

## Гигантский фотопластический эффект в стеклообразных полупроводниках, наблюдаемый в окрестности перколяционного перехода жесткости

М. Л. Трунов<sup>1)</sup>, В. С. Биланич, С. Н. Дуб<sup>+</sup>, Р. С. Шмегера<sup>+</sup>

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, Украина

<sup>+</sup> Институт сверхтвердых материалов НАН Украины им. В. Бакуля, 04074 Киев, Украина

Поступила в редакцию 11 августа 2005 г.

Экспериментально показано, что в системе As–Se для пленок, полученных термическим испарением халькогенидного стекла  $As_{20}Se_{80}$ , при облучении светом из области края собственного поглощения наблюдается отрицательный гигантский фотопластический эффект (гигантское фоторазмягчение). Обнаружена корреляция между величиной фотопластического эффекта и перколяционным переходом жесткости в сетке халькогенидного стекла As–Se и отсутствие таковой с изменениями оптических свойств пленок этих стекол при облучении светом. Показано, что в пленках реализуется нелинейный (негуковский) механизм формирования деформационного отклика при комбинированном воздействии света и внешней механической нагрузки.

PACS: 61.43.Fs, 63.50.+x, 78.35.+c

Ранее [1–3] в пленках стеклообразных полупроводников (СП) системы As–S(Se) при облучении светом из области края поглощения был обнаружен отрицательный фотопластический эффект (ОФПЭ). Макроскопическая модель этого явления была основана на предположении об атермическом уменьшении вязкости пленок во время облучения до значений  $10^{12}$ – $10^{13}$  П, что близко к вязкости СП вблизи их температуры размягчения  $T_g$ . Это предположение получило прямое экспериментальное подтверждение [2].

Последующие наблюдения ОФПЭ при низких температурах в аморфном селене (оптического плавления [4], эффекта фототекучности [5]) одного из проявлений ОФПЭ, обнаруженного при облучении волокон СП слабопоглощаемым светом, а также наличие температурного гашения ОФПЭ [5, 6] свидетельствуют об универсальном характере и едином механизме обнаруженной в [1, 2] закономерности. Дальнейшие теоретические [7, 8] и экспериментальные [9–12] исследования привели к предположению о том, что за ОФПЭ ответственны специфические молекулярные образования типа  $As_4S_4(Se_4)$  и/или  $As_4S_3(Se_3)$ . Существенно, что присутствием этих же структурных единиц объясняется известный эффект индуцированных светом изменений оптических констант в халькогенидных стеклах и пленках на их основе. Концентрация таких структурных единиц максимальна в составах, близких к стехиометрическим соединениям  $As_{40}S_{60}$

и  $As_{40}Se_{60}$ , а также в нестехиометрических соединениях с избытком мышьяка ( $As_{44}S_{66}$  и  $As_{50}Se_{50}$ ). Таким образом, из результатов исследований физических свойств аморфных материалов As–S(Se) следует, что максимальные фотоиндуцированные изменения структуры при облучении светом должны наблюдаться именно в стехиометрических составах и составах с избытком мышьяка [4–12], причем между фотоиндуцированными изменениями оптических и упруго-пластических свойств должна существовать однозначная корреляция.

В то же время, исследования ОФПЭ методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния, проведенные на стеклах системы Ge–Se [13], свидетельствуют в пользу существенной роли специфических атомных конфигураций (кластеров) с оборванными связями, изменение концентрации которых обуславливает перколяционный переход жесткости в системе дефектов сетки халькогенидного стекла [14]. В области такого концентрационного перехода следует ожидать и максимальных изменений упруго-пластических свойств пленок при их облучении светом, то есть максимальных ОФПЭ. Этот подход, по-видимому, является универсальным и может быть применен к халькогенидным стеклам других систем, для которых развита теория перколяции жесткости, в частности к стеклам системы As–Se [15].

В настоящем письме показано, что в аморфных пленках, полученных термоиспарением халькогенидных стекол системы As–Se, наблюдается ОФПЭ, ве-

<sup>1)</sup>e-mail: stm@tn.uz.ua

личина которого существенно зависит от концентрации атомов халькогена. Гигантское по величине фоторазмягчение (гигантский ОФПЭ) достигается в пленках с концентрацией селена около 80 ат. %, в то время как фотоиндуцированные изменения оптических констант в таких пленках минимальны. Это свидетельствует о наличии корреляции величины ОФПЭ с порогом протекания перколяционного перехода жесткости в стеклообразных полупроводниках, в то же время корреляция с известным явлением фотоструктурных превращений в халькогенидных стеклах, приводящих к изменениям их оптических характеристик, отсутствует.

Исследования фотомеханического отклика пленок на облучение светом из области края поглощения проведены методом наноиндентирования образцов на нанотвердомере Nanoindenter II (MTS Systems). Прибор снабжен острым индентором (трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине  $65.3^\circ$  и радиусом закругления около 200 нм) и позволяет проводить исследования образцов при различных схемах приложения нагрузки. Основные характеристики прибора и методика испытаний на нанотвердость приведены в [16, 17]. Нанотвердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) определялись методом Оливера-Фара [18] по глубине отпечатка на основе получаемой в процессе испытаний диаграммы внедрения индентора. Для набора статистики и оценки воспроизводимости результатов испытания проводились на трех образцах, полученных в одном технологическом цикле напыления. Погрешность измерений в наших экспериментах не превышала 0.01 ГПа для нанотвердости и 0.5 ГПа для модуля Юнга.

Мы использовали схему приложения нагрузки в виде импульса прямоугольной формы. В отличие от общепринятой при наноиндентировании схемы нагружения [16] после разгрузки образца нанотвердомер работал в режиме измерителя вязкоупругого восстановления отпечатка. Каждое испытание при наноиндентировании состояло из четырех временных сегментов: сегмента нагрузки (2 с); сегмента выдержки индентора при максимальной нагрузке (60 с); сегмента снятия нагрузки (2 с) и сегмента восстановления отпечатка (60 с) (рис.1, кривая 1). Максимальная нагрузка в каждом цикле была одинаковой и составляла 2 мН. Во время эксперимента проводилось несколько уколов (циклов испытания) образца при одних и тех же параметрах испытаний и боковом смещении индентора после каждого испытания. Таким образом, новый цикл испытаний проводился на следующем (новом) участке пленки. Расстояние между участками составляло  $25 \pm 0.5$  мкм. Общая площадь

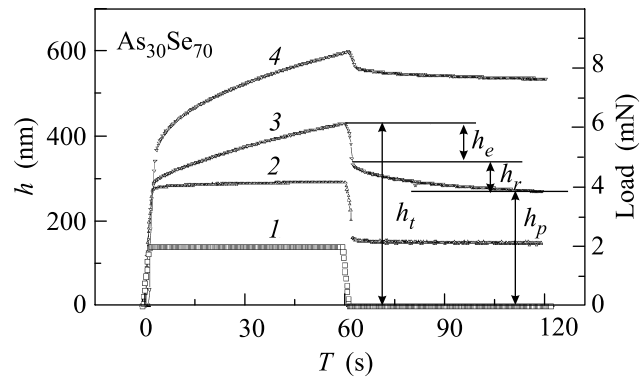


Рис.1. Зависимости глубины погружения индентора от времени при наноиндентировании пленок  $As_{30}Se_{70}$ : в темноте (2) и на разных этапах непрерывного облучения светом (3 и 4 соответствуют второму и третьему циклам испытаний), 1 – схема приложения нагрузки в процессе испытаний

испытуемого участка была намного меньше площади лазерного пятна ( $2 \text{ мм}^2$ ), которым в дальнейшем облучался образец. Для каждого образца проводилось пять циклов испытаний: два в темноте (до и после засветки) и три при облучении светом, что позволило исследовать динамику упруго-пластических свойств пленок в наноконтакте при облучении.

В качестве объектов испытаний были выбраны пленки, полученные термическим испарением халькогенидного стекла  $As_xSe_{100-x}$  (для  $x=0, 10, 20, 30, 40$  и  $50$  ат.%) на подложки из стекла К-8. Выбор материала обусловлен тем обстоятельством, что по сравнению с другими бинарными халькогенидными стеклами (в частности, системами As-S и Ge-Se) стекла системы As-Se имеют минимальную концентрационную зависимость ширины запрещенной зоны [19]. Это исключает необходимость подбора источника облучения для каждого состава, а собственное, резонансное поглощение света обеспечивается при облучении светом, длина волны которого составляет 630–690 нм.

Толщина пленок контролировалась интерференционным методом в процессе напыления и составляла 2 мкм. Для уменьшения влияния релаксационных процессов при стабилизации структуры свеженанпыленные пленки выдерживались в темноте на протяжении 3-х месяцев. Облучение проводилось твердотельным лазером длиной волны 650 нм, энергия излучения которого ( $E = 1.90$  эВ) близка к ширине запрещенной зоны исследуемых пленок ( $E_g \approx 1.78\text{--}1.90$  эВ при поглощении  $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), а мощность излучения не превышала  $20 \text{ мВт/см}^2$ .

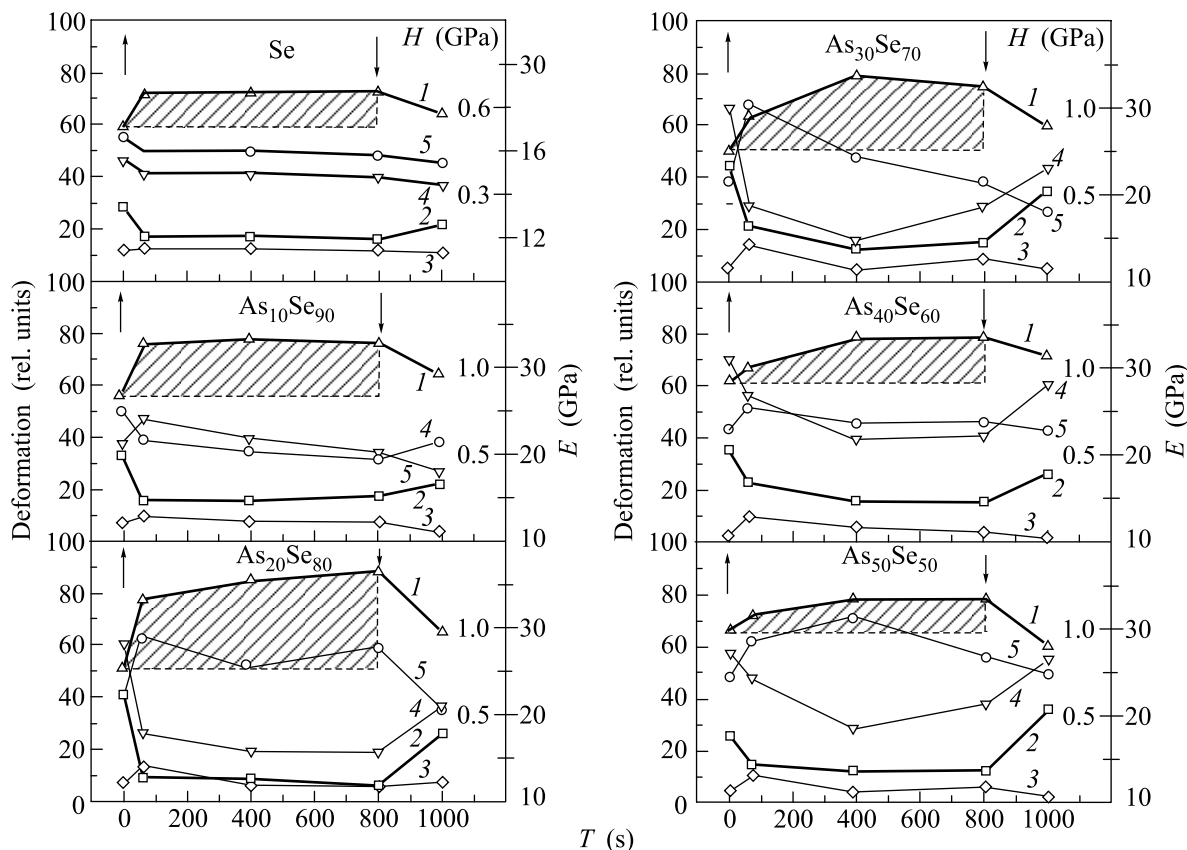


Рис.2. Динамика фотомеханического отклика пленок  $As_xSe_{100-x}$ : 1–3 – составляющие общей деформации пленок при наноиндентировании (пластическая  $h_p$  (1), упругая  $h_e$  (2) и вязкая  $h_r$  (3)). Кривые 4 и 5 – изменения нанотвердости ( $H$ ) и модуля Юнга пленки ( $E$ ), соответственно. Участок, выделенный штриховкой, пропорционален динамическим изменениям энергии  $\Delta W$ , поглощенной образцом в циклах наноиндентирования при облучении светом. Стрелками показаны моменты включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) света

На рис.1 приведены характерные зависимости глубины погружения индентора Берковича от времени для пленки состава  $As_{30}Se_{70}$ . Для пленок других исследованных составов наблюдаются качественно аналогичные зависимости.

По аналогии с исследованиями запаздывающей упругости в стеклах методом релаксации деформации [20] общую глубину погружения индентора  $h_t$  в момент разгрузки можно представить в виде суммы составляющих:  $h_t = h_e + h_r + h_p$ , где  $h_e$  – упругая составляющая,  $h_r$  – релаксационная составляющая,  $h_p$  – пластическая составляющая (см. пример для кривой 3 на рис.1).

Из представленных на рис.1 данных видно, что глубина погружения индентора при наноиндентировании пленки в темноте слабо меняется в процессе выдержки индентора под нагрузкой, а восстановление отпечатка определяется, в основном, упругой составляющей  $h_e$  в момент быстрой разгрузки (рис.1, кривая 2). При облучении соотношения между составляющими  $h_e$ ,  $h_r$ ,  $h_p$ , а также величина  $h_t$  резко

изменяются. Динамика этих изменений коррелирует с полученными ранее результатами исследований изменения микро- и нанотвердости пленок As–Se во время облучения [21–25]. Так, при одновременном приложении нагрузки и облучении образца (рис.1, кривая 3) наблюдается резкий рост глубины погружения индентора с ярко выраженным вязкоупругим возрастанием глубины отпечатка. При снятии нагрузки происходит скачкообразное уменьшение глубины отпечатка на величину  $h_e$  и, далее, восстановление отпечатка за счет составляющей  $h_r$ .

Результаты, полученные при последующем цикле наноиндентирования (рис.1, кривая 4), отображают динамику фотоиндуцированного перераспределения составляющих  $h_e$ ,  $h_r$ ,  $h_p$ , которая зависит от химического состава исследуемых образцов. Эта зависимость, а также изменения нанотвердости и модуля Юнга при облучении светом для всех циклов испытаний представлены на рис.2. Составляющие деформации определялись по кривой разгрузки индентора для каждого цикла испытания (см. пример для кривой 3,

рис.1). Видно, что динамические изменения наблюдаются не только для составляющих  $h_p$  (1),  $h_e$  (2),  $h_r$  (3), но также для нанотвердости  $H$  (4) и модуля Юнга  $E$  (5). Изменение механических параметров пленок под действием облучения указывает на то, что пленки становятся более податливыми, пластичными, причем максимальные изменения происходят в пленке  $As_{20}Se_{80}$ . На начальном этапе облучения наблюдается скачкообразное возрастание пластической составляющей и модуля Юнга и, одновременно, уменьшение упругой составляющей и нанотвердости (рис.2, кривые 1, 5 и 2, 4, соответственно). В частности, пластическая составляющая в начальный момент облучения  $h_p$  возрастает на 30 %, а нанотвердость уменьшается в два раза. Из рис.2 также видно, что при одинаковой величине силы нагружения на индентор при разгрузке наблюдается изменение упругой составляющей деформации  $h_e$  (2), что свидетельствует о негуковском характере процесса деформирования пленки во время облучения. Оценка сопротивления пластической деформации, проведенная по параметру  $K = H^3/E^2$  [26], показывает, что на начальном этапе засветки пленка  $As_{20}Se_{80}$  становится примерно в 20 раз пластичнее, чем до облучения. Однако для пленок других составов эта величина намного меньше, например, для  $As_{10}Se_{90}$  и  $As_{40}Se_{60}$  она изменяется от 1.5 до 5, соответственно.

По данным, полученным во всех циклах испытаний, можно получить концентрационную зависимость параметров ФПЭ в пленках  $As_xSe_{100-x}$ . Известно [27], что энергия  $W$ , поглощенная образцом за один цикл нагружения при наноиндентировании, определяется площадью петли цикла “нагрузка–разгрузка” на диаграммах “сила–перемещение”, а основным параметром, определяющим величину этой энергии, является  $h_p$ . Учитывая то, что при облучении изменение релаксационной составляющей слабо зависит от состава (рис.2, кривая 3), динамические изменения поглощенной при наноиндентировании энергии  $\Delta W$  во время облучения в пленках  $As_xSe_{100-x}$ , в первом приближении, определяются перераспределением составляющих  $h_p$  и  $h_e$  (поскольку  $h_r < h_e < h_p$ ) и, следовательно, будут пропорциональны площади  $\Delta S$  под кривой  $h_p(t)$  (выделена штриховкой на рис.2). В качестве одного из параметров ФПЭ может быть также использован коэффициент фотомеханической восприимчивости материала, определяющий его чувствительность к облучению и представляющий собой скорость структурных изменений при засветке. Эта величина равна скорости изменения пластической составляющей  $dh_p/dt$  и может быть определена из пер-

вых двух циклов испытаний – темного и первого цикла при облучении образца.

На рис.3 приведены зависимости указанных выше величин  $\Delta S(x)$  (кривая 1) и  $dh_p/dt(x)$  (кривая 2). Из полученных данных следует, что в области кон-

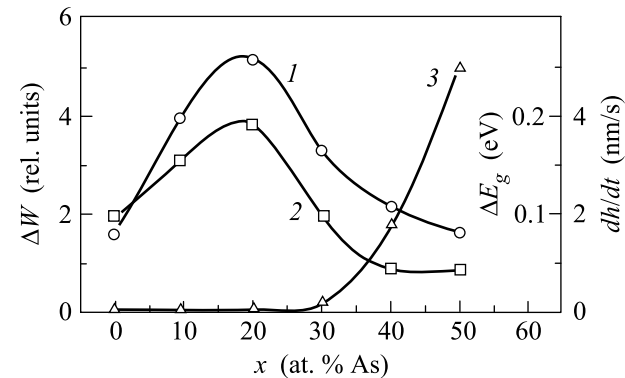


Рис.3. Концентрационные зависимости приращения поглощаемой энергии  $\Delta W$  (1) и начальной скорости изменения пластической составляющей фотомеханической восприимчивости  $dh_p/dt$  (2) при фотопластическом эффекте. Кривая 3 — фотоиндуцированное изменение ширины запрещенной зоны для пленок  $As_xSe_{100-x}$  (согласно данным работы [28])

центраций атомов селена 80 ат. % для обоих параметров наблюдается максимум, свидетельствующий о гигантских изменениях механической податливости материала при облучении светом и существенном возрастании при этом поглощенной в процессе наноиндентирования энергии в пленке этого состава. Так, по сравнению с аморфным селеном и  $As_{40}Se_{60}$  в пленках  $As_{20}Se_{80}$  скорость пластической деформации возрастает в 5 раз. Аналогично, максимум поглощенной энергии в цикле наноиндентирования также наблюдается в пленке состава  $As_{20}Se_{80}$  и в 2–3 раза больше по величине, чем соответствующие значения для пленок аморфного селена и триселенида мышьяка. В то же время индуцированные светом изменения оптических свойств для пленок  $As_{20}Se_{80}$  практически отсутствуют (рис.3, кривая 3). Полученные данные однозначно указывают на зависимость интенсивности фотопластического эффекта в данных материалах от их структуры и наличия определенных структурных элементов.

Обнаруженный нами гигантский ФПЭ может быть проанализирован в рамках теории перколяции жесткости. Различие характера взаимодействия, степени связности в аморфной сетке стекол системы  $As_xSe_{100-x}$  в зависимости от координационного числа  $z$  позволили выделить три упругие фазы [14]: мягкую ( $z < 2.29$ ), промежуточную ( $2.29 < z < 2.37$ ) и

жесткую ( $z > 2.37$ ). Эффективное координационное число для ковалентных связей в Se ( $z = 2$ ) и в  $As_{20}Se_{80}$  ( $z = 2.20$ ) ниже, чем порог перколяции жесткости ( $z = 2.29$ ), в то время как для структурообразующей сетки в стехиометрическом составе  $As_{40}Se_{60}$   $z = 2.4$ . Это свидетельствует о топологической жесткости структурообразующего каркаса в триселениде мышьяка и относительно мягкой, свободной от внутренних напряжений, структуре стекла  $As_{20}Se_{80}$ . Таким образом, максимальный фотомеханический отклик на облучение светом должен ожидать в массивных стеклах тех составов, для которых координационное число  $z$  соответствует переходу от мягкой фазы к промежуточной, то есть ( $z \approx 2.29$ ).

В то же время необходимо отметить, что подобные рассуждения в полной мере справедливы пока для массивных стекол и могут быть применены к пленкам лишь с определенными оговорками, до получения однозначных экспериментальных подтверждений наличия таких фаз в пленочных образцах. Так, известно, что структура пленок отличается от исходного стекла, несмотря на хорошее соответствие химического состава для объектов нашего исследования [29]. По-видимому, именно этим обстоятельством можно объяснить тот факт, что максимум ОФ-ПЭ достигается в пленках состава  $As_{20}Se_{80}$ , в то время как перколяционный переход от мягкой фазы к промежуточной для массивных стекол наблюдается в стекле  $As_{29}Se_{71}$  [15].

1. М. Л. Трунов, А. Г. Анчугин, Письма в ЖТФ **18**, 37 (1992).
2. М. Л. Трунов, А. Г. Анчугин, Письма в ЖТФ **18**, 78 (1992).
3. M. L. Trunov, J. Non-Cryst. Solids **192-193**, 431 (1995).
4. H. Oyanagi, A. Kolobov, and K. Tanaka, Phase Transition **00**, 1 (2000).
5. H. Hisakuni and K. Tanaka, Science, **270**, 974 (1995).
6. D. Th. Kastrissios, G. N. Papatheodorou, and S. N. Yan-

- poroulos, Phys. Rev. B **64**, 214203 (2001).
7. H. Fritzsche, Sol. State Commun. **99**, 153 (1996).
8. J. Li and D. A. Drabold, Phys. Rev. Lett. **85**, 2785 (2000).
9. K. Tanaka, C. R. Chimie **5**, 805 (2002).
10. D. Th. Kastrissios, G. N. Papatheodorou, and S. N. Yannopoulos, Phys. Rev. B **65**, 165211 (2002).
11. S. N. Yannopoulos, Phys. Rev. B **68**, 64206 (2003).
12. S. N. Yannopoulos, In *Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, Ed. by A. V. Kolobov, Wiley-VCH, Berlin 2003, pp. 119-137.
13. J. Gump, I. Finkler, H. Xia et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 245501 (2004).
14. S. Mamedov, D. G. Georgiev, Tao Qu, and P. Boolchand, J. Phys.: Condens. Matter. **15**, S2397 (2003).
15. D. G. Georgiev, P. Boolchand, and M. Micoulaut, Phys. Rev. B **62**, 9228 (2000).
16. N. G. Olson, C. Leung, and X. Wang, Experimental Techniques **12**, 51 (2002).
17. С. Н. Дуб, Н. В. Новиков, Сверхтвердые материалы № 6, 16 (2004).
18. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
19. R. A. Street, R. J. Nemanich, and G. A. N. Conell, Phys. Rev. B **18**, 6915 (1978).
20. S. Suzuki, M. Takahashi, and T. Kobayashi, J. Non-Cryst. Solids **46**, 163 (1981).
21. M. L. Trunov and V. S. Bilanich, J. Optoelectr. Adv. Mater. **5**, 1085 (2003).
22. M. L. Trunov and V. S. Bilanich, Thin Solid Films **459**, 228 (2004).
23. М. Л. Трунов, Письма в ЖТФ **30**, 49 (2004).
24. M. L. Trunov, S. N. Dub, and R. S. Shmegeera, J. Optoelectr. Adv. Mater. **7**, 619 (2005).
25. М. Л. Трунов, С. Н. Дуб, Р. С. Шмегера, Письма в ЖТФ **31**, 31 (2005).
26. A. Leyland and A. Matthews, Wear **1**, 246 (2000).
27. Ю. И. Головин, А. И. Тюрин, Природа №4, 60 (2003).
28. K. Schwartz, *The Physics of Optical Recording*, Springer-Verlag, Berlin, 1993, p. 445.
29. V. I. Mikla, A. A. Baganich, A. P. Sokolov, and A. P. Shebanin, Phys. Stat. Sol (b) **175**, 281 (1993).