

Самокомпенсация метастабильных центров в халькогенидных полупроводниковых стеклах

© Н.Т. Баграев, Л.Н. Блинов*, В.В. Романов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 июля 2001 г.)

Температурные зависимости магнитной восприимчивости впервые используются для изучения самокомпенсации метастабильных центров с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидном стекле As_2S_3 . Одноэлектронные состояния метастабильных центров проявляются в парамагнетизме Кюри при высокой температуре, тогда как при $T \leq 77$ К наблюдается усиление антиферромагнетизма вследствие их спонтанной диссоциации: $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$. Обнаруженная самокомпенсация парамагнитных центров аналогична спин-пайерлсовской нестабильности магнитных решеток, что подтверждается наличием двойного пика в зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры, который идентифицирует спонтанную диссоциацию при $T \leq 77$ К двух разных метастабильных центров. Сравнительный анализ данных магнитной восприимчивости, оптически индуцированного поглощения и ЭПР показывает, что одноэлектронные парамагнитные состояния этих метастабильных центров (D^0) представляют собой дырочный и электронный собственные дефекты, сформированные соответственно оборванными связями атомов халькогена и мышьяка. Самокомпенсация двух типов метастабильных центров усиливается в условиях последовательных циклов охлаждения $300 \text{ К} \rightarrow 3.5 \text{ К} \rightarrow 300 \text{ К} \rightarrow 3.5 \text{ К} \dots$, сопровождаемых оптической накачкой с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения, что отражается в уменьшении парамагнетизма Кюри и увеличении ван-флековского парамагнетизма двухэлектронных состояний с отрицательной корреляционной энергией (D^-).

Различные модели собственных дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне представляют собой основу для интерпретации результатов исследований ЭПР, оптического поглощения, фотолюминесценции и фотопроводимости в халькогенидных стеклах [1,2]. Одноэлектронные версии глубоких дефектов в аморфных полупроводниках [1,2] предсказывают высокую плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, что подтверждается данными электрических и оптических измерений [3,4]. Однако ЭПР-исследования не выявили какой-либо значительной концентрации неспаренных спинов в халькогенидных стеклах, находящихся в условиях термодинамического равновесия, что практически однозначно указывает на отсутствие одноэлектронных локализованных состояний в запрещенной зоне [5]. Для того чтобы устранить данное противоречие, была выдвинута концепция отрицательной корреляционной энергии [6–9], в рамках которой одноэлектронный глубокий центр (D^0) спонтанно диссоциирует, формируя двухэлектронное (D^-) и пустое (D^+) состояния: $2D^0 \rightarrow D^- + D^+ + |U|$, где U — хаббардовская корреляционная энергия [6].

Фактически предложенные модели глубоких центров основаны на эффективном хаббардовском притяжении двух электронов на дефекте вследствие компенсации кулоновского отталкивания электрон-колебательным взаимодействием, что объясняет отсутствие парамагнетизма Кюри и пиннинг уровня Ферми в запрещенной зоне халькогенидных стекол. Иными словами, двухэлектронные состояния глубоких центров с обратным порядком

уровней (negative U -центры) представляют собой аналоги куперовских пар с малым радиусом корреляции.

Прямым следствием образования negative U -центров в халькогенидных стеклах является возможность генерации парамагнитных одноэлектронных состояний в неравновесных условиях, например, с помощью оптической инжекции электронно-дырочных пар $D^- + D^+ + hv \rightarrow D^- + D^+ + (e + h) \rightarrow 2D^0$. Подобные парамагнитные центры были обнаружены в ЭПР-исследованиях, проведенных при оптической накачке монохроматическим светом с энергией вблизи урбаховского края оптического поглощения халькогенидных стекол α -Se, As_2Se_3 и As_2S_3 [10]. Причем увеличение концентрации электронных и дырочных парамагнитных центров, локализованных соответственно на атомах мышьяка и халькогена, сопровождалось тушением собственной фотолюминесценции и генерацией оптического поглощения, возникающего вследствие оптических переходов между глубокими одноэлектронными состояниями и зоной проводимости [10,11]. Последующая оптическая накачка монохроматическим светом с энергией, соответствующей спектру индуцированного поглощения, приводила к оптической диссоциации одноэлектронных парамагнитных состояний: $2D^0 + hv \rightarrow D^- + D^+$ [12], что является дополнительным свидетельством наличия отрицательной корреляционной энергии у собственных дефектов в халькогенидных стеклах.

Однако практически не проводилась идентификация моделей двухэлектронных состояний этих дефектов, а

также не обсуждалась их возможная роль в фотоструктурных превращениях, возникающих в халькогенидных стеклах при длительной оптической накачке. В настоящей работе эти задачи впервые решались с помощью регистрации температурных зависимостей магнитной восприимчивости.

1. Эксперимент

В качестве объектов исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости в халькогенидных стеклах были использованы объемные образцы As_2S_3 , приготовленные по стандартной технологии из компонентов со степенью очистки 99.999%. Исследования ЭПР в стационарных условиях (в отсутствие оптической накачки) не зафиксировали какой-либо значительной концентрации остаточных примесей, в частности центров железа, которые обычно формируются в процессе получения халькогенидных стекол [12].

Регистрация температурных зависимостей магнитной восприимчивости производилась в интервале 3.5–300 К по методу Фарадея с помощью магнитных весов MGD312FG. Данная методика основана на измерении силы взаимодействия исследуемого образца с внешним магнитным полем, которое имеет характерный градиент вдоль выделенного направления (dB/dx)

$$F = m\chi B \frac{dB}{dx}, \quad (1)$$

где χ — удельная магнитная восприимчивость, m — масса исследуемого образца. Следует отметить, что аппаратура MGD312FG обеспечивает высокую чувствительность измерений магнитной восприимчивости (10^{-9} – 10^{-10} электромагнитных единиц CGS), что достигается с помощью стабилизации произведения $B \cdot dB/dx$ благодаря использованию полюсных наконечников специального профиля. Для градуировочных измерений $B \cdot dB/dx$ использовались образцы чистого фосфида индия, магнитная восприимчивость которых ($\chi = 313 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{g}$) не изменялась с температурой в вышеуказанном интервале. Подобная калибровка позволила определить диапазон изменения величины $B \cdot dB/dx$ в исследуемом интервале магнитных полей (0.05–1.1 Т) в пределах от 0 до $15 \text{ T}^2/\text{m}$.

Оптически индуцированное усиление парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и красный сдвиг спектра поглощения исследуемых образцов As_2S_3 регистрировались в процессе предварительной оптической накачки монохроматическим светом с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения ($\alpha \sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Для этой цели использовался лазерный диод на основе $4H\text{-SiC}$, генерирующий с интенсивностью $\sim 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ на длине волны $0.53 \mu\text{m}$. В свою очередь последующее оптическое тушение индуцированного парамагнетизма и восстановление исходной

спектральной зависимости поглощения осуществлялись с помощью инфракрасного излучения с длиной волны $1.55 \mu\text{m}$ и интенсивностью $\sim 1 \text{ mW}/\text{cm}^2$, генерируемого лазерным диодом на основе гетероперехода InGaAsP-InP . Кроме того, оптическая накачка с энергией вблизи урбаховского краевого поглощения применялась в условиях последовательных циклов охлаждения $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \dots$ для изучения изменений в парамагнитных свойствах халькогенидных стекол As_2S_3 в процессе длительных фотоструктурных превращений.

2. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость магнитной восприимчивости, зарегистрированная в процессе охлаждения образца As_2S_3 , демонстрирует парамагнетизм Кюри только при высоких температурах (рис. 1). При уменьшении температуры в зависимости $1/\chi = f(T)$ наблюдаются два характерных пика ниже 100 К, которые указывают на спиновую нестабильность двух различных парамагнитных центров.

Обнаруженное температурное гашение парамагнитных свойств As_2S_3 аналогично спин-пайерлсовскому удвоению в магнитных решетках [13] и, по-видимому, обусловлено формированием синглетных состояний отрицательно заряженных оборванных связей халькогена и мышьяка вследствие их самокомпенсации: $2D^0 \rightarrow D^- + D^+$. Поэтому для описания температурной зависимости χ может быть использовано следующее

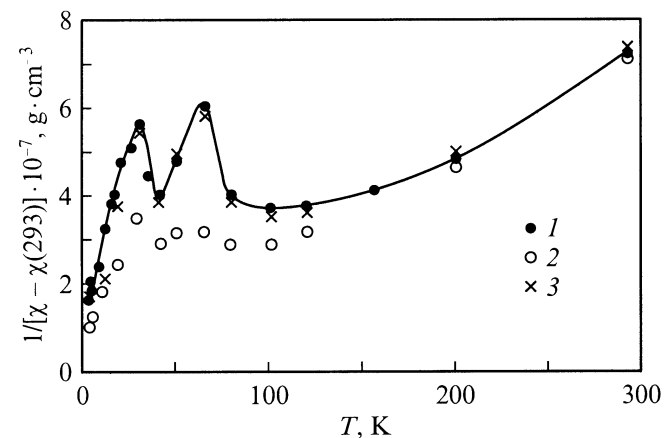


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости As_2S_3 , демонстрирующая самокомпенсацию нейтральных парамагнитных дырочных и электронных центров халькогена и мышьяка соответственно. 1 — охлаждение в отсутствие света, 2 — после облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$ при $T = 3.5 \text{ K}$, 3 — после последующего облучения монохроматическим светом $1.55 \mu\text{m}$ при $T = 3.5 \text{ K}$.

выражение:

$$\chi = \frac{\mu_B^2 g^2 |S(S+1)|^2}{3kT} N_0 + 2 \frac{\mu_B^2 g^2 N_-}{3kT} \frac{\sum S(S+1) \exp\left(-\frac{aS(S+1)}{2kT}\right)}{\sum S \exp\left(-\frac{aS(S+1)}{2kT}\right)}, \quad (2)$$

где первый терм описывает парамагнетизм Кюри нейтральных оборванных связей, а второй — ван-Флековский парамагнетизм отрицательно заряженных оборванных связей в синглетном состоянии, который проявляется вследствие их перехода в возбужденное триплетное состояние в условиях обменного взаимодействия; a обозначает константу обменного взаимодействия; концентрации нейтральных (N_0) и отрицательно заряженных (N_-) оборванных связей зависят от скорости охлаждения образца, что проявлялось в соответствующем температурном гистерезисе магнитной восприимчивости при $T < 100$ K.

Следует отметить, что наблюдаемое гашение парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости As_2S_3 при низких температурах, по-видимому, является причиной неудачных попыток регистрации ЭПР оборванных связей в отсутствие оптической накачки. В свою очередь в диапазоне высоких температур ($T > 100$ K), при которых доминируют неспаренные

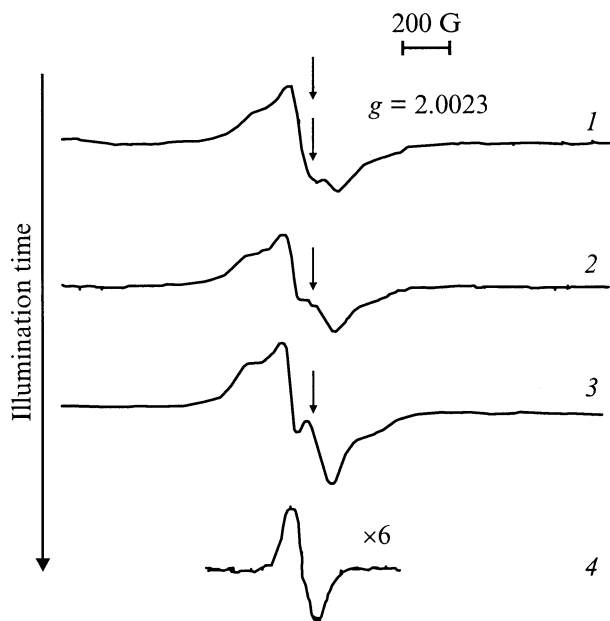


Рис. 2. Спектры ЭПР, оптически индуцированные в As_2S_3 при $T = 3.5$ K в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$. Кривые 1–3 показывают изменения концентрации электронных спектров мышьяка (широкая линия) и дырочных спектров халькогена (узкая линия) со временем накачки. Кривая 4 относится к дырочному центру халькогена, возникающему на ранней стадии оптической накачки монохроматическим светом ($0.53 \mu m$).

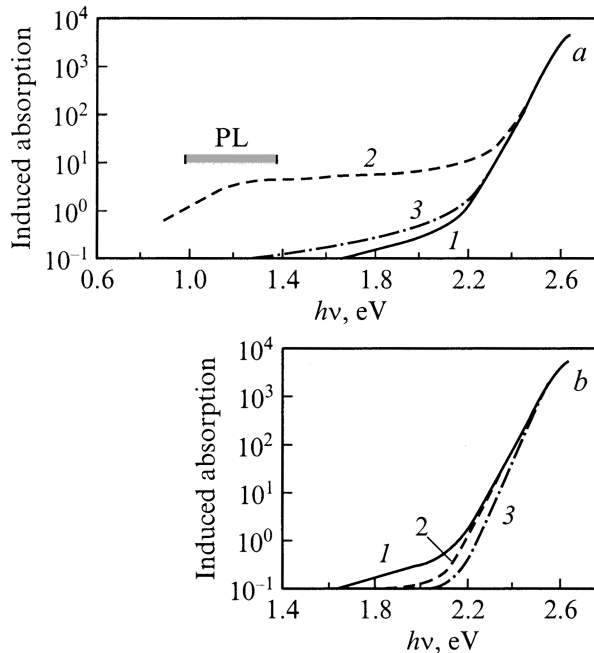


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения света в As_2S_3 , полученные при $T = 3.5$ K. *a*) 1 — после охлаждения образца до 3.5 K, 2 — после облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$ при $T = 3.5$ K, 3 — после последующего облучения монохроматическим светом $1.55 \mu m$ при $T = 3.5$ K. *b*) 1 — после охлаждения образца до 3.5 K, 2, 3 — после двух и трех последовательных циклов 300 K \rightarrow 3.5 K \rightarrow 300 K \rightarrow 3.5 K в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$ соответственно.

оборванные связи (рис. 1), каких-либо заметных спектров ЭПР не удается обнаружить вследствие быстрой электронной спин-решеточной релаксации.

Как известно [12], спектры ЭПР оборванных связей в халькогенидных стеклах возникают вследствие оптической генерации их нейтральных состояний ($D^- + D^+ + h\nu \rightarrow 2D^0$), что в настоящей работе достигалось с помощью облучения монохроматическим светом с длиной волны $0.53 \mu m$, соответствующей краю урбаховскому поглощению в As_2S_3 (рис. 2). Рост сигнала ЭПР со временем оптической накачки сопровождается усилением парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, температурная зависимость которой становится более близкой к закону Кюри (рис. 1). Кроме того, красный сдвиг спектральной зависимости поглощения, обнаруженный после облучения светом с длиной волны $0.53 \mu m$, однозначно показывает, что оптически индуцированные парамагнитные центры D^0 создают глубокие уровни в запрещенной зоне As_2S_3 (рис. 3, *a*).

Оптически индуцированный спектр ЭПР представляет собой комбинацию узкой высокополевой и широкой низкополевой линий, которые принадлежат дырочному и электронному центрам, сформированным соответственно на атомах халькогена и мышьяка [12]. Причем нейтральные оборванные связи, локализованные на атомах

мышьяка, возникают при более длительной оптической накачке, чем парамагнитные центры халькогенов, что обусловлено метастабильными свойствами последних. Поэтому высокотемпературный пик в зависимости $1/\chi$, по-видимому, отражает самокомпенсацию оборванных связей халькогенов, которая вследствие их метастабильности закрепляется при $T \approx 77$ К. В свою очередь спонтанная диссоциация нейтральных парамагнитных центров мышьяка наблюдается только при $T < 40$ К, что определяет их значительно меньшую метастабильность, которая проявляется также в устойчивости к оптической накачке $0.53 \mu\text{m}$ соответствующего пика в температурной зависимости $1/\chi$ (рис. 1).

Следует отметить, что генерация при длительной оптической накачке $0.53 \mu\text{m}$ спектра ЭПР, представляющего собой частично разрешенный мультиплет, по-видимому, обусловлена трансформацией синглетного состояния D^- -центра мышьяка в парамагнитный дефект со спином $S = 1$. Подобные переходы наблюдались в системах пар Френкеля с различной дистанцией между компонентами в подрешетках As_2S_3 [14], что позволяет интерпретировать обнаруженный ЭПР-спектр в халькогенидных стеклах как результат обменного взаимодействия D^- -центров с фотоиндуцированными парамагнитными центрами D^0 .

Моделирование ЭПР-спектров дистанцированных пар ($D^+ - D^-$)- D^0 может быть проведено с помощью соответствующего гамильтониана [14]

$$H = \beta B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (3)$$

в рамках которого предполагается, что g -тензор учитывает возможные конфигурации D^0 -центров относительно оси $D^+ - D^-$, вдоль которой наиболее интенсивно происходит самокомпенсация оборванных связей мышьяка. Причем дистанция между линиями в фотоиндуцированном спектре ЭПР ($S = 1$), которая отражает величину обменного взаимодействия, увеличивается со временем оптической накачки, что, по-видимому, связано с генерацией все более близких пар ($D^+ - D^-$)- D^0 .

Сравнительный анализ данных исследований ЭПР и магнитной восприимчивости показывает, что для описания процессов самокомпенсации в As_2S_3 могут быть использованы модели метастабильных центров с отрицательной корреляционной энергией, предложенные в рамках гамильтониана Андерсона [6,15]

$$H = P^2/2M + \kappa Q^2/2 + E_0(n_\uparrow + n_\downarrow) + Un_\uparrow n_\downarrow - FQ,$$

$$F = (F_0 + \delta F)\beta_0 + F_1\beta_1 + (F_2 - \delta F)\beta_2,$$

$$\beta_n^2 = \beta_n, \quad n = 0, 1, 2, \quad \beta_0 = (1 - n_\uparrow)(1 - n_\downarrow),$$

$$\beta_1 = n_\uparrow + n_\downarrow - 2n_\uparrow n_\downarrow, \quad \beta_2 = n_\uparrow n_\downarrow, \quad \delta F = eE \cos \theta, \quad (4)$$

где P и Q — канонический импульс и координата центра; M и κ — его масса и соответствующая силовая постоянная; E_0 и U — одноэлектронная энергия и межэлектронное взаимодействие на центре; F — константа

электрон-колебательного взаимодействия; n_σ — числа заполнения электронами со спином $\sigma = \uparrow, \downarrow$; β_n — проекционные операторы для зарядовых состояний центра с полным числом электронов n ; δF — изменение константы электрон-колебательного взаимодействия вследствие эффекта Штарка на глубоком центре, помещенном в электрическом поле E ; θ — угол между направлением электрического поля и координатой Q .

В результате диагонализации по зарядовым состояниям дефекта можно определить явный вид адиабатических потенциалов для разных значений $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ (рис. 4, а)

$$E_0(Q) = \kappa(Q - Q_0 - \delta Q)^2/2 \leftrightarrow D^+ \text{-центр},$$

$$E_1(Q) = -I_1(E) + \kappa(Q - Q_1)^2/2 \leftrightarrow D^0 \text{-центр},$$

$$E_2(Q) = -I_2(E) + \kappa(Q - Q_2 + \delta Q)^2/2 \leftrightarrow D^- \text{-центр}, \quad (5)$$

где потенциалы одноэлектронной ($I_1(E)$) и двухэлектронной ($I_2(E)$) ионизации точечного центра отражают изменение корреляционной энергии $U(E)$ в процессе захвата фонового и коррелированного электронов $D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^-$ (рис. 3); $Q_0 = F_0/\kappa$, $Q_1 = F_1/\kappa$, $Q_2 = F_2/\kappa$, $\delta Q = \delta F/\kappa$, $Q'_0 = Q_0 + \delta Q$, $Q'_2 = Q_2 - \delta Q$.

$$I_1(E) = I_1 - F_0\delta F/\kappa, \quad I_1 = -[E_0 + (F_0^2 - F_1^2)/2\kappa],$$

$$I_2(E) = I_2 - F_0\delta F/\kappa, \quad I_2 = -[2E_0 + U_0 + (F_0^2 - F_1^2)/2\kappa],$$

$$U(E) = 2I_1(E) - I_2(E) = U - [E_0\delta F + (\delta F)^2],$$

$$U = 2I_1 - I_2 = U_0 + (2F_1^2 - F_2^2 - F_0^2)/2\kappa. \quad (6)$$

Таким образом, изменение локальной эффективной корреляционной энергии при захвате электрона нейтральными парамагнитными центрами ($D^0 \rightarrow D^-$) обусловлено полярным сдвигом $W_1 = (F_1^2 - F_2^2)/2\kappa$.

Двухэлектронные адиабатические потенциалы (рис. 4, а и б) и эквивалентные одноэлектронные зонные схемы (рис. 4, а' и б') позволяют наглядно объяснить спонтанную диссоциацию одноэлектронных состояний оборванных связей при охлаждении халькогенидных стекол, тогда как их метастабильные свойства определяются величиной энергетического барьера между их двухэлектронными и нейтральными состояниями, который может быть преодолен только при высоких температурах, что, в частности, приводит к термической генерации парамагнитных нейтральных состояний ($D^- \rightarrow D^0$), проявляющейся в парамагнетизме Кюри (рис. 1). Однако интенсивные обратные переходы ($D^0 + e \rightarrow D^-$ или $D^0 + D^+ + e \rightarrow 2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$) наряду с коротким временем электронной спин-решеточной релаксации вследствие обменного взаимодействия не позволяют наблюдать ЭПР нейтральных парамагнитных центров при высоких температурах. Кроме того, энергетический барьер между D^0 - и D^- -состояниями стабилизирует при низких температурах одноэлектронное парамагнитное состояние, генерируемое при оптической накачке $0.53 \mu\text{m}$ ($D^- + D^+ + h\nu \rightarrow D^- + D^+ + (e + h) \rightarrow 2D^0$).

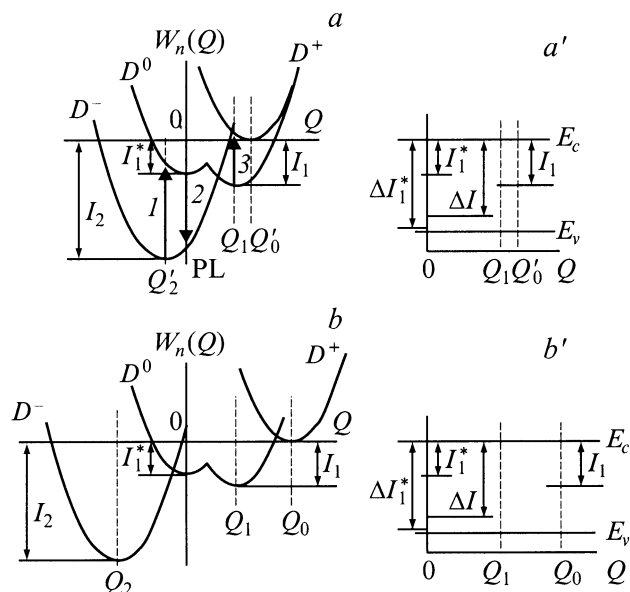


Рис. 4. Адиабатические потенциалы (*a, b*) и эквивалентные одноэлектронные зонные схемы (*a', b'*) центров с отрицательной корреляционной энергией в As_2S_3 в метастабильном состоянии (*a, a'*) вследствие внутреннего электрического поля, индуцирующего штарковский сдвиг $\delta Q \neq 0$, и в условиях самокомпенсации внутреннего электрического поля, $\delta Q = 0$ (*b, b'*). Стрелка 1 отмечает фотоионизацию D^- -центра, которая стимулирует генерацию нейтрального парамагнитного состояния, стрелка 2 — фотолюминесценцию с кондовским сдвигом, стрелка 3 — фотоионизацию D^0 -центра с последующей самокомпенсацией вследствие двухэлектронного захвата ($2D^0 + hv \rightarrow D^- + D^+$).

В рамках предложенной модели (рис. 4, *a* и *b*) также может быть описано оптическое тушение фотоиндуцированных парамагнитных центров в As_2S_3 при оптической накачке $1.55 \mu m$ ($2D^0 = hv \rightarrow D^- + D^+$) (рис. 1), которое сопровождается восстановлением спектров фотолюминесценции и краевого поглощения (рис. 3, *a*), причем энергия фотоионизации ($D^- \rightarrow D^0$) и кинетика

захвата носителей на нейтральные парамагнитные центры ($D^0 \rightarrow D^-$) зависят от величины поляронного сдвига $W_1 = (F_1^2 - F_2^2)/2\chi$ и могут значительно изменяться при наличии внешнего и внутреннего электрического поля (рис. 4, *a* и *b*).

Следует отметить, что внутреннее электрическое поле, индуцирующее штарковский сдвиг δQ , задающий метастабильные свойства дырочных и электронных центров халькогена и мышьяка, по-видимому, обусловлено формированием электрических диполей типа $As_2^+ - As_4^-$ и $S_1^+ - S_3^-$ в процессе их самокомпенсации (рис. 5, *a*). В случае параллельной ориентации дипольные центры могут индуцировать достаточно сильное внутреннее электрическое поле ($\sim 10^7 - 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$), которое в условиях штарковского сдвига зарядовых состояний оборванных связей мышьяка и халькогена формирует „урбаховский хвост“ ($\alpha \sim 100 \text{ cm}^{-1}$) в спектральной зависимости коэффициента поглощения (рис. 3, *a* и *b*) [16]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp \left[2(\hbar\omega - E_{1g})/\chi(Q_2 - Q_1 - \delta Q)^2 \right], \quad (7)$$

где E_{1g} — ширина запрещенной зоны без учета беспорядка. Разумно предположить, что параллельная ориентация диполей (рис. 4, *a* и 5, *a*), образованных центрами с отрицательной корреляционной энергией, является неравновесной и возникает только в процессе приготовления халькогенидного стекла. Поэтому изучение механизмов самокомпенсации внутреннего электрического поля путем перевода электрических диполей в антипараллельное состояние с более низкой энергией представляет интерес, если принять во внимание возможности управления оптическими свойствами халькогенидных стекол вследствие тушения „урбаховского хвоста“.

В настоящей работе подобное тушение было зарегистрировано в ходе последовательных циклов охлаждения As_2S_3 : $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \dots$, сопровождающихся оптической накачкой $0.53 \mu m$ (рис. 3, *b*). Исследование температурной зависимости магнитной восприим-

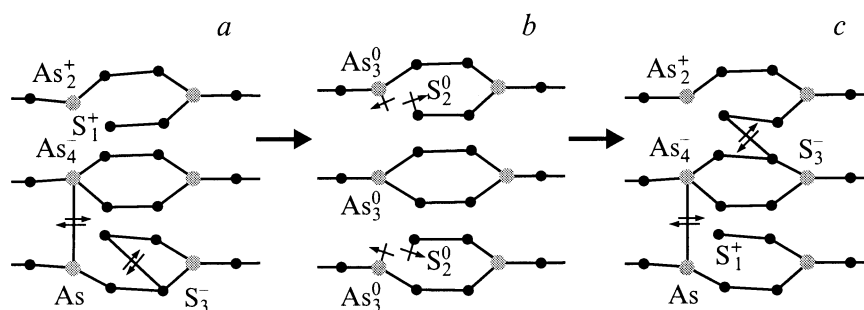


Рис. 5. Фрагмент цепочки As_2S_3 , демонстрирующий электрические диполи, сформированные центрами с отрицательной корреляционной энергией, при их параллельной (*a*) и антипараллельной (*c*) ориентации, а также нейтральные парамагнитные состояния этих центров, возникающие при $T = 3.5 \text{ K}$ в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$ (*b*). Стрелки указывают стадии трансформации параллельно ориентированных электрических диполей в антипараллельные после последовательных циклов $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K}$ в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu m$.

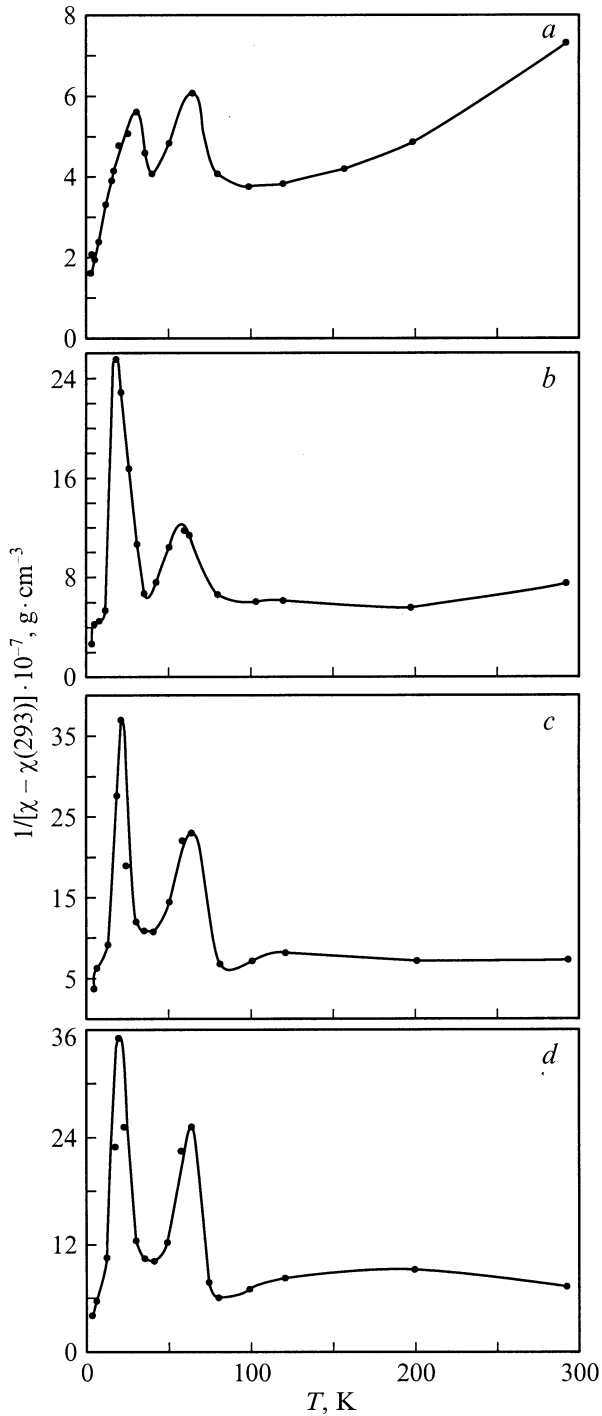


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости As_2S_3 после охлаждения образца в отсутствие света (a), после двух (b) и трех (c) последовательных циклов $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K}$ в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$, после последующего облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$ при 3.5 K (d).

чивости в ходе этих циклов демонстрирует уменьшение концентрации парамагнитной компоненты, а также стабилизацию синглетного двухэлектронного состояния оборванных связей халькогена и мышьяка (рис. 6 и 7),

которые проявляются соответственно в исчезновении зависимости Кюри при высоких температурах и усилении ван-Флекковского парамагнетизма при низких температурах. Причем после выполнения вышеуказанной процедуры циклического охлаждения реакция образования парамагнитных нейтральных состояний в условиях оптической накачки $0.53 \mu\text{m}$ при низких температурах ($D^- + D^+ + h\nu \rightarrow 2D^0$) оказалась подавленной, что проявлялось в соответствующей стабилизации температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 6, c и 7).

Таким образом, последовательные циклы охлаждения As_2S_3 нивелируют метастабильные свойства центров с отрицательной корреляционной энергией и стимулируют „просветление“ образцов вследствие исчезновения „урбаховского хвоста“ в спектре краевого поглощения. Полученные результаты объясняются в рамках предложенной модели глубокого метастабильного центра, поскольку величины штарковского сдвига δQ резко уменьшаются с увеличением числа циклов (рис. 4, b). Причиной подобного уменьшения штарковского сдвига, идентифицированного в спектральных зависимостях поглощения (рис. 3, b), по-видимому, является самокомпенсация внутреннего электрического поля при последовательной трансформации электрических диполей в антипараллельное состояние (рис. 5, c).

Итак, исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости позволили идентифицировать метастабильные свойства центров с отрицательной корреляционной энергией, образованных оборванными связями халькогена и мышьяка в халькогенидном стекле As_2S_3 . Обнаруженные реакции оптического тушения и регенерации нейтральных парамагнитных состояний центров с отрицательной корреляционной энергией показали, что метастабильные оборванные связи халько-

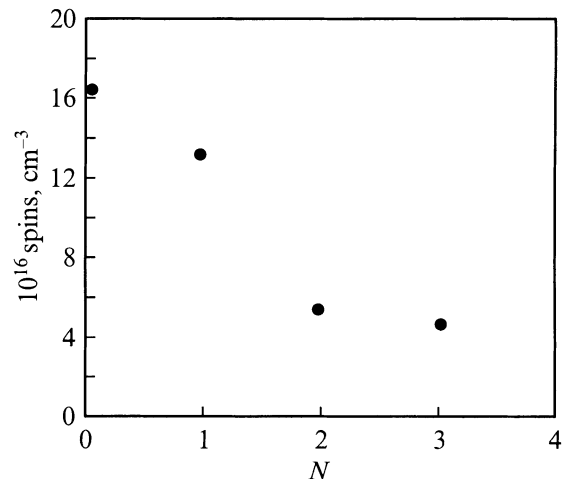


Рис. 7. Уменьшение концентрации нейтральных парамагнитных центров мышьяка, определенное с помощью температурной зависимости магнитной восприимчивости в As_2S_3 в ходе последовательных циклов $300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 3.5 \text{ K}$ в условиях облучения монохроматическим светом $0.53 \mu\text{m}$ (N — номер цикла).

гена и мышьяка самокомпенсируются с образованием электрических диполей, которые формируют урбаховский край в спектральных зависимостях поглощения. Трансформация параллельно ориентированных электрических диполей в антипараллельные, которая достигалась в ходе последовательных циклов охлаждения и контролировалась по изменениям в температурных зависимостях магнитной восприимчивости, приводила к самокомпенсации внутренних электрических полей, что нашло отражение в обнаруженном исчезновении „урбаховского хвоста“ в спектрах краевого поглощения.

Список литературы

- [1] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon, Oxford (1971).
- [2] H. Fritzsche. *J. Phys. Soc. Jap.* **49**, Suppl. A., 39 (1980).
- [3] A.E. Owen, J.W. Robertson. *J. Non-Cryst. Sol.* **2**, 40 (1970).
- [4] W.E. Spear, P.V. LeComber. *J. Non-Cryst. Sol.* **8–10**, 727 (1972).
- [5] S.C. Agarwal. *Phys. Rev.* **B7**, 685 (1973).
- [6] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953 (1975).
- [7] P.W. Anderson. *J. Phys. (Paris)* **C-4**, 339 (1976).
- [8] R.A. Street, N.F. Mott. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1293 (1975).
- [9] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1504 (1976).
- [10] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1346 (1975).
- [11] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 543 (1976).
- [12] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. *Phys. Rev.* **B15**, 2278 (1977).
- [13] V.A. Grarzhulis, V.V. Kveder, Yu.A. Osipyan. *Phys. Stat. Sol.* (b) **103**, 519 (1981).
- [14] K. Brower. *Phys. Rev.* **B14**, 872 (1976).
- [15] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. *Solid State Commun.* **51**, 515 (1984).
- [16] A.V. Kolobov, S.R. Elliott. *Adv. Phys.* **40**, 625 (1991).