

05.1;07

Лазерно-индуцированные коллективные эффекты в пленках стеклообразных полупроводников

© М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб

Ужгородский национальный университет, Украина
Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина
E-mail:stm@tn.uz.ua

Поступило в Редакцию 18 января 2007 г.

Фотоиндуцированные изменения структуры пленок стеклообразных полупроводников рассмотрены с точки зрения теории самоорганизации — формирования диссипативных структур и их последующей трансформации при лазерном облучении, приводящей систему к минимуму рассеяния энергии внешнего механического поля. Методом циклического наноиндентирования пленок халькогенидного стекла стехиометрического состава As_2Se_3 , облучаемых светом из области края поглощения ($h\nu \geq E_g$), получены прямые экспериментальные доказательства наличия коллективных (синергетических) процессов такой самоорганизации.

PACS: 61.43.Fs, 68.60.Wm

Известно, что некристаллические материалы, одним из представителей которых являются халькогенидные стеклообразные полупроводники, являются термодинамически открытыми системами, находящимися в неравновесном состоянии, что позволяет наряду с другими факторами (в частности, пороговым характером образования и нелинейностью) использовать для их описания теорию самоорганизации [1]. Полезность такого подхода для моделирования как процесса формирования структуры халькогенидных стекол, так и ее описания была продемонстрирована в недавних работах [2,3]. С другой стороны, взаимодействие света с такой неравновесной структурой приводит к ее динамическим изменениям, которые могут рассматриваться как процессы релаксации [4], а описание этих процессов возможно в рамках рассмотрения кооперативного (синергетического) вклада диссипативных структур, возникающих при взаимодействии фотонов с энергией $h\nu \geq E_g$ с электронной подсисте-

мой. Несмотря на то что некоторые аспекты такого подхода рассматривались ранее в теоретическом плане [5], какие-либо практические доказательства нам неизвестны. Мы предприняли попытку прямого экспериментального подтверждения указанных выше предположений, и полученные результаты представлены в данном письме.

Эксперименты были проведены на пленках стехиометрического состава As_2Se_3 толщиной $2\ \mu\text{m}$, полученных термическим испарением исходного стекла в вакууме $10^3\ \text{Pa}$ на подложки из стекла К-8 при скорости конденсации $2\text{--}5\ \text{nm/s}$. Механическое поведение пленок и их отклик на облучение лазером исследовались на твердомере NanoIndenter II (MTS Systems) [6] методом циклического наноиндентирования, сущность которого заключалась в следующем: к индентору (алмазная пирамидка Берковича с углом при вершине 66.3° и радиусом приотупления $\sim 200\ \text{nm}$) прикладывалась сила, периодически изменяющаяся линейно, от нуля (L_{\min}) до $2\ \text{mN}$ (L_{\max}). Таким образом, средняя нагрузка на индентор $L_{av} = (L_{\min} + L_{\max})/2$ была постоянна и составляла $1\ \text{mN}$, а период ее изменения T определял скорость нагружения. Средняя нагрузка и максимальное значение периода ее приложения ($100\ \text{s}$) выбирались нами исходя из ограничений на максимальную глубину погружения индентора в последнем цикле для исключения влияния подложки на полученные результаты [7]. За одно испытание прибор позволял проведение 5 циклов нагружения (рис. 1, а). В зависимости от периода циклирования проводилось от семи до двенадцати испытаний: два в темноте, т.е. до и после облучения, и соответственно от пяти до десяти испытаний при засветке поверхности образца He–Ne лазером ($\lambda = 633\ \text{nm}$) плотностью мощности $P = 60\ \text{mW/cm}^2$. Отсутствие нагрева образца при таких условиях облучения было доказано ранее [8], следовательно, все изложенные ниже эффекты вызваны чисто оптическим воздействием света. Каждое испытание проводилось на новом участке пленки, что достигалось боковым смещением индентора на величину $25 \pm 5\ \mu\text{m}$. Таким образом, общая площадь испытываемого участка была намного меньше диаметра лазерного пятна.

Для набора статистики испытания проводились на трех однотипных образцах с последующим усреднением полученных результатов стандартными методами обработки. В каждом испытании измерялась глубина погружения индентора в зависимости от номера цикла нагружения и его периода (для $T = 5, 20, 50$ и $100\ \text{s}$). Основная идея такого метода испытаний состояла в исследовании возможности получения

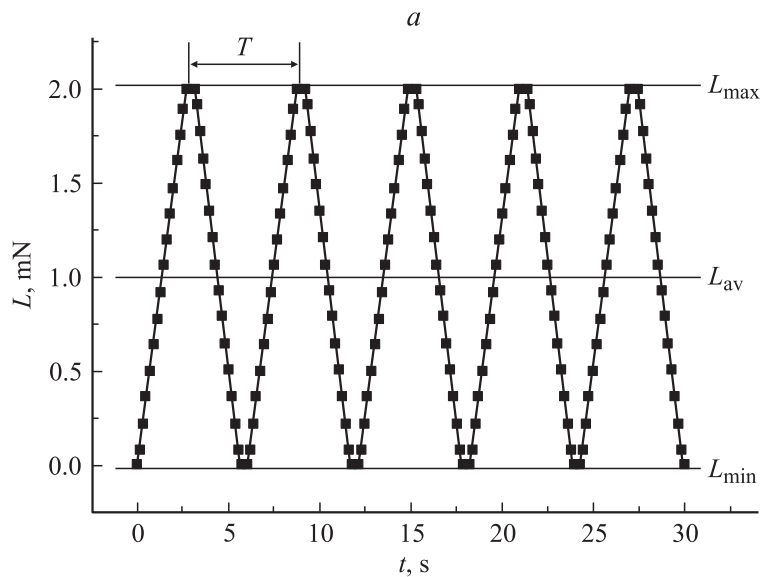


Рис. 1. *a* — схема приложения нагрузки при циклическом наноиндентировании (для $T = 5$ s); *b* — гистерезисная петля в координатах „перемещение индентора h — нагрузка L “, полученная для пятого цикла наноиндентирования пленки As_2Se_3 с периодом $T = 50$ s в темноте (1) и после лазерного облучения (2).

петель, подобных петлям механического гистерезиса при исследовании внутреннего трения Q^{-1} материалов, например, методом обратного маятника, которое пропорционально энергии, диссипированной пленочной структурой в процессе ее наноиндентирования, в нашем случае — площади полученной петли. Особенность предложенного метода состояла в наличии пластической деформации образца в первом цикле нагружения и вязкого восстановления отпечатка в последующих циклах, что приводило к непрерывному динамическому изменению формы и параметров полученных петель механического гистерезиса. Однако анализ полученных результатов показал, что параметры петли для четвертого и пятого цикла испытания близки и, поэтому, для дальнейшего рассмотрения нами использовались только петли последнего, пятого цикла. Внешний вид такой петли в координатах „перемещение–нагрузка“ и ее

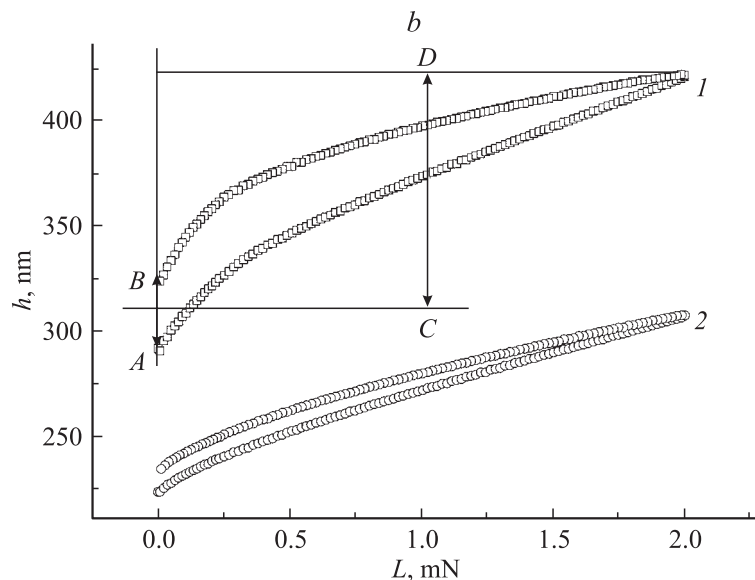


Рис. 1 (продолжение).

изменение после облучения пленки лазером представлен на рис. 1, b для периода $T = 50$ s (кривые 1 и 2 соответственно).

Для оценки величины внутреннего трения Q^{-1} было использовано соотношение, применяемое в методике исследования внутреннего трения материалов в режиме вынужденных колебаний [9]:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}}, \quad (1)$$

где $\sin \delta = \Delta \varepsilon / \varepsilon_m$, $\Delta \varepsilon$ — остаточная деформация при нулевой нагрузке, ε_m — максимальная деформация образца, δ — угол механических потерь. В нашем случае аналогом деформации образца являлась глубина погружения h индентора и для расчетов в формулу (1) подставлялись соответственно вместо $\Delta \varepsilon$ — полуширина петли при нулевой нагрузке Δh , а вместо ε_m — максимальная глубина погружения индентора в последнем цикле наноиндентирования h_{\max} . Указанные величины определялись соответственно из отрезков AB и CD , причем $\Delta h = AB/2$, а

$h_{\max} = CD$ (см. рис. 1, *b*, кривая 1). Относительная ошибка определения Q^{-1} не превышала 10%.

Рассмотрим теперь влияние облучения на механический отклик пленки. Сравнение полученных результатов показывает, что облучение вызывает существенные изменения в механическом поведении пленочной структуры в процессе циклического наноиндентирования: после облучения площадь петли механического гистерезиса значительно уменьшается, а сама петля опускается вниз по оси перемещений h , по сравнению с начальным ее положением до засветки. В качестве примера, на рис. 1, *b* показаны два крайних положения петли механического гистерезиса для периода $T = 50$ s. Результаты, полученные для других периодов, подобны приведенному выше и отличаются только количественно, причем максимальные изменения площади петли зависят от периода, т.е. эффект является частотно-зависимым.

Уменьшение площади петли как в процессе облучения, так и после выключения засветки однозначно свидетельствует об уменьшении энергии, рассеиваемой (поглощаемой) структурой пленки в процессе наноиндентирования, следовательно, ее внутреннего трения Q^{-1} . Этот процесс проходит при облучении немонотонно. На рис. 2 показана динамика изменения этого параметра в зависимости от времени экспозиции и периода цикла. Видно, что в начальный момент облучения для всех частот (периодов) цикла нагружения наблюдается пик внутреннего трения, причем наибольшие изменения достигаются при $T = 50$ s.

Из рис. 2 следует, что, в отличие от фотоструктурных изменений оптических свойств аморфной пленки As_2Se_3 [10], динамика фотоиндуцированных изменений внутреннего трения является сложной и немонотонной. На начальном этапе засветки внутреннее трение резко возрастает, проходит через максимум и затем медленно уменьшается. В процессе дальнейшего облучения пленки на кривой $Q^{-1}(t)$ в зависимости от частоты индентирования ν ($\nu = T^{-1}$, T — период цикла индентирования) наблюдается либо незначительный максимум, либо перегиб.

Как видно из рис. 2, уменьшение частоты индентирования приводит как к возрастанию высоты основного максимума механических потерь Q_m^{-1} , так и к общему возрастанию Q^{-1} . Такое поведение внутреннего трения обусловлено тем, что при уменьшении частоты индентирования доля вязкоупругой составляющей деформации пленки возрастает, в то время как упругая составляющая остается неизменной.

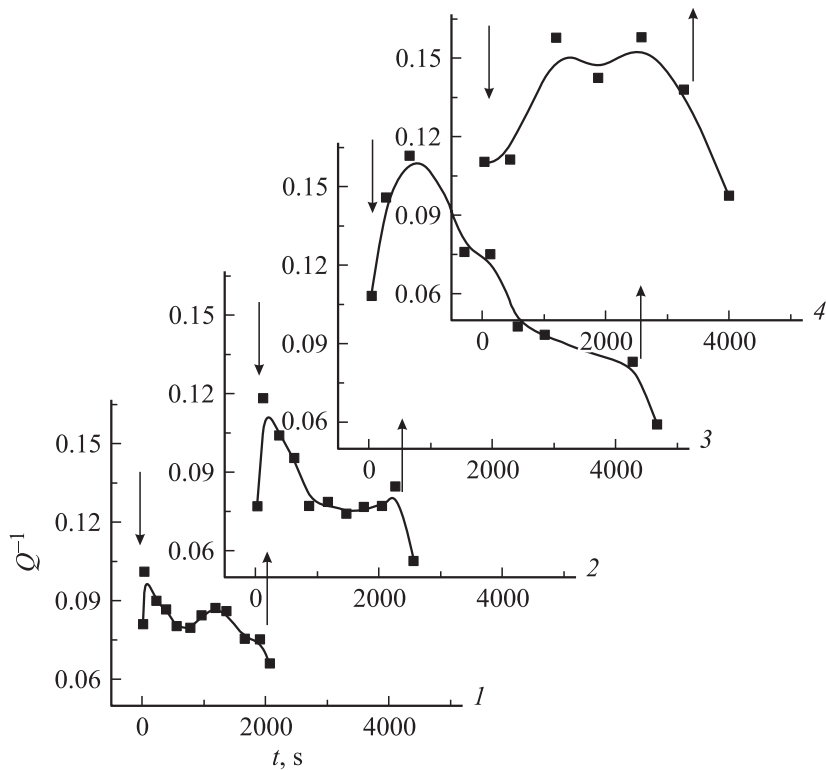


Рис. 2. Зависимости внутреннего трения пленки As_2Se_3 от времени облучения при различных периодах индентирования: 1 — $T = 5$ s; 2 — $T = 20$ s; 3 — $T = 50$ s; 4 — $T = 100$ s. Стрелками показаны моменты включения (\downarrow) и выключения (\uparrow) лазера.

Другой особенностью динамики фотоиндуцированного внутреннего трения является зависимость положения максимума внутреннего трения от частоты индентирования: при уменьшении ν максимум внутреннего трения сдвигается вправо по оси t . Таким образом, для каждой частоты ν имеем время засветки t_m , при котором при данной плотности лазерного облучения внутреннее трение имеет максимум.

Такая частотная зависимость Q^{-1} указывает на наличие дисперсии фотоиндуцированных изменений механических свойств аморфных пленок во время облучения. Из рис. 2 видно, что при изменении периода наноиндентирования от 5 до 100 с (т.е. частоты от 0.2 до 0.01 Hz) временное положение максимума Q^{-1} сдвигается от $t_m = 85$ с до $t_m = 1300$ с, а Q_m^{-1} возрастает от 0.095 до 0.150.

В работе [11] при исследовании релаксационных переходов в халькогенидных стеклах методом внутреннего трения было показано, что максимум внутреннего трения при уменьшении частоты деформирования смещается в область больших времен релаксации. В нашем случае, для выявленной зависимости $t_m = f(\nu)$, уменьшение частоты деформирования приводит к сдвигу максимумов внутреннего трения в область больших времен засветки. Эта корреляция свидетельствует о том, что при облучении пленки As_2Se_3 происходит самоорганизация ее структуры, сопровождающаяся замедлением релаксационных процессов. Этот вывод также косвенно подтверждается тем обстоятельством, что относительная величина релаксационной составляющей деформации пленок стеклообразных полупроводников уменьшается во время облучения [12].

Кроме того, как видно из рис. 2, при длительном облучении величина внутреннего трения динамически уменьшается и достигает минимума для облученной пленки после прекращения экспозиции образца. Можно предположить, что перестройка структуры пленки в процессе лазерного облучения есть результат кооперативного (синергетического) процесса самоорганизации. Одним из условий самоорганизации является образование диссипативных структур, вызывающих самосогласованное создание мягких атомных конфигураций [1], способных к температурной или временной эволюции и определяющих энергетический потенциал образуемой системы. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и при формировании неравновесной структуры пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников в процессе напыления. Модификация, а также образование новых диссипативных структур под действием облучения приводят к кооперативным явлениям их перестройки, т.е. процессу самоорганизации, что приводит систему в новое равновесное положение с минимумом диссипации энергии внешнего механического поля. В нашем случае полученный результат является прямым подтверждением этого предположения.

Список литературы

- [1] *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [2] *Boalchand P., Lucovsky G., Phillips J.C., Thorpe M.F.* // *Phil. Mag.* 2005. V. 85. N 32. P. 3823–3838.
- [3] *Mar'yan M., Szasz A., Szendro P., Kikineshy A.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. V. 351. N 2. P. 189–193.
- [4] *Trunov M.L.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1995. V. 192 & 193. P. 431–434.
- [5] *Mar'yan M., Kikineshy A., Mishak A.* // *Phil. Mag. B.* 1993. V. 68. N 5. P. 689–695.
- [6] *Nanoindenter XP* by MTS Systems Corporation, 1400 Technology Drive, Eden Prairie, MN 55344–2290, USA, <http://www.mts.com/>
- [7] *Manika I., Maniks J.* // *Thin Solid Films.* 1992. V. 208. N 2. P. 223–227.
- [8] *Schandt C.R., Simmons J.H., Lucas P., Lucas J.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 274. N 1–3. P. 23–29.
- [9] *Физическая акустика* / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969. Т. 3. Ч. А. 579 с.
- [10] *Шварц К.К.* Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига: Зинатне, 1986. 232 с.
- [11] *Биланич В.С., Горват А.А.* // *Физ. и хим. стекла.* 1998. Т. 24. № 6. С. 825–828. [*Glass Phys. Chem.* 1998. V. 24. N 6. P. 595–597].
- [12] *Трунов М.Л., Биланич В.С., Дуб С.Н., Шмегера Р.С.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2005. Т. 82. № 8. С. 562–566.