

05.1; 05.2; 06.2; 07

© 1992

ПРЯМОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ
ФОТОРАЗМЯГЧЕНИЯ ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ $As-S(Se)$

М.Л. Трунов, А.Г. Анчугин

Ранее [1] при облучении пленок халькогенидного стекла (ХС) As_2S_3 светом из области собственного поглощения ($h\nu \geq E_g$) нами обнаружен эффект вынужденной релаксации внутренних напряжений в пленках до близких к нулю значений. Аналогичная закономерность наблюдалась и для других составов ХС.

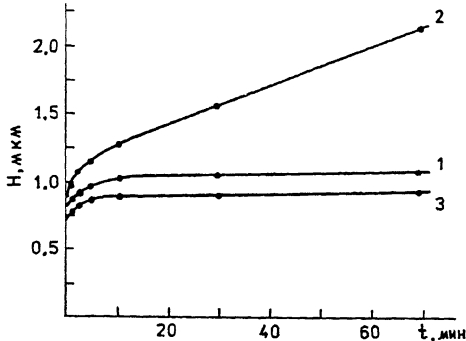
Известно [2], что реальные стекла являются вязкоупругими материалами, релаксационные процессы в которых определяются спектром времен релаксации соответствующих элементов молекулярной структуры (кинетических единиц), а деформационные свойства хорошо описываются законом вязкого течения Ньютона. Однако при комнатной температуре движения кинетических единиц в стеклах заморожены, поэтому их можно рассматривать как квазиупругие тела, вязкоупругость которых существенно проявляется лишь при повышенных температурах.

На основе полученных данных в [1] было высказано предположение о возможном размораживании конфигурационных степеней свободы элементов молекулярной структуры пленок ХС во время облучения, что эквивалентно процессу фоторазмягчения материала пленки. Условно такой процесс может быть назван переходом пленок ХС из упругого в вязкоупругое состояние.

Расчеты, основанные на обработке приведенных в [1] релаксационных кривых, показывали, что в этом случае вязкость пленки при комнатной температуре должна упасть до значений $\eta \sim 10^{13}$ П, что сравнимо с вязкостью исходного стекла при температуре размягчения. Последующие эксперименты подтвердили это предположение и полученные результаты приводятся в настоящем сообщении.

Существующие методики измерения вязкости стекол применимы лишь в области температур, близких к температурам размягчения [3-4]. В области комнатных температур используют различные методы механических испытаний, позволяющие получать информацию о вязкоупругих свойствах стекол. Наиболее информативным в этом плане является исследование процесса деформации стекол при испытаниях на микротвердость. Поэтому нами применена методика микроиндентирования пленок путем непрерывного определения глубины отпечатка при постоянной нагрузке на инденторе [5].

Мы изучали кинетику погружения пирамиды Виккерса в свеженапыленную пленку As_2Se_3 на кварцевой подложке, участки которой



Зависимость глубины погружения пирамиды Виккерса от времени при микроиндентировании пленки As_2Se_3 : 1 - свеженапыленная пленка; 2 - во время облучения He-Ne лазером; 3 - после облучения.

облучались He-Ne лазером плотностью мощности 5 мВт/см^2 . Исследования проводились на приборе ПМТ-3, а значения микротвердости пленок при максимальном времени выдержки индентора рассчитывались по известной методике с учетом специфики тонкопленочного состояния объекта измерений [6]. Время выдержки индентора под нагрузкой составляло от 20 с до 70 мин. Вес груза во всех случаях составлял 1.965 г, а толщина пленки - 4 мкм. Температура во время измерений - комнатная.

Исследования показали, что после лазерного облучения пленки кинетика процесса погружения индентора (рис., кривая 3) меняется незначительно по сравнению с кинетикой погружения на необлученном участке (рис., кривая 1). Незначительно изменяется и микротвердость пленки после засветки, возрастая от 76 до 92 кг/мм^2 .

В то же время видно, что непосредственно в процессе облучения кривая погружения имеет существенные отличия (рис., кривая 2), а микротвердость пленки уменьшается до 15 кг/мм^2 .

Скорость погружения индентора $d\varepsilon/dt$ в стекло, согласно [7], определяется соотношением

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = G_1 \cdot \varepsilon_y \left[\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} \exp \left(-\frac{G_2 \cdot t}{\eta_2} \right) \right], \quad (1)$$

где ε_y - равновесная упругая деформация; G_1 - модуль сдвига стекла; η_1 - ньютоновская вязкость; η_2, G_2 - микровязкость и модуль сдвига, характеризующие замедленно-упругую деформацию в реологической модели Бюргера.

Из (1) следует, что процесс погружения индентора контролируется ньютоновским вязким течением (η_1, G_1) и микровязкостью стекла (η_2, G_2).

Для случая $\eta_1 \gg \eta_2$ вклад вязкого течения незначителен, поэтому скорость процесса определяется микровязкостью стекла. При $t \gg G_2 / \eta_2$ процесс погружения существенно замедляется, что экспериментально наблюдается на рис., кривые 1 и 3.

Для случая $\eta_1 \approx \eta_2$ вклад вязкого течения резко увеличивается и при $t \gg G_2 / \eta_2$ процесс погружения индентора полностью контролируется вязким течением. При этом скорость погружения будет определяться следующим выражением:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{G_1 \cdot \varepsilon_y}{\eta_1} \quad (2)$$

Используя соотношение, связывающее скорость погружения индентора $d\varepsilon/dt$ и скорость изменения глубины микроотпечатка dh/dt [5]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{h_0}{h^2} \frac{dh}{dt}, \quad (3)$$

где h - глубина микроотпечатка; h_0 - „мгновенное“ значение глубины микроотпечатка в момент приложения нагрузки P , и полагая, что произведение $G_1 \cdot \varepsilon_y$ в (2) в первом приближении равно среднему контактному напряжению ($G_1 \cdot \varepsilon_y = \frac{P}{h^2}$), из соотношений (2) и (3) получим:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{P}{h_0 \eta_1} \quad (4)$$

Таким образом, в случае $\eta_1 \approx \eta_2$ изменение глубины отпечатка $h(t)$ является линейной функцией от времени процесса, что экспериментально наблюдается на рис., кривая 2. Рассчитанное по (4) значение вязкости η_1 составляет $\sim (6-9) \cdot 10^{13}$ П, что близко к значению микровязкости η_2 неорганических стекол [2].

Этот результат совпадает с величиной вязкости стекла, определенной и по измеренным нами значениям микротвердости. Используя приведенную в работе [8] зависимость микротвердости неорганических стекол от логарифма их вязкости, при 20 °С получим, что изменение вязкости пленки As_2Se_3 в процессе облучения составляет около трех порядков - от 10^{16} до 10^{13} П соответственно.

Близкий к этому результат получен и для пленок ХС As_2S_3 . В отличие от пленки As_2Se_3 , микротвердость пленки As_2S_3 после облучения в течении 20 минут Ar^+ -лазером плотностью мощности 0.2 Вт/см^2 существенно возрастает - в наших экспериментах более чем вдвое: от 45 до 110 кг/мм^2 . В то же время поведение пленок обоих составов при микроиндентировании во время облучения практически идентично, что свидетельствует об общности и едином механизме наблюдаемого явления для пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников.

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о фоторазмягчении пленок ХС в процессе облучения, т. е. переходе пленок из упругого в вязкоупругое состояние, что обусловлено уменьшением их вязкости до значений, близких к значениям вязкости исходных стекол при температуре размягчения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Трунов М.Л., Анчугин А.Г. // Письма в ЖТФ (в печати).
- [2] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 255 с.
- [3] Славянский В.Т., Крестникова Е.Н., Борейко В.М. // Стекло и керамика. 1962. № 11. С. 18-22.
- [4] Немиллов С.В., Петровский Г.В. // ЖПХ. 1963. Т. 36. № 1. С. 222-225.
- [5] Разумовская И.В., Мухина Л.Л., Бартенев Г.М. // ДАН СССР. 1973. Т. 213. № 4. С. 822-825.
- [6] Актуальные вопросы физики микровдавливания / Под ред. Ю.С. Боярской. Кишинев: Штиинца, 1989. 192 с.
- [7] Немиллов С.В. // Физ. и химия стекла. 1977. Т. 3. № 2. С. 148-157.
- [8] Prod hom me M. // Phys. Chem. Glasses. 1968. V. 9. N 3. P. 101-105.

Поступило в Редакцию
6 февраля 1992 г.