

Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок

© Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren*, P. Sandstrom*, Д.В. Штанский**

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Thin Films Division, Department of Physics, Linköping University,
S-581 836 Linköping, Sweden

** ГНЦ "ЦНИИчермет им И.П. Бардина",
107005 Москва, Россия

E-mail: ara@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2000 г.)

В широком интервале максимальных нагрузок (от 5 до 100 мН) изучено их влияние на значения твердости, модуля упругости и упругого возврата, оцениваемые из результатов опытов по наноиндентированию наноструктурных нитридоборидных пленок толщиной 1–2 мкм. Показано, что при малых нагрузках (5–30 мН) только показатели твердости становятся постоянными. Полученные данные обсуждены и сопоставлены с результатами определений другими методами.

Работа выполнена при поддержке программ ИНТАС (проект № 96-2232) и "Интеграция" (проект № 855), а также программы сотрудничества Российской академии наук и Шведской Королевской академии наук.

Изучение деформационных характеристик в процессе непрерывного вдавливания индентора, основные идеи которого были сформулированы в середине 70-х годов (см., например, [1–3], а также [4,5]), получило широкое распространение при исследовании пленок и поверхностных слоев особенно в условиях наноиндентирования при малых нагрузках (см., например, [6–9]). Имеется много данных о твердости H и модуле упругости E , полученных этим методом; в частности, информация о пленках фаз внедрения (карбидов, нитридов и боридов переходных металлов) обобщена в обзоре [10]. Предложены интересные методы исследования кинетики микроиндентирования [11]. Однако практически всегда наблюдаемая зависимость измеряемых величин H и E от нагрузки на индентор P не получила еще однозначного толкования и абсолютный характер деформационных параметров не всегда очевиден и не всегда обсуждается. Исключение представляет работа [9], в которой сделана попытка унифицировать методику определения E в опытах наноиндентирования с применением шаровых алмазных инденторов. Выявление степени абсолютной достоверности информации, получаемой из исследований наноиндентирования, кажется важным как из общих соображений, так и особенно в связи с изучением размерных эффектов в наноструктурных материалах вообще и, в частности, в пленках [12].

В продолжение нашей работы по измерению твердости и упругих свойств пленок Ti(B,N) обычными методами [13] представляло интерес их исследование в условиях наноиндентирования. Условия магнетронного напыления и характеристики пленок I и II (соответственно Ti(B_{0.73}N_{0.2}O_{0.05}C_{0.02})_{1.56} с гексагональной структурой типа AlB₂ и Ti(N_{0.49}B_{0.34}O_{0.12}C_{0.05})_{1.49} с кубической структурой типа NaCl) приведены там же [13]. В качестве подложки служили монокристаллические пластины

кремния; толщина пленок составляла $\delta_I = 1.7\text{--}1.8$ и $\delta_{II} = 1.2\text{--}1.3$ мкм.

Для характеристики структурных особенностей использовалась высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (JEM-3010). На основании темнопольных изображений оценивались размеры кристаллитов (L), оказавшиеся для пленок I и II соответственно равными $L_I = 4\text{--}8$ и $L_{II} = 3\text{--}6$ нм; один из снимков прямого разрешения приведен на рис. 1. Отчетливо выявляются характерная полосчатая структура и кристаллический характер большинства межкристаллитных границ. Подробнее эти особенности сообщаются в нашей работе [14].

Наноиндентирование осуществлялось на приборе Nano Indentor TMII [15] с применением трехгранных алмазных инденторов Е.С. Берковича. Опыты проводи-

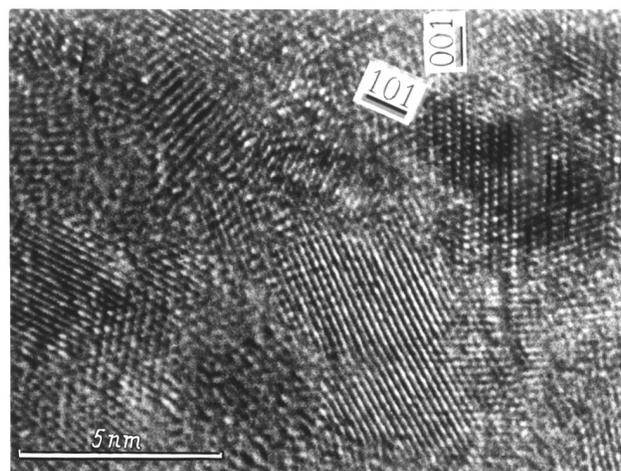


Рис. 1. Изображение структуры пленки I в режиме разрешения.

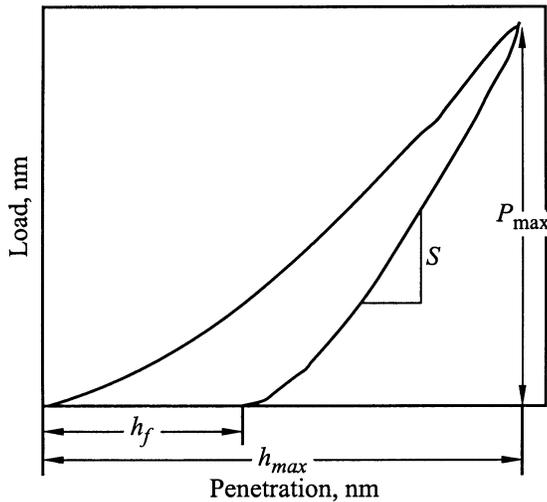


Рис. 2. Схематическое изображение зависимостей нагрузка — глубина проникновения индентора при нагружении и разгрузке.

лись при максимальных нагрузках P_{max} , составлявших 5, 10, 30 и 100 мН. Процедура нагружения и разгрузки, как и ранее (см., например, [16]), заключалась в приложении P_{max} , разгрузке до $0.1P_{max}$, выдержке в течение 50 с, нагружении до P_{max} , выдержке в течение 200 с и окончательной разгрузке. Для каждого значения P_{max} выполнялось до 10 уколов.

Рис. 2 иллюстрирует общую схему нагружения–разгрузки и фиксируемые параметры, из которых по известной методике [7] оценивались $H = P_{max}/A$, $S = dP/dh$, величина модуля упругости системы “пленка + индентор” $E^* = S/2(\pi/A)^{0.5}$ и величина так называемого упругого возврата $R = (h_{max} - h_f)/h_{max}$, где A — площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора h_{max} . В свою очередь модуль упругости пленки E_{film} определяется из соотношения $1/E^* = (1 - \nu_{ind}^2)/E_{ind} + (1 - \nu_{film}^2)/E_{film}$, где ν_{ind} и ν_{film} — коэффициенты Пуассона соответственно индентора и пленки ($\nu_{film} \sim 0.2$), E_{ind} — модуль упругости индентора (по данным [7], для алмаза $E = 1141$ ГПа, $\nu = 0.07$).

На рис. 3 приведены некоторые из экспериментальных кривых нагружения — разгрузки исследованных пленок, а на рис. 4 показаны зависимости полученных деформационных характеристик от P . Как явствует из полученных результатов, в области малых нагрузок ($P = 5–30$ мН) только для твердости наблюдается независимость значений H от P . Величины R и E в исследованном интервале P с уменьшением нагрузки продолжают повышаться. Причем если по характеристике упругого возврата (т.е. по весьма условному параметру хрупкости $R = 0$ — полная пластичность; $R = 1$ — полный упругий возврат) хрупкие пленки I и II примерно равноценны, то отличие в показателях H и E довольно значительное.

В этой связи представляет интерес сопоставление величин H и E , полученных в опытах по наноиндентированию, с экспериментальными результатами, измеренными обычным путем. Так, для пленок I и II значения H и E соответственно составляли: $H_I \sim 49$, $E_I = 460 \pm 50$, $H_{II} \sim 49$, $E_{II} = 480 \pm 100$ ГПа [13]. Здесь в качестве твердости приведены данные, полученные на микротвердомете ПМТ-3 при нагрузке 0.3 Н и обработанные по методике [17], позволяющей в значительной степени элиминировать влияние более мягкой подложки и различий в толщине; результаты по модулю Юнга были получе-

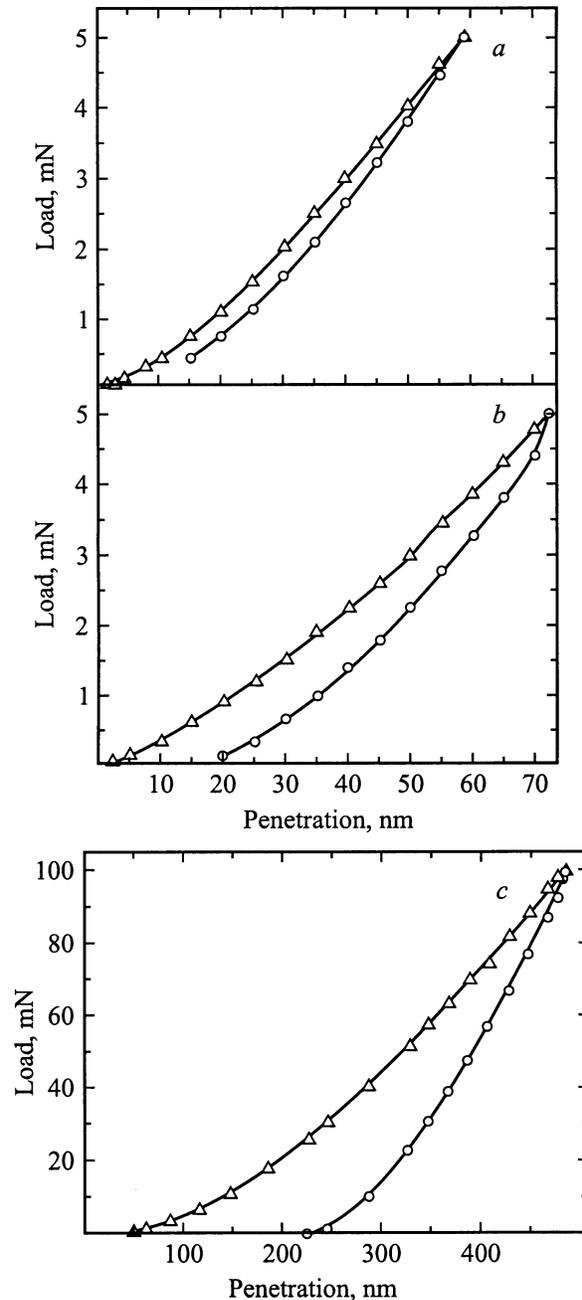


Рис. 3. Экспериментальные кривые нагружения–разгрузки при $P_{max} = 5$ мН (a и b) и $P_{max} = 100$ мН (c) для пленок I (a и c) и II (b).

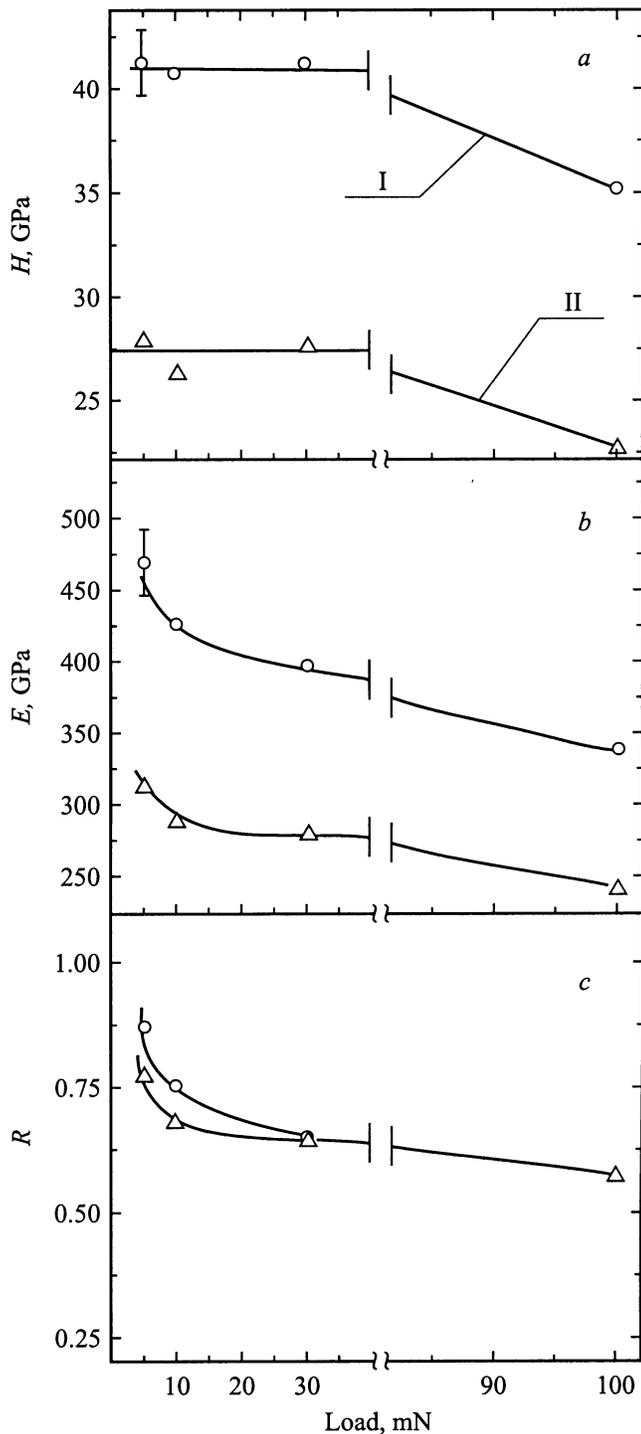


Рис. 4. Влияние максимальной нагрузки на величину твердости (a), модуля упругости (b) и упругого возврата (c).

ны методом бесконтактного измерения упругих свойств. Сравнение этих данных и рис. 4 приводит к выводу о том, что результаты определения H и E различными методами для пленки I сопоставимы, а для пленки II оценки из результатов наноиндентирования приводят к более низким показателям.

Это вывод, однако, нуждается в некоторых уточнениях. Следует иметь в виду, что показатели твердости при обычных измерениях всегда могут быть выше таковых при ноноиндентировании в силу известного влияния релаксации (так называемые величины восстановленной и невосстановленной твердости). Можно обратить внимание и на то, что толщина исследованных нами объектов была неодинаковой и, следовательно, относительная глубина проникновения индентора (h/δ) была также неодинаковой. Например, при $P = 5$ mN для пленки I это отношение составляет 0.034, а для пленки II — 0.057; для более высоких нагрузок это различие еще более значительно и требует учета влияния подложки. Масштабный эффект, т.е. влияние нагрузки при индентировании на деформационные характеристики, в общем виде может быть связан с невыполнением закона подобия [18] и с неоднородностью поверхностных слоев исследуемых объектов. Для весьма малых нагрузок (~ 10 mN и менее) важную роль играет и топография поверхности, что отмечено в ряде работ (см., например, [19–21]). Изучение поверхности пленок Ti(B,N) методом атомно-силовой микроскопии показало, что пленки типа II отличаются более развитым рельефом, нежели пленки типа I, что отчасти может сказываться на снижении оцененных показателей H и E [20]. Наконец, оценка модуля упругости E , по данным наноиндентирования, дает величины E для напряженного состояния в условиях неравномерного объемного сжатия. Все указанное выше может в той или иной мере влиять на измеряемые величины, но количественно учесть влияние отмеченных факторов затруднительно.

Уместно также заметить, что в наших первоначальных опытах по наноиндентированию пленок типа I, выполненных на первой модели наноиндентора [6], в интервале $P_{\max} = 10\text{--}50$ mN в отличие от результатов, приведенных на рис. 4, наблюдалось резкое повышение твердости с уменьшением нагрузки [22]. С другой стороны, нужно считаться и с тем, что измерения при малых нагрузках ($< 10\text{--}20$ mN) сопровождаются резким повышением ошибок, особенно в случае твердости [20,23]. С учетом перечисленного понятно, что по абсолютной величине характер получаемых при наноиндентировании деформационных параметров достаточно условен и всякий раз требуется подробное обсуждение роли вкладов возможного влияния.

Авторы признательны проф. Я.Э. Сандгрёну (J.-E. Sundgren) и проф. Л. Хультману (L. Hultman) из Линчёпингского университета (Швеция) за внимание к работе.

Список литературы

- [1] А.П. Терновский, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, М.М. Хрущев, В.Н. Скворцов. Завод. лаб. 39, 1242 (1973).

- [2] С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский, Г.Д. Шнырев. Завод. лаб. **41**, 1137 (1975).
- [3] С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский. Проблемы прочности **9**, 79 (1976).
- [4] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). 234 с.
- [5] С.И. Булычев, В.П. Алехин. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. Машиностроение, М. (1990). 224 с.
- [6] M.F. Doerner, W.D. Nix. J. Mater. Res. **1**, 601 (1986).
- [7] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [8] E. Soderlund, D.J. Rowcliffe. J. Hard Mater. **5**, 149 (1994).
- [9] J. Menchik, D. Munz, E. Quandt, E. Weppelmann, M. Swain. J. Mater. Res. **12**, 2475 (1997).
- [10] Р.А. Андриевский. Успехи химии **66**, 57 (1997).
- [11] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. Кристаллография **40**, 884 (1995).
- [12] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. ФММ **88**, 50 (1999).
- [13] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойферв, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 1859 (1997).
- [14] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 4, 741 (2000).
- [15] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen. J. Mater. Res. **7**, 613 (1992).
- [16] H. Liungcrantz, C. Engstrom, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M.S. Wong, W.D. Sproul. J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 3104 (1998).
- [17] B. Jonsson, S. Hogmark. Thin Solid Films **114**, 257 (1984).
- [18] Ю.В. Мильман. Проблемы прочности **6**, 52 (1990).
- [19] X. Wang, A.K. Kolitsch, W. Moller. Appl. Phys. Lett. **71**, 1951 (1997).
- [20] R.A. Andrievski. In: Surface-Controlled Nanoscale Materials for High-Added-Value Applications / Ed. by K.E. Gonsalves, M.-E. Baraton, R. Singh, H. Hofmann, J. Chen, J. Akkara. MRS, Warrendale (1998). Vol. 501. P. 149.
- [21] R.A. Andrievski. J. Solid State Chemistry **133**, 249 (1997).
- [22] Р.А. Андриевский, С.А. Аманулла, Е.Дж. Брукс, Г.В. Калинин, А.Ф. Потафеев. Неорганические материалы **31**, 1600 (1995).
- [23] G. Shafirstein, M. Gee, S. Osgerby, S. Saunders. In: Thin Films — Stresses and Mechanical Properties V / Ed. by Sh. Baker, C. Ross, P. Townsend, C. Volkert, P. Borgesen. MRS, Warrendale (1995). Vol. 356. P. 717.