

УДК 535.343.2, 538.975, 53.092, 53.043

В.В. Кузьма<sup>1</sup>, В.С. Біланич<sup>1</sup>, Т. Чонаді<sup>3</sup>, Ф. Лофай<sup>3</sup>, М. Новак<sup>3</sup>,  
Д. Немет<sup>3</sup>, В.Ю. Лоя<sup>2</sup>, В.М. Різак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

<sup>3</sup>Словацька Академія Наук, Інститут дослідження матеріалів

E-mail: [kuzmavasil.v@gmail.com](mailto:kuzmavasil.v@gmail.com)

## ФОТОІНДУКОВАНА РЕЛАКСАЦІЯ НАНОТВЕРДОСТІ АМОΡФНИХ ПЛІВОК $Ge_{40}Se_{60}$

Представлено результати досліджень нанотвердості аморфних плівок  $Ge_{40}Se_{60}$  при опроміненні лазерним променем з довжиною хвилі 655 нм. Виявлено експоненційне зменшення нанотвердості плівки  $Ge_{40}Se_{60}$  під час лазерного опромінення та аналогічне зростання нанотвердості до початкового значення після припинення опромінювання. Знайдені числові значення релаксаційних параметрів фотоіндукованих змін нанотвердості. Показана кореляція динаміки фотоіндукованих змін нанотвердості з аналогічним процесом, виявленим при дослідженні “in situ” змін мікротвердості плівки  $Ge_{40}Se_{60}$  при аналогічних умовах експерименту. Отримані результати пояснені у рамках інтрамолекулярної моделі фотоіндукованої пластичності.

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

### Вступ

Практичне використання халькогенідних склоподібних напівпровідників та плівок на їх основі з наперед заданими фізичними параметрами є стимулом для застосування даних матеріалів у якості реєструючих середовищ для оптичного запису інформації, фото- і електронної літографії, інтегральної та волоконної оптики [1].

Вказані аспекти практичного застосування базуються на унікальних процесах, які протікають у халькогенідних плівках під впливом зовнішнього опромінення. [2].

Результати фотоіндукованого експоненціального зменшення мікротвердості під час лазерного опромінення аморфних плівок  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  в області їх власного поглинання корелюють та узгоджуються з теорією про залежність фізичних властивостей даних матеріалів від середнього координаційного числа [3].

Вимірювання нанотвердості і модуля Юнга при різних навантаженнях індентора є ефективним методом дос-

лідження механічних властивостей об'ємних матеріалів і тонких плівок [5-7].

Ще однією з причин, яка стимулює дослідження халькогенідних склоподібних напівпровідників на нанорівні, є зміни їх поверхні і формування на ній поверхневого рельєфу під дією лазерного і електронного опромінення [6-9].

У даній роботі представлені результати досліджень динаміки зміни нанотвердості плівки  $Ge_{40}Se_{60}$  під час її опромінення лазерним променем.

### Методика експерименту

Для проведення досліджень було виготовлено аморфні плівки  $Ge_{40}Se_{60}$ . Плівки одержували методом термічного випаровування стекл аналогічних складів у вакуумі ( $10^{-3}$  Па) на підкладки з кварцового скла при використанні установки ВУП-5. Вакуумну систему додатково охолоджували рідким азотом. Середня швидкість конденсації плівок становила 10 нм/с. Товщину плівок  $d$  вимірювали за допомогою інтерферометра Лінника МІІІ-4 [4]. Товщина плівок складала 1,4 – 1,6 мкм.

Вимірювання нанотвердості плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  проводили за допомогою нанотвердоміра моделі NHT-TTX від CSM Instruments при температурі 293 К. Опромінення плівок проводили напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 655$  нм. Густина потужності лазера становила  $100$  мВт/см<sup>2</sup>. Процес наноіндентування здійснювали при сталому навантаженні на індентор  $F = 4$  мН. При даному навантаженні глибина занурення індентора  $h$  (без опромінювання) складала 364 нм. Вплив підкладки при даному індентуванні є незначним. Згідно [5] при такій глибині відбитку числові значення твердості і модуля Юнга є реальні, а величина приконтатної області менша ніж товщина плівки. Швидкість зміни навантаження на індентор при циклах «навантаження-розвантаження» становила  $1,25$  мН/с. За таких умов, навантаження на індентор досягало кінцевого значення навантаження за 2 с. Пауза між даними циклами становила  $t_p = 20$  с. До індентора була прикладена осцилююча сила  $F_2$  амплітудою  $0,4$  мН та частотою рівною  $20$  Hz [5]. Для того, щоб дослідити вплив лазерного опромінення на плівку  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ , було вибрано метод визначення нанотвердості після паузи між циклами «навантаження-розвантаження». При цьому час даної паузи був на порядок більшим, ніж час навантаження або розвантаження.

Тривалість експерименту було вибрано, виходячи з досліджень мікротвердості аналогічних плівок при лазерному опроміненні. Зокрема: перші 30 хв вимірювали нанотвердість без лазерної засвітки. Далі на протязі 2 год. вимірювали нанотвердість під дією лазерного опромінення. Потім протягом 1 год визначали нанотвердість плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  після вимкнення лазерного опромінювання.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 приведено часову залежність нанотвердості  $H$  при увімкненні та вимкненні лазерного опромінення. З даного графіка видно, що протягом пер-

шого етапу вимірювань нанотвердість плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  становить  $H = 3,34 \pm 0,03$  ГПа. При увімкненні лазерне опромінювання спостерігається експоненційне зменшення нанотвердості плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  до значення  $2,88 \pm 0,04$  ГПа протягом 25 хв.

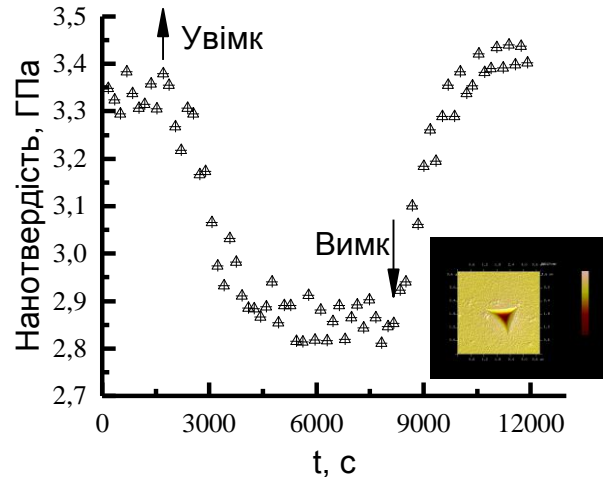


Рис. 1. Динаміка фотоіндукованих змін in situ нанотвердості плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  під час циклу "увімкненні-вимкненні" лазерного опромінення. На вставці - темновий відбиток зроблений за допомогою атомно-силового мікроскопа.

Після стабілізації величини нанотвердості вимикали лазерне опромінення і продовжували процес наноіндентування плівки. З графіка видно, що при увімкненні і вимкненні лазера спостерігається експоненційна релаксація нанотвердості досліджуваних халькогенідних плівок. Числове значення  $H$  стабілізується на значенні  $3,42 \pm 0,02$  ГПа. Як видно з рис. 1, повне відновлення і стабілізація нанотвердості плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  проходить протягом 28 хв.

Апроксимація часових залежностей фотоіндукованих змін нанотвердості плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  після увімкнення та після вимкнення лазера показала, що залежність  $H(t)$  можна описати такими формулами:

$$H(t) = H_0^1 + \Delta H_1 * \exp(-t/\tau_1) \quad (1)$$

$$H(t) = H_0^1 - \Delta H_1 * \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

Були розраховані такі параметри фотоіндукованих змін: значення нанотвердості (темнові)  $H_0 = 3,408$  ГПа, зрелаксоване значення нанотвердості при опроміненні -  $H_0^1 = 2,836$  ГПа, величина фотоіндукованих змін нанотвердості під опроміненням  $\Delta H_1 = 0,64$  ГПа, відновлен-

ня (релаксація) нанотвердості після опромінення  $\Delta H_2 = 0,6$  ГПа; середня швидкість зміни нанотвердості під опроміненням  $v_1 = 0,03$  ГПа/хв, а також швидкість відновлення нанотвердості після вимкнення лазерного опромінення  $v_2 = 0,065$  ГПа.

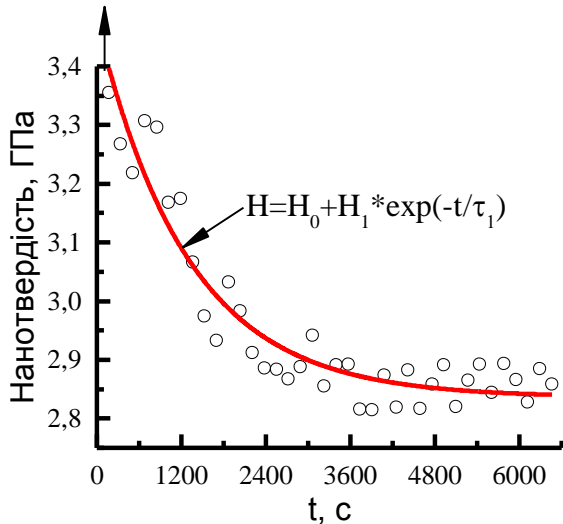


Рис. 2, а. Часова залежність нанотвердості плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  після увімкнення лазерного опромінення:  $\circ$  – експеримент, суцільна лінія – результат апроксимації.

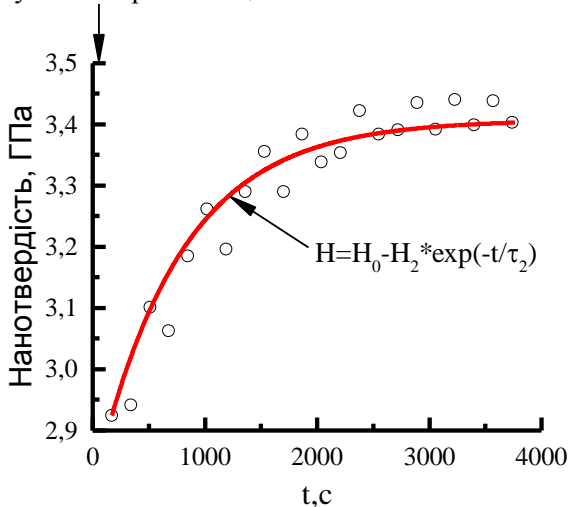


Рис. 2, б. Часова залежність нанотвердості плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  після вимкнення лазерного опромінення:  $\circ$  – експеримент, суцільна лінія – результат апроксимації.

З даних розрахунків отримано значення часу експоненційного зменшення нанотвердості під лазерним опроміненням  $\tau_1 = 21,6$  хв та аналогічно час збільшення (релаксації) нанотвердості після вимкнен-

ня лазера  $\tau_2 = 9,2$  хв. З рис. 2 (а,б) видно, що лазерне опромінення сильно впливає на механічні властивості плівки  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ , а саме на нанотвердість. Результати апроксимації добре узгоджуються із експериментальними результатами. Можна стверджувати, що значення  $H_0$  є зрелаксованим значенням нанотвердості при увімкненні та вимкненні лазерного опромінення.

Параметр  $H_1(H_2) \approx \Delta H$  вказує на абсолютну величину фотоіндукованих змін нанотвердості;  $\tau_1(\tau_2)$  корелює з величиною фотоіндукованих змін нанотвердості, визначеною за результатами експерименту. Дане явище не пов'язане з лазерним нагріванням плівки, так як температура склування даного матеріалу за результатами МДСК вимірювань становить  $T_g = 328^\circ\text{C}$  [10]. Зростання температури аморфних плівок у результаті лазерного нагрівання становить  $\sim \Delta t = 10^\circ\text{C}$  [5].

## Висновки

Методом наноіндентування досліджено динаміку фотоіндукованих змін механічних властивостей плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  під час циклу «увімкнення-вимкнення».

Виявлено зменшення нанотвердості під лазерним опроміненням на 14%, а також повне відновлення даного параметра після припинення дії лазера. Визначено параметри фотоіндукованих змін нанотвердості плівок  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  за допомогою експоненціальної апроксимації отриманих експериментальних результатів. Числові значення отриманих величин характеризують час релаксації нанотвердості досліджуваних халькогенідних плівок внаслідок їх фотоструктурних змін.

Автор цієї статті В.В. Кузьма вдячний Національній стипендіальній програмі SAIA Словацької Республіки за фінансову підтримку для виконання цієї наукової роботи в Інституті дослідження матеріалів (м. Кошице, Словаччина).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. Фото- і термоструктурні перетворення

халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.

2. Trunov M.L., Bilanich V.S., Polarization-dependent photoplastic effect in  $As_{50}Se_{50}$  chalcogenide glasses // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2004. - Vol.6, No.1. - P.157–162.
3. Кузьма В.В., Біланич В.С., Flachbart К., Lofaj F., Csach K., Різак В.М. Фотоіндуковані зміни мікротвердості аморфних тонких плівок системи Ge-As-Se // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика*. - 2014. – Вип.36. – С.51–57.
4. Мешалкин А. Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4. // *Электронная обработка материалов*. – 2012. – Т.48. №6. – С.114–118.
5. Біланич, В. С., Lofaj, F., Flachbart, K., Csach, K., Кузьма, В. В., & Різак, В. М. (2014). Наноиндентирование аморфных пленок системы Ge-As-Se. *Физика твердого тела*, Т.56. -№6.-С.1118-1122.
6. Трунов, М. Л., Біланич, В. С., & Дуб, С. Н. (2008). Исследование фотопластического эффекта в стеклообразных полупроводниках методом циклического наноиндентирования. *Физика твердого тела*, Т.50.-№11.-С.1978-1983.
7. Біланич, В. С., Кикемезей, С. С., Різак, І. М., Різак, В. М. Исследование динамики и механизмов деформирования тонких халькогенидных пленок  $As(Ge)_2Se_3$  методом наноиндентирования // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – №. 11.-с.2200-2203.
8. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Dyachyn's'ka O.M. Real-time atomic force microscopy imaging of photo-induced surface deformation in  $As_xSe_{100-x}$  chalcogenide films // *Applied Physics Letters*. - 2010. V.96. - №11. – P.111908.
9. Bilanych V., Komanicky V., Feher A., Kuzma V., Rizak V. Electron-beam induced surface relief shape inversion in amorphous  $Ge_4As_4Se_{92}$  thin films // *Thin Solid Films*. – 2014. – 571. – P.175-179.
10. Біланич В.С., Онищак В.Б., Різак І.М., Чах К., Флахбарт К., Різак В.М. Дослідження стекол  $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$  методом диференціальної скануючої калориметрії // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика*. – 2009. – Вип. 25. – С.24-30.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2015

V.V. Kuzma<sup>1</sup>, V.S. Bilanych<sup>1</sup>, Tamás Csanádi<sup>3</sup>, František Lofaj<sup>3</sup>, Michal Novák<sup>3</sup>, Dušan Németh<sup>3</sup>, V.J. Loja<sup>2</sup>, V.M. Rizak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup> Institute of Electron Physics NAS Ukraine, Uzhgorod

<sup>3</sup> Slovak Academy of Sciences, Institute of Materials Research

## PHOTOINDUCED RELAXATION NANOINDENTATION HARDNESS AMORPHOUS FILMS $Ge_{40}Se_{60}$

The results of research nanohardness of amorphous films  $Ge_{40}Se_{60}$  irradiated with a laser beam with a wavelength of 655 nm. The exponential nanohardness decrease of  $Ge_{40}Se_{60}$  film during laser irradiation and nanohardness increase, similar to the original value after termination of exposure, were found. The numerical value of relaxation options for photoinduced changes of nanohardness was found. The correlation dynamics of photoinduced changes of nanohardness for the same process, which was identified in the study "in situ" changes of microhardness of  $Ge_{40}Se_{60}$  film, was showed under similar experimental conditions. The results are explained under the intramolecular photoinduced plasticity model.

**Keywords:** nanohardness, pphotoinduced changes, thinks film, chalcogenide glasses, Ge-As-Se.

В.В. Кузьма<sup>1</sup>, В.С. Биланич<sup>1</sup>, Т. Чонади<sup>3</sup>, Ф. Лофай<sup>3</sup>, М. Новак<sup>3</sup>,  
Д. Немет<sup>3</sup>, В.Ю. Лоя<sup>2</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород

<sup>3</sup>Словацкая Академия Наук, Институт исследования материалов

## ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАНОТВЕРДОСТИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub>

Представлены результаты исследований нанотвердости аморфных пленок Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> при облучении лазерным лучем с длиной волны 655 нм. Обнаружено экспоненциальное уменьшение нанотвердости пленки Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> во время лазерного облучения и аналогичный рост нанотвердости до начального значения после прекращения облучения. Найдены численные значения релаксационных параметров фотоиндуцированных изменений нанотвердости. Показана корреляция динамики фотоиндуцированных изменений нанотвердости с аналогичным процессом, обнаруженным при исследовании “in situ” изменений микротвердости пленки Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> при аналогичных условиях эксперимента. Дано объяснение полученных результатов в рамках интрамолекулярной модели фотоиндуцированной пластичности.

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