

05.2; 07; 12

© 1992

ЕСТЕСТВЕННАЯ АНИЗОТРОПИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2S_3 С ПРИМЕСЬЮ Jn

Т.Ф. М а з е ц, Н.Н. С м и р н о в а,
Э.А. С м о р г о н с к а я, В.К. Т и х о м и р о в

На основании большой совокупности экспериментальных данных принято считать, что халькогенидные полупроводниковые стекла являются оптически изотропными средами. Предполагается, что образующие их структурные элементы, анизотропные в масштабах ближнего и среднего порядка, расположены хаотически друг относительно друга в масштабах дальнего порядка, что приводит к полной макроскопической изотропности свойств такого „идеального” стекла.

Вместе с тем, в последние годы было показано, что при определенных внешних воздействиях халькогенидные стекла могут переходить в метастабильное состояние, обладающее макроскопической оптической анизотропией. В работе [1] была обнаружена метастабильная макроанизотропия в стеклообразных $g-As_2S_3$, $g-GeS_2$ и др., индуцированная линейно поляризованным светом. В [2] сообщалось о метастабильной макроанизотропии, возникающей в результате одноосного сжатия при давлениях $20 \text{ кбар} < P < 100 \text{ кбар}$, существенно превышающих предел упругости. Структурные исследования методом EXAFS показали, что фотоиндуцированная анизотропия связана с фотоиндуцированным поворотом пирамидальных структурных единиц халькогенидных стекол [3]. Такой поворот должен вести к одновременному появлению метастабильной фотоиндуцированной гиротропии, также наблюдаемой в эксперименте [1]. Метастабильная фотоиндуцированная анизотропия наблюдалась и в оксидных стеклах, являющихся промышленным материалом для оптических волокон [4]. Следует подчеркнуть, что во всех перечисленных случаях наведенная анизотропия исчезает (отжигается) в течении конечного времени. Соответствующее время релаксации резко убывает с ростом температуры. Для $g-As_2S_3$ характерное время релаксации фотиндуцированной анизотропии при комнатной температуре составляет 10^3-10^4 с.

В настоящей работе впервые наблюдалась стабильная макроскопическая оптическая анизотропия в $g-As_2S_3$ с добавкой 1 ат. % Jn . Исследования стеклообразных материалов, обладающих устойчивой оптической анизотропией, нам представляются актуальными, поскольку они открывают принципиально новый тип сред, сочетающих структурные и технологические свойства стекол и

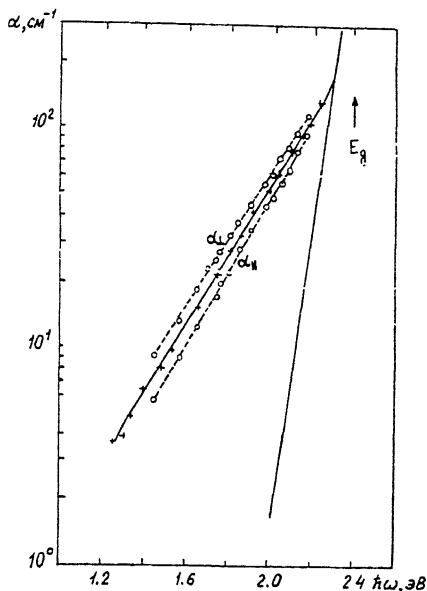


Рис. 1. Край поглощения $g-As_2S_3Jn_{0.05}$ в поляризованном (o) и неполяризованном свете (+) и $g-As_2S_3$ (сплошная линия).

высокую оптическую анизотропию, характерную для анизотропных кристаллов.

Образцы $g-As_2S_3Jn_{0.05}$ были получены путем закалки от 850 °С из расплава с последующим отжигом при температуре выше температуры стеклования T_g ($T_g = 200$ °С). Измерения проводились на плоскопараллельных пластинах толщиной 0.04–0.4 см, вырезанных параллельно и перпендикулярно относительно свободной поверхности слитка.

На рис. 1 представлен типичный спектр края оптического поглощения образцов $As_2S_3Jn_{0.05}$ $\alpha_{\parallel, \perp}(\hbar\omega)$ при двух взаимно ортогональных поляризациях света \vec{E}_{\parallel} и \vec{E}_{\perp} , соответствующих максимальному и минимальному пропусканию (\vec{E}_{\parallel} и \vec{E}_{\perp} – электрические вектора световой волны, параллельный и перпендикулярный проекции оптической оси на поверхность образца). Здесь же для сравнения приведен спектр поглощения беспримесного $g-As_2S_3$, а также спектр $g-As_2S_3Jn_{0.05}$ в неполяризованном свете. Заметим, что все образцы $g-As_2S_3$, не содержащие Jn , были изотропны, и их край поглощения соответствовал экспоненциальному закону (правилу Урбаха), характерному для изотропных халькогенидных стеклу [5]: $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp} = \alpha \sim \exp(\hbar\omega/\varphi)$ при $\varphi = 0.06$ эВ. Стрелкой отмечено значение ширины оптической щели E_g для $g-As_2S_3$ [5].

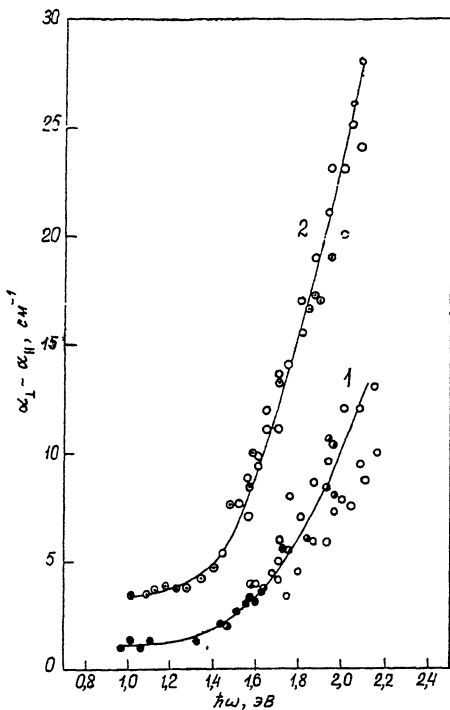


Рис. 2. Спектр линейного дихроизма образцов $g - As_2S_3Jn_{0.05}$ различной толщины h до (кривая 1; h : 0.04 см - о, 0.1 см - ◐, 0.2 см - ●) и после (кривая 2; h : 0.04 см - о, 0.08 см - ◐) отжига.

Из рис. 1 видно, что добавка Jn приводит к искажению урбаховской формы края, свидетельствующему о появлении новой полосы поглощения при $\hbar\omega < E_g$, в которой коэффициент поглощения зависит от поляризации света.

На рис. 2 (кривая 1) показана спектральная зависимость линейного дихроизма в $g - As_2S_3Jn_{0.05}$. Абсолютная величина дихроизма была настолько велика, что практически во всем исследованном спектральном диапазоне величина $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ оказалась порядка коэффициента поглощения, усредненного по поляризациям света. Так, на длине волны $\lambda = 0.633$ мкм пропускание образца толщиной $h = 0.1$ см для поляризаций \vec{E}_{\parallel} и \vec{E}_{\perp} различалось на 30–40 %.

На рис. 2 (кривая 2) изображена также спектральная зависимость линейного дихроизма образцов, отожженных при температуре $T = 250$ °С. Видно, что анизотропия поглощения $g - As_2S_3Jn_{0.05}$ не только не исчезает при отжиге, как это происходит с фотоиндуцированной метастабильной анизотропией в $g - As_2S_3$, но и заметно

возрастает. Например, при $\lambda = 0.633$ мкм и $h = 0.1$ см пропускания для поляризаций \vec{E}_{\parallel} и \vec{E}_{\perp} различались уже более чем в 2 раза. „Выполаживание“ спектральной зависимости при малых $\hbar\omega$ скорее всего связано с анизотропным рассеянием света.

Следует особо подчеркнуть, что появление стабильной естественной анизотропии в $g\text{-As}_2\text{S}_3\text{Jn}_{0.05}$ сочетается с полным исчезновением эффекта фотоиндуцированной анизотропии, характерного для беспримесного $g\text{-As}_2\text{S}_3$ [1, 3].

Наряду с линейным дихроизмом в образцах $g\text{-As}_2\text{S}_3\text{Jn}_{0.05}$, как и следовало ожидать, обнаружено линейное двулучепреломление. Величина двулучепреломления, определяемая как разность показателей преломления $|n_{\parallel} - n_{\perp}|$, для поляризаций света \vec{E}_{\parallel} и \vec{E}_{\perp} в области слабого поглощения ($\hbar\omega = 1.0$ эВ) в отожженных образцах достигает значения $\sim 10^{-4}$. Эта величина согласуется с оценкой $|n_{\parallel} - n_{\perp}|$ по спектру дихроизма с помощью соотношения Крамерса-Кронига.

Степень однородности оптической анизотропии образцов оценивалась путем сканирования пучком света ($\lambda = 0.633$ мкм) диаметром ~ 100 мкм вдоль поверхности образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно свободной поверхности исходного слитка. Оказалось, что отклонения величины линейного дихроизма от среднего значения для обоих типов образцов не превышают $\pm 5\%$. Сопоставление абсолютных величин дихроизма для обоих типов образцов дает оценку положения оптической оси в слитке, соответствующее наклону $\sim 30^\circ$ относительно нормали к свободной поверхности.

Таким образом, малые добавки Jn в $g\text{-As}_2\text{S}_3$ могут приводить к сильному изменению края оптического поглощения и возникновению стабильной оптической анизотропии. Можно предполагать, что обнаруженные необычные свойства $g\text{-As}_2\text{S}_3\text{Jn}_{0.05}$ связаны с формированием в нем двухфазной системы, представляющей собой стеклообразную матрицу с анизотропными кластерами, обогащенными Jn и имеющими преимущественную пространственную ориентацию. Последняя задается условиями приготовления слитка. Учитывая высокий коэффициент диффузии Jn в халькогенидных стеклах [6], рост оптической анизотропии при отжиге, а также подавление эффекта фотоиндуцированного дихроизма при введении Jn , можно высказать предположение о фрактальном характере роста анизотропных кластеров. Структура полученных анизотропных стекол должна явиться предметом дальнейшего детального исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Любин В.М., Тихомиров В.К. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 10. С. 518-521; Т. 52, В. 2. С. 722-725.

- [2] T a n a k a K e. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 119. N 3. P. 243-254; *ibid.* P. 254-263.
- [3] P a e s l e r M.A., P f e i f f e r G. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 137-138. N 1. P.967-972
- [4] O u e l l e t t e F., G a g n o n D., P o i r i e r M. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 57. N 17. P. 1813-1817.
- [5] М о т т Н., Д э в и с Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, М.: Мир, 1974. 472 с.
- [6] М и р о н о в К.Е., М ы н б а е в К.Д., И в а н о в - О м с к и й В.И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 582-589.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию
5 июня 1992 г.