаимосвязь размера и ПКС), то основные закономерности поведения колебаний бозонного пика будут, как у локализованных колебаний. Если важна передача энергии или корреляция фазы на расстояниях, больших, чем размер кластера, то свойства колебаний бозонного пика будут отличны от истинно локализованных состояний и близки к диффузно распространяющимся колебательным возбуждениям.

Зададимся вопросами, когда и почему образуются нанонеоднородности? Стёкла — аморфные вещества, возникающие при затвердевании переохлаждённого расплава. Как мы уже отмечали, неоднородность стеклообразующего материала зарождается ещё в жидком состоянии, где и происходит группировка структурных единиц в более упорядоченные объекты. Время жизни этих фрагментов определяется временем первичной альфа-релаксации. Структурные единицы, не принадлежащие плотным кластерам или находящиеся на их границах, оказываются более эффективно разупорядоченными по сравнению с остальными. Естественно, что разупорядоченные области материала играют ключевую роль в процессах релаксации, в том числе и альфа-релаксации, ответственной за установление термодинамического равновесия в жидкости. Одна из простейших гипотез состоит в том, что интенсивность релаксации пропорциональна «незанятому» или свободному объёму в жидкости (т. е. предположение о том, что вакансии в конфигурационном пространстве соответствует вакансии в реальном пространстве).

Постулат свободного объёма, работающий во многих моделях, описывающих релаксацию и её экспериментальные проявления, предполагает существование нанонеоднородностей. Справедливо и обратное: существование областей с разрыхлённой структурой определяет эффективность введения понятия свободного объёма. В высоковязкой жидкости первые признаки твёрдого состояния появляются задолго до реального процесса затвердевания. В зависимости от динамики процесса в переохлаждённой жидкости возникают специфические локальные структуры нанометрового масштаба. Структура нанонеоднородностей зависит от типа связей: стёкла с ковалентными направленными связями (сильные стёкла) на нанометровых масштабах похожи на своих кристаллических прародителей. Стёкла же с ненаправленными связями (ионными и ван-дер-ваальсовыми) не образуют нанонеоднородностей кристаллического типа, хотя и в них сохраняется «средний» порядок.

Недавно был достигнут прогресс в понимании того, при какой температуре в процессе охлаждения возникают локальные структуры в жидкости [12, 13]. Неоднородности появляются в окрестности температуры T , где наблюдается отклонение температурного пове-

дения вязкости и времени релаксации от термоактивационного закона. Подобное поведение может быть объяснено переходом от индивидуального характера динамического отклика к коллективному, что было доказано экспериментально. Образование наноструктур, не совместимых с трёхмерным трансляционным порядком, является решающим фактором в определении сценария эволюции жидкости при охлаждении. В частности, оно ответственно за то, какой из процессов — кристаллизация или стеклование — будет реализован [14].

В последние годы была развита теория стеклообразного перехода, основанная на аппарате, созданном в области молекулярной гидродинамики, — теория связанных мод. Гипотеза о важной роли структурных нанокластеров в стеклообразующем материале выделяет температуры, при которых время релаксации становится порядка времён фундаментальных колебаний нанокластеров. В этом случае осуществляется переход нанокластера из жидкоподобного в твердоподобное состояние. Так, в [15] было показано, что перколяционные особенности жидкоподобных и твердоподобных областей определяют существование двух важных температур: T_c и температуры Фогеля — Фулчера, при которой время первичной релаксации будет бесконечным. Таким образом, гипотеза о нанонеоднородности стеклообразующих материалов естественно предсказывает особенности температурного поведения вещества и выше температуры стеклования.

Очень широкий класс экспериментов по ядерно-магнитному резонансу (ЯМР) в стеклообразующих веществах вблизи T_g находит простое объяснение, если предположить существование неоднородностей в материале. Особую актуальность такой подход получил в связи с развитием методик многомерного ЯМР (см., например, обзор [16]). Экспериментальные результаты модельно независимо свидетельствуют о существовании динамических кластеров размера 3 нм (образец — поливинилацетат) при температуре стеклования.

Экспериментальные результаты, полученные с помощью вышеописанных методик, убеждают нас: стёкла неоднородны на наномасштабах.

Вернёмся теперь к фотоструктурным превращениям. Важным свойством нанобластей является то, что они могут резонансно захватывать фононы. Нанобласть — 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 решётке обычно составляет несколько сот периодов колебаний. Это означает, что при рекомбинации электрона выделившаяся в результате безызлучательного перехода энергия задержится в нанобласти на сравнительно большое время, превышающее на порядки время простого пролёта фононов. Этого времени достаточно, чтобы привести нанобласть в квазиравновесное состояние с эффективной температурой $T_{\text{эфф}}$. В результате последующего быстрого охлаждения происходит закалка, и, если $T_{\text{эфф}} > T_g$, нанобласть фиксируется в разупорядоченном состоянии, соответствующем структуре стекла при T_g . Очень важным параметром является температура размягчения T_g . Прямого способа измерить $T_{\text{эфф}}$ нет, но можно сделать оценки [17].

Температуру локальной области можно оценить по данным люминесцентных исследований [18]. Исследование фотолюминесценции (ФЛ) в халькогенидных стёклах показывает, что её главные свойства (спектр, стоксовский сдвиг, зависимость квантового выхода от длины волны света) совпадают с теми, которые наблюдаются в кристаллических модификациях этих же материалов [19]. Однако температурная зависимость ФЛ в стёклах резко отличается от простого активационного закона, характерного для кристаллических материалов, и описывается обратной аррениусовской зависимостью

$$I_{\text{ФЛ}} \sim \begin{cases} \exp(-T/T_0), & T > T_1, \\ \text{const}, & T < T_1, \end{cases} \quad (1)$$

где граничная температура T_1 близка к T_0 и равна 20–60 К. Как T_0 , так и T_1 зависит

от состава и тепловой предыстории образца. Такое температурное поведение наблюдалось также в силикатных стёклах [20] и других неупорядоченных телах [21], что свидетельствует о некоторой универсальной природе данной закономерности, не определяемой конкретным химическим составом материалов. Как мы теперь знаем, причина этой универсальности — универсальность устройства стёкол на наномасштабах. Несмотря на ряд моделей, предложенных для объяснения поведения $I_{\text{ФЛ}}$, происхождение параметров T_0 и T_1 не получило удовлетворительного объяснения. В [21] подчёркивалось, что близость свойств ФЛ в кристаллической и стеклообразной фазах наиболее естественным образом объясняется в предположении идентичности центров ФЛ в стёклах и кристаллах. Расхождение в температурном поведении ФЛ связано только с разной вероятностью безызлучательной рекомбинации электронов в этих фазах. С целью объяснить зависимость (1) и некоторые другие свойства ФЛ в стёклах мы использовали модель локального разогрева. Большой стоксовский сдвиг ($\sim E_g/2$) спектров ФЛ, характерный для халькогенидных и ряда других стёкол, показывает, что значительная часть энергии вблизи центра ФЛ переходит в фононы. Локализация фононов благодаря структурной разупорядоченности приводит к локальному разогреву некоторой нанообласти вблизи центра ФЛ. В кристаллах нагрев отсутствует, так как фононы покидают область в центре ФЛ за время порядка одного периода атомных колебаний. В результате безызлучательная рекомбинация фотоэлектронов в стёклах происходит в области с более высокой локальной температурой, чем в кристаллах. В [18] показано, что эта локальная температура значительно превосходит среднюю температуру образца. Точные оценки температуры нанообласти весьма трудно провести из-за неравновесности и непланковского спектра колебаний.

Возникающее при локальном разогреве «замораживание» структуры вблизи температуры размягчения должно приводить к увеличению среднего межатомного 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 [22] 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 [23] (0,38–0,51 и 0,71 % соответственно).

Таким образом, механизм локального разогрева связывает свойства облучённых образцов со значениями этих же свойств отожжённой 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 $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ отмечалась в [24].

Подчеркнём, что ни о каких светоиндуцированных разворотах групп атомов друг относительно друга речь не идёт: атомы чисто статистически занимают новые положения, и разрыв связей между ними возможен, но необязателен. Здесь уместно упомянуть, что большинство авторов, изучающих фотопревращения в ХСП, оперируют именно понятиями разрыва связей и перемещением определённых атомных группировок с образованием новых квазистабильных структур. 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 их причина. Область разупорядочения, сопутствующая разрыву или переключению связи, содержит ~ 100 атомов. Интересно, что это число не зависит от химической природы материалов [25].

При длительной засветке образца его оптические свойства как будто перестают изменяться — фотопотемнение достигло насыщения. Край поглощения остаётся на месте. Но поглощение квантов света продолжается. Куда же исчезает поглощённая энергия?

В работе [3] проведены опыты с поляризованным светом и установлено, что изотропная первоначально плёнка после облучения поляризованным светом превращается в одноосный кристалл с довольно большим показателем двулучепреломления ($\Delta n \sim 10^{-3}$). Если облучить образец до насыщения одним направлением поляризации в световой волне, а затем повернуть плоскость поляризации на $\pi/2$, то возникает новая ось, также повернутая на $\pi/2$. Эксперименты по перезаписи анизотропии мы осуществляли при азотной, комнатной и повышенной температурах. Возможность многократной обратимой фотоперезаписи анизотропии в плёнках ХСП прямо свидетельствует о том, что фотоиндуцированные изменения в них происходят, пока продолжается облучение, и не заканчиваются этапом сдвига края поглощения до насыщения.

Подчеркнём, что фотоиндуцированная анизотропия не является специфической особенностью плёночного состояния ХСП. Подобное явление наблюдалось в массивных стёклах As_2S_3 и фоточувствительных эмульсионных слоях As_2S_3 .

Самый поразительный факт — плёнка засвечена до насыщения, край поглощения не сдвигается, а оптические свойства (направление наведённой оси) изменяются при изменении поляризации света. В этом случае мы имеем дело со структурными перестройками, а перестраиваемые элементы структуры чётко следят за поляризацией света. Так может быть лишь в том случае, если поглощение анизотропно. Приходится предположить, что первоначально изотропная (в среднем) плёнка состоит из мелкодисперсных (масштаб порядка 1 нм) оптически анизотропных структурных элементов, оси которых ориентированы равновероятно во всех направлениях. Дихроизм этих структурных элементов схож с дихроизмом соответствующих кристаллов. Обоснованием для такого предположения является качественное совпадение спектров фотоиндуцированного дихроизма в плёнках ХСП со спектрами дихроизма соответствующих кристаллов. Поглощение линейно поляризованного света анизотропным структурным элементом существенно зависит от взаимной ориентации его оптической оси и плоскости поляризации света, что приводит к пространственно неоднородному поглощению. В результате структурных изменений под действием линейно поляризованного света появляется избыток структурных элементов, оптические оси которых ориентированы перпендикулярно плоскости поляризации возбуждающего света, что и обуславливает макроскопическую фотоиндуцированную анизотропию.

Фотоиндуцированная анизотропия оптических свойств стёкол и плёнок естественным образом объясняется в рамках модели локального разогрева. Количественное совпадение спектров наведённого в халькогенидных стёклах дихроизма со спектрами дихроизма соответствующих кристаллов является прямым доказательством существования кристаллически упорядоченных нанообластей в структуре стекла. Вероятность поглощения кванта света такой нанообластью зависит от ориентации её кристаллографических осей. После поглощения фотона и нагрева до $T \geq T_g$ структура нанообласти перестраивается так, что «забывает» о своей первоначальной ориентации и оптическая ось фиксируется в произвольном (случайном) направлении. Подчеркнём, что речь идёт не о каких-либо разворотах структурных единиц, а лишь о малых смещениях атомов, изменяющих направление кристаллографических осей в нанообласти. Таким образом, в первоначально изотропном стекле уменьшается доля нанообластей, наиболее эффективно поглощающих свет с данной линейной поляризацией, и стекло становится оптически анизотропным. По-видимому, это пока единственный метод, обнаруживающий анизотропию стекла на малых масштабах.

Согласно модели локального разогрева изменения, возникающие в стёклах при световом воздействии, должны быть аналогичны изменениям при термической закалке. Аналогия между этими процессами неоднократно подчёркивалась различными авторами. Эксперимент показывает, что при световом воздействии так же, как при закалке отожжённых стёкол, возникает уменьшение оптической ширины запрещённой зоны, увеличение коэффициента поглощения и толщины образца, уменьшение вязкости и т. д. Более того,

максимальной величиной фотоиндуцированных изменений обладают составы, наиболее чувствительные к термической обработке. Анализ предложенного механизма фотоструктурных превращений с позиций кинетической теории стеклования позволил связать рассматриваемый процесс с температурой размягчения T_g — одним из основных параметров стеклообразного состояния. Это дало возможность количественно оценить квантовый отклик (в данном случае величину перестраивающейся при поглощении одного кванта света нанообласти), амплитуду фотоиндуцированных изменений, а также их зависимость от температуры и состава халькогенидных стёкол.

Таким образом, модель локального разогрева в отличие от других моделей фотопревращений в ХСП позволяет понять и отмечавшуюся ранее аналогию между изменениями, возникающими в этих материалах при термической закалке и световом воздействии, и обнаруженную связь основных параметров процесса с температурой размягчения. Именно структурные особенности стеклообразного состояния приводят к столь значительным проявлениям локального разогрева.

Полученные результаты (см. рис. 2) невозможно объяснить в рамках двухуровневых моделей, использовавшихся разными авторами для описания фотоструктурных превращений в ХСП. Все их разновидности предполагают активационную зависимость величины эффекта от температуры, что не согласуется с экспериментами (особенно при низких температурах). Модель [11], предполагающая, что кластеры не являются полностью изолированными и колебания не локализуются на одном кластере, а связаны с соседними, качественно согласуется с экспериментом: при повышении температуры границы кластеров размываются и размер перестроенной области растёт. Взаимодействие между кластерами определяется не только типом связей в конкретных стёклах, но и резкостью границ, которая размывается с ростом температуры.

Явления переноса. Нанонеоднородности обнаруживают себя в экспериментах по токопереносу. Обычно температурная зависимость проводимости имеет вид плавной кривой с уменьшающейся при понижении температуры величиной энергии активации. Как правило, это интерпретируется несколькими экспоненциальными участками, соответствующими известным механизмам переноса заряда: по зоне делокализованных состояний, по локализованным состояниям материала вблизи и выше уровня Ферми. Однако приведённый нами анализ многочисленных экспериментальных результатов показал, что в целом ряде случаев температурная зависимость проводимости материала может быть представлена не суммой двух, трёх или более экспонент с разными энергиями активации, а совсем иначе — в виде обратного закона Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/\alpha^{-1}T_0),$$

где $\alpha^{-1}T_0$ — параметр.

В однородной среде флуктуации параметров сопровождаются флуктуациями потенциала и подвижности, определяющими токоперенос. В этом случае, рассмотрев задачу проводимости сильно неоднородной среды в рамках теории протекания, получим, что в проводимости эффективно участвуют лишь носители, расположенные в узком энергетическом интервале kT вблизи уровня протекания E_c , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. Такое рассмотрение приводит к обратному закону Аррениуса, экспериментально наблюдаемому в аморфных материалах [26]. Универсальность поведения температурной зависимости даёт основание предположить, что её причина связана с нанонеоднородностями, присущими всем аморфным и стеклообразным материалам.

Заключение. Структура стёкол на масштабах промежуточного (среднего) порядка (1–3 нм) зависит в основном от химического состава материала. Она формируется ещё в расплаве при температуре, значительно превышающей температуру стеклования данной

жидкости. Нанонеоднородности возникают в окрестности температуры, где наблюдается отклонение температурного поведения вязкости и времени релаксации от термоактивационного закона. Структура нанонеоднородностей зависит от типа связей: стёкла с ковалентными направленными связями (сильные стёкла) на нанометровых масштабах похожи на своих кристаллических прародителей. Стёкла же с ненаправленными связями (ионными и ван-дер-ваальсовыми) не образуют нанонеоднородностей кристаллического типа, хотя и в них сохраняется средний порядок. Использование концепции неоднородной структуры стёкол на нанометровых масштабах позволяет объяснить физические свойства, которые демонстрируют эти материалы: структурный фактор, особенности плотности колебательных состояний в терагерцовом диапазоне, длины свободного пробега на частотах ниже частоты бозонного пика, явление оптической памяти, особенности переноса зарядов. Эта концепция естественным образом следует из моделей и теорий, рассматривающих вязкостные процессы и особенности, возникающие при стеклообразном переходе.

Предлагаемый в данной работе подход альтернативен наиболее распространённому в настоящее время подходу, использующему конструирование специфического вида дефектов, под которыми понимаются либо нарушения координации отдельных атомов, либо квазимолекулярные комплексы, либо вообще не конкретизируемые двухуровневые состояния. Наш подход в большей мере отражает особенности стеклообразного состояния, обладает универсальностью и не опирается на конкретную химическую природу материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fritzsche H.** Critical discussion of models proposed to explain photoinduced anisotropies in chalcogenide glasses // *Phys. Status Solidi B*. 2009. **246**, N 8. P. 1768–1772.
2. **Malinovsky V. K., Zhdanov V. G.** Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1982. **51**, N 1. P. 31–44.
3. **Zhdanov V. G., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Malinovsky V. K.** Photoinduced optical anisotropy in chalcogenide vitreous semiconductors // *Phys. Status Solidi A*. 1979. **52**, N 2. P. 621–626.
4. **Buchenau U., Prager M., Nücker N. et al.** Low-frequency modes in vitreous silica // *Phys. Rev. B*. 1986. **34**, N 8. P. 5665–5673.
5. **Sokolov A. P., Kisliuk A., Soltwisch M., Quitmann D.** Medium-range order in glasses: Comparison of Raman and diffraction measurements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. **69**, N 10. P. 1540–1543.
6. **Sugai S., Onodera A.** Medium-range order in permanently densified SiO₂ and GeO₂ glass // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**, N 20. P. 4210–4213.
7. **Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.** О наноструктуре неупорядоченных тел // *УФН*. 1993. **163**, вып. 5. С. 119–124.
8. **Малиновский В. К., Соколов А. П., Новиков В. Н.** Низкочастотное комбинационное рассеяние в стеклообразных материалах // *Физ. и хим. стекла*. 1989. **15**, № 3. С. 331–344.
9. **Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P.** Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses // *Phys. Lett. A*. 1991. **153**, N 1. P. 63–66.
10. **Колмогоров А. Н.** О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // *ДАН СССР*. 1941. **31**, вып. 2. С. 99–101.
11. **Surovtsev N. V.** Features of the Raman coupling coefficient of boson peak vibrations in glasses // *Phys. Status Solidi C*. 2004. **1**, N 11. P. 2867–2870.
12. **Popova V. A., Pugachev A. M., Surovtsev N. V.** Rayleigh-Brillouin light-scattering study of a simple glass former: Evidence of locally favored structures // *Phys. Rev. E*. 2010. **82**, N 1. 011503.

13. **Surovtsev N. V., Adichtchev S. V., Malinovsky V. K.** Transition from single-molecule to cooperative dynamics in a simple glass former: Raman line-shape analysis // *Phys. Rev. E*. 2007. **76**, N 2. 021502.
14. **Surovtsev N. V.** On the glass-forming ability and short-range bond ordering of liquids // *Chem. Phys. Lett.* 2009. **477**, N 1–3. P. 57–59.
15. **Novikov V. N., Rössler E., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V.** Strong and fragile liquids in percolation approach to the glass transition // *Europhys. Lett.* 1996. **35**, N 4. P. 289–294.
16. **Sillescu H.** Heterogeneity at the glass transition: a review // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1999. **243**, N 2–3. P. 81–108.
17. **Малиновский В. К., Нестерихин Ю. Е., Новиков В. Н., Соколов А. П.** Локальные фононы в средах с пространственной дисперсией свойств // *Автометрия*. 1986. № 2. С. 3–9.
18. **Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P.** The nature of anomalous temperature dependence of photoluminescence in glasses // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1987. **90**, N 1–3. P. 453–456.
19. **Street R. A.** Luminescence of amorphous semiconductors // *Adv. Phys.* 1976. **25**, N 4. P. 397–454.
20. **Gee C. M., Kastner M.** Intrinsic-defect photoluminescence in amorphous SiO₂ // *Phys. Rev. Lett.* 1979. **42**, N 26. P. 1765–1769.
21. **Koos M., Kosa Somogyi I.** Photoluminescence and distribution of T_g values in the Ge_xSe_{1-x} system // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1985. **77–78**, Pt. 2. P. 1145–1148.
22. **Оптические материалы для инфракрасной техники.** М.: Наука, 1965. С. 278.
23. **Tanaka K.** Reversible photostructural change: Mechanisms, properties and applications // *Journ. Non-Cryst. Solids*. 1980. **35–36**, Pt. 2. P. 1023–1034.
24. **Мамедов С. Б., Михайлов М. Д., Печерицын И. М.** Фотоструктурные превращения в стеклах системы Ge–Se // *Физ. и хим. стекла*. 1981. **7**, № 4. С. 503–505.
25. **Немилов С. В.** Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // *Физ. и хим. стекла*. 1978. **4**, № 2. С. 129–158.
26. **Гудаев О. А., Малиновский В. К.** Универсальные закономерности транспорта заряженных носителей в неупорядоченных материалах // *Физ. и хим. стекла*. 2000. **26**, № 4. С. 522–534.

Поступила в редакцию 2 февраля 2011 г.
