

УДК 658.562:621

В.В. Кузьма, В.С. Біланич, В.Ю. Лоя, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: kuzmavasil@yandex.ru

## ФОТОІНДУКОВАНА ЗМІНА МІКРОТВЕРДОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$

Наведено результати досліджень динаміки зміни мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  під час опромінення лазерним променем. Встановлено, що під дією лазерного опромінення довжиною хвилі 655 нм мікротвердість плівки зменшується на 20 % при потужності лазера 50 мВт. Після припинення дії опромінювання спостерігається аналогічний процес відновлення мікротвердості плівки. Проведено апроксимацію часових змін мікротвердості плівки під час та після опромінювання лазером.

**Ключові слова:** мікротвердість, фотоіндуковані зміни, тонкі плівки, халькогенідні стекла.

### 1. Вступ

Розвиток нанотехнологій та пошук матеріалів з можливістю цілеспрямованої модифікації їх структури та поверхні з допомогою зовнішнього опромінювання стимулює дослідження різноманітних фотоіндукованих властивостей халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСН). Дослідження аморфних плівок модельних бінарних ХСН систем As-S(Se) показали, що, поряд з відомими фотоіндукованими змінами їх оптичних, електрофізичних властивостей, під час лазерного опромінення спостерігаються гігантські зміни в'язкопружних параметрів та утворення рельєфу на поверхні даних матеріалів [1-4]. Дослідження концентраційних залежностей вказаних лазерноіндукованих ефектів під час опромінення показали їх анізотропний (поляризаційно залежний) характер, а також відсутність кореляції з динамікою відомих фотоіндукованих змін оптичних параметрів аморфних плівок систем As-S(Se). Інтенсивність та параметри таких ефектів не монотонно залежать від концентрації і корелюють із процесами зміни структурної жорсткості, співвідношення структурних одиниць та параметрів механічної релаксації у залежності від середнього координаційного числа  $Z$  [5-6].

Різноманітністю структурних одиниць та можливістю отримання стекел з широким спектром прогнозованих змін їх фізичних параметрів характеризується

система Ge-As-Se. Зміною концентрації стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  можна отримати матеріали як з одновимірною, так і з дво- і тривимірною структурою [7-8]. Виявлений суттєвий вплив таких структурних особливостей на теплові, механічні, в'язкопружні властивості стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ , а також на механічні характеристики та процеси деформування аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  у нанобласті [9-12].

Оскільки ХСН системи Ge-As-Se мають широке практичне використання, представляє інтерес розширення спектру халькогенідних матеріалів, які відображають особливості їх взаємодії з лазерним променем, на трикомпонентні системи.

У даній роботі представлені результати досліджень динаміки зміни мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  під час її опромінення лазерним променем.

### 2. Методика експерименту

Для проведення досліджень були виготовлені аморфні плівки складу  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ . Вказані плівки отримали методом термічного випаровування у вакуумі при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па скла аналогічного складу на підкладки з кварцового скла з використанням установки ВУП-5 при охолодженні вакуумної системи рідким азотом. Середня швидкість конденсації плівок складала 10 нм/с. Товщина плівок  $d$  для досліджень була виміряна з допомогою мікроінтерферометра Лінника МІІ-4 і складала

1,4 мкм [13].

Вимірювання мікротвердості  $H$  проводили при кімнатній температурі ( $22^{\circ}\text{C}$ ) з допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса (алмазна правильна чотирикутна піраміда з кутом при вершині  $136^{\circ}$ ). Сила навантаження  $P$  на індентор під час вимірювань складала  $0.05\text{ Н}$ . Для визначення числових значень  $H$  використовували формулу [14]:

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

де  $\alpha=136^{\circ}$ ,  $P$  – сила навантаження на індентор,  $d$  – діагональ відбитку.

Для дослідження динаміки фотоіндукованої зміни мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  проводилося опромінення вказаної плівки знизу через скляну підкладку

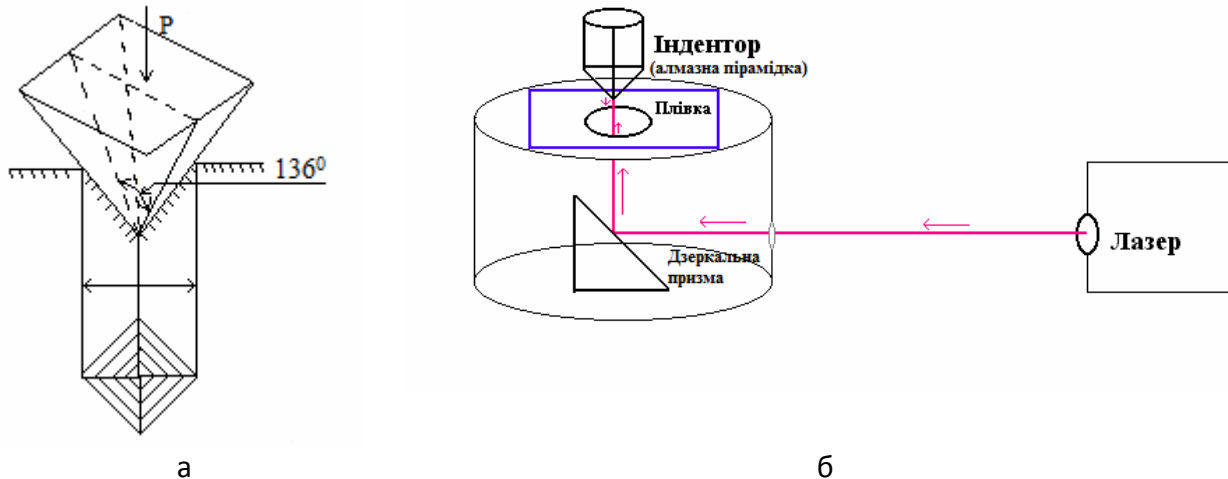


Рис. 1. Методика вимірювання мікротвердості (а) та динаміки її фотоіндукованої зміни у плівці  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  (б).

лазерним променем потужністю  $50\text{ мВт}$  і довжиною хвилі  $\lambda=655\text{ нм}$ . Схема експерименту наведена на рис. 1. Лазерний промінь, відбитий від дзеркала, проходив через отвір у металічній підставці для плівки і, пройшовши через кварцову підкладку, потрапляв на плівку. Під час досліджень освітлена область плівки складала близько  $4\text{ мм}$  у діаметрі. Для надійного освітлення області контакту індентора з плівкою перед вимірюваннями проводилося юстування освітленої області плівки. Для цього лазерний промінь зміщувався так, щоб чотири відбиті від граней індентора промені були симетричні і мали однакову інтенсивність.

Для дослідження динаміки фотоіндукованих змін мікротвердості у плівці  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ , після включення лазера була сформована матриця відбитків індентора Віккерса при неперервному опромінюванні. Діагональ такої матриці складала близько  $300\text{ мкм}$ . Час індентування (час контакту індентора з плівкою) складав  $10\text{ с}$ . Для

отримання наступного відбитку столик ПМТ-3 (разом з пристроями на схемі рис. 1) зміщувався на  $25\text{ мкм}$ . При цьому сусідні відбитки однаково освітлювалися лазером і знаходилися на достатній відстані один від одного, щоб не перекриватися. Таким чином, при вказаних дослідженнях мікротвердості процес опромінювання плівки лазером не переривався між циклами „навантаження – розвантаження” при мікроіндентуванні зразка.

При індентуванні плівки для кожного відбитка записували час, який пройшов з моменту початку її освітлення (час експозиції).

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведено числові значення мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  без лазерного опромінювання, розраховані за формулою 1 на основі вимірювань діагоналей  $d$  відбитків, при індентуванні протягом тривалого часу. З рис. 2 видно, що мікротвердість плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  стано-

вить  $(3500 \pm 100) \text{ Н/м}^2$  і залишається незмінною в межах похибки експерименту (3 %).

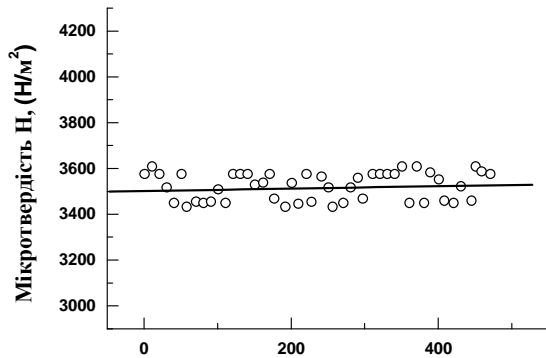


Рис. 2. Результати вимірювань мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  без опромінення протягом тривалого часу.

Для виявлення фотоіндукованих змін мікротвердості  $H$  у плівці  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  та встановлення їх часових характеристик проводилися вимірювання вказаного параметра протягом 250 хв. під дією лазерного опромінення та протягом 250 хв. після виключення опромінення. Дані результати наведено на рис. 3.

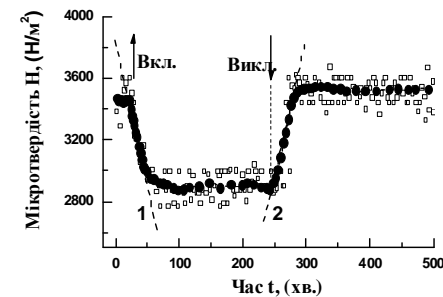


Рис. 3. Часові залежності мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  під час опромінення лазером та після його виключення. Стрілками показані моменти включення та виключення лазера. Крупними точками показані усереднені (по 5 точках) числові значення  $H$ . Фото відбитків у темноті та в кінці опромінення лазером.

З рис. 3 видно, що дане опромінювання сильно впливає на зміну механічних пара-

метрів даної плівки. Після включення лазера спостерігається інтенсивне зменшення мікротвердості. Цей процес триває  $t_1=18-20$  хв. В цей час мікротвердість зменшується на  $\Delta H=590 \text{ Н/м}^2$ . Швидкість зміни твердості під за світкою становить  $32 \text{ Н/(м}^2 \text{ хв.)}$ .

Після 20 хв. експозиції твердість плівки стабілізується і становить  $2910 \text{ Н/м}^2$ .

Припинення дії опромінювання приводить до відновлення механічної характеристики плівки. Час зростання мікротвердості плівки після виключення лазера становить  $t_2 = 20-22$  хв., а  $\Delta H=580 \text{ Н/м}^2$ . Швидкість зростання твердості у цьому часовому проміжку становить близько  $27 \text{ Н/(м}^2 \text{ хв.)}$ .

Аналіз процесу зменшення мікротвердості досліджуваної плівки при опроміненні показав, що крива  $H(t)$  може бути апроксимована експоненційною залежністю:

$$H(t) = H_0 + H_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (2)$$

де  $H_0$  - темнове значення твердості,  $H_1$  - величина зміни твердості в результаті опромінення,  $\tau_1$  - час релаксації мікротвердості при фотоіндукованих змінах,  $t$  - час експозиції.

На рис. 4 наведена крива релаксації мікротвердості при опроміненні та

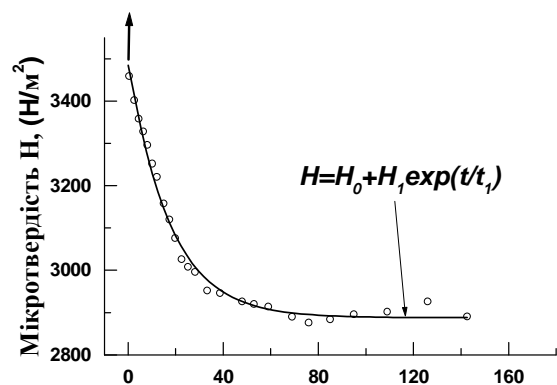


Рис.4, а. Часові залежності мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  під час опромінення лазером. Стрілкою показаний момент включення лазера.

результати її апроксимації рівнянням 2.

Параметри апроксимації становлять:  $H_0 = 2887 \text{ Н/м}^2$ ,  $H_1 = 614 \text{ Н/м}^2$ ,  $\tau_1 = 17,3 \text{ хв}$ .

Аналогічною залежністю про апроксимована ділянка кривої  $H(t)$ , на якій спостерігається зростання мікротвердості плівки після припинення дії опромінювання (рис. 4.б).

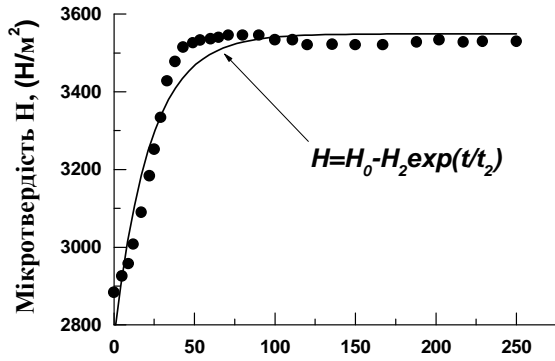


Рис. 4, б. Часові залежності мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  після виключення опромінення: • - експеримент, суцільна лінія – результат апроксимації.

У цьому випадку аналогічні параметри апроксимації становлять:  $H_0 = 3548 \text{ Н/м}^2$ ,  $H_2 = 784 \text{ Н/м}^2$ ,  $\tau_2 = 22 \text{ хв}$ .

Числові значення параметрів апроксимації добре узгоджуються з аналогічними величинами, визначеними з експериментальних результатів.

Можна стверджувати, що  $H_0$  є зрелаксованим значенням мікротвердості при включенні та виключенні лазерного опромінювання;  $H_1(H_2) \approx \Delta H$  вказує на абсолютну величину фотоіндукованих змін;  $\tau_1(\tau_2)$  корелює з тривалістю фотоіндукованих змін мікротвердості, визначеною за результатами досліджень.

На рис. 5 показано динаміку зміни мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  впродовж трьох циклів опромінювання. Час опромінювання плівки лазерним променем у циклі становив 120-130 хв. Таким же був і час релаксації плівки у темноті. Вказаний проміжок часу циклу був вибраний з огляду на отримані результати зміни мікротвердості при довготривалому опроміненні (рис. 3). З рис. 5 видно, що у

кожному циклі процеси зміни мікротвердості ідентичні. На початковому етапі опромінення спостерігається швидке зменшення твердості плівки, яке, в подальшому сповільнюється. Збільшення часу опромінення понад 120 хв. не приводить до помітної зміни мікротвердості плівки. Після припинення дії опромінювання процес відновлення твердості плівки прохо-

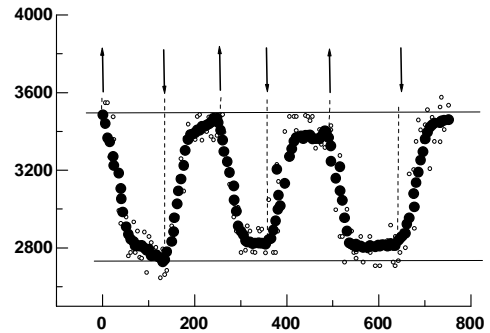


Рис. 5. Часові залежності мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  після виключення опромінення. Стрілками показані моменти включення та виключення лазера. Крупними точками показані усереднені (по 5 точках) числові значення  $H$ .

дить аналогічно: на початку мікротвердість швидко зростає, в подальшому цей процес сповільнюється і, як видно з рис. 3, при  $t > 120 \text{ хв}$ . числове значення  $H$  залишається незмінним.

Аналіз зміни початкових та кінцевих числових значень мікротвердості на початку та в кінці опромінювання у різних циклах показує, що у кожному наступному циклі величина  $\Delta H$  зменшується на  $40 \text{ Н/м}^2$ .

З рис. 3 і 5 видно, що опромінення плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  лазерним променем (з вказаними у розділі 2 параметрами) виявляє тільки одну тенденцію зміни мікротвердості: її зменшення під дією опромінювання. Даний ефект не є термічним, оскільки температура склування даного матеріалу за результатами МДСК вимірювань становить  $T_g = 384^\circ\text{C}$ . Зміна температури плівки при опроміненні в області краю власного поглинання при таких потужностях лазера менша  $10^\circ\text{C}$  [15].

**Висновки**

Методом мікроіндентування досліджено динаміку фотоіндукованих змін мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  під дією тривалого лазерного опромінення та впродовж трьох послідовних циклів опромінювання і темної релаксації.

Виявлено значне атермальне зменшення твердості плівки під час опромінювання та майже повне її відновлення без освітлення. Визначені параметри експоненціальної апроксимації експериментальних результатів, які вказують на глибину і час релаксації мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  при фотоструктурних змінах.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото- і термоструктурні перетворення халькогенідів. - Ужгород: Закарпаття, 1999. - 392 с.
2. Trunov M.L., Bilanich V.S. Polarization-dependent photoplastic effect in  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  chalcogenide glasses // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2004. - Vol. 6, No.1, P. 157-162.
3. Tanaka K. Photoinduced deformations in chalcogenide glasses: Scalar and vectorial // J. Optoelectron. Adv. Mater., 2005. - 7(5). – P. 2571–2580.
4. Salimonia A., Galstian T.V. and Villeneuve A. Optical Field-Induced Mass Transport in  $\text{As}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses // Phys. Rev. Lett. – 2000. – 85. – P. 4112-4115.
5. Трунов М.Л., Биланич В.С., Дуб С.Н., Шмегера Р.С. Гигантский фотопластический эффект в стеклообразных полупроводниках, наблюдаемый в окрестности перколяционного перехода жесткости // Письма в ЖЭТФ. – 2005. - т. 82, №8. - С. 562-566.
6. Tanaka K. and Shimakawa K. Chalcogenide glasses in Japan: A review on photoinduced phenomena // Phys. Status Solidi B. – 2009. – 246. – P. 1744–1757.
7. Wang Y., Boolchand P., Micoulaut M. Glass structure, rigidity transitions and the intermediate phase in the Ge-As-Se ternary // Europhys. Lett. – 2000. - V.52, N6. – P. 633-639.
8. Tao Qu, Georgiev D.G., Boolchand P. and Micoulaut M. The Intermediate Phase in Ternary  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$  Glasses // Phil. Mag. – 2005. – 85. – P. 875.
9. Біланич В.С., Онищак В.Б., Різак І.М., Csach K., Flachbart K., Різак В.М. Дослідження стеклок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  методом диференціальної скануючої калориметрії // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. - № 25. – С. 24-30.
10. Биланич В.С., Онищак В.Б., Макауз И.И., Ризак В.М. Внутреннее трение в стеклообразных полупроводниках системы Ge–As–Se // Физика твердого тела. – 2010. - том 52, №9. - С. 1698-1706.
11. Биланич В.С., Кикемезей С.С., Ризак И.М., Ризак В.М. Исследование динамики и механизмов деформирования тонких халькогенидных пленок  $\text{As}(\text{Ge})_2\text{Se}_3$  методом наноиндентирования // ФТТ. – 2011. – т. 53, №11. - С. 2200-2203.
12. Bilanych V.S., Onyshchak V.B., Rizak I.M., Csach K., Flachbart K., Rizak V.M. Investigation of thermal properties of the Ge–As–Se glasses by differential scanning calorimetry with heat flow harmonic modulation // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. - V. 366. – P. 48–53.
13. Мешалкин А.Ю., Андриеш И.С., Абашкин В.Г., Присакар А.М., Тридих Г.М., Акимова Е.А., Енаки М.А., Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4 // Электронная обработка материалов. – 2012. - 48(6). – P. 114–118.
14. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения.
15. Gang Chen, Himanshu Jain, Miroslav Vlcek, Syed Khalid, Jun Li, David A.

Drabold, Stephen R. Elliott. Observation  
of light polarization-dependent structural

changes in chalcogenide glasses //  
Applied Physics Letters. – 2003. - V. 82,  
N 5. – P. 706-708.

Стаття надійшла до редакції 23.12.2013

V.V. Kuzma, V.S. Bilanych, V.Yu. Loya, V.M. Rizak  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

## PHOTOINDUCED CHANGE IN MICROHARDNESS OF THIN FILMS $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$

The dynamics of change in microhardness  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  film during irradiation with a laser beam was investigated. It was established that under the action of laser radiation with a wavelength of 655 nm the microhardness in film decreases by 20% when the laser power of 50 mW. After termination of the exposure a similar recovery process microhardness film was observed. The times changes of the film microhardness during and after exposure to the laser was approximated.

**Keywords:** microhardness, photoinduced change, thin film, chalcogenide glass.

В.В. Кузьма, В.С. Биланич, В.Ю. Лоя, В.М. Ризак  
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

## ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$

Приведены результаты исследований динамики изменения микротвердости пленки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  при облучении лазерным лучом. Установлено, что под действием лазерного облучения при длине волны 655 нм микротвердость пленки уменьшается на 20% при мощности лазера 50 мВт. После прекращения действия облучения наблюдается аналогичный процесс восстановления микротвердости пленки. Проведено аппроксимацию временных изменений микротвердости пленки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  во время и после облучения лазером.

**Ключевые слова:** микротвердость, фотоиндуцированные изменения, тонкие пленки, халькогенидные стекла.