

# Исследование динамики и механизмов деформирования тонких халькогенидных пленок $\text{As}(\text{Ge})_2\text{Se}_3$ методом наноиндентирования

© В.С. Биланич<sup>1</sup>, С.С. Кикемезей<sup>1,2</sup>, И.М. Ризак<sup>3</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородский национальный университет,  
Ужгород, Украина

<sup>2</sup> Химический исследовательский центр Венгерской академии наук,  
Будапешт, Венгрия

<sup>3</sup> Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского „ХАИ“,  
Харьков, Украина

E-mail: vbilanych@gmail.com

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Исследованы механические свойства тонких пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  методом квазистатического наноиндентирования. Проанализированы механизмы формирования и восстановления отпечатков исследуемых материалов в условиях их локального нагружения. Обнаружено изменение механизмов деформирования халькогенидных пленок при переходе от состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$  к  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ . Установлено, что в процессе деформирования пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  под индентором преобладает накопление пластической деформации, а для пленки  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  существенным является релаксационный механизм ее деформирования.

## 1. Введение

Развитие нанотехнологий стимулирует создание на основе различных наноструктур функциональных устройств, сенсоров, пленочных покрытий и других компонентов наноиндустрии. В интегральной оптике, инфракрасной технике, оптоэлектронике в качестве исходного материала для изготовления функциональных элементов для таких устройств используются халькогенидные стекла, в том числе  $\text{As}(\text{Ge})_2\text{Se}_3$  [1]. В связи с существенным изменением физических параметров материалов в нанобласти представляет интерес исследование механических свойств пленок  $\text{As}(\text{Ge})_2\text{Se}_3$  методом наноиндентирования.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса деформирования тонких пленок халькогенидных стекол  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  в условиях квазистатического наноконтакта, анализ механизмов их деформирования в субмикронных и вязкоупругого восстановления отпечатков, а также измерение нанотвердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  данных материалов.

## 2. Методика эксперимента

Измерения  $H$  и  $E$  проводили на пленках  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  толщиной  $2\ \mu\text{m}$ , полученных методом термического испарения в вакууме исходных стекол аналогичных составов на подложки из кварцевого стекла. Средняя скорость конденсации пленок составляла  $10\ \text{nm/s}$ . Толщина пленок контролировалась непосредственно в процессе их осаждения интерферометрическим методом. После получения пленок проводили их отжиг при температурах  $410\ \text{K}$  (пленка  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) и  $520\ \text{K}$  (пленка  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ). Выбор таких температур для отжига обусловлен тем, что, с одной стороны, пленки попадают в область начала

высокотемпературного  $\alpha$ -процесса релаксации исходных халькогенидных стекол, а с другой — температурное изменение механических параметров данных материалов (в частности, модуля сдвига  $G$  и внутреннего трения  $Q^{-1}$ ) незначительно [2]. Учет этих особенностей позволил термостабилизировать структуру пленок снятием термоупругих напряжений. При этом отсутствовали структурные изменения пленок вследствие размораживания подвижности структурных элементов в области температуры стеклования  $T_g$ .

Механические свойства пленок исследовали при помощи нанотвердомера Hysitron TriboScope в режиме „load control“ [3]. Морфологию поверхности пленок изучали при помощи атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3100. Профиль испытательной нагрузки на индентор Берковича имел трапецеидальную форму. Выбранная форма такого импульса нагружения определяла линейное возрастание нагрузки от 0 до максимальной величины  $P_{\text{max}}$  за 20 s, выдержку под нагрузкой при постоянном значении  $P_{\text{max}}$  на протяжении 10 s, линейный спад нагрузки до  $P_{\text{min}} = 20\ \mu\text{N}$ . Выдержка нагружения при  $P_{\text{min}}$  использовалась для коррекции результатов на тепловой дрейф. Наноиндентирование пленок проводилось при температуре  $293\ \text{K}$ . Величины  $H$  и  $E$  исследуемых пленок определялись на основании обработки полученной  $P-h$ -диаграммы методом Оливера и Фара [4,5]. Перед каждым измерением осуществлялась калибровка наноиндентора по стандартному образцу плавленого кварца.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

Постепенное возрастание силы нагружения  $P$  на начальном этапе индентирования исследуемых материалов

обуславливает активацию различных механизмов их деформирования под индентором [6]. На рис. 1 приведены зависимости приложенной к индентору силы  $P$  и глубины отпечатка  $h$  пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  от времени. Из рис. 1 видно, что при возрастании  $P$  от 0 до  $P_{max}$  скорость внедрения индентора  $dh/dt$  уменьшается. Такое поведение зависимости  $h(t)$  на участке  $OA$  может быть связано с замедлением роста среднего контактного напряжения  $\langle\sigma_c\rangle$  в зависимости от силы нагружения  $P$ , а также с процессами деформационного уплотнения и трансформацией структуры исследуемых пленок под давлением в области их контакта с индентором [6]. В этой области возрастания  $P$  активируются различные механизмы деформирования структуры пленок, относительный весовой вклад которых определяет максимальную глубину отпечатков  $h_{max}$ , их конечную величину и форму, процесс их частичного восстановления, а также числовые значения механических параметров.

За время стабилизации нагрузки ( $P = P_{max}$ ) глубина отпечатка в пленках  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  не остается постоянной (участок  $AB$ , рис. 2). Относительное увеличение  $h$  (в сравнении с глубиной отпечатка в точке  $A$  —  $h_A$ ) на протяжении 10 с при  $P_{max} = 2$  мН составляет 4 и 2.5% для пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  соответственно. Возрастание  $h$  отпечатков на этом этапе индентирования связано с тем, что в процессе локального нагружения в области контакта индентора с материалом исследуемых пленок образуется существенно неравновесная структура. Она

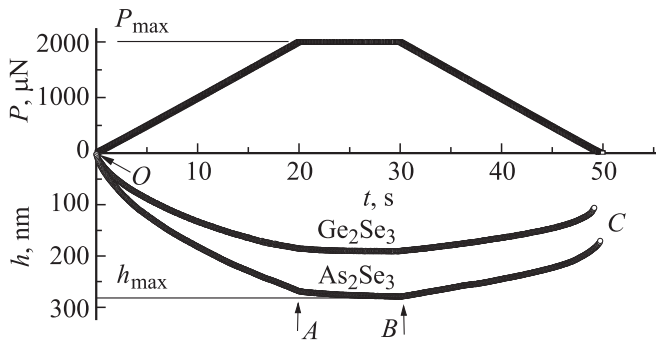


Рис. 1. Временные зависимости силы нагружения индентора  $P$  и глубины отпечатка  $h$  для пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$ .

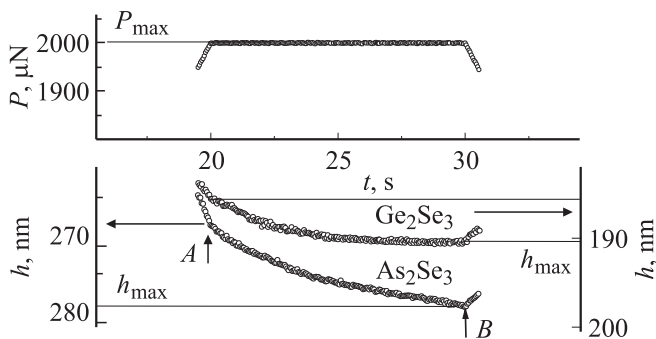


Рис. 2. Изменение глубины отпечатка пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  при постоянной нагрузке  $P_{max} = 2$  мН на индентор.

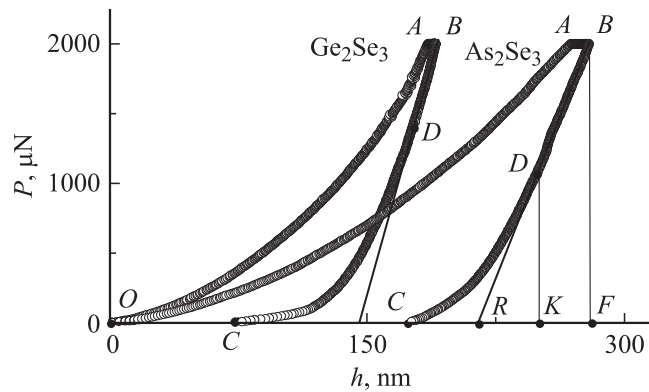
продолжает релаксировать и после достижения нагрузки  $P_{max}$ , что и приводит к дальнейшему росту  $h$  при  $P = const$  [7]. Для пленок  $As_2Se_3$   $h_{max} = 278$  нм, а для  $Ge_2Se_3$   $h_{max} = 196$  нм при  $P_{max} = 2$  мН. Из рис. 2 видно, что изменение  $h(t)$  носит нелинейный характер и по форме аналогично изменениям деформации вязкоупругих материалов, в частности стеклов [8]. Поэтому можно предположить, что в точке  $B$  значение  $h_{max}$  определяется упругой  $h_e$ , релаксационной  $h_r$ , пластической  $h_p$  составляющими. Возрастание  $h$  на участке  $AB$  обусловлено ростом составляющих  $h_r$  и  $h_p$ . Величина  $h_r$  определяется интенсивностью процессов релаксации структуры пленок при их деформировании индентором под нагрузкой (рис. 1, участок  $OAB$ ) и в общем виде может быть представлена формулой

$$H_r = \sum_{i=1}^n h_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right),$$

где  $h_i$  — весовой вклад отдельного  $i$ -го процесса релаксации,  $\tau_i$  — время релаксации отдельного релаксатора, задействованного в процессе деформирования структуры пленки индентором. Величина  $h_p$  определяется ползучестью материала в области наноконтакта, при протекании которой образуется невосстанавливаемая часть отпечатка после снятия нагружения индентора.

Линейный спад нагрузки  $P$  приводит к значительному уменьшению глубины отпечатка  $h$  вследствие его восстановления (рис. 1, участок  $BC$ ). В этой временной области наноиндентирования происходит уменьшение глубины  $h$  отпечатков пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  на величину  $(h_e + h_r)$ . Уменьшение  $h$  на величину составляющей  $h_e$  обусловлено: а) снятием упругого деформирования ее структуры непосредственно в приконтактной области, в частности в зоне гидростатического сжатия, упругой и упругопластической зонах [9]; б) возможным восстановлением упругого прогиба поверхности пленки. Восстановление отпечатка за счет составляющей  $h_r$  определяется интенсивностью и параметрами релаксационных процессов исследованных пленок при температуре индентирования.

Для определения числовых значений механических параметров  $H$  и  $E$  пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  использовали их  $P-h$ -диаграммы, полученные при  $P_{max} = 2$  мН. Обработку этих диаграмм проводили по методу Оливера и Фара [3,4]. На рис. 3 приведены зависимости  $P(h)$  для пленок  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$ . Величину нанотвердости  $H$  (по Майеру) определяли по формуле [5]  $H = \frac{P}{A_c}$ , где  $P$  — сила нагружения индентора,  $A_c$  — площадь проекции отпечатка на плоскость, перпендикулярную силе вдавливания [10]. Модуль Юнга  $E$  находили на основе анализа процесса упругого смещения поверхности пленки вокруг отпечатка и определения жесткости контакта  $S = dP/dh$ . Из рис. 3 видно, что на начальном этапе разгрузки индентора (участок  $BD$ ) величина  $dP/dh = const$ . Можно считать, что на участке  $BD$  процесс разгрузки носит упругий характер, модуль Юнга тогда определяется



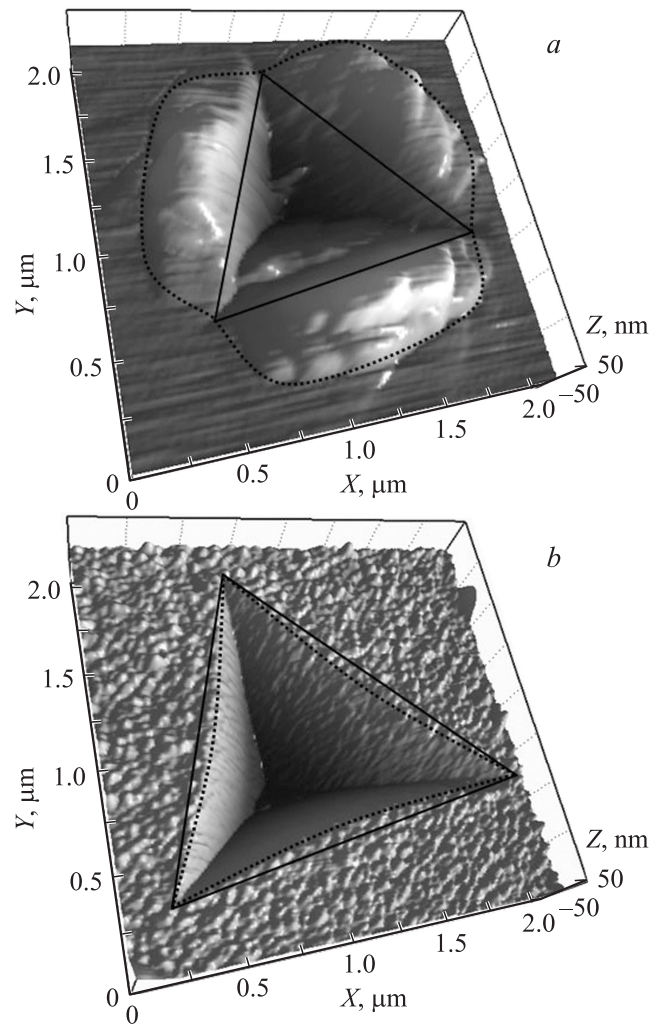
**Рис. 3.** Зависимости  $P(h)$  для пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  при  $P_{\max} = 2 \text{ mN}$ .

путем дифференцирования начального участка разгрузочной ветви  $P-h$ -диаграммы. Указанные методы определения числовых значений  $H$  и  $E$  были реализованы программой обработки  $P-h$ -диаграмм прибора Hysitron TriboScore. Из рис. 3 видно, что  $P-h$ -диаграммы пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  имеют существенные различия. Кроме уменьшения  $h_{\max}$  и величины упругоэластического последействия (сгеп)  $\Delta h = h_A - h_B$  при переходе от состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $\Delta h = 12 \text{ nm}$ ) к  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  ( $\Delta h = 5 \text{ nm}$ ) наблюдается резкое изменение других микромеханических параметров. По абсциссам характерных точек  $P-h$ -диаграммы были определены составляющие деформации  $h_e = h_F - h_R$ ,  $h_r = h_R - h_C$ ,  $h_p = h_C$  [6]. Для пленок  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  эти величины равны 65, 42, 174 и 44, 70, 76 nm соответственно. Уменьшение  $h_e$  пленки  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  по сравнению с пленкой  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , очевидно, связано с различием значений модуля Юнга этих материалов: при  $P = 2 \text{ mN}$   $E(\text{Ge}_2\text{Se}_3) = 40.5 \pm 1.4 \text{ GPa}$ ,  $E(\text{As}_2\text{Se}_3) = 21.7 \pm 0.8 \text{ GPa}$ . Большое значение  $h_r$  для пленки  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  определяет значительное вязкоупругое восстановление ее отпечатка. Этот факт подтверждается стремительным уменьшением величины  $h$  пленки  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  на заключительной стадии разгрузки индентора ( $DC$ ) (рис. 3). Наибольшее различие в процессах деформирования исследованных пленок проявляется в изменении пластической составляющей  $h_p$ . В пленке  $\text{As}_2\text{Se}_3$  этот параметр в 2.3 раза больше, чем в  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ . Следовательно, в процессе ползучести (на участке  $AB$ , рис. 1,  $a$ ) в  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  возрастание  $h$  обусловлено в основном увеличением составляющей  $h_r$  вследствие релаксации структуры данного материала под давлением индентора. Именно за счет  $h_r$  и происходит значительное восстановление отпечатка в пленке  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  на конечном этапе разгрузки. Процесс ползучести пленки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в основном обусловлен накоплением пластической составляющей  $h_p$  вследствие вязкого течения материала под индентором. Поэтому восстановление отпечатка в пленке  $\text{As}_2\text{Se}_3$  за счет процессов ее релаксации незначительно (рис. 3, участок  $CR$ ).

Анализ механизмов формирования отпечатков и процесса их восстановления при линейной разгрузке ин-

дентора указывает на различие механизмов деформирования данных материалов. В пленке  $\text{As}_2\text{Se}_3$  процесс ползучести в значительной степени обусловлен накоплением пластической деформации, а при разгрузке индентора преобладает упругое восстановление отпечатка. В пленке  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  в процессе ползучести преобладает релаксационный механизм. Поэтому в процессе восстановления отпечатка существенной является составляющая  $h_r$ , обусловленная обратимыми релаксационными перестройками структуры данного материала.

Различие в механизмах деформирования пленок составов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  подтверждается также изображениями отпечатков, полученными их сканированием в атомно-силовом микроскопе (рис. 4,  $a, b$ ). Из рис. 4 видно, что при формировании отпечатка в  $\text{As}_2\text{Se}_3$  происходит выдавливание материала пленки в пластические навалы в виде бугорков [11]. Такое образование навалов вокруг отпечатка свидетельствует о том, что под давлением индентора пленка  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ведет себя как мягкий пластический материал с низким коэффи-



**Рис. 4.** Изображения отпечатков индентора Берковича в пленках  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $a$ ) и  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  ( $b$ ), полученные сканированием в атомно-силовом микроскопе.

том деформационного упрочнения  $n$  [10]. При таком упругопластическом погружении индентора Берковича в пленке образуются определенные зоны деформации (гидростатическая, пластическая, упругая), размеры которых зависят от предела прочности ( $\sigma_{max}$ ), предела текучести ( $\sigma_y$ ) исследуемого материала. Возрастание глубины отпечатка в пленке  $As_2Se_3$  происходит преимущественно за счет увеличения размеров зоны пластической деформации в окрестности контактной области. При нагружении индентора пластическая деформация протекает возле границы раздела упругой и пластической зон локальной деформации. Вблизи поверхности пленки  $As_2Se_3$  условной границей такого раздела можно считать контур, образованный краями навалов вокруг отпечатка (рис. 4, *b*, сплошная линия вокруг отпечатка). О возрастании пластической зоны и доминировании пластического механизма деформирования пленки  $As_2Se_3$  свидетельствует и соотношение между энергиями, затраченными на создание пластической ( $W_p$ ) и упругой ( $W_e$ ) деформации в исследуемых материалах. Величины  $W_p$  и  $W_e$  равны площади, заключенной внутри линий *OABCO* и *RBFR* соответственно [6]. Полная энергия образования отпечатка определяется по формуле  $W = \int_0^{h_{max}} Pdh$  (площадь *OABFO*). Если принять  $W_{As_2Se_3} = 1$ , то для пленки  $As_2Se_3$   $W_p = 0.47$ ,  $W_e = 0.48$ , а энергия полного вязкоупругого восстановления отпечатка  $W_{r+e} = 0.53$ .

При локальном нагружении пленки  $Ge_2Se_3$  проявляется обратный эффект — упругий прогиб поверхности образца по контуру отпечатка (рис. 4, *b*), характерный для поведения жестких материалов при наноиндентировании [12]. Вследствие этого грани отпечатка вогнуты внутрь. Следовательно, не вся упругая энергия деформирования пленки  $Ge_2Se_3$  находится внутри отпечатка. Поэтому процесс его упругого восстановления на этапе разгрузки индентора обусловлен двумя факторами: уменьшением  $h$  за счет снятия деформации структуры пленки в упругой зоне приконтактной области и восстановлением поверхности после ее упругого прогиба. В соотношении энергий, составляющих деформации для пленки  $Ge_2Se_3$ , существенно возрастает упругая составляющая. При  $W_{Ge_2Se_3} = 1$ :  $W_p = 0.20$ ,  $W_e = 0.70$ ,  $W_{r+e} = 0.80$ .

Различие механизмов деформирования халькогенидных пленок составов  $As_2Se_3$  и  $Ge_2Se_3$  можно объяснить на основании особенностей структурного строения этих материалов, а также эффектов самоорганизации и напряжений в сеточных структурах халькогенидных стекол [13,14]. Структурная сетка стехиометрического соединения  $As_2Se_3$  построена в основном пирамидальными блоками  $As(Se_{1/2})_3$  и представляет собой двумерную слоистую структуру со средним координационным числом  $Z = 2.4$ . Структура стекла  $Ge_2Se_3$  ( $Z = 2.8$ ) является трехмерной и образована в основном структурными комплексами  $GeSe_{4/2}$  и  $GeSe_{2/2}$  [13]. С повышением среднего координационного числа  $Z$  от 2.4 до 2.8 сетка

стекла становится более жесткой. Можно предположить, что при переходе от двумерной к трехмерной структурной сетке происходит не только возрастание упругого модуля в пленке  $Ge_2Se_3$  по сравнению с  $As_2Se_3$ , но и повышение таких характеристик, как  $\sigma_{max}$  и  $\sigma_y$ . Поэтому пленка  $Ge_2Se_3$  деформируется под давлением индентора как „жесткий“ материал с большим коэффициентом  $n$  и упругим прогибом на ее поверхности, а пленка  $As_2Se_3$  — как „мягкий“ материал с малым значением  $n$  и появлением пластических навалов вокруг отпечатка.

#### 4. Заключение

Таким образом, при исследовании различных стадий процесса наноиндентирования халькогенидных пленок установлено, что при формировании отпечатка в пленке  $As_2Se_3$  доминирует процесс ее пластического деформирования под давлением индентора с одновременным выдавливанием материала из области наноконтакта. В пленке  $Ge_2Se_3$  существенным является процесс деформационного упрочнения материала в приконтактной области. Выявленные особенности перераспределения энергий составляющих деформации „мягкой“ ( $As_2Se_3$ ) и „жесткой“ ( $Ge_2Se_3$ ) структур обусловлены изменением их среднего координационного числа и переходом от двумерной к трехмерной структурной сетке.

#### Список литературы

- [1] A.M. Andriesh, M. Bertolotti. Physics and applications of non-crystalline semiconductors in optoelectronics. Springer (1997). 481 p.
- [2] В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. ФТТ **52**, 1698 (2010).
- [3] Ю.И. Головин. Завод. лаб. Диагностика материалов **75**, 37 (2009).
- [4] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [5] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **19**, 3 (2004).
- [6] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [7] P.M. Nagy, P. Horváth, D. Aranyi, E. Kálmán. Current Appl. Phys. **6**, 154 (2006).
- [8] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Наука, Новосибирск (1986). 240 с.
- [9] A.E. Giannakopoulos, S. Suresh. Scripta Mater. **40**, 1191 (1999).
- [10] Ю.И. Головин. Завод. лаб. Диагностика материалов **75**, 45 (2009).
- [11] T.Y. Tsui, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **14**, 292 (1999).
- [12] J.C. Hay, G.M. Pharr. VII MRS Symp. Proc. **505**, 65 (1998).
- [13] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Мир, М. (1986). 551 с.
- [14] P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman. J. Opt. Adv. Mater. **3**, 703 (2001).