

Исследование физической природы фотомеханического эффекта

© А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе[¶], Н.Г. Кутивадзе

Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели,
384000 Кутаиси, Грузия

(Получена 20 марта 2000 г. Принята к печати 29 июня 2000 г.)

Приведены результаты исследований фотомеханического эффекта, проведенных на монокристаллическом Si единой методикой. Исследовались зависимости фотомеханического эффекта от спектрального состава и интенсивности света, остаточный фотомеханический эффект (сохранение размягчения кристалла в течение некоторого времени), влияние освещения на анизотропию микротвердости и температурная зависимость фотомеханического эффекта. На основе проведенных исследований и анализа литературных данных установлена корреляция между величинами фотомеханического эффекта и соответствующей концентрации возбужденных светом неравновесных носителей (так называемых антисвязывающих квазичастиц), на основе которой предложен механизм, согласно которому уменьшение микротвердости в результате освещения в ковалентных кристаллах вызвано в основном ослаблением и изотропизацией химических связей антисвязывающими квазичастицами, образованными светом.

1. Введение

Исследованию фотомеханического эффекта (ФМЭ) [1], т.е. изменению значения микротвердости (МТ) материала под влиянием света, посвящено определенное число работ [1–8]. Однако в них нет физического механизма, объясняющего каким образом происходит это влияние. Возможно, это отчасти вызвано разноречивостью экспериментальных результатов, которые получены с использованием разных методик и условий опытов. В настоящей работе приведены результаты исследований ФМЭ в Si в рамках единой методики, раскрывающие физическую природу влияния света на МТ.

Как известно, при измерении МТ происходит разрушение материала и, как следствие, перемещение под давлением индентора некоторой массы исследуемого вещества. Если воздействие света уменьшает МТ, то это означает облегчение передвижения этой массы вещества, что в конечном счете определяется увеличением подвижности атомов относительно друг друга, т.е. изменением межатомного взаимодействия. В работах [9,10] была предложена новая концепция передвижения атомов в твердых телах, которая объясняет, каким образом воздействие света увеличивает подвижность атомов. Приведем кратко основной смысл данной концепции.

Использование метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в приближении сильной связи для описания электронных состояний в полупроводниках дает два значения энергии [11]: состояния с меньшей энергией — связывающие состояния и состояния с более высокой энергией — антисвязывающие состояния. При этом потолку валентной зоны, состоящей из связывающих орбиталей, соответствуют P -состояния электронов, а дну зоны проводимости — S -состояния электронов (рис. 1). Каждый переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, т.е. переход из

связывающего в антисвязывающее состояние, сопровождается соответствующим изменением его квантового состояния, т.е. уменьшением энергии связи и изменением пространственного распределения отрицательного заряда тех атомов, около которых окажется дырка или свободный электрон при тепловом движении. Учитывая, что S -орбитали имеют сферическую симметрию, а P -орбитали, направленные гантелеобразные электронные облака, уход электрона из P -состояния увеличивает удельный вес S -состояния около данного атома (рис. 1). Таким образом, чем больше будет в кристалле образованных возбуждением электронов проводимости и дырок, тем больше уменьшится энергия связи и доля жестких направленных P -связей, а атомы приобретут добавочную степень свободы, что, естественно, ведет к увеличению подвижности атомов относительно друг друга [10]. Здесь же следует отметить, что в случае дефектов, создающих локальные энергетические уровни в запрещенной зоне, акцепторные уровни являются связывающими орбиталями, а донорные — антисвязывающими

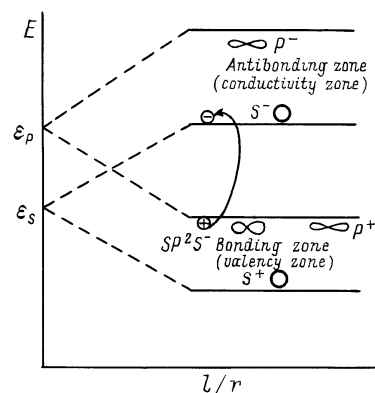


Рис. 1. Образование энергетических зон при сближении атомов (r — меядерное расстояние), а также изменение энергии и пространственного распределения электронной плотности химической связи в результате перехода электрона из связывающей зоны в антисвязывающую.

[¶] Fax: (+995 331) 43833
E-mail: irpdd@sanetk.net.ge

шими. Поэтому электроны в зоне проводимости и на донорных уровнях, а также дырки в валентной зоне и на акцепторных уровнях, являются антисвязывающими квазичастицами. Далее приводятся экспериментальные данные, иллюстрирующие решающую роль антисвязывающих квазичастиц в ФМЭ.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на бездислокационных, монокристаллических образцах Si *n*-типа проводимости, с удельным сопротивлением $\rho = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легированных Sb с концентрацией примеси $N_d = 2.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Образцы вырезались по поверхностным плоскостям (100), разориентирование не превышало 0.3° . Измерение микротвердости осуществлялось на установке "Durimet" по методу вдавливания с помощью стандартной четырехгранной пирамиды Кнупа. Перед измерением поверхности образцов подвергались химико-механической обработке с последующим отжигом в вакууме. Нагрузка снималась через определенное время после выключения освещения. Во всех экспериментах большая диагональ пирамиды Кнупа всегда совпадала с направлением (100) исследуемой плоскости (100). Обоснования необходимости двух этих условий будут приведены в разд. 4 и 5. Толщина пленки SiO₂ на исследуемой поверхности Si, измеряемая эллипсометрическим микроскопом, была порядка 30 Å. Контрольными экспериментами было показано, что слой SiO₂ до 60 Å не влияет на форму кривой зависимости МТ от нагрузки. В качестве монохроматического источника света были использованы лампы накаливания с вольфрамовой нитью типа К21-150. Лампы были расположены равномерно на расстоянии 8 см от исследуемого образца. Угол между нормалью к поверхности образца и направлением светового потока составлял 60° . При необходимости получения света с энергией квантов $h\nu < \Delta E_g$, где ΔE_g — энергия запрещенной зоны Si, перед этими лампами на расстоянии 2 см в положении нормального падения были расположены кремниевые ($\rho \approx 150 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) пластины с толщиной 300 мкм. Для создания света с энергиями квантов $h\nu > \Delta E_g$ был использован монохроматический источник света — He-Ne-лазер типа ЛГН-404В с длиной волны излучения $\sim 0.64 \text{ мкм}$. Изменение интенсивности излучения достигалось нейтральными фильтрами и числом ламп. Для предотвращения термических воздействий система ламп, фильтров и исследуемый кристалл охлаждались потоком воздуха. Измерение температуры освещенной поверхности исследуемого образца и проведенные контрольные эксперименты в темноте при температуре, которая достигалась в процессе освещения, показали, что этот дополнительный малый нагрев не влияет на МТ и тем самым доказывает нетепловую природу наблюдаемого ФМЭ.

3. Зависимость ФМЭ от спектрального состава и интенсивности света

На рис. 2 приведены графики, отражающие результаты экспериментов по спектральной зависимости ФМЭ. Кривая 2 на рис. 2 соответствует случаю воздействия на исследуемый кристалл излучения от лазера. Как видно из рисунка, ФМЭ наблюдается в определенном интервале нагрузок ($P < 100 \text{ г}$), а затем с повышением нагрузки следует слияние кривых, измеренных на свету и в темноте. Эффект заметного уменьшения МТ под влиянием освещения существует при глубинах внедрения индентора в толщину поверхностного слоя кристалла, определяемого обратной величиной коэффициента поглощения $1/\alpha$, где в основном и образуются антисвязывающие квазичастицы (далее их концентрация экспоненциально падает). На вставке к рис. 2 показана зависимость МТ в Si от интенсивности излучения при $h\nu > E_g$ (кривая 2). Видно, что линейный спад МТ переходит в насыщение. Причиной этого эффекта является то, что тонкий приповерхностный слой кристалла, в котором из-за поглощения света появляются антисвязывающие квазичастицы, настолько размягчается после определенной интенсивности освещения, что не вносит вклада в значение МТ, которое определяется той глубинной частью материала, где фактически нет антисвязывающих квазичастиц. Существование ФМЭ обнаружено и в случае воздействия на исследуемый кристалл квантов с энергией $h\nu < \Delta E_g$ (рис. 2, кривая 3). Освещение кристалла Si таким светом приводит к уменьшению его МТ для всех используемых в опыте нагрузок. Действительно, уменьшение МТ от интенсивности освещения с энергиями квантов $h\nu < \Delta E_g$ (вставка к рис. 2, кривая 1)

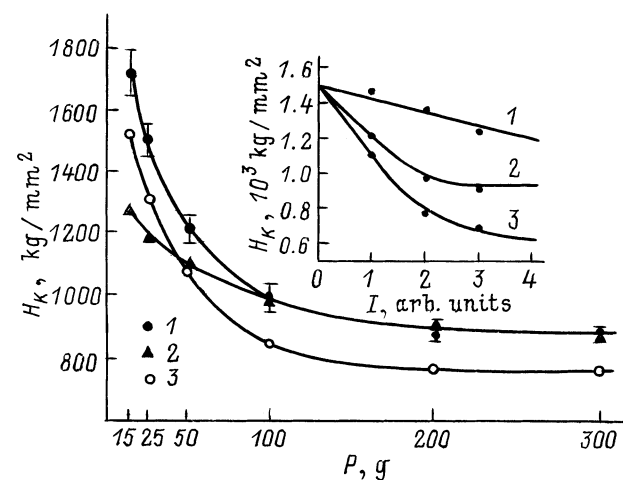


Рис. 2. Зависимости микротвердости Si от нагрузки на индентор (P) в темноте (I) и при воздействии квантами света $h\nu > \Delta E_g$ (2) и $h\nu < \Delta E_g$ (3). Погрешность измерений одинакова для всех кривых. На вставке — зависимости микротвердости H_k от интенсивности освещения (I) при воздействии квантами света $h\nu < \Delta E_g$ (1), $h\nu > \Delta E_g$ (2) и белого света (3). $I = 0$ — соответствует темноте.

имеет линейный характер. Следовательно, в этом случае величина ФМЭ не зависит от глубины внедрения индентора в исследуемый кристалл. Это связано с тем, что поскольку для света $h\nu < \Delta E_g$ исследуемый кремниевый кристалл является прозрачным, наблюдаемый ФМЭ вызван поглощением света на дефектах, возникающих в процессе образования отпечатка индентора, и из-за малого коэффициента поглощения излучение проникает во всю нарушенную индентором область кристалла при любых глубинах внедрения индентора в наших опытах. Действительно, при прикосновении индентора кристалл сильно разупорядочивается, образуется дефектная структура, которая простирается в глубь кристалла вокруг индентора. Как известно [12], сильно разупорядоченный полупроводник имеет хвосты плотности состояния в запрещенной зоне, которые в свою очередь должны привести к изменению характера оптического поглощения света в данной области, по сравнению с неразрушенной частью кристалла. Хвосты валентной зоны состоят из связывающих орбиталей, а хвосты зоны проводимости — из антисвязывающих. Воздействие на такую структуру квантами света $h\nu < \Delta E_g$ приводит к перераспределению электронов между хвостами и увеличению концентрации антисвязывающих квазичастиц в дефектной области, что и обуславливает размягчение этой части материала.

4. Остаточный ФМЭ — остаточное размягчение приповерхностного слоя после выключения света

После выключения света МТ образца постепенно возрастает и со временем достигает значения, которое оно имело до освещения [13]. Нами были изучены временные и температурные зависимости этой релаксации и предложен механизм этого явления¹ [14,15], из которого следует, что остаточное размягчение определяется электронами и дырками, захваченными в минимумы искаженной энергетической зоны дефектной приповерхностной области образца [16]. Увеличение температуры способствует преодолению барьера и рекомбинация происходит интенсивнее, что сокращает время существования остаточного ФМЭ.

Распространение приповерхностного изгиба энергетических зон (его протяженность по глубине кристалла) зависит от способа обработки исследуемой поверхности и концентрации примесей [16]. Влияние этих факторов отражается на зависимости величины остаточного ФМЭ от нагрузки (т.е. от глубины вдавливания).

5. Анизотропия ФМЭ

Значение МТ зависит как от кристаллографической ориентации исследуемой поверхности (анизотропия I рода), так и от местоположения индентора относительно

¹ Следует отметить, что подобные результаты были получены в работе [6] на образцах GaAs и CaP, но не получили объяснения.

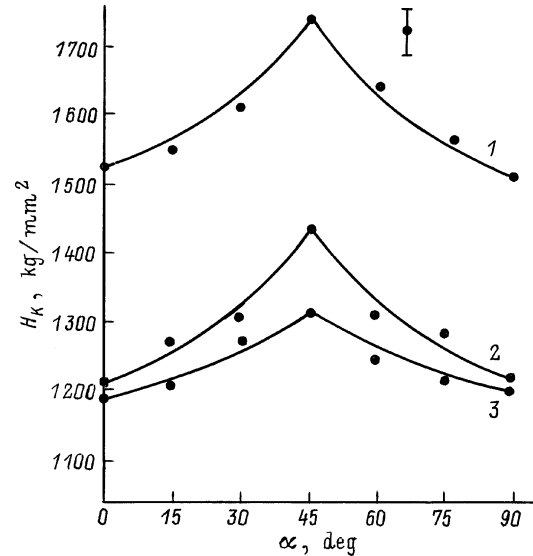


Рис. 3. Зависимости значений микротвердости H_K на грани Si (100) от угла, который большая диагональ пирамиды Кнупа составляет с направлением $\langle 110 \rangle$: 1 — в темноте и при освещении квантами света; 2 — $h\nu < \Delta E_g$, 3 — $h\nu > \Delta E_g$.

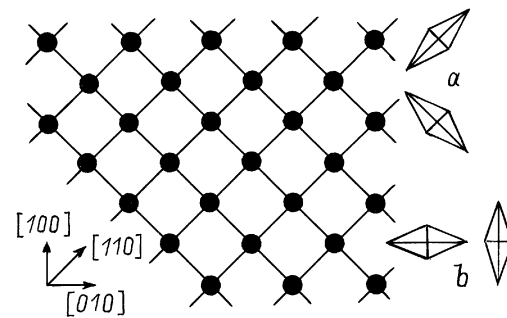


Рис. 4. Расположение атомов и химических связей на плоскости (100) монокристалла Si и две разные ориентации индентора, соответствующие минимальным (a) и максимальным (b) значениям микротвердости.

но кристаллографических направлений на данной поверхности (анизотропия II рода). В случае пирамиды Кнупа, когда его большая диагональ перпендикулярна направлениям $\langle 100 \rangle$ на плоскости (100) монокристаллического Si, МТ имеет сравнительно большое значение ("твердое" направление), чем в том случае, когда большая диагональ пирамиды Кнупа параллельна направлениям $\langle 110 \rangle$ ("мягкое" направление). Анизотропия МТ на грани монокристалла определяется как разница между максимальной и минимальной величинами МТ [17]. С изменением положения кристалла относительно неподвижного индентора величина МТ периодически изменяется от своего минимального значения до максимального (рис. 3, кривая 1). Это можно объяснить следующими соображениями: в процессе образования отпечатка под воздействием индентора в ковалентном кристалле происходят разрыв, сжатие, растяжение и поворот хи-

мических связей. На рис. 4 приведен двумерный аналог расположения атомов и направлений химических связей на исследуемой плоскости (100) монокристалла Si. Из рисунка видно, что, когда большая диагональ пирамиды Кнупа расположена вдоль проекции химических связей на поверхности (100) (позиция *a* на рис. 4), доминируют растяжение и поворот химических связей, и их разрыв облегчен, поэтому величина МТ минимальна. Если большая диагональ составляет угол 45° относительно проекции химических связей на поверхности (100) (позиция *b*), тогда доминирующим является процесс сжатия и величина МТ максимальна. Исследование такой анизотропии МТ на грани (100) монокристалла Si при освещении кристалла светом разного спектрального состава показало, что в случае воздействия квантами света $h\nu < \Delta E_g$, который поглощается в не обладающей анизотропией дефектной области, величина падения МТ одинакова для всех направлений, т.е. исходная анизотропия сохраняется (рис. 3, кривая 2). В случае воздействия квантами света $h\nu > \Delta E_g$, который поглощается в ненарушенной области кристалла, величина падения МТ для твердого направления больше, чем для мягкого направления (рис. 3, кривая 3). На основе полученных данных можно сказать, что освещение светом $h\nu > \Delta E_g$ уменьшает анизотропию МТ, т.е. анизотропия определяется ненарушенной областью, а поскольку максимальному значению МТ на данной грани полупроводника соответствует преимущественно сжатие направленных химических связей, очевидно, что свет, производя переход электронов, вызывает изотропизацию остро направленных химических связей (рис. 1), и в результате кривая, полученная при освещении, является более "гладкой", чем темновая.

6. Температурная зависимость ФМЭ

Исходя из вышеприведенных экспериментов по ФМЭ можно предположить, что при нагреве образца уменьшение МТ должно происходить в основном в результате образования антисвязывающих частиц за счет температуры. Поэтому было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости МТ кристалла Si как в темноте, так и при воздействии освещения белым светом разной интенсивности. В зависимости от условий, при которых происходит поднятие индентора и измерение отпечатка, получается разный ход температурной зависимости МТ. Если после формирования отпечатка, не поднимая индентор, образец охлаждался до 50°C , потом поднимался индентор и производилось измерение, то получают значения, приведенные на рис. 5, кривая 1. Если до охлаждения образца поднять индентор и измерять величину отпечатка, то она получается меньше, чем в предыдущем случае, т.е. происходит его упругое восстановление. Это дает завышенные значения МТ, что ведет к кажущемуся насыщению МТ от температуры (рис. 5, кривая 2). Из графика (рис. 5, кривые 1, 2) видно, что как и в случае светового воздействия, воз-

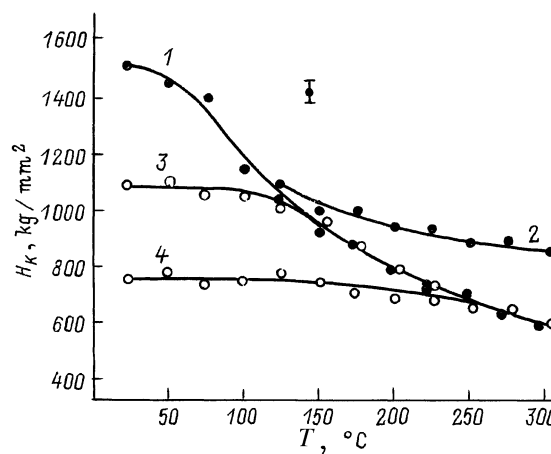


Рис. 5. Температурные зависимости микротвердости Si в темноте (1, 2) и при освещении (3, 4). Режимы формирования отпечатков: 1, 3, 4 — охлаждение с неподнятым индентором; 2 — охлаждение с поднятым индентором. Интенсивности белого света: 3 — I_1 , 4 — $I_2 > I_1$.

растание концентрации антисвязывающих квазичастиц, образованных за счет температуры, приводит как к уменьшению МТ с температурой, так и к механической нестабильности каркаса отпечатка, которая проявляется в возрастании упругого восстановления его размеров. При исследовании температурной зависимости ФМЭ температура измерялась при освещении образца, а измерения величины отпечатка производились после охлаждения образца с неподнятым индентором. Как видно из рис. 5 (кривые 3 и 4), при низких температурах МТ практически постоянна. Однако для каждой интенсивности света при достижении определенной температуры начинает наблюдаться зависимость величины измеренной при освещении МТ от температуры, а с дальнейшим повышением температуры ФМЭ исчезает. Причем с ростом интенсивности освещения точка слияния температурных зависимостей МТ, полученных в темноте и на свету, передвигается в сторону высоких температур.

Сравнение концентраций антисвязывающих квазичастиц, созданных как температурой n_d , так и освещением n_{ill} , показало, что если в определенном температурном интервале светом создается концентрация квазичастиц больше, чем температурой, т.е. $n_{ill} > n_d$, то в этом температурном интервале уменьшение величины МТ определяется освещением и почти постоянное. С дальнейшим повышением температуры, когда n_d становится сравнимой с n_{ill} , МТ, измеренная при освещении, начинает зависеть от температуры, а когда $n_{ill} < n_d$, ФМЭ сводится к нулю и МТ меняется только с температурой.

7. ФМЭ в кристаллах Ge и SiC

Следует отметить, что качественно аналогичные результаты были получены нами при исследовании ФМЭ той же методикой на образцах Ge (типа ГЭС-40) [18]

и на образцах гексагонального 6H-SiC, с ориентацией поверхности (0001), легированного азотом с концентрацией примеси $N_D - N_A = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [19].

8. Заключение

Таким образом, четкая корреляция уменьшения МТ с ростом концентрации антисвязывающих квазичастиц ясно указывает на то, что изменение МТ в результате освещения в кристаллах с преимущественно ковалентными связями происходит в основном из-за ослабления и изотропизации химических связей за счет антисвязывающих квазичастиц, т.е. образованных возбуждением электронов и дырок.

Список литературы

- [1] G.C. Kuczynsky, R.N. Hochman. *Phys. Rev.*, **108**, 946 (1957).
- [2] П.П. Кузьменко, Н.Н. Новиков, Н.Я. Горидько. *ФТТ*, **4**, 2656 (1962).
- [3] В.М. Бейлин, Ю.Х. Векилов. *ФТТ*, **5**, 2372 (1963).
- [4] П.П. Кузьменко, Н.Н. Новиков, Н.Я. Горидько, К.И. Федоренко. *ФТТ*, **8**, 1732 (1966).
- [5] В.А. Дроздов, Л.А. Мозговая, А.Л. Рвачев. *ДАН СССР*, **177**, 168 (1967).
- [6] И.А. Доморяд. *Радиационная физика неметаллических кристаллов* (Минск, Наука и техн., 1970) с. 131.
- [7] Н.Я. Горидько, Н.Н. Новиков. *УФЖ*, **9**, 1550 (1972).
- [8] В.И. Круглов. *Уч. зап. ЛГУ*, **386**, 119 (1976).
- [9] А.Б. Герасимов, В.Б. Голубков, Э.Р. Кутелия, В.П. Минеев, Э.М. Мкртычян, А.А. Церцвадзе. *Письма ЖТФ*, **6**, 58 (1980).
- [10] A.B. Gerasimov. In: *Proc. Fourth Int. Conf. Materials of Science Forum* (N.Y., USA, 1990) v. 65–66, p. 47.
- [11] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1, с. 59.
- [12] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 132.
- [13] А.Б. Герасимов, З.В. Джибути, Г.Д. Чирадзе. *Сообщ. АН Грузии*, **142**, 53 (1991).
- [14] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Н.Г. Кутивадзе, А.П. Бибилашвили, З.Г. Бохочадзе. *ФТТ*, **40**, 503 (1998).
- [15] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Н.Г. Кутивадзе, А.П. Бибилашвили, З.Г. Бохочадзе. *ФТТ*, **42** (4), 683 (2000).
- [16] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1980) с. 149.
- [17] П.Д. Уоррен, С.Г. Робертс, П.Б. Хирш. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **51**, 812 (1987).
- [18] Г.Д. Чирадзе. Автореф. канд. дис. (Тбилиси, 1992).
- [19] A.B. Gerasimov, G.D. Chiradze, N.G. Kutivadze, A.P. Bibilashvili, Z.G. Bokhochadze. *Bul. of the Georgian Acad. of Sciences*, **156**, 391 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

A physical mechanism of the photomechanical effect

A.B. Gerasimov, G.D. Chiradze, N.G. Kutivadze

Kutaisi Akaki Tsereteli State University,
384000 Kutaisi, Georgia

Abstract The work presents results of systematic investigations of photomechanical effect (PME — change of the material microhardness (MH) under the influence of light) carried out on Si single crystals, using conventional methods. We have studied the dependences of PME both on spectral consistence and intensity of light, as well as the residual PME (conservation of crystal softening during the certain interval of time), the influence of illumination upon MH-anisotropy and the temperatural dependence of PME. On the basis of investigations and analysis of the date available from the special literature, we have established a correlation between the values of PME and the corresponding concentration of non-equilibrium carriers excited by light (so-called antibonding quasiparticles). Due to this fact, we have offered the mechanism that can explain the decrease of MH because of lighting up in covalent crystals as, on the whole, caused by weakening and isotropization of chemical bonds due to presence of antibonding quasiparticles generated by the light.