

05:06

## Моделирование процесса индентирования наномасштабных пленок на подложках методом молекулярной динамики

© А.В. Редьков<sup>1,2</sup>, А.В. Осипов<sup>1,3</sup>, С.А. Кукушкин<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

E-mail: avredkov@gmail.com

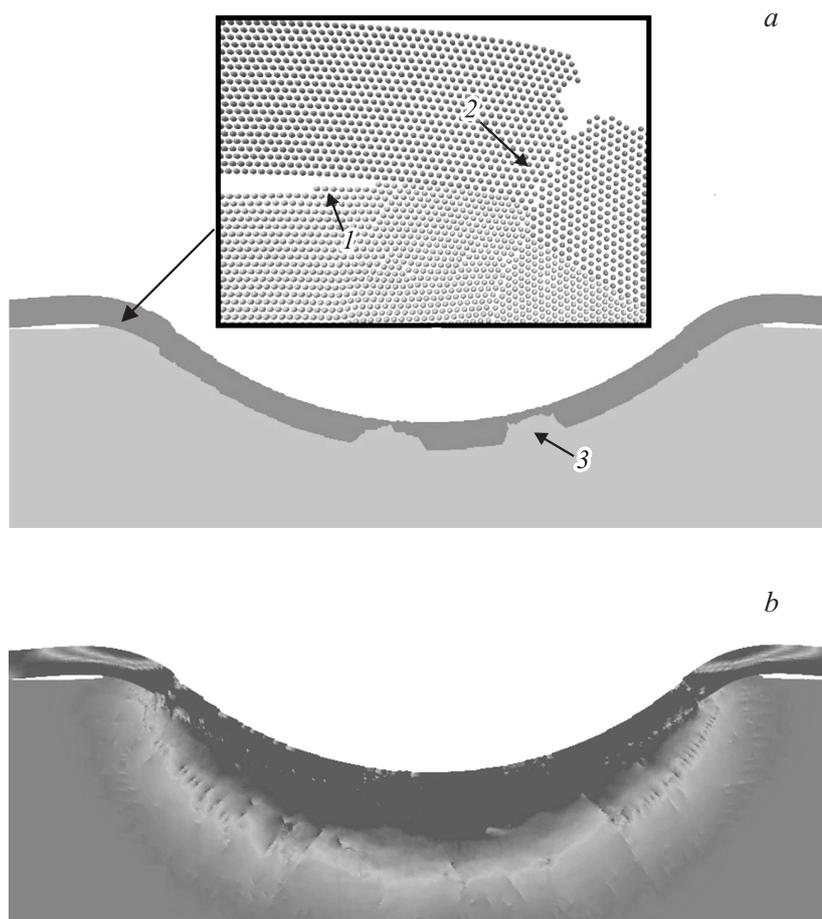
Поступило в Редакцию 19 января 2016 г.

Показано, что у атомистического моделирования процесса индентирования пленок методом молекулярной динамики имеется ряд преимуществ на наномасштабном уровне по сравнению с традиционным моделированием методом конечных элементов. Изучены эффекты, которые обнаруживаются при таком моделировании, а именно, деламинация, растрескивание пленки под индентором, образование и распространение дислокаций. С помощью потенциала Терсоффа исследованы упругие свойства наномасштабной пленки на подложке на примере карбида кремния на кремнии SiC/Si. В частности, вычислены кривые нагрузки-разгрузки и коэффициент твердости для системы SiC/Si. Показано, что результаты моделирования качественно совпадают с полученными недавно экспериментальными данными по индентированию пленки карбида кремния на кремнии. Изучено влияние параметров потенциала Терсоффа на модуль Юнга материала на примере кремния.

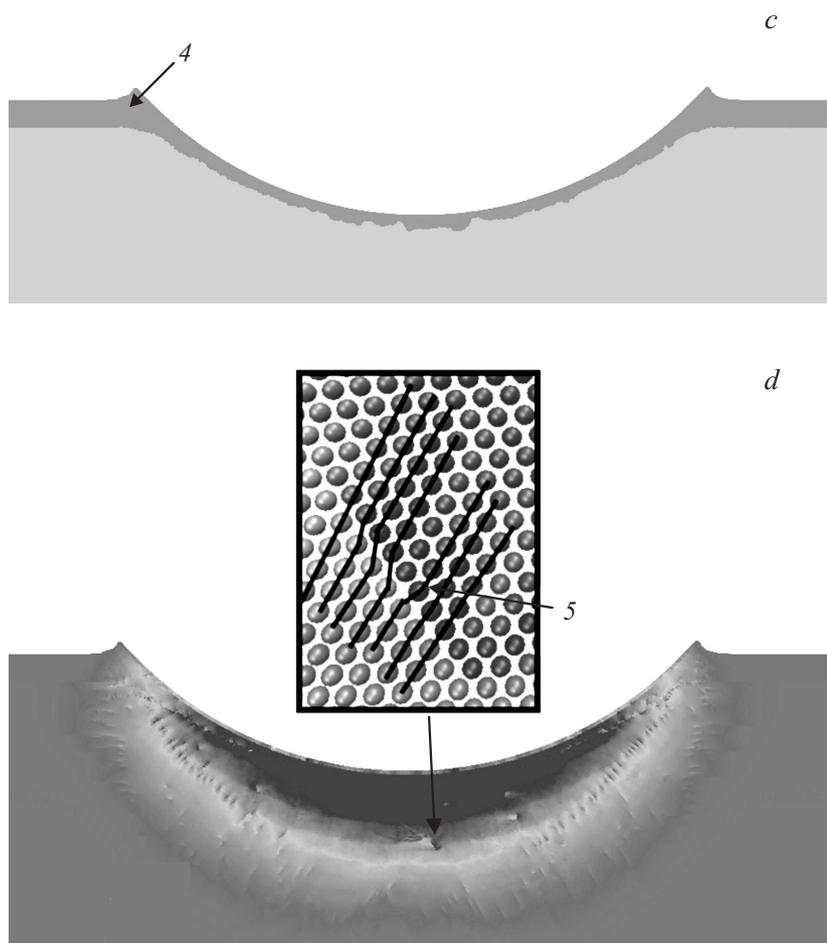
В настоящее время в связи с активным развитием полупроводниковых технологий толщины используемых в устройствах тонких пленок составляют сотни и даже десятки нанометров. Свойства таких слоев могут кардинально отличаться от свойств объемных материалов ввиду большого влияния интерфейса пленка–подложка и различных эффектов, происходящих на атомарном уровне. Для изучения механических свойств столь малых объектов в настоящее время широко распространена техника наноиндентирования [1], которая позволяет определять модуль Юнга и другие упругие и пластические свойства как подложки, так и пленки [2]. Основная сложность данной

методики измерений состоит в том, что большой вклад в полезный сигнал дает реакция объемного материала подложки, поэтому выделение характеристик исследуемой тонкой пленки представляется нетривиальной задачей. Наиболее явно этот эффект проявляется в случае твердой и жесткой пленки на мягкой и податливой подложке, например, пленки карбида кремния на кремнии [3,4]. К настоящему времени разработан ряд эмпирических моделей, позволяющих частично преодолеть эту сложность [5,6] и выявить свойства пленки, однако по-прежнему отсутствует какая-либо аналитическая модель, описывающая процессы, происходящие в тонкой пленке при наноиндентировании. В частности, на данный момент основным источником информации по-прежнему остается идеализированный численный эксперимент, как правило, методом конечных элементов [6,7]. На основе такого моделирования в ставшей уже классической работе [6] были предложены эмпирические зависимости твердости от глубины индентирования для пленок различной толщины и с различными механическими свойствами, которые часто используются в настоящее время. Следует отметить, что метод конечных элементов часто может давать не вполне корректный результат для пленок нанометровых размеров, поскольку в нем не могут быть учтены реальные атомистические явления, а также влияние интерфейса пленка-подложка, имеющие место в реальном эксперименте. Поэтому представляется целесообразным использовать также и другие возможности для моделирования таких систем, например, молекулярную динамику (МД). С помощью МД к настоящему времени проведен ряд численных экспериментов по наноиндентированию. Так, было исследовано индентирование различных материалов и образование дефектов в них [8], влияние адгезии индентор–пленка, различные структурные переходы, происходящие в системах под давлением [9]. Но существует всего несколько работ, посвященных исследованию основных зависимостей упругих и пластических свойств композитной системы пленка–подложка от характеристик пленки и подложки [10].

В данной работе методом молекулярной динамики исследуются явления, происходящие при наноиндентировании системы нанопленка–подложка при различных соотношениях энергий связи атомов пленки и подложки. Данная методика при использовании потенциала Терсоффа [11] впервые применяется к моделированию упругих свойств наномасштабных пленок. В качестве конкретного примера используется наномасштабная пленка карбида кремния SiC на кремнии Si, выращенная методом химического замещения атомов [12,13], упругие свойства которой изучены недавно методом наноиндентирования [3,4].



**Рис. 1.** Поведение жесткой (*a*) и мягкой (*c*) пленок при наноиндентировании и распределение напряжений в них (*b*) и (*d*) соответственно. Темно-серый цвет соответствует пленке (*a, c*), напряженной области (*b, d*). Светло-серый относится к подложке и ненапряженной области соответственно. 1 — деламация, 2 — образование трещины и границы зерен, 3 — взаимное проникновение веществ пленки и подложки, 4 — образование „холмов“ по краям области индентирования, 5 — появившаяся дислокация.



**Рис. 1** (продолжение).

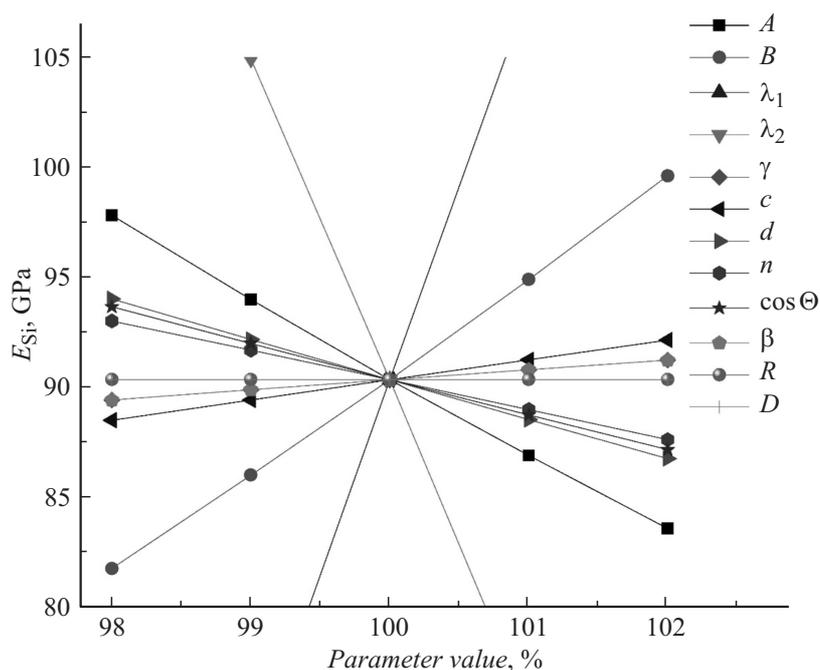
Для вычислений с помощью МД использовался программный пакет LAMMPS [14]. В качестве объекта моделирования вначале рассматривалась двумерная система, состоящая из пленки и подложки с различными

5\* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 12

параметрами и зафиксированного жесткого основания. Индентор был выбран сферический. На первом этапе моделирования взаимодействие атомов всех типов для простоты описывалось с помощью потенциала Леннарда–Джонса. Энергия связи атомов пленки менялась в широких пределах, тогда как связь атомов подложки была зафиксирована. При этом энергия связи атомов пленки с атомами подложки также варьировалась для оценки влияния адгезионных свойств. Система состояла из 360 тысяч атомов, составляющих гексагональную решетку. В случае жестких пленок, модуль Юнга  $E_f$  которых заметно превышал модуль подложки  $E_s$  ( $E_f \gg E_s$ ), было обнаружено, что может происходить растрескивание пленки по краям или в центре (рис. 1, *a*). Также в местах, близких к краю зоны индентирования, возможна деламинация пленки. В основном толщина такой пленки примерно одинакова и под индентором, и в ненапряженной зоне, поскольку все сжатие происходит в мягкой подложке. Однако в некоторых местах связи в пленке рвались и происходило проникновение атомов подложки в пленку. Для мягких пленок ( $E_f \ll E_s$ ) деламинация не наблюдается, часть атомов пленки стремится уйти в ненапряженные области, и по краям индентора образуются „холмы“ вещества пленки (рис. 1, *c*).

Следует отметить, что на рисунках, соответствующих механическим напряжениям (рис. 1, *b, d*), видно множество неоднородностей, связанных с образованием дислокаций и дефектов в кристаллической решетке. Они вносят существенный вклад в упругие напряжения и вокруг них происходит концентрация упругой энергии. Представляется немаловажным и тот факт, что движение атомов при наноиндентировании кристаллического тела, в отличие от аморфного, направлено в основном по плоскостям скольжения и двойникования. Это существенно влияет на анизотропию распространения упругих деформаций, дефектов и механических напряжений. МД, в отличие от метода конечных элементов, позволяет исследовать и эти явления. При моделировании было выявлено, что границы наиболее сдвинутых вглубь областей соответствуют низкоиндексным кристаллографическим направлениям решетки.

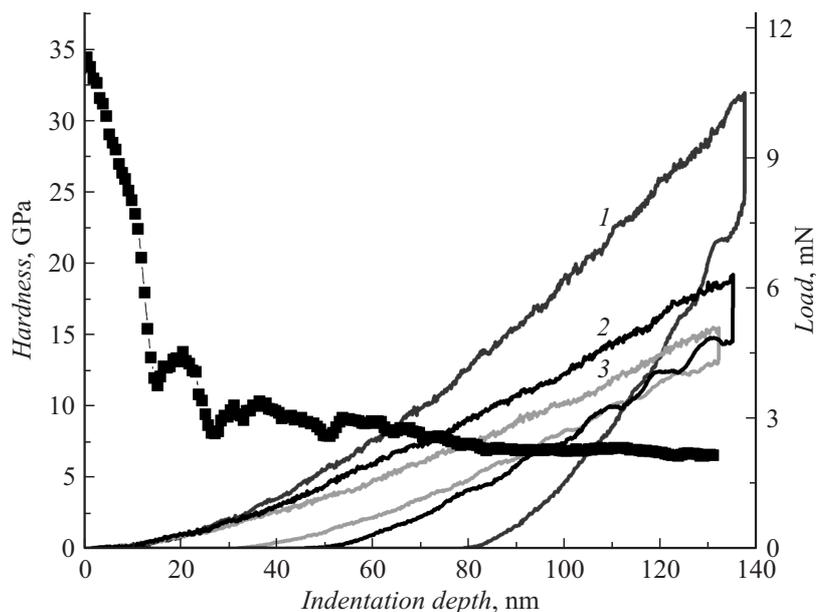
На втором этапе методами МД с помощью потенциала Терсоффа [11] были промоделированы реальные материалы — Si и пленка SiC на Si. Была рассчитана зависимость модуля Юнга кремния от относительного изменения каждого из параметров этого потенциала, поскольку для получения точных результатов важно понимание того,



**Рис. 2.** Зависимость рассчитанного методом МД модуля упругости от относительного изменения параметров потенциала на примере кремния.

как тот или иной параметр влияет на свойства всей системы. При расчетах использовались параметры и размерности величин, предложенные в [11], а также были сохранены обозначения физических величин. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что степень влияния различна: изменение некоторых параметров на 1% может привести к изменению модуля на 3–7%, поскольку равновесное значение расстояний между атомами и кристаллическая структура могут скачкообразно меняться даже при небольших изменениях в потенциале. Также видно, что наибольшее влияние оказывают характеристические длины  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и энергии взаимодействия  $A$ ,  $B$ .

С использованием этого потенциала была проведена серия численных экспериментов по индентированию объемных материалов SiC и Si сферическим индентором, а также тонких пленок SiC на Si, которые



**Рис. 3.** Кривые индентирования для объемного материала карбида кремния и тонких пленок SiC/Si, полученные с помощью МД: 1 — SiC, 2 — 200 nm SiC на подложке Si, 3 — 100 nm SiC на подложке Si. Также на графике показана зависимость твердости от глубины для пленки толщиной 100 nm.

были экспериментально исследованы в [3,4] (рис. 3). В качестве объекта были взяты 3-мерные кристаллические решетки, состоящие из 91 125 элементов, расположенные на жестко зафиксированном основании и имеющие структуру и межатомное расстояние, соответствующие SiC и Si. Для сокращения времени расчетов толщина пленки и глубина индентирования были выбраны меньшими, чем в эксперименте [3], и составляли порядка нескольких нанометров, как и во многих других работах [15]. Размер индентора был выбран таким образом, чтобы соотношение толщины пленки и радиуса закругления индентора соответствовало 0.6–0.8, как и в [3]. Таким образом, экспериментальная и расчетная системы были геометрически подобны. Полученные результаты затем были пересчитаны для размеров индентора и глубины индентирования из эксперимента [3] так, чтобы общее давление на

индентор на заданной глубине сохранялось (рис. 3). Такое масштабирование позволяет получить корректные удельные характеристики, однако следует помнить, что с уменьшением количества атомов в расчетной системе вклад атомистических явлений (образование дислокаций и единичных дефектов, влияние интерфейса пленка–подложка и др.) становится все больше и это может несколько исказить результат. Модули Юнга SiC и Si, полученные из кривых индентирования для объемных материалов, равны соответственно 365 и 92 GPa, что близко к экспериментальным результатам [3,4], но отличаются в меньшую сторону на 10–15%. Также была качественно исследована зависимость твердости системы пленка–подложка SiC/Si от глубины индентирования (рис. 3). На участке, соответствующем самым начальным этапам индентирования, твердость системы составляет 35 GPa, что близко к твердости объемного SiC [4], тогда как на больших глубинах влияние пленки уже мало и твердость стремится к величине 6 GPa, соответствующей объемному кремнию, содержащему поры [4]. В целом результаты моделирования и полученные удельные характеристики качественно и количественно близки к экспериментальным данным [3,4], несмотря на различие в форме инденторов. Из рис. 3 также видно, что доля пластических деформаций в SiC существенно больше, чем в Si при таких условиях индентирования. Это можно связать с тем, что в сложных веществах, состоящих из нескольких элементов, при индентировании сильнее нарушается порядок кристаллической решетки: в позиции атомов одного сорта могут встать атомы другого сорта, создавая дефекты замещения. Такие дефекты в процессе разгрузки индентора не исчезают и существенно сказываются на механических свойствах вещества.

Таким образом, в данной работе методом МД исследован процесс индентирования тонких пленок и изучены основные явления, происходящие в них на атомарном уровне. Так, для жестких пленок характерны деляминация и растрескивание пленки. Такие пленки могут рассыпаться на зерна, проникая в объем подложки, тогда как материал мягких, более податливых пленок стремится выйти из зоны индентирования и образует возвышение вокруг индентора. Показано, что движение вещества происходит по механизму образования и движения дислокаций вдоль плоскостей скольжения. Движущиеся дислокации являются концентратором упругих напряжений, их количество и концентрация могут быть рассчитаны методами МД. Изучена зависимость модуля упругости от параметров потенциала Терсоффа на примере кремния.

С помощью данного потенциала смоделирован процесс индентирования наномасштабной пленки карбида кремния на кремнии. Получены кривые нагрузки-разгрузки и вычислена зависимость твердости системы от глубины индентирования. Наличие полостей в Si под пленкой SiC моделировалось выбором параметров потенциала Терсоффа. Результаты моделирования методом МД качественно совпадают с экспериментальными данными [3,4], что говорит о больших возможностях метода МД в моделировании упругости и пластичности наномасштабных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-0306155, № 13-02-12040-офи-м, № 16-29-03149-офи).

## Список литературы

- [1] *Nix W.D.* // Mater. Sci. Eng.: A. 1997. V. 234–236. P. 37–44.
- [2] *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation. Heidelberg: Springer, 2011. 277 p.
- [3] *Граценко А.С., Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 24. С. 53–59.
- [4] *Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Mater. Phys. Mech. 2015. V. 24. P. 35–40.
- [5] *Doerner M.F., Nix W.D.* // J. Mater. Res. 1986. V. 4. P. 601–609.
- [6] *Bhattacharya A.K., Nix W.D.* // Int. J. Solids Struct. 1988. V. 24. N 12. P. 1287–1298.
- [7] *Lichinchi M., Lenardi C., Haupt J., Vitali R.* // Thin Solid Films. 1998. V. 312. P. 240–248.
- [8] *Saraev D., Miller R.E.* // Acta Materialia. 2006. V. 54 (1). P. 33–45.
- [9] *Lin Y.H., Chen T.C., Yang P.F., Jian S.R., Lai Y.S.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 1415–1422.
- [10] *Liu C.L., Fang T.H., Lin J.F.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 452–453. P. 135–141.
- [11] *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 39. P. 5566.
- [12] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 0249091-7.
- [13] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 4. С. 761–768.
- [14] *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19.
- [15] *Gao Y, Ruestes C.J., Tramontina D.R., Urbassek H.M.* // J. Mech. Phys. Sol. 2015. V. 75. P. 58–75.