

## Дослідження мікромеханічних властивостей тонких плівок PbTe та PbSe

Ю.В. Тур<sup>1</sup>, І.С. Вірт<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська, 3,  
82100 Дрогобич, Україна

<sup>2</sup> Жешувський університет, вул. С. Пігонія, 1, 35310 Жешув, Польща

(Одержано 31.09.2018, у відредагованій формі – 07.12.2018, опубліковано online 18.12.2018)

Досліджено нанотвердість і модуль пружності тонких плівок PbTe та PbSe на скляних підкладках. За допомогою застосування методу Олівера-Фарра визначено твердість тонких плівок PbTe та PbSe при різних співвідношеннях твердості плівки і підкладки. Встановлено, що коректне вимірювання модуля пружності тонких плівок методом Олівера-Фарра можливо, лише коли плівка і підкладка мають співмірні пружні властивості. Для визначення модуля пружності плівок за допомогою параметра, необхідно, щоб плівка і підкладка мали близькі значення як твердості, так і модуля пружності.

**Ключові слова:** Атомно-силова мікроскопія, Мікротвердість, Наноідентування, Тонкі плівки.

DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06037](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06037)

PACS numbers: 73.50.Lw, 84.60.Pb

### 1. ВСТУП

Для сучасного приладобудування, зокрема, характерно ускладнення конструкцій та умов експлуатації, що обумовило більш високі вимоги до механічних властивостей функціональних матеріалів. Виникла необхідність створення функціональних структур з використанням високих технологій. При цьому робочий шар таких структур може досягати кількох нанометрів. В цьому випадку мова йде про наноб'ємні шарм на поверхні, для яких найбільш точною, а іноді і єдиною можливістю характеристики оцінки механічних властивостей є нанотвердість [1].

Халькогеніди свинцю набули широкого застосування у різних галузях техніки, зокрема, ІЧ-техніці, термоелектриці та ін. Тонкі плівки PbTe-PbSe належать до числа перспективних термоелектричних матеріалів. Виявлення та дослідження механічних властивостей напівпровідникових матеріалів та тонких плівок є важливим як з фундаментального, так і з практичного погляду. Вимірювання нанотвердості є одним з найзручніших, високочутливих та інформаційних методів механічних випробувань напівпровідникових матеріалів та тонких плівок [1, 2].

Останнім часом для дослідження та характеристик механічних властивостей поверхонь матеріалів та тонких плівок найбільш актуальним та широко застосовуваним є метод наноідентування, під яким розуміють сукупність методів, які використовують силову дію, за допомогою геометрично атестованого індентора, та одночасну реєстрацію деформаційних відгуків з нанорозмірною роздільною здатністю. Незважаючи на те, що за допомогою даного методу можна дослідити різні механічні властивості твердих тіл та тонких плівок, степені адгезії, особливості пружної і пластичної деформації і ін., одним з основних аспектів застосування даного методу являється вимірювання твердості та модуля пружності [3, 5].

На даний час для визначення твердості і модуля пружності тонких плівок найбільш широкого застосування набув метод, запропонований Олівером і Фарром [1]. Оскільки даний метод був розроблений більше для об'ємних матеріалів, то при дослідженні механіч-

них властивостей тонких плівок стикаємось з певними особливостями та похибками у вимірюваннях. Насамперед, це пов'язано з тим, що відтиск індентора при проникненні вглиб зразка визначає не тільки механічні властивості плівки, а й підкладки [4, 6].

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У даній роботі досліджено механічні властивості тонких плівок PbTe та PbSe. Перш ніж дослідити механічні властивості плівок, зазначимо процес отримання даних плівок. Для отримання плівок та структур на їх основі використовували метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Для приготування мішеней PbTe та PbSe використовували елементи Pb, Te та Se напівпровідникової чистоти 5N (99,999 %), які в стехіометричному співвідношенні були поміщені у вакуумовані кварцові контейнери.

Тонкі плівки одержали за допомогою методу ІЛО. Матеріал мішеней осаджений на скляні підкладки, температура яких становила 300-473 К. Таким чином, синтезовані тонкі плівки PbTe та PbSe використано як мішені для їх осадження імпульсним лазером YAG : Nd<sup>3+</sup> ( $\lambda = 1064$  нм, тривалість імпульсу  $\Delta t = 10$  нс, частота повторення імпульсів  $f = 0,5$  с<sup>-1</sup>,  $E_{max} \approx 0,4$  Дж, питома густина енергії  $q = 4 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>). Швидкість осадження та товщину плівок контролювали кількістю імпульсів лазера та визначали за допомогою індикатора товщини, встановленого в робочій камері.

Характеристику топографії тонких плівок PbTe та PbSe проводили за допомогою досліджень морфології поверхні атомно-силовим мікроскопом (АСМ) CSM + Instruments, високотехнологічним приладом, що дозволяє отримувати зображення поверхні зразків із роздільною здатністю порядку кількох нанометрів та маніпулювати наноскопічними об'єктами в атмосферних умовах при кімнатній температурі. Блок-схема атомно-силового мікроскопу представлена на рис. 1.

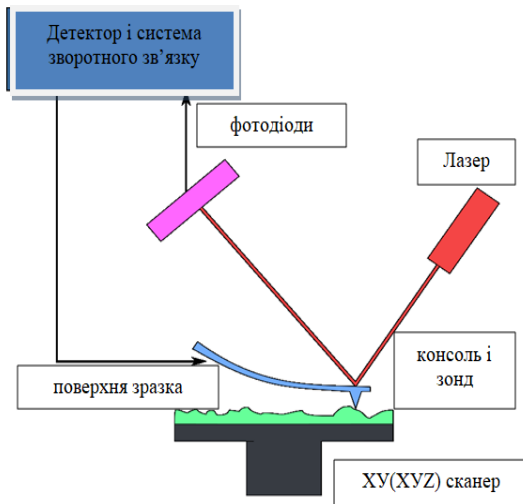


Рис. 1 – Блок-схема атомно-силового мікроскопу

CSM + Instruments, а саме Ultra Nanoindentation Tester. Ультрананоінденфікаційний тестер (UNHT) використовується для вивчення механічних властивостей матеріалу при наномасштабуванні. UNHT практично усуває ефект теплового дрейфу завдяки своїй унікальній системі активного зондування поверхні. Тому він ідеально підходить для довготривалих вимірювань для всіх типів матеріалів, включаючи полімери, дуже тонкі шари - плівки та м'які поверхні. Особливістю UNHT є надзвичайно висока роздільна здатність (0,0015 нм) і дуже низький рівень шуму (0,03 нм). Дослідження проводили трьохгранною пірамідою Берковича [8, 9]. Аналіз кривих наноінденування проводили з використанням методу Олівера-Фарра. Твердість визначали з співвідношення:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}, \quad (2.1)$$

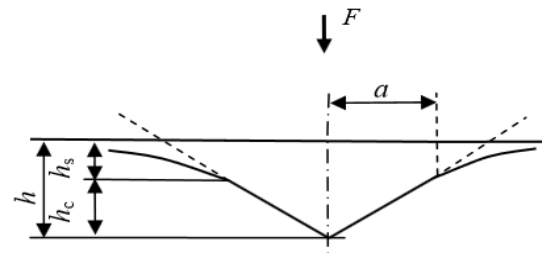
де  $F_{\max}$  – максимальна прикладене навантаження,  $A$  – площа контакту індентора з зразком.

За міжнародним стандартом ISO 14577, який регламентує твердість, яку визначали при безперервному інденування (твердість інденування),  $H_{it}$  (рис. 2)

$$H_{it} = \frac{F}{A_p} = \frac{F}{23,96 \cdot h_c^2}, \quad (2.2)$$

де  $F$  – навантаження;  $A_p$  – площа проекції контакту індентора з матеріалом;  $h_c$  – глибина контакту індентора з матеріалом [10].

Як впливає з формули 2.2, при розрахунку твердості інденування використовується глибина контакту індентора з матеріалом, а нанотвердоміри вимірюють величину переміщення індентора  $h$ . Визначити величину контакту дозволяє методика Олівера і Фарра. Для розрахунку глибини контакту

Рис. 2 – Схема визначення твердості інденування  $H_{it}$ 

потрібно знати загальне переміщення індентора  $h$ , яка вимірюється приладом, і пружний прогин поверхні зразка на краю контакту  $h_s$ . Основна складність полягає в розрахунку пружного прогину  $h_s$ , який не можна виміряти, а можна тільки розрахувати [11]. Розглянутий метод дозволяє визначати нанотвердість тільки для максимального значення навантаження, і його називають методом Олівера і Фарра.

Визначити поточне значення пружного прогину поверхні зразка можна наступним чином

$$h_{yi} = h_{y\max} \sqrt{\frac{P_i}{P_{\max}}}, \quad (2.3)$$

де  $h_{y\max}$  – максимальне значення прогину поверхні зразка, що вимірюється твердоміром;  $P_i$  – поточне значення навантаження, що вимірюється твердоміром;  $P_{\max}$  – максимальне значення навантаження, що вимірюється твердоміром [12].

Визначають поточне значення глибини контакту зразка, за допомогою формули

$$h_{ci} = h_{\max i} - h_{yi}, \quad (2.4)$$

де  $h_{\max i}$  – максимальне переміщення індентора, що вимірюється твердоміром.

Контактну площу розраховують так:

$$A_{ci} = k \cdot h_{ci}^2, \quad (2.5)$$

де  $k$  – коефіцієнт, що залежить від форми індентора. Щоб визначити величину нанотвердості потрібно [13]

$$H_i = \frac{P_i}{A_{ci}} \quad (2.6)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Дослідження мікромеханічних характеристик

Результати вимірювання твердості та модуля пружності підкладок для тонких плівок PbTe-PbSe представлені в таблиці 1 та 2.

Параметри вимірів нанотвердості поверхні тонких плівок PbTe-PbSe:

- індентор Берковича (кут між висотою і гранню 65,3°);
- максимальна сила навантаження  $F = 1$  мН;
- швидкість закладання навантаження і розвантаження індентора: 2 мН/хв;

– час роботи максимального навантаження: 15 с.

За допомогою атомно-силової мікроскопії реєстровано величину вигину і контрольовано силу взаємодії зонда з поверхнею.

**Таблиця 1** – Виміри нанотвердості поверхні тонких плівок PbSe

Зразок – PbSe  $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 25\text{ min}$

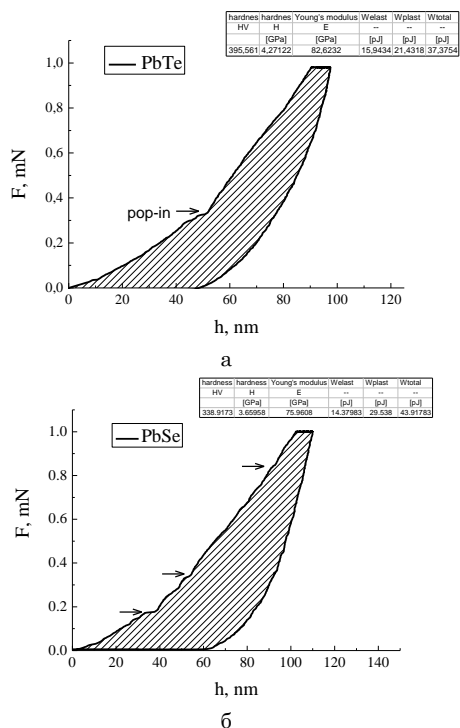
| Вимір    | Твердість, [GPa] | Модуль Юнга, [GPa] |
|----------|------------------|--------------------|
| 1        | 3,37             | 99                 |
| 2        | 3,57             | 77                 |
| 3        | 3,78             | 78                 |
| 4        | 3,97             | 72                 |
| 5        | 3,59             | 79                 |
| 6        | 3,59             | 74                 |
| Сер. зн. | 3,65             | 80                 |

**Таблиця 2** – Виміри нанотвердості поверхні тонких плівок PbTe

Зразок – PbTe  $T_s = 220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 25\text{ min}$

| Вимір    | Твердість, [GPa] | Модуль Юнга, [GPa] |
|----------|------------------|--------------------|
| 1        | 2,86             | 70                 |
| 2        | 4,33             | 79                 |
| 3        | 3,36             | 70                 |
| 4        | 3,85             | 85                 |
| 5        | 4,60             | 76                 |
| 6        | 4,31             | 85                 |
| Сер. зн. | 3,88             | 77                 |

Експериментальні результати представлені на рис. 3, у вигляді  $P-h$  діаграми, тобто залежності навантаження – глибина занурення індентора  $P = f(h)$ , яка є аналогом діаграми напруження – відносна деформація  $\sigma = f(\epsilon)$ .



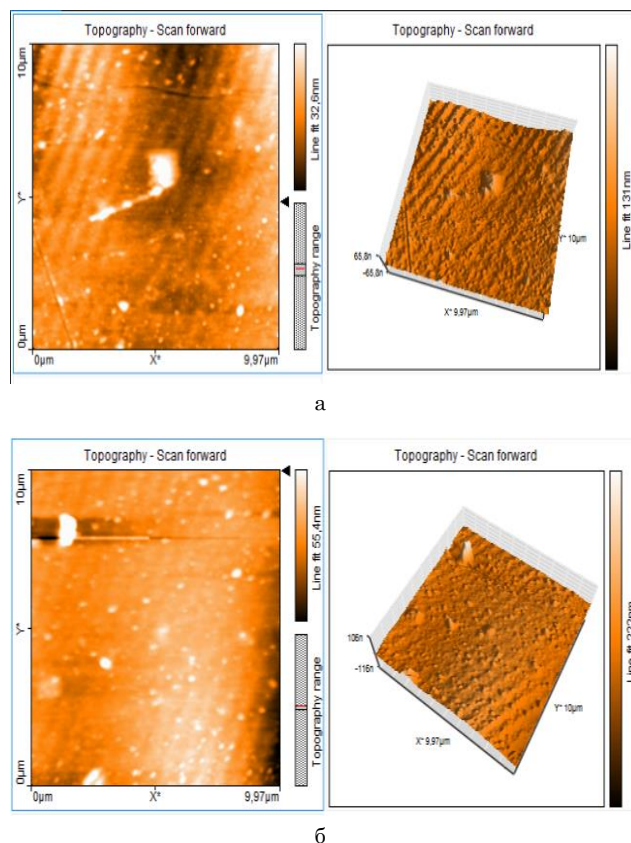
**Рис. 3** – Експериментальні криві вимірювального індентування плівок (по осях «нормальне навантаження-глибина вдвлювання») PbTe (а) і PbSe (б)

Як слідує з кривих, переміщення вершини індентора монотонно зростає з навантаженням на індентор, скачки деформації на кривій занурення індентора відсутні. Також слід відзначити дуже високе (біля 75 %) відновлення глибини відбитка при розвантаженні індентора внаслідок релаксації пружної деформації у контакті. Це значно більше, ніж при наноіндентуванні металів (5-30 %) та керамік (30-50 %).

### 3.2 Дослідження топографії поверхні

Зображення поверхні отримані за допомогою атомно-силового мікроскопу (AFM) тонких плівок PbTe-PbSe різної товщини нанесених на скляні підкладки, наведені на рис. 4 (а, б). Характерною особливістю двох АСМ-зображень є те, що поверхня плівок є однорідною і дрібнозернистою.

Можемо бачити, що поверхня плівки містить нанорозмірні об'єкти, розмір яких є більшим, ніж розмір наноб'єктів. Зауважимо, що розмір наноб'єктів на поверхні плівок, нанесених на скло залишається майже незмінним зі зміною товщини плівки. За результатами АСМ досліджень визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні. У нашому випадку, за технологічних умов осадження PbTe на склі спостерігається утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми (рис. 4 а, б), що вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера (утворення трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні підкладки) [12, 14].



**Рис. 4** – АСМ зображення поверхні тонких плівок PbTe (а) та PbSe (б)

Одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. На пізніх стадіях зростання є значне збільшення шорсткості, має місце злиття окремих наноструктур. Це зумовлює зменшення їх щільності. Середні розміри кристалітів, отриманих при часі осадження 30 хв у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~50 нм, а у латеральному ~150 нм.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено мікромеханічні властивості тонких плівок PbTe-PbSe на скляних підкладках методом наноіdentування. Проаналізовано принципи і техніку наноіdentування. Проведено експериментальні

дослідження та аналіз  $P-h$  діаграми і області іdentування.

Проведено дослідження топографії поверхні. АСМ зображення вказують на те, що поверхня плівок є однорідною і дрібнозернистою. Визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні. Утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера.

#### ПОДЯКА

Автори вдячні доценту Адам'яку С. за проведення структурних досліджень тонких плівок.

### Investigation of Micromechanical Properties of Thin Films of PbTe and PbSe

Y.V. Tur<sup>1</sup>, I.S. Virt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Drohobych State Pedagogical University, 3, Stryiska Str., 82100 Drohobych, Ukraine

<sup>2</sup> University of Rzeszow, 1, S. Pigon Str., 35310 Rzeszow, Poland

The nanocrystal and the elastic modulus of thin films of PbTe and PbSe on glass laminae have been investigated. Using the Oliver-Farr method, the hardness of thin films of PbTe and PbSe was determined at different film and substrate hardness ratios. It is found that the correct measurement of the elastic modulus of thin films by the Oliver-Farr's method is possible only when the film and the substrate have comparable elastic properties. To determine the modulus of elasticity of films with the help of a parameter, it is necessary that the film and substrate have similar values of both hardness and elastic modulus.

**Keywords:** Atomic Force Microscopy, Microhardness, Nanoindentation, Thin films.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Aliofkhaezaei, *Anti-Abrasive Nanocoatings* (Cambridge UK: Woodhead Publishing: 2014).
2. M.L.B. Palacio, B. Bhushan, *Mater. Charact.* **78** No 4, 1 (2013).
3. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19** No 1, 3 (2004).
4. T. Andriollo, J. Thorborg, J. Hattel, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **25** No 4, 045004 (2017).
5. F. Sansoz, V. Dupont, *Mater. Sci. Eng.: C* **27** No 5-8, 1509 (2007).
6. R. Navamathavan, D. Arivuoli, G. Attolini, C. Pelosi, C.K. Choi, *Physica B* **392** No 1-2, 51 (2007).
7. A.A. Khan, I. Khan, I. Ahmad, Z. Ali, *Mater. Sci. Semiconductor Proc.* **48** No 7, 85 (2016).
8. M.C. Peters, Jeff. W. Doak, W.-W. Zhang, E. Saal, P.W. Voorhees, G.B. Olson, *Calphad* **58** No 9, 17 (2017).
9. V. Kumar, A.K. Shrivastava, V. Jha, *J. Phys. Chem. Solid.* **71** No 11, 1513 (2010).
10. A. Leitner V. Maier-Kiener, D. Kiener, *J. Mater. Res. Lett.* **5** No 7, 486 (2017).
11. J. Chen, J. Shi, M. Zhang, W. Peng, L. Fanga, K. Sun, J. Han, *Computat. Mater. Sci.* **155** No 12, 1 (2018).
12. C. Chang, M.A. Garrido, J. Ruiz-Hervias, J. Rodríguez, *Int. J. Mech. Sci.* **121** No 2, 181 (2017).
13. Б.С. Дзундза, М.А. Лоп'янко, Я.С. Яворський, І.Б. Гатала, *Фізика і хімія твердого тіла* **13** № 1, 55 (2012) (B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, Ya.S. Yavorskiy, I.B. Gatala, *Phys. Chem. Solid State* **13** No 1, 55 (2012) [In Ukrainian]).
14. D.M. Freik, B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, Ya.S. Yavorskiy, A.I. Tkachuk, R.B. Letsyn, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 2, 02012 (2012).