

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ДИХРОИЗМ В СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Тихомиров В. К.

Проведено исследование фотоиндуцированных линейных дихроизма и двулучепреломления, а также круговых дихроизма и двулучепреломления (оптической активности) в монокристаллических и пленочных образцах халькогенидных стеклообразных полупроводников, возникающих под действием линейно, циркулярно и в общем случае эллиптически поляризованного света. Фотоиндуцированные эффекты линейного и кругового дихроизма, а также линейного и кругового двулучепреломления сравнимы по величине и обуславливают возникновение эллиптических дихроизма и двулучепреломления, ведущих к значительному преобразованию поляризации пучков света, проходящих через образцы. Предложен механизм этих явлений.

Пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) характеризуются тем, что в них обнаруживается ряд фотостимулированных явлений, не наблюдаемых в других полупроводниках. К числу таких явлений относятся реверсивные фотоиндуцированные структурные превращения, которые ведут, в частности, к длинноволновому сдвигу края поглощения (фотопотемнению) и изменению показателя преломления (фоторефракции) [1]. В работах [2,3] было показано, что если облучение изначально изотропных пленок ХСП проводить линейно поляризованным светом, вызывающим межзонные переходы ( $h\nu > E_g$ ), то в них возникает фотоиндуцированная анизотропия (линейные дихроизм и двулучепреломление). При этом было продемонстрировано, что микроскопический механизм векторного эффекта фотоиндуцированной анизотропии отличается от механизма скалярных эффектов фотопотемнения и фоторефракции; он был связан со взаимодействием поляризованного излучения с так называемыми собственными дефектами ХСП. Природа этих дефектов вызывает большой интерес, поскольку они определяют многие оптические и электрические свойства стеклообразных полупроводников [4-8], а также ответственны за сам процесс стеклообразования.

С целью выяснения механизма фотоиндуцированной анизотропии были проведены исследования, в которых возбуждение производилось линейно поляризованным излучением с энергией кванта  $h\nu < E_g$  [9-10]. Выбор такого мягкого кванта индуцирующего излучения был обусловлен тем, что собственные дефекты характеризуются расположенными глубоко в запрещенной зоне локализованными состояниями. Вследствие малого коэффициента поглощения ( $0.5 \div 5 \text{ см}^{-1}$ ) эксперименты проводились с монокристаллическими образцами ХСП толщиной  $\sim 1 \text{ см}$ . При этом было обнаружено значительное усиление эффекта фотоиндуцированной анизотропии по сравнению со случаем межзонного возбуждения пленочных образцов. Помимо этого оказалось, что состояние поляризации прошедшего через монокристаллические образцы линейно поляризованного света существенно изменяется: возникает вращение плоскости поляризации (оптическая активность) и эллиптичность. Возбуждение монокристаллических образцов циркулярно поляризованным излучением при  $h\nu < E_g$  привело к возникновению круговых дихроизма и двулучепреломления, т. е. фотоиндуцированной гиротропии. Заметим, что

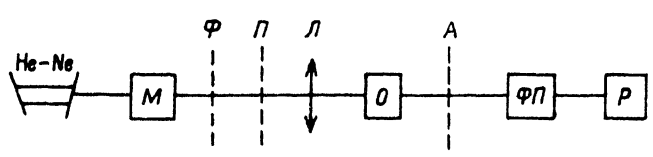
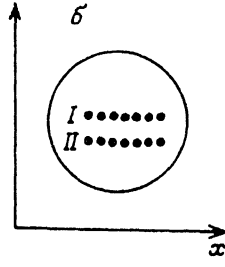
$\alpha$  $y$ 

Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а) и геометрия экспериментов (б).

фотоиндуцированная гиротропия наблюдалась и в пленочных образцах при  $h\nu > E_g$  [11].

Целью настоящей работы было дальнейшее развитие исследований фотоиндуцированных анизотропии и гиротропии в ХСП при возбуждении линейно, циркулярно и эллиптически поляризованным светом. Показано, что при облучении произвольно поляризованным светом в общем случае в образцах возникают фотоиндуцированные эллиптические дихроизм и двулучепреломление. Предложены феноменологическая и микроскопическая модели этих явлений.

### 1. Методика экспериментов

Исследовались образцы монокристаллических ХСП различного химического состава, приготовленные охлаждением расплава от различных температур и с различной скоростью. Образцы имели параллельные полированные грани, расстояние между которыми варьировалось в интервале  $1 \div 50$  мм. Пленочные образцы получались методом термического испарения в вакууме и имели толщину  $0.2 \div 10$  мкм.

Для исследований использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1, а. Линейно поляризованное излучение He—Ne-лазера ( $h\nu = 1.96$  эВ) или Ag-лазера ( $h\nu_1 = 2.41$ ,  $h\nu_2 = 2.54$  эВ) пропусклось через электрооптический модулятор (М) и далее с помощью длиннофокусной линзы (Л) фокусировалось на образец (О) в пятно диаметром  $\sim 100$  мкм, индуцируя изменение его оптических свойств. Коэффициент поглощения для монокристаллических образцов, для которых выполнялось условие  $h\nu < E_g$ , составлял  $\sim 1$  см $^{-1}$ . Для пленочных образцов соблюдалось условие  $h\nu > E_g$ , и коэффициент поглощения был  $\sim 10^4$  см $^{-1}$ .

Чтобы избежать влияния мощного лазерного индуцирующего излучения на оптические константы образца, в процессе измерения перед образцом в определенные моменты времени вводился ослабляющий фильтр (Ф). При этом ориентация  $\theta$  электрического вектора ослабленного излучения, падающего на образец, относительно некоторого реперного и неизменного в экспериментах направления задавалась с помощью модулятора и поляризатора (П). Для этого на модулятор подавалось постоянное напряжение, соответствующее сдвигу фазы в четверть длины волны  $V_{1/4}$ , в результате чего на выходе модулятора излучение имело круговую поляризацию. Азимут поляризатора определял ориентацию электрического вектора  $\theta$  ослабленного пучка света, называемого в дальнейшем пробным. Анализатор (А) служил для определения характеризующего оптическую активность угла поворота  $\gamma = \theta - \omega$  ( $\omega$  — азимут анализатора) плоскости поляризации пробного пучка света, прошедшего через образец. Прошедший через анализатор свет попадал на фотоприемник (ФП), электрический сигнал с которого поступал в схему регистрации (Р).

Анализатор использовался и для определения эллиптичности света, выходящего из образца. Для этого он выставлялся сначала в минимум пропускания,

а затем в максимум пропускания, и регистрировались соответствующие значения интенсивности прошедшего света  $I_{\min}$  и  $I_{\max}$ . В простейшем случае, когда выходящий из образца свет не содержит деполаризованной составляющей, справедливо соотношение  $I_{\min}/I_{\max} = b^2/a^2$ , где  $b$ ,  $a$  — малая и большая оси эллипса поляризации. Как будет показано далее, этот метод позволяет определять эллиптичность и при наличии деполаризованной составляющей, которая может появляться в прошедшем через образец излучении [9,10].

Как будет показано далее, измеряемые величины  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  (поворот плоскости поляризации и эллиптичность) определяются величинами фотоиндуцированных кругового и линейного двулучепреломления. Измерение фотоиндуцированного кругового и линейного дихроизма проводилось по методике, изложенной в [3,12], основанной на периодическом (с частотой  $\sim 1$  кГц) попеременном освещении образца левым и правым циркулярно поляризованным пробным излучением или линейно поляризованным во взаимно ортогональных плоскостях с последующим использованием синхронного детектирования электрических сигналов, генерируемых прошедшим светом.

Величины линейного фотоиндуцированного дихроизма  $\beta$  и кругового фотоиндуцированного дихроизма  $\rho$  определялись из соотношений [3,12]

$$\beta h = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{(I_{\parallel} + I_{\perp})/2}, \quad (1)$$

$$\rho h = \frac{I_r - I_l}{(I_r + I_l)/2}, \quad (2)$$

где  $h$  — толщина образца;  $I_{\parallel}$ ,  $I_{\perp}$  и  $I_r$ ,  $I_l$  — интенсивности пучков света, прошедших через образец и имевших при падении на него линейную поляризацию во взаимно ортогональных плоскостях или правую и левую циркулярную поляризацию соответственно.

## 2. Экспериментальные результаты (объемные образцы $h\nu < E_g$ )

**2.1. Естественная оптическая активность и эллиптичность.** Было обнаружено, что еще до облучения образцов мощным индуцирующим излучением они вращают плоскость поляризации пробных пучков света малой интенсивности ( $\sim 10$  мВт/см<sup>2</sup>). Величина угла поворота  $\gamma$  зависела от места падения пучка на образец.

На рис. 1, б изображено поперечное сечение исследованных образцов, перпендикулярное оси ампул, в которых изготовлялись соответствующие стекла. Пробный луч лазера проходил через образец вдоль оси, параллельной оси ампулы. Исследовалось распределение оптической активности вдоль линий, параллельных горизонтальной оси  $x$ . Точки, в которых производились измерения, отстояли друг от друга на 0.5 мм, а интервал между линиями I и II составлял 2.0 мм. Азимут электрического вектора во всех точках был одинаковый  $\theta = 0^\circ$ .

На рис. 2 показано типичное распределение оптической активности в образцах  $As_2S_3$  (а) и  $GeS_2$  (б) толщиной 1 см. Видно, что при последовательном перемещении падающего луча по поверхности образца  $\gamma$  имеет разные знаки и величины. Заметим, что в направлении  $z$ , перпендикулярном плоскости  $xy$  на рис. 1, б, также наблюдалось некоторое распределение оптической активности, хотя и более плавное.

Помимо оптической активности в прошедшем через образцы излучении была обнаружена значительная эллиптичность, также имевшая сложную зависимость от места падения пучка на образцы. Было обнаружено, что оптическая активность

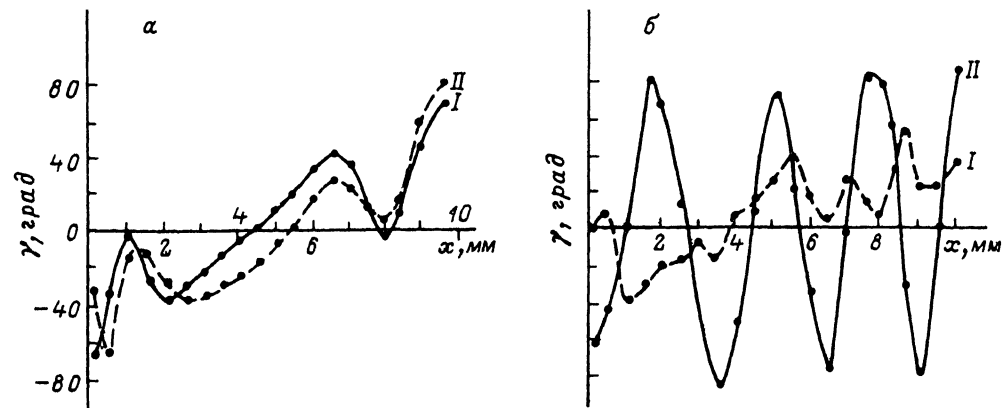


Рис. 2. Типичные зависимости естественной оптической активности от места падения пробного пучка света на образец вдоль двух параллельных линий I и II, соответствующих рис. 1, б.

а —  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\lambda = 633$  нм; б —  $\text{GeS}_2$ ,  $\lambda = 515$  нм.

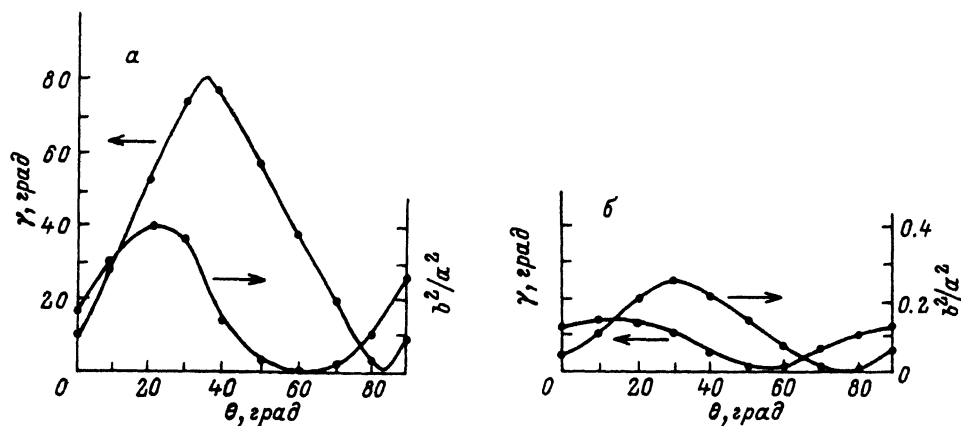


Рис. 3. Зависимости естественной оптической активности  $\gamma$  и эллиптичности  $b^2/a^2$  от ориентации электрического вектора пробного пучка света в образце  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной 1 см.

$\lambda = 633$  нм; а, б соответствуют двум разным произвольно выбранным точкам.

и эллиптичность зависят от ориентации электрического вектора падающего на образцы линейно поляризованного излучения.

На рис. 3 представлены типичные зависимости величин  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  от ориентации электрического вектора пробного пучка света, задаваемой углом  $\theta$  в двух произвольно выбранных точках образца (а) и (б). Видно, что  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  обнаруживают сильную зависимость от  $\theta$ .

**2.2. Фотоиндуцированные оптическая активность и эллиптичность.** На рис. 4 показаны зависимости  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  от ориентации  $\theta$  электрического вектора пробного излучения после облучения образца мощным линейно поляризованным излучением He—Ne-лазера с электрическим вектором, ориентированным под углом  $\theta = 0^\circ$ , в течение 30 мин.<sup>1</sup> После 30-минутного облучения все фотоиндуцированные изменения достигали насыщения. Видно, что при этом

<sup>1</sup> Величина  $b^2/a^2$  строго соответствует эллиптичности только при отсутствии деполаризованной компоненты в прошедшем излучении.

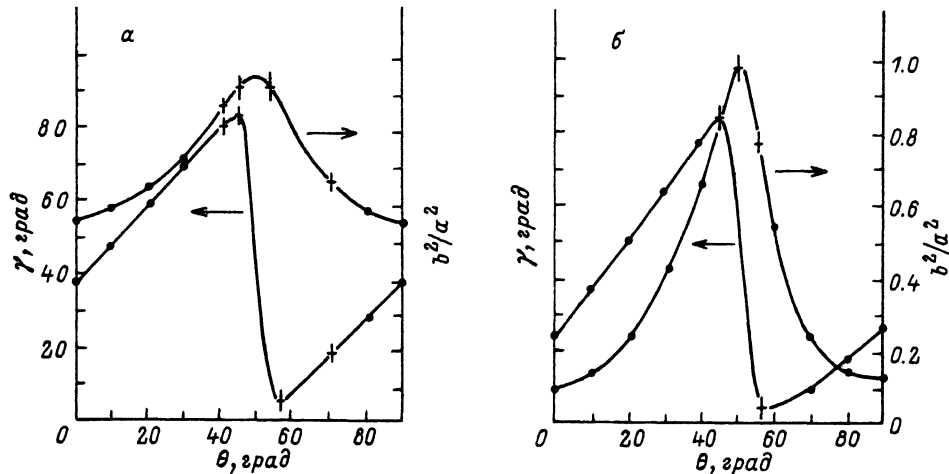


Рис. 4. Зависимости от угла  $\theta$  величин  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  после облучения образца индуцирующим излучением.

а и б соответствуют тем же точкам образца  $As_2S_3$ , что и на рис. 3, а, б.

зависимости от угла  $\theta$  величин  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  по сравнению с рис. 3 сильно изменяются, т. е. наблюдаются фотоиндуцированные оптическая активность и эллиптичность. Величина  $b^2/a^2$  не достигает нуля ни при каком  $\theta$ , что особенно хорошо видно на рис. 4, а.

Качественно аналогичный результат был получен и после облучения образца индуцирующим циркулярно поляризованным излучением. В этом случае фотоиндуцированные изменения оптической активности и эллиптичности происходили быстрее и на большую величину. Этот результат навел на мысль о том, что подобные фотоиндуцированные изменения могут происходить и под действием эллиптически поляризованного света, что подтвердилось в эксперименте. Особенно эффектно это проявилось в одновременном возникновении фотоиндуцированного линейного и кругового дихроизма под действием эллиптически поляризованного света.

**2.3. Возникновение линейного и кругового дихроизма под действием эллиптически поляризованного излучения.** До облучения индуцирующим излучением величины линейного и кругового дихроизма были малы [10], однако после облучения до насыщения их величины достигали больших значений, соотношение между которыми зависело от эллиптичности индуцирующего излучения и от места его падения на образец. На рис. 5

представлены зависимости  $\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{(I_{\parallel} + I_{\perp})/2}$  и  $\frac{I_r - I_l}{(I_r + I_l)/2}$ , характеризующие фотоиндуцированный линейный и круговой дихроизм в соответствии с (1) и (2), от эллиптичности индуцирующего излучения при фиксированной ориентации большой оси эллипса поляризации. Здесь  $I_{\parallel}$  соответствует пробному пучку света, электрический вектор которого параллелен большой оси эллипса поляризации индуцирующего излучения. Видно, что соотношение величин линейного и кругового дихроизма зависит от  $b^2/a^2$ . В общем случае круговой дихроизм возникает даже при облучении линейно поляризованным излучением, а линейный — при облучении циркулярно поляризованным излучением.

**2.4. Исследование пленочных образцов ( $h\nu > E_g$ ).** Представлялось интересным выяснить, наблюдаются ли подобные явления при межзонном возбуждении, т. е.

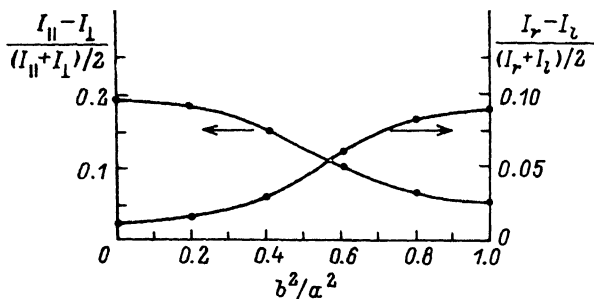


Рис. 5. Типичные зависимости линейного и кругового дихроизма в насыщении от эллиптичности  $b^2/a^2$  индуцирующего излучения в образце  $As_2S_3$  толщиной 1 см.

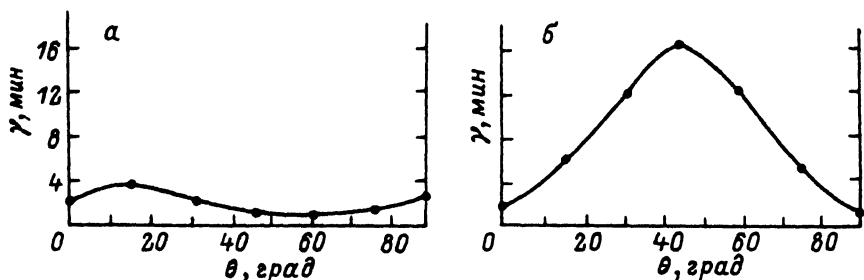


Рис. 6. Типичная зависимость  $\gamma(\theta)$  в ХСП до облучения индуцирующим излучением (а) и после облучения (б).

Пленка  $As_2Se_3$ ; толщина 2.5 мкм,  $\lambda = 633$  нм.

при  $h\nu > E_g$ . Ввиду большого коэффициента поглощения ( $10^4 \div 10^5$  см $^{-1}$ ) эксперименты были проведены с пленочными образцами.

На рис. 6 показана типичная зависимость вращения плоскости поляризации  $\gamma$  пробного пучка света от ориентации электрического вектора этого пучка  $\theta$  до облучения линейно поляризованным индуцирующим излучением с электрическим вектором, ориентированным под углом  $\theta = 0^\circ$  (а), и после облучения (б). В качестве индуцирующего использовалось излучение He—Ne-лазера; оно же, ослабленное с помощью фильтра, использовалось в качестве пробного.

Видно, что  $\gamma$  зависит от  $\theta$ , и эта зависимость изменяется после облучения. Для измерения малых углов  $\gamma$  использовались магнитооптический модулятор поляризации и методика, описанная в [13].<sup>2</sup> Зависимости  $\gamma(\theta)$  были несколько различными в разных местах пленки, однако после облучения всегда наблюдался максимум  $\gamma(\theta)$  при  $\theta = 45^\circ$ . Эллиптичность не измерялась.

### 3. Обсуждение

3.1. Феноменологическое рассмотрение. Полученные результаты по зависимости оптической активности и большой по величине эллиптичности от ориентации электрического вектора падающего света, так же как и данные по возникновению под действием эллиптически поляризованного света фотоиндуцированного линейного и кругового дихроизма, являются достаточно необычными и новыми для физики полупроводников. Их нельзя интерпретировать

<sup>2</sup> Эти эксперименты проводились совместно с М. М. Червинским.

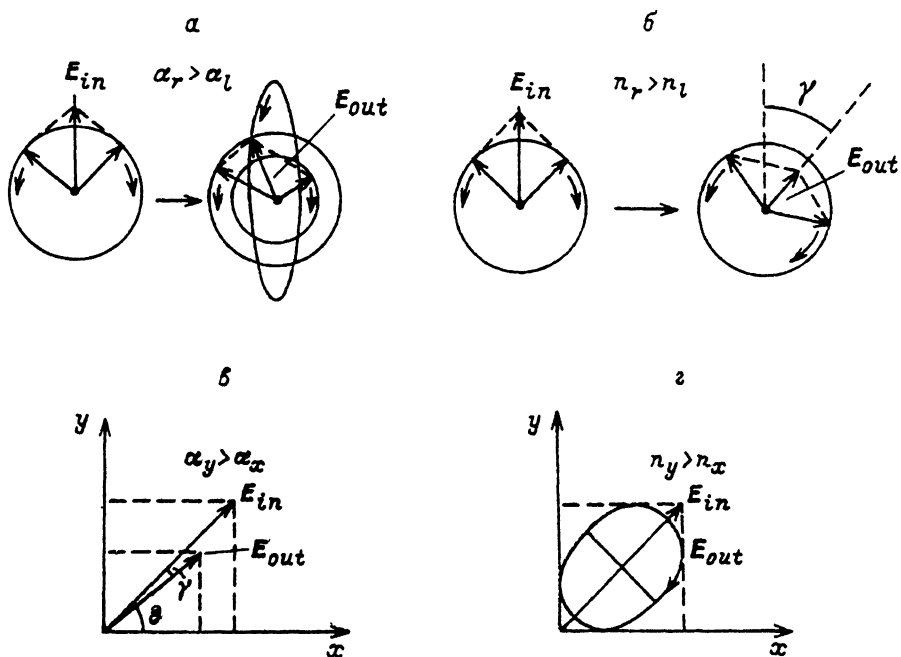


Рис. 7. Схема, поясняющая преобразование поляризации линейно поляризованного света средой. а, б — гиротропная изотропная среда: а — действие кругового дихроизма; б — действие кругового двулучепреломления. в, з — анизотропная негиротропная среда: в — действие линейного дихроизма, з — действие линейного двулучепреломления.

на основе представлений только о гиротропных средах (обладающих круговыми дихроизмом и двулучепреломлением) или только об анизотропных средах (обладающих линейными дихроизмом и двулучепреломлением). Сказанное поясняет рис. 7.

На рис. 7, а, б показано, как преобразуется состояние поляризации падающего на гиротропную изотропную среду линейно поляризованного света с электрическим вектором  $E_{in}$  после прохождения этой среды ( $E_{out}$  — электрический вектор прошедшего света). Наличие кругового дихроизма приводит к появлению эллиптичности (рис. 7, а), величина которой пропорциональна круговому дихроизму:  $b^2/a^2 \sim \alpha_r - \alpha_l$ , где  $\alpha_r, \alpha_l$  — коэффициенты поглощения правого и левого циркулярно поляризованного излучения соответственно. Существование же кругового двулучепреломления обуславливает вращение плоскости поляризации на угол  $\gamma$  (рис. 7, б), пропорциональный круговому двулучепреломлению  $(n_r - n_l)$ :  $\gamma = \pi h / \lambda (n_r - n_l)$ , где  $h$  — толщина образца;  $\lambda$  — длина волны;  $n_r, n_l$  — показатели преломления правого и левого циркулярно поляризованного света.

Таким образом, круговое двулучепреломление позволяет понять наблюдаемые в эксперименте большие углы  $\gamma$ . Однако оно совершенно не может объяснить зависимость оптической активности от ориентации электрического вектора света. Кроме того, эксперименты показали, что круговой дихроизм, особенно до облучения образцов индуцирующим излучением, весьма мал и не может привести к очень большой эллиптичности, наблюдаемой экспериментально.

На рис. 7, в, з показано, как преобразуется линейно поляризованный свет при прохождении через негиротропную, но анизотропную среду. Анизотропия среды означает наличие в ней некоторого выделенного направления, вдоль которого мы направим ось  $x$ . Пусть электрический вектор падающего на среду

света ориентирован под углом  $\theta$  к оси  $x$ . Существование линейного дихроизма (рис. 7, *в*) приводит к вращению плоскости поляризации на угол  $\gamma$ , пропорциональный этому дихроизму  $\gamma \sim \alpha_x - \alpha_y$ , где  $\alpha_x, \alpha_y$  — коэффициенты поглощения линейно поляризованного света с электрическим вектором, параллельным осям  $x, y$  соответственно. Если  $\theta = 0$  или  $90^\circ$ , то очевидно, что вращения не возникает, т. е.  $\gamma = 0$ . При  $\theta = 45^\circ$  вращение максимально.

Как видно, линейный дихроизм объясняет зависимость вращения плоскости поляризации от ориентации электрического вектора, правда, этот эффект дает углы, значительно меньшие, чем наблюдались в наших экспериментах.

Наличие линейного двулучепреломления (рис. 7, *г*) сопровождается появлением эллиптичности, величина которой пропорциональна этому двулучепреломлению, т. е.  $b^2/a^2 \sim n_x - n_y$ , и максимальна при  $\theta = 45^\circ$ .

Таким образом, анализ результатов, приведенных на рис. 7, приводит к необходимости привлечь для объяснения экспериментальных данных эллиптические двулучепреломление и дихроизм.

Случай эллиптического двулучепреломления в кристаллах теоретически рассмотрен в работах [14, 15]. Для ситуации, когда электрический вектор падающего линейно поляризованного света ориентирован вдоль кристаллической оси  $x$ , т. е.  $(E_x, E_y)_{in} = (1, 0)$ , справедливы следующие выражения для оптической активности и эллиптичности, переобозначенной как  $b^2/a^2 = \text{tg } \varphi$ :

$$\text{tg } 2\gamma = \frac{\sin \chi \sin \Phi}{\sin^2 \chi \cos \Phi + \cos^2 \chi},$$

$$\sin 2\varphi = \sin (2\chi) \sin^2 (\Phi / 2); \quad (3)$$

здесь  $\Phi = (n_r - n_l) \cdot \frac{2\pi h}{\lambda}$ ,  $\chi$  зависит от соотношения  $(n_x - n_y)$  и  $(n_r - n_l)$  и определяется выражениями

$$\cos \chi = \frac{(1 - q^2)}{(1 + q^2)}, \quad \sin \chi = \frac{2q}{(1 + q^2)},$$

$$q = \frac{2\varepsilon_{xy}}{2\varepsilon_{xx} - [(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + \sqrt{(\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx})^2 + 4\varepsilon_{xy}^2}]},$$

где  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}$  — компоненты тензора диэлектрической проницаемости.

В интересующем нас случае сравнимых величин линейного и кругового двулучепреломления, т. е.  $(n_x - n_y) \approx (n_r - n_l)$ , величина  $\gamma$  может принимать любые значения в интервале  $0 < \gamma < 90^\circ$ , а  $\varphi$  соответствует  $0 < b^2/a^2 < 1$ .

В более общем случае произвольной ориентации электрического вектора под углом  $\theta$  к оси  $x$ , т. е.  $(E_x, E_y)_{in} = (\cos \theta, \sin \theta)$ , для величин  $\gamma$  и  $\varphi$  получаются значительно более громоздкие выражения, которые можно записать в функциональном виде как

$$\gamma, \varphi = f(\chi, \Phi, \theta). \quad (4)$$

Наличие эллиптического двулучепреломления (а следовательно, и эллиптического дихроизма) позволяет объяснить все наблюдаемые в эксперименте результаты.

Наблюдение естественной оптической активности и эллиптичности означает, что исследуемым образцам уже до облучения их индуцирующим излучением свойственно эллиптическое двулучепреломление. Различие величин оптической активности и эллиптичности и их различная зависимость от ориентации



электрического вектора пробного света свидетельствуют о том, что разным точкам образца соответствуют различные величины эллиптического двулучепреломления. Это может быть обусловлено изменением соотношения величин линейного и кругового двулучепреломления в разных точках образца.

Такое заключение легко вытекает из анализа выражений (3) и (4). Даже малые изменения соотношения линейного и кругового двулучепреломления (при их малой абсолютной величине) в разных точках образца ведут к существенным изменениям величины  $q$ , а следовательно, и к изменению значений  $\sin \chi$  и  $\cos \chi$ . Это в свою очередь в соответствии с формулой (3) вызывает вариацию оптической активности и эллиптичности. Ориентационная зависимость  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  следует из общего соотношения (4).

Тот факт, что минимумы и максимумы  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  отстоят друг от друга на  $45^\circ$ , можно понять из соображений симметрии по аналогии с тем, как это показано на рис. 7, в. Несовпадение минимумов  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  на рис. 3 может быть объяснено, в частности, с помощью выражений (3) (случай  $\theta = 0^\circ$ ). Уже в этом простейшем случае равенство нулю  $\gamma$  не означает обязательного равенства нулю  $b^2/a^2$  [при условии  $\cos(\Phi/2) = 0^\circ$ ]. В случае же  $\theta \neq 0^\circ$  минимум  $\gamma$  тем более не гарантирует минимума  $b^2/a^2$ .

Фотоиндуцированное изменение оптической активности и эллиптичности под действием линейно (а также циркулярно) поляризованного излучения, показанное на рис. 4, легко понять, приняв, что в результате такого облучения происходит изменение эллиптического двулучепреломления.

Действительно, в процессе прохождения индуцирующего линейно поляризованного света через среду, в которой имеется эллиптическое двулучепреломление, такое излучение будет постепенно преобразовываться в эллиптически поляризованное, т. е. в нем будет нарастать доля циркулярно поляризованной компоненты. При этом в соответствии с данными [10] в любых точках образца будут возникать фотоиндуцированный круговой дихроизм, а значит, и фотоиндуцированное круговое двулучепреломление. Вместе с тем, в согласии с выводами [10], в любых точках образца под действием линейно поляризованной компоненты эллиптически поляризованного излучения возникают фотоиндуцированный линейный дихроизм, а значит, и фотоиндуцированное линейное двулучепреломление.

Таким образом, линейно поляризованное излучение должно приводить к появлению в среде, обладающей собственным эллиптическим двулучепреломлением, фотоиндуцированного эллиптического двулучепреломления, которое обуславливает фотоиндуцированное изменение оптической активности и эллиптичности в соответствии с полученными результатами.

Аналогично можно пояснить изменение  $\gamma$  и  $b^2/a^2$  под действием циркулярно поляризованного падающего излучения, которое в процессе прохождения через образец преобразуется в эллиптически поляризованное.

Как известно [16,17], эллиптически поляризованные волны с определенной эллиптичностью и наклоном большой оси эллипса поляризации являются собственным решением волнового уравнения для среды, обладающей эллиптическим двулучепреломлением, поэтому неудивительно, что линейно или циркулярно поляризованные пучки в наших экспериментах превращались в эллиптически поляризованные.

Тот факт, что приведенные на рис. 4 зависимости  $b^2/a^2 = f(\theta)$  не достигают нуля ни при каком  $\theta$ , связан, очевидно, с обнаруженным в [10] явлением фотоиндуцированной частичной деполаризации пробного света, прошедшего через образец. Минимумы зависимости  $b^2/a^2 = f(\theta)$  соответствуют углам  $\theta$ , при которых вышедший из образца пучок является суммой линейно поляризованной и деполаризованной компонент. Та часть интенсивности этого пучка, которая не гасится анализатором, соответствует деполаризованной

компоненте. Как видно из рис. 4, величина деполаризованной компоненты различна в разных точках образца.

Проведенный выше феноменологический анализ позволяет объяснить и возникновение линейного и кругового (в общем случае эллиптического) дихроизма под действием индуцирующего света любой поляризации (рис. 5).

Особенностью экспериментов с пленочными образцами при  $h\nu > E_g$  являются сильное поглощение света и малые углы поворота плоскости поляризации  $\gamma$  (рис. 6). При интерпретации возникающего в них вращения плоскости поляризации необходимо учитывать линейный дихроизм, роль которого в данном случае доминирует по сравнению с ролью кругового двулучепреломления, как показано в [11]. Однако круговое двулучепреломление также вносит свой вклад во вращение, которое возникает даже при условии параллельности электрических векторов пробного и индуцирующего излучения.

3.2. *Микроскопическое рассмотрение.* При создании модели, позволяющей понять наблюдавшиеся фотоиндуцированные явления, следует связать их со спецификой структуры ХСП.

Оптическая активность вещества определяется вращательной силой  $R_{gf}$  для перехода молекул из основного состояния  $g$  в возбужденное  $f$ , и для изотропного распределения молекул она описывается выражением [18]

$$R_{gf} = \text{Im} (\mu_{gf} m_{fg}), \quad (5)$$

где  $\mu_{gf}$  и  $m_{fg}$  — матричные элементы перехода операторов электрического и магнитного дипольного моментов соответственно.

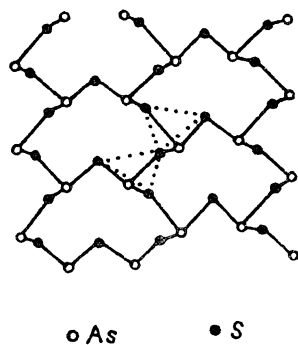
Факт наблюдения оптической активности позволяет считать, что центры, ответственные за это явление в халькогенидных стеклах, должны обладать как электрическими, так и магнитными дипольными моментами, ибо в противном случае, в соответствии с выражением (5), оптическая активность была бы равна нулю.

Так как оптическая активность проявляется под действием света с энергией  $h\nu < E_g$ , упомянутыми центрами следует, по-видимому, считать собственные дефекты этих полупроводниковых стекол [5-8], которым соответствуют состояния, расположенные в глубине запрещенной зоны. Эти дефекты неизбежно образуются в процессе синтеза, и их строение, конечно, должно определяться условиями синтеза. Последнее обстоятельство подтверждается обнаруженным в [19] фактом зависимости распределения естественной оптической активности по объему образцов от условий синтеза.

В то же время факты обнаружения в ХСП линейного (эллиптического) двулучепреломления говорят о том, что в исследуемых областях образца существует выделенное направление, и, следовательно, молекулы разбросаны не хаотически, а в некоторой степени ориентированно. Для анизотропных сред выражение (5) недостаточно, поскольку оно учитывает только электрические и магнитные дипольные моменты и поэтому противоречит закону сохранения энергии [17]. Наряду с дипольными моментами необходимо учитывать вклад электрических квадрупольных моментов, который сравним по величине с вкладом дипольных моментов [17, 20]. Тензор  $R_{ij}$  для анизотропных сред может быть представлен в виде суммы двух тензоров [20]  $R_{ij} = R_{ij}^M + R_{ij}^Q$ , причем

$$R_{ij}^M = \frac{3}{2} \text{Im} [(\mu_{gf} m_{fg}) \sigma_{ij} - m_{fg} \mu_{jfg}], \quad (6)$$

$$R_{ij}^Q = -\frac{3\omega_{gf}}{4c} \text{Re} (e_{ik} \mu_{lfg} Q_{kjlfg}),$$



где  $R_{ij}^M$  и  $R_{ij}^Q$  — тензоры вращательной силы, связанные с магнитодипольным и электрическим квадрупольным переходными моментами  $m_{fg}$  и  $Q_{kfg}$ ;  $e_{ikl}$  — символ Леви—Чевита;  $\sigma_{ij}$  — символ Кронекера;  $\omega_{gt}$  — частота перехода;  $c$  — скорость света.

Выражение (5) получается из (6) при пространственном усреднении, при этом член, соответствующий квадрупольному вкладу, обращается в нуль, а тензор  $R_{ij}$  вырождается в псевдоскаляр (5), описывающий оптическую активность изотропной среды.

Наличие оптической активности (гиротропии) свидетельствует о том, что для ХСП характерно явление пространственной дисперсии [21].

Какова может быть природа перечисленных моментов?

Известно, что основным структурным элементом кристаллов, соответствующих по составу ХСП ( $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ , Se,  $GeS_2$ ,  $GeSe_2$  и др.), являются спиральные цепочки. В частности, слоистый кристалл  $As_2S_3$ , для которого будет проведено дальнейшее рассмотрение, представляет собой совокупность спиралей, в которых атомы As и S расположены поочередно, а сами спирали соединены между собой мостиковыми атомами S (рис. 8). Заметим, что кристалл  $As_2S_3$  имеет пространственную группу симметрии  $C_{2h}^5$  [22] и, значит, является инверсионным, а потому оптическая активность в нем отсутствует.

Характерным повторяющимся структурным мотивом цепочек является пирамида  $AsS_3$  (на рис. 8 выделены две соседние пирамидки), атом мышьяка и два атома серы которой принадлежат одной спирали, а третий атом серы является мостиковым: через него данная спираль соединяется с соседней параллельной ей спиралью. Спиральные цепочки расположены в плоскостях, между которыми существует слабая связь Ван-дер-Ваальса. Данные по дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют о том, что в стеклообразном  $As_2S_3$  кристаллическая структура до некоторой степени сохраняется [23], во всяком случае в первой и второй координационных сферах. Однако очевидно, что стеклообразное состояние не обладает центром инверсии.

Давно известно (см., например, [24]), что оптическую активность дают пирамидальные структуры, в которых нарушено расстояние между атомами или угол химической связи. Таким образом, естественная оптическая активность ХСП в тех случаях, когда она наблюдается, обусловлена преобладанием пирамид, в которых имеет место левая (или правая) асимметрия — нерацемическая смесь. Очевидно, в соответствии с экспериментом [19] естественная оптическая активность должна определяться условиями синтеза ХСП. Фотоиндуцированная оптическая активность (как и круговой дихроизм) возникает как результат поглощения поляризованного света, ведущего либо к изменению соотношения «левых» и «правых» пирамид, либо к дополнительной ориентации существующих пирамид (во втором случае проявляются электрические квадрупольные моменты пирамид).

Экспериментальные данные, полученные с помощью EXAFS-метода (см. [25, 26] и ссылки в них), свидетельствуют о том, что под действием света происходит изменение диэдрального угла связи при атомах серы, принадлежащих спиральям (общий атом серы для выделенных на рис. 8 пирамид, ведущее к вращению соседних пирамид относительно друг друга в противоположные стороны. Это ведет к возникновению «винтовой» симметрии в структуре вещества и, следовательно, — к фотоиндуцированным гиротропии и анизотропии.

Особую роль в обсуждаемых процессах играют неподделенные электронные пары атомов серы, образующие потолок валентной зоны и активно участвующие в поглощении света. Эти электроны лежат на вытянутых  $p$ -орбиталях, чувствительных к поляризации света. Очевидно, именно электроны неподделенных пар определяют электрические дипольный и квадрупольный моменты, а также магнитный дипольный момент, обсуждавшиеся в феноменологическом рассмотрении.

В заключение хочу выразить глубокую благодарность В. М. Любину, под руководством которого была начата эта работа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Любин В. М. // Автометрия. 1988. № 4. С. 18—27
- [2] Lyubin V. M., Tikhomirov V. K. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. N 1-3. P. 133—135.
- [3] Любин В. М., Тихомиров В. К. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 6. С. 1838—1845; ФТТ. 1991. Т. 33. В. 7. С. 2063—2070.
- [4] Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 15. P. 953—956.
- [5] Street R., Mott N. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 19. P. 1293—1296.
- [6] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 22. P. 1504—1508.
- [7] Попов Н. А. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. В. 8. С. 437—439; Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 85. N 1-3. P. 246—355.
- [8] Klinger M. I. // Phys. Repts. 1988. V. 165. N 5-6. P. 275—438.
- [9] Lyubin V. M., Tikhomirov V. K. // J. Non-Cryst. Sol. 1991.
- [10] Любин В. М., Тихомиров В. К. // Письма ЖЭТФ, 1991. Т. 51. В. 10. С. 518—521; Письма ЖЭТФ. 1991. Т. 52. В. 2. С. 721—724.
- [11] Lyubin V. M., Tikhomirov V. K., Chervinskii M. M. // Semicond. Sci. Techn. 1991. V. 6. N 8. P. 807—809.
- [12] Тихомиров В. К. // ПТЭ. 1990. № 5. С. 201—203.
- [13] Червинский М. М., Глаголев С. Ф., Горбунов И. П. Магнитооптические методы и устройства для измерения магнитных характеристик материалов. Л., 1980. 180 с.
- [14] Tabor W. L., Chen F. S. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 6. P. 2760—2774.
- [15] Смоленский Г. А., Писарев Р. В., Синий И. Г. // УФН. 1975. Т. 116. В. 2. С. 231—307.
- [16] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982. 620 с.
- [17] Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. М.—Л., 1951. 744 с.
- [18] Rosenfeld L. // Z. Physik. 1928. Bd. 52. P. 161—183.
- [19] Любин В. М., Тихомиров В. К., Земелько В. И. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. В. 6. С. 914—920.
- [20] Snir J., Schellman J. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 13. P. 1653—1669.
- [21] Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М., 1979. 432 с.
- [22] Zallen R., Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. N 25. P. 1564—1567.
- [23] Вайполин А. А., Порай-Кошиц Е. А. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 5. С. 246—258.
- [24] Борн М. Оптика. Харьков—Киев, 1937. 521 с.
- [25] Paesler M., Pfeiffer G. // J. Non-Cryst. Sol. Proc. ICAS-14. Garmish, 1991. V. 137-138. part 2. P. 967—972.
- [26] Love A. J., Elliott S. R., Greaves G. N. // Phil. Mag. B. 1986. V. 54. P. 483—491.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Получена 28.11.1991  
Принята к печати 4.03.1992