

УДК 658.562:621

В.В. Кузьма, В.С. Біланич, К. Flachbart, F. Lofaj, K. Csach, В.М. Пізак  
ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail: [kuzmavasil.v@gmail.com](mailto:kuzmavasil.v@gmail.com)

## ФОТОІНДУКОВАНІ ЗМІНИ МІКРОТВЕРДОСТІ АМОРФНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ Ge-As-Se

Наведені результати досліджень кінетики фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  при опроміненні лазером потужністю 50 мВт з довжиною хвилі 655 нм. Показано, що інтенсивні (10%–27%) фотоіндуковані зміни твердості плівок спостерігаються протягом 25–30 хв. опромінювання: при включенні опромінювання мікротвердість експоненціально зменшується, а при виключенні – експоненціально зростає. Величина фотоіндукованих змін мікротвердості залежить від середнього координаційного числа  $Z$  і є максимальною при  $Z=2.8$ . Мінімальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігається в області топологічного структурного 2D-3D переходу при  $Z=2.67$ . Гігантське зростання фотоіндукованих змін мікротвердості при  $Z>2.67$  пояснено в рамках інтрамолекулярної структурної моделі фотоіндукованої пластичності в халькогенідних стеклах.

**Ключові слова:** мікротвердість, фотоіндуковані зміни, тонкі плівки, халькогенідні стекла, Ge-As-Se.

### Вступ

Одним із напрямків практичного використання халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСН) є виготовлення тонких плівок на їх основі з подальшим застосуванням у якості реєструючих середовищ для оптичного запису інформації, фото- і електронної літографії, інтегральної та волоконної оптики. Вказані практичні застосування в основному ґрунтуються на унікальних, індукованих зовнішнім опроміненням, структурних змінах, які обумовлюють різноманітні зміни фізичних параметрів даних матеріалів [1,2]. Інтенсивність та кінетика індукованих змін фізичних параметрів суттєво залежить від хімічного складу ХСН. Крім змін оптичних і електрофізичних параметрів ХСН, при опроміненні лазером (в області власного поглинання) виявлено фотоіндуковані зміни механічних параметрів (мікро- та нанотвердості, модуля Юнга) плівок бінарних систем  $\text{As}_x\text{S}(\text{Se})_{100-x}$  та встановлено їх концентраційні залежності [3-5]. Подальші дослідження механізмів та кінетики індукованих явищ є важливим фактором для розширення спектру практичного використання тонких плівок

ХСН. У цьому аспекті перспективною є система Ge-As-Se, оскільки завдяки широкій області склоутворення можна отримати стекла з різним співвідношенням одно-, дво- і тривимірних структурних одиниць [6]. Враховуючи можливість отримання в системі Ge-As-Se стекол з різною структурною жорсткістю, представляють науковий і практичний інтерес дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок ХСН даної системи у широкому інтервалі зміни середнього координаційного числа  $Z$ . На даний момент такі дослідження зроблено для плівки  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$  [5].

Метою даної роботи є дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  під час і після опромінення лазером.

### Методика експерименту

Для проведення досліджень були виготовлені халькогенідні плівки таких складів:  $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ ,  $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ ,  $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ ,  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ . Плівки одержували методом термічного випаровування стекол аналогічних складів у вакуумі

( $10^{-3}$ Па) на підкладки з кварцового скла з використанням установки ВУП-5. Вакуумну систему додатково охолоджували рідким азотом. Середня швидкість конденсації плівок становила 10нм/с. Товщину плівок  $d$  вимірювали за допомогою інтерферометра Лінніка МІІІ-4 [7]. Товщина отриманих плівок складала 1.4–1.6мкм.

Вимірювання мікротвердості  $H$  проводили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса - алмазної правильної чотирикутної піраміди з кутом при вершині  $136^{\circ}$ . Оскільки халькогенідні плівки є м'якими матеріалами, навантаження на індентор підбиралося так, щоб вплив жорсткої підкладки з кварцового скла був мінімальний. Виконання вказаних умов поряд з достатньою точністю вимірювань мікротвердості для всіх плівок  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  було забезпечене використанням сили навантаження на індентор  $P=50$ мН. Числові значення мікротвердості  $H$  визначали за формулою [8]:

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

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

Для дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості плівки  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  опромінювали протягом 4год. лазером з довжиною хвилі 655нм і потужністю 50мВт із одночасним нанесенням відбитків у освітленій області плівки. Після припинення опромінювання плівки, відбитки продовжували наносити на поверхню плівки протягом 4год. Схему експерименту наведено в роботі [5]. Таким чином, була сформована матриця відбитків індентора Віккерса при неперервному опромінюванні. Діагональ такої матриці складала близько 300мкм, а загальна освітлена площа поверхні плівки мала діаметр близько 4мм. Час інденування (контакту індентора з плівкою) складав 10с. Для кожного відбитка записували час, який пройшов з моменту початку її освітлення (час експозиції). Для отримання наступного відбитку столик з плівкою зміщувався на 25мкм. При цьому сусідні

відбитки однаково освітлювалися лазером і знаходилися на достатній відстані один від одного, щоб не перекриватися. При таких дослідженнях мікротвердості процес опромінювання плівки лазером не переривався між циклами «навантаження – розвантаження» при мікроінденуванні зразка.

## Результати та їх обговорення

На рис.2 наведено зміну числових значень мікротвердості плівок системи  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  протягом певного часу  $T$  рис.1 видно, що усереднене значення мікротвердості з часом не змінюється. Вказані результати були використані для розрахунку похибок вимірювань та середніх значень мікротвердості  $H$  плівок  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ . Параметри часових змін мікротвердості наведено у таблиці. На рис.2 наведено графіки часової зміни мікротвердості аморфних плівок ( $Ge_4As_4Se_{92}$ ,  $Ge_9As_9Se_{82}$ ,  $Ge_8As_{32}Se_{60}$ ,  $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$ ,  $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$ ,  $Ge_{32}As_8Se_{60}$ ,  $Ge_{40}Se_{60}$ ) під час та після їх опромінювання лазерним променем. З представлених результатів видно, що при включенні лазера мікротвердість суттєво зменшується протягом перших 25-30хв. У залежності від хімічного складу пониження мікротвердості складає 10–27%. Збільшення часу опромінювання понад 30хв. приводить до стабілізації мікротвердості до значень  $H_0'$ . Абсолютні значення змін мікротвердості  $\Delta H_I = H_0 - H_0'$  плівок  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ , а також середня швидкість її зміни під час ( $V_1$ ) і після опромінювання ( $V_2$ ) наведено у таблиці. Часові залежності мікротвердості досліджуваних плівок при опроміненні можуть бути проапроксимовані експоненційною залежністю виду:

$$H(t) = H_0' + \Delta H_I \exp(-t/\tau_I), \quad (2)$$

де  $H_0'$  – числове значення мікротвердості при опроміненні (4год.),  $\Delta H_I$  - величина зміни мікротвердості під час опромінювання,  $\tau_I$  - час релаксації мікротвердості в результаті фотоіндукованих змін,  $t$  - час експозиції. Аналогічною залежністю було про-

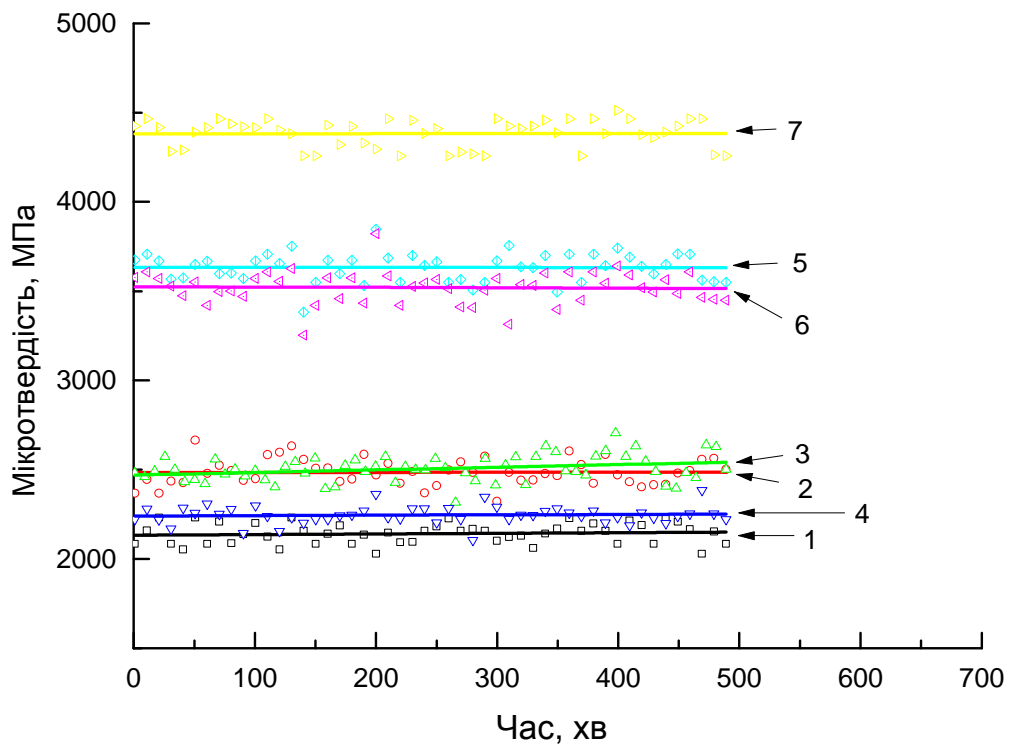


Рис. 1. Залежності мікротвердості стекел  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  від часу індентування без опромінення. 1- $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ , 2- $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ , 3- $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$ , 4- $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ , 5- $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ , 6- $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ , 7- $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ .

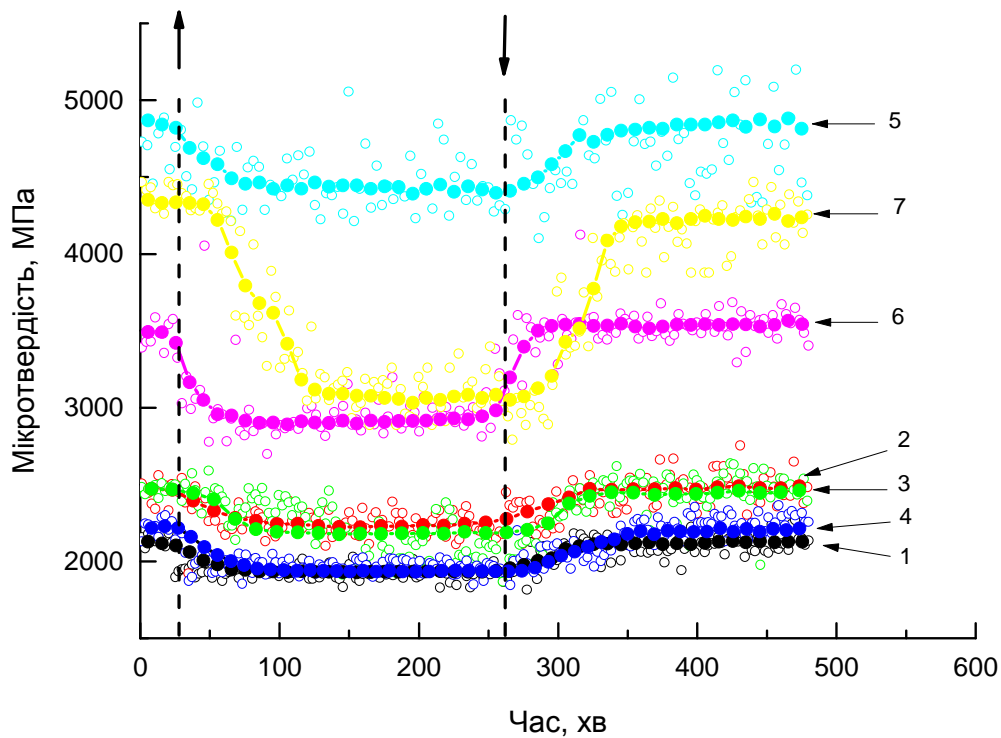


Рис. 2. Залежності мікротвердості плівок системи  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  від часу під час та після опромінення лазером (стрілка  $\uparrow$  - момент включення лазера, стрілка  $\downarrow$  - момент виключення лазера,  $\bullet$  - результат апроксимації,  $\circ$  - експеримент). 1- $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$ , 2- $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ , 3- $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$ , 4- $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ , 5- $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ , 6- $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ , 7- $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ .

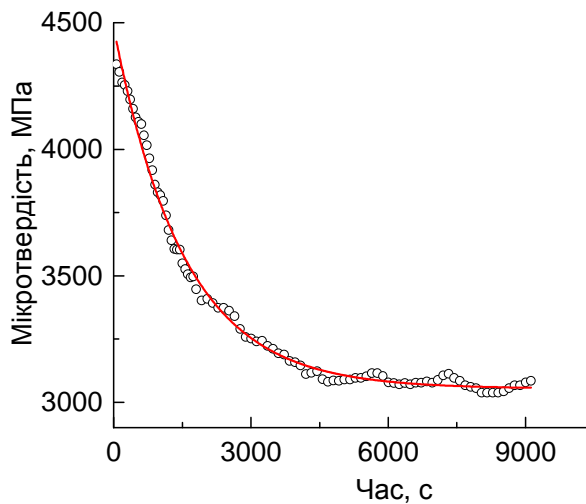
апроксимовано криву  $H(t)$  в інтервалі 0-30хв. після виключення лазера. В даному часовому проміжку проходить відновлення (зростання) твердості плівок і залежність  $H(t)$  описується рівнянням:

$$H(t) = H_0 - \Delta H_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (3)$$

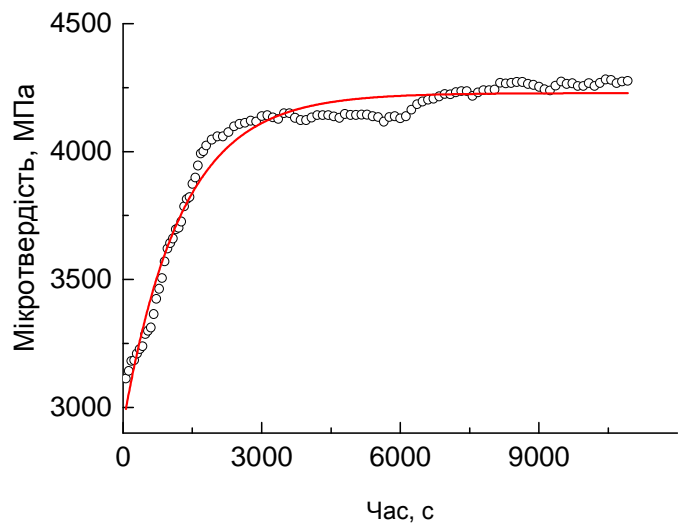
де  $\Delta H_2$  - величина зміни мікротвердості після виключення лазера,  $H_0$  - числове значення мікротвердості після

опроміювання (через 4год.),  $\tau_2$  - час релаксації мікротвердості після опромінення.

Результати апроксимації залежностей  $H(t)$  для плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ , наведені на рис.3. Аналогічна апроксимація була проведена для плівок інших складів. Параметри апроксимації наведені у таблиці.



а)



б)

Рис.3. Релаксація мікротвердості плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  після включення (а) та після виключення (б) лазера: • - експеримент, суцільна лінія – результат апроксимації.

З рис.3 і таблиці видно, що максимальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігаються у складі  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ , а мінімальні – у  $\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$ . Приведені числові значення мікротвердості при включенні і виключенні опромінення добре корелюють з теоретично розрахованими  $N_{0(\text{вкл})}$  і  $N_{0(\text{викл})}$ . При зростанні середнього координаційного числа  $Z$  в інтервалі 2.12–2.48 величина  $\Delta H$  змінюється досить слабо. При подальшому зростанні  $Z$  величина  $\Delta H$  зменшується і при  $Z=2.67$  спостерігаються мінімальні фотоіндуковані зміни мікротвердості. При зростанні  $Z$  від 2.67 до 2.80 величина  $\Delta H$  стрімко зростає приблизно у 7 разів. Наявність вказаних інтервалів величини фотоіндукованих змін мікротвердості плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  корелює з положенням областей стеклок з різною структурною жорсткістю на діаграмі склоутворення в системі Ge-As-Se [9]. Оскільки точка  $Z=2.67$  є точкою топологічного структурного 2d-3d переходу [10] можна стверджу-

вати, що максимальні фотоіндуковані зміни механічних параметрів ХСН системи Ge-As-Se відбуваються у стеклах з тривимірною структурою. Дану особливість можна пояснити в рамках інтрамолекулярної структурної моделі фотоіндукованої пластичності халькогенідних стеклок [11]. Можна допустити, що в структурі плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  при  $Z > 2.67$  під дією лазерного опромінення проходить розрив гомополярних зв'язків (As-As, Ge-Ge) і трансформація утворених ними об'ємних (3-вимірних) структурних одиниць у планарні плоскоорієнтовані комплекси. В результаті таких процесів розмірність структури та її структурна жорсткість понижуються. Тому і мікротвердість максимально зменшується при опроміненні. Такий механізм трансформації високосиметричної молекули  $\text{As}_4\text{S}_4$  (реальгар) в аналогічну молекулу планарного типу (орпімент) покладено в основу моделі фотоіндукованої пластичності в склі  $\text{As}_2\text{S}_3$ , запропонованої на осно-

**Параметри фотоіндукованої зміни мікротвердості плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$** 

Склад	$H_0$ , Па	$\Delta H$ , Па	$v_1$ , Па/хв	$v_2$ , Па/хв	$\tau_1$ , хв	$\tau_2$ , хв	$H_0^I$ , Па
$\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_{92}$	$2130 \pm 75$	200	5,7	5	39	41	1927
$\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$	$2460 \pm 90$	250	8,4	5,2	32	48	2226
$\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$	$2480 \pm 120$	290	10,4	7,5	28	39	2170
$\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$	$2250 \pm 80$	275	6,4	4,1	43	67	1934
$\text{Ge}_{24}\text{As}_{16}\text{Se}_{60}$	$3620 \pm 80$	200	6,06	4,76	33	42	3320
$\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$	$3530 \pm 100$	580	27	17,3	21	17	2910
$\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$	$4380 \pm 110$	1180	21,6	16,6	50	60	3059

ві КР-спектроскопічних досліджень указанного явища [11].

Зменшення відносних фотоіндукованих змін твердості при  $Z < 2.67$  може бути обумовлено низькою розмірністю структури вихідних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  до опромінення.

**Висновки**

Під час опромінення аморфних плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  лазерним променем з

довжиною хвилі з області їх власного поглинання відбувається експоненціальне зменшення їх мікротвердості. Максимальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігаються в плівці  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ , а мінімальні – в області топологічного структурного переходу при  $Z = 2.67$ . Показано, що структурні фотоіндуковані зміни плівок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  можуть бути пояснені трансформацією структурних комплексів з пониженням їх розмірності в результаті розриву гомополярних зв'язків.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Семак Д. Г. Фото- і термоструктурні перетворення халькогенідів. / Д.Г.

Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.

2. Kolobok A. V. Photoinduced Phenomena in Amorphous Chalcogenides: From Phenomenology to Nanoscale / A. V. Kolobov, K. Tanaka, – San Diego: Academic Press, 2001. – 47 p.
3. Trunov M.L. Polarization-dependent photoplastic effect in  $As_{50}Se_{50}$  chalcogenide glasses. // M.L. Trunov, V.S. Bilanich – Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – 2004. Vol. 6, No.1. – P.157-162.
4. Трунов М.Л. Гигантский фотопластический эффект в стеклообразных полупроводниках, наблюдаемый в окрестности перколяционного перехода жесткости. / М.Л. Трунов, В.С. Биланич, Дуб С.Н., Р.С. Шмегера // Письма в ЖЭТФ. – 2005. т. 82, №8. – С. 562 – 566.
5. Кузьма, В. В. Фотоіндуковані зміни мікротвердості тонких плівок  $Ge_{32}As_8Se_{60}$ . / В. В. Кузьма, В.С. Биланич, В.Ю. Лоя, В.М. Різак // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. №35. – с.51 – 56.
6. Wang Y. Glass structure, rigidity transitions and the intermediate phase in the Ge-As-Se ternary, Europhys. / Y. Wang, P. Boolchand, M. Micoulaut // – Europhys. Lett. – 2000. – № 52. – P. 633 – 639.
7. Мешалкин А. Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4. / А.Ю. Мешалкин [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2012. – № 48(6). – С. 114–118.
8. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения: ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. – [Введ. 01.08.08.]. – Москва, 2008. – 21 с.
9. Micoulaut M. The Intermediate Phase in Ternary  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  Glasses. / M. Micoulaut, Tao Qu, D.G. Georgiev, P. Boolchand // Philos. Mag. – 2005. – № 85. – P 875 – 884.
10. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. – 1989. – № 39. – P. 1270 – 1279.
11. Yannopoulos S. N. Intramolecular Structural Model for Photo-induced Plasticity in a Chalcogenide Glass. // Phys. Rev. B. – 2003. – № 68. – P. 064206:1 – 064206:7

Стаття надійшла до редакції 01.10.2014

V.V. Kuzma, V.S. Bilanych, K. Flachbart, F. Lofaj, K. Csach, V.M. Rizak  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

## PHOTOINDUCED CHANGES IN MICROHARDNES OF AMORPHOUS THIN FILMS OF THE Ge-As-Se SYSTEM

The results of experimental studies of the kinetics of photoinduced changes in microhardness of amorphous films  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  under the irradiation with a laser of 50 mW power and 655 nm wavelength are presented. It is shown that the intense (10-27%) photoinduced changes of hardness of the films are observed for 25-30 minutes exposure: when the irradiation is enabled the microhardness decreases exponentially, and when it's disabled - increases exponentially. The value of photoinduced changes of microhardness depends on the average coordination number  $Z$  and has maximum at  $Z = 2.8$ . Minimum of the photoinduced microhardness changes in the topological structural 2D-3D transition at  $Z = 2.67$  was observed. Giant growth of photoinduced changes of microhardness at  $Z > 2.67$  is explained within the intramolecular structural model of photoinduced plasticity in chalcogenide glasses.

**Keywords:** microhardness, photoinduced changes, thin film, chalcogenide glass, Ge-As-Se.

В.В. Кузьма, В.С. Биланич, К. Flachbart, F. Lofaj, К. Csach, В.М. Ризак  
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## **ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ge-As-Se**

Приведены результаты исследований кинетики фотоиндуцированных изменений микротвердости аморфных пленок  $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$  при облучении лазером мощностью 50 мВт с длиной волны 655 нм. Показано, что интенсивные (10% - 27%) фотоиндуцированные изменения твердости пленок наблюдаются в течение 25 - 30 мин. облучения: при включении облучения микротвердость экспоненциально уменьшается, а при выключении - экспоненциально увеличивается. Значение фотоиндуцированных изменений микротвердости зависит от среднего координационного числа  $Z$  и является максимальным при  $Z = 2.8$ . Минимальные фотоиндуцированные изменения микротвердости наблюдаются в области топологического структурного 2D-3D перехода при  $Z = 2.67$ . Гигантский рост фотоиндуцированных изменений микротвердости при  $Z > 2.67$  объяснено в рамках интрамолекулярной структурной модели фотоиндуцированной пластичности в халькогенидных стеклах.

**Ключевые слова:** микротвердость, фотоиндуцированные изменения, тонкие пленки, халькогенидные стекла, Ge-As-Se.