ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ФОРМЫ ДИСЛОКАЦИОННЫХ РОЗЕТОК, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПОДЛОЖКАХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР ПЛЁНОК

EFFECT OF THE SHAPE ASYMMETRY OF DISLOCATION ROSETTES ARISING IN SUBSTRATES OF COMPOSITE STRUCTURES OF THE FILM/ SUBSTRATE TYPE DURING NANO-MICROINDENTATION

CZU: 621.315:539.23 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.121**

Дарья ГРАБКО
ORCID: 0000-0002-4319-367X
E-mail: daria.grabco@ifa.md
Молдавский государственный университет, Кишинэу, Республика Молдова

Константин ПЫРЦАК
ORCID: 0000-0002-7775-237X
E-mail: constantin.pirtac@fiz.utm.md
Технический Университет Молдовы, Кишинэу, Республика Молдова

Ольга ШИКИМАКА
ORCID: 0000-0003-4055-3761
E-mail: olga.shikimaka@ifa.usm.md
Молдавский государственный университет, Кишинэу, Республика Молдова

Summary*. The paper studies the deformation specifics of composite structures (CS) of the film/substrate type (Cu/LiF and Cu/MgO) during nano-microindentation. A number of regularities accompanying the process of formation of indentations in LiF and MgO substrates depending on the CS film thickness (t_c = 85, 470 and 1000 nm) are established. The effect of the shape asymmetry of Berkovich dislocation rosettes is revealed, the orientation effect of indentation and dislocation structure formation depending on the relative position of the indenter, slip elements and crystallographic directions of the sample is detected. The main factors responsible for the revealed regularities are established.*

Keywords: *rosette asymmetry, Cu/LiF, Cu/MgO, orientation effect.*

ВВЕДЕНИЕ

Метод инструментального (глубинно-чувствительного) индентирования приобрел в последние десятилетия характер универсального способа для оценки механических свойств различных материалов, поскольку позволяет определять большое число функциональных характеристик твердых тел [1]. В значительной степени это связано также с непрерывным развитием современной наноиндустрии и

созданием структур, обладающих качественно новыми свойствами. Важное место при этом принадлежит композитным структурам (КС) типа "тонкая пленка/твердая подложка" в технологиях микро- и наноэлектромеханических систем (MEMS и NEMS) [2, 3].

Широко распространенными планарными структурами в полупроводниковой технике являются структуры типа мягкая пленка/твердая подложка [4-7]. Тонкие пленки представляют собой слой материала толщиной от нескольких микрометров до нескольких нанометров, свойства которого существенно отличаются от свойств объемных материалов. Это дает возможность создавать материалы с новыми свойствами. В связи с этим проводятся научные исследования, имеющие целью глубокое проникновение в природу явлений, сопровождающих процесс индентирования, выяснение физической стороны процессов, а также расширение знаний о свойствах материалов в микрообъемах и нанообъемах.

К настоящему времени выявлены многие закономерности деформации и разрушения ионных и ковалентных кристаллов, построены модели пластического течения материала при микровдавливании [8, 9]. При наномикроиндентировании структур типа пленка/подложка, [10], на дислокационном уровне выявлены три стадии пластической деформации в зависимости от степени проникновения индентора в структуру (β): 1 – при β≈(0.1–0.5) пластическая деформация распределена преимущественно в пленке, а в подложке могут генерироваться только упругие деформации; 2 – β≈(0.5–1.0) деформация происходит в пленке и в зоне взаимного влияния пленка-подложка; 3 – β>1.0 пластическая деформация в значительной степени проникает в объем подложки, охватывая все три области системы (пленка-зона взаимного влияния-подложка).

Примечательный эффект, чувствительность длины краевых лучей дислокационных розеток к форме индентора, трехгранной пирамиды Берковича, был выявлен в работе [11] на модельных кристаллах LiF и MgO. Было показано, что дислокационные розетки, формирующиеся вокруг отпечатков Виккерса, имеют симметричный вид, в то время как розетки вокруг отпечатков Берковича асимметричны. Краевые лучи дислокационных розеток у отпечатков Берковича различаются по своей длине, тогда как винтовые лучи такой асимметрии не демонстрируют.

Полученные результаты позволили предположить, что чувствительность длины краевых лучей дислокационных розеток к форме индентора Берковича имеет довольно общий характер и может проявляться не только на монокристаллических образцах, но также и на других более сложных структурах, как например, на КС типа пленка/подложка. Поэтому представляло интерес исследовать, как проявляется эффект асимметрии на подложках структур с покрытиями, как он зависит от типа подложки и насколько глубоко внутрь кристалла наблюдается выявленный эффект асимметрии. Отмеченные вопросы являются предметом исследования в данной работе на композитных структурах типа слой/подложка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований были выбраны две модельные композитные структуры типа слой/подложка, которые можно охарактеризовать как «мягкое-на-мягком», Cu/LiF, и мягкое-на-твердом, Cu/MgO. Компоненты этих структур имеют много общих свойств: принадлежность к кубической структуре, достаточно развитые пластические свойства, высокую подвижность дислокаций, но близкие значения микротвердости для Cu и LiF (H_{Cu}≈0.8 ГПа, H_{LiF}≈1.1 ГПа) и существенное различие с кристаллами MgO (H_{MgO}≈8.0 ГПа). Это позволит оценить влияние твердости подложки на проявление эффекта асимметрии в изучаемых структурах.

Пленки Cu были нанесены на свежесколотую поверхность монокристаллов LiF и MgO методом магнетронного распыления, используя прибор Magnetron Sputtering RF, в режиме P=200W, T=50^{0}C. Были получены КС с различной толщиной пленок Cu: t_1=85 нм; t_2=470 нм и t_3=1000 нм. Шероховатость поверхности пленок (R) была оценена методом атомно-силовой микроскопии и составляла R=15-20 нм. Фазовый состав и микроструктура полученных КС определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (Fe K_α излучение, Mn фильтр, $\Theta/2\Theta$ метод). Было показано, что пленки меди в КС имели нанокристаллическую структуру с текстурой кристаллов Cu по (111). Основная часть кристаллитов меди имела ориентацию (111) со средним размером нанокристаллов $D_{[111]}$≈50 нм. Небольшая часть кристаллитов имела ориентацию (100) со средним размером нанокристаллов $D_{[100]}$≈8 нм. Изучение механических свойств проводили методом динамического индентирования на приборе Nanotester-PMT-NI-02, оснащенном индентором Берковича. Микроструктура поверхности изучалась методами оптической микроскопии на приборе XJL-101 и на атомно-силовом микроскопе Nanostation II. Нанесение отпечатков и вычисления проводились по методу Оливера-Фарра [1]. Все вычисления выполнялись автоматизировано с помощью программного обеспечения прибора.

Для выявления дислокационных структур вокруг отпечатков на подложках LiF использовался стандартный селективный травитель: слабо концентрированный водный раствор $FeCl_3$ (~15 мин.), а на подложках MgO травитель следующего состава: 5 частей NH_4Cl +1 часть H_2O +1 часть H_2SO_4. Предварительно с композитных структур, на которых были нанесены отпечатки, химическим путем удаляли слой Cu в конц. HNO_3 (~1 с.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим вначале как выглядят дислокационные розетки от индентора Берковича на грани (001) кристаллов LiF и MgO. В качестве примера приведем две розетки (Рис. 1).

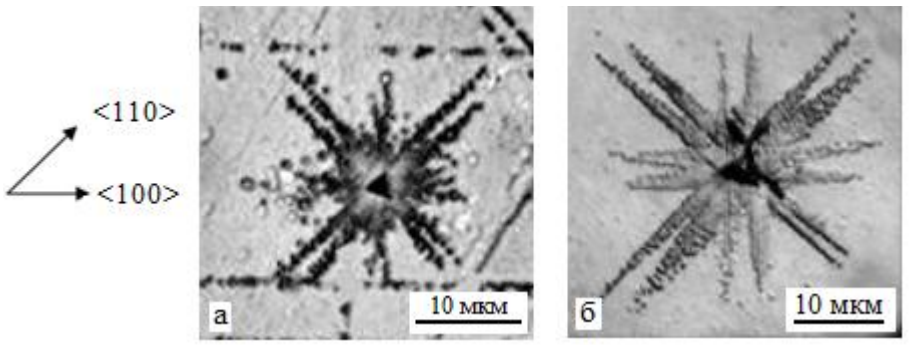


Рисунок 1. Дислокационные розетки на грани (001) монокристаллов LiF (а) и MgO (б) вокруг отпечатков индентора Берковича: а – P= 100 мН; б – P= 500 мН. Винтовые лучи расположены параллельно и перпендикулярно сторонам фотоснимков, а краевые – под 45° к ним

Отчетливо видно, что как на LiF, так и на MgO, винтовые лучи примерно одинаковы по своей длине, тогда как 3 краевых луча примерно равны по длине, а один луч является более коротким. Также можно заметить, что асимметрия ярче проявляется на твердом кристалле MgO , чем на более мягком LiF. Аналогичный эффект просматривается и на подложках LiF и MgO (Рис. 2). Сравнение рисунков показало также, что в общих чертах дислокационные розетки на монокристаллах (Рис. 1) и на подложках (Рис. 2) похожи между собой. Каждая розетка сформирована из восьми дислокационных лучей, 4-х краевых ($l_к$) и 4-х винтовых ($l_в$) луча, в соответствии с элементами скольжения кубических кристаллов: {110}<110>. Из Рис. 2 также следует, что эффект асимметрии ярче выражен для более высоких нагрузок (ср. рисунки: 2а с 2б и 2в с 2г).

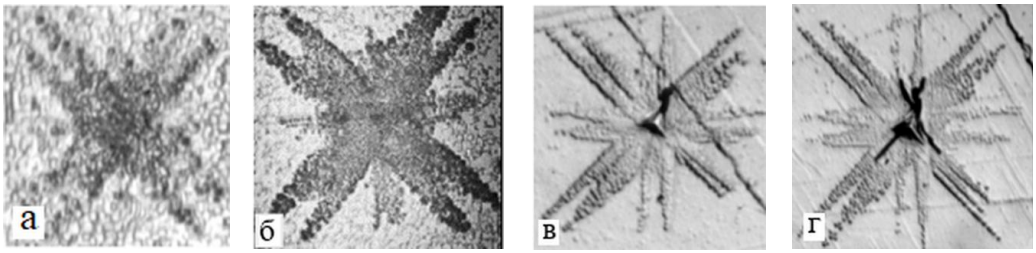


Рисунок 2. Вид дислокационных розеток на подложках LiF и MgO после снятия слоя Cu, t_1 = 85 нм. Нагрузка, *P*, мН: Cu/LiF: а – 200; б – 900. Cu/MgO: в – 300; г – 700. Увеличение – горизонтальная сторона каждого фотоснимка, мкм: а) – 100; б) – 220; в) – 80; г) – 120.

Далее важно было оценить насколько глубоко внутрь кристаллов подложки наблюдается выявленный эффект асимметрии. С этой целью были проведены исследования на структурах Cu/LiF и Cu/MgO, имеющих три толщины слоя Cu: 85, 470 и 1000 нм. На каждом образце наносились отпечатки на нанотестере при раз-

личных нагрузках в интервале *P*=(3-900) мН. Было выбрано 18 нагрузок и наносилось по 5 отпечатков для каждой нагрузки. После нанесения отпечатков слой Cu удалялся химическим путем, и открытая поверхность подложки подвергалась избирательному химическому травлению для выявления дислокационных структур отпечатков. Таким способом можно проследить за эффектом асимметрии дислокационных розеток на разной глубине вдавливания индентора.

Как следует из графиков, представленных на Рис.3, одновременно с увеличением нагрузки и, соответственно, размера дислокационных розеток асимметрия краевых лучей начинает проявляться ярче. Причем отмечено различие между длиной краевых лучей подложек: на LiF формируются 2 длинных луча и 2 коротких, а на MgO все 4 луча отличаются по своей длине. Как было продемонстрировано в работе [11], причиной эффекта является различная ориентация индентора Берковича по отношению к кристаллографическим направлениям образца, в связи с чем назван ориентационным эффектом. Дислокационная розетка меняет свою форму при повороте индентора относительно элементов скольжения кристалла, создавая в нем тот или иной вид структуры деформации. Причем величина эффекта зависит как от ориентации индентора, так и от твердости кристалла, увеличиваясь с возрастанием последней, что отчетливо продемонстрировано на Рис. 3.

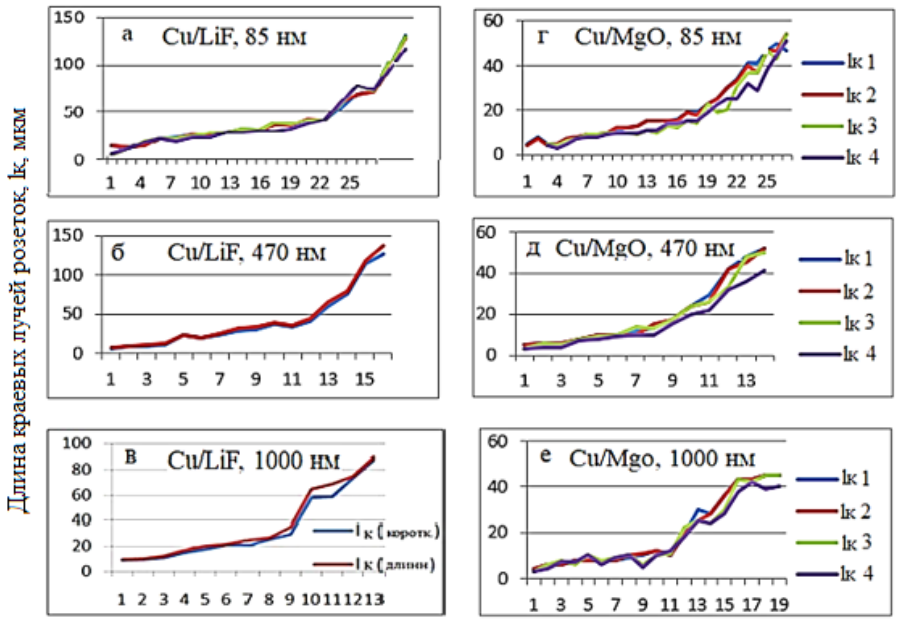


Рисунок 3. Изменение длины краевых лучей дислокационных розеток на подложках структур Cu/LiF и Cu/MgO в зависимости от величины приложенной нагрузки, *P*=(3-900) мН. На LiF два длинных луча близки по размерам и объединены на одну кривую, аналогично для двух коротких лучей (а). На MgO все 4 краевых луча по своим размерам отличаются друг от друга (б)

Дальнейшие исследования позволили выявить еще одну закономерность. Она заключается в том, что с увеличением толщины пленки длина дислокационных лучей розеток на подложке уменьшается (рис. 4 и 5).

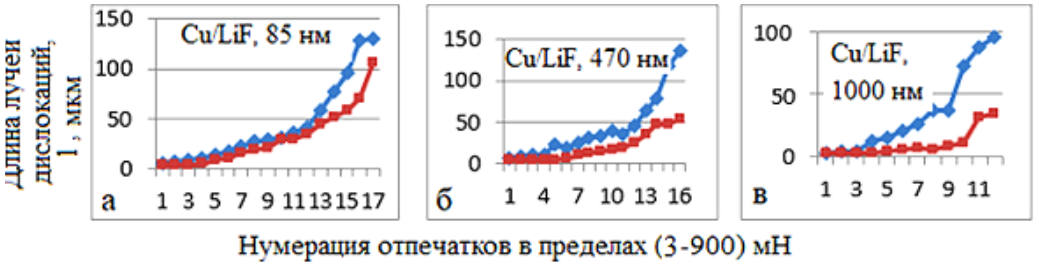


Рисунок 4. Изменение длины краевых (*l*к, синие) и винтовых (*l*в, красные) лучей дислокационных розеток на подложках структур Cu/LiF в зависимости от величины нагрузки, *P*=(3-900) мН

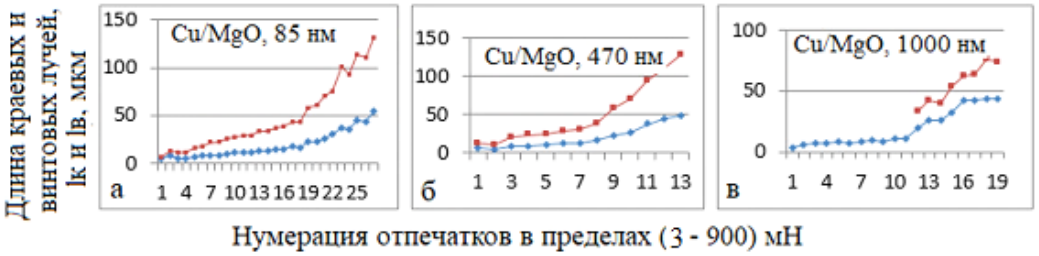


Рисунок 5. Изменение длины краевых (*l*к, красные кривые) и винтовых (*l*в, синие кривые) лучей дислокационных розеток на подложках структур Cu/MgO в зависимости от величины приложенной нагрузки, *P*=(3-900) мН

Однако в отличие от предыдущих закономерностей эффект уменьшения размера розеток ярче проявляется на более мягком кристалле (LiF), чем на твердом (MgO) и, по всей вероятности, связан с различной подвижностью дислокаций: LiF – $v_{\text{инд. дисл.}} = (10^{-5} \div 10^{0})$ см/с, MgO – $v_{\text{инд. дисл.}} = (10^{-6} \div 10^{-2})$ см/с и, как следствие, меньшей плотностью дислокций в розетках LiF по сравнению с розетками в MgO.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, и сравнение с результатами прежних исследований [8-11], позволили установить основные факторы проявления эффекта асимметрии и ориентационного эффекта в композитных структурах типа слой/подложка. Основными из них являются следующие: форма индентора, его ориентация относительно кристаллографических направлений образца и элементов скольжения, подвижность дислокаций в деформируемом кристалле, твердость кристалла и величина приложенной нагрузки.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведено изучение особенностей формирования дислокационных розеток, возникающих в подложках композитных структур типа слой/подложка, при нано-микроиндентировании. Выявлен эффект асимметрии образования дислокационных розеток в подложках при внедрении индентора Берковича в структуры Cu/LiF и Cu/MgO. Установлено, что эффект асимметрии зависит от ряда факторов, как внешних, так и внутренних: форма индентора (трехгранная пирамида), ее ориентация, величина приложенной нагрузки, тип кристаллической структуры образца, подвижность дислокаций, величина твердости деформируемого кристалла.

Наряду с этим был выявлен ориентационный эффект. Он проявляется в том, что дислокационная розетка меняет свою форму при повороте индентора относительно элементов скольжения кристалла, создавая в нем тот или иной вид структуры деформации. Величина эффекта зависит как от ориентации индентора, так и от твердости кристалла, увеличиваясь с возрастанием последней. Полученные результаты выявили большое сходство в специфике деформирования монокристаллов и более сложных структур, что подтверждает предположение об общем характере выявленных закономерностей при нано-микроиндентировании трехгранной пирамидой Берковича.

ЛИТЕРАТУРА:

1. OLIVER W.C., PHARR G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992, vol.7(6), p. 1564–1583.
2. VOLINSKY. A.A., GERBERICH W.W. Nanoindentaion techniques for assessing mechanical reliability at the nanoscale. *Microelectronic Eng.* 2003, vol.69, p. 519–527.
3. DAVID T., VOLINSKY A.A. Thin films for microelectronics and photonics: physics, mechanics, characterization, and reliability. *Handbook*. 2007, 50201, p. 135–180.
4. TSUI T.Y., OLIVER W.C., PHARR G.M. Nanoindentation of soft films on hard substrates: The importance of pile- up. *MRS Proceedings.* 1996, vol.436, p. 207–212.
5. CHEN S., LIU L., WANG T. Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating–substrate combinations. *Surf. Coat. Technol*. 2005, vol.191, p. 25–32.
6. YANG J., Y. HUANG Y., XU K. Effect of substrate on surface morphology evolution of Cu thin films deposited by magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol*. 2007, vol.201 p.5574–5577.

7. TSUI T.Y., ROSS C.A., PHARR G.M. Nanoindentation hardness of soft films on hard substrates: effects of the substrate. *Symposium J-Mater. Reliability in Microelectronics*, 1997, VII, p. 57.
8. БОЯРСКАЯ Ю.С., ГРАБКО Д.З., КАЦ М.С. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев. 1986, 294 с.
9. GRABCO D., PUSHKASH B., DYNTU M., SHIKIMAKA O. Thermal evolution of the deformation zones at microindentation of the different type crystals. *Phil. Mag. A*., 2002, vol.82(10), p. 2207-2215.
10. GRABCO D.Z., PYRTSAC K.M., GHIMPU L.Z., VOLODINA G.F. Mechanical properties of the coating/substrate composite system: nanostructured copper films on a LiF substrate. *Surf. Eng.& Appl. Electrochem.,* 2016, vol. 52(4), p. 319–333.
11. GRABCO D., PYRTSAC C., SHIKIMAKA O. The sensitivity of dislocation rosettes to the shape of a Berkovich indenter on LiF and MgO Crystals. *Phys. Solid State,* 2020, vol. 62(8), p.1386–1393.

(N.B.) ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ: *Данное исследование было поддержано исследовательской Подпрограммой* ***011201*** *Института прикладной физики Государственного университета Молдовы, финансируемой Министерством образования и научных исследований Республики Молдова.*