

Поляризационно-зависимый лазерно-индуцированный гигантский массоперенос в стеклообразных полупроводниках

М. Л. Трунов¹⁾

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина

Поступила в редакцию 4 июля 2007 г.

Получены прямые экспериментальные доказательства справедливости двухфазной модели халькогенидного стекла. Показано, что в пленках стеклообразных полупроводников, проявляющих отрицательный фотопластический эффект, облучение поляризованным светом вызывает гигантский массоперенос в направлении, перпендикулярном вектору поляризации падающего света. Отмечено, что в пленках при облучении возникает поверхностный рельеф, вид которого зависит от состояния поляризации лазера. Представлена макроскопическая модель, качественно описывающая наблюдаемое явление.

PACS: 42.50.Vk, 61.80.Ba, 74.81.Bd, 83.50.–v

Ранее, при изучении концентрационной зависимости фотопластического эффекта в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, нами были обнаружены гигантские фотоиндуцированные изменения упруго-пластических свойств пленок стекла $As_{20}Se_{80}$ [1]. Используемая при этих исследованиях методика наноиндентирования позволила установить, что при облучении пленок светом из области края собственного поглощения их механический отклик носит нелинейный (негуковский) характер. Дальнейшее изучение механизма деформации при комбинированном действии света и внешней нагрузки показало, что негуковское поведение является характерным и для халькогенидных стекол других составов [2]. Этот результат подтвердился также при разных схемах приложения нагрузки в процессе испытаний, в том числе и при циклическом индентировании [3]. Циклические испытания позволяют определить модуль Юнга материала независимо от метода Оливера-Фара, традиционно применяемого в технике наноиндентирования [4] и имеющего серьезные ограничения при исследовании образцов с низкой вязкостью. Последнее обстоятельство является существенным, поскольку при облучении халькогенидных пленок их вязкость падает до значений, соизмеримых с вязкостью исходных стекол при температуре размягчения T_g и составляет 10^{12} – 10^{13} Пуаз [3, 5].

Для объяснения полученных результатов ранее нами была привлечена концепция микрогетерогенного строения халькогенидного стекла [2], первоначально предложенная для объяснения механического поведения сеточных стекол [6]. Сущность концепции – с макроскопической точки зрения, структурная сетка

стекла содержит, в качестве базисных, два структурных элемента: мягкий и жесткий, принципиально отличающихся с точки зрения механического отклика на приложение нагрузки. Мы предположили [2], что при облучении стекла светом оба элемента модифицируются и/или испытывают топологический переход с изменением пространственного расположения, причем модификация мягкого элемента приводит к уменьшению твердости и, следовательно, возрастанию пластичности стекла, а модификация жесткого – к изменению (возрастанию) жесткости сетки стекла, что проявляется в увеличении модуля Юнга. Поскольку упругопластический отклик при таких изменениях является времязависимым, то можно было ожидать наличия временной дисперсии фотоиндуцированного внутреннего трения стекла и упругого модуля стекла при засветке, что подтвердилось впоследствии экспериментально [7]. Тем не менее, представленные ранее данные позволяли привлечь для их объяснения и другие модели, в том числе микроскопические, основанные, в частности, на рамановских исследованиях [8].

В настоящем сообщении мы приводим прямое экспериментальное доказательство справедливости двухфазной модели халькогенидного стекла, которое проявляется в гигантском массопереносе, наблюдаемом при облучении стекол поляризованным светом. Данный эксперимент является продолжением предварительного исследования, приведенного ранее в [2] и основан на предположении о том, что указанные выше структурные элементы должны различным образом реагировать на термическое и световое воздействия. Очевидно, что прямой термический нагрев вследствие изотропности исследуемых материалов (некристаллические полупроводники) должен

¹⁾e-mail: stm@tn.uz.ua

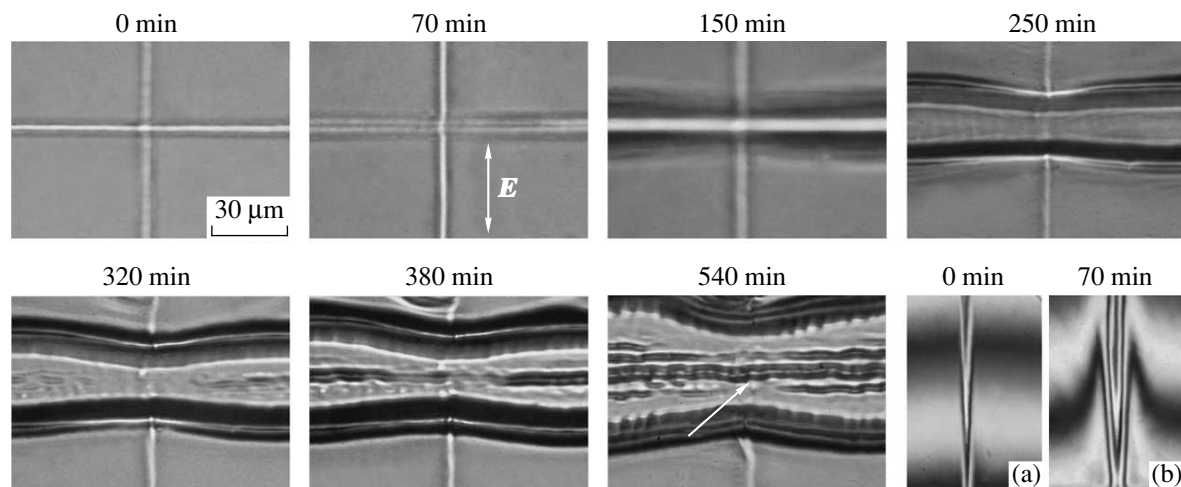


Рис.1. Анизотропное расширение царапины, нанесенной на поверхности свеженанесенной пленки $As_{20}Se_{80}$ при облучении линейно поляризованным He-Ne-лазером ($\lambda = 633$ нм) плотностью мощности около 250 мВт/см². Толщина пленки – 2 мкм, диаметр лазерного пятна – 500 мкм. Направление вектора поляризации (двойная стрелка) и время засветки указано непосредственно на снимках. В правом нижнем углу приведены интерферограммы расширяющейся царапины: а – до облучения; б – после 70 мин облучения

приводить к однородному распределению обоих типов структурных элементов в объеме халькогенидного стекла или пленки на его основе. В то же время, из полученных ранее данных о зависимости механических свойств пленок стеклообразных полупроводников от поляризации света при облучении [9, 10] следует, что один из структурных элементов (при справедливости модели стекла, изложенной выше) чувствителен к состоянию поляризации падающего света.

Сущность эксперимента, подтверждающего этот вывод, заключалась в следующем. На поверхности свеженанесенной пленки халькогенидного стекла $As_{20}Se_{80}$, нанесенной термическим испарением на кварцевую подложку, вершиной острого алмазного индентора наносились две взаимно ортогональные царапины. Затем поверхность пленки облучалась линейно поляризованным лазером, длина волны которого находилась в области края собственного поглощения исследуемого стекла. Вектор поляризации падающего света ориентировался вдоль одной из царапин, и морфологические изменения поверхности наблюдались с ростом экспозиции образца с помощью оптического интерференционного микроскопа.

Полученные результаты представлены на рис.1. Видно, что облучение приводит к расширению царапины, ориентированной ортогонально вектору поляризации падающего света. С ростом экспозиции образца ширина этой царапины, составлявшая до облучения около 1 мкм, многократно увеличивается и к концу эксперимента (540 мин. облучения) достигает

более 30 мкм. Ширина царапины, ориентированной вдоль вектора поляризации, практически не меняется.

Изучение профилей царапин с помощью интерферограм (см. рис.1) показало, что процесс расширения царапины сопровождается формированием гигантских наплывов по ее краям, то есть происходит интенсивный массоперенос материала пленки – первоначально V-образный профиль царапины (рис.1а) с ростом экспозиции образца изменяется и становится M-образным (рис.1б).

Полученный результат не зависит от глубины царапины, а также термической предыстории образца. На рис.2 показан аналогичный эксперимент, проведенный для отожженной пленки халькогенидного стекла стехиометрического состава $As_{40}S_{60}$ при глубине царапин, равной толщине пленки (3 мкм). Видно, что в процессе облучения линейно поляризованным светом царапина, ориентированная перпендикулярно поляризации падающего света и имеющая до облучения ширину меньше 0.3 мкм, расширяется и, аналогично предыдущему эксперименту, также достигает около 30 мкм в поперечнике. Последующий поворот вектора поляризации на 90° фиксирует это значение (рис.2а), а продолжение облучения с такой (новой) ориентацией поляризации света приводит к расширению и второй царапины (рис.2б).

Облучение пленки халькогенидного стекла светом с циркулярной поляризацией приводит к расширению обеих царапин, в то время как простой термический

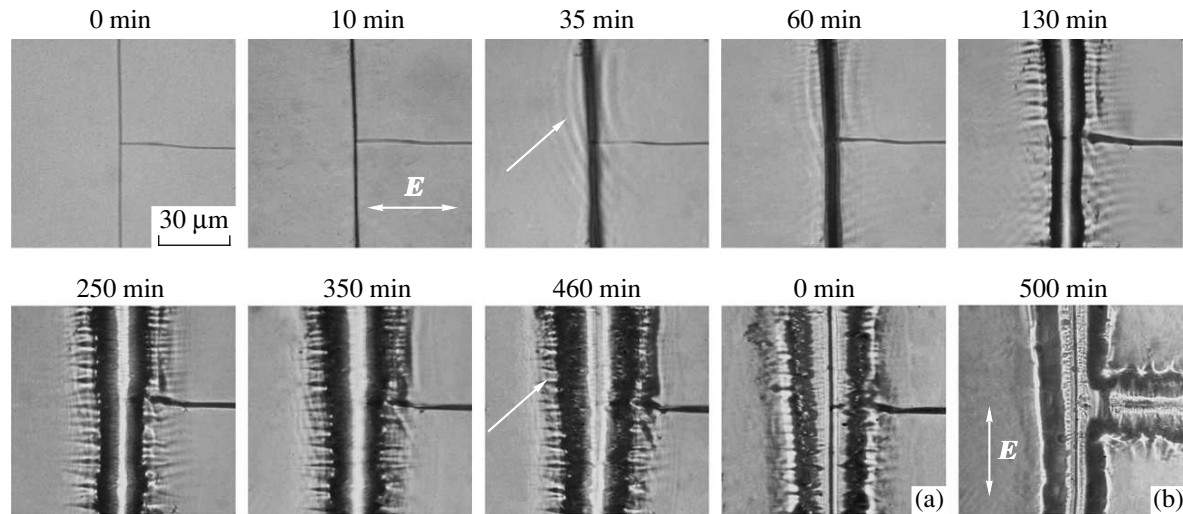


Рис.2. Анизотропное расширение царапины для отожженной пленки $As_{40}S_{60}$ при облучении линейно поляризованным лазером ($\lambda = 532$ нм) плотностью мощности около 350 мВт/см². Глубина царапины равна толщине пленки (3 мкм). Диаметр лазерного пятна – 500 мкм. Направление вектора поляризации (двойная стрелка) и время засветки указано непосредственно на снимках. В правом нижнем углу приведены снимки, полученные при повороте вектора поляризации лазера на 90° относительно первоначального положения: а – исходный вид царапин после первого цикла облучения (460 мин); б – после 500 мин облучения светом с новым направлением поляризации

нагрев до температуры размягчения материала T_g – к заплыванию каналов обеих царапин.

Предварительный эксперимент, проведенный на тонких ($0,5$ мм) пластинках массивных стекол составов $As_{20}Se_{80}$ и $As_{40}S_{60}$, дает результаты, подобные описанным выше: расширение обеих царапин при облучении циркулярно поляризованным светом или расширение только одной из них в случае использования света с линейной поляризацией. Явная зависимость результата от состояния поляризации лазера, очевидно, позволяет исключить из рассмотрения влияние простого термического нагрева, который всегда имеет место за счет поглощения лазерного излучения в объеме образца.

Исследование концентрационной зависимости обнаруженного эффекта показывает, что он проявляется только в тех составах халькогенидных стекол, в которых наблюдается отрицательный фотопластический эффект, то есть фоторазмягчение, и достигает максимума в стеклах $As_{20}Se_{80}$ и $As_{40}S_{60}$, а также пленках на их основе. Критерием величины эффекта в данном случае являлась скорость изменения ширины царапины.

Особо следует отметить, что длительное облучение свеженапыленных пленок халькогенидных стекол приводило к образованию поверхностного рельефа, вид которого также зависел от состояния поляризации падающего света. Детальное рассмотрение

выходит за рамки настоящего сообщения, заметим только, что в случае линейной поляризации рельеф имеет вид полос с периодом несколько мкм, ориентация которых всегда ортогональна направлению вектора поляризации падающего света (показано стрелкой на рис.1).

В отожженных пленках, как правило, такой рельеф выражен очень слабо или не наблюдается вовсе; по-видимому, для его наблюдения необходимо использовать атомно-силовой микроскоп. В то же время, в отожженной пленке $As_{40}S_{60}$ слабовидимый поверхностный рельеф, возникающий при облучении в области наплывов расширяющейся царапины, трансформировался при росте экспозиции в “гребенку”, ориентированную вдоль направления вектора поляризации (рис.2, показано стрелкой).

Отметим также, что поверхностный рельеф, который возникает при облучении свеженапыленных пленок циркулярно поляризованным светом, имеет вид концентрических окружностей и проявляется в большем числе экспериментов.

Для выяснения детального микроскопического механизма обнаруженного явления необходимы дальнейшие исследования, однако на данный момент можно сделать следующие предположения. В начальный момент облучения линейно поляризованным лазером происходит атермическое размягчение материала пленки, вязкость η которой уменьшается на

столько ($\eta \sim 10^{12}$ Пуаз [3, 5]), что позволяет мягким структурным элементам, главная ось которых ориентирована параллельно вектору электрического поля падающего света, после возбуждения и последующей релаксации ориентироваться ортогонально направлению вектора поляризации. Вероятность и возможность именно такой ориентации следует из литературы [11, 12], а в качестве поляризационно-чувствительных структурных единиц могут выступать цепочки Se, =As–S(Se)–As=, или коробчатые молекулы $As_4S(Se)_4$. Результатом такой перестройки является возникновение локальных микронапряжений и, как следствие, возникновение плоского анизотропного напряженного состояния. Рассмотрим далее два возможных механизма, описывающих анизотропное фоторасширение царапины.

Первый – нанесенная на поверхности пленки царапина расширяется под действием поля механических напряжений, которые релаксируют со временем при перемещении материала пленки. Второй – после установления динамического равновесия в результате ориентационной перестройки поляризационно-чувствительных структурных единиц и фотоструктурных изменений оптических констант (показателя преломления и коэффициента поглощения стекла) происходит перераспределение интенсивности света в плоскости пленки. Этот процесс вызван взаимодействием падающей световой волны с волной, рассеянной на царапине. В отличие от двух первых, этот процесс сильно затянут во времени и выходит на насыщение при больших экспозициях. В результате установившейся модуляции интенсивности света происходит массоперенос материала пленки от участков поверхности с меньшей освещенностью к участкам, где интенсивность света больше. Этот механизм, в отличие от первого, позволяет объяснить формирование поляризационно-зависимого рельефа на поверхности пленки при облучении. Различие только в размерах центров рассеяния – в отличие от микроцентров, рассеяние на которых обуславливает формирование рельефа, царапина является гигантским центром рассеяния, что и позволяет видеть описанный выше эффект массопереноса в макромасштабе. Для обоих механизмов, описанных выше, прекращение процесса расширения, по-видимому, связано с уплотнением материала в области наплывов.

Одной из причин “втягивания” материала в зону с большей освещенностью может быть различие в вязкости по-разному освещенных участков, что приводит к различию в их поверхностном натяжении. Косвенным подтверждением этого факта может служить возможность прямого (то есть, одноступенча-

того, без последующего химического травления) формирования рельефной голографической решетки для тех пленок халькогенидных стекол, в которых наблюдается отрицательный гигантский фотопластический эффект (рис.3, см. также [13]).

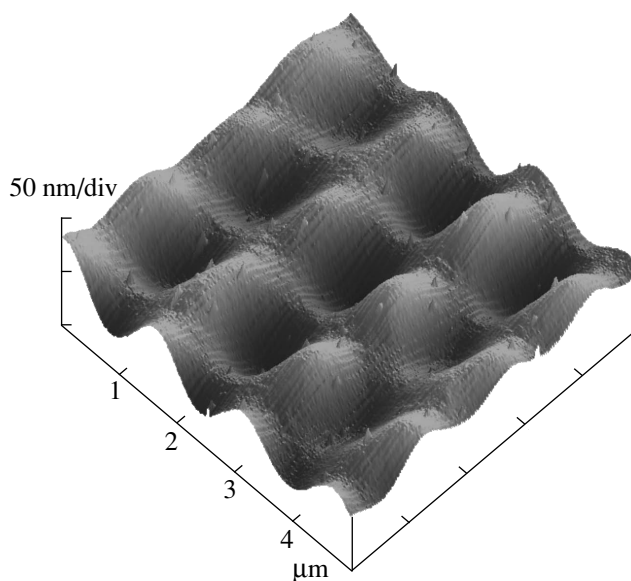


Рис.3. AFM снимок рельефа поверхности, сформированного на свеженапыленной пленке $As_{20}Se_{80}$ с помощью линейно поляризованного He–Ne-лазера плотностью мощности 20 мВт/см^2 . Луч лазера делился на четыре взаимно ортогональных пучка, угол между пучками в одной плоскости составлял около 20° . При облучении пленка была помещена вблизи точки схождения пучков; время экспозиции – 5 мин

В заключение отметим, что микроскопический механизм гигантского массопереноса, описанного выше, по-видимому, близок к механизму анизотропной деформации, наблюдаемой в пленках $As_{40}S_{60}$ [14] и $As_{50}Se_{50}$ [9], соответственно при высоких ($\sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$) и низких ($\sim 30 \text{ мВт/см}^2$) интенсивностях облучения. Поскольку анизотропная фотодеформация, наблюдаемая для пленок $As_{50}Se_{50}$, существует только при облучении и исчезает при выключении засветки [9], то она может рассматриваться как реверсивная часть долговременных анизотропных структурных изменений, происходящих в пленках халькогенидного стекла при облучении их поляризованным светом, которые наблюдаются в нашем эксперименте.

Автор выражает благодарность Dr. Peter M. Nagy (Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest) за AFM снимок поверхностного рельефа в пленке $As_{20}Se_{80}$.

1. М. Л. Трунов, В. С. Биланич, С. Н. Дуб, Р. С. Шмегера, Письма в ЖЭТФ **82**, 562 (2005).
2. M. L. Trunov, V. S. Bilanich, and S. N. Dub, J. Non-Cryst. Solids **353**, 1904 (2007).
3. M. L. Trunov, S. N. Dub, P. M. Nagy, and S. Kogyenesi, J. Phys. Chem. Solids **68**, 1062 (2007).
4. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
5. H. Hisakuni and K. Tanaka, Science **270**, 974 (1995).
6. M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
7. М. Л. Трунов, В. С. Биланич, С. Н. Дуб, Письма в ЖЭТФ **33**, 46 (2007).
8. S. N. Yannopoulos, Phys. Rev. B **68**, 064206/1 (2003).
9. P. Krecmer, A. M. Moulin, R. J. Stephenson et al., Science **277**, 1799 (1996).
10. M. L. Trunov and V. S. Bilanich, J. Optoelectron. Adv. Mater. **6**, 157 (2004).
11. H. Fritsche, Phys. Rev. B **52**, 15854 (1995).
12. K. Ishida and K. Tanaka, Phys. Rev. B **56**, 206 (1997).
13. K. E. Asatryan, T. Galstyan, and R. Vallee, Phys. Rev. Lett. **94**, 87401 (2005).
14. A. Salminia, T. V. Galstyan, and A. Villeneuve, Phys. Rev. Lett. **85**, 4112 (2000).