

07,13

Наноиндентирование аморфных пленок системы Ge–As–Se

© В.С. Биланич¹, F. Lofaj², K. Flachbart³, K. Csach³, В.В. Кузьма¹, В.М. Ризак¹

¹ Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина

² Institute of Materials Research of SAS,
Kosice, Slovak Republic

³ Institute of Experimental Physics of SAS,
Kosice, Slovak Republic

E-mail: vbilanych@gmail.com

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2013 г.)

Исследовано изменение нанотвердости H и модуля Юнга E пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ в зависимости от глубины отпечатка индентора Берковича. Измерения H и E проведены в режиме гармонической модуляции линейно возрастающей нагрузки на индентор. Показано, что изменения E и H исследованных пленок в процессе индентирования обусловлены особенностями их упругопластического поведения, формированием деформационных зон в области наноконтакта, а также размерными эффектами.

Работа выполнена при поддержке проектов VEGA-2/0106/13³, VEGA 2/0045/14³, VEGA 2/0098/14², APVV 0132-11³, APVV 0520-10² и проекта CFNT MVEP³ Словацкой академии наук.

1. Введение

Гигантские поляризационно-зависимые фотоиндуцированные изменения различных физических параметров тонких пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [1–3], модификация их поверхности и формирование поверхностного рельефа вследствие массопереноса под действием лазерного облучения [4–7] стимулируют исследование данных материалов в нано- и субмикроразмерах.

Среди таких материалов особый интерес в прикладном и фундаментальном аспекте представляют стекла в системе Ge–As–Se. В данной системе изменением химического состава можно получить материалы с прогнозируемыми свойствами и оптимальными (для конкретной прикладной задачи) параметрами [8]. Наличие топологического структурного перехода в системе Ge–As–Se в области среднего координационного числа $Z = 2.67$ обуславливает фундаментальный интерес к исследованиям данных материалов [9].

Наноиндентирование является эффективным методом изучения локальных механических свойств массивных материалов и тонких пленок [10].

Целью настоящей работы было установление механизмов деформирования аморфных пленок ХСП системы Ge–As–Se при их наноиндентировании.

2. Методика эксперимента

Измерение нанотвердости H и модуля Юнга E проводили на аморфных пленках составов $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{16}\text{As}_{16}\text{Se}_{68}$, $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$, полученных методом термического испарения в вакууме стекол аналогичных составов на подложки из кварцевого

стекла. Средняя скорость конденсации пленок составляла 10 nm/s. Толщина пленок составляла 1 μm и контролировалась интерферометрическим методом в процессе их напыления. После получения пленок проводили их отжиг при температурах вблизи температуры стеклования T_g [11]. Температуры отжига выбирали в области начала α -процесса механической релаксации исходных материалов [12]. При таких температурах изменение механических параметров пленок незначительно, в то время как скорость их структурной релаксации позволяет эффективно снимать внутренние механические напряжения и термостабилизировать структуру данных материалов.

Измерения E и H пленок указанных ХСП проводили при помощи нанотвердомера модели ННТ-ТТХ из CSM Instruments при температуре 293 К. В процессе наноиндентирования испытательную нагрузку F_1 на индентор Берковича изменяли в диапазоне 0–35 mN со скоростью 0.05 mN/s по линейному закону. Одновременно к индентору прикладывали осциллирующую силу F_2 амплитудой 1 mN и частотой 20 Hz (рис. 1). Временная зависимость нагрузки описывается выражением

$$F = \frac{dF}{dt}t + F_0 \sin(\omega t),$$

где $\frac{dF}{dt} = 0.05 \text{ mN/s}$, $\omega = 2\pi f$, $F_0 = 1 \text{ mN}$, $f = 20 \text{ Hz}$. В таком режиме измерений („режим непрерывного измерения жесткости“) числовые значения H и E можно рассчитывать при каждой частичной разгрузке. В результате были получены полные зависимости H и E от глубины проникновения h индентора в образец.

Числовые значения H и E исследованных пленок определяли усреднением 20 текущих значений H и E , рассчитанных из 20 одинаковых отпечатков. Погрешно-

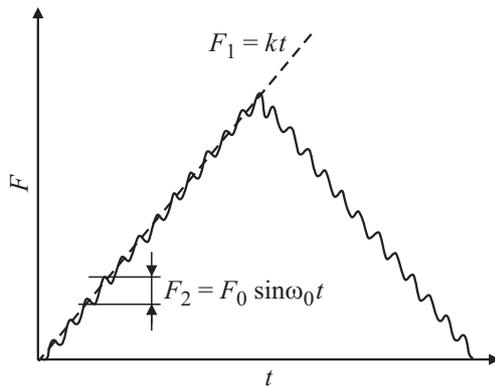


Рис. 1. Изменение во времени результирующей нагрузки F на индентор Берковича при наноиндентировании пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$.

сти измерений числовых значений H и E составляли 0.5 и 2% соответственно.

3. Результаты

На рис. 2 показаны зависимости $H(h)$ и $E(h)$ для различных пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$. Указанные зависимости для исследованных пленок качественно достаточно идентичны, но различаются количественными параметрами. Поскольку жесткость кварцевой подложки значительно выше жесткости халькогенидных пленок, исследованные образцы можно рассматривать как „мягкие пленки на жестких подложках“. В такой конфигурации упругая подложка больше влияет на контактную жесткость (а следовательно, и на модуль Юнга), чем на нанотвердость. Поэтому зависимость $H(h)$ будет более информативно отражать процессы деформирования пленок в области наноконтакта, чем $E(h)$.

Из рис. 2 видно, что на кривых $H(h)$ и $E(h)$ для всех исследованных образцов можно выделить три области изменений H и E в зависимости от глубины отпечатка.

Первая область изменений $H(h)$ и $E(h)$ находится в интервале $h < h_1$. Значения h_1 зависят от химического состава исследованных пленок и изменяются в пределах 65–100 nm (см. таблицу). В этой области изменений h нанотвердость H резко возрастает и в дальнейшем вы-

ходит на „плато“ (рис. 2, *a-c*) или максимум (в пленках с высоким содержанием Ge рис. 2, *d, e*). Модуль E исследованных пленок в этой области изменений h также стремительно возрастает.

Номер	Состав	h_1 , nm	h_2 , nm	H , GPa	E , GPa
1	$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	70	110	1.75	49.1
2	$\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$	100	150	1.15	32.5
3	$\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$	80	115	2.04	40.2
4	$\text{Ge}_{16}\text{As}_{16}\text{Se}_{68}$	65	200	1.91	23.1
5	$\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$	85	180	3.11	34.5

ходит на „плато“ (рис. 2, *a-c*) или максимум (в пленках с высоким содержанием Ge рис. 2, *d, e*). Модуль E исследованных пленок в этой области изменений h также стремительно возрастает.

Вторая область $[h_1-h_2]$ характеризуется наличием „плато“ на зависимости $H(h)$ для образцов № 1–3 с малым содержанием Ge (или его отсутствием). Для пленок с высоким содержанием Ge (образцы № 4 и 5) при возрастании h в интервале $[h_1-h_2]$ наблюдается уменьшение нанотвердости. В этом же интервале для всех образцов наблюдается участок линейного возрастания модуля Юнга. Область $[h_1-h_2]$ была использована для определения значений H и E , приведенных в таблице.

Из таблицы видно, что числовые значения h_2 удовлетворяют неравенству $h_2 < 0.25d$ [13]. Поэтому можно предположить, что для исследованных образцов („мягкая пленка на жесткой подложке“) в области $[h_1-h_2]$ зависимости $H(h)$ реально отражают изменения нанотвердости халькогенидных пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$, а числовые значения H являются в этой области реальными характеристиками материалов.

Третья область изменений $H(h)$ и $E(h)$ наблюдается при $h > h_2$. В этой области зависимости $H(h)$ и $E(h)$ пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ отклоняются от прямолинейных и выходят на насыщение, при котором их числовые значения H и E приближаются к аналогичным параметрам подложки.

4. Обсуждение результатов

Наличие таких областей на зависимостях $H(h)$ и $E(h)$ указывает на изменение механизмов формирования отпечатков индентора в исследованных халькогенидных пленках.

В процессе непрерывного индентирования пленок системы Ge–As–Se область наноконтакта изменяется от атомного до микроскопического. Вследствие этого происходит деформирование пленок на различных структурных уровнях. Поэтому наличие трех областей изменений H и E обусловлено как отдельными доминирующими механизмами деформации пленки при ее контактом взаимодействии с индентором, так и соотношением между глубиной отпечатка h и толщиной пленки d . Ранее подобные эффекты наблюдали при наноиндентировании пленок As_2Se_3 и Ge_2Se_3 в импульсном режиме [14].

В первой области $h < h_1$ при столь малых нагрузках на индентор ($\approx 1 \mu\text{N}$) и соответственно малых числовых значениях h происходит преимущественно упругая деформация пленки: возрастание h обусловлено в основном упругим прогибом поверхности. В этом случае $P-h$ -диаграмма наноиндентирования в стандартном режиме [15] имеет почти „нулевую“ площадь. При снятии нагрузки с индентора отпечаток значительно восстанавливается. Измерения шероховатости R поверхности показали, что для исследованных пленок

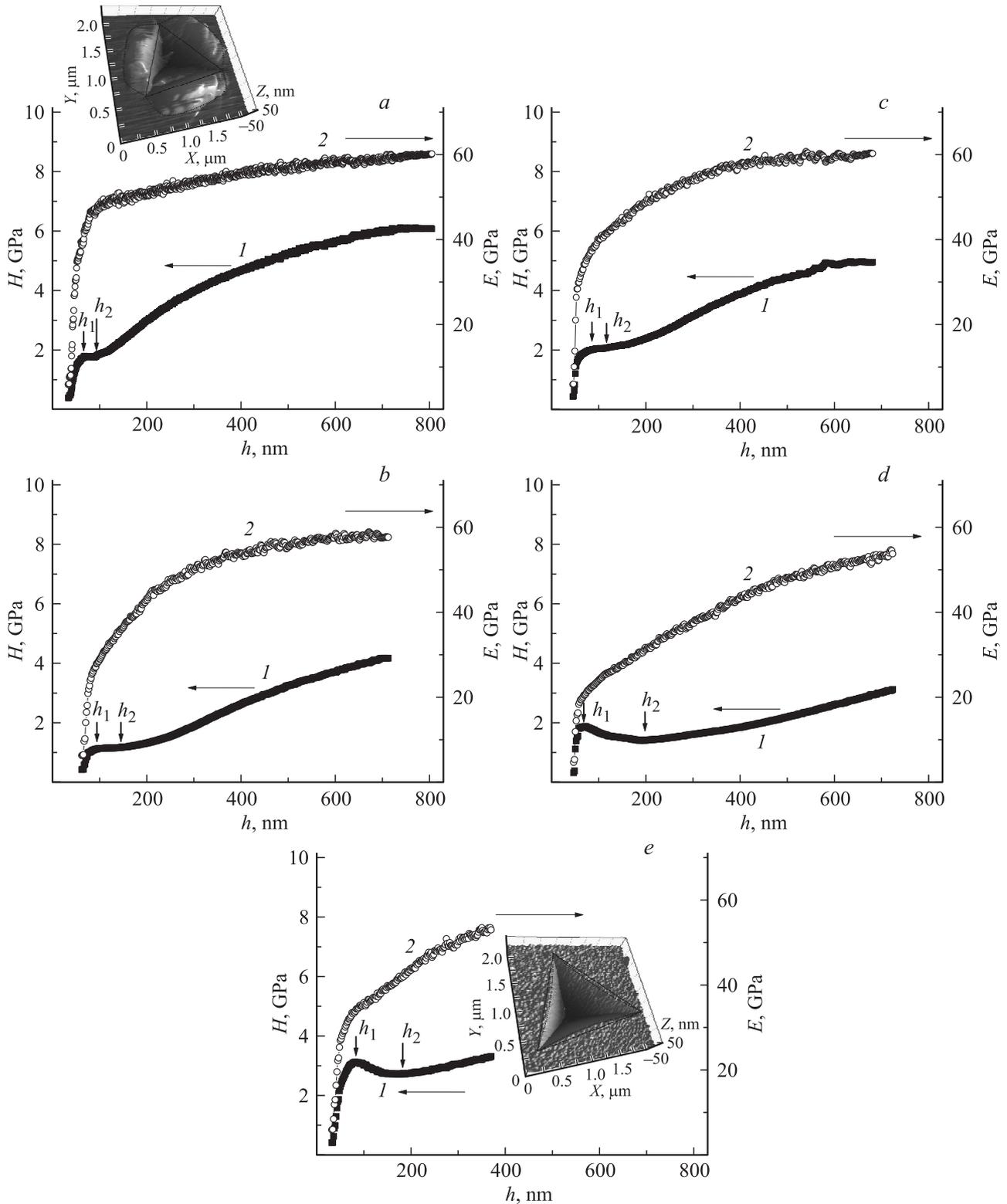


Рис. 2. Зависимости нанотвердости H (кривая 1) и модуля Юнга E (кривая 2) от глубины внедрения индентора h при наноиндентировании пленок $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ в режиме гармонически модулированной нагрузки на индентор: а) $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ (на вставке — отпечаток индентора Берковича [14] в пленке $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$), б) $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$, в) $\text{Ge}_8\text{As}_{32}\text{Se}_{60}$, д) $\text{Ge}_{16}\text{As}_{16}\text{Se}_{68}$, е) $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ (на вставке — отпечаток индентора Берковича [14] в пленке $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$).

$R < 3$ nm. Поскольку $R \ll h_1$, то можно утверждать, что при измерении H и E данных материалов шероховатость поверхности не оказывает существенного влияния на результаты эксперимента.

Резкое возрастание значений E и H в этой области изменений h может быть обусловлено упругим прогибом поверхности и формированием зоны гидростатического сжатия в области ее локальной деформации [16].

При наноиндентировании во второй области $[h_1 - h_2]$ возрастание концентрации Ge в пленках $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ приводит к переходу от „плато“ на зависимостях $H(h)$ (рис. 2, *a-c*) к уменьшению H при возрастании глубины отпечатка (рис. 2, *d, e*).

При изменении химического состава пленок от $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ до $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ будет происходить повышение контактной жесткости материала вследствие перехода от двумерной структуры (подобной стехиометрическому соединению As_2Se_3) к трехмерной (подобной стехиометрическому соединению GeSe_2) [9]. На основе анализа геометрии отпечатков индентора на атомно-силовом микроскопе можно утверждать, что отличие формы зависимостей $H(h)$ в области $[h_1 - h_2]$ и значений H и E можно объяснить, учитывая микрогетерогенное строение некристаллических халькогенидных материалов [17], а также различие механизмов формирования отпечатка наноиндентора в халькогенидных пленках [14].

Действительно, рис. 2, *a* (вставка) показывает, что пленка $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ деформируется как „мягкий“ материал. На внешней стороне отпечатка видно накопление (вспучивание) материала. Это свидетельствует о том, что пластическая деформация пленки $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ при наноиндентировании реализовалась путем локализованного сдвига микрогетерогенных зон (кластеров). Геометрия поверхности вблизи отпечатка пленки $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ (рис. 2, *e*, вставка) указывает на то, что данный материал деформируется как „жесткий“ и пластическая деформация в области $[h_1 - h_2]$ реализуется путем уплотнения ее аморфной структуры за счет дискретных скачков атомов на „свободный объем“ внутри кластеров.

Таким образом, можно предположить, что отличия формы зависимостей $H(h)$ пленок составов № 1–5 (см. раздел 2) в интервале 65–200 nm обусловлены изменениями их структурного строения в результате топологического структурного перехода (2D–3D). Поэтому в пленках $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ реализуются различные механизмы пластической деформации. В пленках с малым содержанием Ge, а также в стехиометрическом соединении $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ при формировании отпечатков в области $[h_1 - h_2]$ преобладает накопление пластической деформации за счет достижения контактным напряжением предела пластичности данных материалов. Вследствие этого наблюдается явление ползучести с постоянной скоростью: индентор равномерно погружается в пленку, и поэтому нанотвердость остается постоянной в интервале $[h_1 - h_2]$.

При наноиндентировании пленок с большим содержанием Ge (образцы № 4, 5) существенным является

деформационное упрочнение их аморфной структуры и вязкоупругое деформирование материала. Уменьшение H пленок № 4 и 5 при возрастании глубины отпечатка в интервале $[h_1 - h_2]$ (рис. 2, *d, e*) (и, как следствие, наличие максимума на кривой $H(h)$) обусловлено тем, что трехмерная структура указанных материалов является более жесткой по сравнению со структурой образцов № 1–3. В связи с этим в наномасштабной области ($h < h_2$) при уменьшении h их пластические и прочностные характеристики (в том числе и H) будут повышаться и стремиться к предельно возможным теоретическим значениям при уменьшении глубины отпечатка.

В области $[h_1 - h_2]$ для всех образцов наблюдается линейное увеличение E . Такое изменение $E(h)$ может быть обусловлено дальнейшим уплотнением материала пленки в области наноконтакта вследствие возрастания площади контакта и формирования областей локальной деформации (градиентной, упругопластической, упругой [16]) в отпечатке под индентором.

При увеличении h в области $h > h_2$ наблюдается нелинейное возрастание числовых значений E и H (рис. 2). Процессы деформации пленки тогда проходят вблизи сильно сдеформированной области, которая, продвигаясь в глубину пленки, достигает подложки. Вследствие этого проявляется сильное влияние подложки на результаты измерений H и E . Следовательно, числовые значения H и E в области $h > h_2$ являются комбинацией механических свойств исследованных пленок и подложки.

Таким образом, в зависимости от h реальные изменения механических характеристик H и E халькогенидных пленок на жесткой подложке могут быть получены в области $[h_1 - h_2]$. Вероятно, величина h_1 для пленок одного и того же химического состава (при той же технологии приготовления) будет характеризоваться неким постоянством в независимости от упругих свойств жесткой подложки. Область $[h_1 - h_2]$, отражающая формирование зон локальной деформации характеризуется реальными механическими параметрами и зависимостями $H(h)$ и $E(h)$. Возрастание h в интервале $h > h_2$ повышает степень влияния подложки на числовые значения H и E . Изменения H и E на завершающем этапе индентирования ($h \sim d$) определяются в основном механическими характеристиками подложки.

5. Заключение

Исследование зависимостей нанотвердости и модуля Юнга от глубины проникновения индентора в халькогенидных пленках в системе Ge–As–Se методом непрерывного измерения жесткости показало существование трех областей. Наличие таких областей обусловлено отдельными механизмами деформирования пленок и размерными эффектами при наноиндентировании: упругим прогибом поверхности халькогенидных пленок на

начальном этапе наноиндентирования; формированием пластической деформации путем образования сдвиговых трансформационных зон в пленках $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ с низкой концентрацией Ge и уплотнением аморфной структуры пленок с большой концентрацией Ge за счет дискретных скачков атомов на „свободный объем“; продвижением зон локальной деформации в глубину пленки и существенным влиянием упругой подложки на числовые значения H и E при $h > 0.25d$.

Список литературы

- [1] M.L. Trunov, V.S. Bilanich. Chalcogenide Lett. **1**, 23 (2004).
- [2] K. Tanaka, N. Terakado, A. Saitoh. J. Opt. Adv. Mater. **10**, 124 (2008).
- [3] M.L. Trunov, V.S. Bilanich, S.N. Dub. J. Non-Cryst. Solids **353**, 1904 (2007).
- [4] U. Gertners, J. Teteris. Opt. Mater. **32**, 807 (2010).
- [5] V. Takats, F. Miller, H. Jain, C. Cserhati, S. Kokenyesi. Phys. Status Solidi C **6**, S1, 83 (2009).
- [6] A. Salimonia, T.V. Galstian, A. Villeneuve. Phys. Rev. Lett. **85**, 4112 (2000).
- [7] M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, O.M. Dyachyns'ka. Appl. Phys. Lett. **96**, 111 908 (2010).
- [8] A.M. Andriesh, M. Bertolotti. Physics and applications of non-crystalline semiconductors in optoelectronics. Springer (1997). 481 p.
- [9] K. Tanaka. Phys. Rev. B **39**, 1270 (1989).
- [10] М.Л. Трунов, В.С. Биланич, С.Н. Дуб. ФТТ **50**, 1978 (2008).
- [11] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Мир, М. (1986). 551 с.
- [12] В.С. Биланич, В.Б. Онищак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. ФТТ **52**, 1698 (2010).
- [13] T.Y. Tsui, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **14**, 292 (1999).
- [14] В.С. Биланич, С.С. Кикемезей, И.М. Ризак, В.М. Ризак. ФТТ **53**, 2200 (2011).
- [15] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [16] Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. Машиностроение, М. (2009). 312 с.
- [17] M.F. Thorp. J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).