

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

**Cu titlu de manuscris  
C.Z.U.: 538.9:538.951:538.975**

**PÎRȚAC CONSTANTIN**

**SPECIFICUL DEFORMĂRII PLASTICE A STRUCTURILOR  
DE TIP FILM/SUBSTRAT LA NANOMICROINDENTARE  
DINAMICĂ**

**133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE**

**T e z a  
de doctor în științe fizice**

**Conducător științific:**

**Daria GRABCO**  
profesor cercetător,  
doctor habilitat în  
științe fizico-matematice

**Autorul:**

**Constantin PÎRȚAC**

**CHIȘINĂU, 2018**

**© Pîrțac Constantin, 2018**

*În primul rând aş vrea să aduc sincere mulțumiri conducătorului științific, d-nei Daria Grabco, profesor, doctor habilitat în științe fizico-matematice, pentru tot sprijinul, îndrumarea și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctor.*

*Sincere mulțumiri colegilor laboratorului Harea E., Prisăcaru A., Barbos Z și în deosebi d-nei Dr. conf. Olga Şikîmaqa, șef al Laboratorului Proprietăți Mecanice ale Materialelor, IFA a AȘM, pentru colaborarea științifică fructuoasă în domeniul cercetării materialelor prin metoda de nanomicroindentare dinamică și pentru discuțiile constructive și sfaturile utile acordate.*

*De asemenea se aduc mulțumiri colaboratorilor Centrului Național de Științe ale materialelor al UTM pentru ajutorul acordat la cercetările efectuate cu microscopul de forță atomică (AFM) SIS (Scan Imaging System) ULTRAOjective montat pe un microscop optic Zeiss AxioTech H/Hd/Hd-DIC, lucrări de pulverizare magnetron la IIE N AȘM în persoana Dr. Lidia Ghîmpu pentru obținerea sistemelor acoperite și d-nei Dr. Galina Volodina la cercetarea compoziției de fază ale sistemelor acoperite.*

*Le mulțumesc colegilor Departamentului de Fizică, UTM, Dr. conf. A. Rusu, Dr. hab. conf. V. Tronciu, Dr. conf. S. Rusu, Dr. conf. V. Chistol, pentru susținerea acordată pe întreg parcursul activității mele.*

*Aduc cele mai calde mulțumiri familiei mele, care au fost alături de mine pe perioada realizării rezultatelor prezentei teze.*

*Sunt profund recunoscător părinților Tatiana și Mihail Pîrșac pentru aportul și susținerea lor acordată în procesul meu de formare și educație.*

*Iunie 2018*

## Cuprins

<b>DREPTUL DE AUTOR</b> .....	2
<b>ADNOTARE (română, rusă și engleză)</b> .....	7
<b>LISTA ABREVIERILOR</b> .....	10
<b>INTRODUCERE</b> .....	11
<b>1. ASPECTE GENERALE ALE LEGITĂȚILOR DEFORMAȚIEI PLASTICE A CRISTALELOR ȘI SISTEMELOR ACOPERITE (STRUCTURILOR PLANARE) LA APLICAREA SARCINII CONCENTRATE</b> .....	23
1.1. Structuri planare de tip film/substrat.....	23
1.2. Modele aplicabile la studiul sistemelor acoperite de tip film/substrat .....	24
1.2.1. Modulul de elasticitate al sistemelor acoperite de tip film/substrat .....	25
1.2.2. Duritatea sistemelor acoperite de tip film/substrat .....	27
1.3. Structuri planare de tip <i>Cu</i> /substrat.....	30
1.3.1. Modulul Young al structurilor <i>Cu</i> /substrat.....	30
1.3.2. Duritatea sistemelor acoperite de tip <i>Cu</i> /substrat.....	32
1.4. Concluzii la capitolul 1 .....	38
<b>2. METODOLOGIA EXPERIMENTULUI</b> .....	41
2.1. Caracterizarea generală a materialelor în studiu .....	41
2.2. Nanomicroindentarea dinamică – metoda principală de studiu al proprietăților mecanice ale materialelor de tip film/substrat .....	43
2.3. Metodele utilizate la creșterea și caracterizarea sistemelor acoperite <i>Cu/LiF</i> , <i>Cu/MgO</i> și <i>Cu/Si</i> .....	46
2.4 Concluzii la Capitolul 2 .....	49
<b>3. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT: FILME NANOCRISTALINE DIN <i>Cu</i> PE SUBSTRAT DE <i>LiF</i></b> .....	51
3.1. Proprietățile mecanice ale policristalului <i>Cu</i> și monocristalului <i>LiF</i> , materiale de bază a sistemelor acoperite <i>Cu/LiF</i> .....	51
3.1.1. Proprietățile mecanice ale policristalului <i>Cu</i> la nanomicroindentare .....	51
3.1.2. Proprietățile mecanice ale monocristalului <i>LiF</i> la nanomicroindentare ..	54
3.2. Sistema acoperită <i>Cu/LiF</i> cu grosimea filmului $t_1=85$ nm (SA-1).....	58
3.3. Sistema acoperită <i>Cu/LiF</i> cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-2) .....	64
3.4. Sistema acoperită <i>Cu/LiF</i> cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-3) .....	67
3.5. Concluzii la capitolul 3 .....	74

<b>4. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT: FILME NANOCRISTALINE DE <i>Cu</i> PE SUBSTRAT DE <i>MgO</i></b> .....	76
4.1. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale monocristalului <i>MgO</i> , utilizat în calitate de substrat al sistemelor acoperite <i>Cu/MgO</i> ....	76
4.2. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA <i>Cu/MgO</i> .....	80
4.2.1. Sistema acoperită <i>Cu/MgO</i> cu grosimea filmului $t_1=85$ nm (SA-4) .....	80
4.2.2. Sistema acoperită <i>Cu/MgO</i> cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-5).....	84
4.2.3. Sistema acoperită <i>Cu/MgO</i> cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-6) .....	90
4.3. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale monocristalului <i>Si</i> , utilizat în calitate de substrat al sistemelor acoperite de tip <i>Cu/Si</i> .....	96
4.4. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA <i>Cu/Si</i> .....	100
4.4.1. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA <i>Cu/Si</i> cu grosimea filmului $t_1=85$ nm (SA-7) .....	100
4.4.2. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA <i>Cu/Si</i> cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-8) .....	105
4.4.3. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA <i>Cu/Si</i> cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-9) .....	110
4.5. Concluzii la Capitolul 4.....	116
<b>5. REGULARITĂȚI ELASTO-PLASTICE GENERALE ȘI SPECIFICE CARACTERISTICE PROCESULUI DE NANOMICROINDENTARE A SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT ȘI CRISTALELOR MONOLITE</b> .....	118
5.1. Argumentarea selecției obiectelor pentru cercetare.....	118
5.2. Regularități comune și specifice ale SA ( <i>Cu/LiF</i> , <i>Cu/MgO</i> , <i>Cu/Si</i> ) și cristalelor ( <i>Cu</i> , <i>LiF</i> , <i>MgO</i> , <i>Si</i> ).....	119
5.3. Specificul deformației sistemelor acoperite .....	124
5.4. Procesele de relaxare, indicii plasticității și schemele de deformare în SA, policristalul <i>Cu</i> și monocristalele <i>LiF</i> , <i>MgO</i> , <i>Si</i> .....	136
5.5. Concluzii la capitolul 5 .....	139
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI</b> .....	141
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	145
<b>Anexa 1.</b> Compoziția de fază și microstructura SA <i>Cu/LiF</i> .....	160
<b>Anexa 2.</b> Compoziția de fază și microstructura SA <i>Cu/MgO</i> .....	161

<b>Anexa 3.</b> Compoziția de fază și microstructura SA <i>Cu/Si</i> .....	162
<b>Anexa 4.</b> Cercetarea proprietăților mecanice prin metoda de indentare statică (indentorul Vickers) a SA <i>Cu/LiF</i> obținute prin metoda de pulverizare termică .....	163
<b>Anexa 5.</b> Cercetarea proprietăților mecanice prin metoda de indentare statică (indentorul Vickers) a SA <i>Cu/MgO</i> obținute prin metoda de pulverizare termică .....	166
<b>Anexa 6.</b> Tipurile de ”pop-in” efecte pe curbele de deformare $P(h)$ a SA cercetate .....	169
<b>Anexa 7.</b> ”Serration” efect .....	170
<b>Anexa 8.</b> Schemele de deformare plastică ale SA de tip <i>Cu</i> /substrat .....	172
<b>Anexa 9.</b> Lista publicațiilor .....	175
<b>DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII</b> .....	180
<b>CURRICULUM VITAE</b> .....	181

## ADNOTARE

la teza „Specificul deformării plastice a structurilor de tip film/substrat la nanomicroindentare dinamică”, prezentată de **Constantin Pîrțac**, pentru obținerea gradului de doctor în științe fizice. Teza a fost perfectată la Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei în anul 2008-2017.

**Structura tezei:** teza este scrisă în limba română și constă din introducere, **5** capitole, concluzii, **203** titluri bibliografice, **122** de pagini text de bază, **89** de desene și **6** tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în **18** lucrări științifice, dintre care **3** articole în reviste internaționale și **2** în reviste naționale, Cat. A, **4** articole în culegeri internaționale, **9** rezumate la conferințe internaționale.

**Cuvinte-cheie:** sisteme acoperite (SA), pulverizare magnetron, nanomicroindentare dinamică, duritatea filmului și duritatea complexă a sistemelor acoperite, modulul Young, pop-in efect, pop-out efect, efect de scară, rozete dislocaționale.

**Domeniul de studiu al tezei:** fizica plasticității și durabilității. Proprietățile mecanice ale materialelor. Fizica stării solide - 133.04.

**Scopul:** Evidențierea mecanismelor extrem de complicate de interacțiune ale filmelor de diferite grosimi cu substrat la acțiunea sarcinii concentrate, și anume la nanomicroindentare, care fac parte din cele mai importante probleme contemporane în știința materialelor – aprofundarea cunoștințelor în fizica proceselor de deformare a materialelor nanocristaline și celor cu dimensiuni limitate.

**Obiectivele:** cercetarea SA de tip „film-moale/substrat-moale” (MM) – structura  $Cu/LiF$  și „film-moale/substrat-dur”(MD) –  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  obținute prin metoda de pulverizare magnetron cu diferite grosimi: nanometrice ( $t_1=85$  nm), submicronice ( $t_2=470$  nm) și micrometrice ( $t_3=1000$  nm); analiza dependențelor „sarcină-adâncime”  $P(h)$ , „duritate-sarcină”  $H(P)$ , „modulul Young-sarcină”  $E(P)$ ; vizualizarea rozetelor dislocaționale ale amprentelor pe substratul SA de tip  $Cu$ /substrat pentru a evidenția feedbackul substratului asupra parametrilor mecanici principali;

**Noutatea și originalitatea științifică:** în premieră au fost evidențiate structurile dislocaționale în substraturile SA  $Cu/LiF$  și  $Cu/MgO$  și s-a cercetat aportul substratului asupra parametrilor mecanici principali în dependență de valoarea sarcinii și de grosimea filmului. Au fost stabilite trei etape ale procesului de deformare a SA „ $Cu$ /substrat”: 1. pentru  $\beta=h/t<0,5$  – deformația plastică este concentrată nemijlocit în volumul filmului, în substrat se manifestă doar deformație elastică; 2. când  $0,5<\beta\approx 1,0$  – deformația se manifestă în film și în zona de influență reciprocă film-substrat, generând deformații plastice în substrat; 3. pentru  $\beta>1,0$  – deformarea plastică se extinde în substrat, cuprinzând toate etapele tipice ale sistemului: film – zona de influență reciprocă – substrat.

**Problema științifică importantă soluționată și semnificația teoretică:** au fost obținute dovezi directe la nivel dislocațional cu privire la fizica procesului de indentare a SA de tip film/substrat. A fost cercetat feedbackul substratului în procesul de deformare a SA la aplicarea sarcinii externe și identificată evoluția acestui proces în funcție de valoarea sarcinii.

**Valoarea aplicativă a lucrării:** Din cercetarea evoluției structurilor dislocaționale din jurul amprentelor de pe suprafața substratului în funcție de  $P$ ,  $h$  și  $t$ , a fost stabilit mecanismul de deformare a SA. S-a constatat o regularitate comună, caracteristică tuturor sistemelor acoperite de tip „film/substrat”: duritatea complexă a SA este un parametru mecanic, compus din duritatea filmului și a substratului, aportul cărora treptat se modifică în dependență de valoarea sarcinii aplicate. Din dependențele indicelui plasticității de sarcina  $P$ ,  $H/E(P)$ , a SA de tip  $Cu$ /substrat s-a demonstrat, că structurile „film-moale/substrat-moale” devin materiale cu valori mai înalte ale  $H/E$  comparativ cu indicii plasticității a cuprului și substratului, la rândul său, structurile create în baza combinației „film-moale/substrat-dur” cedează substratului dur la valorile  $H/E$ , însă sunt superioare policristalului de  $Cu$ .

**Implementarea rezultatelor științifice:** Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ la Universitatea Tehnică a Moldovei, Universitatea AȘM și în Laboratorul PMM „Iulia Boiarskaia” al IFA AȘM. A fost obținut act de implementare.

## А Н Н О Т А Ц И Я

диссертации «Специфика пластической деформации структур типа пленка/подложка при динамическом наномикроиндентировании» Пырцака Константина, соискателя на степень доктора физических наук. Работа выполнена в Институте прикладной физики Академии наук Молдовы, г. Кишинев, 2008-2017.

**Структура диссертации:** работа написана на румынском языке и состоит из введения, 5 глав, общих выводов и библиографии (203 наименования). Основной текст изложен на 122 страницах, содержит 89 фигур и 6 таблиц. Результаты научной деятельности опубликованы в 18 работах, из них 3 статьи в международных и 2 в национальных журналах категории А, 4 статьи в международных сборниках и 9 тезисов международных конференций.

**Ключевые слова:** структуры типа пленка/подложка, магнетронное распыление, динамическое индентирование, твердость пленки и планарных структур (ПС), модуль Юнга, «pop-in» эффект, «pop-out» эффект, масштабный эффект, дислокационные розетки.

**Область исследования:** Физика пластичности и прочности. Механические свойства материалов. Физика твердого тела -133.04.

**Цель:** посвящена выяснению механизма взаимодействия пленок разной толщины с подложкой при наномикроиндентировании, что представляет собой одну из важных проблем современного материаловедения – углубление понимания физики процессов деформирования нанокристаллических и размерно-ограниченных материалов.

**Задачи работы:** провести методом динамического индентирования в широком диапазоне нагрузок  $P_{max}=(2÷900)$  мН детальные исследования механических свойств и специфики деформирования на дислокационном уровне кристаллов  $LiF$ ,  $MgO$  и  $Si$  – материалов-подложек для изготовления методом магнетронного распыления структур типа ММ ( $Cu/LiF$ ) и МТ ( $Cu/MgO$ ,  $Cu/Si$ ), в зависимости от  $t$  пленки ( $t=85, 470, 1000$  нм) и  $P_{max}$ .

**Новизна и оригинальность:** впервые были выявлены дислокационные розетки в подложке ПС  $Cu/LiF$  и  $Cu/MgO$ , показывающие момент начала обратной связи (feedback) подложки при индентировании и идентифицирована зависимость от величины приложенной нагрузки. Были установлены три основных этапа в процессе деформации ПС « $Cu$ /подложка»: 1.  $\beta=h/t<0,5$  – пластическая деформация концентрируется непосредственно в объеме пленки, в подложке генерируется лишь упругая деформация; 2.  $0,5<\beta\approx 1,0$  – деформация происходит в пленке и в зоне взаимного влияния «пленка-подложка», что сопровождается деформацией в подложке; 3.  $\beta>1,0$  – обширная пластическая деформация в подложке, включающая все зоны системы: пленка–зона взаимного влияния–подложка.

**Основная научная проблема, решенная в диссертации:** были получены прямые доказательства на дислокационном уровне относительно физики процессов деформирования ПС типа пленка/подложка. Была исследована ответная реакция подложки в процессе деформации ПС при приложении внешней нагрузки и выявлена эволюция этого процесса в зависимости от величины нагрузки.

**Практическая значимость работы:** путем изучения эволюции дислокационных структур вокруг отпечатков на поверхности подложки, был установлен механизм деформации КС в зависимости от  $P$ ,  $h$  и  $t$ . Была обнаружена общая закономерность для всех КС: твердость КС является механическим параметром, состоящим из твердости пленки и подложки, вклад которых постепенно изменяется в зависимости от величины приложенной нагрузки. Было показано, что структуры ММ становятся материалами с более высокими значениями  $H/E$  по сравнению с  $H/E$  меди и подложки, в свою очередь, структуры на основе МТ дают более низкие  $H/E$ , чем подложка, но превосходят  $H/E$  меди.

**Внедрение научных результатов:** научные результаты были частично реализованы в учебно-воспитательном процессе в Техническом Университете Молдовы, Университете АНМ и Лаборатории МСМ им. «Ю.С. Боярской» ИПФ АНМ. Был получен акт реализации.



## S U M M A R Y

of the thesis “**Specificity of plastic deformation of film/substrate coated systems at dynamic nanomicroindentation**”, presented by **Constantin Pyrtsac** for obtaining the degree of Doctor of Sciences in Physics. The thesis has been prepared at the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova in 2008-2017.

**Thesis structure:** the thesis is written in Romanian and consists of the Introduction, 5 chapters, general conclusions and bibliography (203 references), 122 pages on the main body text, 89 figures and 6 tables. The obtained results were published in 18 scientific papers, including 3 articles in international journals and 2 articles in national journals, category A, 4 articles in proceedings and 9 publications at international conferences.

**Keywords:** coated systems, magnetron sputtering, mechanical properties, nano-microindentation, film hardness and complex hardness of coated structures, Young’s modulus, „pop-in” effect, „pop-out”, effect indentation size effects (ISE), dislocation rosettes.

**Field of study of the thesis:** physics of strength and plasticity, mechanical properties of materials. Physics of solid state - 133.04

**Aim of the work:** is devoted to elucidating the mechanism of interaction of the different thicknesses films with a substrate under nanomicroindentation, which is one of the important problems of modern materials science - deepening the understanding of the physics of deformation processes of nanocrystalline and dimensionally-limited materials.

**Objectives:** to conduct detailed studies of the mechanical properties and specific features of the deformation at the dislocational level, in dependence on the film thickness ( $t = 85, 470, 1000$  nm) and the  $P_{max}$  value, of the coated systems (CS) of the type MM (*Cu/LiF*) and MT (*Cu/MgO, Cu/Si*), obtained by the magnetron sputtering, and of the *LiF, MgO, Si* crystals, the substrates for CS.

**Scientific novelty and originality:** for the first time, dislocation rosettes in the substrate of *Cu/LiF* and *Cu/MgO* coated systems were revealed, showing the moment of the feedback start of the substrate during indentation, and the dependence on the magnitude of the applied load was identified. Three main stages in the deformation process of the „*Cu/substrate*” coated system were established: 1.  $\beta = h/t < 0,5$  ( $h$  is penetration depth of the imprint,  $t$  is film thickness) – plastic deformation is concentrated directly in the film volume, only elastic deformation is generated in the substrate; 2.  $0,5 < \beta \approx 1,0$  – deformation takes place in the film and in the film-substrate reciprocal influence zone, which is accompanied by plastic deformation in the substrate; 3.  $\beta > 1,0$  – extensive plastic deformation in the substrate, usually including all zones of the system: film – zone of reciprocal influence – substrate.

**Solved scientific problem and the theoretical significance:** direct evidence at the dislocation level has been obtained regarding the physics of the deformation process of a film/substrate CS. Substrate feedback was investigated in the process of the CS deformation under application of the external load. It has been identified the evolution of this process in dependence on the load value.

**Applicative value of the thesis:** by study of the evolution of dislocation structures around the indentations on the substrate surface, the deformation mechanism of the CS was established in dependence on  $P$ ,  $h$  and  $t$ . A common regularity was found for all film/substrate coated systems: the CS hardness is a mechanical parameter, composed of film and substrate hardness, the contribution of which gradually changes depending on the value of applied load. It has been demonstrated that the „soft-film/soft-substrate” structures become materials with higher  $H/E$  values compared to the copper and substrate plasticity index, in turn, the structures created on the basis of the „soft-film/hard-substrate” combination give the lower  $H/E$  values than the substrate, but are superior to the  $H/E$  value of polycrystalline *Cu*.

**Implementation of scientific results:** The scientific results were partially implemented in the instructive-educational process at the Technical University of Moldova, University ASM and Laboratory MPM „Iulia Boiarskaia” of IAPh ASM. An implementation document was obtained.

## LISTA ABREVIERILOR:

**SP** – structuri planare  
**SMEM** – sisteme micro-electromecanice  
**SNEM** – sisteme nano-electromecanice  
**SA (SC)** – sistemă acoperită (structură complexă)  
**TEM** – microscopul electronic de transmisie (transmission electron microscopy, *engl.*)  
**ISE** – efect de scară (indentation size effect, *engl.*)  
**J-H** – modelul Jönsson-Hogmark  
**B-R** – modelul Burnett-Rickerby  
**C-L** – modelul Chicot-Lesage  
**K** – modelul Korsunsky  
**P-C** – modelul Puchi-Cabrera  
**MO** – microscopia optică  
**AFM** – microscopia de forță atomică (atomic force microscopy, *engl.*)  
**MM<sub>i</sub>** – sistemă acoperită de tip ”moale-pe-moale”, legătură chimică ionică  
**MD<sub>ic</sub>** – sistemă acoperită de tip ”moale-pe-dur”, legătură chimică iono-covalentă  
**MD<sub>c</sub>** – sistemă acoperită de tip ”moale-pe-dur”, legătură chimică covalentă  
**c-s** – cristal-substrat  
**SA<sub>85</sub>, SA<sub>470</sub>, SA<sub>1000</sub>** – sisteme acoperite cu grosimea filmului de 85, 470 și respectiv 1000 nm  
**GND<sub>s</sub>** – dislocații geometric necesare (geometrically necessary dislocations, *engl.*)  
**SSD<sub>s</sub>** – dislocații statistic stocate (statistically stored dislocations, *engl.*)

## SIMBOLURI

**H** – nanomicroduritatea  
**H<sub>V</sub>** – microduritatea măsurată utilizând indentorul Vickers  
**E** – modulul Young  
**H/E** – indexul plasticității  
**H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>** - rezistența la deformația plastică  
**t** – grosimea filmului  
**P<sub>max</sub>** – sarcina maximă aplicată indentorului  
**β** – adâncimea relativă de penetrare a indentorului  
**h** – adâncimea de indentare  
**T<sub>top</sub>** – temperatura de topire  
**v** – viteza de deplasare a dislocațiilor  
**K<sub>Ic</sub>** – coeficientul rezistenței la distrugere  
**h<sub>s</sub>** – adâncimea zonei de covoierie elastică a suprafeței probei la aplicarea sarcinii maxime  
**h<sub>e-p</sub>** – partea componentă din adâncimea amprenteii care se restabilește elasto-plastic după descărcarea completă a sarcinii  
**h<sub>res</sub>** – adâncimea restantă (residual, *engl.*) a amprenteii după descărcarea completă a sarcinii

## INTRODUCERE

Dezvoltarea rapidă a nanotehnologiilor din ultimii ani tinde spre micșorarea continuă a dimensiunilor geometrice ale componentelor sistemelor micro- și nano-electromecanice (SMEM și SNEM), senzorilor, microroboților, peliculelor subțiri, precum și ale altor dispozitive din nanoindustrie.

Majoritatea dispozitivelor avansate care au contribuit la revoluția tehnico-științifică conțin filme subțiri care sunt depuse pe substraturi din alte materiale cu diferite proprietăți. Filmele subțiri reprezintă un strat de material cu grosimi ce variază de la câțiva micrometri până la câțiva nanometri proprietățile cărora diferă esențial de proprietățile materialelor volumice. Aceasta ne dă posibilitate de a crea materiale cu proprietăți noi. Structurile planare de tip film/substrat (sau strat/substrat) sunt pe larg utilizate în tehnologia semiconductorilor. Aplicații în alte domenii pot fi enumerate: straturi decorative și protectoare, acoperiri ce modifică coeficientul de reflexie sau refracție a dispozitivelor optice (lentile, celule solare, oglinzi), filme magnetice utilizate pe larg în dispozitivele de înregistrare și păstrarea informației (hard-diskuri), filme dielectrice sau conductoare (rezistoare, condensatoare, dispozitive piezoelectrice), senzori de depistare a produselor chimice lichide sau gazoase și altele.

Idea unui film subțire presupune, de regulă, existența unui substrat dintr-un material cu proprietăți și compoziție chimică diferită.

Cu toate că performanța și timpul de utilizare ale peliculelor metalice sunt determinate în primul rând de proprietățile lor electrice, ținem să menționăm că proprietățile mecanice de asemenea sunt de o importanță majoră pentru exploatarea de lungă durată. Neregularitățile ce apar în procesul depunerii peliculelor subțiri datorită influenței diferitor coeficienți de dilatare termică a peliculei și a substratului, precum și modificarea chimică și structurală, condiționează apariția macro - și microtensiunilor mecanice. Astfel sub acțiunea factorilor externi (variația temperaturii mediului ambiant, curentului electric etc.) apar procese de relaxare a microtensiunilor ce duc la fisurarea sau desprinderea peliculelor subțiri de substrat. Relaxarea microtensiunilor locale au ca rezultat formarea porilor sau extrudarea peliculelor subțiri precum și distrugerea omogenității lor. De aceea degradarea mecanică în timp a sistemelor film/substrat este o problemă de care depinde producerea în masă a unui sau altui dispozitiv. Ca urmare, apare întrebarea de studiere și îmbunătățire a durabilității materialelor film/substrat. O dezvoltare esențială în acest domeniu pentru determinarea proprietăților mecanice ale sistemelor film/substrat au obținut metodele de micro- și nanoindentare datorită simplității și universalității sale.

Luând în considerație că în ultimii ani o atenție deosebită este acordată elaborării și confecționării materialelor noi, în special structurilor planare și structurilor cu dimensiuni reduse, se cere efectuarea investigațiilor științifice moderne, având obiectivul pătrunderea profundă în natura fenomenelor care însoțesc procesul de indentare, elucidarea aspectului fizic al proceselor, precum și extinderea noțiunilor și cunoștințelor despre materiale în microvolum și nanovolum.

Simplitatea aparentă a metodelor de micro- și nanoindentare, în realitate ascunde o mare diversitate de procese fizice care au loc în material sub acțiunea sarcinii concentrate și influența diferitor factori interni și externi asupra acestor procese. Printre primii pot fi nominalizați: structura rețelei atomice, existența defectelor (vacanțe, atomi interstițiali, dislocații, frontiere între grăunțe, defecte de împachetare, frontiera între film și substrat, etc.), prezența impurităților precum și influența straturilor superficiale.

Afară de particularitățile menționate mai sus trebuie de notat încă un factor important, și anume factorul de scară, care poate avea loc la trecerea de la micropenetrare la nanopenetrare. Influența acestui factor se majorează odată cu diminuarea adâncimii amprente datorită aportului variatelor efecte specifice straturilor superficiale ale mostrei. Suprafața, în rezultatul particularităților sale obiective, se deosebește de proprietățile materialului în volum.

Apreciind proprietățile mecanice ale straturilor superficiale prin metoda măsurării micronanodurității la sarcini mici, unii autori [1,2] constată un strat superficial mai puțin dur, alții [3,4] - durificat, ceilalți afirmă, că straturile de la suprafață și din volum au o duritate și proprietăți mecanice identice. Toate cele menționate ne demonstrează că cercetarea proceselor legate de mecanismul deformării materialelor la micro- și nanoindentare este departe de soluționare și cere eforturi noi pentru a pătrunde în fizica acestor procese. Problema devine și mai acută dacă avem nevoie să cunoaștem proprietățile micro-nanomecanice ale materialelor complexe formate din două sau mai multe straturi din materiale cu compoziție chimică diferită.

În acest context domeniul de studiu al proprietăților mecanice prezintă un compartiment important în procesul de investigare a proprietăților structurilor compuse de tip "film/substrat".

**Actualitatea problemei.** Problema abordată în lucrare face parte din domeniul științific contemporan, și anume crearea materialelor noi avansate, cu proprietăți specifice, cerute în industria modernă. Importanța studierii proceselor fizice ce au loc la micro- și nanoindentare nu se limitează doar la necesitatea practicii, dar au și un caracter fundamental, prezentând un interes aparte pentru fizica plasticității și durabilității. Datorită complexității acestui proces elucidarea naturii evenimentelor ce au loc sub acțiunea indentorului e destul de dificilă. Până în prezent, spre exemplu, este discutabil mecanismul formării amprente și deplasării materialului pentru diferite obiecte solide, în special, în structuri cu dimensiuni reduse. Un mare rol aici aparține

cercetării influenței diverselor factori (tipul cristalului, temperatura de deformare, mărimea sarcinii și modul aplicării ei, etc.) asupra specificului decurgerii deformației plastice.

Tendința dublării numărului de tranzistori care pot fi amplasați într-un circuit integrat face ca numărul de interconectări metalice dintre componentele circuitelor integrate să crească exponențial, tot odată micșorând dimensiunile. Astfel, microstructura filmului și proprietățile mecanice sunt parametri critici care determină durabilitatea dispozitivelor rezultante. În ultimii 10 ani, microstructurile din cuprul sunt pe larg utilizate la interconectările electrice a componentelor circuitelor integrate, având o conductivitate mai mare și proprietăți mai înalte a electromigrației. Aceasta este foarte important având în vedere tendința spre dispozitive mai mici și minimizarea consumului de energie. Înlocuirea microstructurilor din *Al* și aliaje *Al-Cu* în tehnologia circuitelor integrate cu microstructuri de *Cu* implică inevitabil o schimbare nu numai în proprietățile electrice, dar și în proprietățile mecanice ale structurii noi, deoarece aceste două elemente diferă atât după duritate și proprietăți elasto-plastice, cât și după capacitatea de adeziune. În această ordine de idei, în ultimii ani, oamenii de știință precum și personalul ingineresc sunt tot mai cointeresați în cunoașterea proprietăților mecanice a sistemelor acoperite de tip film/substrat utilizate în sistemele microelectromecanice (SMEM) și nanoelectromecanice (SNEM). În afară de îmbunătățirea performanței și a timpului de utilizare a dispozitivelor produse cu participarea cuprului, problema dată posedă și un caracter fundamental. Datorită efectelor de scară și de suprafață, proprietățile mecanice ale materialelor la nivel de micro- și nanodimensiuni diferă de proprietățile materialelor volumice.

**Obiectul de studiu.** Ținând cont de cele menționate mai sus, s-a considerat important, pentru efectuarea unui studiu calitativ și profund, de a selecta un grup de studiu a sistemelor acoperite de tip film/substrat, și anume filme subțiri de *Cu* obținute pe diferite substraturi. În calitate de substrat s-au ales cristalele volumice cu o modificare treptată a tipului legăturii atomice cum ar fi cristalul ionic – *LiF*, cristalul iono-covalent *MgO* și cristalul covalent *Si*. Cristalele volumice *Cu* și *LiF* posedă multe proprietăți comune: structură cubică a rețelei cristaline, valori relativ asemănătoare a microdurității ( $H_{Cu} \approx 0,8$  GPa pentru *Cu*, și  $H_{LiF} \approx 1,1$  GPa pentru *LiF*) și proprietăți elastice și plastice destul de evidențiate. Acest fapt ne permite să obținem sistemul acoperit de tip „film-moale/substrat-moale”.

Spre deosebire de *LiF*, cristalele volumice *MgO* și *Si*, posedă valori mult mai mari ale microdurității în comparație cu cristalul de *Cu* ( $H_{MgO} \approx 8$  GPa pentru *MgO* și  $H_{Si} \approx 9,5$  GPa pentru *Si*) ceea ce ne permite crearea sistemului acoperit de tipul „film-moale/substrat-dur”.

Rozeta dislocațională care se formează la nanomicroindentare în substratul de *LiF* și *MgO*

la temperatura camerei poate fi evidențiată utilizând metoda de tratare chimică selectivă. Aceasta ne permite de a efectua o analiză a feedbackului (răspunsului) substratului în funcție de valorile sarcinii indentorului în studiul proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite (SA)  $Cu/LiF$  și  $Cu/MgO$  prin metoda de indentare dinamică.

În contextul celor expuse mai sus, luând în considerare asemănările și deosebirile dintre proprietățile rețelei cristaline și proprietățile elastice și plastice ale cristalelor menționate anterior, un interes deosebit prezintă răspunsul substratului al sistemelor acoperite de tipul  $Cu$ /substrat în urma acțiunii sarcinii concentrate în testările la nanoduritate.

**Scopul și obiectivele tezei.** Scopul principal al tezei îl constituie:

- studierea proprietăților mecanice (nanomicroduritatea ( $H$ ), modulul Young ( $E$ ), efectul de scară, efectele „pop-in” și „pop-out”, procesele de relaxare, indicele plasticității ( $H/E$ ),) ale SA de tip „film/substrat”, care se împart în două categorii specifice: „film-moale/substrat-moale” și „film-moale/substrat-dur” prin metoda de indentare dinamică;
- cercetarea mecanismelor extrem de complicate ale interacțiunii filmelor de diferite grosimi cu substratul la acțiunea sarcinii concentrate exterioare, și anume la nanomicroindentare;
- analiza feedbackului substratului asupra parametrilor mecanici principali în funcție de grosimea filmului și de valoarea sarcinii aplicate.

Pentru atingerea scopului lucrării au fost formulate următoarele obiective:

- obținerea SA de tip „film-moale/substrat-moale” – structura  $Cu/LiF$  (moale-pe-moale, MM) și „film-moale/substrat-dur” (moale-pe-dur, MD) – sistemele  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  prin metoda de pulverizare magnetron cu diferite grosimi: nanometrice ( $t_1=85$  nm), submicronice ( $t_2=470$  nm) și micrometrice ( $t_3=1000$  nm);
- analiza dependențelor „sarcină-adâncime”  $P(h)$ , „duritate-sarcină”,  $H(P)$ , „modulul Young-sarcină”  $E(P)$  a materialelor sus enumerate;
- evidențierea rozetelor dislocaționale ale amprentelor prin metoda de tratament chimic selectiv pe substratul SA de tip  $Cu$ /substrat pentru a evidenția feedbackul substratului asupra parametrilor durității complexe a sistemelor sus enumerate;
- cercetarea transferului de masă a materialului din regiunea nemijlocită a amprentelor obținute la testele de nanomicroindentare dinamică.

**Metodologia cercetării științifice.** Sistemele acoperite de tip film/substrat ( $Cu/LiF$  (probele SA-1, SA-2, SA-3);  $Cu/MgO$  (probele SA-4, SA-5, SA-6);  $Cu/Si$  (probele SA-7, SA-8, SA-9)) cu diferite grosimi ale filmului  $t_1=85$  nm (SA-1, SA-4, SA-7);  $t_2=470$  nm (SA-2, SA-5,

SA-8) și  $t_3=1000$  nm (SA-3, SA-6, SA-9) au fost obținute prin metoda de pulverizare magnetron la instalația Magnetron Sputering RF.

Pentru a realiza scopul și obiectivele propuse în lucrare, au fost utilizate variate metode de cercetare a proprietăților mecanice ale materialelor în studiu și anume:

- Microscopia optică: microscopul optic la reflexie Neophot, Amplival, microscopul interferometric MII-4; microscopul metalografic optic XJL-101 înzestrat cu monitorizare digitală.
- Cercetarea compoziției de fază prin difracție cu raze X: instalația ДРОН-УМ1.
- Măsurarea proprietăților mecanice prin metoda de nanomicroindentare dinamică: instalația Nanotester-PMT3-NI-02 echipat cu indentorul Berkovich și înzestrat cu soft pentru determinarea parametrilor mecanici din care principalii sunt modulul Young ( $E$ ) și duritatea ( $H$ ).
- Metoda de tratament chimic selectiv pentru evidențierea structurilor dislocaționale în substraturile SA cercetate în combinație cu microscopia optică.
- Investigațiile structurii fine a suprafeței inițiale a probelor și reliefului suprafeței din jurul și interiorul amprentelor efectuate în Centrul Național de Științe ale Materialelor al UTM la microscopul de forță atomică (AFM) SIS (Scan Imaging System) ULTRAObjective montat pe un microscop optic Zeiss AxioTech H/HD/HD-DIC.

#### **Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute.**

1. Pentru prima dată a fost efectuat un studiu detaliat la nivel dislocațional al proprietăților mecanice ale unei serii de sisteme acoperite (SA) de tip „film-moale/substrat-moale” ( $Cu/LiF$ ) și „film-moale/substrat-dur” ( $Cu/MgO$ ,  $Cu/Si$ ) cu diferite grosimi ale filmului,  $t=85, 470, 1000$  nm, prin metoda de nanomicroindentare dinamică într-un larg interval de sarcini  $P_{max}=(2\div 900)$  mN, precum și  $Cu$  policristalin,  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$  monocristaline, materiale servind bază pentru obținerea SA.
2. Au fost cercetate dependențele parametrilor de bază ( $H$ ,  $E$ ,  $H/E$ ) ce caracterizează proprietățile mecanice ale SA de valoarea sarcinii  $P$  și de grosimea  $t$  a filmului de  $Cu$ .
3. În premieră a fost aplicată o nouă abordare la cercetarea procesului de indentare dinamică, care constă în compararea particularităților ale curbelor  $P-h$  cu structurile dislocaționale din jurul amprentelor depuse pe materialele studiate. Aceasta a făcut posibilă determinarea la nivel dislocațional a mecanismului de deformare plastică la nanomicroindentare dinamică a SA.

4. Au fost identificate patru tipuri de salturi („pop-in”) evidențiate pe curbele „sarcină-adâncime”  $P(h)$  a SA și s-au stabilit mecanismele de deformare plastică și anume:
  - ✓ „pop-in”-1 apare la etapele inițiale de penetrare a indenterului, ca o manifestare a nucleării omogene a buclelor dislocaționale de alunecare în interiorul filmului;
  - ✓ „pop-in”-2 apare la momentul când în substrat se formează primele raze dislocaționale ale amprentelor;
  - ✓ „pop-in”-3 și „pop-in”-4 se formează ca rezultat al dezvoltării de mai departe a structurilor dislocaționale atât în film, cât și în substrat odată cu mărirea sarcinii  $P$  prin includerea sistemelor noi de alunecare, apariția proceselor de translație- rotație cauzate de mecanismul dislocațional, transformări de fază, iar uneori și crearea fisurilor.
5. S-a stabilit, că într-o gamă largă de sarcini la nanomicroindentare a SA „Cu/substrat” procesul de deformare trece prin trei etape majore: 1 – când  $\beta = h/t < 0,5$  ( $h$  – adâncimea de penetrare,  $t$  – grosimea filmului) deformarea plastică este concentrată în general în volumul filmului, în substrat formându-se, posibil, doar o slabă deformare elastică; 2 – la  $\beta \approx 1,0$  deformarea apare în film și în zona de influență reciprocă film/substrat; 3 – când  $\beta > 1,0$ , deformarea plastică se extinde în substrat, capturând toate nivelele tipice ale sistemului (film – zona de influență reciprocă film/substrat – substrat), treptat devenind mai complexă pe măsura majorării sarcinii.
6. S-a demonstrat din dependențele indicelui plasticității de valoarea sarcinii aplicate  $H/E(P)$ , că structurile „moale-pe-moale” devin materiale cu valori mai înalte ale  $H/E$  comparativ cu proprietățile policristalului  $Cu$  și monocristalului  $LiF$ ; la rândul său, structurile „moale-pe-dur” posedă valori mai mici a  $H/E$  în comparație cu monocristalele  $MgO$  și  $Si$ , însă sunt superioare policristalului  $Cu$ .
7. S-a estimat domeniul de aplicare a teoriei dislocaționale Gao-Nix la deformarea cristalelor ( $LiF$ ,  $MgO$ ,  $Si$ ) și SA de tip „MM” și „MD”, și a fost apreciată influența grosimii filmului  $Cu$  asupra deviației de la teoria Gao-Nix. Sa demonstrat că teoria Gao-Nix este potrivită pentru indentarea cristalelor cu viteze mari de deplasare a dislocației și în SA tipul „M” cu grosimea nanometrică a filmului. Abaterile de la teoria Gao-Nix este atât mai puternică, cu cât este mai mică viteza de deplasare a dislocațiilor în cristalele substrat și mai mare grosimea filmului nanocristalin.

**Problema științifică importantă solutionată.** Au fost elucidate la nivel dislocațional trei faze de deformare plastică a SA de tip film/substrat la nanomicroindentare, și anume: 1 – când  $\beta \approx (0,1 \pm 0,5)$  deformația plastică se distribuie preponderent în film, iar în substrat pot fi generate numai deformații elastice; 2 –  $\beta \approx (0,5 \pm 1,0)$  deformația are loc în film și în zona de influență film-



substrat;  $3 - \beta > 1,0$ , deformația plastică pătrunde în mare parte în volumul substratului, cuprinzând toate cele trei regiuni ale sistemului (film-zona de influență reciprocă-substrat).

Au fost evidențiate mecanismele extrem de complicate de interacțiune ale filmelor de diferite grosimi cu substratul la acțiunea sarcinii concentrate exterioare, și anume la nanomicroindentare.

**Semnificația teoretică.** Determinarea mecanismului de deformare la nivel dislocațional a SA de tip film/substrat (moale-pe-moale și moale-pe-dur) și dezvăluirea regularităților elasto-plastice specifice la nanomicroindentare au o valoare fundamentală prețioasă pentru fizica plasticității și durabilității și vor servi unui cerc larg de cercetători și tehnologi la aplicarea acestor regularități pentru studierea și obținerea altor structuri noi de tip MM și MT.

A fost apreciat domeniul de aplicare a teoriei dislocaționale Gao-Nix la deformarea cristalelor și SA de tip „MM” și „MD”. S-a demonstrat că teoria Gao-Nix este potrivită pentru indentarea cristalelor cu viteze mari de deplasare a dislocațiilor și în SA tipul „MM” cu grosimea nanometrică a filmului. Abaterea de la teoria Gao-Nix este atât mai puternică, cu cât este mai mică viteza de deplasare a dislocațiilor în cristalele de substrat și mai mare grosimea filmului nanocristalin.

**Valoarea aplicativă a lucrării.** Rezultatele investigațiilor comportării parametrilor mecanici (modulul Young, duritatea, efectul de scară, parametrii elasto-plastici și de relaxare, indicele plasticității, structurile dislocaționale create în zona amprentei în substrat) ale SA vor contribui la optimizarea alegerii nanocompozitelor noi cu proprietăți specifice utilizate în practică. Rezultatele obținute vor contribui și la elucidarea unor serii de probleme, cum ar fi transferul de masă de sub zona amprentei, semnificație fizică a dependenței „sarcina-adâncimea”, „sarcina-duritate” pentru SA de tip „film/substrat”. Datele experimentale și teoretice acumulate vor lărgi cunoștințele studenților și masteranzilor despre specificul deformării materialelor cu dimensiuni reduse într-o interacțiune complexă: film subțire submicronic și nanometric – zona de influență reciprocă film/substrat – substrat.

**Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:**

- Obținerea și caracterizarea structurală a sistemelor acoperite de tip film/substrat (Cu/substrat) de două categorii specifice: film-moale/substrat-moale – structura  $Cu/LiF$  și film-moale/substrat-dur – structurile  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  cu diferite grosimi ale filmului de  $Cu$ .
- Determinarea proprietăților mecanice ale structurilor Cu/substrat (modulul Young, nanomicroduritate, parametrii elasto-plastici și de relaxare, indicii plasticității, structurile

dislocaționale create în zona amprentelor) în funcție de valoarea sarcinii aplicate la nanomicroindentarea dinamică.

- Elucidarea fizicii procesului de indentare și cauzelor apariției efectelor pop-in și pop-out în diagramele sarcină-adâncime  $P(h)$ , ale structurilor noi create de tip Cu/substrat în urma acțiunii sarcinii concentrate.
- Evidențierea rozetelor dislocaționale ale amprentelor prin metoda de tratament chimic selectiv cu scopul estimării contribuției grosimii filmului și al feedbackul substratului asupra proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite de tip film/substrat.
- Stabilirea și explicarea apariției a celor trei etape de deformare plastică în sistemul film/substrat la nanomicroindentare și anume: 1 – deformarea plastică este concentrată în volumul filmului, în substrat apare doar deformare elastică ( $\beta < 0,5$ ); 2 – deformarea plastică se manifestă în film și în zona de influență reciprocă film/substrat ( $\beta \approx 1,0$ ); 3 – deformarea plastică se extinde în substrat capturând toate etapele sistemului: film – zona de influență reciprocă film/substrat – substrat ( $\beta > 1,0$ ).

Varietatea proprietăților specifice individuale ale sistemelor acoperite de tip film/substrat având aceeași compoziție chimică și obținute prin același procedeu tehnologic doar fiind diferite de un singur parametru – grosimea filmului.

#### **Implementarea rezultatelor științifice.**

Rezultatele obținute în lucrare au arătat că proprietățile mecanice ale sistemelor MM și MD depind de mai mulți factori interni și externi, demonstrând că modificarea cel puțin a unuia dintre ei conduce la crearea materialului nou cu proprietăți specifice. Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ la Universitatea Tehnică a Moldovei, Universitatea Academiei de Științe a RM și în Laboratorul Proprietăți Mecanice ale Materialelor „Julia Boiarskaia” al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Știință a Moldovei. A fost obținut act de implementare.

**Aprobarea rezultatelor.** Materialele tezei au fost prezentate la diferite conferințe științifice din țară și de peste hotare: 1). 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 23-26, 2008, Chișinău, Moldova; 2). 48-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», посвященная памяти М. А. Криштала, 15-18 сентября, 2009, Толльяти, Россия; 3). VI-я Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября, 2009, Москва, Россия; 4). Первые Московские чтения по проблемам прочности материалов, 1-3 декабря, 2009, Москва, Россия; 5). 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 13-17, 2010, Chișinău, Moldova; 6). 6<sup>th</sup> International Conference on

Materials Science and Condensed Matter Physics, september 11-14, 2012, Chişinău, Moldova; 7). 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chişinău, Moldova; 8). Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, book of abstracts, 29.05-06.06, 2014, Sozopol, Bulgaria; 9). 3<sup>rd</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Process, Book of abstracts, October 6-10, 2014, Miskolc-Lillafured, Hungary; 10). Proceeding of the 8<sup>th</sup> International Conference “Microelectronics and Computer Science”, October 22-25, 2014, Chişinău, Moldova; 11). 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2015, September 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova; 12). 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 12-16, 2016, Chişinău, Moldova.

### **Publicații:**

**Rezultatele principale ale tezei** au fost publicate în **18** lucrări științifice din care **3** articole în reviste internaționale și **2** în reviste naționale de categoria A, **4** articole în culegeri internaționale și **9** rezumate la conferințe internaționale.

### **Volumul și structura tezei.**

Teza a fost îndeplinită la Chişinău în anii 2008-2017, este scrisă în limba română și constă din introducere, cinci capitole, concluzii generale, bibliografie ce cuprinde **203** titluri. Conține **122** pagini de text, **89** figuri, **6** tabele și **9** Anexe.

**Cuvinte cheie:** sisteme acoperite, nanomicroindentare dinamică, pulverizare magnetron, proprietăți mecanice, nanoduritatea, microduritatea, modulul Young, „pop-in” efect, „pop-out” efect, efect de scară, rozete dislocaționale, mecanisme de deformare plastică.

### **Conținutul lucrării**

În *Introducere* se argumentează actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul și obiectivele tezei, precum noutatea științifică și importanța practică, și se expun succint tezele științifice înaintate spre susținere, lista conferințelor la care au fost expuse rezultatele lucrării date.

În *Capitolul 1* se prezintă o scurtă sinteză a cercetărilor în domeniul metodelor de studiere a proprietăților mecanice ale materialelor volumice și a sistemelor acoperite de tip ”film/substrat”, se examinează lucrările științifice ce au ca obiect de studiu materialele volumice și structuri planare precăutate în teză, apreciind atât laturile comune cât și divergențele ce se manifestă în analiza parametrilor mecanici de bază ale sistemelor acoperite.

În *Capitolul 2* succint se descrie metodologia experimentului efectuat la obținerea SA *Cu/LiF*, *Cu/MgO* și *Cu/Si* prin metoda de pulverizare magnetron. Se descrie metoda de cercetare

a proprietăților mecanice (modulul Young, duritate) la nanomicroindentare dinamică ale materialelor volumice – policristalul *Cu* și monocristalele *LiF*, *MgO* și *Si* materialele de bază pentru obținerea sistemelor acoperite, de asemenea, și a SA de tip „film-moale/substrat-moale” (MM) *Cu/LiF* și SA de tip „film-moale/substrat-dur” (MD) – *Cu/MgO* și *Cu/Si*. De asemenea sunt descrise metoda de evidențiere a dislocațiilor pe monocristalele *LiF* și *MgO* și pe substratule SA *Cu/LiF* și *Cu/MgO* prin metoda de tratament chimic selectiv în combinație cu microscopia optică. S-a cercetat microstructura filmelor de *Cu* al SA enumerate mai sus. Cu ajutorul microscopiei de forță atomică s-a estimat rugozitatea ( $R_a$ ) suprafețelor filmelor cercetate și s-au analizat procesele ce au loc în regiunea din apropierea amprentelor obținute la indentarea dinamică.

În **Capitolul 3** sunt descrise proprietățile mecanice și particularitățile deformării elasto-plastice a monocristalului *LiF* și a sistemelor *Cu/LiF*.

Din analiza detaliată a curbelor de deformare „sarcină-adâncime”  $P(h)$  obținute la testările de nanomicroindentare și evoluția rozetelor dislocaționale de pe substratul SA *Cu/LiF*, după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* s-au analizat cauzele efectelor „pop-in” (adâncirea bruscă a indentorului) atât la materialele volumice cât și la SA precăutate.

S-au analizat parametrii mecanici principali ale SA, modulul Young ( $E$ ) (mărime ce caracterizează măsura rigidității unui material elastic și izotrop) și nanomicroduritatea ( $H$ ) (mărime ce caracterizează rezistența materialului la deformarea plastică) care depind nemijlocit de desfășurarea procesului de deformare elasto-plastică la indentarea dinamică și care sunt determinați în baza diagramelor „sarcină-adâncime”, conform metodei clasice Oliver-Pharr.

În **Capitolul 4** sunt descrise proprietățile mecanice și particularitățile deformării elasto-plastice a monocristalului *MgO* și a cristalului semiconductor *Si* (100) ( $\rho = 4,5 \Omega \cdot \text{cm}$ , tipul –  $n$ , dopat cu fosfor), și a sistemelor acoperite *Cu/MgO* și *Cu/Si* obținute și cercetate prin metode similare ca și SA *Cu/LiF*. În pofida faptului că cristalele de *LiF* și *MgO* au aceeași structură cristalografică de tip *NaCl*, SA *Cu/MgO* diferă substanțial de SA *Cu/LiF*. Acest lucru se datorează diferenței unor proprietăți de bază și anume: i) tipul legăturii atomice la monocristalul *MgO* este iono-covalent, iar la *LiF* – ionic; ii) în ambele cristale la temperatura camerei în jurul amprentelor se formează rozete dislocaționale bine dezvoltate care pot fi evidențiate prin tratament chimic selectiv, însă viteza de deplasare a dislocațiilor în monocristalul *MgO* ( $v_{MgO} = 10^{-6} \div 10^{-2} \text{ cm/s}$ ) este esențial mai mică comparativ cu viteza de deplasare a dislocațiilor în *LiF* ( $v_{LiF} = 10^{-5} \div 10^0 \text{ cm/s}$ ); iii) microduritatea cristalului *MgO* ( $H_{MgO} \approx 8 \text{ GPa}$ ) este aproximativ de

8 ori mai mare față de  $LiF$  ( $H_{LiF} \approx 1,1$  GPa) și de 10 ori depășește  $H$  al cuprului ( $H_{Cu} \approx 0,8$  GPa), de unde rezultă că, SA  $Cu/MgO$  poate fi atribuit sistemului acoperite de tip „moale-pe-dur”, MD.

Spre deosebire de substraturile  $LiF$  și  $MgO$  ale SA  $Cu/LiF$  și  $Cu/MgO$ , monocristalul  $Si$  are o structură cristalină de tip diamant și legătură chimică covalentă. Astfel am obținut o serie de sisteme acoperite cu o modificare consecventă a tipului de legătură chimică în substraturi și anume: ionică → iono-covalentă → covalentă.

Din compararea microdureității monocristalului  $Si$  ( $H_{Si} \approx 9,5$  GPa) și a policristalului  $Cu$  ( $H_{Cu} \approx 0,8$  GPa) SA  $Cu/Si$ , similar SA  $Cu/MgO$ , se atribuie tipului „moale-pe-dur”, MD.

Din analiza detaliată a evoluției dislocațiilor în substratul SA  $Cu/MgO$ , după înlăturarea chimică a filmului de  $Cu$ , în combinație cu efectele „pop-in” din diagramele „sarcină-adâncime”  $P(h)$  s-a constatat apariția deformării plastice în substratul sistemului cercetat prin apariția primelor raze germinale a rozetei dislocaționale orientate pe planul (001) în direcția cristalografică  $\langle 100 \rangle$  numite raze „elicooidale” și cu creșterea valorii lui  $P_{max}$  rozetele dislocaționale se dezvoltă prin activarea razelor „marginale” orientate în direcția cristalografică  $\langle 110 \rangle$  formându-se ulterior rozete de dislocații „multirowed” cu o zonă centrală sofisticată prin densitate înaltă de dislocații ( $\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ).

Analiza diagramelor „sarcină-adâncime”  $P(h)$  obținute la indentarea dinamică a monocristalului  $Si$  și SA-7  $Cu/Si$  ( $t_1=85$  nm), spre deosebire de policristalul  $Cu$ , monocristalele  $LiF$ ,  $MgO$  și SA  $Cu/LiF$ ,  $Cu/MgO$  la etapa de încărcare nu este prezent efectul „pop-in”, însă pe curba ce caracterizează etapa de descărcare apar efectele „pop-out” și „elbow”, la baza cărora stau transformările de fază în volumul de sub amprenta materialului  $Si$  volumic.

Cu creșterea grosimii filmului pentru SA-8 ( $t_2=470$  nm) și SA-9 ( $t_3=1000$  nm) se evidențiază deformarea elasto-plastică din volumul filmului prin prezența efectului „pop-in” similar policristalului  $Cu$ , caracterizat de dislocațiile intragranulare și intergranulare în filmul sistemului cercetat. Din analiza topografiei regiunii din jurul amprentelor s-a demonstrat că deformarea plastică a filmului de  $Cu$  se bazează pe alunecarea dislocațională intragranulară și mai puțin alunecarea dislocațională intergranulare.

Astfel, s-a demonstrat că creșterea grosimii filmului de  $Cu$  duce la evidențierea etapelor specifice de deformare a SA  $Cu/Si$  și anume: filmul de  $Cu$ -zona de influență reciprocă-substrat. Ipoteza dată s-a confirmat și din analiza evoluției urmelor amprentelor pe substratul de  $Si$  după înlăturarea chimică a filmului de  $Cu$  a SA precăutate. Tot odată, s-a observat că creșterea grosimii filmului de  $Cu$  modifică fragilitatea substratului de  $Si$  fapt ce duce la mărirea semnificativă a modulului Young a SA  $Cu/Si$  în comparație cu monocristalul  $Si$ .

Rezultatele obținute la studierea SA  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  ne demonstrează modificarea a aportului filmului și substratului drept funcție a schimbării celor doi factori principali: grosimea filmului ( $t$ ) și valoarea sarcinii aplicate indentorului ( $P$ ). Acești factori influențează în mod opus asupra parametrilor mecanici ale sistemelor de tip „film-moale/substrat-dur”, factori care duc la crearea structurilor specifice, asigurând posibilitatea creării multitudinii de materiale cu proprietăți pur individuale cerute din start pentru utilizarea practică.

În **capitolul 5** sunt analizați factorii comuni și specifici deformării elasto-plastice a SA de tip „film-moale/substrat-moale” ( $Cu/LiF$ ) și „film-moale/substrat-dur” ( $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$ ) în procesul de micronanoindentare dinamică.

Analiza detaliată a curbelor „sarcină-adâncime” la sarcini mici ( $P_{max}=10$  mN) ne demonstrează, că deformarea SA de tip  $MM_i$  posedă un caracter similar policristalului  $Cu$  și monocristalului  $LiF$  care la rândul ei slab depinde de grosimea filmului. Pe de altă parte, SA de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  indică influența majorării grosimii filmului de  $Cu$  la procesul de deformare.

Pe măsura majorării sarcinii spre cea maximală ( $P_{max}=900$  mN) curbele de deformare a SA de tip  $MM_i$ , de asemenea și a SA de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  ne descrie trecerea treptată a regularităților deformării elasto-plastice de la SA de tip  $MM_i$  la SA de tip  $MD$  și anume, în condiții egale indentorul suferă o rezistență tot mai puternică a substratului:  $LiF \rightarrow MgO \rightarrow Si$ .

O particularitate comună atât a materialelor volumice cercetate ( $Cu$ ,  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$ ) cât și SA de tip  $Cu$ /substrat este prezența efectului de scară (ISE) în regiunea sarcinilor mici - în zona de nanoindentare. Pentru explicarea naturii fizice a efectului de scară (ISE) s-au calculat dependențele durtății teoretice  $H_{ISE}$  de valoarea sarcinii  $P$  utilizând modelului Gao-Nix bazat pe dislocațiile geometric necesare și dislocațiile statistic stocate pentru SA cercetate în scopul stabilirii motivelor cele mai probabile ale caracterului dependenței  $H_c(P)$  și cum evoluează în cazul SA  $Cu/LiF \rightarrow Cu/MgO \rightarrow Cu/Si$ .

În plus la parametrii sus menționați, s-a cercetat și parametrul numit „indicele al plasticității” ( $H/E$ ), ce are o valoare mare pentru aprecierea rezistenței materialelor la uzură: cu cât mai mare este valoarea parametrului  $H/E$  cu atât mai înaltă este rezistența la uzură. S-a demonstrat, că sistemele create în baza combinației „film-moale/substrat-dur”, cedează substratului dur la valorile indicelui plasticității, însă sunt superioare filmului, reprezentând prin sine un material nou, cu duritate mai înaltă decât la  $Cu$  datorită aportului substratului.

În final, sunt expuse concluziile generale și prezentate recomandările privind cercetările de perspectivă.

Rezultate experimentale suplimentare sunt prezentate în **Anexele 1-9**.

# 1. ASPECTE GENERALE ALE LEGITĂȚILOR DEFORMĂȚIEI PLASTICE A SISTEMELOR ACOPERITE (STRUCTURILOR PLANARE) LA APLICAREA SARCINII CONCENTRATE

## 1.1. Structuri planare de tip film/substrat.

Începând cu secolul 17 (spre exemplu lucrările lui Galileo Galilei, 1635) omenirea este interesată de cauzele ce duc la distrugerea corpurilor solide din mediul înconjurător. Aceasta a stat la baza dezvoltării mecanicii corpului solid.

S-a observat, că proprietățile mecanice ale corpului depind în deosebi de comportamentul colectiv al defectelor prezente în corpul solid și mai puțin de legăturile dintre atomi sau electroni.

Cu toate că există foarte multe lucrări teoretice și experimentale în acest domeniu, nimeni nu a reușit să descrie pe deplin procesele deformației elastice și plastice reale, deoarece ele reprezintă niște elemente neliniare, ireversibile și neechilibrate.

Crearea unei suprafețe sau a unei structuri a materialului cu proprietăți necesare este una din sarcinile preponderente a oricărei probleme ingineresti, fiindcă inițial suprafața materialului este supusă acțiunii complicate a mediului exterior.

În prezent, cea mai răspândită metodă de obținere a suprafețelor planare cu proprietăți mecanice noi, este bazată pe micșorarea dimensiunilor liniare a grăunțelor cristaline a materialelor volumice.

Mulți cercetători din stări metastabile cu temperaturi ridicate sau din compoziții nestehiometrice au obținut materiale și suprafețe noi cu o compoziție de fază neobișnuită, structură cvasiamorfa și cu grăunțe cristaline de dimensiuni nanometrice [1].

De exemplu, materialele ceramice obținute în baza oxizilor, carburilor, nitrurilor ale căror acoperiri se evidențiază printr-o duritate și rezistență deosebită la acțiunile chimice și termice externe sunt atașate la tipul de „acoperiri dure”. Tradițional termenul de „acoperiri dure” este utilizat pentru a evidenția proprietățile mecanice și tribologice înalte în comparație cu materialele existente [2].

În tehnologia semiconductorilor, la crearea sistemelor SMEM și SNEM, pe substraturi dure sunt crescute filme din materiale moi, obținându-se structuri de tip „film-moale/substrat-dur”.

Un interes deosebit prezintă și sistemele acoperite create din materiale cu proprietăți elastice și plastice asemănătoare, în rezultat se pot crea sisteme de tip „film-dur/substrat-dur”, „film-dur/substrat-moale” și „film-moale/substrat-moale”.

Pe de altă parte, trecerea de la materialele volumice la cristale de dimensiuni micro- sau nanometrice (filme subțiri) este însoțită de modificarea parametrilor rețelei cristaline. S-a observat, că pentru filmele subțiri din *Al*, *Bi*, *Pb* și *Ag* parametrul rețelei se micșorează odată cu micșorarea grosimii critice a filmului [3], iar Pinsker a depistat pentru filmele din *Cu*, că parametrul rețelei cristaline se mărește odată cu micșorarea grosimii filmului [3].

Și alți parametri ai *Cu* volumic, cum ar fi temperatura de topire (~1400 față de ~900 K pentru aliajele *Al-Cu*), rezistivitatea ( $1,7 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{m}$  în comparare cu  $2,7 \times 10^{-2}$  și  $3,0 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{m}$  a *Al* pur și aliajele *Al-Cu*) pot reduce timpul de propagare a semnalului prin interconexiunile metalice a componentelor circuitelor integrate [4].

În contextul de mai sus, domeniul de cercetare în această lucrare a fost determinat de studiul filmelor subțiri din *Cu* depuse pe diferite substraturi.

## 1.2. Modele aplicabile la studiul sistemelor acoperite de tip film/substrat

În prezent, una din cele mai utilizate metode de studiere a proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite de tip film/substrat este testarea la nanoduritate [5-33]. Aceste testări ne permit de a studia proprietățile mecanice precum ale filmului așa și ale sistemii acoperite ca un tot întreg, fără a separa filmul de substrat.

Compararea curbelor de încărcare-descărcare,  $P(h)$ , a sistemii acoperite și a curbei  $P(h)$  a materialului volumic utilizat ca substrat a structurii relevă modificările răspunsului elastic și plastic a sistemii în dependență de proprietățile mecanice ale suprafeței. Dificultatea în testele de nanoindentare a filmelor subțiri este de a evita aportul substratului asupra valorilor mărimilor modului Young și a durității filmului. Cerința standard în testările la nanoduritate este de a limita adâncimea de penetrare a indenterului la 1/10 din grosimea filmului, deși în literatura unde se sugerează această regulă nu are nici o bază fizică.

În cazul indentării dinamice cu un indenter conic sau piramidal, adâncimea de penetrare este direct proporțională cu raza suprafeței de contact. Astfel, în testele de indentare dinamică a filmelor subțiri adâncimea de penetrare depinde de raportul dintre raza suprafeței de contact  $a$  și grosimea filmului  $t$  și anume  $a/t$ . De asemenea, poate fi utilizat și parametrul  $h/t$ , unde  $h$  este adâncimea de penetrare, iar  $t$  – grosimea filmului. Primul parametru ( $a/t$ ) este util de aplicat în studiul filmelor dure pe substraturi moi, deoarece raza suprafeței de contact este aproximativ egală cu regiunea forțelor de tensiune de sub indenter. În cazul filmelor moi crescute pe substraturi dure, un mare interes prezintă parametrul al doilea ( $h/t$ ), deoarece ne indică cu cât adâncimea de penetrare se apropie de substrat [34, 35].



### 1.2.1. Modulul de elasticitate al sistemelor acoperite de tip film/substrat

Modulul de elasticitate este una din cele mai importante constante ce descrie proprietățile materialelor. În tehnologia filmelor subțiri, modulul Young este utilizat la determinarea tensiunilor remanente din difractogramele Röntgen, la calcularea tensiunilor termice sau a tensiunilor ce apar în urma deformațiilor, la analiza distrugerilor mecanice și nu în ultimul rând, la descrierea proceselor de desprindere a filmului de substrat. Relațiile dintre modulul Young,  $E$ , și alte constante fizice de asemenea pot fi folosite la studiul materialului investigat [34].

Este inevitabilă influența substratului la măsurarea modului de elasticitate Young a sistemelor acoperite de tip film/substrat. În literatura de specialitate sunt dezvoltate câteva metode teoretice de determinare a modului de elasticitate a filmelor subțiri [34-43].

În lucrările [34, 35] sunt analizate patru din aceste modele și comparate cu valorile obținute experimental a modului de elasticitate pentru filmele de grosimi  $0,5 \mu\text{m}$  și  $2 \mu\text{m}$  a sistemelor acoperite de tip  $Al/Si$  și  $Al/\text{safir}$  ( $Al/Al_2O_3$ ).

Primul model este bazat pe dependența liniară

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1}{E} + \frac{1-\nu^2}{E_i} \quad (1.1)$$

unde  $E_r$  este modulul de elasticitate redus. Luându-se în considerare adâncimea de penetrare relativă  $h/t$  pentru modulul de elasticitate se obține expresia

$$E = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} + \left( \frac{E_s}{1-\nu_s^2} - \frac{E_f}{1-\nu_f^2} \right) \frac{h}{t} \quad (1.2)$$

unde prin  $E_s$ ,  $E_f$  și  $E_i$  sunt notate respectiv modulele Young a substratului, filmului și a indentorului.

Bazându-se pe formula lui Gao [37], unde adâncimea relativă de penetrare  $a/t$  este înlocuită cu parametrul  $h/t$  se consideră al doilea model, al cărui modul de elasticitate este descris de relația

$$E = \frac{E_s}{1-\nu_s^2} + \left( \frac{E_f}{1-\nu_f^2} - \frac{E_s}{1-\nu_s^2} \right) \cdot \left\{ \frac{2}{\pi} \arctan \frac{t}{h} + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left[ (1-2\nu) \frac{t}{h} \ln \left( 1 + \frac{h^2}{t^2} \right) - \frac{ht}{h^2 + t^2} \right] \right\} \quad (1.3)$$

În expresia (1.3) prin  $\nu = \nu_s = \nu_f$  este notat coeficientul efectiv Poisson.

În modelul al treilea s-a luat în calcul dependența exponențială obținându-se expresia

$$E = \frac{E_s}{1-\nu_s^2} + \left( \frac{E_f}{1-\nu_f^2} - \frac{E_s}{1-\nu_s^2} \right) \cdot e^{-\frac{ah}{t}} \quad (1.4)$$

unde  $\alpha$  este un coeficient de ajustare [38].

În ultimul model este luat în calcule modelul propus de Doerner și Nix [39] a cărei relația empirică are următoarea formă

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_f^2}{E_f} (1 - e^{-\alpha t/h}) + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} e^{-\alpha t/h} \quad (1.5)$$

În urma studiului s-a observat, că numai modelul trei (expresia exponențială – (1.4)) poate descrie datele obținute experimental pe ambele grosimi ale filmului al sistemelor *Al/Si* și *Al/safir*. Dependența liniară nu poate descrie satisfăcător rezultatele experimentale, mai ales în cazul adâncimilor mici de penetrare. Cauza fiind, că grosimea filmului de sub indector se modifică: (i) în urma curgerii plastice a filmului de sub indector și substratul dur; (ii) în momentul determinării valorii  $E$  suprafața de contact se găsește sub presiune mare și filmul se comprimă elastic.

Formula Gao (1.3) poate da o interpretare corectă a dependenței dintre adâncimea de penetrare și modulul de elasticitate redus, dar deviațiile sunt foarte mari, deoarece este o soluție analitică a interacțiunii cilindrului rigid cu corpul elastic semi infinit pe care este crescut filmul.

Modelul Doerner și Nix [39] descrie bine rezultatele experimentale în cazul filmului a cărui grosime este de 2  $\mu\text{m}$ , însă formula dată nu poate descrie modulul de elasticitate a filmului cu grosimea de 0,5  $\mu\text{m}$ , mai ales în regiunea adâncimilor mici de penetrare.

Din cele expuse mai sus, observăm că, determinarea modulului de elasticitate a filmului este indisolubil legată și de proprietățile substratului. Întotdeauna v-a exista o contribuție a substratului pentru orice valoare a sarcinii aplicate indectorului. În regiunea de indentare, sarcina aplicată este susținută nu numai prin comprimarea nemijlocită a filmului în direcție verticală, dar există compresiuni care acționează asupra indectorului și în direcții laterale. Astfel, regula de 1/10 din grosimea filmului nu este pe larg aplicată la determinarea modulului Young a filmelor subțiri, datorită existenței nemijlocite a comprimării elastice în substrat.

Calculul analitic al distribuției tensiunilor în sistemele acoperite de tip film/substrat din curbele  $P(h)$  la testele de nanoindentare este foarte complicat. Caracterul tensiunilor din regiunea apropiată indectorului este descrisă în majoritatea cazurilor prin metoda elementelor finite [41-50]. Aceste metode analitice sunt bazate de obicei pe soluții numerice ale ecuațiilor concrete.

## 1.2.2. Duritatea sistemelor acoperite de tip film/substrat

Măsurarea valorii durității filmului sistemelor acoperite de tip film/substrat este cantitativ mai dificil în comparație cu modulul de elasticitate, datorită interacțiunii complicate a regiunilor elasto-plastice ce apar sub indentor atât în film, cât și în substrat la momentul indentării dinamice. În prezent, cercetările științifice sunt concentrate la determinarea adâncimii critice de penetrare a indentorului în filmul studiat, până la care acțiunea substratului este minimă [16].

Valoarea adâncimii de indentare relativă ( $\beta=h/t$ ) este foarte distinctă pentru diferite sisteme acoperite și de fapt duritatea măsurată variază în dependență de valoarea sarcinii aplicate indentorului, de grosimea filmului și nu în ultimul rând, de proprietățile elastice și plastice a materialelor volumice din care este obținută structura de tip film/substrat [51-55].

Pe parcursul anilor au fost elaborate mai multe modele de determinare a durității filmului, utilizându-se valorile durității complexe ( $H_c$ ) obținute în urma indentării dinamice. Majoritatea modelelor precăutate în literatura de specialitate sunt bazate pe dependența liniară a durității complexe și anume:

$$H_c = H_s + a(H_f - H_s), \quad (1.6)$$

unde  $H_f$  și  $H_s$  sunt respectiv duritatea filmului și a substratului, iar  $a$  – coeficient ce descrie cantitativ contribuția durității filmului la duritatea măsurată și depinde de modelul cercetat la descrierea durității sistemelor compozite.

În anul 1965 Bückle definește empiric valoarea coeficientului  $a$  în funcție de factorul de pondere asociat straturilor „zonei de influență” în regiunea de indentare [16, 56, 57].

Cercetătorii Jönsson și Hogmark în anul 1984 propun un alt model ce descrie duritatea complexă, la baza căruia stă ideea, că sarcina cu care acționează indentorul asupra sistemelor acoperite este suportată de aria suprafeței de contact dintre proba studiată și indentor [58]. Mulți autori consideră, că acest model nu descrie comportamentul deformației reale în timpul indentării dinamice.

Sargent (1986) sugerează, că duritatea complexă a structurilor de tip film/substrat este determinată de ponderea medie a volumului deformației plastice în film ( $V_f$ ) și în substrat ( $V_s$ ):

$$H_c = H_f \frac{V_f}{V} + H_s \frac{V_s}{V}, \quad (1.7)$$

unde  $V = V_f + V_s$ .

Burnett și Rickerby consideră că este necesar să se utilizeze factorul de pondere a volumelor deformației plastice în film și în substrat. Astfel relația (1.7) pentru filme moi pe substraturi dure obține forma:

$$H_c = H_f X^3 \frac{V_f}{V} + H_s \frac{V_s}{V}, \quad (1.8)$$

iar pentru filme dure crescute pe substraturi moi

$$H_c = H_f \frac{V_f}{V} + H_s X^3 \frac{V_s}{V}, \quad (1.9)$$

unde  $X = \left( \frac{E_f H_s}{H_f E_s} \right)^n$ . Experimental s-a obținut, că  $n$  posedă valori cuprinse în intervalul  $\left( \frac{1}{2} \div \frac{1}{3} \right)$  [58, 59].

Mai recent (1998), Korsunsky și coautorii bazându-se pe energia cheltuită în timpul indentării, propun un alt model ce descrie duritatea complexă a structurilor de tip film/substrat și anume:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \frac{t}{\alpha} \left( \frac{h}{t} \right)^2} \quad (1.10)$$

În expresia dată,  $\alpha$  este o constantă a cărei valoare este dominată de raportul  $K_c/H_s$ , în cazul existenței fisurilor în film ( $K_c$  – rezistența la distrugere), de raportul  $H_f/H_s$  a structurii deformată plastic și, de asemenea, de grosimea  $t$  a filmului din componența structurii [60-62].

Korsunsky și coautorii [60] studiază un șir larg de sisteme acoperite de tip film/substrat prin diferite metode experimentale, în deosebi, metoda la macro- și microindentare Vickers și la nanoindentare. Analizându-se comportamentul durității complexe a structurilor de tip film/substrat de la adâncimi mici în comparare cu grosimea filmului, unde predomină deformația plastică a filmului, până la adâncimi macroscopice, unde comportamentul durității complexe este

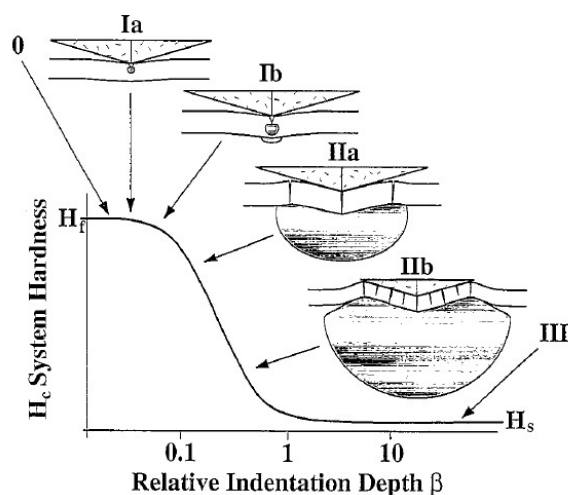


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a mecanismelor de deformare a structurilor de tip film/substrat în cazul prezentei fracturilor în film [60, p. 181].

dominat de substrat, autorii observă, că comportarea generală a sistemelor acoperite la testările de nanoindentare depinde de cinci mecanisme de deformare, în cazul când în film sunt prezente fracturi (Figura 1.1):

- regiunea 0 – predomină doar răspunsul elastic al filmului (în Figura 1.1 nu este indicat),
- regiunea I – inițial apare deformația elasto-plastică localizată în film și deformația total elastică în substrat, care apoi generează enclave elasto-plastice în substrat, ceea ce duce la întinderea/deformarea filmului și posibile fracturi de-a lungul diagonalelor amprentei de indentare,
- regiunea IIa – predomină deformarea substratului urmată de deformarea filmului care generează fractură circulară în volumul filmului, creându-se o insulă de „acoperire moartă”,
- regiunea IIb – continuă fracturarea circulară în film conformându-se deformației plastice a substratului,
- regiunea III – predomină deformarea substratului, iar energia absorbită de film care duce la alungire, fracturare, deformare a filmului este nesemnificativă în comparație cu valoarea energiei disipate la deformarea plastică a substratului.

Puchi-Cabrera cu coautorii [63-65] pornind de la idea, că duritatea complexă depinde de volumul deformației plastice în film și în substrat și utilizând diagrama geometrică a suprafeței indenterului și efectul de scară descris de legea lui Meyer obțin:

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \exp\left(-k \left(\frac{h}{t}\right)^n\right). \quad (1.11)$$

În acest model se presupune, că aportul substratului la duritatea complexă se evidențiază odată ce indenterul străbate delimitarea artificială determinată de unele fracțiuni din grosimea filmului, dar nu în cazul când indenterul penetrează zona de interfață dintre film și substrat. În expresia (1.11)  $k$  și  $n$  sunt parametrii ce descriu viteza de modificare a durității când regiunea plastică se apropie de delimitarea artificială. Valoarea acestor parametri este obținută prin extrapolarea datelor obținute experimental și posedă valori:  $n$  în intervalul (0,4÷0,9) iar  $k$  – (1,9÷4,9).

În ciuda acestor discuții analitice și adeseori empirice, nu există astăzi nici o relație matematică care să descrie comportamentul durității filmului a unui spectru larg de sisteme acoperite. În absența unei reguli riguroase, cea mai folosită la moment este legea referitor la adâncimea de penetrare de 0,1 din grosimea filmului. Totodată, metodele de modelare a elementelor finite indică, că în cazul sistemelor acoperite de tip film-moale/substrat-dur duritatea filmului poate fi considerată dacă adâncimea de penetrare a indenterului este de aproximativ 0,3

din grosimea filmului [16, 50]. După cum vedem, în prezent întrebarea legată de determinarea valorii adevărate a durității (la fel și a modulului Young) precum a filmului așa și a sistemii acoperite în întregime rămâne a fi departe de rezolvare și se cer studii noi mai profunde în acest domeniu.

### 1.3. Structuri planare de tip *Cu*/substrat.

Dezvoltarea rapidă a industriei electronice și a tehnologiilor în ultimele decenii, crearea materialelor noi cu dimensiuni nanometrice au adus la elaborarea metodelor noi pentru aprecierea proprietăților mecanice. Este important de a clarifica comportamentul mărimilor fizice ce caracterizează proprietățile mecanice ale structurilor noi și de a compara aceste valori la diferite nivele de precizie a măsurărilor efectuate, și în ce măsură legăturile indentării dinamice nedistructive elucidate la etapa precedentă pot fi utilizate pentru explicarea fenomenelor la etapa ulterioară.

Tendința înlocuirii *Al* în interconexiunile electrice în circuitele integrate cu interconexiuni din *Cu*, *Ag*, *Au* și aliajele lor a generat necesitatea studiului caracteristicilor electrice și magnetice, și nu în ultimul rând, și a parametrilor ce descriu proprietățile elastice și plastice, adeziune, rezistență la fracturare a sistemelor acoperite de tip *Cu*/substrat [66, 67].

În continuare vom analiza succint factorii ce descriu comportamentul proprietăților elastice și plastice a sistemelor acoperite de tipul *Cu*/substrat cunoscute în literatura de specialitate.

#### 1.3.1. Modulul Young al structurilor *Cu*/substrat

În lucrarea [68] Shugurov și coautorii cercetează proprietățile mecanice ale filmelor de *Cu*, cu grosimi  $t=500$  nm, crescute prin metoda de pulverizare magnetică pe diferite substraturi (*Si*, *Ti*, *Cu* și *Al*), utilizând metoda Oliver-Pharr [21, 69]. În rezultatul măsurărilor au fost obținute următoarele dependențe a modulului Young pentru sistemele acoperite  $E_c$  de adâncimea relativă de penetrare a indentorului  $h/t$  (Figura 1.2). S-a observat, că cu mărirea adâncimii de penetrare a indentorului modulul Young  $E_c$  tinde către valoarea modulului Young a substratului  $E_s$ , deoarece câmpul tensiunilor elastice nu se localizează numai în film chiar și la adâncimi mici de penetrare. Pentru sistemele acoperite studiate, unde  $E_f > E_s$  (*Cu/Al*) și  $E_f < E_s$  (*Cu/Si*) valorile modulului Young variază brusc în intervalul  $h/t=(0,1 \div 1,0)$  a adâncimii relative. De asemenea, pentru  $h/t \leq 0,2$  valoarea modulului Young a filmului de *Cu* crescut pe substratul de *Si* este aproape de valoarea modulului Young a *Cu* volumic ( $120 \div 130$  GPa) [70].

Spre deosebire, în cazul filmului de *Cu* crescut pe substratul de *Al*, valoarea modulului Young chiar și la adâncimi mici de penetrare este esențial mai mică. Acest fapt ne dovedește, că

substratul de *Al* este expus deformației elastice începând cu adâncimi mici de penetrare.

Pentru sistema acoperită de tip *Cu/Ti*, unde filmul și substratul posedă caracteristici elastice asemănătoare ( $E_f \approx E_s$ ), modulul de elasticitate Young nu depinde de adâncimea de penetrare a indentorului și variază în jurul valorii modulului Young a *Cu*-volumic.

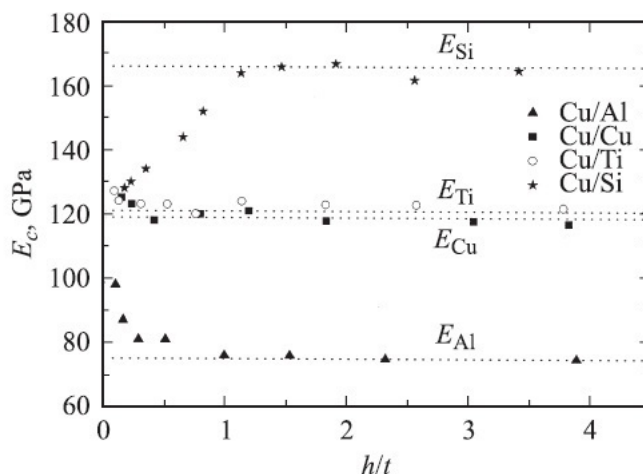


Fig. 1.2. Dependența modulului Young a filmelor de *Cu* crescute pe diferite substraturi de adâncimea relativa de penetrare a indentorului [68 p. 1010].

Hong și alții, autorii lucrării [71], studiază modulul de elasticitate Young al filmelor de *Cu* depuse pe substratul de *Si* prin metoda de galvanizare (electroplating process) cu diferite grosimi. La baza studiului a fost utilizată metoda de nanoindentare și testarea prin îndoire a micro-consolei (micro-cantilever beam bending test) [72, 73]. Prin metoda de nanoindentare s-a observat, că pentru filmul de *Cu* cu grosimea de 3,0  $\mu\text{m}$  valoarea modulului Young este de 123 GPa, dar pentru filmul a cărei grosime este de 12,0  $\mu\text{m}$  mărimea dată are valoarea de 99 GPa (Figura 1.3a). Se observă, că modulul Young a filmelor de *Cu* obținute prin galvanizare descrește odată cu mărirea grosimii filmului.

Luându-se în considerare, că modulul de elasticitate măsurat în testele la nanoduritate depinde de rugozitatea suprafeței [74-78] și de grosimea filmului de *Cu*, adâncimea de penetrare a indentorului nu a depășit valoarea de 600 nm pentru valori a rugozității de 10÷30 nm.

De asemenea, teoretic în direcție perpendiculară din analiza texturii (*the texture analysis*) a fost calculat modulul Young și comparat cu valorile experimentale (Figura 1.3b). Aceste rezultate au fost confirmate și la testările prin îndoire a microconsolei.

Dependența modulului Young al filmelor de *Cu* de grosimea lor s-a observat și de autorii lucrării [79]. În acest caz filmele de *Cu* sunt obținute prin aceeași metodă de pulverizare, dar având grosimi de 0,2, 0,5, 1 și 2  $\mu\text{m}$ . De asemenea, în această lucrare a fost observat, că dimensiunile grăunțelor filmului – factor ce contribuie la valoarea rugozității suprafeței studiate, se măresc odată cu mărirea grosimii filmului. Teoretic, modulul de elasticitate nu trebuie să

depindă de dimensiunile grăunțelor și de grosimea filmului. În acest caz micșorarea modului de elasticitate poate fi explicat prin faptul că, filmele de o grosime mai mare posedă o densitate mai mică a grăunțelor. De asemenea creșterea esențială a rugozității cu mărirea grosimii filmului influențează la determinarea suprafeței de contact dintre indenter și filmul cercetat. Proprietăți asemănătoare a modului Young au fost observate și la alte tipuri de filme [80-84].

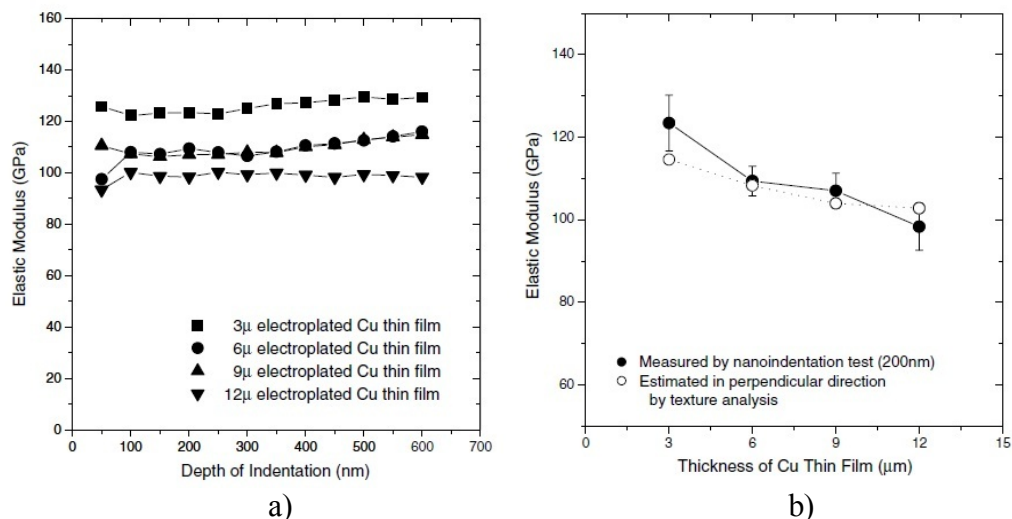


Fig. 1.3. Dependențele modului de elasticitate a filmelor de *Cu* a) - cu diferite grosimi măsurate prin metoda de nanoindentare, b) - compararea valorilor modului Young determinate prin metoda de nanoindentare și cele calculate din direcție perpendiculară din analiza texturii filmului [71 p. 1406].

După cum vedem, cercetările efectuate la diferite SA ne demonstrează că în sistemele neomogene de tip film/substrat modulul Young (spre deosebire de materiale omogene) reprezintă un parametru cu valori variabile în dependență de mai mulți factori interni și externi. Astfel, problema determinării naturii fizice a modului de elasticitate în sisteme film/substrat rămâne până când nerezolvată și necesită continuarea investigațiilor.

### 1.3.2. Duritatea sistemelor acoperite de tipul *Cu*/substrat

Pe parcursul a mai multor decenii ai secolului XX, mulți cercetători au încercat să ocolească dependența durității materialelor studiate de sarcina aplicată indenterului. În anii 60 ai secolului trecut Pilipciuc B. I., analizând la acel moment teoria durității, ajunge la concluzia că duritatea nu poate fi caracterizată de un singur număr, dar de o dependență. În anii 1980, Aleohin V. P. constată că există 4 forme fundamentale a dependenței durității de sarcina aplicată indenterului, și anume: a) cu mărirea sarcinii aplicate indenterului microduritatea crește; b) cu mărirea sarcinii aplicate indenterului microduritatea scade; c) cu mărirea sarcinii aplicate indenterului microduritatea mai întâi crește apoi scade; d) cu mărirea sarcinii aplicate indenterului microduritatea rămâne constantă [85].



Începând cu anii 90 ai secolului trecut, în literatura dedicată metodelor de cercetare a durității materialelor, a apărut o discuție acută, care continuă și astăzi, referitor la argumentele ce descriu dependența durității materialelor de sarcina aplicată indentorului [86-95]. Dependența durității  $H$  de valoarea sarcinii  $P$  aplicate indentorului și reprezintă efectul de scară, iar în literatura engleză de specialitate este numit *indentation size effect (ISE)*. Există multe ipoteze privind cauzele apariției efectului *ISE* la determinarea durității materialelor. Printre acestea pot fi enumerate:

- la adâncimi mici de penetrare a indentorului predomină restabilirea elastică;
- dimensiunile amprente de indentare sunt comparabile cu distanțele de propagare a dislocațiilor; cu alte cuvinte, indentarea volumului cristalelor liber de dislocații (*dislocation-free volume of crystal*) când dimensiunea amprente este comparabilă cu distanțele interdislocaționale;
- dimensiunile grăunțelor;
- anomalia curgerii plastice în straturile superficiale ( $< 1\mu\text{m}$ ) datorită relaxării mai intensive a proceselor interdislocaționale;
- efectele de barieră: a suprafeței atomar pure; a suprafeței libere reale; a suprafeței care conține un gradient majorat de densitate dislocațională;
- apariția unui strat durificat datorită polisării mecanice a probei studiate [96-97];
- mărirea erorii absolute la măsurarea dimensiunilor amprente odată cu micșorarea adâncimii de penetrare [98];
- geometria neideală a indentorului la adâncimi mici de penetrare [99-102] și altele.

În urma studiului efectuat prin metoda de micro- și nanoindentare a durității metalelor cu structură cristalină cubică cu fețe centrate [103-105] se observă, că în regiunea  $h \lesssim 30\text{ nm}$  dislocațiile nu joacă un rol decisiv în comportamentul plasticității. Predomină mecanismul creării și deplasării neechilibrate a defectelor punctiforme. Mecanismele de difuziune în această regiune au un aport neesențial, deci duritatea crește odată cu mărirea adâncimii de penetrare  $h$ . Odată cu creșterea dimensiunilor amprente de indentare, mecanismele dislocaționale predomină și duritatea se micșorează, dar mai monoton în comparație cu relația Hall-Petch [106-109]. În cazul când dimensiunile caracteristice ale formațiunilor dislocaționale care se deplasează consecvent sunt mici în comparație cu adâncimea de penetrare a indentorului, granițele regiunii deformate local își micșorează aportul asupra mecanismului curgerii plastice și valoarea durității rămâne constantă.

În contextul celor expuse mai sus, fenomenul *ISE* este observat și în cazul sistemelor

acoperite de tip film/substrat. În lucrarea [110] sunt prezentate investigațiile filmelor de *Al*, ale căror grosimi variază de la 250 nm până la 2500 nm. În Figura 1.4a) este prezentată dependența durității complexe de adâncimea de indentare relativă  $h/t$  pentru filmul cu grosimea de 1000 nm. Se observă, că odată cu mărirea adâncimii amprentei duritatea scade, similar efectului de scară (*ISE*) a materialelor volumice, urmată de o porțiune unde duritatea complexă este constantă. Apoi, duritatea începe să crească odată cu creșterea adâncimii de penetrare, unde predomină aportul substratului asupra durității complexe a structurii de tip film/substrat (efectul substratului). Porțiunea constantă și creșterea ulterioară a durității complexe a filmului de *Al* nu a fost observată la materialele volumice. Acest fenomen poate fi explicat prin durificarea filmului datorită gradientului deformației plastice puternice a filmului între indenter și substrat.

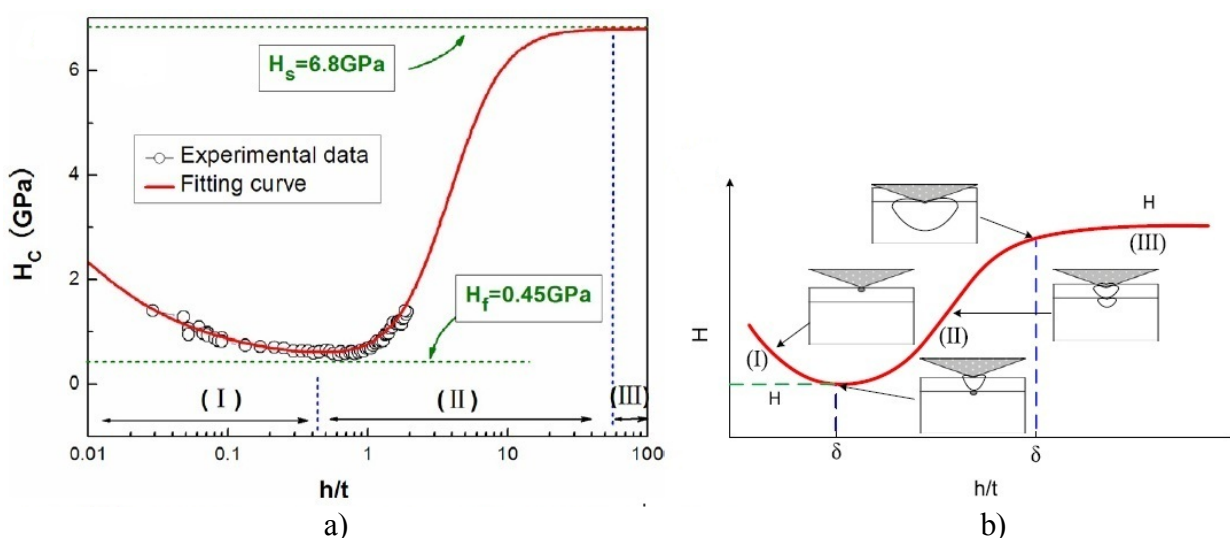


Fig. 1.4. Dependența durității complexe de adâncimea de indentare relativă  $h/t$  : a) - pentru SA *Al*/sticlă cu grosimea filmului de 1  $\mu\text{m}$ ; b) - schema evoluției răspunsului plastic a SA film/substrat odată cu creșterea sarcinii aplicate la indentarea dinamică [110 p. 7, 8].

După cum este ilustrat în Figura 1.4b), acest proces poate fi divizat în trei regiuni principale: în regiunea I se evidențiază plasticitatea locală a filmului, unde este prezent ISE; în regiunea II apare plasticitatea locală a substratului - combinație a ISE și efectul substratului; și în final regiunea III – predomină plasticitatea substratului.

În contextul celor expuse mai sus și din literatura de specialitate [111-116] observăm, că pentru a măsura duritatea filmului adâncimea de penetrare a indenterului nu trebuie să depășească regiunea I (vezi Figura 1.4b), sau să satisfacă legea 0,1 din grosimea filmului [117, 118], lege considerată dură pentru sistemele acoperite de tipul „film-moale/substrat-dur”. În această ordine de idei, măsurând duritatea complexă și luându-se în considerare modele (Jönsson și Hogmark [17], Burnett și Rickerby [58, 59], Korsunsky [60], Puchi-Cabrera [63-65] (vezi paragraful 1.2) se determină duritatea filmului.

Autorii lucrării [119] studiază filmele de *Cu* cu grosimi de la 25 nm până la 500 nm crescute prin metoda de pulverizare magnetron pe stratul de *SiO<sub>2</sub>*, în prealabil obținut termic pe substratul de *Si*. Valorile durității complexe obținute la nanoindentare sunt analizate prin metoda Oliver-Pharr [21, 69]. Datele obținute în urma testelor la nanoindentare sunt extrapolate și comparate cu cinci modele a durității complexe: Jönsson și Hogmark (J-H), Burnett și Rickerby (B-R), Chicot și Lesage (C-L), Korsunsky (K) și Puchi-Cabrera (P-C) și sunt prezentate în Figura 1.5.

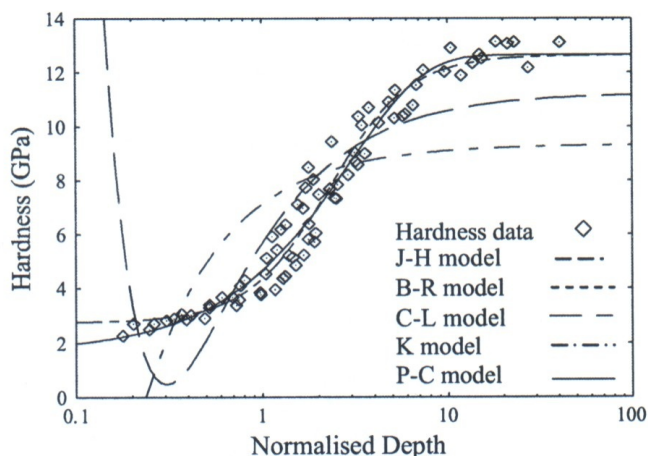


Fig. 1.5. Extrapolarea durității complexe determinate experimental cu duritatea descrisă de modele J-H, B-R, C-L, K, P-C [119 p. 36].

În urma studiului, s-a observat, că modelele Korsunsky și Puchi-Cabrera se potrivesc cel mai bine cu datele măsurate și pot fi utilizate la descrierea durității filmului și substratului în cazul sistemii acoperite cercetate.

De asemenea, și la alte structuri modelul Korsunsky descrie bine comportamentul durității complexe măsurate experimental, de exemplu, la filmele de *Ni* crescute pe substratul de *Cu* [120, 121] și filmele din *Ag* cu diferite dimensiuni a grăunțelor crescute pe substratul de *SiO<sub>2</sub>/Si* [81].

Duritatea complexă a structurilor de tip film/substrat depinde îndeosebi și de proprietățile elastice și plastice a substratului. În această ordine de idei, în lucrarea [68] este descris comportamentul durității complexe a filmelor de *Cu* crescute pe diferite substraturi, cum ar fi *Si*, *Ti*, *Cu* și *Al*. Structurile menționate sunt obținute prin metoda de pulverizare magnetron a *Cu* volumic a căror grosime este de  $t=500$  nm. Valoarea medie a dimensiunilor grăunțelor filmului de *Cu* este de aproximativ 35 nm. Testele la nanoduritate sunt efectuate cu indentorul Berkovich, iar sarcina aplicată variază în intervalul  $P=(0,5\div 300)$  mN. Dependențele durității complexe sunt obținute prin metoda Oliver-Pharr [21, 69]. Valorile durității complexe obținute experimental sunt extrapolate cu modelul Korsunsky propus pentru determinarea durității reale a filmului de *Cu*. În Figura 1.6 sunt prezentate dependențele durității complexe a filmului de *Cu* crescut pe

diferite substraturi în funcție de adâncimea relativă de penetrare a indentorului  $h/t$ .

Din Figura 1.6 se observă, că caracterul dependenței și valoarea durității măsurate a filmului de  $Cu$  diferă esențial de la substrat la substrat. Pentru structura  $Cu/Ti$ , ținându-se seama că duritatea materialelor volumice are valori apropiate  $H_{Cu}=1,0$  GPa și  $H_{Ti}=2,9$  GPa, duritatea complexă nu depinde de adâncimea de penetrare a indentorului și variază în jurul valorii de 2,9 GPa.

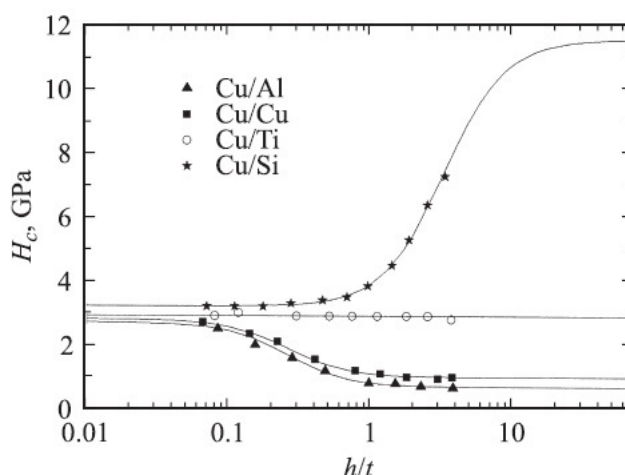


Fig. 1.6. Dependența durității filmului de  $Cu$  crescut pe diferite substraturi de adâncimea relativă de penetrare a indentorului [68 p. 1008].

Duritatea complexă a filmului de  $Cu$  crescută pe substratul de  $Si$  ( $H_{Si}=11,6$  GPa, structură de tip film-moale/substrat-dur) prezintă variații slabe în intervalul  $(0,1 \div 1,0)$  a adâncimii relative de penetrare a indentorului, apoi crește brusc.

Diametral opus se comportă duritatea complexă a filmelor de  $Cu$  crescute pe substraturile de  $Cu$  și  $Al$  ( $H_{Al}=0,7$  GPa, structură film-dur/substrat-moale) și anume, în intervalul  $h/t=0,1 \div 1,0$  se observă o scădere apoi în continuare valoarea mărimii  $H_c$  nu se modifică cu creșterea adâncimii de penetrare. În cazul structurii  $Cu/Ti$ , comportamentul durității complexe este datorită faptului că ea reprezintă o compoziție omogenă din punct de vedere a durității  $H_f \approx H_s$ .

Pentru structura  $Cu/Si$ ,  $H_f < H_s$ , până când indentorul se apropie de suprafața de separare film-substrat ( $h/t < 1,0$ ), deformarea plastică este localizată nemijlocit în interiorul filmului, deci duritatea măsurată reflectă răspunsul filmului. Dacă indentorul străbate această graniță de separare, se evidențiază deformarea plastică a substratului de  $Si$ , ce duce la creșterea durității atingând valoarea caracteristică substratului. În cazul filmelor de  $Cu$  crescute pe substraturi de  $Cu$  și  $Al$ , unde  $H_f > H_s$ , la adâncimi mici de penetrare a indentorului predomină deformarea localizată în film, iar când adâncimea relativă de penetrare întrece valoarea  $h/t=0,1$  se evidențiază aportul substratului.

După cum a fost menționat mai sus, în baza modelului Korsunsky au fost estimate valorile

durității filmului de *Cu* și anume: pentru structura *Cu/Si* –  $H_f=3,2$  GPa; *Cu/Cu* –  $H_f=2,8$  GPa; *Cu/Al* –  $H_f=2,7$  GPa, care sunt în bună concordanță cu valoarea  $H_f=2,9$  GPa a sistemelor acoperite *Cu/Ti*. Variația valorii durității filmului de *Cu* este datorată cauzei apariției fenomenului extrudării materialului în jurul amprente de indentare („pile-up”) – structura *Cu/Si* ( $H_f < H_s$ ) și diametral opus pentru structurile *Cu/Cu* și *Cu/Al* ( $H_f > H_s$ ) materialul filmului din jurul amprente de indentare se adâncește („sink-in”).

Analiza lucrărilor prezentate mai sus ne-au demonstrat ca dependențele durității complexe de adâncimea relativă a amprente,  $H(h/t)$ , sau altfel  $H(P)$ , a sistemelor film/substrat, și în special a SA *Cu*/substrat, au o formă complexă determinată de tipul substratului și valoarea sarcinii aplicate indentorului. Cu toate acestea, datele bibliografice suferă de o lipsă generală a cercetărilor profunde fizice. În toate ele se studiază proprietățile mecanice (modulul Young și duritatea), în baza cărora se calculează diferite modele analitice cu compararea ulterioară a acestor modele cu rezultate experimentale, însă fără cercetarea proceselor fizice, și anume, fără studiul mecanismelor de deformare la nivel dislocațional. Dar tocmai analiza structurilor dislocaționale care apar în substrat la indentare cu diferite sarcini poate da un răspuns clar la întrebarea care este feedbackul (răspunsul) substratului și la ce etapă de penetrare a indentorului deformarea substratului se include în proces.

În prezent sunt cunoscute unele lucrări în această direcție unde la nivel dislocațional se studiază particularitățile creării zonei deformate sub indentor. În [122] la SA *GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* au fost efectuate cercetările zonei deformate sub indentor în stratul *GaN* prin metoda microscopiei electronice de transmisie. Studii similare au fost efectuate și în lucrarea [123]. Însă, în aceste lucrări autorii au urmărit scopul de a studia proprietățile plastice ale stratului, în loc de structura compozită în întregime.

Particularitățile creării răspunsului substratului de *Si* la indentarea prin metoda Vickers a sistemelor acoperite *ITO/Si* ( $t_f=470$  nm) cu diferite sarcini ( $P=10; 30; 50; 200; 500$  mN) au fost cercetate în lucrarea [124]. După cum se știe, la temperatura camerei dislocațiile induse la indentare în *Si* sunt strâns localizate în jurul amprente. De aceea pentru vizualizarea lor autorul a efectuat tratament termic al probei ( $T=1000$  K timp de 1 oră) care a activat mișcarea dislocațiilor la distanțe considerabile (distanțe ce au întrecut de câteva ori diagonala amprente). Prin aceasta au fost evidențiate 3 momente generale la interacțiunea sarcinii concentrate asupra sistemelor *ITO/Si*: i) la sarcini suficient de mici ( $P=10$  mN) pentru adâncimea maximă de penetrare ( $h/t \approx 0,7$ ) tensiunea mecanică aplicată se distribuia preponderent în peliculă; ii) cu creșterea adâncimii de penetrare până la momentul, când grosimea filmului deja este depășită ( $h/t \approx 1,0$ ), dar dislocații marginale și elicoidale încă nu apar, pe suprafața substratului apăreau zone

tensionate, care repetau zonele tensionate în film și nu erau dependente de orientarea cristalografică a substratului ci erau condiționate, în mare parte, de forma geometrică a indentorului; iii) după depășirea adâncimii critice de penetrare ( $h/t > 1,0$ ), substratul prelua tensiunea indentorului și o distribuia conform originii cristalografice a substratului.

Luând în considerație mișcarea foarte joasă a dislocațiilor la  $T_c$  în cristalul-substrat  $Si$ , precum și diferența geometrică între indentorul Vickers și Berkovich este de așteptat pentru alte SA unele modificări comparativ cu rezultatele obținute în lucrarea [124]. Din acest motiv prezintă un interes deosebit de a efectua cercetări la nivel dislocațional pe alte sisteme strat/substrat având mobilitate înaltă a dislocațiilor în substrat și utilizând ambele tipuri de indentori (Vickers și Berkovich).

Astfel, analiza bibliografică a arătat prezența diferitor abordări științifice pentru rezolvarea problemei de evaluare corectă a durității sistemelor acoperite de tip film/substrat. Cu toate acestea, în ciuda cantității mari de date acumulate în literatura de specialitate cu privire la deformarea SA prin metoda de micro-, nanoindentare dinamică, până în prezent, nu există dovezi directe la nivel dislocațional cu privire la fizica procesului de indentare a SA. Nu se știe când și cum se începe răspunsul (feedback-ul) substratului la aplicarea sarcinii externe cu indentorul Berkovich și care este evoluția procesului în funcție de valoarea sarcinii aplicate.

#### **1.4. Concluzii la capitolul 1**

- Sistemele acoperite de tip film/substrat sunt pe larg utilizate în multe dispozitive din industria modernă. În dependență de metoda de depunere a filmului pe substrat, depistarea factorilor externi ce duc la fisurarea sau desprinderea filmului de substrat, degradarea mecanică în timp a sistemelor acoperite poate fi mărită durată de exploatare a dispozitivelor fabricare în baza lor. Influența acestor factori asupra sistemelor acoperite diferă în funcție de structura rețelei atomice, existența defectelor, prezența impurităților și nu în ultimul rând, de proprietățile elastice și plastice a materialelor volumice din care se obțin sistemele acoperite de tip film/substrat. Proprietățile mecanice ale sistemelor acoperite mai depind de grosimea filmului, adeziune, rugozitate, dimensiunile grăunțelor, de mărimea sarcinii aplicate, de substrat, etc.
- În prezent, o atenție sporită se acordă cercetării proprietăților mecanice ale filmului, mai puțin mecanismului deformării elastice și plastice a sistemelor acoperite ca un tot întreg pe când SA de fapt prezintă prin sine un material nou, proprietățile cărora diferă de cele ale componentelor din care ele sunt formate. În ultimii ani, cu certitudine putem afirma, că nu este logic de vorbit despre existența filmelor subțiri ca un material independent. Prezența

substratului conduce la modificarea comportamentului proprietăților mecanice atât a filmului cât și a substratului.

- La descrierea proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite sunt utilizate pe larg metodele de micro- și nanoindentare datorită simplității și universalității sale. Însă, cunoașterea fizicii proceselor legate de mecanismul deformării sistemelor acoperite de tip film/substrat este departe de soluționare. Anume rezolvarea acestor probleme va deschide calea spre crearea SA cu proprietăți mecanice necesare pentru diferite aplicații practice noi.
- În literatura de specialitate sunt descrise diferite modele analitice și empirice ale valorilor parametrilor ce caracterizează proprietățile mecanice ale filmelor subțiri, cum ar fi modulul Young ( $E_f$ ) și duritatea ( $H_f$ ). Însă până în prezent nu este stabilit mecanismul proceselor de deformare care ar explica pe deplin comportamentul acestor parametri pentru un spectru larg de sisteme acoperite. De asemenea, încă nu este cunoscută fizică unui alt factor important pentru SA, și anume efectul de scară (ISE), care constă în creșterea durității cu diminuarea adâncimii de penetrare, datorată efectelor specifice straturilor superficiale. Toate problemele sus menționate se află ca subiect de cercetare în grupuri internaționale și menționate în literatura științifică contemporană.
- În urma analizei bibliografice efectuate s-au fixat următoarele **obiective de studiu ale lucrării date:**
- Crearea structurilor de tip “ film moale – substrat moale” –  $\text{Cu/LiF}$  și film moale – substrat dur  $\text{Cu/MgO}$  și  $\text{Cu/Si}$  cu dimensiuni nano metrice, sub-micronice și micronice a filmului de  $\text{Cu}$  ;
- caracterizarea proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite de tip „film-moale/substrat-moale” și „film-moale/substrat-dur” în dependență de:
  - ✓ grosimea filmului;
  - ✓ sarcina aplicată și adâncimea de penetrare a indenterului prin metoda de nanomicroindentare dinamică;
  - ✓ proprietățile mecanice ale materialelor volumice utilizate în calitate de substrat;
  - ✓ tipul legăturilor chimice și de viteza de deplasare a dislocațiilor la temperatura camerei în substraturile alese;
- studierea mecanismelor de interacțiune între film și substrat, stabilindu-se etapele procesului de deformare și anume „film – zonă de influență reciprocă film/substrat – substrat”???, utilizând o gamă largă de valori ale sarcinii aplicate la nanomicroindentarea sistemelor acoperite „ $\text{Cu}$ /substrat”.

Dezvoltarea și aprofundarea cunoștințelor ce țin de esența fizică a metodelor de testări mecanice vor contribui enorm la utilizarea mai rațională și efectivă a lor în practica ingineriei și

cercetărilor științifice. Piatră de temelie în elucidarea fizicii procesului de micro- nanopenetrare este investigarea mecanismului formării amprentei de duritate. În acest caz apare întrebarea, ce fel de mecanisme de deformare participă la procesul creării amprentei în sisteme acoperite de tip film/substrat. Ținem să menționăm că datorită caracterului complicat al procesului de deformare la penetrare, fizica acestui proces în mai multe aspecte rămâne încă neclar și cere investigații ulterioare. Anume astfel de investigații vor fi redată în actuala teza.



## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTULUI

### 2.1. Caracterizarea generală a materialelor în studiu

Crearea unei sisteme acoperite de tip film/substrat (sau strat/substrat) necesită inițial cunoașterea caracteristicilor mecanice ale materialelor din componența ei. Aceasta ne permite să evaluăm aportul calitativ și cantitativ a parametrilor componentelor de bază asupra durabilității și plasticității structurii noi.

În prezenta lucrare pentru creșterea filmelor s-a folosit policristalul de *Cu* ce posedă structură cristalină cubică cu fețe centrate (Figura 2.1a). Fiecărei celule elementare îi revin 4 atomi, iar în jurul unui atom sunt amplasați la distanțe minime alți 12. Deci numărul coordonativ al *Cu* este egal cu 12 și este construit după principiul rețelelor compacte dens. Planul împachetării compacte pentru metalele cu rețea cubică cu fețe centrate este planul octaedrului  $\{111\}$ , iar direcția împachetării compacte – diagonala feței cubului  $\langle 110 \rangle$ . Astfel cristalul de *Cu* posedă elemente de alunecare  $\{111\}\langle 110 \rangle$  [5, 6].

La obținerea sistemelor acoperite de tip „film-moale/substrat-moale”, în calitate de substrat s-a ales monocristalul de *LiF*. Simplitatea legăturii chimice și a structurii cristalografice, de asemenea existența metodelor de investigație bine dezvoltate și a unui număr mare de rezultate științifice v-a contribui la o interpretare corectă a rezultatelor obținute în lucrarea dată [7-9]. Monocristalul *LiF* este în stare să se deformeze plastic la extindere până la câteva procente în condițiile temperaturii de cameră [10].

Rețeaua cristalină a monocristalului *LiF* este de tipul *NaCl*, ce prezintă prin sine două rețele cubice cu fețe centrate, suprapuse și deplasate una față de cealaltă de-a lungul feței cubului cu  $\frac{1}{2}$  din lungimea lui (Figura 2.1b). Numărul coordonativ este egal cu 6. Elemente tipice de alunecare sunt  $\{110\}\langle 110 \rangle$ . Planul de despicare este  $\{001\}$  [5].

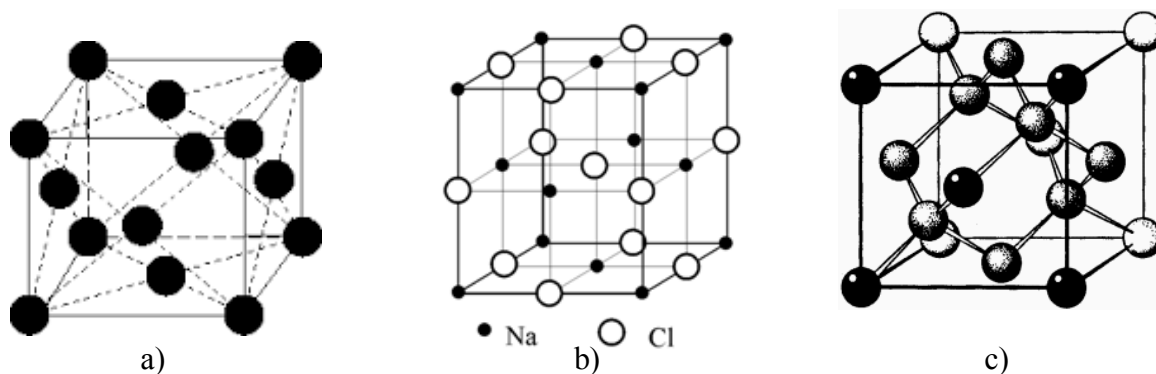


Fig. 2.1. Structurile elementare cristaline ale: a) - cuprului (*Cu*), b) - clorurii de sodiu (*NaCl*) și c) - diamantului.

În calitate de substrat a sistemului acoperite de tip „film-moale/substrat-dur” au fost selectate monocristalele de  $MgO$  și  $Si$ . Cu toate că monocristalul  $MgO$  are aceeași rețea cristalină de tip  $NaCl$  și aceleași elemente de alunecare și despicare, tipul legăturii atomice este iono-covalent, iar microduratea este aproximativ de opt (8) ori mai mare în comparație cu  $LiF$ .

Spre deosebire de  $LiF$  și  $MgO$ , cristalul semiconductor  $Si$  posedă o structură cristalină de tip diamant, ce prezintă prin sine două rețele cubice cu fețe centrate introduse una în alta și deplasate reciproc în direcția diagonalei la o pătrime ( $1/4$ ) din lungimea ei (Figura 2.1c). Fiecare atom al celulei elementare este înconjurat de 4 cei mai apropiați atomi și egal depărtați de el formând o rețea tetraedrică. Numărul coordonativ este egal cu 4. Între atomi acționează legături durabile covalente orientate în direcția  $\langle 111 \rangle$ . Planurile principale de alunecare sunt  $\{111\}$ , iar direcțiile principale de alunecare  $\langle 110 \rangle$  [7-11]. Cristalul  $Si$  se caracterizează printr-o fragilitate sporită și o plasticitate scăzută la temperaturi mai joase de  $0,4T_{top}$  ( $T_{top}$  - temperatura de topire).

Pe de altă parte, cristalele de  $LiF$  și  $MgO$  posedă o înaltă viteză de deplasare a dislocațiilor ( $v_{LiF}=10^{-5} \div 10^0$  cm/s;  $v_{MgO}=10^{-6} \div 10^{-2}$  cm/s) spre deosebire de viteza mică de deplasare a dislocațiilor în cristalul de  $Si$  ( $v_{Si}=10^{-7} \div 10^{-4}$  cm/s) [7-11]. În cristalul de  $Si$  rozeta dislocațională ce apare în jurul amprentei de indentare la temperatura camerei formează o zonă submicronică foarte densă ce poate fi vizualizată doar cu ajutorul microscopului electronic de transmisie (TEM). În schimb, deformarea prin aplicarea sarcinii concentrate a monocristalelor de  $Si$  este însoțită de diferite transformări de fază. La o presiune tipică de (11,3÷12,5) GPa creată sub indentor densitatea inițială de siliciu cristalin ( $Si-I$ ) crește cu 22%, ajungând la  $Si-II$  (tip de structură  $\beta-Sn$ ), ceea ce reprezintă o fază metalică care are loc la etapa de încărcare a indentorului. Această fază este instabilă și la descărcarea indentorului se transformă în faza  $Si-III$  (BC8 - structură centrată la fețe) și/sau  $Si-XII$  (R8 - structură romboedrică) [12, 13].

Proprietatea materialului de a se împotrivi uzurii este caracterizată prin valoarea durității ( $H$ ), iar împotrivirea la deformațiile elastice fără distrugeri de valoarea modului Young ( $E$ ).

Suprafețele planare sunt caracterizate și de raportul  $H/E$  numit „indice al plasticității” [14]. Eficacitatea acoperirilor depinde de rezistența la deformația plastică, sau limita curgerii plastice, proporțional raportului  $H^3/E^2$  și rezistența la distrugere ( $K_{Ic}$ ).  $K_{Ic}$  este proporțional relației  $G_c = \pi a^2 \delta_c^2 / E$ , unde  $G_c$  este viteza critică de disipare a energiei deformaționale,  $a$  – lungimea fisurilor,  $\delta_c$  – tensiunea de distrugere în starea liniar-elastică de stres [2, 15].

Din relațiile sus enunțate, reiese că eficacitatea acoperirilor poate fi ridicată măbind duritatea  $H$  și micșorând valoarea modului Young  $E$ .

Este bine știut ca, determinarea durității  $H$  a materialelor este una din problemele clasice ale științei materialelor. Procedura de măsurare a durității se reduce la penetrarea suprafeței

probei studiate cu un indenter dur, studiindu-se amănunțit rezultatul deformării prin diferite metode.

## **2.2. Nanomicroindentarea dinamică – metoda principală de studiu al proprietăților mecanice ale materialelor de tip film/substrat**

În ultimii 20 de ani, metoda de indentare dinamică nedistructivă a materialelor este utilizată pe larg în diferite laboratoare de cercetare a materialelor. Standardul internațional ISO 14577 cu compartimentele 1-3 [16, 17] adoptat în anul 2002, desemnează trei regiuni la testările sub acțiunea sarcinii concentrate: macro- ( $2\text{ N} \leq P \leq 30000\text{ N}$ ), micro- ( $P < 2\text{ N}$ ,  $h > 200\text{ nm}$ ) și nano- ( $h \leq 200\text{ nm}$ ), unde  $P$  este sarcina aplicată indenterului,  $h$  – adâncimea de penetrare a indenterului în proba cercetată.

Metoda dată ne dă posibilitate de a depista tabloul fizic al proceselor ce au loc în proba examinată în timpul măsurărilor și a tensiunilor remanente după finisarea experimentului. De asemenea, metoda de indentare dinamică ne permite ușor de a varia sarcina aplicată indenterului, care are o importanță substanțială la studierea efectelor de scară, ultimele depinzând de grosimea filmului sau de dimensiunile grăunțelor cristaline ale materialului.

În această metodă este aplicat procedeul de penetrare în regim de majorare treptată a sarcinii aplicate indenterului de la 0 până la  $P_{max}$ , apoi de descreștere treptată până la 0. Înregistrarea continuă în mod automat a adâncimii penetrării  $h$  a indenterului în materialul studiat de valoarea sarcinii aplicate  $P$ , ne permite monitorizarea procesului de încărcare/descărcare. Valorile  $P$  și  $h$  obținute în urma procesului de indentare sunt reprezentate în diagrama  $P=f(h)$  (Figura 2.2), care este un analog al diagramei tradiționale tensiune-deformare relativă  $\delta=f(\varepsilon)$  la testările de întindere și de compresiune [18-20].

Din Figura 2.2 putem deduce sensul fizic al parametrilor ( $h_c$ ,  $h_s$ ,  $h_{res}$ ,  $h_{e-p}$ ), părți componente ale adâncimii maxime ( $h_{max}$ ) a indenterului la etapele de încărcare-descărcare:

- $h_c$  este adâncimea contactului indenter-probă la aplicarea sarcinii maxime;
- $h_s$  este adâncimea zonei de covoiere elastică a suprafeței probei la aplicarea sarcinii maxime;
- $h_{e-p}$  este partea componentă din adâncimea amprente care se restabilește elasto-plastic după descărcarea completă a sarcinii;
- $h_{res}$  este adâncimea restantă (residual, *engl.*) a amprente după descărcarea completă a sarcinii.

În literatura de specialitate sunt descrise mai multe metode de obținere a informației despre proprietățile mecanice ale materialelor. Însă în majoritatea metodelor duritatea  $H$  este determinată din raportul sarcinii aplicate indenterului și suprafața de contact  $A_c$  dintre indenter-proba studiată (duritatea după Meyer), și anume:

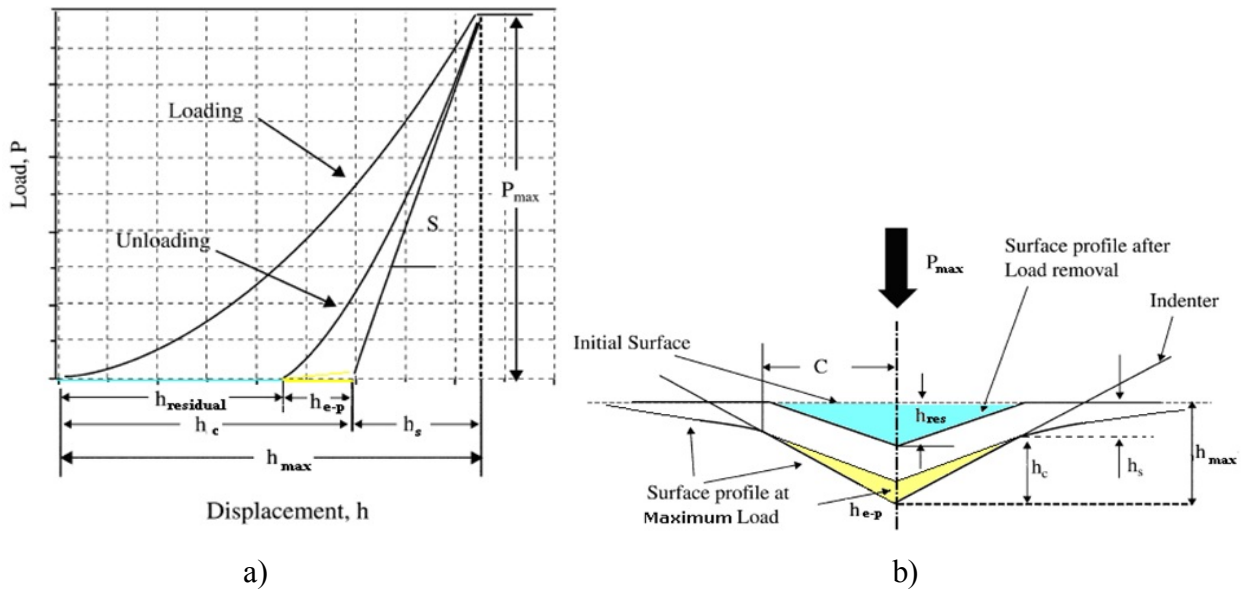


Fig. 2.2. Diagrama tipică „sarcina-deplasare”,  $P(h)$ , a) - care evidențiază repartizarea adâncimii maxime ( $h_{max}$ ) a indentorului în patru părți componente ( $h_c$ ,  $h_s$ ,  $h_{res}$ ,  $h_{e-p}$ ) în decursul procesului de încărcare-descărcare la indentarea dinamică și b) - distribuția schematică a acestor componente în volumul materialului testat pe secțiunea transversală.

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2.1)$$

Valoarea mărimii  $A_c$  nu se măsoară nemijlocit, dar este estimată din adâncimea de contact  $h_c$ .

În prezent, la baza standardelor internaționale pentru efectuarea testărilor de indentare dinamică stă metoda propusă în anul 1992 de W. Oliver și G. Pharr [21].

Metoda de nanoindentare ne permite [22-29]:

- măsurarea valorii nanodurității restabilite și nerestabilite, de a aprecia valoarea nanodurității la orice etapă de testare: la adâncirea indentorului în material, sarcina  $P$  crește de la 0 până la  $P_{max}$  (etapa de încărcare), menținerea indentorului în material la sarcina  $P_{max}$  (fluaj) și la înlăturarea indentorului din material, sarcina indentorului descrește de la  $P_{max}$  până la 0 (etapa de descărcare);
- descrierea caracterului elasto-plastic al materialelor care nu pot fi supuse deformării plastice în macroteste, datorită fragilității pronunțate (de exemplu ceramica, sticle metalice, carburi, nitruri, boruri metalice, nanotuburi etc.);
- evaluarea coeficientului de rezistență la fisurare și al energiei de fisurare din salturile pantelor diagramei  $P=f(h)$  la etapa de încărcare și descărcare. În literatură aceste salturi sunt numite „pop-in” și „pop-out” efecte;
- modelarea cu ajutorul nanoindentorului a proceselor de oboseală și uzură a materialelor prin indentarea multiplă în aceeași regiune sau prin zgâriere;

- determinarea grosimii filmului, adeziunii, durității, modulului de elasticitate Young ale sistemelor acoperite de tip film/substrat;
- calcularea exponentei în expresia lui Meyer  $P=Ch^n$ .

Metoda dată ne mai permite determinarea corectă a valorilor  $H$ ,  $S$ ,  $E$  într-un interval larg de sarcini și alte caracteristici a materialului luându-se în considerare rotunjirea indentorului, încovoierea elastică a suprafeței în regiunea de contact indentor-probă și altele. Mărimea  $h_c$ , necesară pentru calcularea mărimii  $H$ , în metoda Oliver-Pharr [21] se determină din relația  $h_c = h_{\max} - \varepsilon_c \frac{P_{\max}}{S}$ , unde  $S = \frac{dP}{dh}$  - rigiditatea de contact și se determină din ramura curbei  $P(h)$  la etapa de descărcare (vezi Figura 2.2a);  $\varepsilon_c$  - un coeficient ce depinde de geometria indentorului. Pentru indentorul de formă conică  $\varepsilon_c=0,72$ , iar pentru cazul când indentorul are forma unui piston plat  $\varepsilon_c=1$ . Conform standardului ISO 14577 [16], coeficientul  $\varepsilon_c$  în cazul indentorului Berkovich este egal cu 0,75.

Ținem să menționăm, ca atunci când testările se efectuează la valori mari a sarcinii ( $P_{\max} \geq 1$  N) indentorii Berkovich și Vickers pot fi considerați ideali și suprafața de contact  $A_c = 24,5h_c^2$ . Însă pentru sarcini mici este necesar de luat în considerare forma reală a vârfului indentorului. Metodele de determinare a dependenței  $A_c=f(h_c)$  sunt pe larg descrise în lucrările [30-33].

Modulul Young  $E$  al materialului studiat se determină din relația

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (2.2)$$

unde  $\beta$  este un coeficient ce aparține intervalului (1,02÷1,08) pentru diferite cazuri. Dacă informația necesară ce ține de materialul studiat lipsește vom considera  $\beta=1,05$ . Valorile mărimilor  $S$  și  $A_c$  determinate experimental ne permit să determinăm modulul Young  $E_r$  efectiv în regiunea de contact. La rândul său  $E$  depinde de constantele elastice ale materialului studiat prin relația

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.3)$$

unde  $E$ ,  $E_i$ ,  $\nu$  și  $\nu_i$  sunt modulele Young și coeficienții Poisson a materialului studiat și respectiv a indentorului.

Din cele expuse mai sus, observăm că în baza metodei Oliver-Pharr [21] pentru a determina valorile mărimilor  $E$  și  $H$  este necesar să determinăm din diagrama  $P=f(h)$  valoarea rigidității de contact. În această metodă se propune determinarea valorii  $S$  din aproximația

funcției de putere ce are forma  $P = k_i(h_{\max} - h_r)^m$ , unde  $k_i$  și  $m$  sunt constante a materialelor studiate. Pentru majoritatea materialelor valoarea constantei  $m$  aparține intervalului (1,25÷1,51).

La cercetarea proprietăților mecanice și specificului deformării monocristalului *LiF* și *MgO* mostra avea forma unei prisme cu dimensiuni liniare (10×10×3) mm care a fost despicată din aceleași cristale volumice folosite pentru obținerea sistemelor acoperite *Cu/LiF* și *Cu/MgO*. Pentru testările la nanomicroindentare s-au utilizat mostre proaspăt despicate, adică suprafețele probelor nu au fost supuse unor acțiuni exterioare mecanice sau chimice.

Studiul proprietăților mecanice ale SA *Cu*/substrat a fost efectuat prin metoda de nanomicroindentare dinamică la instalația Nanotester PMT3-NI-02 echipată cu indentorul Berkovich. Testările la nanomicroduritate au fost efectuate în baza a 18 valori ale sarcinii maxime aplicate indentorului în intervalul  $P_{\max}=(2\div900)$  mN conform următoarei scheme: etapa de încărcare până la sarcina  $P_{\max}$  durează 20 s, menținerea indentorului în material la sarcina maximă – 5 s și apoi etapa de descărcare – 20 s. Pentru fiecare valoare a sarcinii au fost depuse câte 5 amprente. Din dependența adâncimii de penetrare a indentorului de sarcina aplicată, obținută pentru fiecare amprentă depusă, conform metodei Oliver-Pharr [21, 69], cu ajutorul softului instalației sunt măsurate valorile modului Young și a durității. Rezultatele prezentate sunt obținute în urma calculării valorii medii aritmetice a mărimilor măsurate pentru fiecare amprentă. Din rezultatele obținute au fost construite următoarele dependențe: diagrama  $P(h)$  ce ne monitorizează procesul de încărcare/descărcare; modulul Young și duritatea în funcție de sarcina aplicată,  $E(P)$ ,  $H(P)$  și  $H(\beta=h/t)$ . În baza analizei curbelor la nanomicroindentare și a morfologiei regiunilor de deformare în jurul amprentelor sunt estimate procesele decurgerii deformației elastice și plastice a materialelor studiate.

### **2.3 Metodele utilizate la creșterea și caracterizarea sistemelor acoperite *Cu/LiF*, *Cu/MgO* și *Cu/Si***

#### *Metodologia de obținere a sistemelor acoperite *Cu*/substrat*

În această lucrare, filmele de *Cu*, au fost depuse pe suprafețele monocristalelor *LiF* și *MgO* proaspăt despicate ce au forma unei prisme cu dimensiuni liniare (10×10×3) mm și pe mostre de *Si* cu dimensiuni liniare aproximativ (10×10×1) mm prin metoda de pulverizare magnetron cu ajutorul instalației Magnetron Sputtering RF din Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii al AȘM în următoarele condiții: puterea 200 W și temperatura  $T=50^{\circ}\text{C}$  la o presiune de  $(10^{-2} \pm 10^{-3})$  mBar. În timpul depunerii grosimea filmului de *Cu* a fost monitorizată

cu ajutorul microbalanței cu cuarț MTM-10/10A de o rezoluție înaltă. Grosimile filmelor de *Cu* a sistemelor acoperite obținute sunt:  $t_1=(85\pm 8)$  nm,  $t_2=(470\pm 10)$  nm și  $t_3=(1000\pm 10)$  nm. Trebuie de menționat, că pentru a obține filmele de *Cu* la probele de *Cu/LiF*, *Cu/MgO* și *Cu/Si* de aceeași grosime, ele au fost depuse concomitent în camera de vid a magnetronului pe substraturile de *LiF*, *MgO* și *Si* pentru fiecare grosime în parte.

#### *Metoda razelor-X la determinarea compoziției de fază*

Compoziția de fază SA *Cu/LiF* s-a cercetat cu ajutorul difractometrului cu raze-X ДРОН-УМ1 (radiație  $FeK_{\alpha}$ , filtru *Mn*, metoda  $\Theta/2\Theta$ ), vezi Anexa 1. A fost demonstrat că stratul de *Cu* în SA *Cu/LiF* are structură nanocristalină, având textura cristalelor de *Cu* în planul (111) cu dimensiuni medii a nanocristalelor  $D_{[111]}\approx 50$  nm. O parte mică a nanocristalelor au orientare (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]}\approx 8$  nm.

Compoziția de fază SA *Cu/MgO* s-a cercetat de asemenea cu ajutorul difractometrului cu raze-X ДРОН-УМ1 (radiație  $FeK_{\alpha}$ , filtru *Mn*, metoda  $\Theta/2\Theta$ ), vezi Anexa 2. A fost determinat, că filmul de *Cu* în SA *Cu/MgO* la fel cum în *Cu/LiF* are structură nanocristalină, cristalele de *Cu* fiind orientate pe planul (111) cu dimensiuni medii ale nanocristalelor  $D_{[111]}\approx 25$  nm. O parte mica a nanocristalelor sunt orientate pe planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]}\approx (8\div 5)$  nm.

Similar, compoziția de fază a SA *Cu/Si* cercetată la aceeași instalația cu raze-X (vezi Anexa 3), a arătat, că filmul de *Cu* în SA *Cu/Si* la fel ca și în *Cu/LiF* și *Cu/MgO* are structură nanocristalină, având cristalele de *Cu* aranjate în planul (111) cu dimensiuni medii ale nanocristalelor  $D_{[111]}\approx 25$  nm. O parte mica a nanocristalelor au orientarea (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]}\approx (8\div 5)$  nm.

#### *Studiul microstructurii reale a materialelor prin metodele microscopiei optice (MO) și microscopiei de forță atomică (AFM)*

Cercetarea microstructurii cristalelor și a zonelor deformatate din jurul amprentelor a fost efectuată prin metoda microscopiei optice (MO) utilizând microscopul metalografic XJL-101, microscopul la reflexie Neophot și Amplival, microscopul interferometric MII-4.

În Centrul Național de Științe ale Materialelor din cadrul UTM cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) SIS (Scan Imaging System) ULTRAObjective montat pe un microscop optic Zeiss AxioTech H/HD/HD-DIC s-a cercetat rugozitatea ( $R_a$ ) monocristalelor *LiF*, *MgO*, *Si* și a suprafețelor filmelor *Cu/LiF*, *Cu/MgO*, *Cu/Si* și a microstructurii zonelor deformatate din jurul

amprentelor în cazul valorilor mici  $P_{max}=(2\div 30)$  mN a sarcinii aplicate la testările de nanomicroindentare dinamică. În Tabelul 2.1 sunt prezentate valorile rugozității ( $R_a$ ) materialelor menționate în urma cercetării la AFM, iar în Figura 2.3 sunt prezentate imaginile reliefului obținute în urma scanării suprafeței (001) a monocristalului  $MgO$  și a SA  $Cu/MgO$ .

Proba de  $Cu$  supusă testelor la nanomicroduritate a avut dimensiuni ( $10\times 10\times 5$ ) mm și posedă o puritate înaltă (99,99%). Pentru a îndepărta stratul corosiv, a exclude tensiunile remanente în urma prelucrării mecanice și a evidenția structura grăunțelor, proba dată a fost polisată chimic în acid azotic concentrat ( $HNO_3$ ). După înlăturarea defectelor mecanice și a tensiunilor interne au fost efectuate testele la nano- și microduritate.

Tabelul 2.1. Valoarea rugozității suprafețelor monocristalelor  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$ , și a filmelor de  $Cu$  depuse pe aceste materiale volumice

Mostra			Grosimea filmului de $Cu(t_{Cu})$ , nm	Rugozitatea ( $R_a$ ), nm
1	$LiF$	monocristal	-	$1,5\pm 0,5$
2	$MgO$		-	$1,3\pm 0,3$
3	$Si$		-	$1,9\pm 0,3$
4	$Cu/LiF$	SA-1	85	$15\pm 0,5$
5	$Cu/LiF$	SA-2	470	$17\pm 0,4$
6	$Cu/LiF$	SA-3	1000	$20\pm 0,5$
7	$Cu/MgO$	SA-4	85	$12\pm 4$
8	$Cu/MgO$	SA-5	470	$9\pm 2$
9	$Cu/MgO$	SA-6	1000	$10\pm 2$
11	$Cu/Si$	SA-7	85	$6\pm 1$
12	$Cu/Si$	SA-8	470	$6,9\pm 0,5$
13	$Cu/Si$	SA-9	1000	$13\pm 2$

După ce au fost efectuate testările la nanomicroindentare, filmul de  $Cu$  a fost înlăturat chimic de pe substraturile de  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$  în soluție de  $70\%HNO_3+30\%CH_3COOH$ . Această procedură ne-a făcut posibil să apreciem feedbackul substratului, bazându-ne pe structura rozetelor dislocaționale care apăreau pe suprafața substratului începând de la anumite sarcini  $P_{max}$ , când deformația plastică de sub amprentă străbătea stratul de  $Cu$  și se manifesta în volumul substratului  $LiF$  și  $MgO$  generând rozete dislocaționale. Tot odată, s-a putut cerceta cum se



manifestă fisurile și distrugerile pe substratul de *Si* în comparație cu monocristalul *Si* la indentarea dinamică a SA *Cu/Si*.

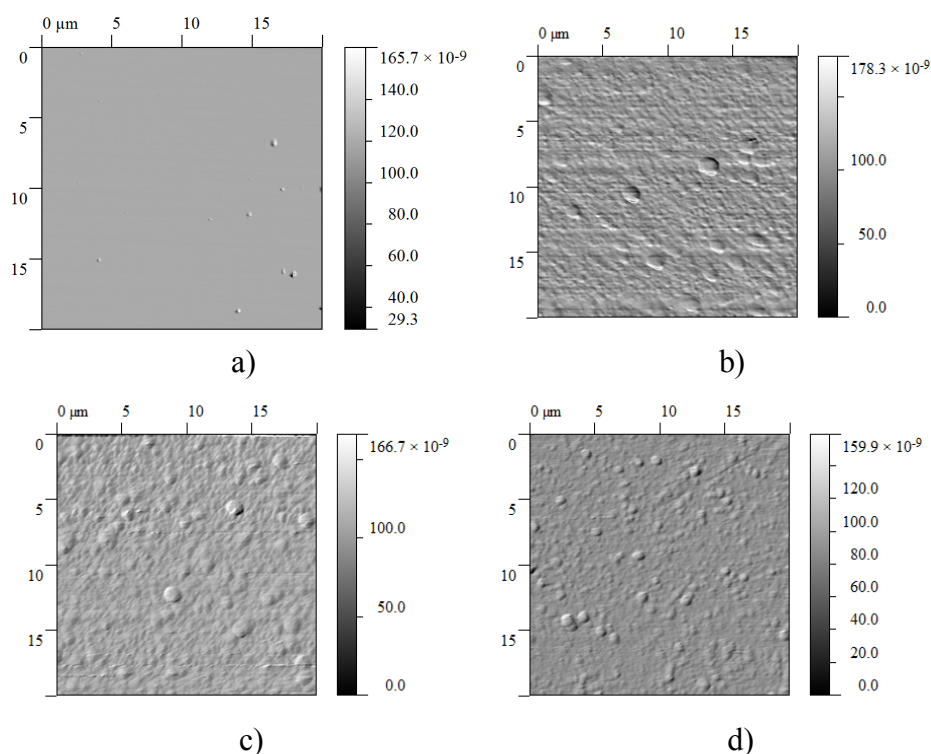


Fig. 2.3. Topografia microstructurii suprafețelor obținute prin microscopia de forță atomică (AFM): a) – monocristalul *MgO*, față (001), b) – SA *Cu/MgO*,  $t_1=85$  nm (SA-4), c) – SA *Cu/MgO*,  $t_2=470$  nm (SA-5), d) – SA *Cu/MgO*,  $t_3=1000$  nm (SA-6).

Pentru evidențierea structurii dislocaționale din jurul amprentelor pe monocristalul *LiF* s-a utilizat metoda de tratament chimic selectiv cu soluție de *FeCl<sub>3</sub>* slab concentrată în apă distilată, iar pe substratul SA *Cu/MgO* și pe monocristalul *MgO* în soluția  $5pNH_4Cl+1pH_2O+1pH_2SO_4$ .

## 2.4. Concluzii la capitolul 2

1. În capitolul dat din investigarea literaturii de specialitate au fost identificate și caracterizate materialele de bază utilizate la obținerea sistemelor acoperite de tip „film-moale/substrat-moale” (*Cu/LiF*) și „film-moale/substrat-dur” (*Cu/MgO* și *Cu/Si*) cu diferite grosimi ale filmului de *Cu* –  $t_1=85$  nm,  $t_2=470$  nm și  $t_3=1000$  nm.
2. A fost descrisă metoda de nanomicroindentare dinamică utilizată la depistarea tabloului fizic al proceselor ce au loc în materialul cercetat și a tensiunilor remanente după finisarea indentării dinamice.
3. S-au menționat metodele de creștere și cercetare a morfologiei, cât și structura cristalină a filmelor de *Cu* pe substraturile selectate din literatura de specialitate.

4. A fost descrisă metoda tratării chimice selective, prezentă pe larg în teza, și utilizată la stabilirea etapelor proceselor de deformare atât în materialele volumice cât și în sistemele acoperite enumerate mai sus.

### 3. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT: FILME NANOCRISTALINE DIN *Cu* PE SUBSTRAT DE *LiF*

#### 3.1. Proprietățile mecanice ale policristalului *Cu* și monocristalului *LiF*, materiale de bază a sistemelor acoperite *Cu/LiF*

##### 3.1.1. Proprietățile mecanice ale policristalului *Cu* la nanomicroindentare

După cum observăm din datele experimentale (Figura 3.1a), valoarea modului Young ( $E_{Cu}$ ) puțin depinde de valoarea sarcinii aplicate și variază în jurul valorii aproximativ de 125 GPa, ce este în bună concordanță cu datele din literatura de specialitate [68, 121].

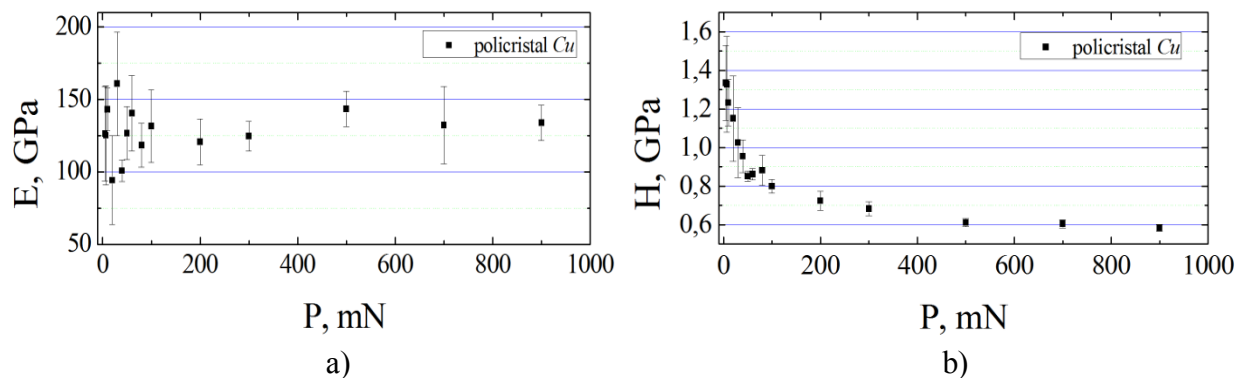


Fig. 3.1. Dependentele: a) -  $E_{Cu}(P)$  și b) -  $H_{Cu}(P)$  pentru policristalul *Cu*

Pe de altă parte, odată cu micșorarea sarcinii de la 900 mN până la 5 mN, duritatea policristalului *Cu* [125] se mărește aproximativ de 2-3 ori (Figura 3.1b), îndeosebi începând cu intervalul de sarcini (100÷80) mN această creștere posedă un salt foarte brusc, efect ce corelează cu rezultatele lucrării [127]. Acest comportament al durității în funcție de sarcina aplicată poate fi explicat în baza efectului de scară (ISE) caracteristic unui număr mare de materiale. Analiza cauzelor apariției efectului ISE la *Cu* policristalin precum și la alte materiale studiate în lucrare va fi efectuată în capitolul 5, paragraful 5.3.3..

Cercetarea microstructurii amprentelor relevă caracterul plastic al deformațiilor în întreg interval de sarcini (Figura 3.2). Acumulările de material ce se formează în mijlocul laturii amprentei reprezintă extrudarea materialului spre suprafața policristalului (efectul "pile-up") și sunt evidențiate prin curbarea fâșiilor tabloului de interferență, de unde observăm că ele se amplifică la sarcini mari (Figura 3.2g, h).

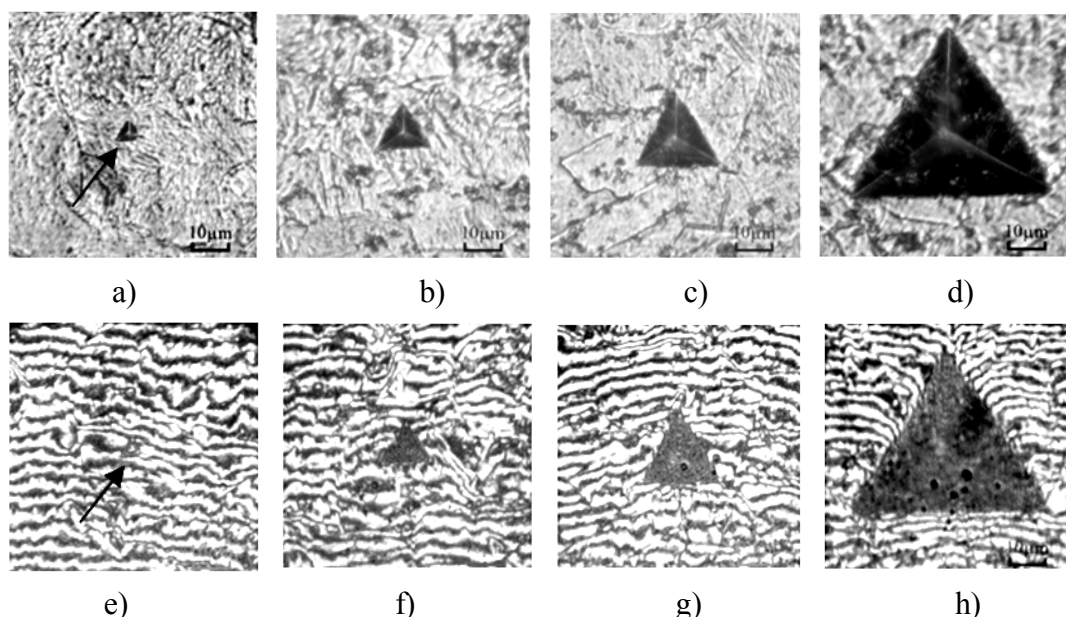


Fig. 3.2. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața policristalului de *Cu* în regim de reflecție a)-d) și în regim de interferență e)-h).  $P$ , mN: a), e)-20; b), f)-80; c), g)-200; d), h)-900. Cu săgeți sunt marcate amprentele de 20 mN – a),e)

Diagramele  $P(h)$ , prezentate în Figura 3.3 ne descriu un caracter omogen al procesului de deformare, inclusiv în intervalul sarcinilor mari și o relaxare foarte ne semnificativă a materialului de *Cu* la înlăturarea indenterului, fapt confirmat prin aceea, că curba de descărcare a diagramei  $P(h)$  sunt practic perpendiculare abscisei.

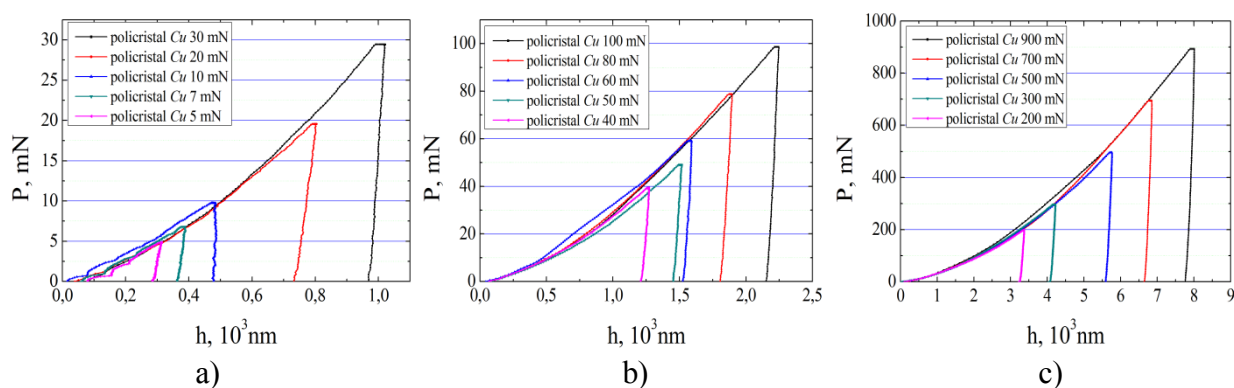


Fig. 3.3. Diagramele „încărcare-descărcare”  $P(h)$  obținute pentru diferite valori ale sarcini maxime  $P_{\max} = (5 \div 900)$  mN.

Din Figura 3.3a) la etapa de încărcare a diagramei  $P(h)$  pentru sarcini mici se observă efectul „pop-in”. Din literatura de specialitate [127-131] se cunoaște, că efectul „pop-in” se datorează pe de o parte apariției și deplasării intense a dislocațiilor, pe de altă parte, apariției și răspândirii fisurilor în materialul deformat. Microstructura amprentelor (Figura 3.2) ne demonstrează un caracter plastic al deformațiilor și nu sunt depistate distrugerii chiar la sarcina maximă de 900 mN. Cu atât mai mult, efectul „pop-in” apare la începutul etapei de penetrare a

indentorului, unde deformația posedă numai caracter plastic, deci fisurile nu pot cauza acest efect.

Cauza apariției efectului „pop-in” poate fi observată mai clar studiind diagramele de deformării dinamice la anumite sarcini. Pentru aceasta, din 15 valori ale sarcini aplicate în testările la nanomicroduritate au fost selectate patru curbe caracteristice de încărcare-descărcare  $P(h)$  și anume pentru sarcinile  $P_{max}=5, 10, 20$  și  $200$  mN (Figura 3.4).

Trebuie de menționat apariția pronunțată a două efecte „pop-in” la primele etape de încărcare, ce se manifestă la valori mici a sarcini aplicate indentorului (Figura 3.4a). Odată cu mărirea sarcinii se mărește și scara diagramei  $P(h)$  (Figura 3.4b), c) și de aceea efectele „pop-in” sunt greu de observat (Figura 3.4d). Pentru a vizualiza efectele date, porțiunile de curbe în Figura 3.4b), c), ce corespund etapei inițiale de indentare au fost prezentate la o scară mai mare, de unde de asemenea se observă, că pentru diferite valori ale sarcinii maxime  $P_{max}$  etapa inițială de penetrare a indentorului în materialul studiat decurge la fel.

S-a observat că primul efect „pop-in” din diagramele  $P(h)$  se manifestă la aceleași valori critice ale sarcinii,  $P=(0,6\div 0,7)$  mN, iar al doilea pentru  $P=(2,0\div 2,5)$  mN. Acest fapt ne indică, că la baza apariției primului „pop-in” și de asemenea la al doilea stau aceleași fenomene, și

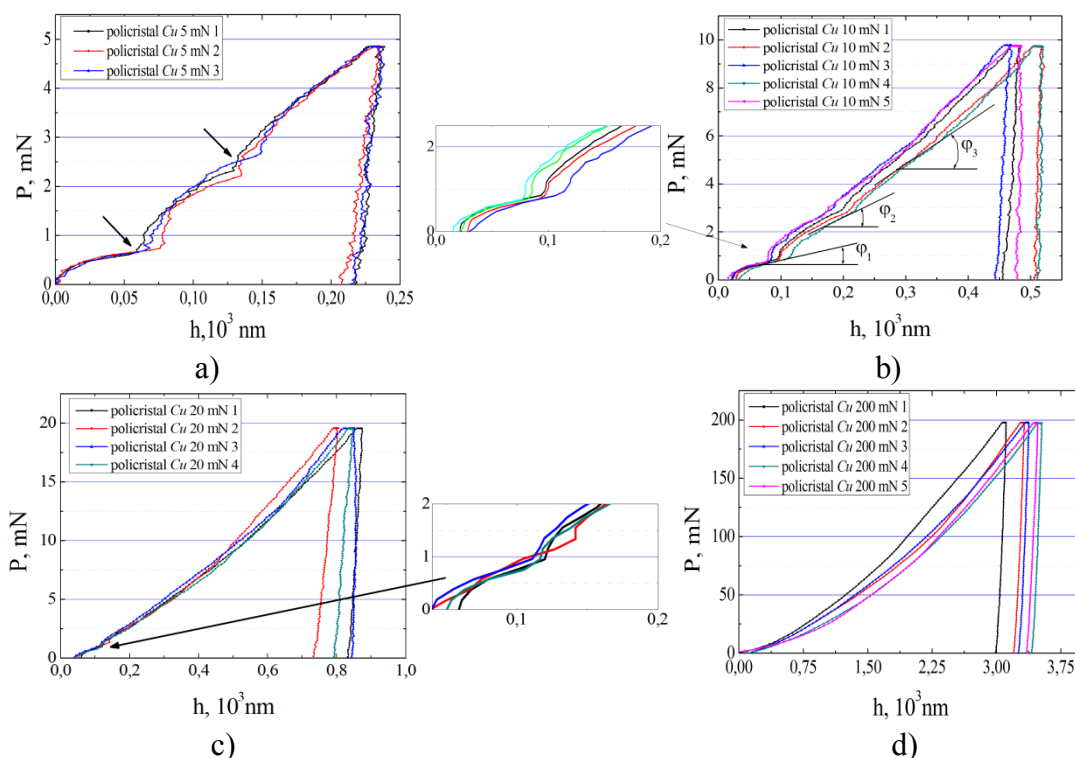


Fig. 3.4. Curbele „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-5, b)-10, c)-20, d)-200. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” la începutul stării de încărcare. Incluziunile în Figura 3.4 b), c) indică regiunile efectelor „pop-in” la mărirea mai mare.

anume, cu mărirea sarcinii  $P$  tensiunile ce apar în material sub indector în urmă deformațiilor elastice, ating valori critice care generează deformații plastice, ce se manifestă prin apariția dislocațiilor în interiorul grăunțelor materialului cercetat. Cu mărirea sarcinii aplicate în urma indentării dinamice pe curbele de încărcare-descărcare se observă și alte salturi mai puțin evidențiate. Acest comportament al policristalului  $Cu$  la testările de nanomicroduritate poate fi explicat prin dezvoltarea mecanismelor dislocaționale dintre grăunțele materialului cercetat la mărirea adâncimii de penetrare a indectorului [128-132]. Complexitatea deformației materialului în regiunea de sub indector la mărirea valorii sarcinii  $P_{max}$  este confirmată și prin mărirea pantei de înclinare ( $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$ ) odată cu creșterea sarcinii (vezi Figura 3.4b).

### 3.1.2. Proprietățile mecanice ale monocristalului $LiF$ la nanomicroindentare

În Figura 3.5a), b) sunt prezentate dependențele  $E_{LiF}(P)$  și  $H_{LiF}(P)$  pentru monocristalul  $LiF$  [126]. La fel ca și la policristalul de  $Cu$ , modulul Young puțin depinde de valoarea sarcinii  $P$ , iar valoarea medie oscilează în jurul valorii de  $E_{LiF}=125$  GPa însoțită de careva creșteri în regiunea sarcinilor mici și mari. La rândul său, din curba  $H_{LiF}(P)$  a monocristalului  $LiF$ , similar cu policristalul de  $Cu$ , observăm o dependență a durității de sarcina aplicată și anume cu micșorarea sarcinii duritatea crește.

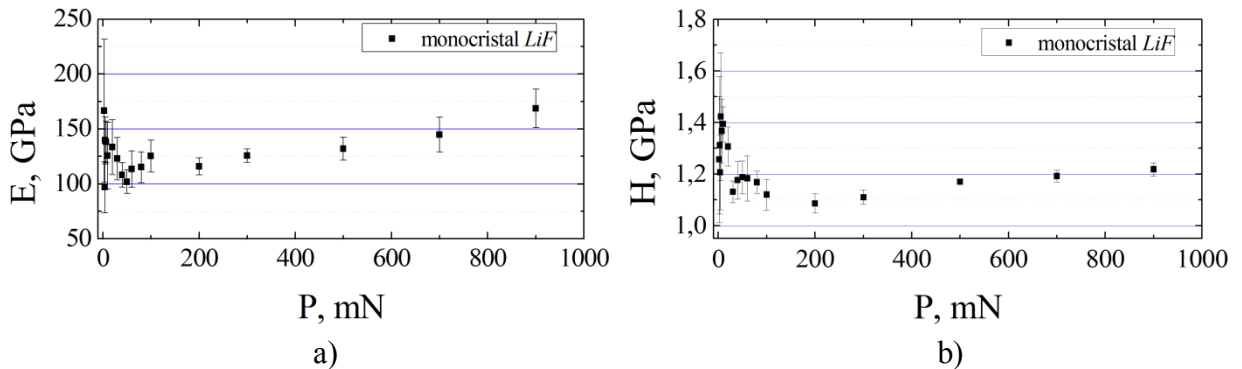


Fig. 3.5.  $LiF$ . Dependențele: a) - „modulul Young-sarcina”,  $E_{LiF}(P)$ , și b) - „duritate-sarcina”,  $H_{LiF}(P)$ .

În regiunea sarcinilor mari duritatea  $H_{LiF}$  atinge valoarea de 1,2 GPa, apoi trecând printr-un minim ne semnificativ  $H_{LiF}=1,1$  GPa pentru  $P=200$  mN, tinde să crească până la  $H_{LiF}=1,4$  GPa pentru sarcina  $P=5$  mN, descriind o creștere de 1,27 ori. Astfel la monocristalul  $LiF$  similar cu policristalul  $Cu$  se manifestă efectul de scară (ISE) cu micșorarea sarcinii. Din contextul de mai sus, rezultă că ambele materiale selectate pentru crearea sistemului acoperite  $Cu/LiF$  sunt ductile, posedă valori asemănătoare a parametrilor mecanici și SA  $Cu/LiF$  poate fi atribuită tipului „moale-pe-moale”.

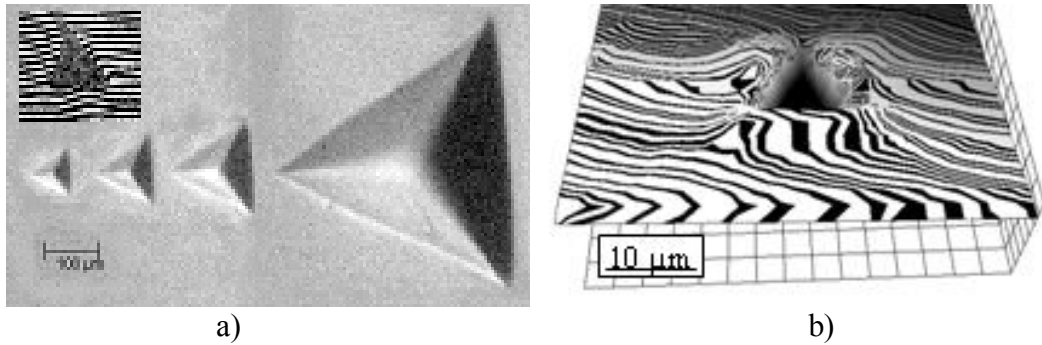


Fig. 3.6. Monocristalul *LiF*. a) - patru amprente depuse pe planul (001) pentru sarcinile  $P_{max}$  (în creștere): 10, 30, 50 și 100 mN. În incluziune: amprenta pentru sarcina  $P=30$  mN în regim de interferență, b) - relieful suprafeței din jurul amprentei obținute la AFM,  $P=10$  mN.

Cercetarea microstructurii amprentelor de asemenea ne confirmă ipoteza de mai sus. Spre exemplu, în Figura 3.6 sunt reprezentate patru amprente, depuse pe planul (001) a monocristalului *LiF* pentru diferite valori ale sarcini  $P_{max}$ : 10, 30, 50 și 100 mN [133]. Observăm că amprentele ne indică o plasticitate înaltă însoțită de extrudarea la suprafață a materialului de sub indenter, formându-se acumulări de material („pile-up”) în jurul lor [7]. Acest fapt se confirmă și prin curbarea fâșiilor tabloului de interferență în regiunea amprentelor (vezi incluziunea Figura 3.6a). Cu atât mai mult, existența acumulării materialului în regiunea amprentei este demonstrată și cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) în regim 3D (Figura 3.6b).

Proprietățile plastice înalte a monocristalului *LiF* sunt confirmate și de diagramele  $P(h)$  obținute în urma testărilor la nanomicroindentare (Figura 3.7).

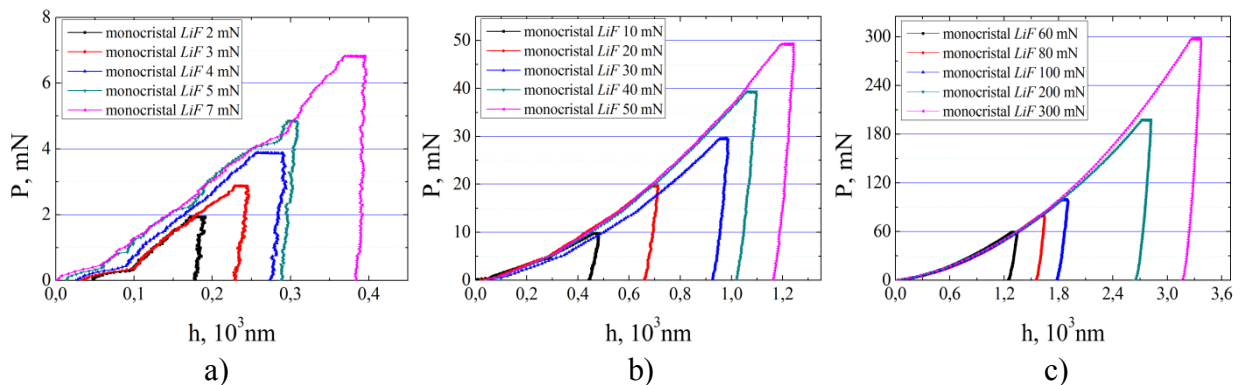


Fig. 3.7. *LiF*. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maxime  $P_{max}=(2\div 300)$  mN. Curbele pentru  $P_{max}=500, 700$  și  $900$  mN au aspectul asemănător cu  $300$  mN.

În general se observă un caracter omogen al proprietăților plastice, mai ales pentru valori mari ale sarcinii (Figura 3.7b), c). Cu toate acestea, pe curbele de deformare se observă oscilații nesemnificative sau „porțiuni dințate” (cel mai bine vizibile la valori ale sarcinilor mici, Figura 3.7a), prezente de asemenea și la policristalul *Cu*, vezi Figura 3.4) atât la etapa de penetrare cât și

la etapa de înlăturare a indentorului, efect numit în literatura engleză de specialitate ca „serration effect”. Acest fenomen poate fi atribuit restabilirii (relaxării) elasto-plastice a materialului, ce se manifestă în întregul proces de indentare [105, 132-140] și în concordanță cu lucrările [141-145] putem confirma, că procesul de indentare posedă un caracter ondulatoriu.

La fel ca și în cazul policristalului *Cu*, pe diagramele de încărcare-descărcare pentru monocristalul *LiF* este prezent efectul „pop-in” ce se evidențiază la etapa inițială de încărcare, curba formând un salt și este bine observat la sarcini mici (Figura 3.7a). Acest salt este comun pentru toate diagramele  $P(h)$  și apare îndată după porțiunea ce descrie deformarea elastică când indentorul pătrunde până la adâncimea  $h \approx (0,02 \div 0,04) \mu\text{m}$ . Deci, putem considera că, monocristalul *LiF* este supus deformării elastice până la adâncimea de penetrare egală  $\approx 20 \text{ nm}$ . Primele semne ale deformației plastice remanente în volumul cristalului apar atunci când indentorul pătrunde până la adâncimi de ordinul  $(40 \div 100) \text{ nm}$  (Figura 3.8).

Trebuie de menționat, că deformația plastică remanentă se manifestă la unele și aceleași valori critice de  $\approx (0,2 \div 0,3) \text{ mN}$  pentru toate sarcinile  $P_{max}$ , fapt confirmat prin analiza detaliată a diagramei  $P(h)$  (Figura 3.9). Acest fapt confirmă natura comună a apariției efectului „pop-in” și anume tensiunile tangențiale de sub indentor atingând valori maxime generează apariția dislocațiilor și începutul deformației plastice [128].

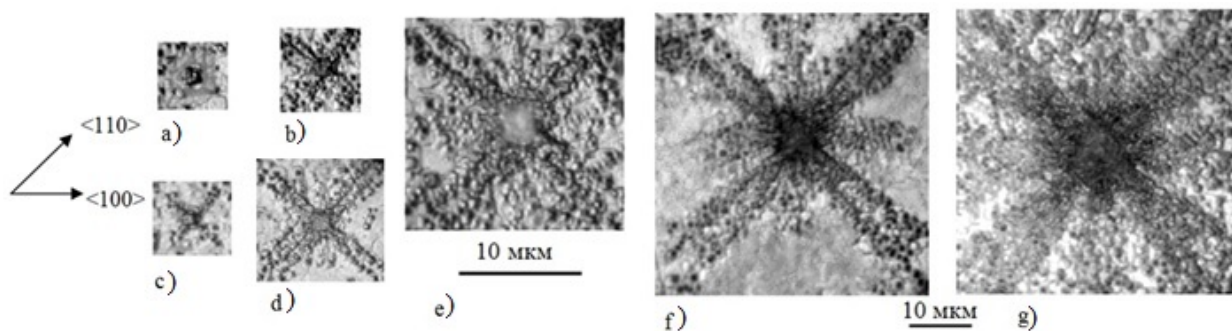


Fig. 3.8. *LiF*. Rozetele dislocaționale din jurul amprentelor evidențiate prin metoda tratării chimice selective pentru diferite sarcini  $P_{max}$ , mN: a)-2, c)-5, b)-10, d)-60, e)-100, f)-300, g)-900.

Odată ce sarcina aplicată atinge valori de  $\sim (0,4 \div 0,5) \text{ mN}$  unghiul de înclinare a curbei ( $\varphi$ ) se mărește aproximativ de la  $10^\circ$  până la  $\sim 50^\circ$  (Figura 3.9a), iar pe porțiunea dată a curbei se observă mai multe salturi mici („pop-in”) (unele sunt indicate prin săgeți în Figura 3.9). Acest fapt ne indică activarea procesului de multiplicare a dislocațiilor și creșterea ulterioară a rezistenței rețelei cristaline la deformare plastică care duce la durificarea structurii și corespunzător, la mărirea unghiului  $\varphi$ .



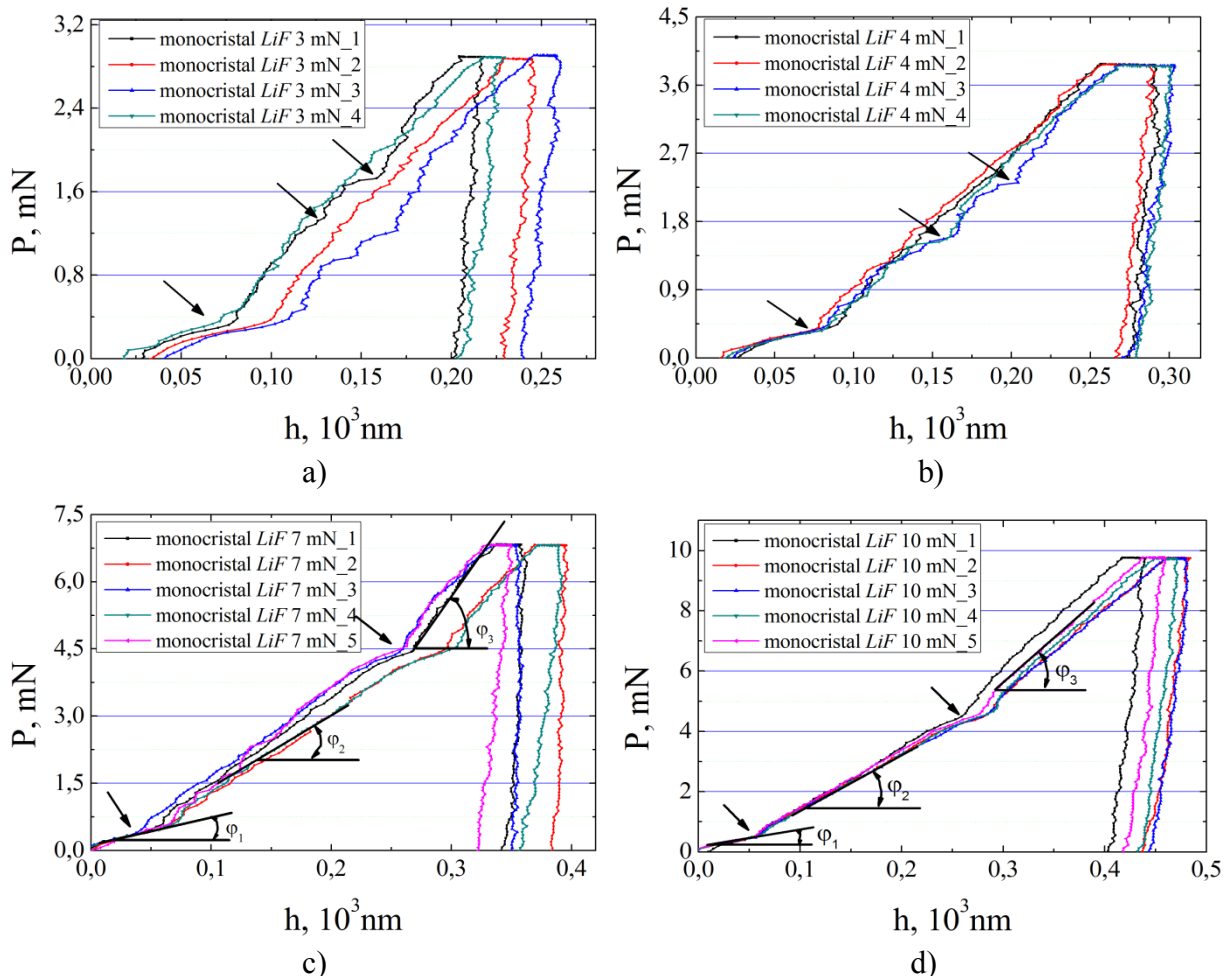


Fig. 3.9. LiF. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-4, c)-7, d)-10. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” la începutul stării de încărcare și la stadiile ulterioare.

La momentul, când sarcina atinge valoarea  $P=4$  sau 5 mN (vezi Figura 3.9c), d) diagramele  $P(h)$  trec printr-un alt salt („pop-in”), ce indică apariția unei noi etape de durificare, care probabil este condiționată de modificarea mecanismului deformației plastice din cauza complicației suplimentare a structurii dislocaționale, similar cu deformația policristalului *Cu* și, ca rezultat,  $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$ . La mărirea în continuare a sarcinii  $P_{max}$  până la 900 mN diagramele  $P(h)$  nu relevă salturi („pop-in”) majore, curbele posedă o dependență continuă și omogenă, deci durificarea materialului decurge monoton. Acest fapt este confirmat și prin dependențele din Figura 3.5, unde pentru  $P_{max} > 200$  mN curbele  $E_{LiF}(P)$  și  $H_{LiF}(P)$  demonstrează o creștere monotonă.

În lucrările anterioare [8, 146, 147] prin studii extinse ale particularităților de deformării cristalelor ionice și metalelor utilizând metodele de întindere și compresiune a fost demonstrat, că curbele de deformare indică etapele de deformării plastice. S-a arătat, că etapele date sunt condiționate de modificarea mecanismului de deformare. Etapele durificării sunt determinate din curbura dependenței de deformare  $\sigma(\varepsilon)$ , unde  $\sigma$  este tensiunea aplicată la deformare, iar  $\varepsilon$  -

deformarea de forfecare (*shear deformation*). Valoarea coeficientului durificării deformaționale este descrisă de relația  $\Theta = \delta\sigma/\delta\varepsilon$  [8,146-148].

Analogic metodei de întindere și compresiune, din diagramele  $P(h)$ , prezentate în Figura 3.9, poate fi evaluat coeficientul tensiunii deformaționale și anume  $\Theta = tg\varphi$  pentru cele trei unghiuri  $\varphi_1, \varphi_2$  și  $\varphi_3$ . Utilizând valorile medii ale pantelor de înclinare din diagramele  $P(h)$  (Figura 2.9) s-au calculat coeficienții tensiunii deformaționale pentru cele trei etape menționate. Valorile obținute sunt respectiv  $\Theta_1=0,2$ ,  $\Theta_2=0,55$  și  $\Theta_3=1,24$ , ce ne demonstrează o creștere a durificării în regiunea amprentei la mărirea sarcinii. Astfel, putem concluziona că odată cu mărirea adâncimii de penetrare a indentorului regiunea deformată se modifică treptat de la o rozetă dislocațională simplă spre structuri complicate cu densitate mare de dislocații, formându-se dislocații sedentare, rețele și pereți dislocaționale, disclinații și alt. [149, 150]. Drept confirmare celor expuse mai sus sunt și imaginile rozetelor dislocaționale prezentate în Figura 3.8 care demonstrează o mărire esențială a razelor rozetei dislocaționale din jurul amprentei și o creștere vizibilă a densității dislocațiilor în regiunea centrală a rozetei, în deosebi, în zona de sub amprentă.

Astfel, analiza profundă a curbelor de deformare și a evoluției formării amprentei prin metoda de nanomicroindentare a policristalului *Cu* și a monocristalului *LiF* au demonstrat existența caracteristicilor comune al procesului de penetrare într-un interval larg de sarcini aplicate.

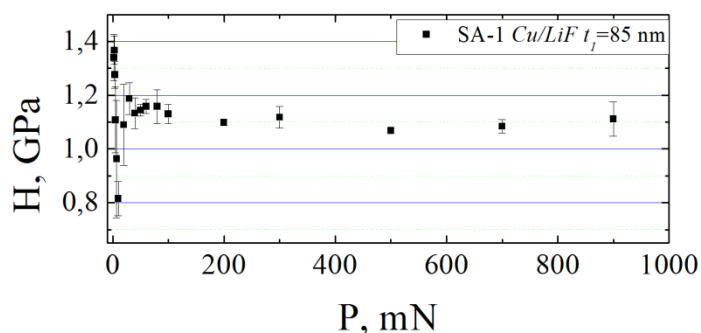
Trebuie de menționat, că s-au depistat și careva diferențe în comportamentul al *Cu* și al *LiF* la indentarea dinamică și anume la derularea procesului de înlăturare a indentorului din mostră. Porțiunea de curbă ce descrie etapa de descărcare la policristalul *Cu* este aproximativ perpendiculară abscisei, ce ne indică lipsa restabilirii amprentei la înlăturarea sarcinii. Spre deosebire, la monocristalul *LiF* această porțiune de curbă are o oarecare înclinație spre axa ordonatei, ce înseamnă că adâncimea amprentei puțin se micșorează după înlăturarea sarcinii, deci are loc restabilirea elasto-plastică a regiunii deformată de sub amprentă.

### 3.2. Sistema acoperită *Cu/LiF* cu grosimea filmului $t_f=85$ nm (SA-1)

Mai întâi trebuie de menționat, că în cazul grosimii  $t_f$  a filmului de *Cu*, chiar pentru cea mai mică valoare  $P_{max}=2$  mN (din 18 valori  $P_{max}$  aplicate), adâncimea maximală de penetrare  $h_{max}\approx 160$  nm este de două ori mai mare comparativ cu grosimea filmului, deci  $\beta=h_{max}/t_f\approx 2,0$ . Din literatura de specialitate [60, 119, 151-153] se cunoaște că efectul substratului la mai multe SA se manifestă începând cu  $\beta=(0,1\div 0,5)$ , de aceea în cazul nostru parametrii mecanici evaluați

la indentarea dinamică a SA-1 [154] vor reflecta, în principiu, proprietățile materialului sistemului acoperite ca un tot întreg (*integral material*), cu o cotă predominantă de influență a substratului. În concordanță cu cele expuse mai sus, vom analiza mai întâi particularitățile dependențelor „modulul Young-sarcina”,  $E_{SA-1}(P)$ , și „duritate-sarcina”,  $H_{SA-1}(P)$ .

Analiza dependenței durității de sarcină ne-a arătat, că  $H_{SA-1}(P)$  este asemănătoare cu aceeași curbă obținută pentru policristalul *Cu* și monocristalul *LiF* și anume reflectă dependență slabă de sarcină aplicată în intervalul  $P_{max}=(900\div 20)$  mN. La micșorarea valorii  $P_{max}$  se evidențiază o dispersie a valorilor parametrului dat (Figura 3.10).



calitate de substrat. Deci, putem afirma că SA-1 este un material mai moale decât materialele inițiale din componența ei. Tot odată, la SA-1 s-a relevat o relaxare mai pronunțată în comparație cu policristalul *Cu*, fapt confirmat prin porțiunea diagramei  $P(h)$  ce corespunde etapei de descărcare (Figura 3.11). În cazul SA-1 această porțiune de curbă se abate vizibil de la normala abscisei (vezi incluziunea Figura 3.11d), dar este asemănătoare cu aceeași porțiune din diagramele  $P(h)$  a monocristalului *LiF*.

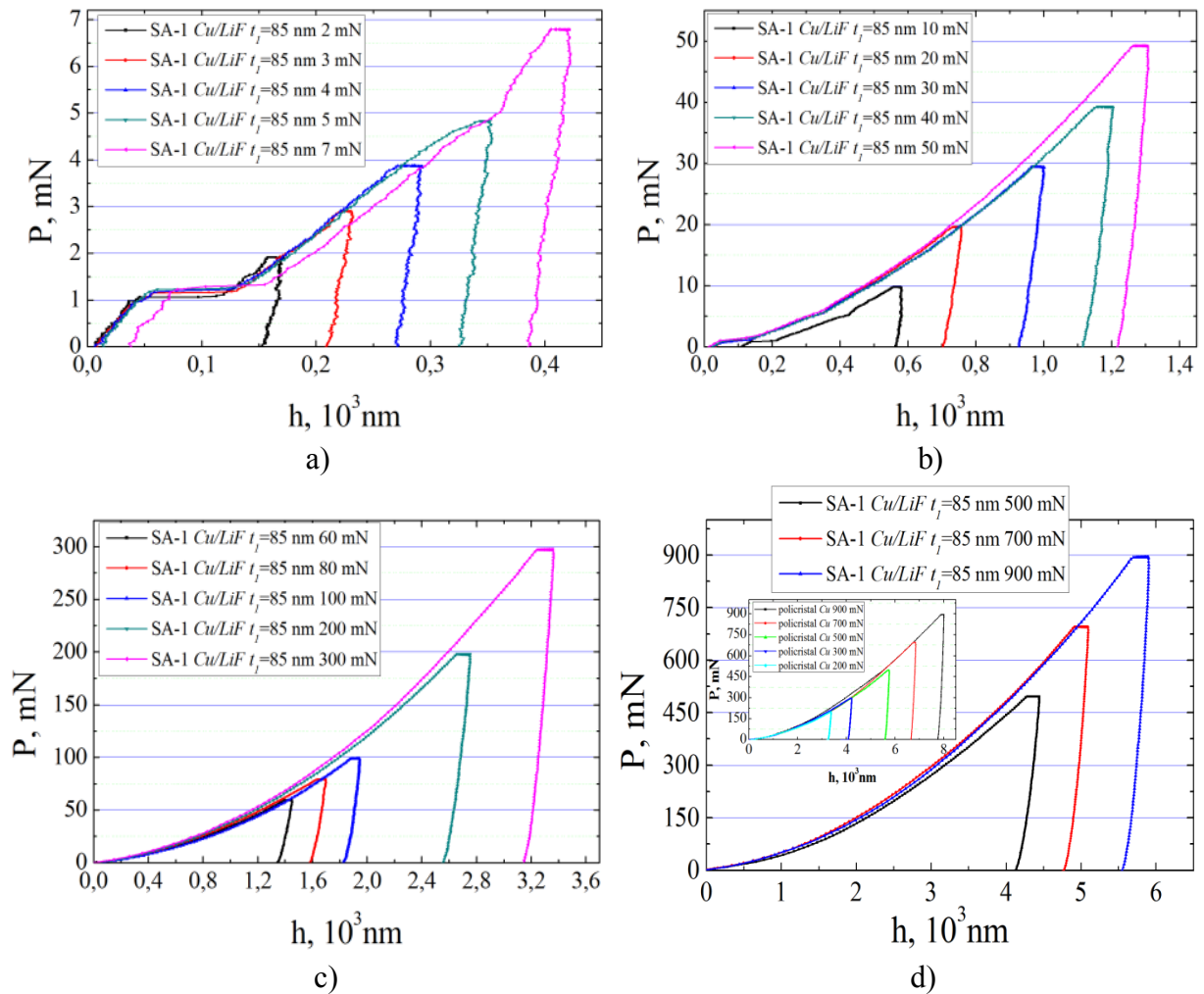


Fig. 3.11. SA-1. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maximale  $P_{max}=(2\div 900)$  mN. Incluziunea în Figura 2.11d se atribuie curbelor  $P(h)$  ale policristalului *Cu*.

O caracteristică remarcabilă, care poate fi apreciată din dependențele „sarcină-adâncime relativă a ampreței” -  $P(\beta)=P(h/t)$ , este apariția saltului „pop-in”, când indentorul penetrează SA-1 până la  $\beta\approx(0,47\div 0,6)$  sau  $h\approx(40\div 50)$  nm (Figura 3.12a). Acest efect durează până când  $\beta\approx(1,3\div 1,4)$  ( $h\approx(110\div 120)$  nm) și este bine evidențiat în intervalul sarcinilor mici  $P_{max}=(2\div 50)$  mN. Pentru sarcinile  $P_{max}>50$  mN saltul „pop-in” este mai puțin vizibil din cauza micșorării scării diagramei, însă se observă din datele numerice a adâncimii de penetrare înregistrate de instalație.

Trebuie de menționat, că unghiul de înclinare  $\varphi$  în Figura 3.12b) după saltul „pop-in” se micșorează până la  $\varphi_2=40^\circ$  în comparare cu porțiunea inițială a curbei,  $\varphi_1=50^\circ$ , ce ne indică o modificare a mecanismului deformării SA-1 în direcția micșorării rezistenței la deformația plastică depusă de material. Luând în considerare, că saltul „pop-in” apare când vârful indentorului penetrează ~50% din grosimea filmului de  $Cu$  ( $t_1$ ) și se menține până la 140% din  $t_1$ , se poate presupune că acest efect este cauzat de deformarea zonei de influență reciprocă dintre film și substrat (zonă de influență), (zone of influence, *engl.*). Existența zonei date este confirmată cu ajutorul analizei prin difractometrie cu raze  $X$ .

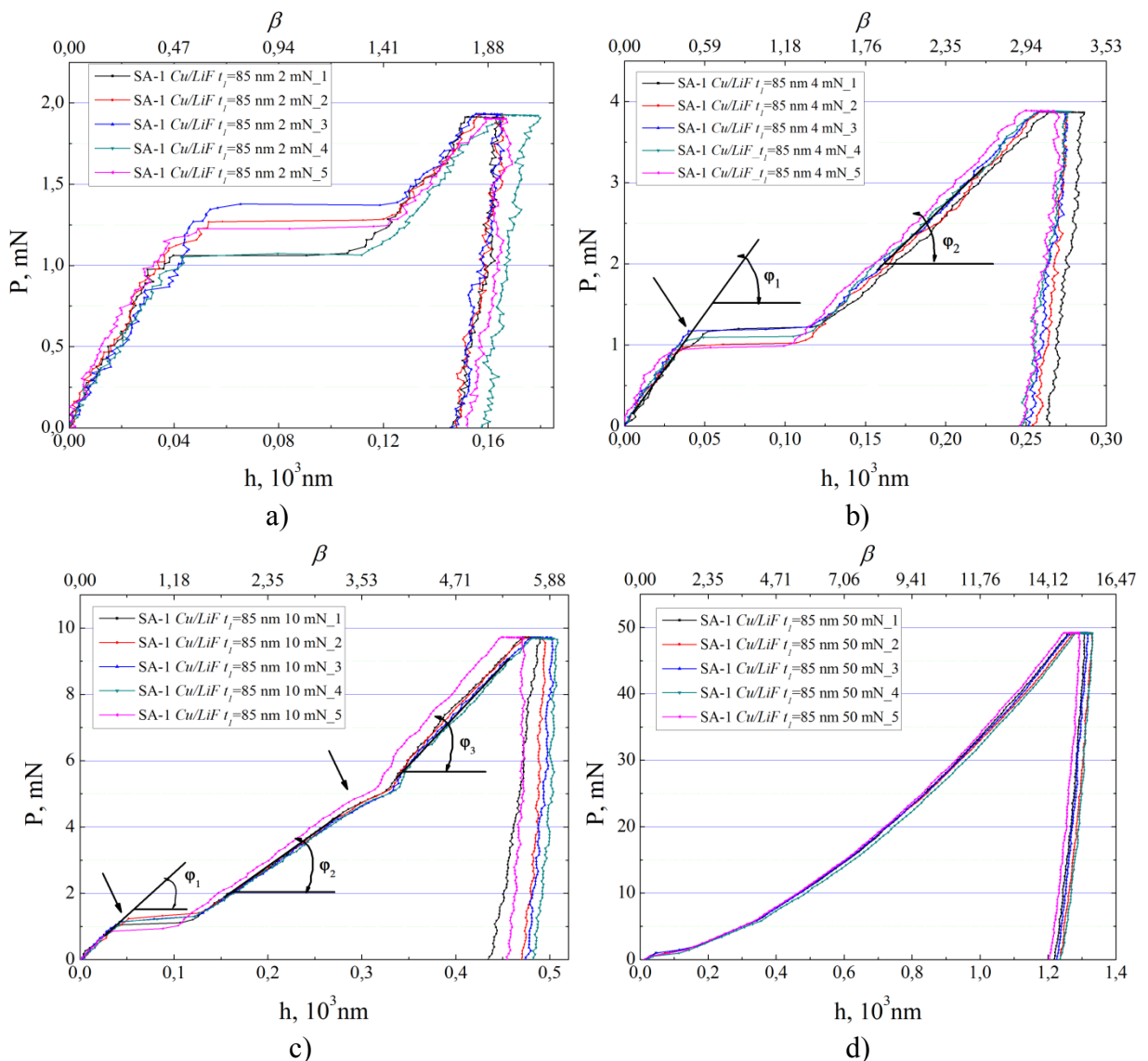


Fig. 3.12. SA-1. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-2, b)-4, c)-10, d)-50. Prin săgeți sunt indicate salturile „pop-in” la etapa de încărcare.

Din cauza, că la acest nivel structura cristalină a zonei de influență nu este bine formată, rezistența deformației plastice se micșorează brusc, iar indentorul pătrunde în material până la

adâncimea ce întrece grosimea filmului de *Cu*. Mărirea treptată a sarcinii ne demonstrează o creștere uniformă a adâncimii de penetrare a SA-1, fapt confirmat prin unghiul de înclinare aproximativ constant al curbei la etapa de încărcare. Deoarece la etapă dată și substratul este implicat în procesul deformației plastice, putem considera că mecanismul deformării SA este reprezentat ca suma a trei componente specifice de deformație și anume: 1 - deformația caracteristică filmului de *Cu*; 2 – deformația zonei de influență reciprocă „film-substrat” și 3 – deformația activă a substratului *LiF*.

Din diagramele  $P(h)$  (Figura 3.12c) se observă pentru  $P=5$  mN,  $h=0,35$   $\mu\text{m}$  și  $\beta=4,2$  un alt salt „pop-in”. Din aceleași diagrame, după acest salt unghiul de înclinare a curbei se modifică și anume  $\varphi_1=40^\circ$ ,  $\varphi_2=32^\circ$  și apoi iarăși crește până la valoarea  $\varphi_3=43^\circ$ , fapt ce indică mărirea rezistenței deformării de către SA.

Probabil, structura dislocațională ce apare sub amprență în substrat la etapa dată î-și mărește complexitatea, generând o rezistență mai mare la penetrarea indentorului. Creșterea de mai departe a sarcinii aplicate până la  $P_{max}=900$  mN nu generează schimbări cantitative în curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$ , (Figura 3.12d), rozeta dislocațională treptat devenind totuși mai dezvoltată și mai complicată (Figura 3.13).

În confirmarea ipotezei de mai sus, pot servi două rezultate experimentale. Primul, existența asemănării dintre diagramele  $P(h)$  pentru SA *Cu/LiF* și cristalul-substrat *LiF* ce indică prevalarea acelorași mecanisme de deformare în intervalul de sarcini studiate. Al doilea, analogia dintre evoluția rozetelor dislocaționale din jurul amprenței la modificarea sarcinii  $P_{max}$  în intervalul (2÷900) mN, obținută pe suprafața substratului *LiF* după înlăturarea filmului de *Cu* (Figura 3.13), și evoluția rozetelor dislocaționale de pe suprafața pură a monocristalului *LiF* (Figura 3.8).

După cum se observă din experiment, nucleul rozetei dislocaționale apare pe substratul *LiF* la valoarea sarcinii  $P_{max}=2$  mN și  $\beta\approx 0,5$  (Figura 3.13a). Acest fapt indică că deformația plastică până la apariția primului salt „pop-in” ( $h_i=(45\div 50)$  nm sau  $\beta_i=(0,5\div 0,6)$ ) se localizează numai în interiorul filmului de *Cu*, ce este confirmat și de curbele „încărcare-descărcare”. Pentru această valoare a sarcinii  $P_{max}$  în substrat pot apărea doar tensiuni elastice, care după înlăturarea indentorului, relaxează total sau parțial.

Primul salt „pop-in” durează până la adâncimea de penetrare a indentorului  $h_i=120$  nm sau  $\beta_i\approx 1,41$ . Odată ce valoarea adâncimii de penetrare întrece aproape de două ori grosimea filmului, în substrat după înlăturarea indentorului există deformația plastică remanentă (Figura 3.13a).

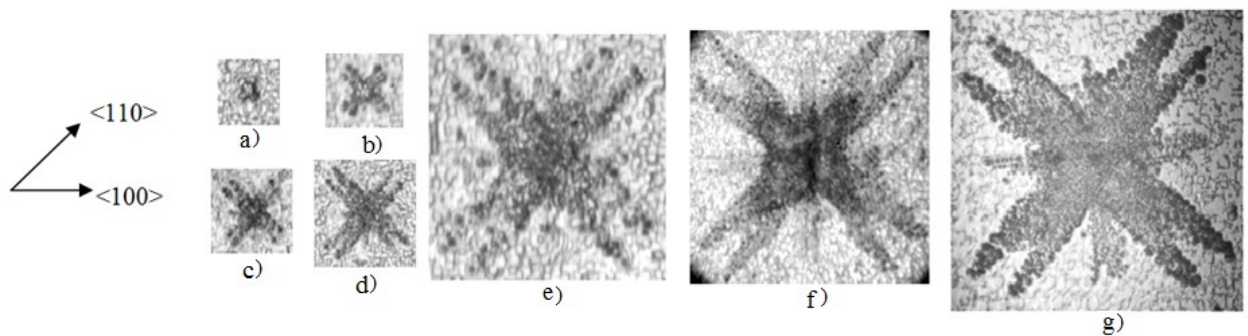


Fig. 3.13. SA-1. Rozetele dislocaționale pe substratul *LiF* după înlăturarea filmului de *Cu* pentru diferite sarcini  $P_{max}$ , mN: a)-2, b)-7, c)-30, d)-70, e)-200, f)-700, g)-900. Scara de mărire – latura orizontală a fotografiei,  $\mu\text{m}$ : a)-30, b)-40, c)-50, d)-65, e)-100, f)-180, g)-220.

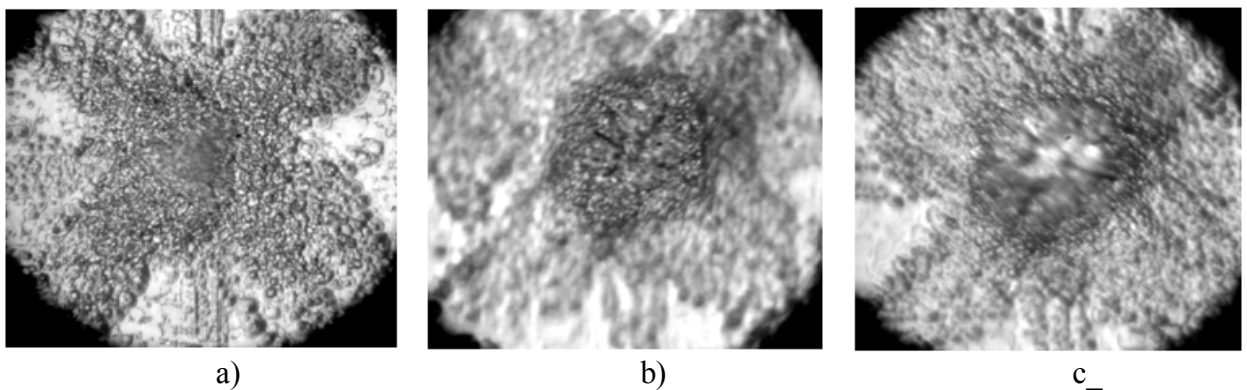


Fig. 3.14. SA-1. Evidențierea regiunii centrale a rozetelor dislocaționale pe substratul *LiF* după înlăturarea filmului de *Cu* pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a)-500, b)-900, c) pentru aceeași sarcină de 900 mN focusându-se centrul rozetei. Scara de mărire – latura orizontală a fotografiei,  $\mu\text{m}$ : a), b), c)-150

Cu mărirea valorii sarcinii maxime  $P_{max}$ , rozetele dislocaționale își măresc dimensiunile și structura lor devine mai complexă, razele orientate de-a lungul  $\langle 110 \rangle$  (în continuare vor fi numite raze „marginale”) se dezvoltă intens, iar razele de-a lungul  $\langle 100 \rangle$  (raze „elicoidale”) se concentrează în regiunea centrală a rozetei, formând o zonă asemănătoare unui pătrat (Figura 3.13c)-g), 3.14a).

Pentru valori mai mari a sarcinii,  $P_{max}=(300\div 900)$  mN, structura dislocațională se complică, razele marginale se aranjează în mai multe rânduri. Densitatea dislocațiilor crește brusc în regiunea centrală, iar în centrul structurii dislocaționale se poate observa forma triunghiulară a amprente (Figura 3.14a). Pentru valoarea sarcinii  $P_{max}=900$  mN, zona centrală a rozetei dislocaționale își pierde orientarea cristalografică, formând o zonă rotunjită cu o structură fin fragmentată unde au loc cele mai complicate reacții dislocaționale ce duc la translația materialului, procese de rotație, nanofragmentarea structurii și generarea fisurilor (Figura 3.14 b,c) [149, 150].

Astfel, cercetările efectuate au demonstrat, că procesele de deformare a SA-1 la nanomicroindentare în intervalul larg de sarcini au loc în trei etape: 1 – până la  $P_f=1,0$  mN și

$\beta_i=0,5$  deformarea plastică este concentrată, în deosebi, în volumul filmului, iar în substrat pot apărea numai deformații elastice; 2 – în intervalul  $P_i=(1,0\div 1,25)$  mN și  $\beta_i\approx 1,0$  deformarea se manifestă în zona de trecere film-substrat; 3 – începând cu valori ai sarcinii  $P_i\approx 1,3$  mN și  $\beta_i>1,0$  deformația plastică pătrunde în volumul substratului. Evoluția structurii dislocaționale în substrat, în mare parte, repetă evoluția rozetei dislocaționale a monocristalului *LiF* pur, demonstrând doar mici întârzieri a complicării structurii și mai puțin evidențindu-se forma amprentei.

### 3.3. Sistema acoperită *Cu/LiF* cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-2)

În continuare vom analiza proprietățile mecanice și specificul deformației plastice al SA-2 cu grosimea filmului de *Cu* de 5,53 ori mai mare în comparare SA-1 [154]. Ținând cont de acest fapt, sa așteptat contribuția mai evidentă a proprietăților filmului în acest sistem integrat ca un tot întreg. Într-adevăr, diferența dintre proprietățile acestor două structuri a fost văzută deja la evaluarea parametrilor mecanici principali, modulul Young și duritatea. Valoarea medie  $E_{SA-2}$  a fost apreciată  $\sim 90$  GPa ce cu 14% este mai mică comparativ cu  $E_{SA-1}$ , iar față de  $E_{LiF}$  și  $E_{Cu}$  – cu 44% (Figura 3.15a).

Valoarea durității  $H_{SA-2}$  este  $\approx 1,1$  GPa în regiunea sarcinilor mari, iar cu micșorarea valorii sarcinii până la  $P_{max}=4$  mN duritatea crește atingând valoarea  $H_{SA-2}=1,44$  GPa de 1,3 ori mai mare, ce indică prezența efectului de scară (ISE) (Figura 3.15b).

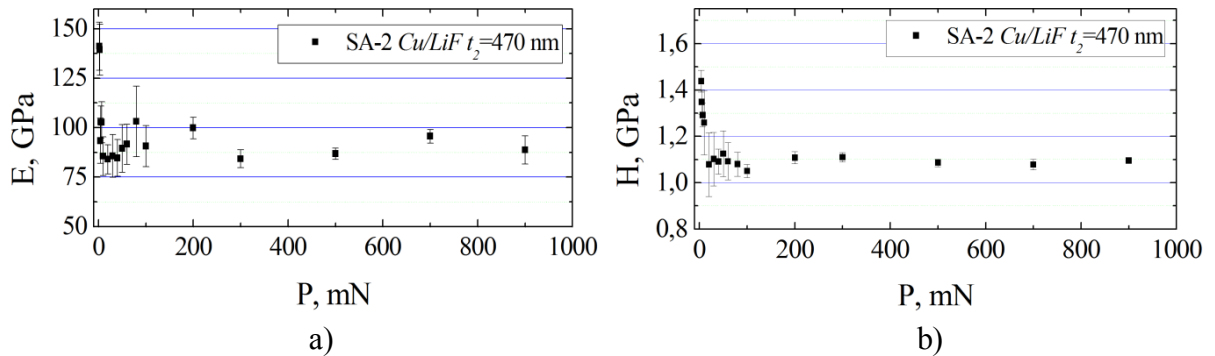


Fig. 3.15. SA-2. Dependențele: a) -„modulul Young-sarcină”,  $E_{SA-2}(P)$ , b) -„duritate-sarcină”,  $H_{SA-2}(P)$

După cum reiese din Figura 3.16, amprente formate cu diferite sarcini au un aspect plastic, și doar pentru valoarea  $P_{max}=900$  mN la vârful amprentelor apar fisuri (Figura 3.16d, h).



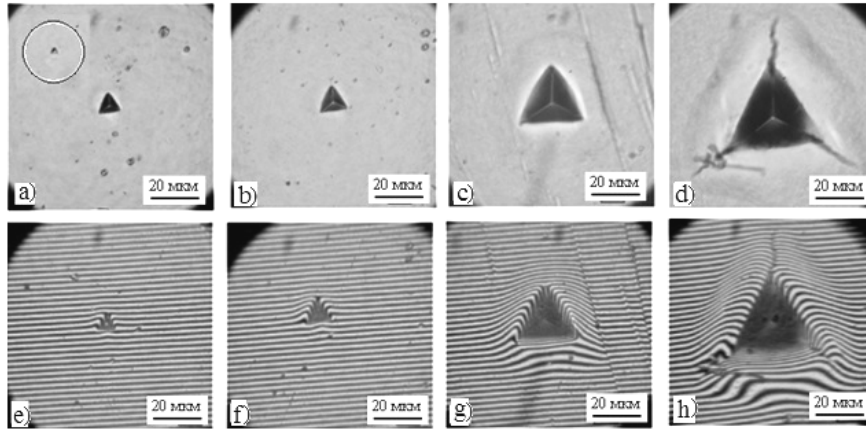


Fig. 3.16. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața SA Cu/LiF (SA-2) în regim de reflecție a)-d) și în regim de interferență e)-h).  $P$ , mN: a), e) – 20, b), f) – 80, c), g) – 300, d), h) – 900. Inserarea pe Fig. 3.16a) reprezintă o amprentă la 5 mN.

Apariția fisurilor este cauzată de acumulările de material ce apar la mijlocul laturii amprentei. Dat fiind faptul, că materialul extrudat este ridicat semnificativ deasupra nivelului de suprafața probei (Figura 3.16g), h), la colțurile amprentei se acumulează tensiuni înalte de întindere, care duc la ruperea filmului. Nu se exclude și dezlipirea filmului de pe substrat în regiunea deformată din jurul amprentei.

Din diagramele  $P(h)$  prezentate în Figura 3.17 se observă, spre deosebire de SA-1, că la valoarea sarcinii  $P_{max}$  de 2 și 3 mN nu sunt prezente salturile „pop-in”, ci doar unele curburi.

În cazul SA-2, efectul „pop-in” asemănător SA-1, apare la valoarea sarcinii  $P_{max}=4$  mN, pentru adâncimea de penetrare de aproximativ  $h_i=(100\div 130)$  nm ( $\beta_i=(0,21\div 0,27)$ ) pentru diferite amprente. La sarcina de 4 mN adâncimea maximală a amprentelor atinge valoarea de  $h_{max}\sim 240$  nm ( $\beta_i\sim 0,5$ ) ce corespunde adâncimii caracteristice zonei de influență film-substrat.

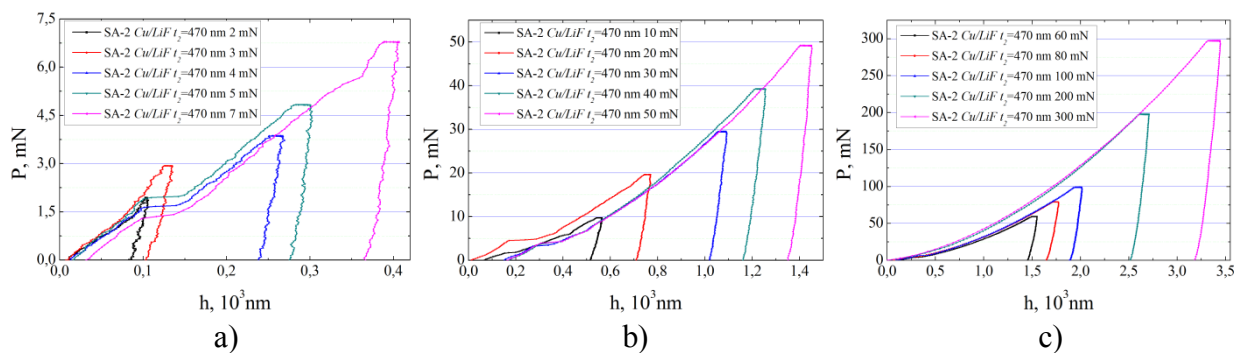


Fig. 3.17. SA-2. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maximale  $P_{max} = (2 \div 900)$  mN .

Începând cu  $P_{max}=7$  mN, în afară de primul „pop-in” efect pe curba de „încărcare-descărcare” se manifestă un al doilea „pop-in” efect în formă de cot, după care unghiul de înclinare  $\varphi$  se mărește, ce corespunde creșterii rezistenței exercitate de materialul SA-2 la penetrare.

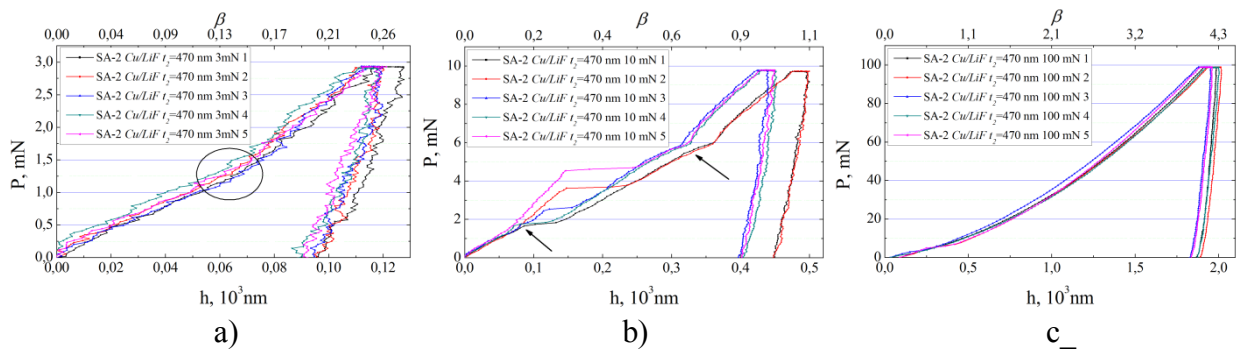


Fig. 3.18. SA-2. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute la sarcinile maxime  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-10, c)-100. Cercul din Figura 3.18a) indică o inflexiune, iar prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” la începutul etapei de încărcare și etapele ulterioare.

Parametrii „pop-in” efectului dat sunt foarte asemănători cu cei din cazul SA-1 și anume  $P_i=(5\div 6)$  mN și  $h_i\approx 0,35$   $\mu\text{m}$ . Aceste efecte „pop-in” sunt prezente în toate curbele de „încărcare-descărcare” până la valoarea sarcinii  $P_{max}=100$  mN. De asemenea, aceste salturi „pop-in” există și pentru valori mai mari ai sarcinii, însă nu se observă din cauza micșorării scării diagramelor  $P(h)$ .

Din analogia particularităților deformației sistemului film/substrat SA-1 și SA-2 rezultă, că în intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 900)$  mN se manifestă aceleași mecanisme ale deformației plastice. Spre deosebire, la SA-1 primul „pop-in” efect apare pentru  $P_{max}=2$  mN și indentorul pătrunde în material până la adâncimea de 40 nm, care este aproximativ egală cu jumătate din grosimea filmului de Cu,  $\beta_i\approx 0,47$ , pe când la SA-2 acest efect apare pentru  $P_{max}=4$  mN și adâncimea  $h_i\sim 120$  nm,  $\beta_i\approx 0,26$ , ce corespunde unei pătrimi din grosimea filmului (Figura 3.18).

Acest rezultat este confirmat și prin cercetarea structurilor dislocaționale evidențiate cu ajutorul tratării chimice selective pe suprafața substratului LiF după înlăturarea chimică a filmului de Cu (Figura 3.19).

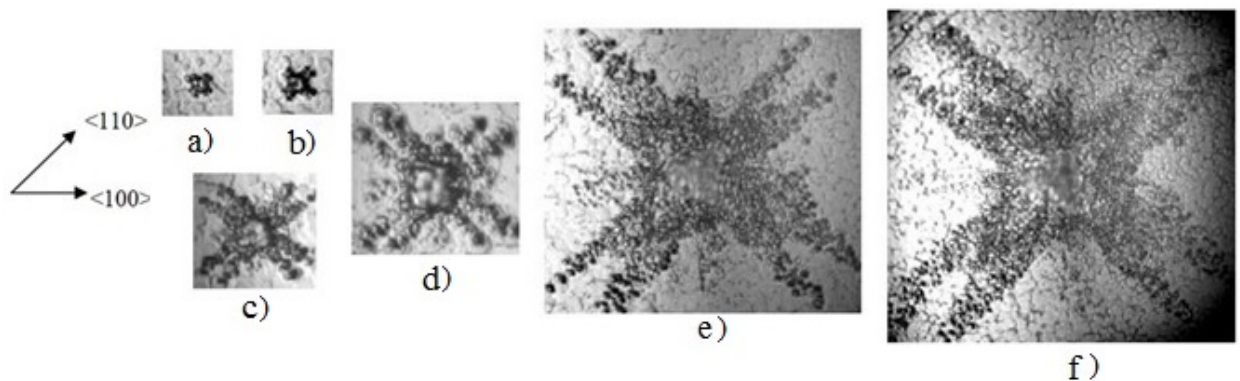


Fig. 3.19. SA-2. Rozetele dislocaționale pe substratul LiF după înlăturarea filmului de Cu pentru diferite sarcini  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-4, c)-10, d)-30, e)-100, f)-500. Scara de mărire – latura orizontală a fotografiei,  $\mu\text{m}$ : a)-18, b)-20, c)-25, d)-40, e)-100, f)-200.

Nucleul rozetei dislocaționale ce corespunde valorii sarcinii  $P_{max}=3$  mN,  $h_{max}\sim 120$  nm și  $\beta_{max}\approx 0,26$  ne indică, că primul feedback al substratului, ce se manifestă prin rezistența elastică are loc la  $h_i\sim 70$  nm,  $\beta_i\approx 0,15$ , când pe diagrama  $P(h)$  apare curbura (vezi curbura din Figura 3.18a), iar vârful indentorului pătrunde până la  $(1/7)t$  din grosimea filmului. Cu mărirea valorii sarcinii, rozetele dislocaționale de pe substrat devin tot mai complexe, repetând evoluția rozetelor obținute în cazul SA-1 și pe monocristalul  $LiF$ . Rezultatele obținute pe SA  $Cu/LiF$  în lucrarea dată coincid în mare măsură cu rezultatele cercetărilor SA  $Cu/LiF$  obținute prin metoda de pulverizare termică (vezi Anexa 4) [156, 157].

### 3.4. Sistema acoperită $Cu/LiF$ cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-3)

A treia structură acoperită de tipul  $Cu/LiF$  (SA-3) [158] se deosebește de SA-1 și SA-2 prin grosimea filmului de  $Cu$ ,  $t_3=1000$  nm, care este de 2,13 ori mai mare comparativ cu SA-2 și, respectiv, de 11,76 ori mai mare decât grosimea filmului SA-1. Acest fapt poate duce la variația proprietăților mecanice și la modificarea comportamentului structurii la testările de nanomicroindentare. Valoarea medie a modului Young obținută experimental,  $E_{SA-3}$ , este aceeași ca și în cazul SA-2 fiind egală aproximativ cu 90 GPa. Dependența durității de sarcina aplicată  $H_{SA-3}(P)$  redată în Figura 3.20 calitativ este similară structurilor SA-1, SA-2 și a monocristalului  $LiF$ . Creșterea bruscă a durității  $H_{SA-3}$  la valori mici ale sarcinii aplicate indentorului poate fi atribuită efectului de scară care se manifestă nemijlocit în volumul filmului de  $Cu$  a structurii SA-3, de grosime micrometrică (1000 nm) în comparație cu structurile SA-1 și SA-2, la adâncimea de penetrare de 0,1 din grosimea filmului. În acest interval de valori ale adâncimii de penetrare ( $h<100$  nm) predomină proprietățile mecanice ale filmului de  $Cu$  ce posedă structură nanocristalină.

De asemenea, cercetarea microstructurii amprentelor ne indică că cu creșterea sarcinii aplicate forma amprente devine convexă, iar în regim de interferență sunt evidențiate acumulări de material lângă laturile ei (Figura 3.21).

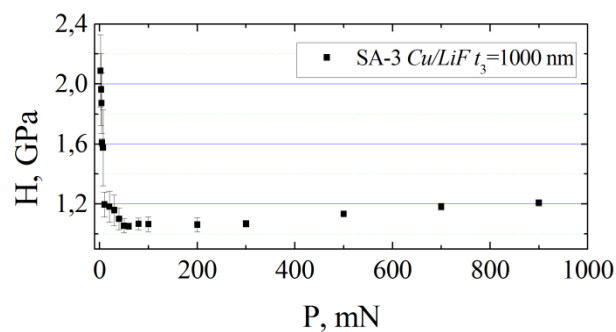


Fig. 3.20. SA-3. Dependența „duritate-sarcina”,  $H(P)$ .

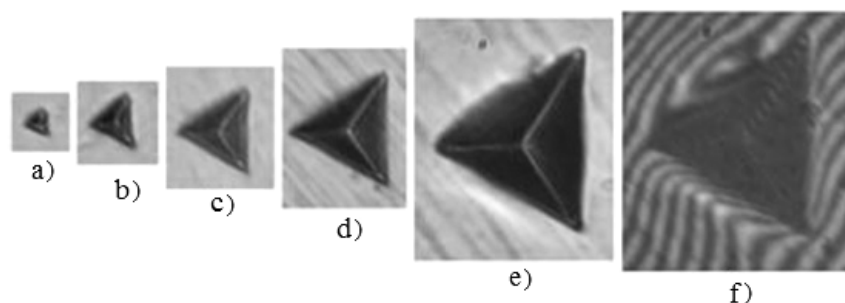


Fig. 3.21. Imaginile amprențelor Berkovich pe suprafața SA  $Cu/LiF$  (SA-3) în regim de reflecție (a-e) și în regim de interferență (f).  $P$ , mN: a)-20, b)-80, c)-300, d)-500, e), f)-900.

Valoarea durității practic rămâne constantă în intervalul de sarcini  $P_{max}=(50\div 900)$  mN, cu mici devieri. În intervalul valorilor de sarcini mai mici ca 50 mN ( $h_{max}<1000$  nm) duritatea  $H_{SA-3}$  crește brusc atingând valoarea de  $\sim 2,1$  GPa. După cum observăm, apariția efectului de scară (ISE) în intervalul de sarcini  $P_{max}<50$ mN este proprietate caracteristică celor trei SA studiate și corelează cu rezultatele lucrărilor [79, 155].

În conformitate cu datele din literatura de specialitate [105, 155, 159], apariția efectului de scară (ISE) poate fi cauzată de diferiți factori. În ultimii ani a fost dezvoltată teoria Gao-Nix care într-un fel explică natura fizică a fenomenului ISE. Aceasta teorie este bazată pe două modele principale: (i) modelul de dislocații geometric necesare (*geometrically necessary dislocations*, GNDs) și (ii) modelul de dislocații statistic distribuite (acumulate) în zona de sub indenter (*statistically stored dislocations*, SSDs) [37, 52, 100, 160]. Teoria Gao-Nix explică în linii generale fizica proceselor care se petrec în materialul supus indentării la scară de micro-, submicro- și nano nivel și va fi aplicată în Capitolul 5 al prezentei lucrări pentru a analiza afectul ISE la toate SA studiate. Cu toate acestea sunt evidențiați și mulți alți factori care influențează fenomenul ISE. Printre aceștia pot fi enumerați: modificarea regularității legăturilor atomice în straturile superficiale, lipsa legăturilor interatomice la suprafața cercetată, absorbția pe suprafața cercetată a atomilor din mediul înconjurător, rugozitatea suprafeței și altele. Unii factori duc la mărirea durității, alții, dimpotrivă, la micșorare. În lucrările [105, 155, 159, 161, 162] este arătat, că acești factori încep să acționeze asupra valorii durității când adâncimea de penetrare  $h_{max}<1$   $\mu\text{m}$  și aportul lor devine mai evidențiat odată cu micșorarea adâncimii de penetrare sau, respectiv, micșorarea valorii sarcinii aplicate  $P_{max}$ .

În cazul SA  $Cu/LiF$  studiate, valoarea sarcinii critice de la care apare ISE este  $\sim 50$  mN iar adâncimea amprenței este de ordinul unui micrometru. Luându-se în considerare, că valoarea rugozității suprafețelor studiate este semnificativă ( $R_a\sim 15$  nm) nu trebuie să excludem, că aceste variații ale durității măsurate apar și din cauza rugozității suprafeței date. Însă, fenomenul de scară poate fi condiționat și de alte particularități specifice ale straturilor superficiale, cum ar fi,

abaterea de la regularitățile legăturilor dintre atomi ai rețelei cristaline în straturile submicronice superficiale, deoarece analiza prin difractometrie cu raze X a filmului de *Cu* a demonstrat o structură policristalină formată din nanogrăunțe. Aceasta înseamnă că mare parte a structurii este ocupată de straturile intergranulare care conțin multe legături specifice între atomi. Pe de altă parte, efectul de scară este observat și la monocristalul *LiF* proaspăt despicat, cu legătură perfectă dintre atomi și cu o rugozitate de câțiva nanometri, folosit în calitate de substrat al SA. Vom menționa, că efectul de scară la monocristalul *LiF* a fost înregistrat și de autorii lucrării [163]. În plus, trebuie de luat în considerare spectrul larg al particularităților de deformare a SA film/substrat. Astfel, din cele expuse mai sus, rezultă că la baza apariției efectului de scară (ISE) observat la indentarea dinamică a SA pot sta mai mulți factori. Analiza mai profundă a fenomenului în cauză va fi efectuată în Capitolul 5.

Curbele de deformare „sarcină-adâncime”  $P(h)$  în mare parte repetă evoluția depistată la SA-2. Drept exemplu în Figura 3.22 sunt prezentate dependențele  $P(h)$  în intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 500)$  mN. Observăm existența a unui sau două salturi „pop-in” pe curbele  $P(h)$  în intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 20)$  mN, iar pe restul curbelor aceste efecte nu sunt observate deoarece scara diagramelor este foarte mică.

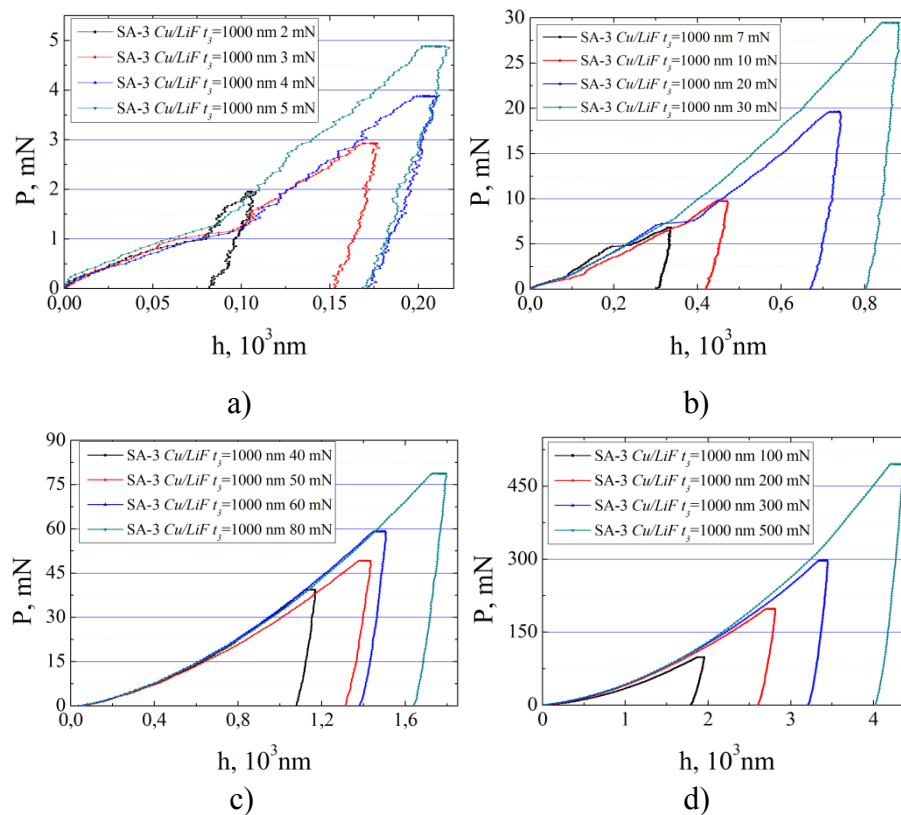


Fig. 3.22. SA-3. Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$  obținute pentru diferite sarcini maximele  $P_{max}=(2\div 500)$  mN.

Mai vizibil salturile „pop-in” sunt evidențiate în Figura 3.23. La fel ca în SA-2, nu au fost evidențiate salturi „pop-in” la începutul etapei de încărcare pe curbele  $P(h)$  pentru valorile sarcinilor  $P_{max}=(2\div 4)$  mN, în locul lor fiind observate curburi semnificative (Figura 3.22a) și Figura 3.23a).

În cazul SA-3 primul efect „pop-in” apare pentru valoarea  $P_{max}=5$  mN și adâncimea de penetrare aproximativ de  $h_i=(150\div 170)$  nm ( $\beta_i=(0,15\div 0,17)$ ) (pe când primul efect „pop-in” apare la 2 mN în cazul SA-1 și la 3 mN pentru SA-2), iar al doilea salt „pop-in” de depășește la adâncimea amprente de  $\sim 250$  nm ( $\beta_i\approx 0,25$ ).

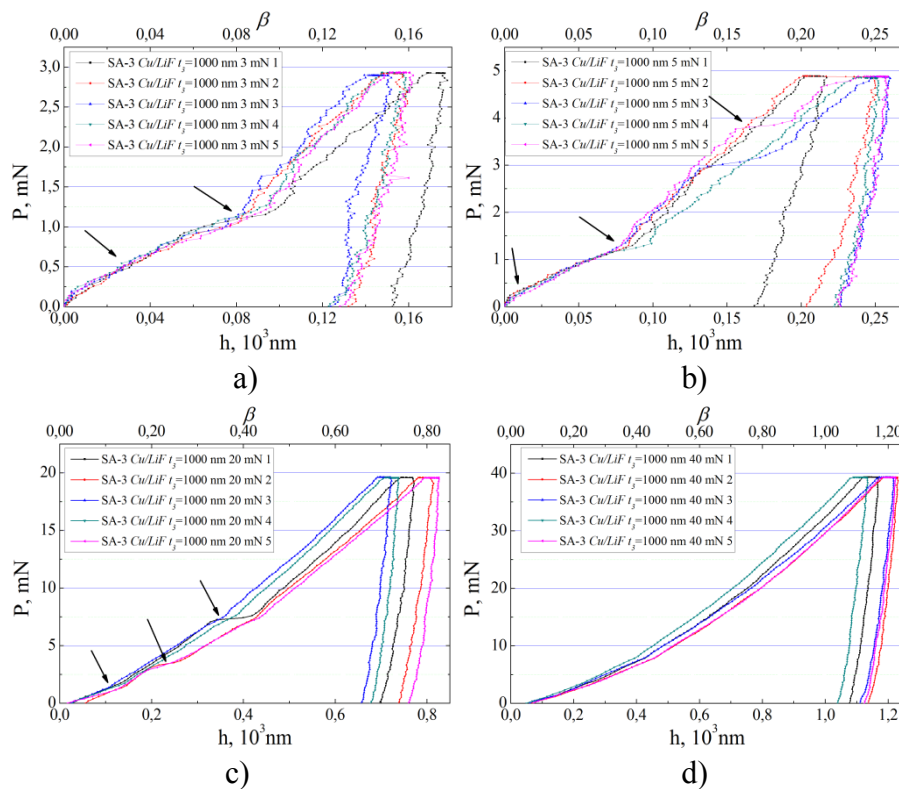


Fig. 3.23. SA-3. Curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$  pentru  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-5, c)-20, d)-40. Prin săgeți sunt indicate curburile și efectele „pop-in” la începutul etapei de încărcare și la etapele ulterioare.

Pentru comparare, în Tabelul 3.1 sunt prezentate valorile caracteristice ale sarcinii ( $P_i$ ), adâncimii amprente ( $h_i$ ) și a adâncimii relative de penetrare ( $\beta_i$ ) pentru sarcini  $P_{max}=3$  și 10 mN la care au fost observate curburile și efectele „pop-in” a structurilor cercetate.

Din Tabelul 3.1 se observă, că apariția efectului „pop-in” depinde de grosimea filmului și anume, cu cât grosimea filmului de Cu este mai mare, cu atât efectul se deplasează în regiunea valorilor mai mari de sarcini  $P_i$  și durata efectului are loc pe o adâncime de penetrare mai mică. Astfel, dacă pentru SA-1 la sarcina  $P_{max}=3$  mN primul salt „pop-in” este de aproximativ  $h_i=80$  nm, atunci pentru SA-2 și SA-3 aceste salturi lipsesc, sunt numai curburi semnificative. În cazul

SA-2 și SA-3 primele salturi „pop-in” apar pentru sarcinile  $P_{max}=4$  mN și, respectiv,  $P_{max}=5$  mN. Pentru aceste două sisteme la valoarea sarcinii  $P_{max}=10$  mN aceste salturi au loc pe o adâncime de penetrare de aproximativ  $h_i=100$  nm.

Tabelul 3.1. Valorile caracteristice ale sarcinii ( $P_i$ ), adâncimii amprentei ( $h_i$ ) și a adâncimii relative de penetrare ( $\beta_i$ ) pentru intervalul de sarcini  $P_{max}=(3\div 10)$  mN pentru SA-1, SA-2 și SA-3

Mostra	$P_{max}=3$ mN			$P_{max}=10$ mN					
	Primul „pop-in”/curbură*			Primul „pop-in”/curbură			Al doilea „pop-in”/curbură		
	$P_i$ , mN	$h_i$ , nm	$\beta_i=h/t$	$P_i$ , mN	$h_i$ , nm	$\beta_i=h/t$	$P_i$ , mN	$h_i$ , nm	$\beta_i=h/t$
SA-1	1,25	<b>40÷120</b>	<b>0,47÷1,41</b>	1,25	<b>45÷125</b>	<b>0,53÷1,41</b>	5.0	330	3,88
SA-2	1,25	<i>60</i>	<i>0,13</i>	1,75	<b>100÷125</b>	<b>0,17÷0,27</b>	6.0	330	0.7
SA-3	1,25	<i>80</i>	<i>0,08</i>	1,25	<i>90÷100</i>	<i>0,09÷0,10</i>	6.0	<b>250÷300</b>	<b>0,25÷0,30</b>

\* Cu **bold** sunt evidențiate efectele „pop-in”, iar cu *Italic* – curburile

Acest fapt este confirmat și prin cercetarea evoluției structurilor dislocaționale de pe suprafața substratului după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* (Figura 3.24). În cazul SA-3 pe substratul *LiF* nu au fost depistate rozetele dislocaționale a amprentelor depuse pentru valorile sarcinilor 2, 3 și 4 mN. Primul nucleu al rozetei dislocaționale a fost observat la amprenta cu  $P_{max}=5$  mN (Figura 3.24a).

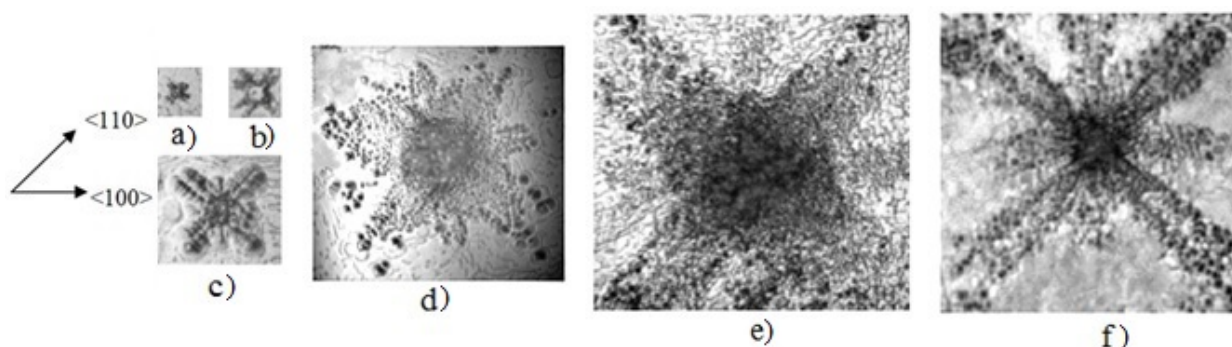


Fig. 3.24. SA-3. Rozetele dislocaționale pe substratul *LiF* după înlăturarea filmului de *Cu* pentru diferite valori ale sarcinii  $P_{max}$ , mN: a)-5, b)-10, c)-50, d)-500, e)-900, f) pentru comparare este prezentată rozeta dislocațională a amprentei depuse pe cristalul *LiF*,  $P=300$  mN. Scara de mărire – latura orizontală a fotografiei,  $\mu\text{m}$ : a)-18, b)-20, c)-45, d)-120, e)-160, f)-50.

Deci rezultă că efectul „pop-in” în cazul SA-3, similar sistemelor SA-1 și SA-2, depinde nemijlocit de începutul deformației plastice din substrat. În Figura 3.24, de asemenea se poate observa creșterea complexității rozetelor dislocaționale, și anume mărirea bruscă a densității dislocațiilor în regiunea centrală a rozetei în dependență de mărirea valorii sarcinii (Figura 3.32d), e).

Creșterea densității dislocațiilor la rândul său generează mărirea rezistenței întâmpinate de indentor la penetrarea sistemii acoperite ca un material integru, și se manifestă prin efectul de durificare în diagramele  $P(h)$ .

În afară de aceasta, trebuie de atras atenție asupra deosebirilor cantitative a formei rozetelor dislocaționale ce se formează pe substratul  $LiF$  a SA-1, SA-2, SA-3 și de asemenea pe monocristalul  $LiF$ . S-a observat, că razele elicoidale a rozetelor dislocaționale de pe monocristalul  $LiF$  sunt de 3÷3,5 ori mai lungi decât dimensiunile regiunii dense centrale a dislocațiilor (Figura 3.24f), pe când la SA-3 lungimea razelor elicoidale a rozetelor este comparabilă cu regiunea dislocațională centrală densă (Figura 3.24d, e). De asemenea, dacă comparăm rozetele dislocaționale a structurilor SA-1, SA-2 și SA-3, observăm că cu creșterea grosimii filmului de  $Cu$  razele rozetelor dislocaționale sunt mai scurte și mai late. După părerea noastră, acest factor poate fi condiționat de mai multe cauze. După cum rezultă din Figura 3.25, amprente ale căror adâncimi sunt semnificativ mai mici decât grosimea filmului ( $\beta < 0,5$ ) caracterizează în deosebi proprietățile mecanice ale filmului (*etapa 1*). Cu mărirea sarcinii aplicate, ce creează amprente cu adâncimi comparabile grosimii filmului ( $h \sim t$ ), sau de 2-4 ori mai adânci, parțial în procesul de deformare este implicat și stratul material-substrat, deoarece filmul în regiunea de contact dintre indenter și structura complexă se îndoaie apăsându-se la un nivel mai jos de nivelul său inițial (*etapa 2*). La momentul dat, duritatea reprezintă o caracteristică complexă compusă din duritatea filmului și a substratului.

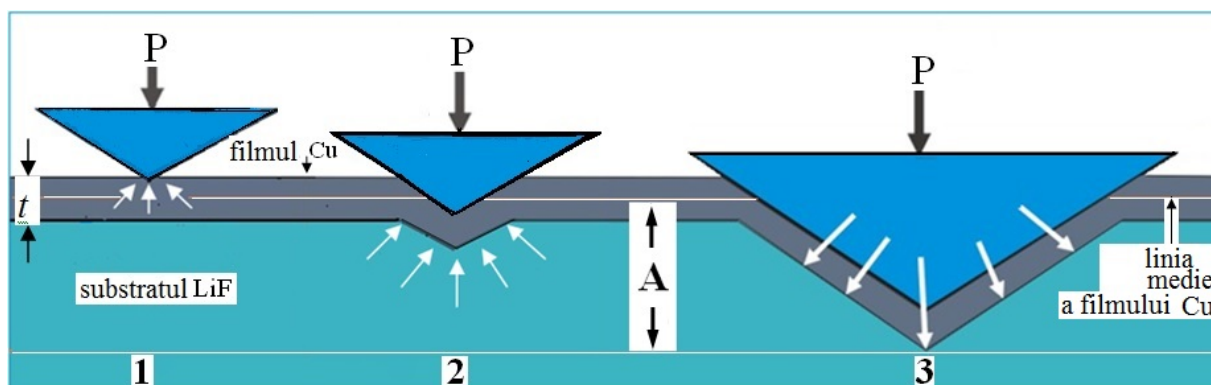


Fig. 3.25. Schema evoluției procesului de deformare - 1, 2, 3 a SA  $Cu/LiF$  în dependență de sarcina aplicată;  $A$  – regiunea de influență reciprocă film/substrat, proprietățile ei se bazează pe proprietățile complexe ale filmului și substratului,  $P$  – sarcina,  $t$  – grosimea filmului de  $Cu$

Cu creșterea adâncimii de penetrare a indenterului în SA se mărește și aportul durității substratului la duritatea complexă. După cum au arătat cercetările efectuate, pentru cea mai mare valoare a sarcinii  $P_{max}=900$  mN adâncimea maximală de penetrare a indenterului pentru SA-1, SA-2 și SA-3 este de 65, 12 și respectiv 5,5 ori mai mare decât grosimea filmului, iar duritatea complexă este comparabilă cu duritatea substratului (*etapa 3*). Aceasta ne indică, că aportul durității filmului în duritatea complexă devine nesemnificativă și poate fi, într-un fel, neglijată. La această etapă de deformare duritatea complexă a structurii este determinată în mare parte de valoarea durității substratului.



Cu toate acestea, nu poate fi exclusă existența filmului din procesul deformării sistemii acoperite. Filmul de *Cu* fiind un material destul de plastic, datorită comprimării înfășoară indentorul generând o formă mai rotunjită a vârfului și a laturilor în procesul deformării. Astfel, penetrarea substratului are loc prin intermediul filmului, care „tocește” vârful indentorului și duce la mărirea suprafeței de contact „indentor-substrat”, generând tensiuni mai mici. Acest efect al „tocirii” vârfului indentorului depinde direct proporțional de grosimea filmului.

Existența acestui efect este confirmată de evoluția rozetelor dislocaționale, prezentate mai sus în Figura 3.24. Razele rozetelor dislocaționale pe substratul *LiF* se propagă mai adânc în volumul substratului, însă lateral la o distanță mai mică spre deosebire de razele rozetelor monocristalului *LiF* (Figura 3.24e, f). Astfel, în intervalul de sarcini  $P_{max}=(500\div 900)$  mN se observă o deosebire esențială dintre mecanismele deformării cristalului-substrat și a monocristalului *LiF* „pur”. În monocristalul *LiF* deformarea pătrunde mai adânc în volumul materialului datorită alunecării pe planurile  $\{110_{45}\}\langle 110 \rangle$  [8], pe când în substratul SA, datorită activării planurilor  $\{110_{90}\}\langle 110 \rangle$ , deformarea posedă un caracter mai superficial.

În literatura de specialitate din ultimii ani [13, 164], în afară de parametrii mecanici tradiționali *E* și *H*, se utilizează și caracteristica numită „indice al plasticității”, ce descrie rezistența depusă de material în urma aplicării sarcinii concentrate și se determină ca raportul dintre duritatea și modulul Young al materialului, *H/E*. Acest parametru are mare importanță pentru aprecierea rezistenței materialelor la uzură: cu cât mai mare este parametru *H/E* cu atât mai înaltă este rezistența la uzură. În rezultatul cercetărilor noastre s-au calculat indicii plasticității pentru sistemele SA-1, SA-2, SA-3 [165] și comparați cu aceeași parametri la policristalul *Cu* și monocristalul *LiF*.

În Tabelul 3.2 sunt prezentate valorile parametrului *H/E* a materialelor sus enumerate numai pentru 6 din 18 valori ai sarcinii aplicate indentorului, iar în Figura 3.26 sunt construite dependențele indicelui plasticității de valoarea sarcinii aplicate  $P_{max}$  utilizând toate 18 valori.

Tabelul 3.2. Indicele plasticității *H/E* a structurilor cercetate SA-1, SA-2, SA-3 și a materialelor utilizate la obținerea sistemelor date: policristalul *Cu* și monocristalul *LiF*

$P_{max}$ , mN	<i>H/E</i>				
	Policristalul <i>Cu</i>	Monocristalul <i>LiF</i>	<i>Cu/LiF</i> $t_1=85$ nm	<i>Cu/LiF</i> , $t_2=470$ nm	<i>Cu/LiF</i> , $t_3=1000$ nm
5	0,0128	0,0124	0,0145	0,0172	0,0177
40	0,0096	0,0111	0,0109	0,0131	0,0139
80	0,0074	0,0102	0,0097	0,0105	0,0140
200	0,0060	0,0094	0,0114	0,0111	0,0118
700	0,0046	0,0082	0,0105	0,0113	0,0115
900	0,0043	0,0072	0,0092	0,0124	0,0097

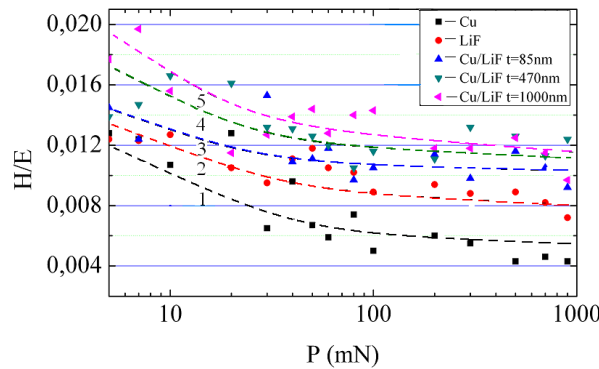


Fig. 3.26. Curbele ce reflectă variațiile indicelui plasticității  $H/E$  de creșterea valorii sarcinii  $P_{max}$  în intervalul (5÷900) mN. Curbele respective caracterizează: 1 – policristalul  $Cu$ , 2 – monocristalul  $LiF$ , 3 – SA-1, 4 – SA-2, 5 – SA-3.

Din rezultatele indicate mai sus, rezultă că pentru toate materialele menționate indicele plasticității se micșorează cu mărirea valorii sarcinii. Aceasta înseamnă că rezistența depusă de materialele cercetate la penetrarea indenterului se micșorează cu creșterea valorii sarcinii  $P_{max}$ , și este comună atât a sistemelor SA cercetate, cât și a materialelor volumice (monolite)  $Cu$  și  $LiF$ .

Însă spre deosebire de cele monolite, structurile complexe posedă valori mai înalte a indicelui plasticității în comparație cu materialele din care au fost create. Cele mai mici valori ale parametrului  $H/E$  au fost demonstrate de policristalul  $Cu$  (curba 1) în comparație cu monocristalul  $LiF$  (curba 2), pe când ambele materiale monolite cedează în fața structurilor complexe (curbele 3-5) create în baza acestor materiale (vezi Figura 3.26).

### 3.5. Concluzii la capitolul 3

➤ Au fost depistate și analizate asemănările și deosebirile dintre proprietățile structurilor SA-1, SA-2 și SA-3, precum și între aceste structuri și materialele de bază precum  $Cu$  și  $LiF$ . Astfel din diagramele  $P(h)$  a fost constatată apariția efectelor „pop-in” și de scară (ISE) care sunt factorii comuni sistemelor acoperite și materialelor volumice utilizate la obținerea lor. Printre deosebirile depistate pot fi enumerate următoarele: valori mai mici ale mărimilor  $H$  și  $E$  ale SA în comparație cu  $Cu$  și  $LiF$ ; valori mai înalte ale  $H/E$  al SA față de  $Cu$  și  $LiF$  ce ne indică o rezistență mai sporită la deformație plastică.

➤ Între structurile SA cercetate s-a observat o asemănare a parametrilor  $H$ ,  $E$  și  $H/E$ , a microstructurii amprentelor, a caracterului diagramelor „încărcare-descărcare”, precum și a mecanismului deformației plastice.

➤ Într-un interval larg de sarcini la testările de nanomicroindentare a SA  $Cu/LiF$  s-au depistat 3 etape ale mecanismului de deformare: 1 –  $P_i=1,0$  mN și  $\beta_i < 0,5$  deformația plastică este

concentrată, îndeosebi, în volumul filmului, iar în substrat pot fi generate numai deformații elastice; **2** –  $P_i=(1,0\div 1,25)$  mN și  $\beta_i\approx 1,0$  deformarea are loc în film și în zona de influență reciprocă film-substrat; **3** – de la  $P_i\approx 1,3$  mN și  $\beta_i > 1,0$  deformarea plastică pătrunde și în volumul substratului, cuprinzând toate cele trei regiuni ale sistemului (film – zona de influență reciprocă film/substrat – substrat).

➤ Au fost constatate și evidențiate deosebiri între valorile sarcinii momentane  $P_i$  pentru care apare primul salt „pop-in” și sunt generate primele rozete dislocaționale în substratul *LiF*. S-a obținut dependența apariției efectului „pop-in” de grosimea filmului  $t_{Cu}$ . Odată cu mărirea valorii  $t_{Cu}$  efectul „pop-in” se deplasează spre regiunea sarcinilor mari, iar durata efectului se reduce. S-au depistat asemănări ale rozetelor dislocaționale de pe substratul *LiF*, ele fiind cu deosebiri calitative în evoluție atât între rozetele SA cât și rozetele de pe monocristalul *LiF*.

## 4. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT: FILME NANOCRISTALINE DE *Cu* PE SUBSTRAT DE *MgO* ȘI *Si*

### 4.1. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale monocristalului *MgO*, utilizat în calitate de substrat al sistemelor acoperite *Cu/MgO*

Pentru monocristalul *MgO* valoarea modului Young ( $E_{MgO}$ ) puțin se modifică în funcție de valoarea sarcinii aplicate și variază în jurul valorii de 250 GPa. În Figura 4.1 este prezentată dependența durezzații,  $H_{MgO}$ , în funcție de sarcina  $P$  la testările de nanomicrodurație [127, 166].

Analiza curbei din Figura 4.1 permite evidențierea a patru etape în modificarea durezzații cu creșterea sarcinii. *Etapa 1* este localizată în intervalul de sarcinii de la  $P_{max}=40$  mN în jos până la  $P_{max}=5$  mN, în care durezzația monocristalului *MgO* crește de la  $\approx 6,3$  GPa până la valoarea de 9,2 GPa. Această creștere a durezzații  $H_{MgO}$ , precum și la SA *Cu/LiF*, se explică prin prezența efectului de scară (ISE).

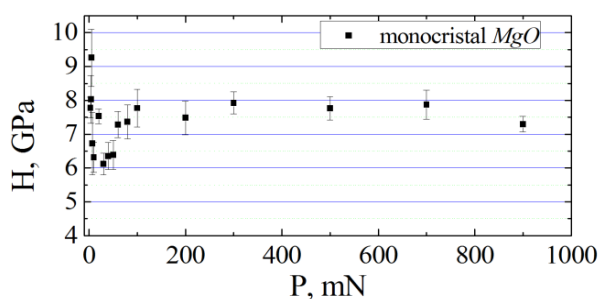


Fig. 4.1. *MgO*. Dependența „durezza – sarcină”  $H_{MgO}(P)$  pentru monocristalul *MgO*

Cu majorarea sarcinii în intervalul  $P_{max}=(40\div 100)$  mN (*etapa 2*) curba  $H_{MgO}(P)$  ne descrie cu mici abateri o creștere până la  $\approx 7,3$  GPa, după care între (100÷700) mN (*etapa 3*) durezzația se stabilește la o valoare medie  $H_{MgO}\approx 7,7$  GPa. La cea mai mare valoare a sarcinii,  $P_{max}=900$  mN, valoarea durezzații ușor scade (*etapa 4*), efectul fiind datorat, cel mai probabil, apariției fisurilor în jurul amprentelor chiar la etapa de încărcare (Figura 4.2d), g). S-au observat fisuri și în jurul amprentelor la valori mai mici ai sarcinii aplicate, însă ele poartă caracter de relaxare, formându-se după înlăturarea sarcinii (extragerea indentorului din cristal), concluzia care a fost trasă din analiza aspectului curbelor de indentare (Figura 4.2a)-c).

În scopul de a stabili cauzele responsabile pentru etapele susmenționate și descrierea particularităților deformației plastice a monocristalului *MgO* vom analiza diagramele  $P(h)$  obținute în urma testărilor la nanomicrodurație și prezentate în Figura 4.3.

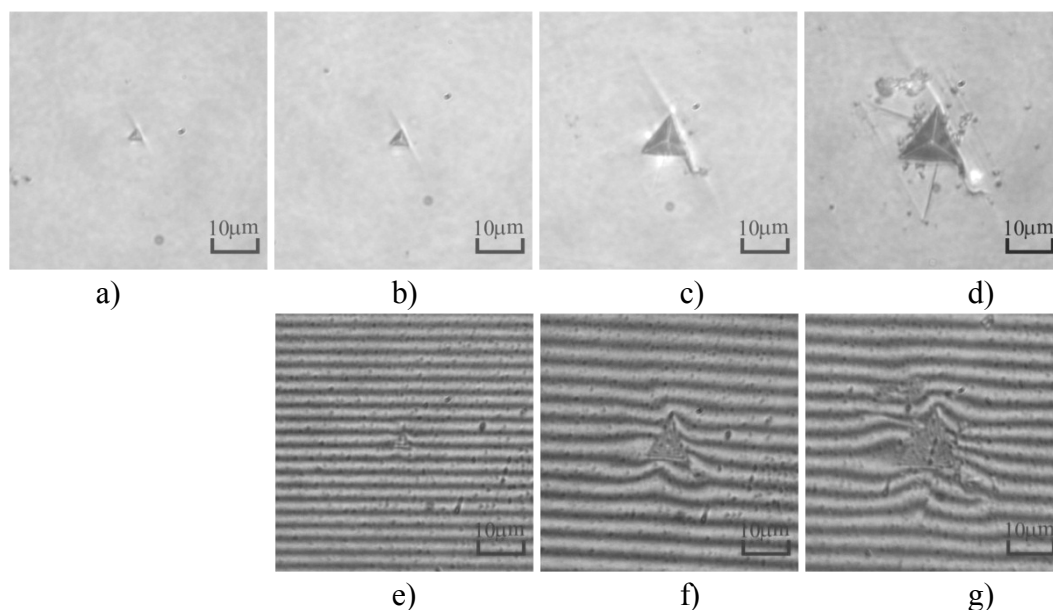


Fig. 4.2. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața (001) a monocristalului  $MgO$  în mod de reflecție a)-d) și în regim de interferență e)-g).  $P_{max}$ , mN: a) – 50, b), e) – 100, c), f) – 500, d), g) – 900.

Din cercetarea curbelor de „încărcare-descărcare”  $P(h)$ , depistăm următoarele particularități. În intervalul valorilor de sarcini  $P_{max}=(3\div 200)$  mN sunt evidențiate foarte clar trei efecte tipice „pop-in” pe toate diagramele  $P(h)$ . La valori mai mari ai sarcinii aceste efecte sunt greu de observat din cauza micșorării scării diagramelor  $P(h)$ , însă prezența lor este confirmată din datele numerice.

Primul salt „pop-in” apare începând cu valoarea sarcinii în intervalul  $P_i\approx(0,2\div 0,3)$  mN, iar adâncimea de penetrare a indenterului fiind aproximativ  $h_i\approx 10$  nm (Figura 4.3a), b). Al doilea salt „pop-in” apare în intervalul de sarcini  $P_i\approx(1,4\div 1,7)$  mN pentru care adâncimea de penetrare este  $h_i\approx(25\div 30)$  nm (Figura 4.3a), b) și respectiv, al treilea pentru  $P_i\approx 5$  mN unde penetrarea este de aproximativ  $h_i\approx(50\div 60)$  nm (Figura 4.3b)-f).

Apariția acestor trei salturi „pop-in” se datorează nucleației inițiale a dislocațiilor în procesul nanoindentării. Deci putem considera, că până la primul salt în cristal predomină deformația elastică comparativ cu cea plastică. Cu creșterea valorii sarcinii tensiunile interne de sub amprente, care rezistă la deformația plastică, ating valori critice ce duc la generarea rozetelor dislocaționale. Cu creșterea valorii sarcinii în intervalul  $P_{max}=(3\div 50)$  mN (etapa 1 pe curba  $H(P)$ , Figura 4.1) valoarea durității  $H_{MgO}$  scade prin mișcarea de translație ușurată a dislocațiilor în stratul din nemijlocita apropiere a suprafeței cristalului. Pe măsura majorării sarcinii (50÷100) mN (etapa 2 pe curba  $H(P)$ ), și adâncirii respective a amprentelor structurile dislocaționale devin tot mai complicate, fapt ce duce la creșterea rezistenței materialului (porțiunea curbelor  $P(h)$ , etapa de încărcare) și creșterii valorilor  $H$ .

Prezența efectului „pop-out” (treptele din diagramele  $P(h)$  pe porțiunile curbei ce corespunde etapei de „descărcare”) în intervalul valorilor sarcinii  $P_{max}=(500\div 900)$  mN ne demonstrează rezultatul relaxării monocristalului  $MgO$  prin formarea fisurilor și revenirea elasto-plastică a zonei deformate, apariția proceselor de rotație, reducerea tensiunilor interne, etc. (Figura 4.3e)-i).

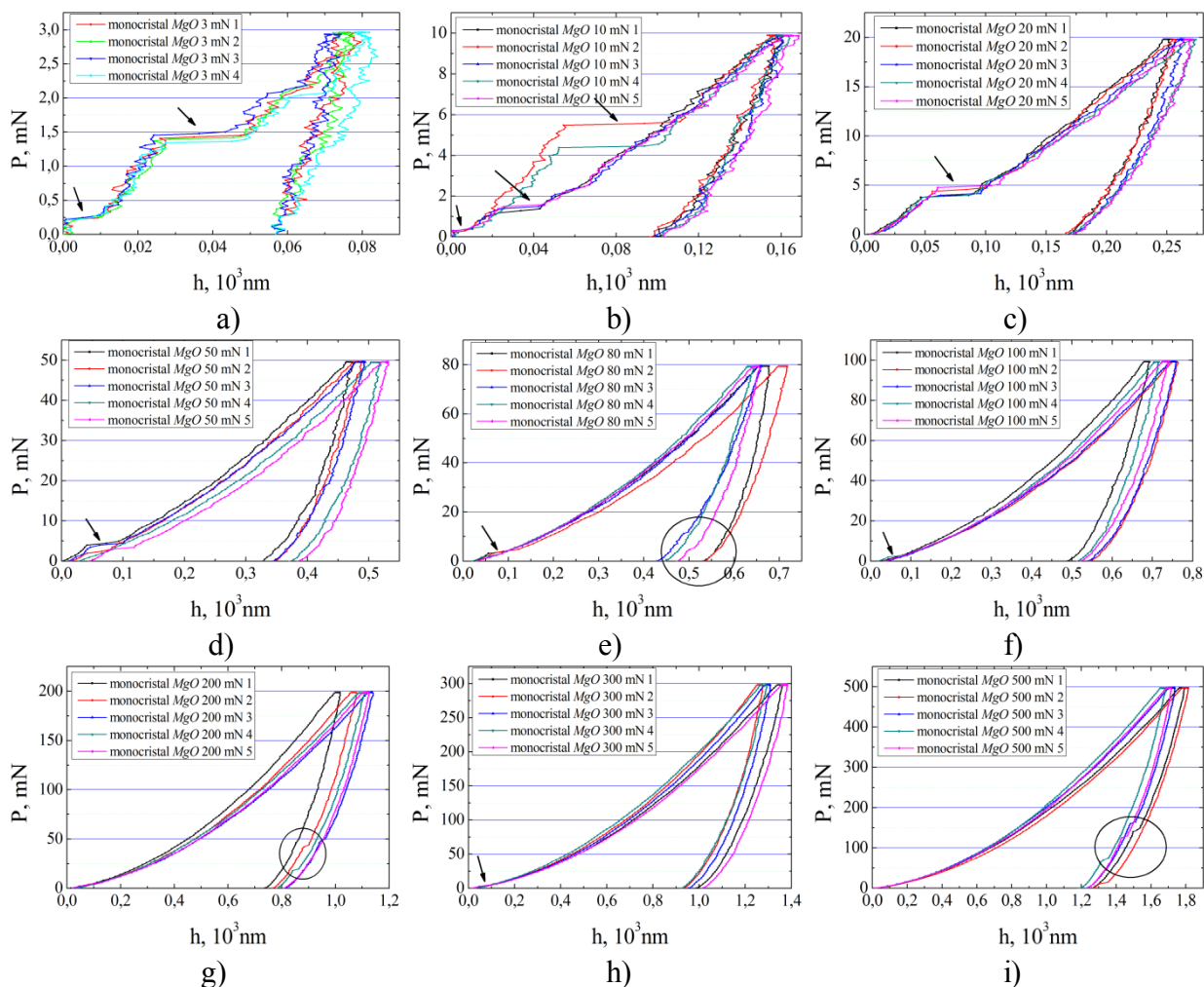


Fig. 4.3.  $MgO$ , (001). Curbele de „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-10, c)-20, d)-50, e)-80, f)-100, g)-200, h)-300, i)-500. Prin săgeți sunt indicate salturile „pop-in” la etapa de încărcare, iar prin cerc – efectele „pop-out” la etapa de descărcare.

În această ordine de idei, în confirmarea ipotezelor de mai sus, a fost cercetată microstructura regiunii din apropierea amprentelor și evoluția rozetelor dislocaționale. Imaginea efectuată la microscopul de forță atomică, prezentată în Figura 4.4, ne indică deplasarea materialului la suprafață, formându-se acumulări de material pe lângă laturile amprentei (efectul „pile-up”), însă înălțimea acestor acumulări este mică în comparație cu adâncimea de penetrare a indentorului.

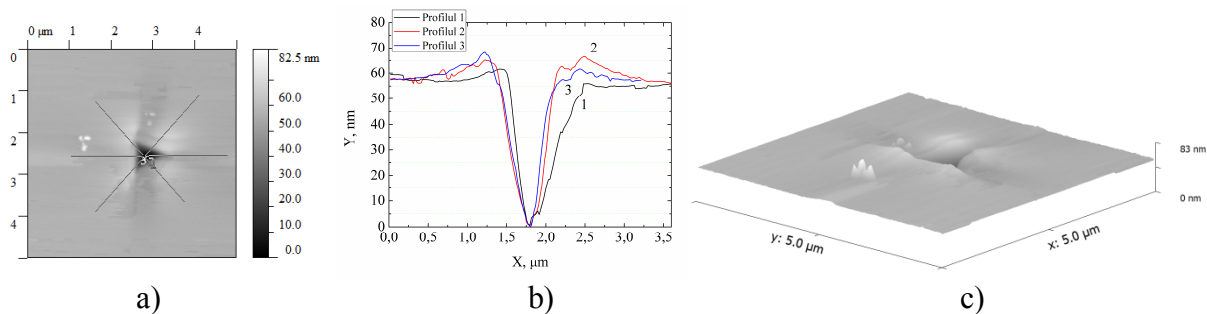


Fig. 4.4.  $MgO$ , (001). Imaginea amprentei obținută la microscopul de forță atomică pentru sarcina  $P_{max}=7$  mN. a) – imaginea 2D a suprafeței amprentei și împrejurimii ei, b) – profilogramele amprentei, d) – imaginea 3D a amprentei și împrejurimii ei.

Cu creșterea de mai departe a sarcinii  $P_{max}=(100\div 700)$  mN are loc o complexitate consecventă a structurii dislocaționale (reproducerea dislocațiilor, activizarea tuturor sistemelor de alunecare și, ca urmare, interacțiuni și intersecții intensive a dislocațiilor). Ipoteza despre evoluția procesului de deformare la indentare a monocristalului  $MgO$  se confirmă prin analiza imaginii zonelor dislocaționale din jurul amprentelor (Figura 4.5) și coincide cu rezultatele lucrărilor [7- 9].

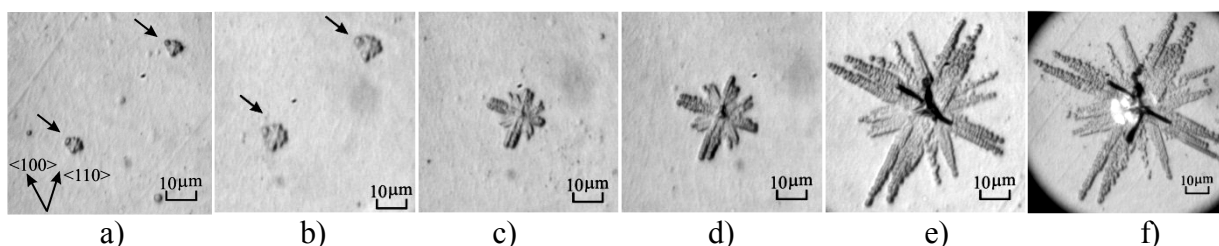


Fig. 4.5. Rozetele dislocaționale dezvăluite pe fața (001) a monocristalului  $MgO$  pentru diferite valori ale sarcinii  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-10, c)-50, d)-100, e)-500, f)-900. Prin săgeți sunt indicate rozetele de dislocații pentru valori mici ale sarcinii  $P_{max}$ - a), b). Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Acest efect se evidențiază prin mărirea lungimii și lățimii razelor rozetelor de dislocații, apariția de benzi de alunecare cu multe rânduri, formarea zonei centrale cu densitate înaltă de dislocații (Figura 4.5a)-c).

Cu creșterea de mai departe a valorii sarcinii aplicate deformarea plastică în regiunea amprentelor crește, însă procesul de durificare în monocristal este compensat prin apariția fisurilor (Figura 4.2c),d), Figura 4.5d)-e) și datorită acestui fapt valoarea durității  $H_{MgO}$  se menține aproximativ constantă în intervalul  $P_{max}=(50\div 700)$  mN (Figura 4.1) (etapa 3 pe curba în Figura 4.1). În cazul valorii maxime ( $P_{max}=900$  mN) distrugerea fragilă sporește esențial, fapt ce duce la o anumită scădere a durității  $H_{MgO}$  (vezi Figura 4.2d), g) și Figura 4.5f) (etapa 4).

## 4.2. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA *Cu/MgO*

### 4.2.1. Sistema acoperită *Cu/MgO* cu grosimea filmului $t_f=85$ nm (SA-4)

Din cercetările descrise anterior asupra proprietăților mecanice ale monocristalului *MgO* și, de asemenea, ale policristalului *Cu* la testările de nanomicroindentare este vizibil, că structurile acoperite *Cu/MgO* [151, 167] se atribuie tipului „film-moale/substrat-dur” (moale-pe-dur, MD). Ținându-se seama, că grosimea filmelor de *Cu* cercetate nu se modifică de la un tip de SA la altul, grosimea filmului *Cu/MgO* SA-4 este aceeași ca și la SA-1 *Cu/LiF* și egală cu  $t_f=85$  nm. La efectuarea testărilor s-a observat, că pentru cea mai mică valoare a sarcinii ( $P_{max}=2$  mN, din numărul total de 18 valori  $P_{max}$ ) valoarea adâncimii maxime de penetrare a SA-4 este de aproximativ  $h_{max}\approx 50$  nm, deci adâncimea relativă de penetrare  $\beta=h_{max}/t_f=0,59$  și este mult mai mică în comparare cu adâncimea relativă de penetrare în cazul SA-1 *Cu/LiF* ( $\beta_{SA-1}=2$ ). Dacă luăm în considerație, că efectul substratului se manifestă începând cu  $\beta=(0,1\div 0,5)$  [60, 119, 151-153], deci în acest caz putem sugera că parametrii mecanici evaluați la indentarea dinamică a SA-4 în mare parte vor reflecta proprietățile mecanice ale SA ca un material nou cu aport comun al filmului *Cu* și al substratului *MgO*.

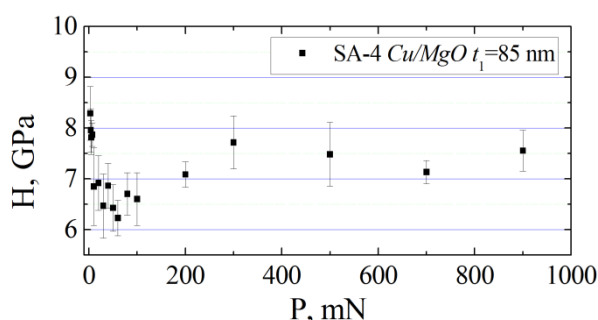


Fig. 4.6. SA-4. Dependența „duritate-sarcina”,  $H_{SA-4}(P)$ .

Mai întâi vom analiza particularitățile dependențelor parametrilor mecanici, și anume modulul Young ( $E_{SA-4}$ ) și duritatea ( $H_{SA-4}$ ), de valoarea sarcinii aplicate. A fost constatat că modulul Young reflectă o dependență nesemnificativă în funcție de sarcină, valoarea medie variind, cum și la monocristalul *MgO*, în jurul de 250 GPa. Ce ține de dependența  $H_{SA-4}(P)$  (Figura 4.6), în intervalul valorilor mari ale sarcinii duritatea este egală cu  $\approx 7,5$  GPa, fiind puțin mai mică decât duritatea monocristalului *MgO*. Cu micșorarea valorii sarcinii, duritatea SA-4 ne indică prezența efectului de scară (ISE) atingând valoarea de  $H_{SA-4}=8,3$  GPa pentru sarcina  $P_{max}=3$  mN, ce este aproximativ egală cu valoarea maximă a durității monocristalului *MgO* la aceeași sarcină. Luând în considerație că parametrii mecanici evaluați pentru intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 900)$  mN trebuie să reflecte proprietățile mecanice precum ale stratului *Cu* așa și ale



substratului  $MgO$ , din datele prezentate mai sus constatăm că SA-4 demonstrează o duritate ceva mai mică în comparație cu monocristalul  $MgO$ . Cu toate acestea, în general putem constata că dependența  $H(P)$  pentru SA-4 în mare măsură coincide cu aspectul dependenței respective a monocristalului  $MgO$ , însă pe ea pot fi evidențiate doar trei etape în modificarea durității cu creșterea sarcinii.

Pentru a depista aportul substratului  $MgO$  asupra parametrilor mecanici ale SA-4 să analizăm diagramele obținute în urma indentării dinamice prezentate în Figura 4.7.

Din analiza diagramelor  $P(h)$  prezentate în Figura 4.7 se observă apariția pronunțată a două efecte „pop-in” la etapele de încărcare ce se manifestă pe întregul interval de sarcini  $P_{max}=(2\div 900)$  mN. Odată cu mărirea valorii sarcinii  $P_{max}$  scara diagramelor „încărcare-descărcare” se micșorează și efectele date sunt greu de observat, însă sunt depistate din analiza rezultatelor valorilor numerice ale adâncimii de penetrare.

De asemenea, începând cu sarcina  $P_{max}=200$  mN și până la 900 mN la etapele de descărcare sunt prezente efectele „pop-out”. Primul efect „pop-in” se manifestă în intervalul de sarcini  $P_i=(0,5\div 1,0)$  mN ce corespunde valorii  $\beta_i=(0,15\div 0,35)$  a adâncimii relative de penetrare a indentorului (Figura 4.7a-d).

La compararea curbelor de „încărcare-descărcare” obținute pentru policristalul  $Cu$  (vezi capitolul 3.1.1, Figura 3.4a) cu curbele  $P(h)$  pentru SA-4 se observă asemănarea curbelor și de asemenea prezența efectului „pop-in” manifestat de  $Cu$  volumic în intervalul de sarcini  $P_i=(0,6\div 0,7)$  mN. În baza datelor bibliografice [60, 68, 119, 151-153] și din asemănarea apariției primului efect „pop-in” la SA-4 și la policristalul  $Cu$  putem decide, că la etapa dată deformarea are loc în filmul de  $Cu$ , iar cauza saltului „pop-in” se atribuie generării mecanismelor dislocaționale atât în interiorul grăunțelor cât și între grăunțele filmului cercetat. În această ordine de idei, ar fi de așteptat ca duritatea descrisă de filmul SA-4 să scadă, însă datele experimentale ne indică o valoare de 8,2 GPa ce este de 6,2 ori mai mare în comparație cu valoarea durității  $Cu$  volumic, dar foarte apropiată de duritatea monocristalului  $MgO$ .

Al doilea salt „pop-in” apare odată ce valoarea sarcini aplicate este de aproximativ  $P_i\approx 10,0$  mN, iar adâncimea relativă de penetrare este  $\beta_i\approx 1,4$ . Efectul dat este bine pronunțat pe curbele de „încărcare-descărcare” până la valoarea sarcinii de  $P_{max}=300$  mN și de asemenea depistat din datele numerice a adâncimii de penetrare pentru valori mai mari ai sarcini aplicate. În acest caz, este evident, că deformarea plastică are loc și în substratul  $MgO$ .

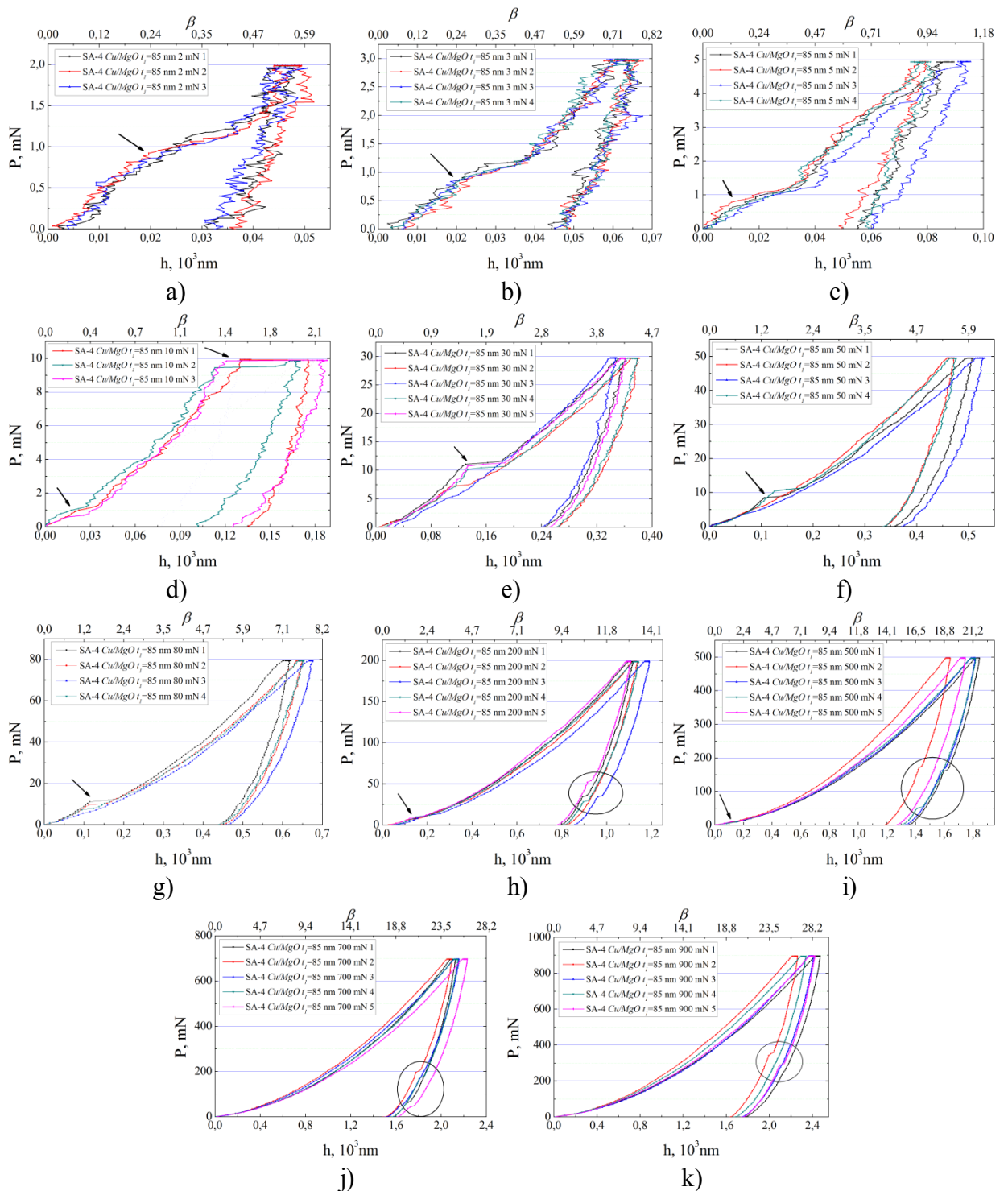


Fig. 4.7. SA-4. Diagramele „încărcare-descărcare”,  $P(h)$ , obținute pentru diferite valori ale sarcinii maxime  $P_{max}=(2\div 900)$  mN. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” la începutul etapei de încărcare, iar prin cercuri – efectele „pop-out” ce corespund etapei de descărcare.

Pe de altă parte, în urma indentării dinamice a monocristalului  $MgO$  au fost depistate 3 salturi „pop-in”, ultimul manifestându-se pentru valoarea de  $P_i \approx 5$  mN a sarcinii aplicate când indentorul penetrează materialul până la  $h_i \approx (50 \div 60)$  nm. Spre deosebire, în cazul structurii

*Cu/MgO* cu grosimea filmului  $t_f=85$  nm sunt observate numai două efecte „pop-in”, din care numai al doilea poate fi atribuit substratului *MgO*.

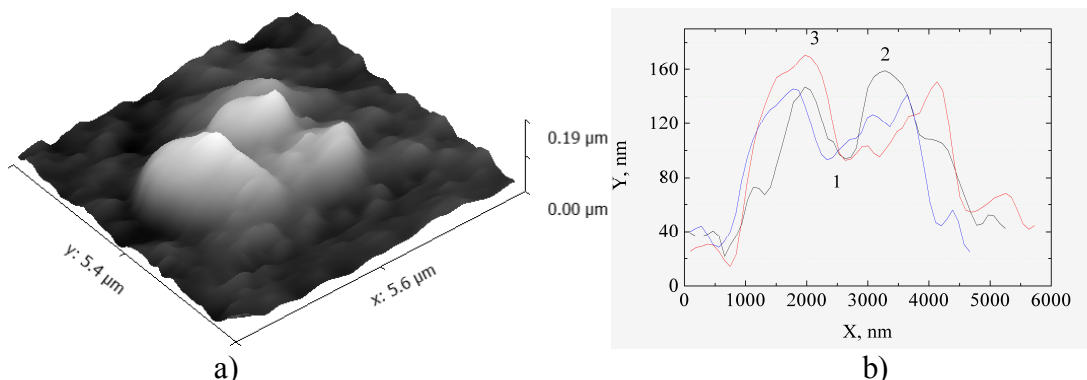


Fig. 4.8. SA-4. Imaginea amprentei obținute la microscopul de forță atomică pentru sarcina  $P_{max}=10$  mN, a) – imaginea 3D, b) – topografia regiunii din jurul amprenteii.

Atenuarea primelor două efecte „pop-in” depistate la monocristalul *MgO* poate fi atribuită transferului de masă mai evidențiată a filmului de *Cu* în urma deformării plastice. Această ipoteză este confirmată prin cercetarea microstructurii suprafeței SA-4 (Figura 4.8 și Figura 4.9), unde acumulările de material ce se formează în urma extrudării materialului din jurul amprenteii depuse pe SA *Cu/MgO* sunt mai mari decât la substratul *MgO* în intervalul sarcinilor  $P_{max}=(2\div 50)$  mN.

Începând cu sarcina de  $P_{max}=200$  mN până la 900 mN pe porțiunile de curbe din diagramele  $P(h)$  ce corespunde etapei de descărcare apar efecte „pop-out” ce ne descrie un caracter de relaxare a materialului SA-4. Trepte similare au fost depistate și la monocristalul *MgO* însă începând cu o valoare mai mică, și anume de 80 mN.

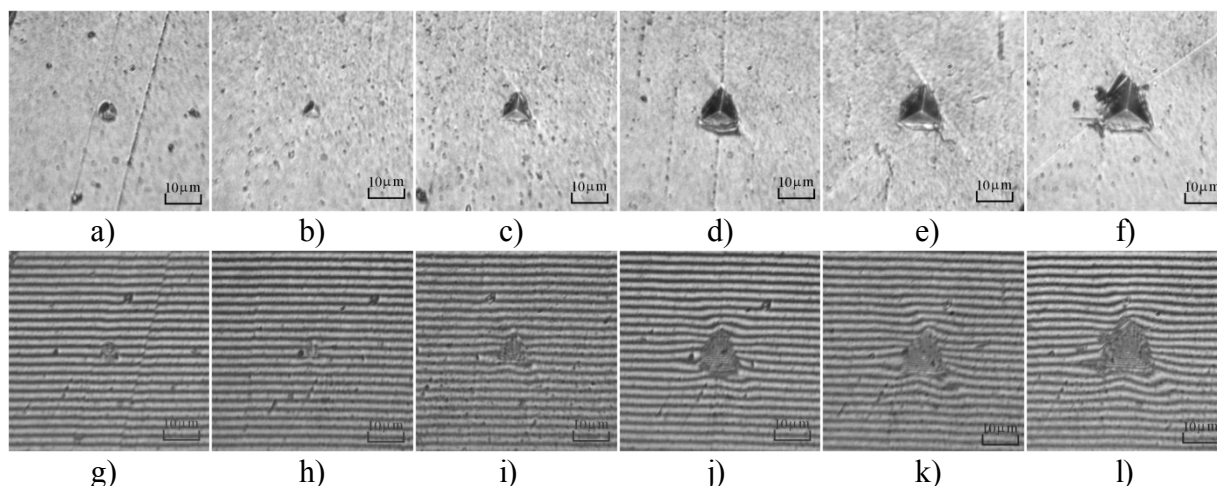


Fig. 4.9. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața SA *Cu/MgO* (SA-4) în regim de reflecție a)-f) și de interferență g)-l).  $P$ , mN: a), g)-50, b), h)-100, c), i)-300, d), j)-500, e), k)-700, f), l) -900.

Astfel, datorită plasticității înalte filmul de *Cu* în urma comprimării înfășoară indentorul generându-i o formă mai rotunjită a vârfului și a muchiiilor ce duce la întârzierea acțiunii externe

asupra substratului. Această ipoteză este confirmată prin apariția fisurilor la o valoare mai mare a sarcinii aplicate (Figura 4.9) și prin evoluția generării rozetelor dislocaționale detectate pe substratul *MgO* după înlăturarea chimică a filmului și prezentate în Figura 4.10.

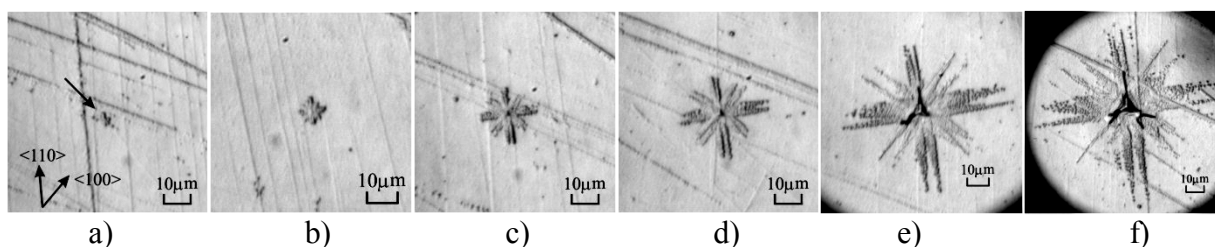


Fig. 4.10. SA-4. Evoluția rozetelor dislocaționale pe fața (001) a substratului *MgO* după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* pentru diferite valori ale sarcinii  $P_{max}$ , mN: a)-4, b)-10, c)-50, d)-100, e)-500, f)-900. Cu săgeată este indicată rozeta dislocațională pentru  $P_{max}=4$  mN – a).

Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Din compararea rozetei dislocaționale generate pe substratul *MgO* al SA-4 pentru sarcina  $P_{max}=4$  mN (Figura 4.10a) și a rozetei obținute la indentarea dinamică a monocristalului *MgO* pentru valoarea sarcinii  $P_{max}=3$  mN rezultă, că până la adâncimea relativă de penetrare  $\beta \approx 0,76$  deformarea plastică are loc îndeosebi în volumul filmului, iar în substrat au loc numai deformații elastice.

Cu mărirea de mai departe a valorii sarcinii rozetele obțin o formă mai complexă evidențiată prin mărirea razelor dislocaționale, amplificarea densității dislocațiilor în centrul rozetei și apariția fisurilor (Figura 4.10e, f), fapt ce duce la modificarea durității  $H_{SA-4}$  în intervalul  $P_{max}=(100\div 900)$  mN. În plus, la cele mai mari valori ale sarcinii  $P_{max}=(500\div 900)$  mN se observă fisuri atât în volumul filmului de *Cu* cât și în substratul *MgO*.

#### 4.2.2. Sistema acoperită *Cu/MgO* cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-5)

Să analizăm proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice a SA de tipul *Cu/MgO* cu grosimea filmului de *Cu*  $t_2=470$  nm. În urma testărilor la nanomicroduritate adâncimea maximă de penetrare a indentorului pentru cea mai mică valoare a sarcinii aplicate  $P_{max}=2$  mN este aproximativ  $h_{max} \approx 70$  nm, iar adâncimea relativă de penetrare  $\beta \approx h_{max}/t_2 \approx 0,15$  și este semnificativ mai mică în comparație cu aceeași mărime a SA-4 ( $\beta_{SA-4} \approx 0,59$ ). Luându-se în considerare acest fapt, s-a așteptat evidențierea aportului filmului în proprietățile complexe a structurii ca un tot întreg. Deosebirile dintre aceste două structuri au fost observate din compararea parametrilor mecanici de bază cum ar fi modulul Young  $E_{SA-5}$  și duritatea  $H_{SA-5}$ , prezentate în Figura 4.11.

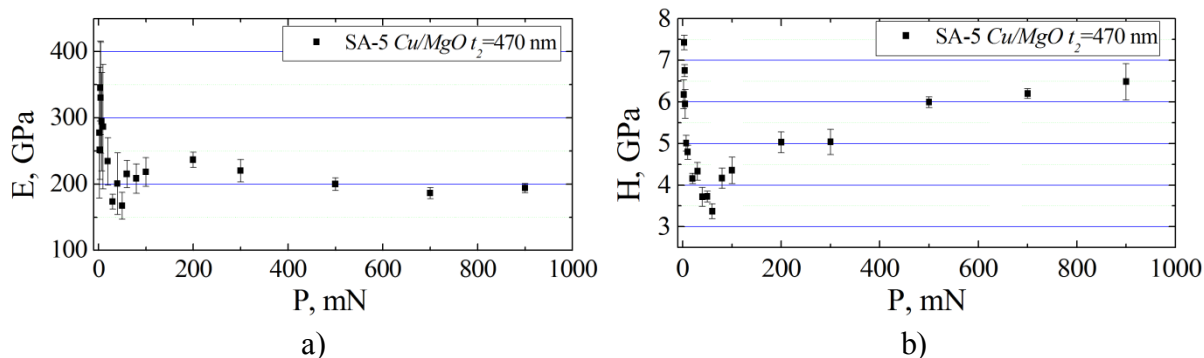


Fig. 4.11. SA-5. Dependențele: a) – „modul Young-sarcina”,  $E_{SA-5}(P)$ , b) – „duritate-sarcină”,  $H_{SA-5}(P)$ .

În cazul SA-5 modulul Young,  $E_{SA-5}$ , ne indică o dependență de valoarea sarcinii aplicate și anume cu micșorarea sarcinii aplicate modulul Young crește (Figura 4.11a). În intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 10)$  mN mărimea  $E_{SA-5}$  variază în jurul valorii medii de 290 GPa, urmată de o scădere în intervalul  $P_{max}=(10\div 200)$  mN în jurul valorii medii de 220 GPa și tinde să descrească monoton până la valoarea minimă de aproximativ 190 GPa, ce este cu aproximativ 25% mai mică decât valoarea medie a modulului Young pentru monocristalul  $MgO$ .

Duritatea  $H_{SA-5}$  de asemenea ne descrie o dependență bine evidențiată în funcție de valoarea  $P$  (Figura 4.11b). În intervalul de sarcini mai mici ca 60 mN duritatea  $H_{SA-5}$  crește brusc până la valoarea de  $\sim 7,4$  GPa, fapt ce ne indică prezența efectului de scară (ISE) fiind o proprietate caracteristică observată și la probele studiate mai sus ( $Cu$ ,  $LiF$ ,  $MgO$ , SA-1 – SA-4). Valoarea minimă descrisă de curba  $H_{SA-5}(P)$  este de aproximativ 3,37 GPa pentru sarcina  $P_{max}=60$  mN, iar adâncimea de penetrare a indenterului este de aproximativ 0,9  $\mu m$ . Ținându-se seama, că pentru adâncimea amprentei  $h < 1$   $\mu m$  [105, 155, 159-162], efectul de scară poate fi condiționat de particularitățile straturilor superficiale, cum ar fi, distrugerea regularităților legăturilor dintre atomi ai rețelei straturilor superficiale, luându-se în considerare, că analiza prin difractometrie cu raze X a filmului de  $Cu$  a demonstrat o structură formată din nanogrăunțe. Pe de altă parte, nu trebuie de exclus și aportul rugozității suprafeței filmului de  $Cu$  a cărei valoare este  $R_a \approx 9$  nm. Cu creșterea valorii sarcinii  $P_{max} > 60$  mN, deci  $\beta > 1,8$ , duritatea  $H_{SA-5}$  descrie o creștere semnificativă până la valoarea de 6,48 GPa, unde cu certitudine putem afirma, că deformarea plastică predomină în substratul  $MgO$ , însă valoarea dată este cu 16% mai mică decât duritatea monocristalului  $MgO$  în același interval de sarcini. Ce ține de aspectul dependenței  $H(P)$  al SA-5 este asemănător curbelor  $H(P)$  al monocristalului  $MgO$  și SA-4, însă observăm că la SA-5 să dezvoltă nu toate patru etape, ci numai primele trei (Figura 4.12). Curba pare să fie extinsă de-a lungul axei  $X$ , continuarea ei ar avea loc la sarcini mai mari ( $P_{max} > 900$  mN) decât sarcina maximală utilizată în prezenta lucrare.

Pentru a concretiza factorii ce generează o astfel de dependență a parametrilor mecanici ai SA-5 de sarcina aplicată, să analizăm diagramele „sarcină-adâncime” obținute în urma testărilor la nanomicroindentare prezentate în Figura 4.12.

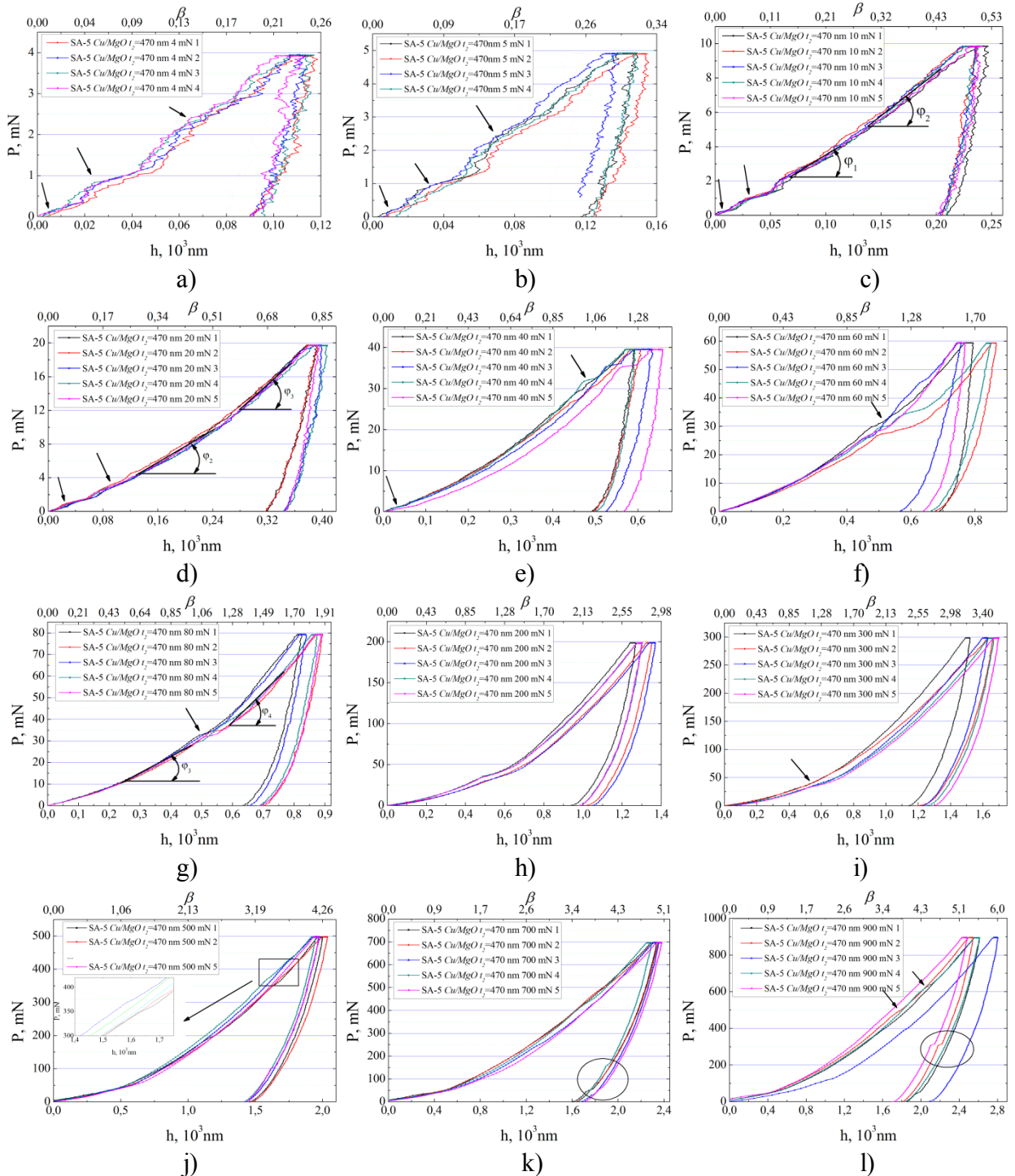


Fig. 4.12. SA-5. Curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$  obținute la sarcinile maxime  $P_{max}$ , mN: a)-4, b)-5, c)-10, d)-20, e)-40, f)-60, g)-80, h)-200, i)-300, j)-500, k)-700, l)-900. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” și curburile la începutul etapei de încărcare și la etapele ulterioare, iar prin cercuri – efectele „pop-out” la etapa de descărcare

Pe diagramele  $P(h)$  în intervalul de sarcini  $P_{max}=(4\div 40)$  mN sunt înregistrate trei trepte de „pop-in” efect (Figura 4.12a)-e). Primul salt „pop-in” este înregistrat la valoarea sarcinii  $P_i=(0,2\div 0,5)$  mN pentru care adâncimea relativă de penetrare  $\beta\approx 0,04$  (Figura 4.12a)-c). În acest caz putem afirma că deformarea plastică este concentrată în volumul filmului de *Cu*. Al doilea efect „pop-in” se înregistrează în momentul când sarcina aplicată atinge valoarea  $P_i=1,0$  mN, iar adâncimea relativă  $\beta\approx(0,04\div 0,1)$  și în acest caz deformarea plastică are loc la fel numai în volumul filmului SA-5.

Ambele efecte „pop-in” reflectă generarea dislocațiilor în grăunțe și între grăunțele filmului de *Cu*. Aceasta duce la micșorarea bruscă a durității  $H_{SA-5}$  de la 7,4 GPa până la 5,0 GPa în intervalul de sarcini  $P_{max}=(3\div 7)$  mN (Figura 4.11b). Din cele expuse mai sus, rezultă, că aportul substratului *MgO* este nesemnificativ, deformarea se localizează numai în volumul filmului, însă duritatea complexă a SA-5 este totuși de 3,7 ori mai mare în comparare cu duritatea policristalului *Cu* din care a fost obținut filmul sistemului cercetat.

Pe curba  $P(h)$  cu  $P_{max}=5$  mN în regiunea valorii  $P_i\approx 3$  mN și  $\beta\approx 0,17$  la etapa de încărcare se evidențiază o inflexiune a curbei (Figura 4.12b). Inflexiunea dată este bine evidențiată în Figura 4.12c) și din compararea pantelor de înclinare avem  $\varphi_1 < \varphi_2$  (diferența  $\approx 10^\circ$ ), deci putem afirma, că la acest moment apar nucleații a rozetelor dislocaționale pe substratul de *MgO*. Tot odată curba  $P(h)$  demonstrează o durificare direct proporțională până la valoarea aproximativ  $P_i=10$  mN și  $\beta_i\approx 0,5$  și această durificare are loc în substratul de *MgO* al SA-5 datorită deformației plastice la interfața între filmul *Cu* și substratul *MgO* și acumularea tensiunilor elastice.

Cu creșterea sarcinii până la  $P_i=(20\div 25)$  mN,  $\beta\approx 0,85$ , durificarea dată sporește, fapt confirmat prin pantele de înclinare și anume  $\varphi_2 < \varphi_3$  din diagrama prezentată în Figura 4.12d). Durificarea dată este cauzată de acumularea de mai departe a tensiunilor elastice în substrat. Aceste tensiuni, atingând valori critice pentru crearea dislocațiilor, dau start procesului de inițiere a deformației plastice în substratul *MgO*, ce se dovedește prin cercetarea evoluției rozetelor dislocaționale de pe substrat după înlăturarea filmului de *Cu* prin tratament chimic (Figura 4.13). Trebuie de menționat, că în intervalul  $P_{max}=(2\div 10)$  mN nu au fost depistate rozete de dislocații pe substratul de *MgO*, fapt ce ne confirmă, că în acest interval de sarcini deformația plastică are loc în volumul filmului de *Cu*, iar în substrat sunt doar deformații elastice.

Acest fapt duce la micșorarea continuă a durității  $H_{SA-5}$  în intervalul  $P_{max}=(10\div 20)$  mN a sarcinii aplicate (Figura 4.11b). Cu creșterea de mai departe a valorii sarcinii aspectul curbelor  $P(h)$  se modifică semnificativ. În intervalul de sarcină  $P_i=(25\div 40)$  mN (Figura 4.12e), j) se evidențiază un alt salt „pop-in”, fiind desemnat al treilea „pop-in”. La această etapă curba  $H_{SA-5}$

( $P$ ) (Figura 4.11b) ne descrie o micșorare continuă a durității complexe a SA-5 atingând valoarea de 3,37 GPa pentru  $P_{max}=60$  mN. Acest efect poate fi atribuit aportului sumar al deformării în întreg volum al filmului de  $Cu$  cât și în substratul de  $MgO$ .

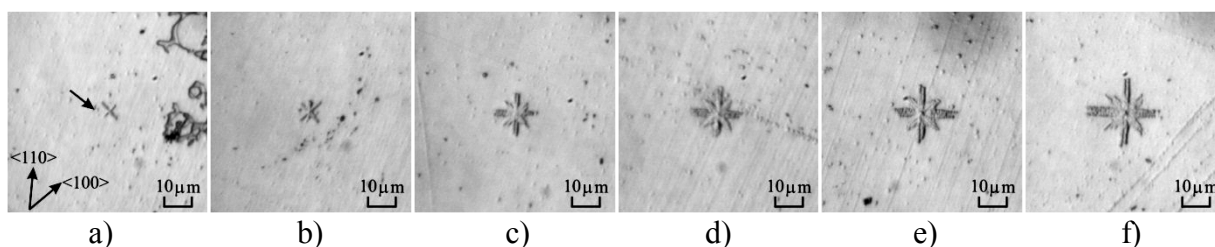


Fig. 4.13. SA-5. Evoluția rozetelor dislocaționale pe substratul  $MgO$ , planul (001), după înlăturarea chimică a filmului de  $Cu$  pentru diferite valori ale sarcinii  $P_{max}$ , mN: a)-20, b)-30, c)-40, d)-50, e)-60, f)-80. Cu săgeată este indicată rozeta dislocațională pentru o valoare mică a sarcinii  $P_{max}=20$  mN, a). Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Odată cu depășirea valorii  $P_i=50$  mN pentru care  $\beta \approx (1,3 \div 1,5)$ , diagrama  $P(h)$  (Figura 4.12j) ne descrie începerea unui alt proces de durificare ce se evidențiază prin creșterea pantei de înclinare a curbei  $P(h)$  la etapa de încărcare,  $\varphi_3 < \varphi_4$ , și este cauzat de complicarea structurii dislocaționale. Acest efect ușor poate fi observat și din diagramele  $P(h)$  prezentate în Figura 4.12h)-j) și se confirmă în intervalul de sarcinii  $P_{max}=(60 \div 300)$  mN. La etapa dată se manifestă dezvoltarea activă a structurii dislocaționale bazată în mare parte pe contul generării razelor rozetelor de dislocații cu multe rânduri (*multirowed dislocation rays*). Putem considera, că procesul dat se manifestă până la valoarea de  $P_{max}=500$  mN, deoarece durificarea dată continuă și este demonstrată și prin dependența ”duritate-sarcină” (Figura 4.11b), unde duritatea  $H_{SA-5}$  ne descrie o creștere evidentă de la valoarea de 3,37 GPa până la 6,0 GPa.

În intervalul sarcinilor mari  $P_{max}=(500 \div 900)$  mN, după cum s-a observat din dependența  $H_{SA-5}(P)$  (Figura 4.11b) are loc o creștere mai lentă a durității. Din diagramele prezentate în Figura 4.12k)-m) apare încă un fel de „pop-in” efect, care este desemnat ca al patrulea efect „pop-in”. Acest salt „pop-in” poate fi cauzat de trei procese:

- rotații dislocaționale în regiunea centrală a rozetei;
- apariția microfisurilor în zona nemijlocită amprentei obținute în urma indentării dinamice. Fisurile date sunt bine observate la suprafața SA-5 și de asemenea pot exista și în volumul substratului cercetat (Figura 4.14);
- la fel, în acest interval de sarcini, are loc deformarea intensivă a filmului de  $Cu$ , care este însoțită de transferul de masă și se confirmă prin acumulările de material ce se formează la suprafața filmului și observate în urma cercetării microstructurii suprafeței SA-5 (Figura 4.14).



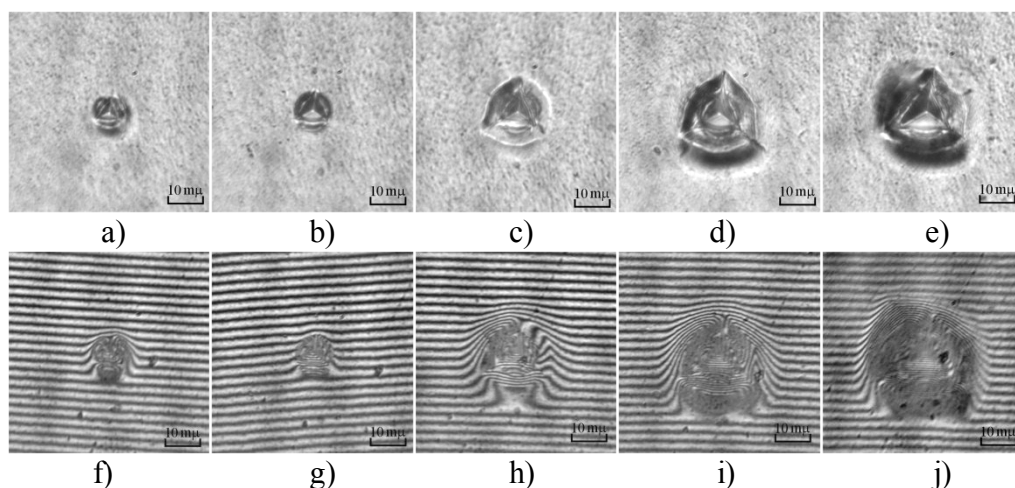


Fig. 4.14. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața SA-5 în reflectie a)-e) și în regim de interferență f)-j).  $P$ , mN: a), f) – 100, b), g) – 300, c), h) – 500, d), i) – 700, e), j) – 900.

În plus la aceasta, vom atrage atenția asupra porțiunii curbei ce aparține etapei de descărcare a diagramelor  $P(h)$  (Figura 4.12k-m). La valoarea sarcinii  $P_{max}=500$  mN apar „elbow”, iar în intervalul  $P_{max}=(700\div 900)$  mN sunt prezente trepte ce descriu efecte „pop-out”. Efectele „pop-out” menționate reflectă procesele de relaxare a structurii deformate a substratului  $MgO$  unde au loc rotații ale disclinațiilor, de asemenea, crearea fisurilor. Ipoteza dată, pe de o parte, se bazează pe rezultatele lucrărilor [149, 150, 168] în care în detalii a fost studiat mecanismul deformării cristalelor  $MgO$  la microindentare și a fost demonstrat că la aplicarea sarcinii concentrate în volumul cristalului sub amprente au loc cele mai complicate reacții dislocaționale și disclinaționale, care duc la transferul materialului, la procese de rotație, micro- și nanofragmentarea structurii, crearea fisurilor și alt.

Pe de altă parte, ipoteza înaintată este confirmată și prin cercetările noastre ale microstructurii rozetelor dislocaționale de pe substratul de  $MgO$  în intervalul  $P_{max}=(20\div 900)$  mN a sarcinii aplicate și prezentate în Figura 4.13, 4.15 care foarte clar ne demonstrează evoluția complicării structurii dislocaționale din jurul amprentelor pe substratul  $MgO$  pe măsura majorării valorii sarcinii mai mult decât cu 2 ordine. În favoarea acestei ipoteze ne demonstrează și relieful suprafeței din regiunea amprentelor depuse pe suprafața SA-5 (vezi Figura 4.14).

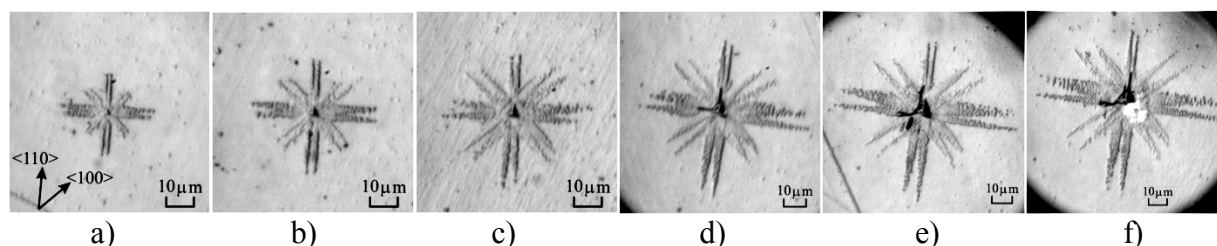


Fig. 4.15. SA-5. Rozetele dislocaționale pe substratul  $MgO$ , planul (001), după înlăturarea chimică a filmului de  $Cu$  pentru diferite sarcini  $P_{max}$ , mN: a)-100, b)-200, c)-300, d)-500, e)-700, f)-900. Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

#### 4.2.3. Sistema acoperită *Cu/MgO* cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-6)

În urma cercetării proprietăților mecanice și particularităților deformării plastice a celei de-a treia SA *Cu/MgO* cu grosimea filmului  $t_3=1000$  nm s-a observat, că evoluția deformării SA-6 în mare parte repetă evoluția deformării structurilor SA-4 ( $t_1=85$  nm) și SA-5 ( $t_2=470$  nm) cu modificarea regularităților deformării introduse de mărirea treptată a grosimii filmului. Ce ține de modulul Young ( $E_{SA-6}(P)$ ), valoarea lui la sarcini mici este aproximativ 140 GPa, valoarea apropiată de  $E_{Cu}=125$  GPa. Cu creșterea sarcinii mărirea  $E_{SA-6}(P)$  treptat se majorează până la  $E_{SA-6}=200$  GPa apropiindu-se de  $E_{MgO}$ , fapt care demonstrează aportul comun al filmului și substratului în proprietățile mecanice ale SA-6.

În Figura 4.16 este prezentată dependența  $H_{SA-6}(P)$  pentru SA *Cu/MgO* cu grosimea filmului  $t_3=1000$  nm. De la cele mai mici valori ale sarcinii a SA-6 s-a observat, că adâncimea relativă de penetrare este de ordinul  $\approx 0,12$ . La astfel de adâncimi de penetrare duritatea reflectă proprietățile mecanice ale filmului. În cazul SA-6 valoarea  $H_{SA-6}$  la sarcini mici este de aproximativ 2 ori mai mare în comparație cu *Cu*.

Cu creșterea valorii sarcinii până la  $P_{max}=60$  mN,  $\beta \approx 0,7$  duritatea  $H_{SA-6}$  crește până la 4 GPa. Reamintim că la policristalul *Cu* odată cu creșterea valorii sarcinii până la  $P_{max}=80$  mN duritatea scade în funcție de sarcina, indicând prezența efectului de scară (ISE). Spre deosebire de *Cu* și de SA-4 și SA-5 structura SA-6 practic nu a demonstrat efectul ISE. Însă fenomenul dat este în concordanță cu rezultatele obținute de Șugurov și alții, [68], pe structură de același tip „moale-pe-dur”, *Cu/Si*. În intervalul  $P_{max}=(60\div 300)$  mN,  $\beta \approx (0,7\div 2)$ , curba  $H_{SA-6}(P)$  ne demonstrează o dependență neuniformă evidențiindu-se salturi cu valori maxime de 4,6 GPa și minime 3,2 GPa. Cu mărirea în continuare a sarcinii până la  $P_{max}=900$  mN duritatea  $H_{SA-6}$  ne descrie o creștere monotonă.

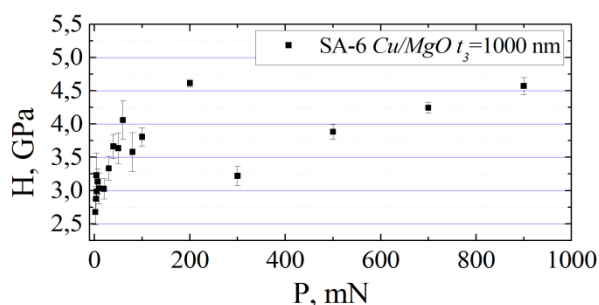


Fig. 4.16. SA-6. Dependența „duritate-sarcină”,  $H_{SA-6}(P)$ .

Pentru a explica cauzele dependenței  $H_{SA-6}(P)$  examinate mai sus, vom analiza diagramele  $P(h)$  obținute în intervalul  $P_{max}=(2\div 100)$  mN și prezentate în Figura 4.17. Din diagramele  $P(h)$  obținute pentru sarcini până la valoarea  $P_{max}=3$  mN observăm apariția a două efecte care pot fi

clasificate nu „pop-in” tipic, ci efect mixt „pop-in/inflexiune” (Figura 4.17a-e). Primul salt apare la valoarea  $P_i=(0,4\div 0,5)$  mN pentru care adâncimea relativă de penetrare este  $\beta_i\approx 0,02$ . Al doilea salt își face apariția la valoarea sarcinii de  $P_i\approx 2$  mN și  $\beta_i\approx 0,09$ . Aceste efecte „pop-in/inflexiune” reflectă deformarea plastică concentrată în volumul filmului de *Cu* a SA-6 și sunt foarte asemănătoare cu cele obținute pe *Cu* policristalin (vezi incluziunea pe Figura 4.17c). La baza acestor efecte stă generarea dislocațiilor atât în grăunțele cât și între grăunțele filmului. Pe de altă parte, în intervalul  $P_{max}=(2\div 3)$  mN adâncimea maximă de penetrare este de aproximativ  $h\approx 110$  nm (Figura 4.17a), iar  $\beta\approx 0,12$  și în baza datelor bibliografice [117, 118] putem considera că valoarea  $H_{SA-6}=2,7$  GPa reprezintă duritatea filmului de *Cu*. Cu creșterea valorii sarcinii curba „încărcare-descărcare” demonstrează o majorare a deformării filmului de *Cu*, fapt indicat prin mărirea pantei de înclinare,  $\varphi_1 < \varphi_2$ , a curbei ce corespunde etapei de încărcare (Figura 4.17b).

Începând cu sarcina de  $P_i\approx 4$  mN,  $\beta\approx 0,15$ , curba  $P(h)$  la etapa de încărcare ne demonstrează o ușoară inflexiune ce ne indică includerea feedbackului substratului exercitat prin apariția deformației elastice în substratul *MgO*. Deformația elastică predomină până la  $P_{max}=20$  mN după cum reiese din aspectul diagramelor  $P(h)$  ale SA-6. Această ipoteză este confirmată și prin cercetarea microstructurii rozetelor dislocaționale pe substratul *MgO* al SA-6 după înlăturarea filmului de *Cu*, Figura 4.18.

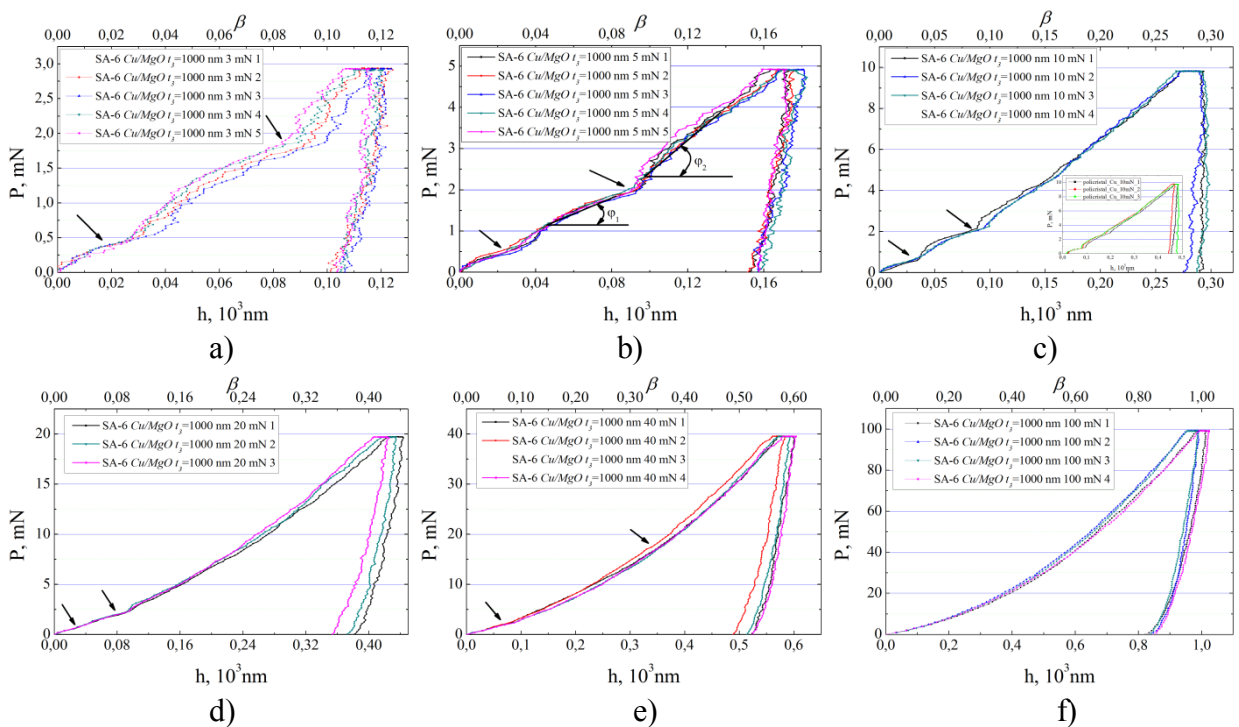


Fig. 4.17. SA-6. Curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$  obținute la sarcinile maxime  $P_{max}$ , mN: a)-3, b)-5, c)-10, d)-20, e)-40, f)-100. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in/inflexiune” la începutul etapei de încărcare și la etapele ulterioare. Incluziunea în Figura 4.17c) se atribuie curbelor  $P(h)$  ale policristalului de *Cu*.

Începând cu sarcina  $P_{max}=20$  mN pe substratul  $MgO$  apar primele raze germinale a rozetei de dislocații, unele din ele fiind formate dintr-un singur rând de dislocații „elicoidale” care evidențiază apariția deformării plastice în substratul structurii cercetate.

La creșterea continuă a sarcinii în intervalul  $P_{max}=(20\div 100)$  mN curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$ , (Figura 4.17d)-f), manifestă și creșterea lentă a deformării fără efecte „pop-in”. Acest fapt ne indică că în substrat se acumulează doar deformație plastică simplă cu activarea elementelor de alunecare numai de tipul  $\{110\}_{45}\langle 110\rangle$ .

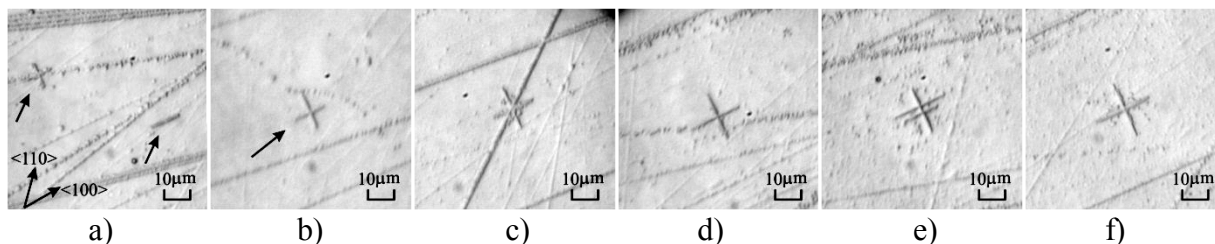


Fig. 4.18. SA-6. Evoluția rozetelor dislocaționale obținute pe substratul  $MgO$ , planul (001), după înlăturarea filmului de  $Cu$  pentru  $P_{max}$ , mN: a)-20, b)-40, c)-50, d)-60, e)-80, f)-100. Cu săgeți sunt marcate rozetele de dislocații la sarcini mici – a), b). Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Pe de altă parte, curba  $H_{SA-6}(P)$ , (Figura 4.16b), ne dezvăluie o dependență neuniformă, însoțită de salturi a durității  $H_{SA-6}$  în intervalul  $P_{max}=(60\div 300)$  mN. Explicarea fenomenului dat reiese din cercetarea evoluției rozetelor dislocaționale de pe substratul  $MgO$ , (Figura 4.18). Observăm, că în intervalul de până la  $P_{max}=100$  mN, pentru care  $\beta\approx(0,95\div 1,0)$ , structurile dislocaționale sunt formate numai din raze „elicoidale” (orientate pe planul (001) în direcția cristalografică  $\langle 100\rangle$  care aparțin sistemului de alunecare  $\{110\}_{45}\langle 110\rangle$ ) ce se măresc treptat, dar neuniform în lungime. Din literatura de specialitate [7] este cunoscut că alunecarea dislocațională se efectuează mai ușor pe sistemul  $\{110\}_{45}\langle 110\rangle$  decât pe cel de  $\{110\}_{90}\langle 110\rangle$  (dislocațiile ce aparțin acestui sistem formează în jurul amprentelor raze dislocaționale orientate în direcția cristalografică  $\langle 110\rangle$ ). De asemenea, se observă, că odată cu majorarea sarcinii  $P$  apar rozete de dislocații ce conțin raze formate din două (Figura 4.18b)-d), f) sau trei (Figura 4.18e) rânduri cu orientația  $\langle 100\rangle$ . În acest interval de sarcini în rozetele dislocaționale pe substratul  $MgO$  lipsesc razele „marginale” (orientate în direcția cristalografică  $\langle 110\rangle$ ). Rezultate similare au fost obținute și la cercetarea sistemului acoperite  $Cu/MgO$  obținută prin metoda de pulverizare termică (vezi Anexa 5) [169, 170].

La cercetarea particularităților deformăției plastice a SA-6 din diagramele  $P(h)$  obținute în intervalul de sarcini  $P_{max}=(200\div 900)$  mN s-a observat apariția unui alt efect „pop-in” desemnat al treilea efect „pop-in” (Figura 4.19). Efectul dat apare în intervalul  $P_f\approx(100\div 400)$  mN, pentru care

adâncimea relativă de penetrare variază între  $\beta \approx (1,0 \div 2,0)$  și stabil se creează pentru toate valorile de până la  $P_{max}=900$  mN.

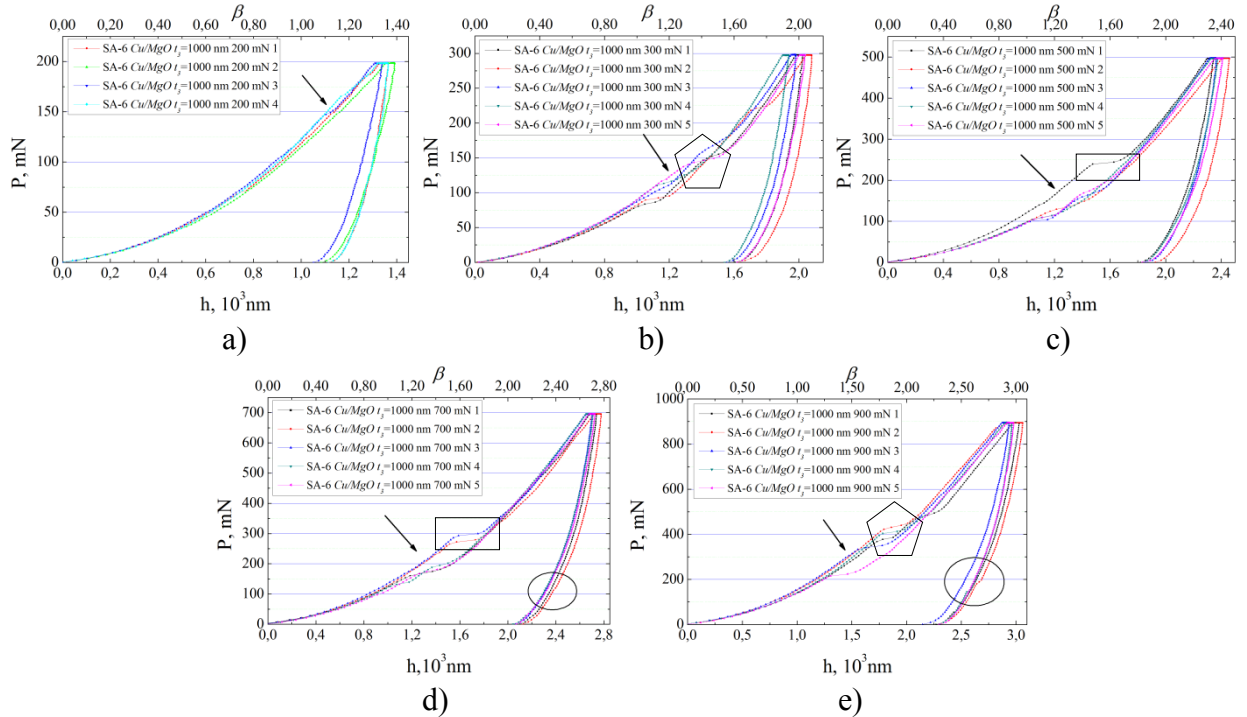


Fig. 4.19. SA-6. Curbele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$  obținute la sarcinile maxime  $P_{max}$ , mN: a)-200, b)-300, c)-500, d)-700, e)-900. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” la etapa de încărcare; prin cerculețe efectele „pop-out” la etapele de descărcare; prin dreptunghiuri treptele „pop-in” datorate creării fisurilor; prin pentagoane treptele „pop-in” formate datorită proceselor de alunecări dislocaționale sau de rotații disclinaționale.

Din diagramele  $P(h)$  menționate mai sus, similar cu SA  $Cu/MgO$  cu grosimea filmului  $t_2=470$  nm (SA-5), pe curba ce corespunde etapei de descărcare la valoarea  $P_{max}=500$  mN apar efecte „elbow” (Figura 4.19a)-c). De asemenea, în intervalul de sarcini  $P_{max}=(700 \div 900)$  mN pe diagramele  $P(h)$  la etapa de descărcare se evidențiază trepte „pop-out” (Figura 4.19d), e).

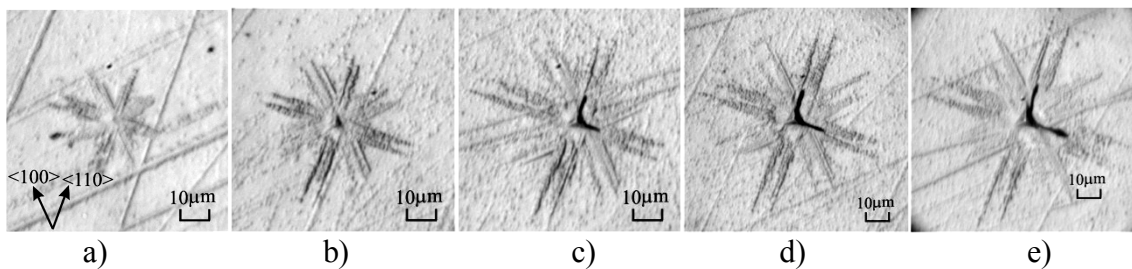


Fig. 4.20. SA-6. Evoluția rozetelor dislocaționale obținute pe substratul  $MgO$ , planul (001), al SA-6 după înlăturarea chimică a filmului de  $Cu$  pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a)-200, b)-300, c)-500, d)-700, e)-900. Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Pentru concretizarea particularității efectelor înregistrate din diagramele  $P(h)$  în intervalul  $P_{max}=(200 \div 900)$  mN vom analiza evoluția rozetelor dislocaționale de pe substratul  $MgO$  al SA-6 (Figura 4.20). Din analiza microstructurii rozetelor dislocaționale formate pe substratul  $MgO$  la

indentarea prin filmul de *Cu* aplicând sarcina  $P_{max}=200$  mN, pentru care adâncimea amprentei atinge valoarea  $h=1,25$   $\mu\text{m}$  sau  $\beta=1,25$  (Figura 4.20a) se observă apariția razelor „marginale”. Pentru această valoare a sarcinii rozeta de dislocații este formată deja din 8 raze din care 4 sunt „marginale” și 4 „elicoidale”. La  $P_{max}=300$  mN se formează rozeta de dislocații „multirowed” și în mijlocul ei se distinge forma amprentei creată de indentor. Cu creșterea continuă a sarcinii aplicate până la valoarea  $P_{max}=900$  mN pe substratul *MgO* se formează rozete de dislocații dezvoltate „multirowed” cu o zonă centrală sofisticată prin densitate înaltă de dislocații ( $\rho \approx 10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ ) (Figura 4.20b)-e). Aceste dislocații sunt situate în toate planurile principale de alunecare a dislocațiilor  $\{110\}\langle 110\rangle$  care iese la suprafața planului (001) de-a lungul direcțiilor  $\langle 110\rangle$ , raze marginale ( $l_m$ ), și de-a lungul direcțiilor  $\langle 100\rangle$ , raze elicoidale ( $l_e$ ). Putem spune că în acest interval de sarcini (300÷900) mN deformația plastică în mod activ se petrece în substratul *MgO*.

Efectele „pop-out” ce apar pe porțiunea de curbă ce corespunde etapei de descărcare în diagramele  $P(h)$  în intervalul  $P_{max}=(700\div 900)$  mN (Figura 4.19d), e) sunt cauzate de procesele de relaxare a structurii deformate în substratul *MgO* însoțite de reacții intensive dislocaționale, apariția rotațiilor de disclinații și crearea fisurilor. Cercetarea microstructurii suprafeței SA-6 (Figura 4.21) și a rozetelor dislocaționale de pe substratul *MgO* după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* (Figura 4.20c)-e) ne confirmă existența fisurilor ce sunt reflectate de curbele „încărcare-descărcare”  $P(h)$  în intervalul de sarcini  $P_{max}=(500\div 900)$  mN. Nu este exclus că o parte de fisuri în acest interval de sarcini se formează și la etapa de încărcare. În favoarea acestei presupuneri ne vorbește forma treptelor „pop-in”.

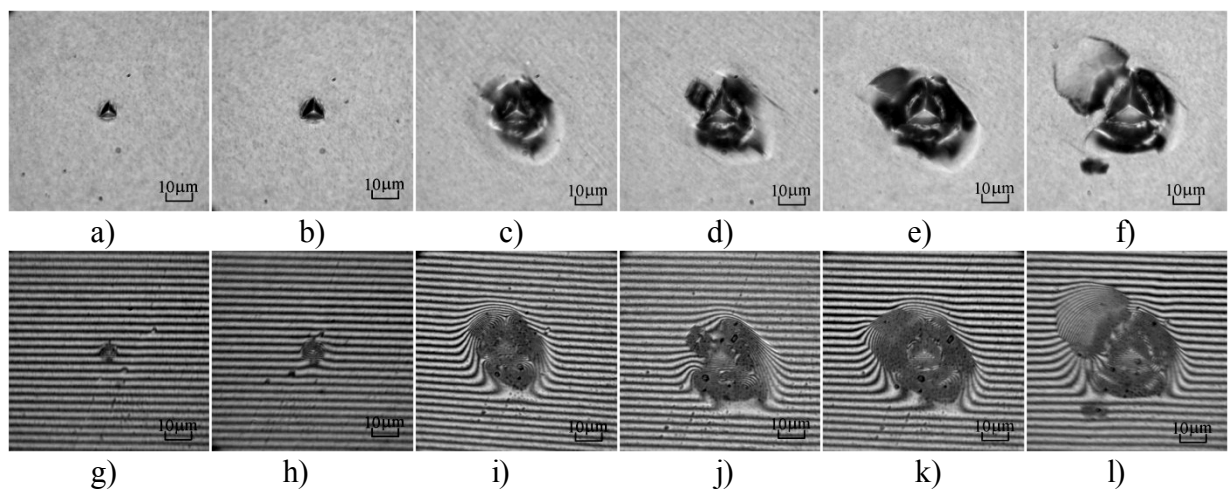


Fig. 4.21. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața SA-6 în reflectie a)-f) și în regim de interferență g)-l).  $P$ , mN: a), g)– 100, b), h)– 200, c), i) – 300, d), j) – 500, e), k)– 700, f), l)– 900.

Dat fiind faptul că viteza formării fisurii ( $v \approx 1,6 \cdot 10^5$  cm/s) [5, 171] este cu mult mai mare decât viteza mișcării dislocațiilor și rotațiilor disclinaționale ( $v \approx 0,87 \cdot 10^5$  cm/s) [172], treptele

„pop-in” datorate creării fisurilor sunt practic paralele axei X (marcate prin dreptunghiuri în Figura 4.19c, d), pe când cele formate datorită proceselor de alunecări dislocaționale sau de rotații disclinaționale sunt înclinate la anumite unghiuri în raport cu axa X (marcate prin pentagoane în Figura 4.19b, e).

La cercetarea suprafeței SA-6 se observă că creșterea valorii sarcinii este însoțită de majorarea acumulărilor de material ce se formează în apropierea nemijlocită a amprentei (de comparat Figurile 4.21a), b), g), h și 4.21c)-f), i)-l). De asemenea, în intervalul  $P_{max}=(300\div 900)$  mN suprafața filmului de *Cu* ne indică crearea unui relief cutat (ondulat) în jurul amprentelor.

Așadar, la deformarea SA-6, structură de tip „moale-pe-dur”, dezvoltarea procesului a fost marcată în funcție de valoarea sarcinii aplicate: 1 – până la  $\beta=0,1$  are loc doar deformarea filmului de *Cu*; 2 – în intervalul  $\beta=(0,15\div 0,3)$  în substratul *MgO* să formează rozete dislocaționale create numai din dislocații elicoidale; 3 – în intervalul  $\beta=(0,3\div 1,0)$  sunt activate și razele marginale în rozetele dislocaționale; 4 –  $\beta>(1,0\div 3,0)$  are loc deformarea puternică precum în film așa și în substrat. Cu toate acestea pe curba  $H(P)$  a SA-6 (Figura 3.17b) se vizualizează doar primele două etape din cele patru înregistrate la monocristalul *MgO*. Dar dacă urmărim toate 3 structuri (SA-4, SA-5 și SA-6) desprindem următoarea evoluție: la SA-4 în tot interval de sarcini aplicate ( $2\div 900$ ) mN sau înregistrat patru etape de deformare; la SA-5 – trei și la SA-6 – două. Deci majorarea grosimii filmului extinde procesul de deformare în partea majorării sarcinii menținând în același timp cursul general al funcției  $H(P)$ .

Analogic, ca și pentru sistemele acoperite de tipul *Cu/LiF*, pentru estimarea rezistenței deformării plastice a materialului s-a calculat indicele plasticității  $H/E$  [13, 164, 165] al SA-4, SA-5 și SA-6 și s-a comparat cu aceeași parametri ai policristalului *Cu* și monocristalului *MgO*, materiale de baza ale structurilor date. În Figura 4.22 sunt prezentate dependențele indicelui plasticității de valoarea sarcinii aplicate  $P$ .

Din dependențele prezentate în Figura 4.22 observăm, că cea mai mică valoare a parametrului  $H/E$  o demonstrează policristalul *Cu* (curba 1), iar cea mai mare – monocristalul *MgO* (curba 2). Structurile acoperite SA-4 (curba 3), SA-5 (curba 4) și SA-6 (curba 5) posedă valori intermediare ale indicelui plasticității și tot odată, cu mărirea grosimii filmului de *Cu* indicele plasticității se micșorează. Rezultă, că rezistența structurilor acoperite *Cu/MgO* (SA-4, SA-5, SA-6 care aparțin sistemii de tip „moale-pe-dur”) la penetrarea indentorului se micșorează cu grosimea filmului. Tot odată, indicele plasticității SA-4 (curba 3) ne descrie o dependență asemănătoare monocristalului *MgO* și policristalului *Cu* și anume, se micșorează cu mărirea valorii sarcinii. Pe când, SA-5 și SA-6 ne descriu o dependență diametral opusă.

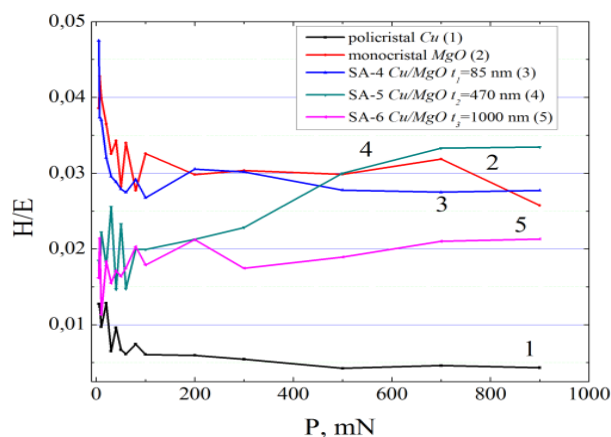


Fig. 4.22. Curbele caracteristice ce reflectă variațiile indicelui plasticității  $H/E$  de creșterea valorii sarcinii  $P_{max}$  în intervalul (5÷900) mN. Curbele respective caracterizează: 1) – policristalul  $Cu$ , 2) – monocristalul  $MgO$ , 3) –  $Cu/MgO_{85}$ , 4) –  $Cu/MgO_{470}$ , 5) –  $Cu/MgO_{1000}$ .

În opinia noastră, acest fapt demonstrează că pentru SA  $Cu/MgO_{85}$  la sarcini mari în intervalul  $P_{max}=(200\div900)$  mN,  $\beta_{SA-4}\approx(1,1\div2,3)$ , stratul de  $Cu$  depune rezistență redusă la pătrunderea indentorului, rolul principal aparținând monocristalului  $MgO$ . În sistemele SA-5 și SA-6, dimpotrivă, în acest interval de  $P_{max}$  parametrul  $\beta$  atinge, respectiv, valori  $\beta_{SA-5}\approx(1,24\div2,4)$  și  $\beta_{SA-6}\approx(1,25\div2,9)$ , ceea ce demonstrează aportul mai esențial al filmului de  $Cu$  comparativ cu substratul de  $MgO$ .

### 4.3. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice a monocristalului $Si$ , utilizat în calitate de substrat al sistemelor acoperite de tip $Cu/Si$

În Figura 4.23a), b) sunt prezentate dependențele modulului Young,  $E_{Si}$ , și a durității,  $H_{Si}$ , în funcție de valoarea sarcinii  $P$  la testările de nanomicroindentare a monocristalului  $Si$ .

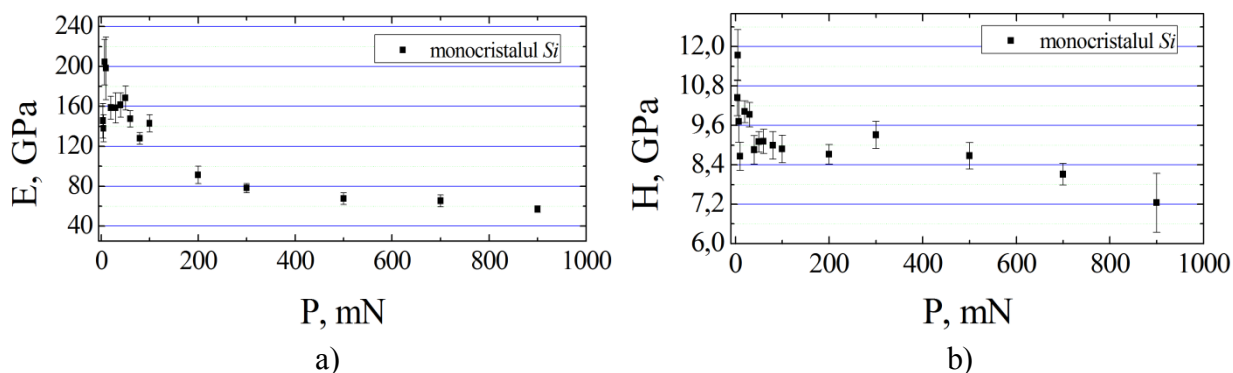


Fig. 4.23.  $Si$ . Dependențele: a) – „modulul Young-sarcină”,  $E_{Si}(P)$ , b) – „duritate-sarcină”,  $H_{Si}(P)$ .

Curba din Figura 4.23a) ne descrie o dependență semnificativă pentru modulul Young  $E_{Si}$  a cristalului  $Si$  de sarcina aplicată  $P$ . Observăm, că cu micșorarea valorii sarcinii în intervalul  $P_{max}=(900\div7)$  mN valoarea  $E_{Si}$  se mărește de la valoarea minimă  $E_{Si}\approx 57$  GPa până la cea maximă



$E_{Si} \approx 200$  GPa. Cu micșorarea valorii sarcinii în continuare de la 7 mN până la 4 mN modulul Young  $E_{Si}$  ne indică o descreștere bruscă până la valoarea de aproximativ 140 GPa.

La rândul ei, curba „duritate-sarcină”  $H_{Si}(P)$  ne demonstrează o dependență evidentă de valoarea sarcinii aplicate. Cu micșorarea sarcinii în intervalul  $P_{max}=(900 \div 4)$  mN duritatea  $H_{Si}$  demonstrează o creștere de 2,3 ori în comparație cu valoarea minimă de 7,2 GPa. Creșterea bruscă a durității  $H_{Si}$  începând cu valoarea  $P_{max}=60$  mN a sarcinii aplicate ne indică faptul existenței efectului de scară (ISE).

Din cercetarea microstructurii suprafeței în regiunea amprentelor obținute pe monocristalul *Si* (Figura 4.24) se observă, că pentru valori ai sarcinii  $P_{max} \geq 200$  mN în regiunea amprenteii apar microfisuri. Fisurile date se măresc odată cu creșterea sarcinii  $P$  și în intervalul sarcinilor mari ( $P_{max} > 300$  mN) sunt însoțite de distrugerii a suprafeței monocristalului *Si* prin formarea clivajelor și chips-urilor în jurul amprentelor.

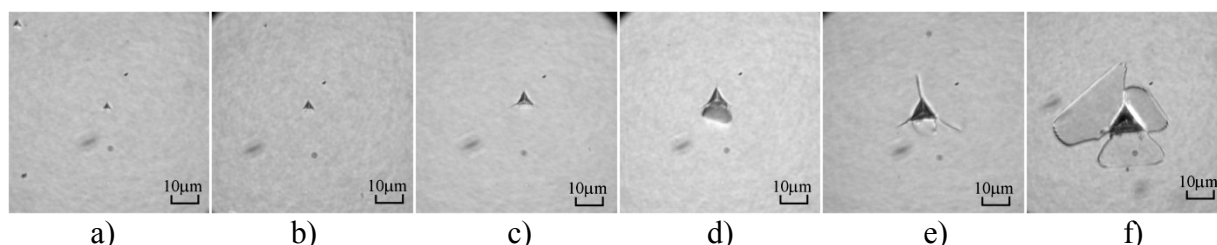


Fig. 4.24. MO. Imaginile amprentelor Berkovich pe suprafața monocristalului *Si* în regim de reflecție pentru valorile sarcinii  $P$ , mN: a) – 60, b) – 100, c) – 200, d) – 300, e) – 500, f) – 900.

Acest fapt ne ilustrează că pentru valori ai sarcinii  $P_{max} < 100$  mN are loc, în principiu, deformația plastică fără distrugerii. Din literatura de specialitate [129, 172, 176-178] este cunoscut, că mecanismul deformării monocristalului *Si* este însoțit de transformări de fază ce au loc în materialul din regiunea amprenteii. În acest interval deformația este plastică datorită transformării ce condiționează trecerea de la faza cristalului inițial *Si-I* la faza metalică *Si-II* a cărei structură este de tip  $\beta$ -*Sn* [162, 179]. Astfel, în intervalul sarcinilor mici ( $P_{max} \leq 100$  mN) în regiunea amprenteii se intensifică tensiunile interne în urma transformărilor de fază și din cauza formării structurii dislocaționale în jurul regiunii în care au loc aceste transformări [178]. Acest fapt duce atât la mărirea durității  $H_{Si}$  cât și la creșterea modulului Young  $E_{Si}$ .

Cu mărirea de mai departe a sarcinii tensiunile interne ating valori critice și în afară de mecanismul deformațiilor plastice în proces se include și mecanismul ce duce la apariția distrugerilor, care se manifestă sub formă de fisuri și clivaje în jurul amprentelor la suprafața probei, de asemenea, și în volumul materialului de sub amprentă [178, 179-185]. Formarea fisurilor generează o relaxare a tensiunilor interne în monocristalul de *Si* care rezultă într-o micșorare atât a durității  $H_{Si}$  cât și a modulului Young  $E_{Si}$ .

Ipotezele înaintate mai sus sunt confirmate și prin aspectul dependențelor „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , obținute în urma testărilor la nanomicroindentare și prezentate în Figura 4.25.

În intervalul sarcinilor mici și medii ( $P_{max}=(4\div 200)$  mN) porțiunea de curbă a diagramei  $P(h)$  ce corespunde etapei de încărcare ne descrie o dezvoltare lentă a procesului fără a conține careva efecte „pop-in” sau încovoieri (Figura 4.25a-d). Primul efect „pop-in” ce se evidențiază pe curba  $P(h)$  la etapa de încărcare corespunde valorii maxime a sarcinii aplicate  $P_{max}=300$  mN și se repetă mai pronunțat pe aceleași porțiuni de curbă și pentru intervalul de sarcini mai mari  $P_{max}=(500\div 900)$  mN (Figura 4.25d, e).

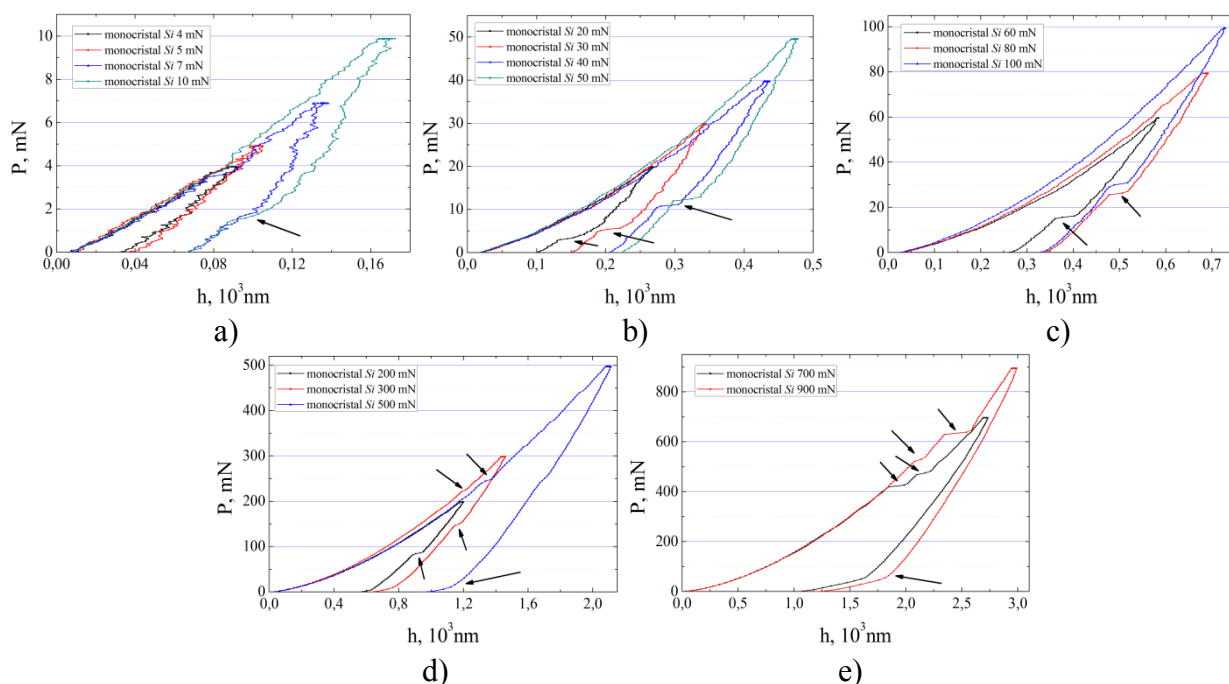


Fig. 4.25. *Si*. Evoluția dependentelor „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , pentru monocristalul *Si* în intervalul de sarcinii  $P_{max}=(4\div 900)$  mN pentru o amprentă la fiecare valoare a lui  $P_{max}$ . Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” pe porțiunile de curbe ce corespund etapei de încărcare d), e) și, respectiv, efectele „elbow” și „pop-out” la etapa de descărcare a)-e).

Apariția primului efect „pop-in” pe porțiunea de curbă a diagramei  $P(h)$  începând cu  $P_{max}=300$  mN ne indică, că distrugerile ce apar în volumul monocristalului *Si* au loc la etapa de încărcare. Însă, după cum s-a observat din cercetarea microstructurii suprafeței din regiunea apropiată amprentelor de pe cristalul *Si* (Figura 4.24b, c), există fisuri și în jurul amprentelor obținute la sarcini cu valori mult mai mici, cum ar fi (80÷100) mN. Acest fapt demonstrează că în intervalul sarcinilor mici fisurile se creează la etapa de extragere a indenterului din cristal și poartă un caracter de relaxare.

După cum a fost menționat mai sus, mecanismul deformării monocristalului *Si* este condiționat de transformările de fază ce au loc în volumul materialului de sub amprentă și la etapa de încărcare cristalul din faza inițială *Si-I* trece în faza metalică *Si-II*. Faza dată este

instabilă și din datele bibliografice [172, 177, 162, 179] se cunoaște, că în dependență de valoarea sarcinii în regiunea de sub amprentă se formează faza amorfă a *Si* (*a-Si*). De asemenea, din lucrarea [171] avem că în intervalul sarcinilor mici ( $P_{max} \leq 20$  mN) predomină faza amorfă a *Si* și din diagrama  $P(h)$  pe porțiunea de curbă ce corespunde etapei de descărcare se manifestă prin efectul „elbow”.

Analizând evoluția dependențelor „sarcină-adâncime”  $P(h)$  (Figura 4.25a, b) observăm, că în cazul sarcinii  $P_{max}=(4\div 5)$  mN curba ce descrie etapa de descărcare reprezintă o linie dreaptă, iar cu mărirea sarcinii în intervalul  $P_{max}=(7\div 20)$  mN pe porțiunile respective a curbelor se evidențiază efectul „elbow”, fapt ce este în bună concordanță cu datele bibliografice [172, 177, 162, 179].

Cu mărirea valorii sarcinii aplicate în intervalul  $P_{max}=(30\div 300)$  mN la etapa de descărcare în diagramele  $P(h)$  (Figura 4.25b-d) sunt bine evidențiate efecte „pop-out”. Este cunoscut [172, 162, 177, 179] că începând cu  $P_{max} \approx 30$  mN în volumul materialului de sub amprentă are loc crearea unei structuri mixte de tipul amorf-nanocristalin. Cu creșterea în continuare a valorii sarcinii aplicate se formează faza *Si-III* ce are structură cubică cu fețe centrate – VS8 și/sau *Si-XII* cu structură romboedrică R8. Aceste faze în diagramele  $P(h)$  sunt indicate de efectul ”pop-out”, iar în cazul când sunt generate ambele faze respectiv sunt evidențiate ambele efecte „pop-out” și „elbow”. În această ordine de idei, pe diagramele  $P(h)$  ce corespund sarcinii  $P_{max}=200$  și 300 mN (Figura 4.25e) sunt prezente ambele efecte „pop-out” și „elbow” ce ne indică, că aportul dominant în mecanismul de relaxare a structurii materialului de sub amprentă îl au fazele cristaline *Si-III* și *Si-XII*. În intervalul sarcinilor mari  $P_{max}=(500\div 900)$  mN pe curbele  $P(h)$  (Figura 4.25e, f) sunt prezente numai efecte ”elbow”, deci în aceste cazuri predomină faza cristalină *Si-XII*.

Similar cu lucrarea [172], pentru o evidențiere mai vizibilă a apariției efectelor sus menționate s-a calculat raportul dintre valoarea sarcinii la care apare efectul „pop-out”,  $P_{pop-out}$ , și valoarea sarcinii  $P_{max}$  ( $K = \frac{P_{pop-out}}{P_{max}}$ ), probabilitatea  $X$  a apariției efectului „pop-out” în funcție de viteza indentării în monocristalul *Si*. Valoarea sarcinii  $P_{pop-out}$  la care are loc efectul „pop-out” a fost determinată pentru fiecare amprentă și apoi calculată valoarea medie. Mărimile respective sunt prezentate în Tabelul 4.1.

După cum reiese din tabel cea mai mare probabilitate a apariției efectului „pop-out” se realizează în intervalul sarcinilor  $P_{max}=(40\div 200)$  mN.

Tabelul 4.1. Parametri ce descriu evoluția apariției efectului „pop-out” în dependență de viteza de indentare pe monocristalul *Si*

$P_{max}$ , mN	$v$ , mN/s	$P_{pop-out}$ , mN	$K$ , %	$X$
30	1,5	5,7	19	2/5
40	2	8,8	22	5/5
50	2,5	11,2	22	5/5
60	3	14,9	25	5/5
80	4	23,6	29,5	5/5
100	5	29,5	29,5	5/5
200	10	89,5	44,8	5/5
300	15	144	48	3/5

#### 4.4. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA *Cu/Si*

##### 4.4.1. Proprietățile mecanice și particularitățile deformației plastice ale SA *Cu/Si* cu grosimea filmului $t_f=85$ nm (SA-7)

După cum a fost specificat mai sus sistemul acoperit *Cu/Si* se atribuie structurilor din categoria „film-moale/substrat-dur”. La cercetarea proprietăților mecanice ale SA *Cu/Si* cu grosimea filmului  $t_f=85$  nm (SA-7) sa observat, că pentru cea mai mică valoare a sarcinii  $P_{max}=10$  mN adâncimea de penetrare este de  $\sim(140\div 160)$  nm și este de  $\approx 2$  ori mai mare decât grosimea filmului de *Cu*. În baza datelor bibliografice [60, 119, 151-153] și rezultatelor prezentate anterior putem afirma, că parametrii mecanici evaluați în urma testărilor de indentare dinamică a SA-7 în mare parte vor reflecta particularitățile mecanice a unui material nou cu aport evident al monocristalului de *Si*.

Din analiza dependențelor modului Young ( $E_{SA-7}$ ) și a durității ( $H_{SA-7}$ ) de valoarea sarcinii  $P$  (Figura 4.26) observăm, că curbele  $E_{SA-7}(P)$  și  $H_{SA-7}(P)$  ne descriu un comportament asemănător curbelor obținute în aceleași condiții la indentarea dinamică a monocristalului *Si*.

În mod similar monocristalului *Si*, curba  $E_{SA-7}(P)$  (Figura 4.26a) ne descrie o dependență semnificativă a modului Young  $E_{SA-7}$  de valoarea sarcinii  $P$ .

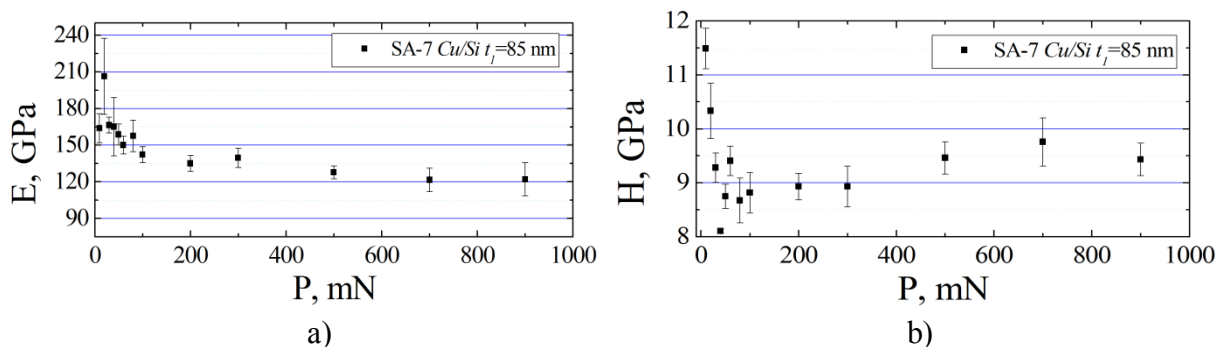


Fig. 4.26. SA-7. Dependente: a) – „modulul Young-sarcina”,  $E_{SA-7}(P)$ ; b) – „duritate-sarcina”,  $H_{SA-7}(P)$ .

În intervalul sarcinilor mici ( $P_{max} < 100$  mN) curba  $E_{SA-7}(P)$  ne indică un comportament similar monocristalului  $Si$ , însă în intervalul sarcinilor mari ( $P_{max} > 100$  mN) modulul de elasticitate  $E_{SA-7}$  se micșorează monoton de la  $\approx 130$  GPa până la 120 GPa ce este aproximativ de 2 ori mai mare decât valoarea modulului Young a monocristalului  $Si$ .

La rândul ei și duritatea  $H_{SA-7}$  a SA  $Cu/Si$  demonstrează o dependență evidentă de valoarea sarcinii  $P$ . Similar monocristalului de  $Si$ , odată cu micșorarea sarcinii de la  $P_{max} = 40$  mN duritatea crește brusc atingând valoarea de  $H_{SA-7} = 11,4$  GPa și manifestând prin aceasta prezența efectului de scară (ISE). Cu mărirea valorii sarcinii ( $P_{max} > 40$  mN) duritatea  $H_{SA-7}$  descrie o dependență ne semnificativă, variind în jurul valorii medii de aproximativ 9,2 GPa. Trebuie de menționat, că chiar și pentru cea mai mare valoare a sarcinii  $P_{max} = 900$  mN SA-7 indică o duritate de 1,3 ori mai mare comparativ cu monocristalul  $Si$ .

Pentru a evidenția particularitățile deformației plastice a SA-7 și aportul materialelor din componența ei asupra parametrilor mecanici sus menționați, să analizăm diagramele „sarcină-adâncimea”  $P(h)$  obținute la nanomicroindentarea dinamică și prezentate în Figura 4.27.

Din analiza diagramelor „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , pe porțiunea de curbă ce descrie penetrarea indenterului se evidențiază câteva etape a deformației plastice a materialului SA-7. Etapele date sunt bine evidențiate în intervalul sarcinilor mici  $P_{max} < 80$  mN, iar în intervalul sarcinilor  $P_{max} = (100 \div 900)$  mN, din cauza scării mici a diagramelor, aceste etape sunt slab pronunțate. După cum a fost menționat, în diagramele  $P(h)$  ce corespund valorilor sarcinii  $P_{max} = 10$  și 20 mN (Figura 4.27a,b) se disting două inflexiuni (indicate prin săgeți). Prima inflexiune se distinge pentru valoarea sarcinii  $P_i \approx 2$  mN ce corespunde adâncimii de penetrare relativă  $\beta_i \approx 0,5$ , iar a doua pentru  $P_i \approx 6$  mN și  $\beta_i \approx 1,0$ .

În baza datelor bibliografice [60, 119, 151-153] putem afirma, că până la prima inflexiune a curbei ( $P_i \approx 2$  mN) prevalează deformația plastică în volumul filmului de  $Cu$ . Cu mărirea valorii sarcinii până la  $P_i \approx 6$  mN,  $\beta_i \approx 1,0$ , unde se evidențiază a doua inflexiune a curbei, putem considera că deformarea plastică decurge deja în zona de influență reciprocă. Totodată, pentru valoarea dată a sarcinii  $P_i \approx 6$  mN, adâncimea de penetrare a indenterului este aproximativ egală cu grosimea filmului de  $Cu$  ( $\beta_i \approx 1,0$ ), deci la momentul dat începe să se manifeste deformarea plastică și în volumul substratului de  $Si$ . Acest fapt se evidențiază prin majorarea pantei de înclinare ( $\varphi_1 < \varphi_2$ ) a curbei ce corespunde etapei de încărcare în diagramele  $P(h)$  (Figura 4.27b). Cu creșterea în continuare a valorii sarcinii ( $P_i > 6$  mN) diagramele  $P(h)$  descriu o deformare relativ lentă cu mici abateri pe întreg intervalul de sarcinii  $P_{max} = (7 \div 900)$  mN. Tot odată, din analiza porțiunii de curbă ce corespunde etapei de extragere a indenterului din materialul

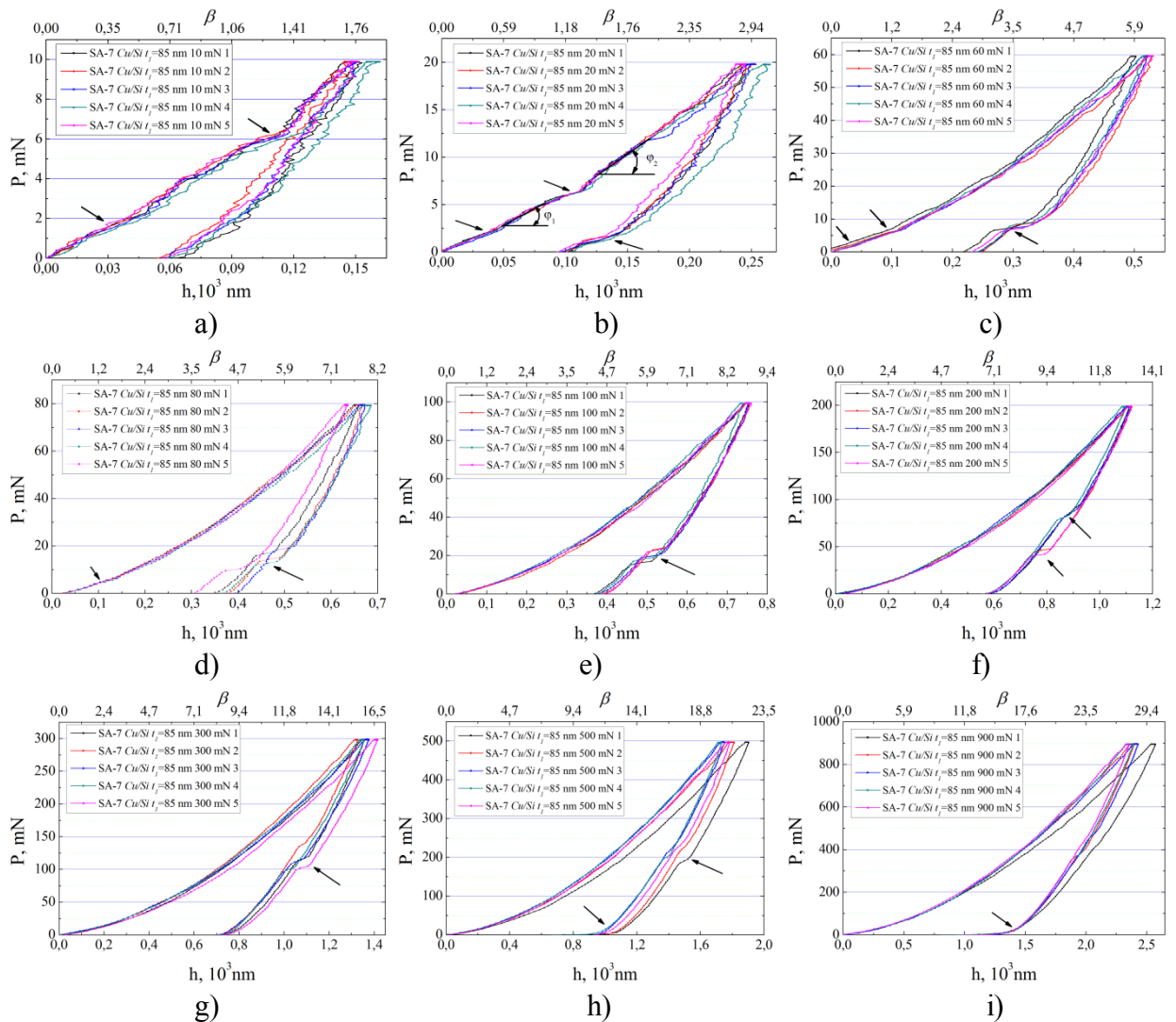


Fig. 4.27. SA-7. Evoluția dependențelor „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , pentru SA de  $Cu/Si$  (SA-7) obținute la diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-10, b)-20, c)-60, d)-80, e)-100, f)-200, g)-300, h)-500, i)-900. Prin săgeți sunt indicate: a)-d) efectele „pop-in” la etapa de încărcare, b)-h), efectele „elbow” și „pop-out” la etapa de descărcare.

cercetat (etapa de descărcare) a diagramelor „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , (Figura 4.27), se observă apariția efectelor „elbow” și „pop-out” prezente și la monocristalul  $Si$ . Trebuie de menționat, că efectele date își fac apariția la valori mai mari ale sarcinii. Din diagramele  $P(h)$  (Figura 4.27b), c) observăm că efectul „elbow” este bine pronunțat începând cu valoarea  $P_{max}=20$  mN și se manifestă până când sarcina aplicată atinge valoarea de  $P_{max}=60$  mN. Din datele bibliografice [172] și din cercetările efectuate asupra monocristalului  $Si$  în prezenta lucrare, apariția efectului „elbow”, adică generarea fazei amorfe ( $\alpha-Si$ ) în regiunea de sub indenter, se manifestă în intervalul de sarcinii  $P_{max}<20$  mN. Din cele expuse mai sus rezultă, că datorită prezenței filmului de  $Cu$  crescut pe monocristalul  $Si$  apariția fazei amorfe ( $\alpha-Si$ ) în substratul de  $Si$  are loc la valori de trei (3) ori mai mari ( $P_{max}=60$  mN) comparativ cu monocristalul  $Si$ .

Aceeași tendință se menține și la apariția efectului „pop-out” indicat de diagramele  $P(h)$  (Figura 4.27d-g) în intervalul de sarcini  $P_{max}=(60\div 700)$  mN. Efectul „pop-out” se evidențiază începând cu  $P_{max}=60$  mN, valoarea de 2 ori mai mare decât valoarea sarcinii la care apare efectul dat la monocristalul de  $Si$  ( $P_{max}=30$  mN) și se manifestă foarte clar până la valoarea  $P_{max}=300$  mN, care de asemenea, este de 3 ori mai mare comparativ cu valoarea sarcinii aplicate în testările la nanomicroindentare a monocristalului  $Si$ .

La fel, ca și în cazul monocristalului  $Si$  s-a calculat raportul  $K = \frac{P_{pop-out}}{P_{max}}$  și probabilitatea  $X$  a apariției efectului „pop-out” în funcție de viteza de extragere a indenterului și prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Parametrii ce descriu evoluția apariției efectului „pop-out” la indentarea dinamică a SA-7

$P_{max}$ , mN	$v$ , mN/s	$P_{pop-out}$ , mN	$K$ , %	$X$
40	2			0/5
50	2,5	5,5	11	4/5
60	3	9,3	15,5	5/5
80	4	14	17,5	5/5
100	5	20	20	5/5
200	10	64	32	5/5
300	15	114	38	5/5
500	25	202	40	3/5
700	35	305	44	2/5
900	45			0/5

Din tabelul de mai sus, se vede că probabilitatea apariției efectului „pop-out” în intervalul  $P_{max}=(60\div 300)$  mN este maximă, deci la aceste sarcini în substratul de  $Si$  sub indenter se formează structuri cristaline mixte de tip amorf-nanocristalin. Cu creșterea valorii sarcinii  $P_{max}>300$  mN, probabilitatea efectului „pop-out” se micșorează, iar diagramele  $P(h)$  (Figura 4.27g), h) demonstrează o combinație a efectelor „elbow”, și „pop-out” și pentru  $P_{max}=900$  mN se observă numai efectul „elbow”. După cum se cunoaște [162, 172, 177, 179] în regiunea amprentei pe substratul de  $Si$  se formează fazele cristaline  $Si-III$  și  $Si-XII$ , iar la cea mai mare valoare a sarcinii predomină faza cristalină  $Si-XII$ .

Din cercetarea microstructurii suprafeței SA-7 au fost depistați și alți factori ce caracterizează comportamentul materialelor din componența sistemului acoperite la indentarea dinamică. Cu ajutorul microscopului de forță atomică au fost evidențiate acumulări de material ce se formează în jurul amprentelor obținute la sarcina  $P_{max}=20$  mN și prezentate în Figura 4.28.

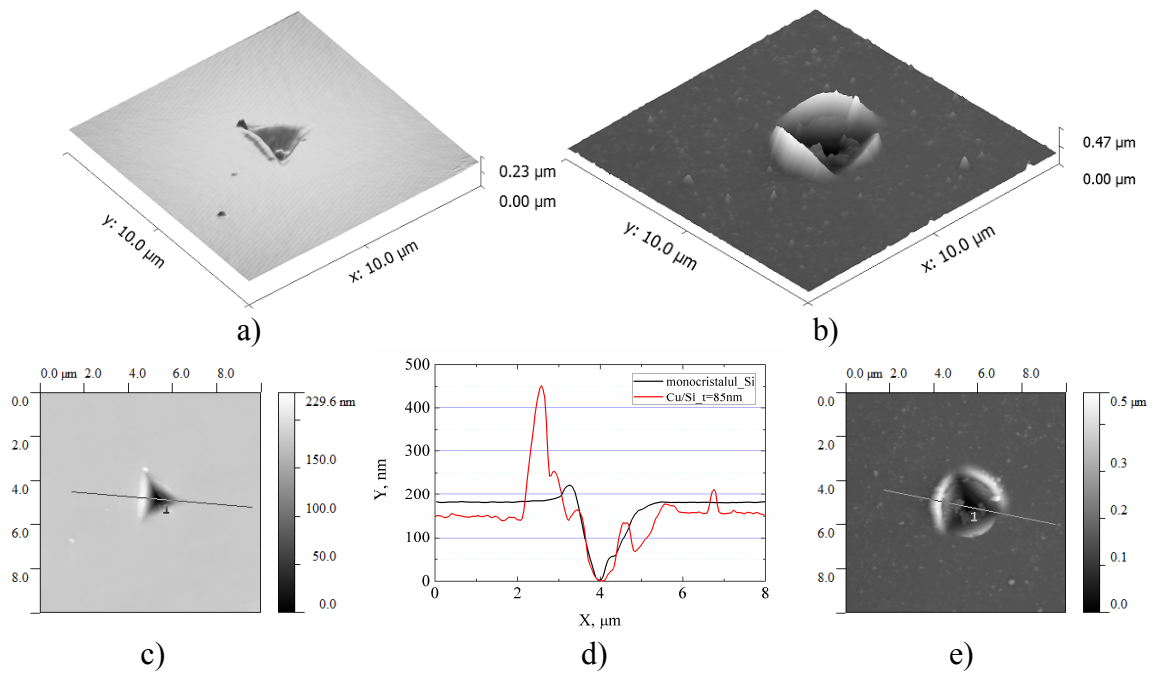


Fig. 4.28. Imaginile microstructurii suprafețelor din regiunea amprențelor.  $P_{max}=20$  mN: a), c) – pe monocristalul *Si*, b), e) – pe SA *Cu/Si* (SA-7), d) – topografia suprafețelor amprențelor menționate.

Din compararea imaginilor 3D a amprențelor obținute pe monocristalul *Si* și pe suprafața SA-7 (Figura 4.28a), b), de asemenea și din topologia regiunii din jurul amprențelor (Figura 4.28d) ușor se observă, că înălțimile acumulărilor de material în jurul amprenței de pe suprafața filmului de *Cu* a SA-7 sunt mult mai mari relativ cu acumulările de material la monocristalul de *Si*. Deci, acumulările de material din jurul amprenței de pe suprafața SA-7 sunt formate în urma transferului materialului filmului de *Cu*. Transferul dat se manifestă prin împingerea la suprafață a microparticulelor cristaline de *Cu* din care este format filmul SA-7. Astfel, putem afirma, că mecanismul deformării plastice a filmului de *Cu* în mare parte se bazează pe alunecarea intragranulară și mai puțin pe mecanismul alunecării dislocaționale intergranulare.

Imaginile amprențelor Berkovich în regim de interferență de pe suprafața SA-7 (Figura 4.29a)-f) ne indică, că cu mărirea valorii sarcinii  $P_{max}$  forma amprențelor suferă modificări. La sarcini  $P_{max}<300$  mN (Figura 4.29a)-c) amprențele ne demonstrează o convexitate slabă, iar în intervalul de sarcinii  $P_{max}=(500\div 900)$  mN amprențele obțin o formă bine evidențiată a triunghiului echilateral și convexitatea trece în concavitate. Aceste efecte sunt bazate pe relieful specific din jurul amprențelor. În primul caz, convexitatea amprențelor apare din cauza amplasării acumulărilor de material nemijlocit în regiunea apropiată amprenței, iar în cazul al doilea, acumulările de material se îndepărtează de la amprență creând o formă concavă. Din compararea imaginilor amprențelor depuse pe monocristalul *Si* (Figura 4.29g)-l) și pe SA-7 (Figura 4.29a)-f) s-a depistat o diferență semnificativă.



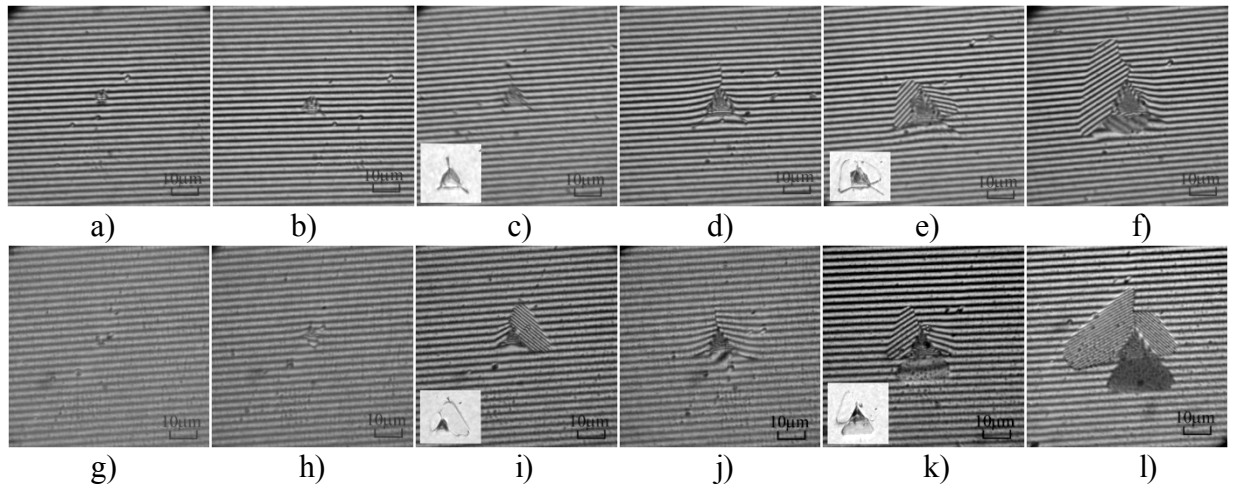


Fig. 4.29. MO. Imaginile amprentelor Berkovich în regim de interferență pe suprafața SA-7 a)-f) și pe suprafața monocristalului *Si* g)-l) pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a), g) – 100, b), h) – 200, c), i) – 300, d), j) – 500, e), k) – 700, f), l) – 900.

Ampretele depuse pe monocristalul *Si* în întreg intervalul de sarcini  $P_{max}=(4\div 900)$  mN ne descriu o formă concavă. Acest fapt ne dovedește că convexitatea amprentelor SA-7 este datorată transferului materialului filmului de *Cu* a SA *Cu/Si*.

De asemenea, din imaginile prezentate în Figura 4.29, se observă că fragilitatea SA-7 în mare parte coincide cu fragilitatea monocristalului *Si* utilizat în calitate de substrat. În intervalul de sarcini până la  $P_{max}=100$  mN ampretele ne demonstrează o deformare plastică ce nu conține fisuri. Începând cu sarcina  $P_{max}=200$  mN pot fi observate mici fisuri și cu mărirea  $P_{max}$  lungimea fisurilor treptat se mărește fiind însoțite de clivaj al materialului din regiunea ampretei.

#### 4.4.2. Proprietățile mecanice și particularitățile deformării plastice a SA *Cu/Si* cu grosimea filmului $t_2=470$ nm (SA-8)

În urma testărilor la nanomicroduritate a SA *Cu/Si* cu grosimea filmului  $t_2=470$  nm (SA-8) s-a observat că pentru cea mai mică valoare a sarcinii  $P_{max}=2$  mN adâncimea maximă de penetrare este de aproximativ 115 nm ce reprezintă  $\beta \approx h_{max}/t_2 \approx 0,24$  din grosimea filmului. În acest caz, [60, 119, 151-153] putem afirma, că parametrii mecanici evaluați vor reflecta într-o măsură aportul filmului de *Cu* în proprietățile complexe ale structurii. Din dependențele parametrilor mecanici de bază, cum ar fi modulul Young ( $E_{SA-8}$ ) și duritatea ( $H_{SA-8}$ ) prezentate în Figura 4.30, observăm o deosebire esențială față de curbele obținute pentru monocristalul *Si* și pentru SA-7.

Curba  $E_{SA-8}(P)$  (Figura 4.30a) ne descrie o dependență semnificativă de valoarea sarcinii  $P$ . În intervalul sarcinilor mici  $P_{max}=(2\div 10)$  mN valoarea  $E_{SA-8}$  este de 2 ori mai mare în comparație cu valoarea de saturație  $E_{SA-8}=120$  GPa atinsă în regiunea sarcinilor mari  $P_{max}=(200\div 900)$  mN.

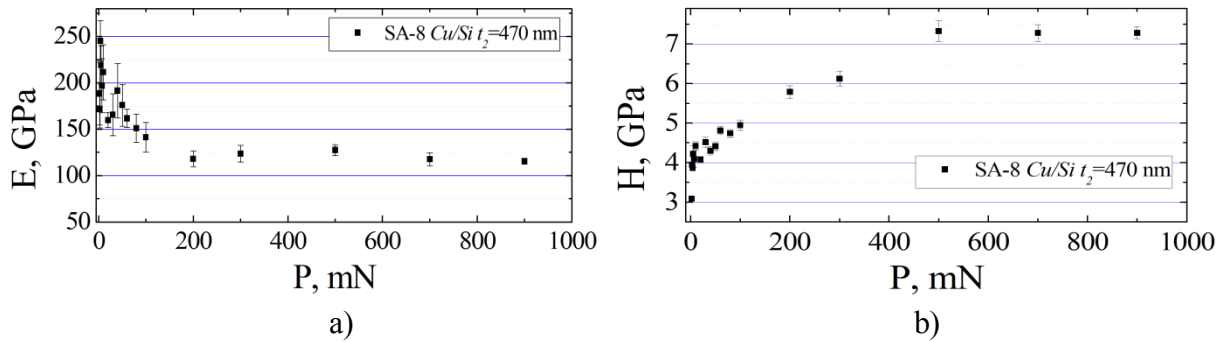


Fig. 4.30. SA-8. Dependentele: a)  $-E_{SA-8}(P)$  și b)  $-H_{SA-8}(P)$  pentru SA Cu/Si cu  $t_2=470$  nm.

Trebuie de menționat, că în intervalul sarcinilor mici valoarea modului Young a SA-8 este aproximativ egală cu valoarea  $E_{Si} \approx 200$  GPa obținută la cercetarea monocristalului Si, însă la sarcini mari mărimea  $E_{SA-8}$  este de 2 ori mai mare în comparație cu  $E_{Si} \approx 57$  GPa și foarte apropiată modulului Young a policristalului Cu ( $E_{Cu} \approx 125$  GPa) și a lui SA-7 ( $E_{SA-7} \approx 120$  GPa).

Curba  $H_{SA-8}(P)$ , (Figura 4.30b), demonstrează o dependență diametral opusă curbei  $E_{SA-8}(P)$ . Spre deosebire de Si pur și SA-7 la SA-8 nu se manifestă efectul de scară. La cea mai mică sarcină ( $P_{max}=2$  mN) duritatea  $H_{SA-8}=3,2$  GPa și este aproximativ de 2 ori mai mare în comparare cu duritatea Cu volumic. Cu creșterea sarcinii  $P$  duritatea crește treptat, iar începând cu  $P_{max}=500$  mN ajunge la saturație indicând o duritate foarte aproape de duritatea monocristalului de Si (vezi Figura 4.23b). De notat că aspectul acestei curbe corelează bine cu rezultatele lucrărilor Beegan et al. [119, 134] și Korsunsky et al. [60, 61].

Analizând dependențele "sarcină-adâncime",  $P(h)$ , obținute la indentarea dinamică a SA-8 (Figura 4.31) observăm, că în intervalul sarcinilor mici  $P_{max}=(3 \div 10)$  mN, porțiunea de curbă ce corespunde etapei de încărcare ne descrie o deformare foarte asemănătoare policristalului Cu. În mod similar, sunt prezente „pop-in” la sarcinile  $P_i=0,5$  mN unde adâncimea relativă de penetrare  $\beta_i \approx 0,05$  și  $P_i=2,3$  mN iar  $\beta_i \approx 0,2$  (Figura 4.31a), b) bazate pe generarea dislocațiilor în interiorul grăunțelor filmului de Cu cât și a dislocațiilor intergranulare. Inflexiunea prezentă pe porțiunea de curbă îndată după primul efect „pop-in” denotă că deformarea este concentrată în volumul filmului de Cu și confirmată prin mărirea pantei de înclinare  $\varphi_1 < \varphi_2$ . A doua inflexiune de pe curba  $P(h)$  (Figura 4.31a) obținută la sarcina  $P_{max}=4$  mN și care se observă după al doilea efect „pop-in” ne descrie etapa de trecere la deformarea ce are loc în zona de influență reciprocă film/substrat. Cu mărirea valorii sarcinii, începând cu  $P_{max}=(30 \div 40)$  mN (Figura 4.31c) adâncimea de penetrare se apropie de valoarea grosimii filmului ( $\beta \approx 1$ ) și deformarea zonei de influență reciprocă lent trece în deformarea întregii structuri complexe (filmul de Cu – zona de influență reciprocă – substrat de Si), fapt confirmat, de asemenea, prin mărirea pantei de înclinare  $\varphi_3 < \varphi_4$ .

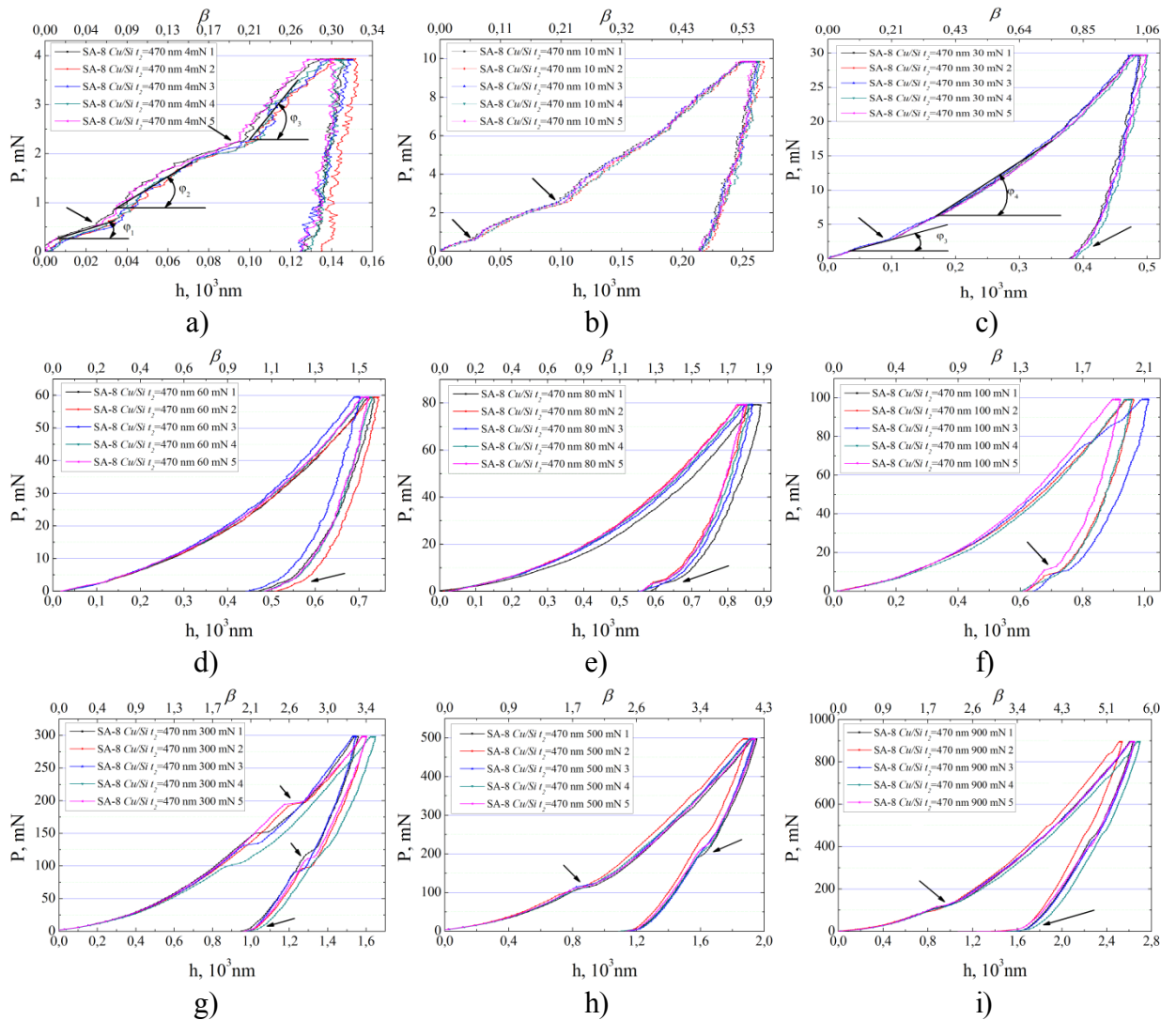


Fig. 4.31. SA-8. Evoluția dependențelor „sarcină-adâncime”  $P(h)$  pentru SA Cu/Si (SA-8) obținute la diferite sarcini maxime  $P_{max}$ , mN: a)-4, b)-10, c)-30, d)-60, e)-80, f)-100, g)-300, h)-500, i)-900. Prin săgeți sunt indicate: a)-c), g)-i) efectele „pop-in” la etapa de încărcare; c)-i), efectele „elbow” și „pop-out” la etapa de descărcare

Totodată, la aceste sarcini curba ce corespunde etapei de descărcare ne indică inițierea efectului „elbow” ce este caracteristic monocristalului *Si* utilizat în calitate de substrat al SA-8. Cu majorarea în continuare a sarcinii  $P$  se amplifică aportul substratului la deformarea sistemii acoperite. Această ipoteză este confirmată prin apariția efectului „pop-out” începând cu sarcina  $P_{max}=80$  mN caracteristic monocristalului *Si* și se manifestă până la  $P_{max}=500$  mN (Figura 4.31e)-g). La continuarea majorării sarcinii în intervalul  $P_{max}=(700\div 900)$  mN porțiunile curbelor ce corespund etapei de descărcare a diagramelor  $P(h)$  (Figura 4.31h), i) descriu numai prezența efectelor „elbow”. La fel, observăm, că în intervalul de sarcini  $P_{max}=(300\div 900)$  mN la etapa de încărcare a diagramelor  $P(h)$  (Figura 4.31g)-i) ca și la monocristalul *Si* există efectul „pop-in” care poate fi cauzat de transferul de fază sau de distrugerii din volumul substratului al SA-8.

Pentru o descriere mai completă a evoluției apariției efectului „pop-in”, de asemenea au fost calculate mărimile  $K = \frac{P_{pop-out}}{P_{max}}$  și probabilitatea  $X$  în funcție de viteza de extragere a indentorului din materialul SA-8 și prezentate în Tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Parametri ce descriu evoluția apariției efectelor „elbow” și „pop-out” la indentarea dinamică a SA-8

$P_{max}$ , mN	$v$ , mN/s	$P_{pop-out}$ , mN	$K$ , %	$X$
30	1,5			0/5
40	2			0/5
50	2,5			0/5
60	3			0/5
80	4	4,2	5	4/5
100	5	10,3	10	4/5
200	10	37,3	18	5/5
300	15	106,1	35	4/5
500	25			0/5
900	45			0/5

La cercetarea microstructurii suprafeței materialului SA-8 din regiunea apropiată amprentelor s-a observat, că în tot intervalul de sarcini  $P_{max}=(2\div 900)$  mN amprente posedă un caracter plastic. Cu ajutorul microscopului de forță atomică (Figura 4.32) la sarcini mici au fost depistate acumulări de material în imediata apropiere a amprentelor, care sunt formate în urma deplasării materialului de sub indentor prin împingerea la suprafață a nanoparticulelor cristaline de *Cu* din care este format filmul SA-8. Prezintă interes de notat, că amprente depuse cu  $P_{max}=5$  mN pe suprafața SA-8 și  $P_{max}=20$  mN pe SA-7 au aproximativ adâncime egală,  $h\approx 160$  nm (vezi Figura 4.28).

Însă spre deosebire de SA-7, înălțimea acumulărilor de material din jurul amprentelor pe SA-8 este mult mai mică, ce ne indică că transferul de masă al *Cu* la sarcini mici este mai puțin pronunțat. Încă o particularitate, la  $P_{max}=20$  mN pentru SA-7 acumulările de material sunt de înălțime  $\sim 300$  nm și înguste, iar la SA-8 ele sunt de înălțime  $\sim 140$  nm și mai late, din ce rezultă că la SA cu grosimea filmului mai mare materialul are tendința a se deplasa în părți. În opinia noastră, acest efect este datorat diferenței în valoarea coeficientului  $\beta$ : 2,0 și 0,34 pentru SA-7 și SA-8, respectiv. În SA-7 adâncimea penetrării de două ori depășește grosimea filmului, și deformația în mare parte se petrece în substrat dur, pe când în SA-8 practic toată deformația se distribuie în film moale, material plastic care ușor se deformează. Cu ajutorul microscopiei optice în regim de interferență s-a observat că până la sarcina de  $P_{max}=300$  mN amprente demonstrează o slabă convexitate (Figura 4.33a-d).

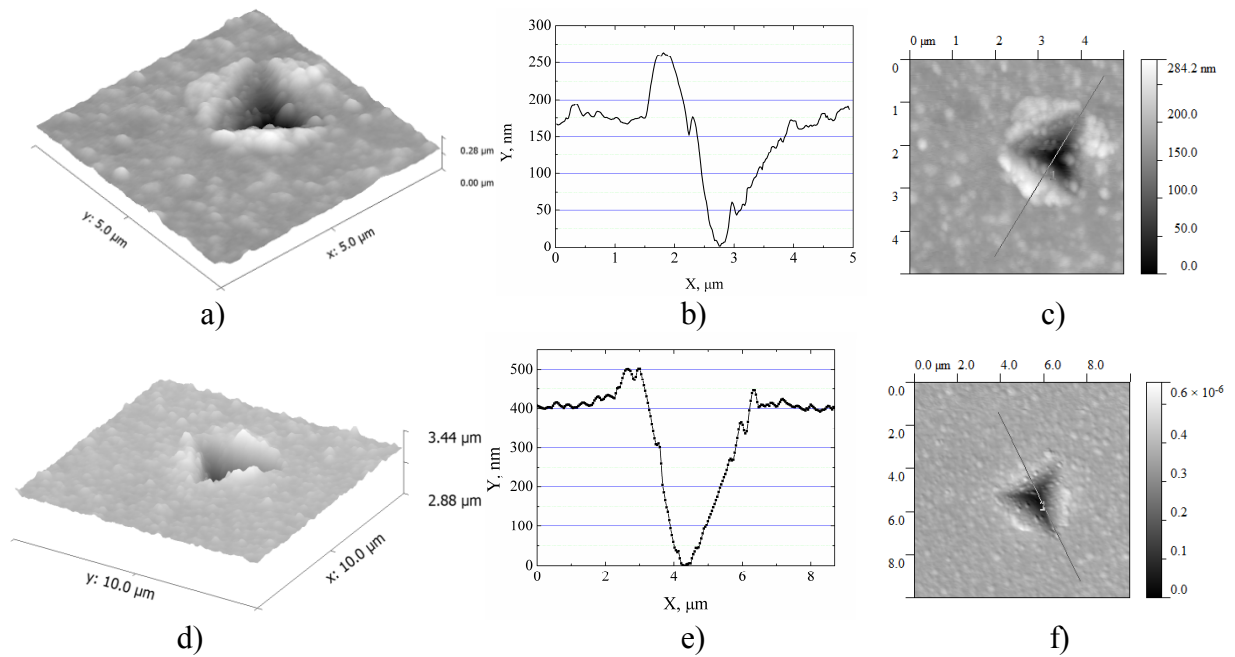


Fig. 4.32. Imaginea microstructurii suprafeței din regiunea amprentei depuse pe SA-8 la sarcinile  $P_{max}$ : 5 mN și 20 mN; a), d) – imaginea 3D a amprentei, b), e) – topografia profilului amprentei, c), f) – imaginea 2D a amprentei.

În intervalul sarcinilor  $P_{max}=(500\div 900)$  mN laturile amprentelor descriu forma unui triunghi echilateral bine conturat, iar convexitatea trece în concavitate în nemijlocita apropiere de amprentă (Figura 4.33e), f).

Similar SA-7, acest efect depinde de plasticitatea (fluiditatea) materialului ce duce la formarea acumulărilor de material și a faldurilor din jurul amprentei.

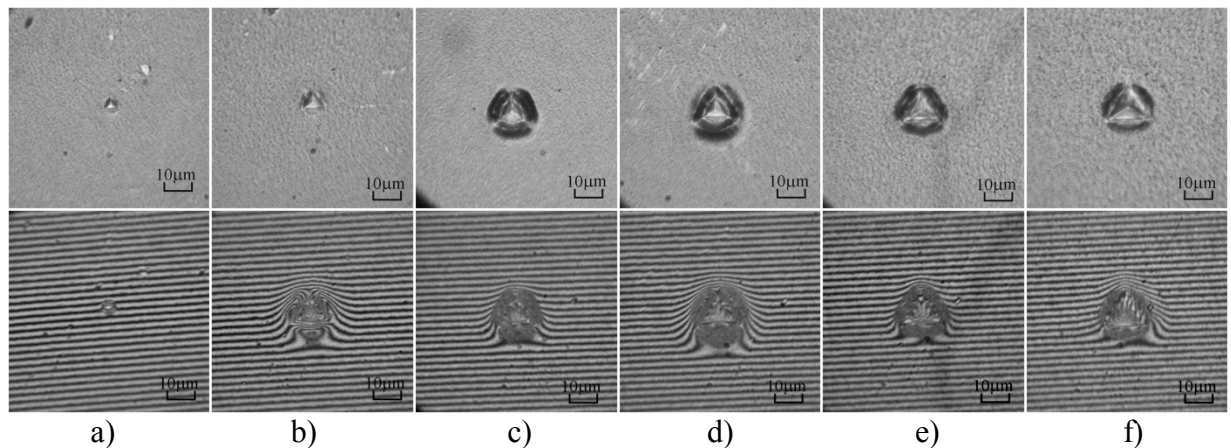


Fig. 4.33. MO. Imaginile amprentelor Berkovich în regim de reflexie și interferență pe suprafața SA-8 pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a) – 80, b) – 100, c) – 200, d) – 300, e) – 500, f) – 900.

Pentru a cerceta fragilitatea substratului de Si al SA-8 a fost înlăturat chimic filmul de Cu și cu ajutorul microscopiei optice în reflexie s-a analizat microstructura urmei amprentei (Figura 4.34). Trebuie de menționat, că pentru valori mai mici ca  $P_{max}=100$  mN ( $\beta \approx 2,0$ ) nu au fost depistate urme ale amprentelor pe substratul de Si fapt ce ne indică, că până la această sarcina

deformarea în substratul SA-8 are un caracter elastic.

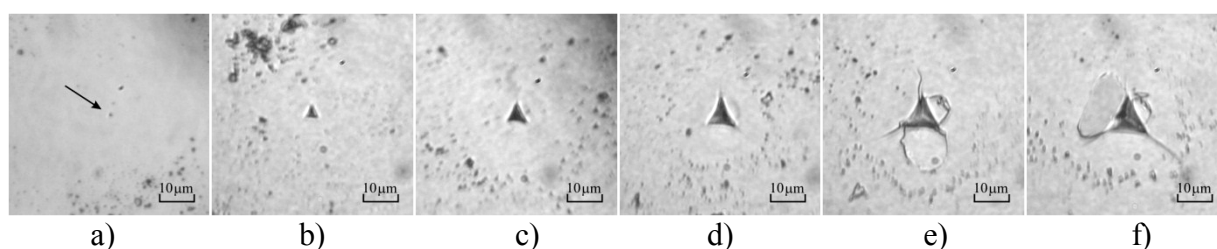


Fig. 4.34. MO. Imaginile urmelor amprentelor obținute în regim de reflexie pe substratul de *Si* al SA-8 pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a) – 100, b)– 200, c) – 300, d) – 500, e) – 700, f) – 900.

Spre deosebire de monocristalul *Si* și SA-7, unde s-au depistat fisuri începând cu sarcina  $P_{max}=200$  mN, fragilitatea SA-8 este mult mai mică și anume microfisurile sunt depistate începând cu sarcina  $P_{max}=500$  mN.

#### 4.4.3. Proprietățile mecanice și particularitățile deformării plastice ale SA *Cu/Si* cu grosimea filmului $t_3=1000$ nm (SA-9)

La cercetarea proprietăților mecanice și a particularităților deformării plastice a SA *Cu/Si* cu grosimea filmului  $t_3=1000$  nm s-a observat, că SA-9 în mare parte repetă evoluția deformării plastice a SA-8 ( $t_2=470$  nm).

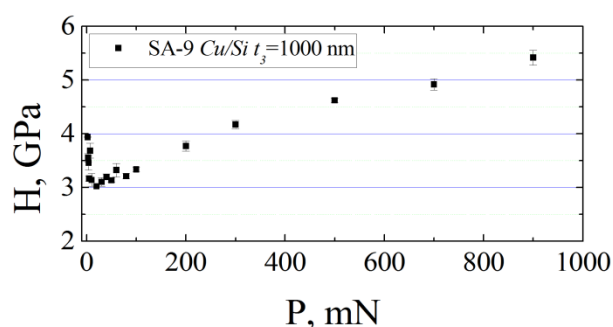


Fig. 4.35. SA-9. Dependențele „duritatea-sarcină”,  $H_{SA-9}(P)$ , pentru SA *Cu/Si* cu  $t_3=1000$  nm.

În intervalul sarcinilor mici  $P_{max}=(2\div 20)$  mN modulul Young  $E_{SA-9}$  oscilează în jurul valorii medii de aproximativ 175 GPa și cu creșterea sarcinii ( $P_{max}\geq 30$  mN) se micșorează monoton până la 125 GPa, valoare foarte apropiată de  $E_{SA-8}$  (vezi Figura 4.30a) și totodată egală cu valoarea modulului Young a policristalului *Cu*.

La fel ca și în cazul SA-8, dependența  $H_{SA-9}(P)$  (Figura 4.35) demonstrează un caracter nemonoton și are un aspect diametral opus curbei  $E_{SA-9}(P)$ . La cea mai mică sarcină  $P_{max}=2$  mN,  $\beta\approx h_{max}/t_3\approx 0,11$ , duritatea complexă ne indică o valoare de 3,9 GPa și cu creșterea sarcinii până la  $P_{max}=20$  mN duritatea  $H_{SA-9}$  se micșorează atingând valoarea minimă de 3,0 GPa. Descreșterea dată a durității poate fi atribuită efectului de scară al *Cu* și nu a fost observată în cazul SA-8. Totodată, valoarea minimă a durității complexe a SA-9 este de 1,5 ori mai mare comparativ cu

duritatea policristalului *Cu*, dar puțin mai mică decât valoarea de 3,2 GPa a durității complexe demonstrată de SA-8 (vezi Figura 4.30). Cu creșterea de mai departe a sarcinii *P* până la valoarea de 900 mN,  $\beta \approx 2,8$ , duritatea complexă a SA-9 de asemenea crește atingând valoarea de 5,4 GPa, fiind mai mică cu aproximativ 2,0 GPa în comparație cu monocristalul *Si* utilizat în calitate de substrat al structurii date. La sarcina  $P_{max}=900$  mN adâncimea de penetrare a indentorului, la fel ca și în cazul SA-8, este de 2,8  $\mu\text{m}$ . Cu toate că adâncimea amprentelor este aproximativ aceeași, cu creșterea grosimii, filmul de *Cu* își evidențiază aportul asupra durității complexe generând o micșorare cu  $\approx 30\%$  versus duritatea SA-8.

La depistarea particularităților deformației plastice a SA *Cu/Si* cu grosimea filmului  $t_3=1000$  nm, s-au analizat diagramele „sarcină-adâncime”  $P(h)$ , obținute în urma testărilor la nanomicroindentare în intervalul de sarcinii  $P_{max}=(2\div 900)$  mN și prezentate în Figura 4.36.

În mod similar cu SA-8, la primele etape de încărcare în intervalul sarcinilor mici se observă apariția pronunțată a două efecte „pop-in” (Figura 4.36a)-d). Primul salt „pop-in” apare la valoarea  $P_i \approx (0,9\div 1,0)$  mN pentru care adâncimea relativă de penetrare este  $\beta_i \approx 0,05$ , iar al doilea – la  $P_i \approx (2,5\div 2,8)$  mN și  $\beta_i \approx 0,12$ .

Reieșind din valoarea parametrilor  $\beta_i$  putem presupune că aceste două efecte sunt cauzate de deformarea plastică tocmai a filmului de *Cu*. Odată cu mărirea sarcinii se micșorează scara diagramei pe graficele  $P(h)$  (Figura 4.36c), d) și de aceia efectele menționate „pop-in” sunt greu de observat. Cu toate acestea, majorarea valorii sarcinii este însoțită de modificarea unghiului de inclinare a curbei ( $\varphi$ ).

De exemplu, la adâncimea penetrării  $h_i \approx 0,1 \mu\text{m}$ ,  $\beta_i \approx 0,1$  unghiul  $\varphi_1=23^\circ$ , pe când la  $h_i \approx 0,3 \mu\text{m}$ ,  $\beta_i \approx 0,3$  unghiul  $\varphi_2=28^\circ$ . Acest fapt ne demonstrează că dacă în primul caz deformația plastică atinge practic numai zona filmului de *Cu*, atunci în cazul doi în proces se implică deja și substratul *Si*, material dur care treptat opune o rezistență elasto-plastică crescândă pe măsura majorării sarcinii aplicate. Deformarea plastică atinge zona substratului de *Si* la sarcini în jurul de  $P_{max}=(80\div 100)$  mN, moment confirmat prin apariția primelor semne de „elbow” (Figura 4.36e), f) și prin apariția efectului „pop-out” la etapele de descărcare (Figura 4.36j)-k). Ultimele curbe ne indică despre dezvoltarea activă a proceselor de transformări de fază ce au loc în materialul substratului din regiunea amprentei.

În favoarea acestei ipoteze ne dovedesc și rezultatele obținute din analiza urmelor de amprente pe substratul de *Si* după înlăturarea filmului de *Cu* prin tratament chimic (Figura 4.37). În imagini cele mai mici urme ale amprentelor sunt prezentate pentru sarcina de 200 nm (urmele amprentelor de la 80 și 100 mN sunt puțin distinctive, asemenea unor puncte).

Majorarea sarcinii designur este însoțită de majorarea dimensiunii urmelor amprentelor care în

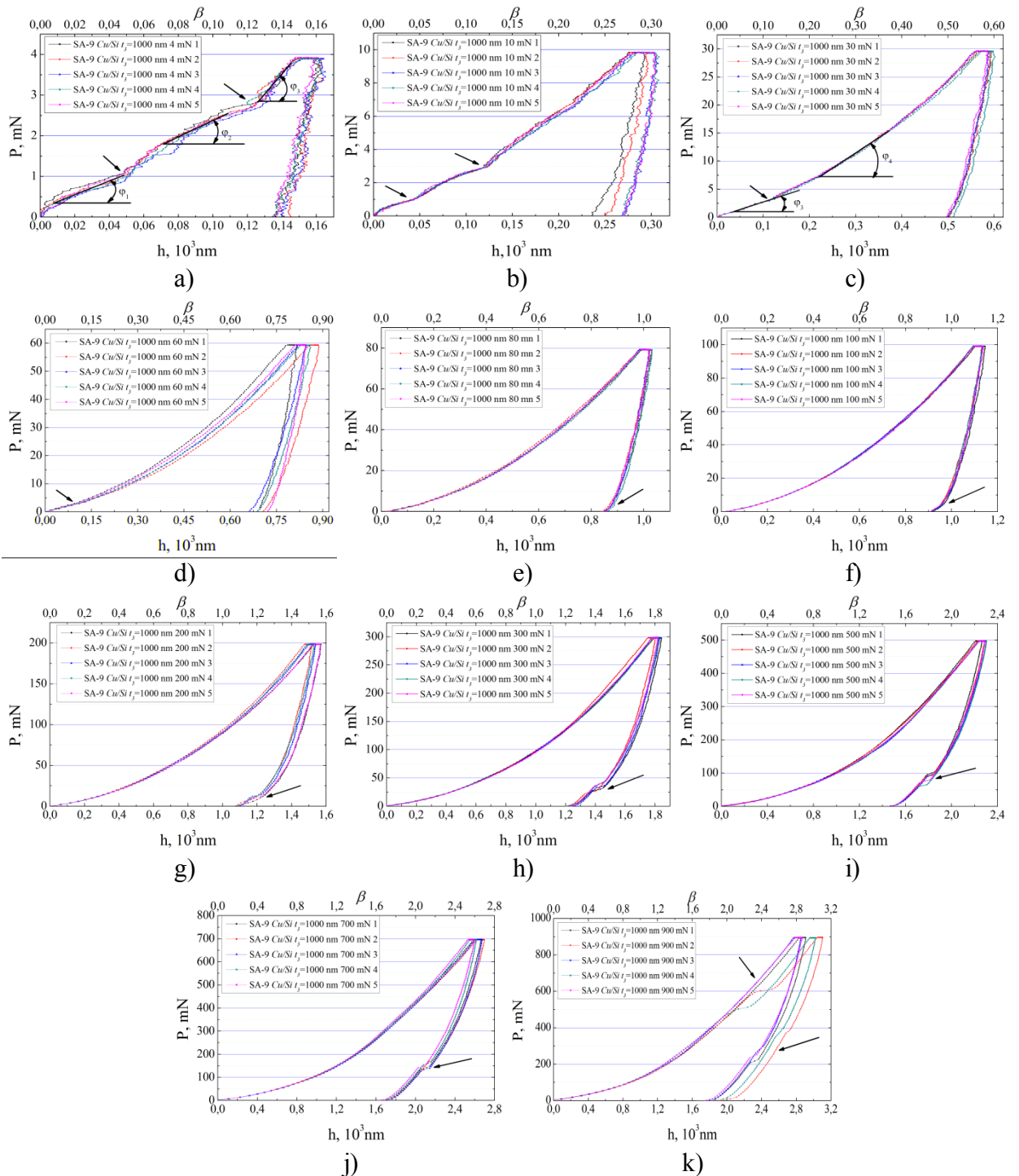


Fig. 4.36. SA-9. Diagramele de „încărcare-descărcare”  $P(h)$  obținute la sarcinile maxime  $P_{max}$ , mN: a)-4, b)-10, c)-30, d)-60, e)-80, f)-100, g)-200, h)-300, i)-500, j)-700, k)-900. Prin săgeți sunt indicate efectele „pop-in” pe porțiunea de curbă ce corespunde etapei de încărcare și efectele „elbow”, „pop-out” la etapele de descărcare

intervalul de sarcini până la 500 mN posedă un aspect plastic. Primele microfisuri se fac văzute la colțurile triunghiului la 700 mN (Figura 4.37d), iar la 900 mN în jurul amprentelor apar fisuri pronunțate, unele din ele fiind însoțite de clivaj al materialului substratului (Figura 4.37e, f).



Deși la sarcini mari participarea substratului în procesul de deformare este destul de pronunțată, totuși microstructura amprentelor cercetată detaliat pe suprafața SA *Cu/Si*, cu  $t_3$ , prin microscopie optică și AFM a demonstrat crearea amprentelor plastice practic în întregul interval de sarcini  $P_{max}=(5\div 900)$  mN, (Figura 4.38).

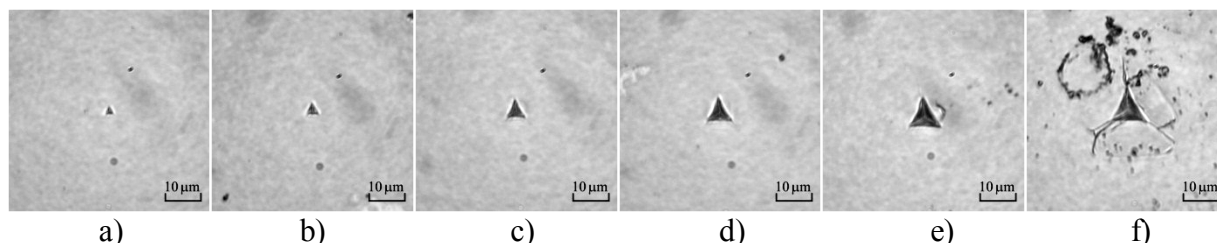


Fig. 4.37. MO. Imaginile urmelor amprentelor obținute în regim de reflexie pe substratul de *Si* al SA-9 pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a) – 200, b) – 300, c) – 500, d) – 700, e), f)– 900.

De asemenea, trebuie de accentuat majorarea plasticității urmelor amprentelor care sau făcut vizibile pe substrat ce rezultă din compararea seriei: *Si* pur→SA-8→SA-9 (vezi Figurile 4.24, 4.34, 4.37). Primele microfisuri în jurul amprentelor apar la sarcinile 200, 500 și 700 mN, respectiv, pentru *Si*, SA-8 și SA-9. Aici putem trage o paralelă cu sistemul SA *Cu/LiF*, posedând tipul „film-moale/substrat-moale”, la care acest efect la fel a fost depistat.

În plus, efectul în cauză a fost observat și de autorii [124, 186] pe structura *ITO/Si*. În toate cazurile a fost înaintată o explicație comună, bazată pe proprietățile destul de plastice a filmului de *Cu*, care în urma comprimării înfășoară vârful indentorului generându-i o formă mai rotunjită în procesul deformării. Efectul dat duce la mărirea suprafeței de contact dintre indentor-substrat generând tensiuni mai mici în substratul SA. Din cele expuse reiese că efectul „tocirii” vârfului indentorului depinde direct proporțional de grosimea filmului.

După cum reiese din Figura 4.38, în jurul amprentelor se înregistrează doar relief plastic cu deplasarea materialului în afara amprentelor formând acumulări de material mici în nemijlocita apropiere a amprentelor. Doar la o singură amprentă din cele 5 depuse cu  $P_{max}=900$  mN sau format fisuri cu o deplasare puternică a materialului, (Figura 4.16h), i), h'), i'). În general, din studiul microstructurii amprentelor obținute precum cu ajutorul microscopiei optice (regim de reflecție și de interferență) (Figura 4.38), așa și celei de AFM, (Figura 4.39), se face observată tendința micșorării dimensiunii acumulării de material din jurul amprentelor când comparăm relieful la SA-7, SA-8 și SA-9 (vezi Figurile 4.29, 4.33, 4.38, MO; Figurile 4.28, 4.32, 4.39, AFM).

Imaginile prezentate ne conduc spre următoarele concluzii: cu majorarea grosimii filmului înălțimea acumulărilor de material se micșorează, fapt care poate fi datorat unui proces de

densificare a stratului de *Cu* sub presiunea indectorului și apropierii acumulărilor de material nemijlocit de laturile (pereții) amprentelor.

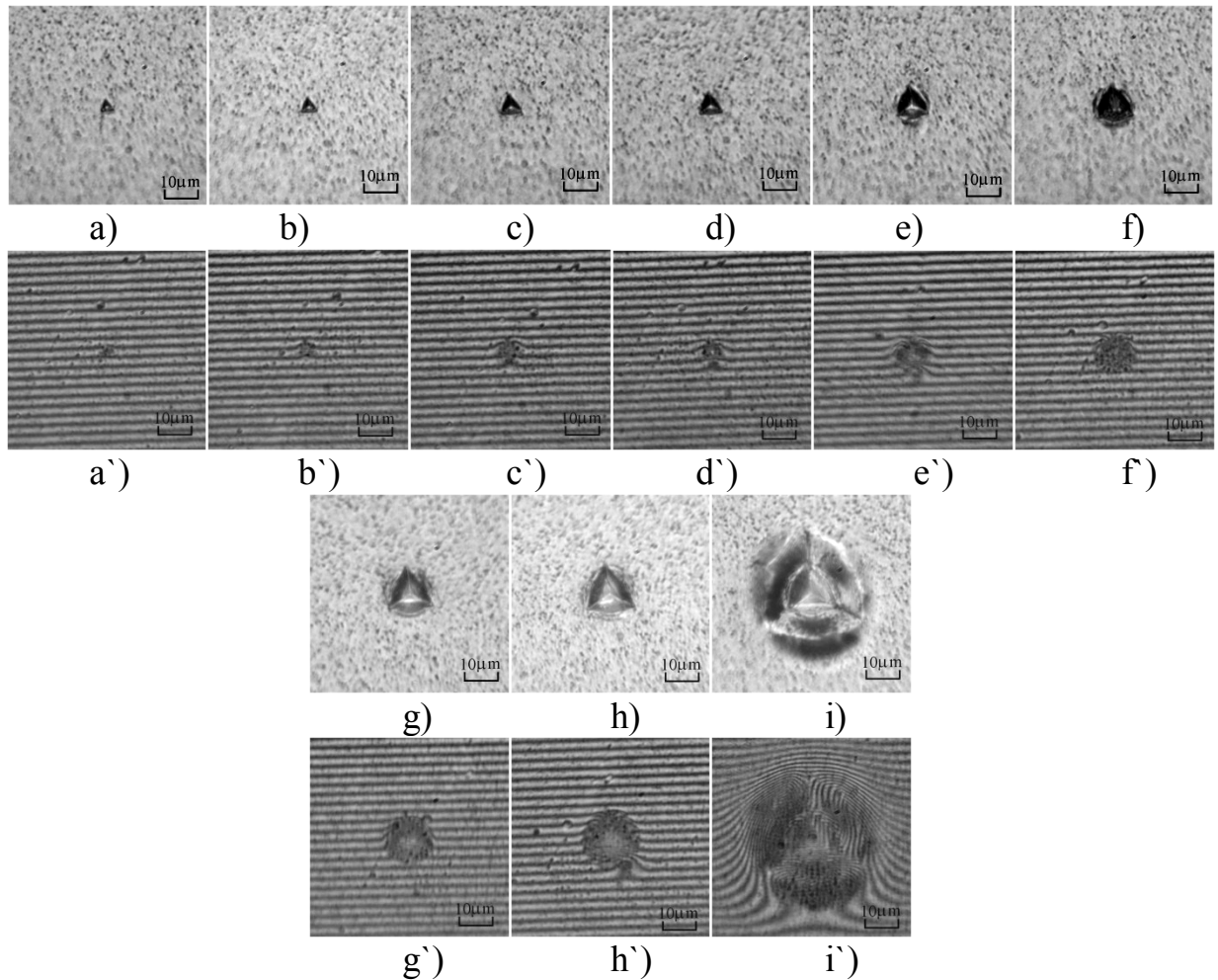


Fig. 4.38. MO. Imaginile amprentelor Berkovich în regim de reflexie și interferență pe suprafața SA-9 pentru sarcinile  $P_{max}$ , mN: a), a'') – 30, b), b'') – 50, c), c'') – 80, d), d'') – 100, e), e'') – 200, f), f'') – 300, g), g'') – 500, h), h'') – 700, i), i'') – 900.

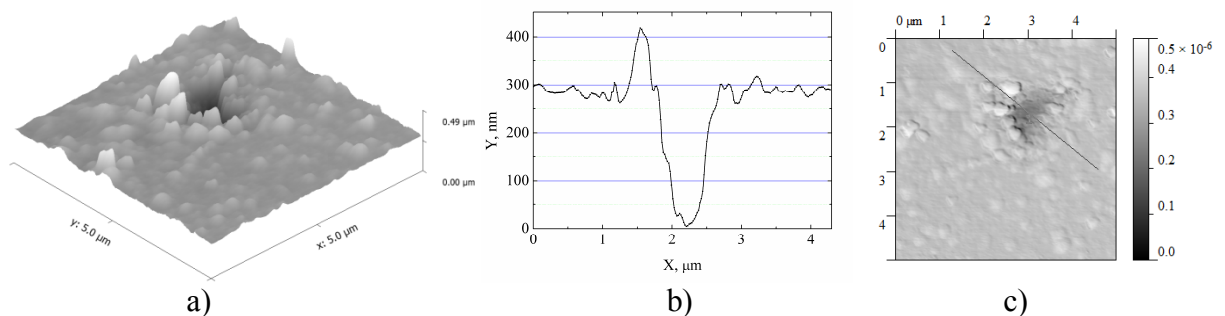


Fig. 4.39. Imaginea microstructurii suprafeței din regiunea amprentei depuse pe SA-9 la sarcina  $P_{max}=7$  mN; a) – imaginea 3D a amprentei, b) – topografia amprentei, c) – imaginea 2D a amprentei.

Analizând rezultatele obținute la studierea sistemelor SA-7, SA-8 și SA-9 observăm modificarea aportului filmului și substratului drept funcție a schimbării celor doi parametri principali, grosimea filmului ( $t$ ) și valoarea sarcinii aplicate la indector ( $P_{max}$ ). Acești doi

parametri influențează în mod opus asupra parametrilor mecanici ale sistemelor de tip „film-moale/substrat-dur”, factor care duce la crearea structurilor specifice, asigurând posibilitatea creării (multitudinii) numărului larg de materiale cu proprietăți pur individuale cerute din start pentru utilizare practică.

În mod foarte clar influența acestor doi parametri ( $t$  și  $P$ ) poate fi ilustrată analizând caracteristica, studiată deja pentru sistemele SA  $Cu/LiF$  și SA  $Cu/MgO$  (Figura 3.35, 4.22), și anume indicele plasticității,  $H/E$ . În Figura 4.40 sunt prezentate dependențele ( $H/E(P)$ ) pentru sistemul de SA  $Cu/Si$ . Analiza curbelor ne conduce spre următoarele concluzii: cea mai mică valoare a parametrului  $H/E$  o demonstrează policristalul  $Cu$  (curba 1), iar cea mai mare – monocristalul  $Si$  (curba 2). Sistemele SA-7 (curba 3), SA-8 (curba 4) și SA-9 (curba 5) posedă valori intermediare ale indicelui plasticității și tot odată, cu mărirea grosimii filmului de  $Cu$  indicele plasticității se micșorează. Rezultă, că rezistența sistemelor acoperite  $Cu/Si$  (SA-7, SA-8, SA-9) care aparțin sistemului de tip „film-moale/substrat-dur” la penetrarea indentorului se micșorează cu majorarea grosimii filmului, ce a fost și de așteptat luând în considerație că  $Cu$  prezintă material moale, iar aportul lui în procesul de deformare crește odată cu majorarea grosimii.

Totodată, indicele plasticității pentru toate SA  $Cu/Si$  crește cu majorarea valorii sarcinii ( $P$ ). Toate SA  $Cu/Si$  demonstrează o comportare similară substratului de  $Si$ , având o dependență nemonotonă, cu caracter descendent în regiunea sarcinilor mici ( $P_{max} < 50$  mN).

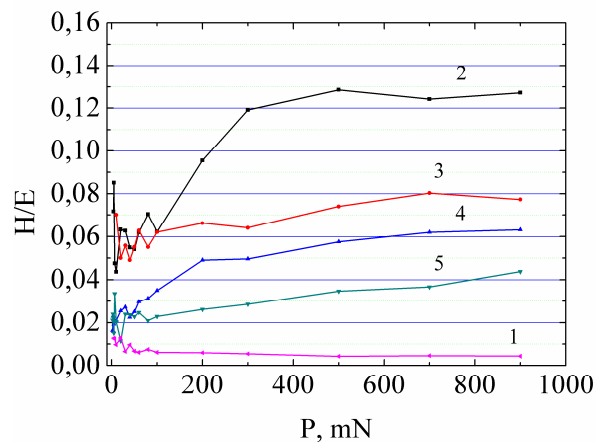


Fig. 4.40. Indicele plasticității,  $H/E$ , pentru SA  $Cu/Si$  și materialele de bază, și anume: curba 1 –  $Cu$ , curba 2 –  $Si$ , curba 3 – SA-7, curba 4 – SA-8 și curba 5 – SA-9.

După un minim, caracterul dependenței se transformă în cel ascendent odată cu majorarea treptată a sarcinii în următorul interval de sarcini ( $P_{max} > 50$  mN) și ajungând la saturație la  $P_{max}$  mari. Cu toate acestea, valorile  $H/E$  pentru toate SA  $Cu/Si$  și toate sarcinile rămân cu mult mai mici decât pentru substratul de  $Si$ . Așa, valoarea  $H/E_{Si}$  la etapa de saturație este de  $\sim 0,12$ , pe când pentru  $(H/E)_{SA-7}$ ,  $(H/E)_{SA-8}$  și  $(H/E)_{SA-9}$  valorile  $H/E$ , respectiv, devin egale cu  $\sim 0,08$ ,  $\sim 0,06$  și

$\sim 0,04$ . De un interes deosebit este poziția curbelor pe grafic la sarcini mici: în intervalul  $P_{max} \approx (4 \div 100)$  mN curba a lui SA-7 practic să se suprapune cu curba de Si, pe când curbele SA-8 și SA-9 sunt foarte aproape de curba Cu, și se suprapun între ele. Acest fapt ne dovedește că prin majorarea treptată a grosimii filmului  $t > 1,0$   $\mu\text{m}$  influența substratului la sarcini foarte mici ( $\beta < 0,5$ ) asupra parametrilor mecanici practic poate fi evitată. Cu alte cuvinte, există valori critice ale parametrilor  $t$  și  $P$  pentru care influența sau a filmului, sau a substratului poate fi ignorată.

#### 4.5. Concluzii la Capitolul 4

- În rezultatul cercetărilor proprietăților mecanice ale monocristalelor MgO și Si, SA Cu/MgO (SA-4, SA-5, SA-6) și SA Cu/Si (SA-7, SA-8, SA-9) cu diferite grosimi ale filmului ( $t_1=85$  nm,  $t_2=470$  nm,  $t_3=1000$  nm) s-au depistat proprietăți asemănătoare atât între ele cât și cu materialele volumice din care au fost create. Pe de altă parte, au fost depistate diferențe semnificative ale dependențelor parametrilor mecanici precum modulul Young ( $E$ ) și duritatea ( $H$ ) de sarcina  $P$  și de grosimea  $t$  a filmului la testările de nanomicroduritate.
- Din dependențele „modulul Young-sarcină” obținute pentru fiecare SA Cu/MgO s-a dovedit că pentru SA-4 ( $t_1=85$  nm) valoarea modulul Young  $E_{SA-4}$  cercetat în aceleași condiții ca și monocristalul MgO, puțin depinde de valoarea sarcinii  $P_{max}$  și variază în jurul valorii medii de 250 GPa. Pe de altă parte, pentru SA-7 ( $t_1=85$  nm) filmul de Cu duce la mărirea modulul Young aproximativ de 2 ori în comparație cu monocristalul Si și nu se modifică semnificativ cu mărirea valorii sarcinii aplicate.
- Cu mărirea grosimii filmului și anume, pentru SA-5 ( $t_2=470$  nm) și SA-6 ( $t_3=1000$  nm) în intervalul sarcinilor mari  $P_{max}=(100 \div 900)$  mN valorile modulul Young treptat scad până la (200  $\div$  215) GPa, ce sunt cu (15  $\div$  20)% mai mici decât  $E_{MgO}$ .
- Analiza durității structurilor SA-4 și SA-7 demonstrează de asemenea dependența ei de valoarea sarcinii  $P$  și de grosimea filmului de Cu. Similar monocristalului MgO și Si duritatea  $H_{SA-4}$  și  $H_{SA-7}$  a acestor structuri în intervalul sarcinilor mici ( $P_{max} < 60$  mN) crește cu micșorarea sarcinii  $P$  indicând prezenta efectului de scară (ISE). Menționăm ca, odată cu creșterea grosimii filmului se evidențiază impactul proprietăților mecanice ale substratului asupra durității complexe a structurilor de mai sus. Adică în intervalul sarcinilor mici dependența  $H_{SA-5}(P)$  (Cu/MgO,  $t_2=470$  nm) indică prezenta efectului de scară pe când duritatea  $H_{SA-8}$  (Cu/Si,  $t_2=470$  nm) în același interval tinde să scadă. În final, în intervalul sarcinilor mari duritatea ne indică o dependență slabă de valoarea sarcinii aplicate.
- Pentru cea mai mare grosime a filmului  $t_3=1000$  nm în dependența  $H_{SA-6}(P)$  nu este prezent efectul de scară, adică pentru cea mai mică valoare a sarcinii  $P_{max}=2$  mN,  $\beta \approx 0,11$ , duritatea

este  $H_{SA-6}=2,7$  GPa, iar cu creșterea valorii sarcinii  $P$  duritatea  $H_{SA-6}$  atinge valoarea maximă de 4,6 GPa, care este totuși mai mică decât cea a monocristalului  $MgO$  ( $\approx 8$  GPa). Diametral opus se manifestă duritatea  $H_{SA-9}$  și anume, în intervalul  $P_{max}=(20\div 2)$  mN este prezent efectului de scară similar policristalului  $Cu$ . Acest fapt ne demonstrează că deformațiile elasto-plastice predomină în volumul filmului. Creșterea valorii sarcinii  $P$  duce la creșterea durității  $H_{SA-9}$ , evidențiindu-se feedbackul substratului.

- Creșterea grosimii filmului de  $Cu$  duce la evidențierea zonelor specifice de deformare a SA (filmul de  $Cu$  – zona de influență reciprocă – substrat) fapt confirmat din analiza urmelor amprentelor de pe substratul de  $Si$  și  $MgO$  precum și de apariția efectelor „pop-out” și „elbow” sesizate la cercetarea evoluției dependențelor „sarcină-adâncime” pentru monocristalul  $Si$ .
- Analiza rezultatelor obținute în acest capitol ne demonstrează aportului filmului și substratului asupra durității complexe a structurilor acoperite în funcție de cei doi parametri principali, grosimea filmului  $t$  și valoarea sarcinii aplicate  $P_{max}$ . Acești parametri influențează asupra proprietăților mecanice ale sistemelor de tip „film-moale/substrat-dur”, asigurând posibilitatea creării materialelor noi cu proprietăți avansate pentru utilizare practică.

## 5. REGULARITĂȚI ELASTO-PLASTICE GENERALE ȘI SPECIFICE CARACTERISTICE PROCESULUI DE NANOMICROINDENTARE A SISTEMELOR ACOPERITE DE TIP FILM/SUBSTRAT ȘI CRISTALELOR MONOLITE

În prezenta lucrare, precum a fost specificat anterior, s-a urmărit, în linii generale, stabilirea influenței unor factori asupra modificării proprietăților mecanice ale materialelor supuse studiului și dezvăluirea regularităților elasto-plastice generale și specifice caracteristice procesului de nanomicroindentare a sistemelor acoperite (coated systems) de tip film/substrat. În această ordine de idei au fost apreciați principalii parametri mecanici (modulul Young, duritatea, efectul ISE, parametrii elasto-plastici și de relaxare, indicele plasticității, structurile dislocaționale create în zona amprente, etc.) la acțiunea sarcinii concentrate în dependență de factori externi (valoarea sarcinii aplicate) și interni (tipul SA și grosimea filmului). În prezentul capitol va fi efectuată o analiză profundă a corelației parametrilor menționați pentru materialele studiate și stabilirea principalelor mecanisme de deformare ale sistemelor acoperite de tip „film/substrat”.

### 5.1. Argumentarea selecției obiectelor pentru cercetare

Reamintim, că în acest scop a fost efectuată o selecție logică a unei serii de materiale care poate fi clasificată conform schemei de mai jos (Figura 5.1).

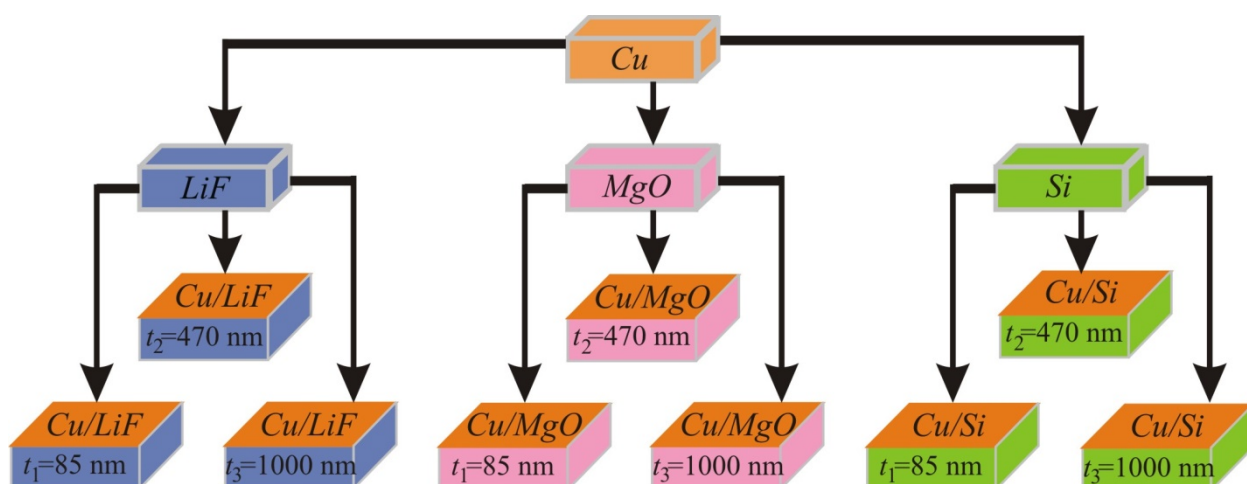


Fig. 5.1. Clasificarea mostrelor supuse studiului în lucrare

După cum reiese din Figura 5.1 în calitate de film pentru toate SA a servit metalul policristalin de *Cu*, alegerea căruia a fost datorată proprietăților fizice ale lui. Cupru, metal plastic cu proprietăți înalte a electromigrației și utilizat pe larg în circuitele integrate. Aceasta este foarte important având în vedere tendința spre dispozitive mai mici și minimizarea consumului de energie. În calitate de substrat a fost considerat rațional, pentru efectuarea unui

studiu comparativ calitativ și profund, de a selecta trei reprezentanți ale materialelor monocristaline de model. În așa fel, toate cristalele destinate pentru substraturi ale SA de tip film/substrat (*LiF*, *MgO*, *Si*), din câte se vede, fac parte din aceeași categorie a structurilor spațiale, monolite, tridimensionale, dar care posedă diferite tipuri de structură cristalină (*LiF*, *MgO* – tip *NaCl*; *Si* – tip diamant) și de legătură chimică, respectiv, ionică, iono-covalentă, covalentă. Introducerea în studiu a cristalelor sus menționate a fost motivată prin aceea că, proprietățile mecanice și mecanismele de deformare la indentare ale lor sunt bine cunoscute, fiindcă de-a lungul anilor ele au servit drept obiecte ale mai multor cercetări științifice fundamentale [7-10, 188-190]. Datorită acestui fapt rezultatele obținute pot fi utilizate pentru înțelegerea mai profundă și explicarea proceselor fizice ce au loc în alte materiale cu o structură mai complexă. Un interes aparte au servit cercetările efectuate la SA depuse pe baza de *Si*, material de o continuă înaltă perspectivă de utilizare în nano- și microelectronica modernă.

Astfel, cu considerarea celor expuse, vom generaliza rezultatele obținute în lucrare, prin analiza acestora sub mai multe aspecte conform clasificății prezentate.

## **5.2. Regularități comune și specifice ale SA (*Cu/LiF*, *Cu/MgO*, *Cu/Si*) și cristalelor (*Cu*, *LiF*, *MgO*, *Si*)**

### *Curbe de deformare $P(h)$ la nanomicroindentare dinamică*

În primul rând, vom analiza modificarea curbelor de deformare în dependență de tipul SA (moale-pe-moale, *Cu/LiF*; moale-pe-dur, *Cu/MgO*, *Cu/Si*) și legătura chimică în substrat: ionică *LiF* ( $MM_i$ ), iono-covalentă *MgO* ( $MD_{ic}$ ), covalentă *Si* ( $MD_c$ ). Pentru a urmări evoluția trecerii de la un tip de SA la altul au fost selectate curbe depuse în condiții egale, la una și aceeași sarcină. A fost selectată sarcina  $P_{max}=10$  mN, pentru care curbele au demonstrat mai multe efecte tipice și pentru alte curbe depuse la diferite sarcini prezentate în lucrare (Figura 5.2).

Primul efect, care ne atrage atenția, este diferența în ordinea amplasării curbelor SA comparativ cu curbele policristalului *Cu* și a cristalului-substrat („c-s”) pe măsura adâncirii penetratorului. Se observă că la SA de tip  $MM_i$ , cu valori similare de duritate ale *Cu* și „c-s”, curbele sunt situate aproape una de alta, fără o careva strictă regularitate, uneori fiind suprapuse una cu alta (Figura 5.2a). Cu totul altă amplasare avem la SA de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  (Figura 5.2b,c). În acest caz curbele sunt distribuite în mod regulat, cel mai adânc se înscrie curba de *Cu*, mai în față – curba de *MgO* (Figura 5.2b) și de *Si* (Figura 5.2c), iar curbele de SA sunt situate între aceste două curbe în anumită ordine:  $SA_{85}$ ,  $SA_{470}$  și  $SA_{1000}$ , respectiv, de la curba „c-s” spre curba *Cu*.

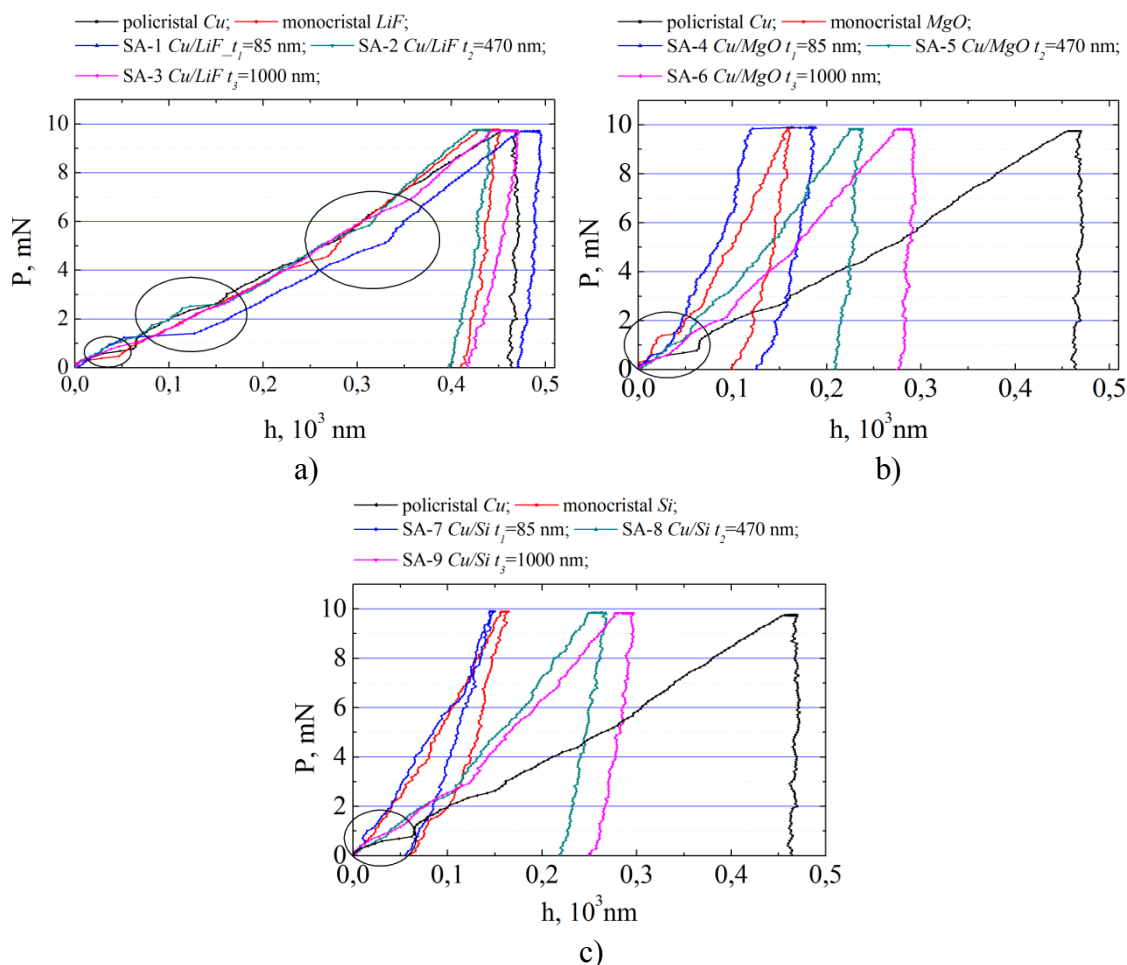


Fig. 5.2. Dependențele „sarcină-adâncime”  $P(h)$  pentru diferite SA de tip film/substrat la  $P_{max}=10$  mN: a)-Cu/LiF, b)-Cu/MgO, c)-Cu/Si. Cu cercuri sunt marcate efectele „pop-in”.

Din acest exemplu vedem că la valori mici ale sarcinii ( $P_{max}=10$  mN) deformarea SA de tip  $MM_i$  posedă un caracter similar atât între ele, cât și cu policristalul  $Cu$  și monocristalul  $LiF$ , care la rândul ei slab depinde de grosimea filmului. În același timp, o influență mai evidentă a grosimii stratului observăm la SA de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_c$ . Aici majorarea grosimii filmului treptat depărtează curbele de la curba „c-s” apropiindu-le de curba cuprului. Aceasta ne indică că influența filmului de  $Cu$  la procesul de deformare crește odată cu majorarea grosimii stratului. Rezultatele obținute coincid cu rezultate, obținute în mai multe lucrări pe diferite sisteme acoperite:  $Cu/Si$  cu  $t_f=400, 750, 950, 1400$  nm [119, 134],  $Al$  cu  $t_f=500$  nm deșus pe substraturi de  $Al$ , sticlă,  $Si$ , safir [112] și altele.

Însă, dat fiind faptul, că pe măsura majorării sarcinii spre cea maximală ( $P_{max}=900$  mN) indentorul se adâncește tot mai mult în mostră, este de așteptat și majorarea influenței substratului în procesul de deformare.

Într-adevăr, această presupunere se confirmă prin datele prezentate în Figura 5.3, din care vedem că precum la SA  $MM_i$ , mai pronunțat la SA  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  curbele de deformare în mod



regulat se concentrează în apropierea curbelor de „c-s”.

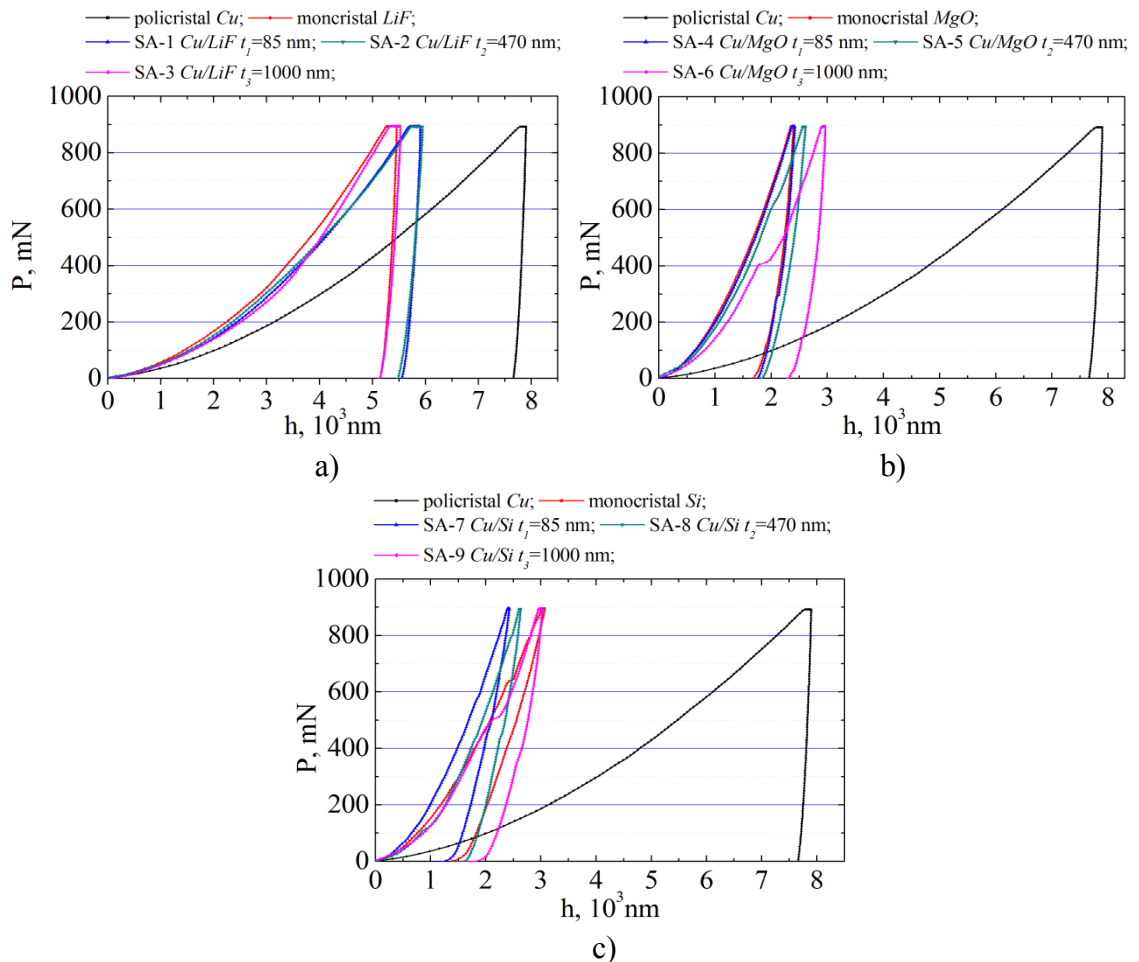


Fig. 5.3. Dependențele „sarcină-adâncime”  $P(h)$  pentru diferite SA și  $P_{max}=900$  mN: a)-Cu/LiF, b)-Cu/MgO, c)-Cu/Si.

În același timp, rezultatele sus menționate ne-au demonstrat existența proprietăților elasto-plastice diferite ale sistemelor studiate. Trecerea treptată de la SA MM<sub>i</sub> la SA MD<sub>c</sub> este însoțită de micșorarea adâncimii maxime a amprentelor ( $h_{max}$ ), cu alte cuvinte, în condiții egale indentorul suferă o rezistență tot mai puternică a substratului în rândul:  $LiF \rightarrow MgO \rightarrow Si$ .

#### „Pop-in” efecte pe curbele de deformare $P(h)$

Pe lângă aceasta, Figura 5.2 ne demonstrează și proprietăți comune tuturor mostrelor, și anume apariția „pop-in” efectelor, în special la etapele inițiale de penetrare a indentorului (sunt marcate prin cercuri).

Unele efecte „pop-in” au formă de trepte (salturi), altele formă mai rotunjită, sau o formă de cot, (Figura 5.4), marcate prin săgeți. După cum reiese din Figura 5.4, și a fost specificat în capitolele precedente, putem identifica câteva tipuri de „pop-in” efecte care sunt enumerate mai detaliat în Tabelul A6.1 (vezi Anexa 6).

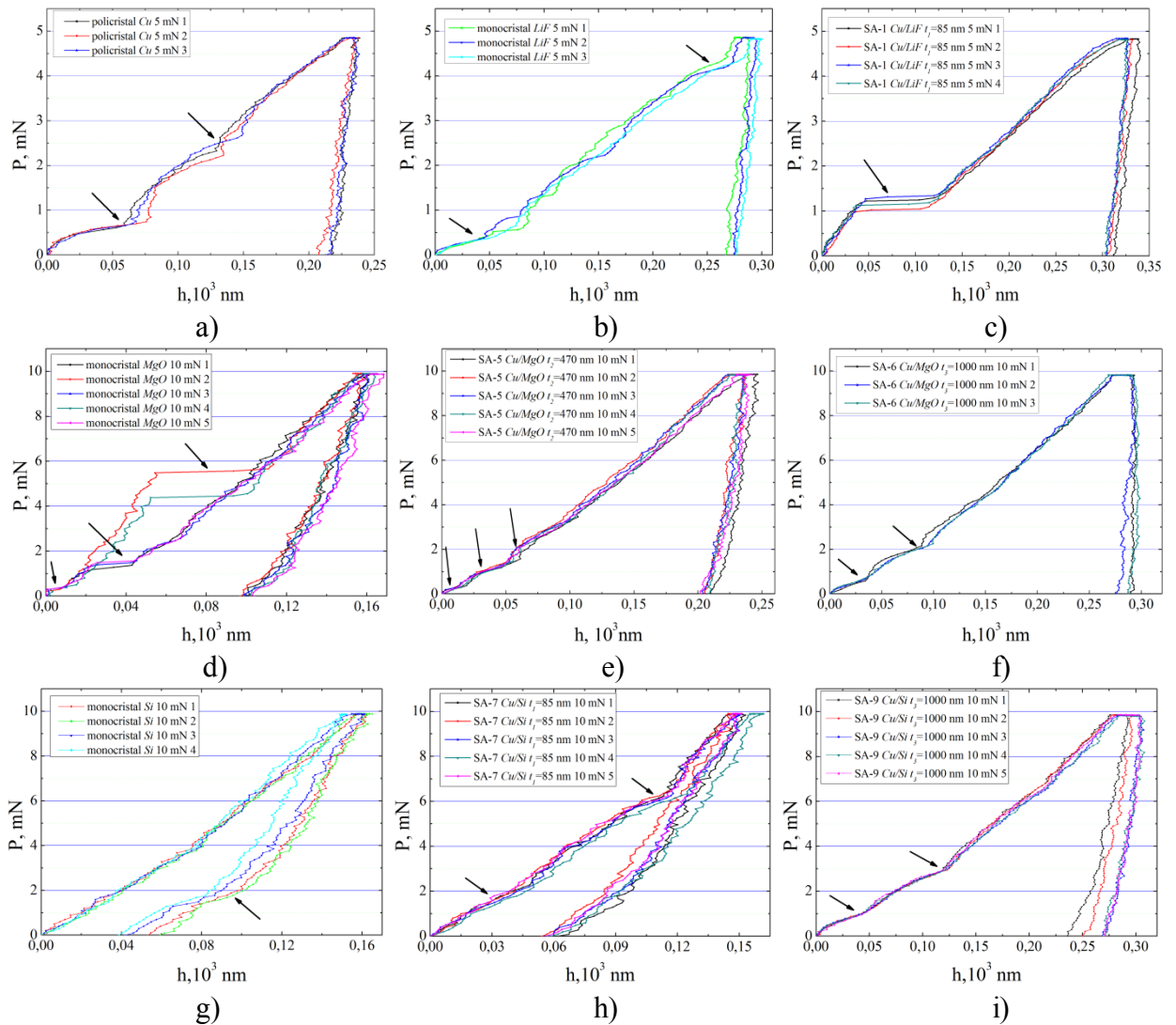


Fig. 5.4. Dependențele  $P(h)$  ce descriu caracteristicile efectelor „pop-in” pentru SA de tip film/substrat la diferite valori ale sarcinii: a)-policristalul  $Cu$ , b)-monocrystalul  $LiF$ , c)-SA  $Cu/LiF$ ,  $t_1=85$  nm, d)-monocrystalul  $MgO$ , e)-SA-5  $Cu/MgO$ ,  $t_2=470$  nm, f)-SA-6  $Cu/MgO$ ,  $t_3=1000$  nm, g)-monocrystalul  $Si$ , h)-SA-7  $Cu/Si$ ,  $t_1=85$  nm, i)-SA-9  $Cu/Si$ ,  $t_3=1000$  nm.

Conform lucrărilor științifice experimentale și teoretice [123, 191, 192] aparența primului „pop-in” efect în diferite monocristale se interpretează ca o manifestare a nucleării omogene a buclelor dislocaționale de alunecare. Aceste bucle introduc dislocații noi prin procesul de multiplicare care permite efectuarea deformației locale plastice. Saltul pe curbele „sarcina-adâncime” descrie tocmai transferul de la deformația pur elastică la cea elasto-plastică, dacă la acel moment în aria acțiunii indenterului deja nu existau dislocații native sau introduse prin moduri diferite. Este arătat că „pop-in” efectul nu depinde de viteza aplicării sarcinii, ci apare atunci când este atinsă valoarea critică a sarcinii.

Această valoare, de regulă, este aproape de valorile tensiunii teoretice de alunecare tangențială, sau de tensiunea critică de forfecare. Acest mecanism se confirmă și în rezultatele noastre experimentale prin apariția și specificul primului „pop-in” efect în cristalele  $Cu$ ,  $LiF$ ,

*MgO* („pop-in”-1 sau „pop-in”-2 în Tabelul A6.1, Anexa 6). Rezultatele obținute pentru monocristalele de *Cu*, *LiF*, *MgO* coincid în mare măsură cu datele prezentate pentru aceste materiale în lucrarea lui Golovin cu coautorii [191]. De exemplu, la monocristalele *Cu*, *LiF*, *MgO* autorii au obținut, respectiv, următoarele date pentru „pop-in”-1: 0,7 mN, 20 nm; 0,2 mN, 17 nm; 0,2 mN, 15 nm; care coincid cu datele prezentate în Figura 5.4a), b), f) și Tabelul A6.1, „pop-in”-1 (Anexa 6). În sistemele acoperite studiate în prezenta lucrare efectul „pop-in”-1, de regulă, se formează de două ori, prima dată în filmul de *Cu* la sarcina  $P_i \approx 0,5$  mN, iar al doilea, „pop-in”-2, la sarcina  $P_i \approx (1,0 \div 1,5)$  mN, în dependență de grosimea filmului de *Cu* și de proprietățile substratului. Cum a fost stabilit prin compararea curbelor  $P(h)$  cu structurile dislocaționale ale amprentelor, detectate pe suprafața substraturilor *LiF* și *MgO* după înlăturarea filmului de *Cu*, „pop-in”-2 apare pe curba  $P(h)$  în moment când pe suprafața substratului se formează primele raze dislocaționale ale amprentelor (vezi Figurile 3.13a), 3.19a), 3.24a) și Figurile 3.11a), 3.14a), 3.19a), b), c). Din cauza mobilității foarte joase ale dislocațiilor în cristalele de *Si*, structurile dislocaționale la temperatura camerei nu pot fi evidențiate prin tratament chimic, de aceea pe suprafețele substratului *Si* au fost detectate doar urmele amprentelor la sarcinile respective (vezi Figura 4.34a).

După cum reiese din Figurile 5.2, 5.4 și Tabelul A6.1 (Anexa 6), în plus la „pop-in”-1 și „pop-in”-2, precum cristalele pure, așa și sistemele SA demonstrează existența, ca minimum, încă a altor două „pop-in” efecte, „pop-in”-3 și „pop-in”-4. Conform cercetărilor efectuate, s-a stabilit că aceste efecte „pop-in” se formează drept rezultat al dezvoltării de mai departe a structurilor dislocaționale precum în film, așa și în substraturi odată cu majorarea sarcinii aplicate, prin includerea sistemelor noi de alunecare, apariția proceselor de translare- rotație cauzate de mecanismul disclinațional, transformări de fază, uneori crearea fisurilor, etc.

Încă o proprietate comună caracteristică tuturor mostrelor în studiu, monocristale pure și sisteme SA, a fost depistată la procesele de indentare dinamică. Se poate observa că procesul de deformare se petrece relativ omogen, însă curbele  $P(h)$  (Figura 5.4) au un caracter de o ușoară oscilație („serration”) la etapele de încărcare-descărcare (vezi Anexa 7). Studiul detaliat al oscilațiilor dezvăluite pe curbele „sarcina-deplasare” a condus la presupunerea privind natura ondulatorie de transfer elasto-plastic al materialului la aplicarea sarcinii concentrate, și în special, la nanomicroindentare.

### 5.3. Specificul deformării sistemelor acoperite

#### Influența grosimii filmului asupra durității complexe

Caracterul și aspectul curbelor de indentare „sarcină-adâncime” determină mersul curbelor de duritate. Dependențele  $H_c(P)$  ( $H_c$  – duritatea complexă a SA) au fost luate în considerare separat pentru fiecare din materialele studiate în lucrare. Aici ne vom opri asupra evaluării particularităților specifice și comune pentru sistemele acoperite la nano- microduritate. Mai întâi vom urmări evoluția modificării curbelor de duritate în dependență de grosimea filmului de  $Cu$ . Din graficele prezentate în Figura 5.5 reiese, că cel mai adânc în substrat se extind curbele valorilor  $H_c$  obținute de pe SA cu  $t_1=85$  nm ( $SA_{85}$ ). Ele se găsesc aproximativ în intervalele:  $1 < \beta < 100$  la SA  $Cu/LiF$  și  $0,1 < \beta < 15$  la SA  $Cu/MgO$ , și  $Cu/Si$ , apropo, aici se vede și diferența în dependență de tipul SA:  $MM_i$  esențial se deosebește de  $MD_{ic}$  și  $MD_c$ .

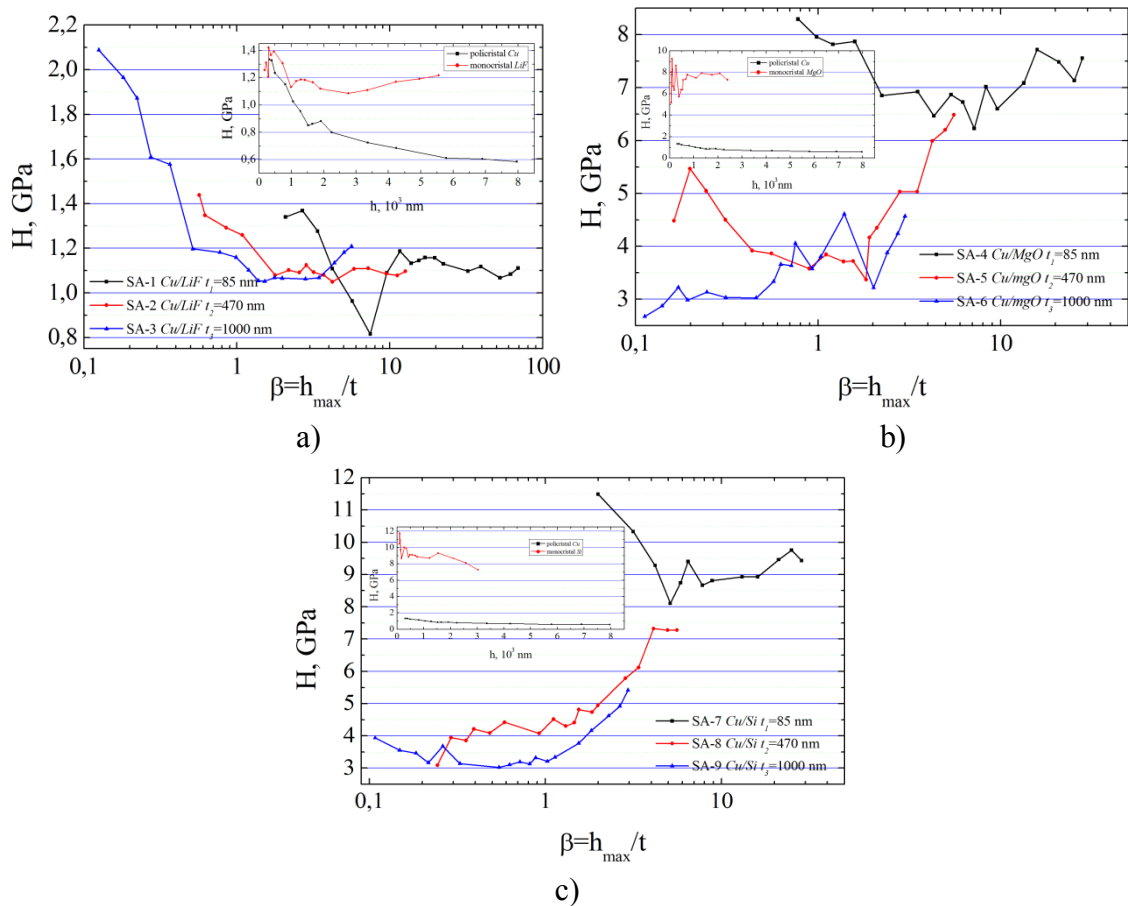


Fig. 5.5. Dependențele  $H_c(\beta)$  pentru toate sistemele acoperite cercetate, SA-1...SA-9, drept funcție a grosimii filmului. În înserări sunt prezentate dependențele  $H_{Cu}$ ,  $H_{LiF}$ ,  $H_{MgO}$  și  $H_{Si}$  în funcție de adâncimea maximă de penetrare a indenterului  $h_{max}$

Valorile durității la toate sistemele  $SA_{85}$  sunt aproape de valorile  $H$  ale substraturilor  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$ , care sunt prezentate în inserări la Figura 5.5a), b), c). Pe măsura majorării grosimii filmului de  $Cu$  toate curbele SA cu  $t_2=470$  nm ( $SA_{470}$ ) și  $t_3=1000$  nm ( $SA_{1000}$ ) se deplasează

treptat spre axa  $Y$ , ocupând deja intervalul, aproximativ,  $0,1 < \beta < 10$ . Tot odată, se observă și o diferență.

Valorile curbelor SA  $Cu/LiF$  (SA-2) și (SA-3) sunt aproape de valorile SA-1 și cresc pe măsura micșorării adâncimii amprentelor formând o continuitate a dependențelor  $H_c(\beta)$ . Spre deosebire de SA  $Cu/LiF$ , curbele SA  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  se depărtează de curba SA<sub>85</sub> deplasându-se spre axa  $X$ . Acest efect are loc datorită scăderii valorilor durității, care pentru cele mai mici valori ale lui  $\beta$  se apropie de valorile durității filmului, fapt ce ne indică aportul majorat al filmului în duritatea complexă a sistemelor acoperite. Rezultatele demonstrate coincid în mare măsură cu datele experimentale și teoretice obținute de mai mulți autori la diferite sisteme acoperite: filme  $TiN$ ,  $NbN$ ,  $CrN$ ,  $ZrN$  depuse pe oțel inoxidabil [60, 61];  $Cu/Si$  [119, 134],  $Ag/Si$  [81],  $Cu/Al$ ,  $Cu/Cu$ ,  $Cu/Ti$ ,  $Cu/Si$  [68], filme de  $Al$  pe substraturi de  $Al$ , sticlă,  $Si$  și safir [112].

#### *Influența tipului substratului și valoarea sarcinii aplicate*

Următoarea etapă de cercetare ține de analiza modificării nano-microdurității în dependență de tipul substratului și valoarea sarcinii aplicate la indenter. În Capitolele 3-4 (Figurile 3.1, 3.5, 4.2 și 4.24) au fost prezentate dependențele  $H(P)$  pentru cristalele care au servit drept bază pentru obținerea sistemelor acoperite SA-1... SA-9. Un aspect similar au și curbele  $H(h_{max})$  și  $H(\beta)$ .

Toate monocristalele-substraturi, precum și policristalul  $Cu$ , demonstrează o dependență nemonotonă a curbelor  $H(h_{max})$ . Nemonotonia în formă de salturi devine mai pronunțată în intervalul sarcinilor mici, la  $h_{max} < 2$   $\mu m$  pentru materiale moi, cristalele de  $Cu$  și  $LiF$ , și la  $h_{max} < 0,75$   $\mu m$  pentru cele dure, cristalele de  $MgO$  și  $Si$ . La aceste adâncimi pe curbe se formează câteva salturi mărimea cărora treptat se micșorează cu majorarea adâncimii amprentelor ( $h_{max}$ ), cursul curbelor devenind tot mai monoton. Și invers, la adâncimi mai mici de  $(1 \div 2)$   $\mu m$  valorile nano-microdurității treptat cresc până la anumite valori maximale caracteristice fiecărui din cristalele testate. Aici avem cunoscutul fenomen comun, și anume efectul de scară la indentare (ISE) [85-95], despre natura fizică a căruia mai detaliat vom discuta mai jos. La fel, se depistează și o „zonă de tranziție” între cele două regiuni sus menționate, zona de trecere de la regiunea cu prezența efectului de scară (ISE) la regiunea de saturație. Aceasta zonă se formează aproximativ la următoarele adâncimi de  $h_{max}$ :  $(1,5 \div 2,2)$   $\mu m$ ;  $(1,0 \div 2,0)$   $\mu m$ ;  $(0,35 \div 0,70)$   $\mu m$  și  $(0,40 \div 0,80)$   $\mu m$  pentru  $Cu$ ,  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$ , respectiv. Tot odată, observăm unele momente specifice fiecărei mostre. Curba policristalului  $Cu$  treptat se găsește în scădere practic în întreg interval de  $h_{max}$  atingând o saturație la valorile de  $h_{max} = (6 \div 8)$   $\mu m$  cu  $H_{Cu} = 0,6$  GPa. La saturație cu  $H_{LiF} = 1,2$  GPa ajunge și curba monocristalului de  $LiF$  la  $h_{max} = (4 \div 6)$   $\mu m$ , dar în prealabil trecând printr-un

oarecare minim la  $h_{max}=(2\div3)$   $\mu\text{m}$ . Puțin altfel arată mersul curbelor la monocristalele dure,  $\text{MgO}$  și  $\text{Si}$ , la care după faza de saturație,  $H_{\text{MgO}}=8$  GPa și  $H_{\text{Si}}=9$  GPa, pe curbe se formează o anumită scădere, cauzată de apariția fisurilor în jurul amprentelor la sarcini mari, respectiv, la adâncimi mari.

Sistemele acoperite, cercetate în lucrare, la fel ca și „c-s”, au demonstrat un aspect nemonoton al curbelor  $H_c(P)$ ,  $H_c(h_{max})$  și  $H_c(\beta=h/t)$ . Reamintim că dependențele  $H_c(P)$  pentru SA  $\text{Cu/LiF}$ ,  $\text{Cu/MgO}$  și  $\text{Cu/Si}$  au fost prezentate în Capitolele 3 și 4, respectiv. Din analiza curbelor  $H_c(h_{max})$  pentru SA  $\text{Cu}$ /substrat a fost constatat că similar cu „c-s” pe curbele sistemelor acoperite se evidențiază trei regiuni (zone) specifice: (i) regiunea de ISE efect,  $h_{max}<(1\div2)$   $\mu\text{m}$  (zona de nanoindentare); (ii) regiunea intermediară,  $0,3 \mu\text{m}<h_{max}<2,2 \mu\text{m}$  (zona de influență reciprocă film/substrat); (iii) regiunea de saturație,  $h_{max}>(1\div2)$   $\mu\text{m}$  (zona de microindentare).

În literatura științifică este considerat oportun, pentru o comparare mai veridică a rezultatelor referitoare la sistemele acoperite, prezentarea datelor experimentale în formă de dependența „duritatea–adâncimea amprenteii normalizată la grosimea filmului”,  $H_c(\beta=h/t)$ . Reieșind din aceasta, aceste rezultate sunt prezentate în Figura 5.6.

Dependențele din Figura 5.6 reprezintă variația grafică a durității odată cu creșterea sarcinii aplicate, sau respectiv, cu majorarea adâncimii amprentelor. Din analiza caracterului general al dependențelor se face observată în primul rând variabilitatea valorilor durității odată cu schimbarea valorii sarcinii și nemonotonia acestor dependențe. Etapa de saturație nu este o constantă, fie în valori ale durității complexe a SA ( $H_c$ ) sau în valori ale adâncimii amprentelor ( $h_{max}$ ), sau adâncimii normalizate ( $\beta$ ).

O valoare constantă la duritate,  $H_c\approx 1,5$  GPa, se menține doar la SA  $\text{Cu/LiF}$ , cu toate că  $\beta$  suferă modificări, saturația începându-se la  $\beta\approx 20, 4$  și  $1,5$  pentru SA-1, SA-2 și SA-3, respectiv. Spre deosebire de SA  $\text{Cu/LiF}$ , la sistemele  $\text{Cu/MgO}$  și  $\text{Cu/Si}$  ambii parametri suferă modificări cu majorarea  $P$ . La SA  $\text{Cu/MgO}$  avem  $H_c\approx 7,5; 6,0; 4,3$  GPa,  $\beta\approx 15; 4; 1$ . La  $\text{Cu/Si}$ , SA-7, se identifică o slabă zonă de saturație la  $H_c=9$  GPa, cu o ulterioară mică majorare-scădere, și  $\beta\approx 10$ , pe când la SA -8 și SA -9 etapa de saturație nu se depistează în tot intervalul de sarcini utilizate. Aici  $H_c$  maximal ajunge doar la  $7,0$  și  $5,5$  GPa, ceea ce constituie numai  $\sim 0,73$  și  $0,58$  din  $H_{\text{Si}}$ , respectiv. Deci, putem constata că parametrii mecanici pentru toate sistemele SA studiate sunt sensibili precum la factori interni (microstructura, grosimea filmului), așa și la cei externi (valorile sarcinii aplicate). O tendință de stabilizare a valorilor  $H_c$  cu majorarea adâncimii amprentelor se observă la SA  $\text{Cu/LiF}$ , se micșorează la SA  $\text{Cu/MgO}$  și aproape nu are loc la  $\text{Cu/Si}$ .

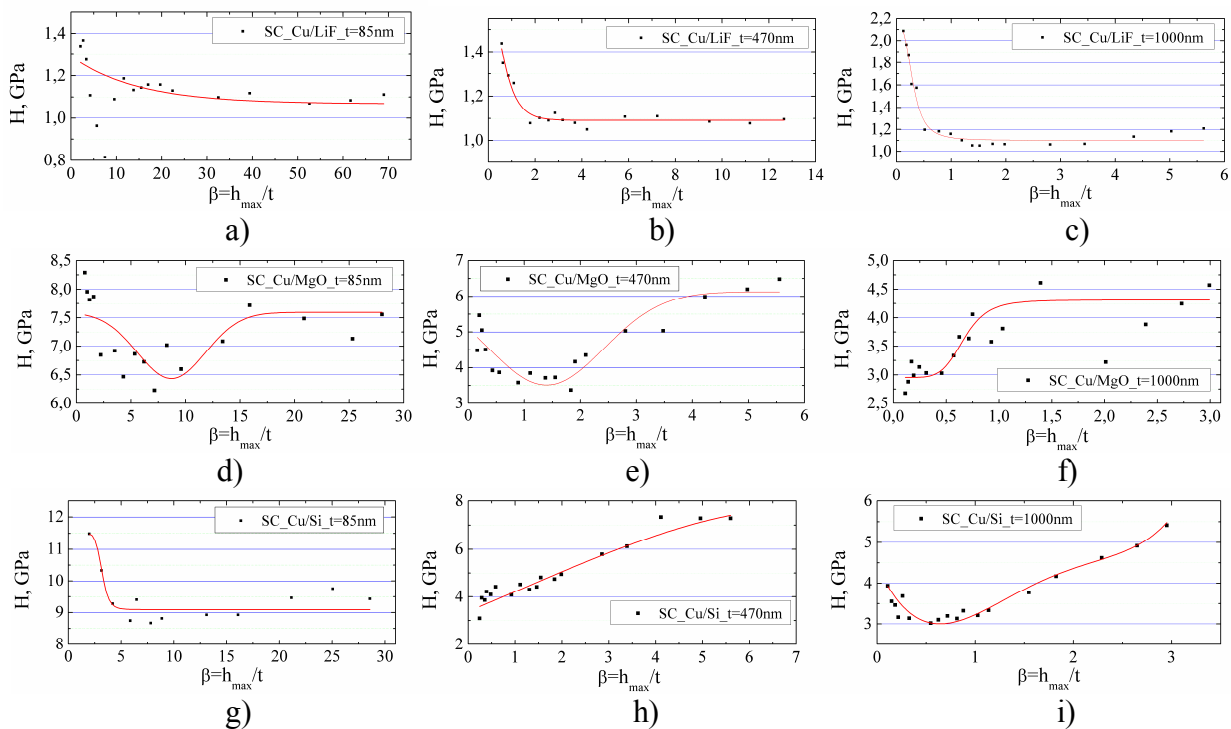


Fig. 5.6. Dependențele  $H_c(\beta=h/t)$  ce ne demonstrează specificul deformării sistemelor acoperite Cu/substrat. Linii roșii reprezintă o aproximație a cursului datelor experimentale, punctele negre corespund valorilor durității determinate experimental

Notăm, că rezultatele prezentate reflectă multe asemănări cu datele bibliografice obținute de mai mulți autori, precum pe cristale monolite, așa și pe sisteme acoperite de tip moale-pe-moale, moale-pe-dur. Astfel, Șugurov cu coautorii [78] pe sistemele de tip MM ( $Cu/Al$ ,  $Cu/Cu$ ) și MD ( $Ag/SiO_2-Si$ ,  $Cu/Si$ ) au obținut dependențe similare cu SA-2, SA-3, SA-8 și SA-9. La fel de identice sunt datele din lucrările lui Korsunsky și alții [60, 61], Saha, Nix [112], Golovin și alții [18, 104, 105, 191], fapt ce ne convinge în veridicitatea rezultatelor obținute în prezenta lucrare.

#### *Efectul de scară (ISE efect) în testările la nanomicroindentare*

Cu toate acestea, precum a fost specificat în Capitolele 3, 4 și reiese din Figurile 3.1, 3.5, 4.1, 4.23 și 5.6, toate materialele studiate posedă o particularitate comună, și anume existența efectului de scară (ISE) în regiunea sarcinilor mici, în zona de nanoindentare. Este important de notat că mersul curbelor nu este unul monoton, ci demonstrează mai multe scăderi și majorări, lente sau în formă de salturi. Această neomogenitate, în linii generale, a fost explicată în Capitolele 3, 4 prin neomogenitatea creării structurilor defectuoase în regiunea amprentelor, implicarea pe etape a diferitor mecanisme de deformare, etc. Mecanismele de deformare expuse găsesc confirmare și prin compararea cu datele bibliografice sus menționate. Este stabilit că existența mai multor salturi la etapa de nanoindentare înseamnă includerea în proces a diferitor

mecanisme de deformare plastică, mecanisme atomice, dislocationale, transferuri de fază, etc. [18, 103-105, 160].

Astfel, pentru multe materiale cristaline efectul de scară (ISE) începe de la adâncimi  $h \leq 3,5$   $\mu\text{m}$ ; la adâncimi mai mari  $H \approx \text{const.}$  În intervalul  $h \approx (0,1 \div 3,5)$   $\mu\text{m}$  contribuția decisivă la efectul de scară (ISE) depinde de următorii factorii cum ar fi: dimensiunea medie a granulelor în probele policristaline, dimensiunea celulelor în structurile dislocaționale în cristale monolite, grosimea filmului structurilor acoperite (SA), volumul regiunii deformate și altele. În general, în acest domeniu lucrează legea lui Hall-Petch:

$$\sigma_c = \sigma_0 + c d_c^{-n}, \quad (5.1)$$

unde  $d_c$  este dimensiunea tipică a microstructurii (de exemplu, mărimea medie a granulei),  $\sigma_0$ ,  $n$  și  $c$  - constante ale materialului; valoarea a lui „ $n$ ” tipic este de 0,5.

La trecerea spre  $h < 100$  nm, de regulă, există abateri de la legea lui Hall-Petch. Aceste anomalii sunt asociate cu implicarea în procesul de deformare a altor factori precum mărimea suprafeței de contact (indentor-probă) sub sarcina locală, rugozitatea suprafeței deformabile, raza nucleului critic al unei bucle dislocaționale sau a unei faze noi, activarea deformării datorită mișcării defectelor punctiforme, etc.

În afara proceselor și mecanismelor discutate există încă diferiți factorii care influențează apariția, caracterul și valoarea efectului ISE. Cele mai importante din ele se consideră lipsa forțelor de legătură interatomară din partea suprafeței libere, modificarea regularității de legătură dintre atomi în straturi subțiri ( $< 1,0$   $\mu\text{m}$ ) apropiate de suprafață, adsorbția atomilor externi pe suprafața probei și altele [159]. Unii din factori duc la majorarea durității, alții, invers, o micșorează. În dependență de aportul unor sau altor factori valoarea durității poate să crească sau să scadă.

Așadar, cum este indicat mai sus, în prezent natura fizică a apariției efectului de scară (ISE) pentru cristalele *Cu*, *LiF*, *MgO*, *Si* poate fi descrisă adecvat datorită mecanismelor acceptate în literatura științifică modernă. În ceea ce privește sistemele acoperite de tip  $\text{MM}_i$ ,  $\text{MD}_{ic}$  și  $\text{MD}_c$ , cercetate în lucrarea de față, natura fizică al efectului de scară (ISE) este cunoscută într-o măsură mult mai mică și necesită o atenție suplimentară.

În prezent, cea mai acceptată în comunitatea științifică de profil, pentru explicarea naturii fizice a efectului ISE în regiunea amprentelor cu micro-, submicro- și nanodimensiunii este concepția Gao-Nix bazată pe dislocațiile geometric necesare (geometrically necessary dislocations, GNDs) și dislocațiile statistic stocate (statistically stored dislocations, SSDs) [99, 159, 198, 199] (Figura 5.7).



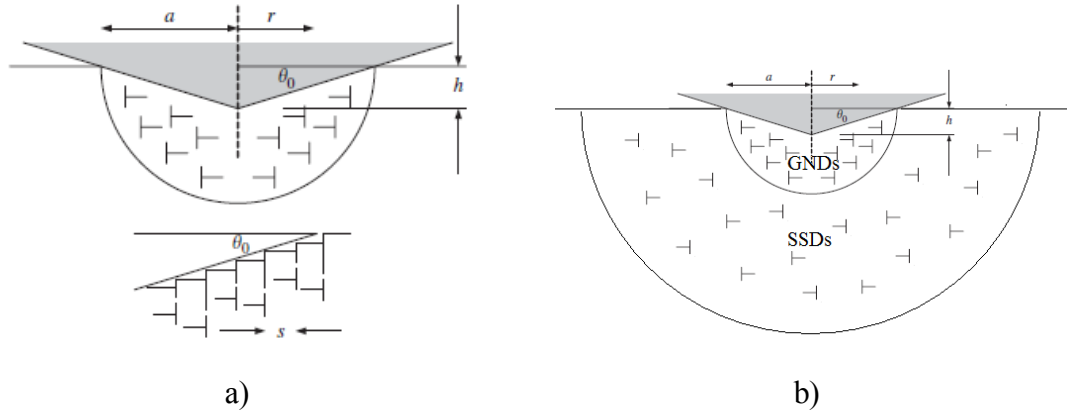


Fig. 5.7. Schema creării zonelor de dislocații geometric necesare (GNDs) a), b) și dislocații statistic stocate (SSDs) b) conform concepției Gao-Nix, unde  $a$  - raza de contact,  $\Theta_0$  – unghiul dintre suprafața de contact și indenter,  $h$  – adâncimea de penetrare a indenterului. [200 pg. 1672]

Este demonstrat de mai mulți autori [100, 160, 199-203], că procesul de nanomicroindentare în majoritatea materialelor cercetate urmează a fi desfășurată, în mare măsură, conform modelului Gao-Nix. Tot odată, ținând cont de factorii sus menționați, efectul de scară (ISE) în realitate poate fi influențat și de alte cauze, provocând modificări specifice unui sau altui material în studiu, cu atât mai mult la sisteme acoperite de tip strat/substrat unde există două materiale cu proprietăți elasto-plastice diferite. De aceea, a fost considerat rațional de calculat funcțiile  $H_{ISE}$  pe baza modelului Gao-Nix pentru toate materialele cercetate în scopul stabilirii motivelor cele mai probabile ale caracterului dependențelor  $H=f(P, h_{max}, \beta)$ , prezentate mai sus, și cum ele evoluționează în seria SA ( $Cu/LiF \rightarrow Cu/MgO \rightarrow Cu/Si$ ).

Potrivit modelului Gao-Nix, densitatea dislocațiilor geometric necesare,  $\rho_{GND}$ , este derivată din lungimea totală  $\lambda$  a buclelor dislocaționale necesare pentru a forma amprenta de la indenterul conic aplicat mostrei. Aceste dislocații sunt geometric necesare fiindcă ele sunt introduse în material pentru a acomoda microstructura mostrei la forma indenterului asigurând prin aceasta rotațiile necesare ale rețelei (Figura 5.7a).

Dislocațiile geometric necesare (GNDs) sunt derivate conform relațiilor [199-203]:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \frac{1}{f^3} \frac{\tan^2 \Theta}{bh}; \quad \tan \Theta = \frac{h}{a}; \quad a = 7h \Rightarrow \tan \Theta = \frac{h}{7h} = \frac{1}{7}. \quad (5.2)$$

La rândul său dislocațiile statistic stocate (SSDs) pot fi apreciate utilizând relațiile lui Taylor  $\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho_s}$  și Tabor  $H_0 \approx 3\sigma$ , iar  $\sigma = \sqrt{3}\tau$ , din care obținem:

$$\rho_{SSD} = \left( \frac{H_0}{MC\alpha Gb} \right)^2. \quad (5.3)$$

Aici  $C=3$  – factorul comprimării;  $M=3$  - factorul Taylor;  $\alpha = 0,5$  – constantă ce descrie câmpul tensiunii complexe din apropierea nemijlocită a indentorului;  $G$  – modulul de forfecare;  $b$  – vectorul Burgers.

Conform aprecierii lui Durst et. al [161], duritatea, drept funcție a adâncimii amprentei, este estimată ca o superpoziție a densității GNDs și SSDs:

$$H_{ISE} = C\sigma = MC\tau = MC\alpha Gb\sqrt{\rho_{SSD}(\varepsilon_{rep}) + \rho_{GND}(h)}. \quad (5.4)$$

Utilizând formulele și relațiile sus menționate și parametrii experimentali caracteristici fiecărui tip de probe cercetate, au fost apreciate dependențele  $H(P)$  teoretice pentru fiecare probă și comparate cu curbele similare obținute experimental. Compararea dependențelor  $H(P)$  este prezentată în Figura 5.8.

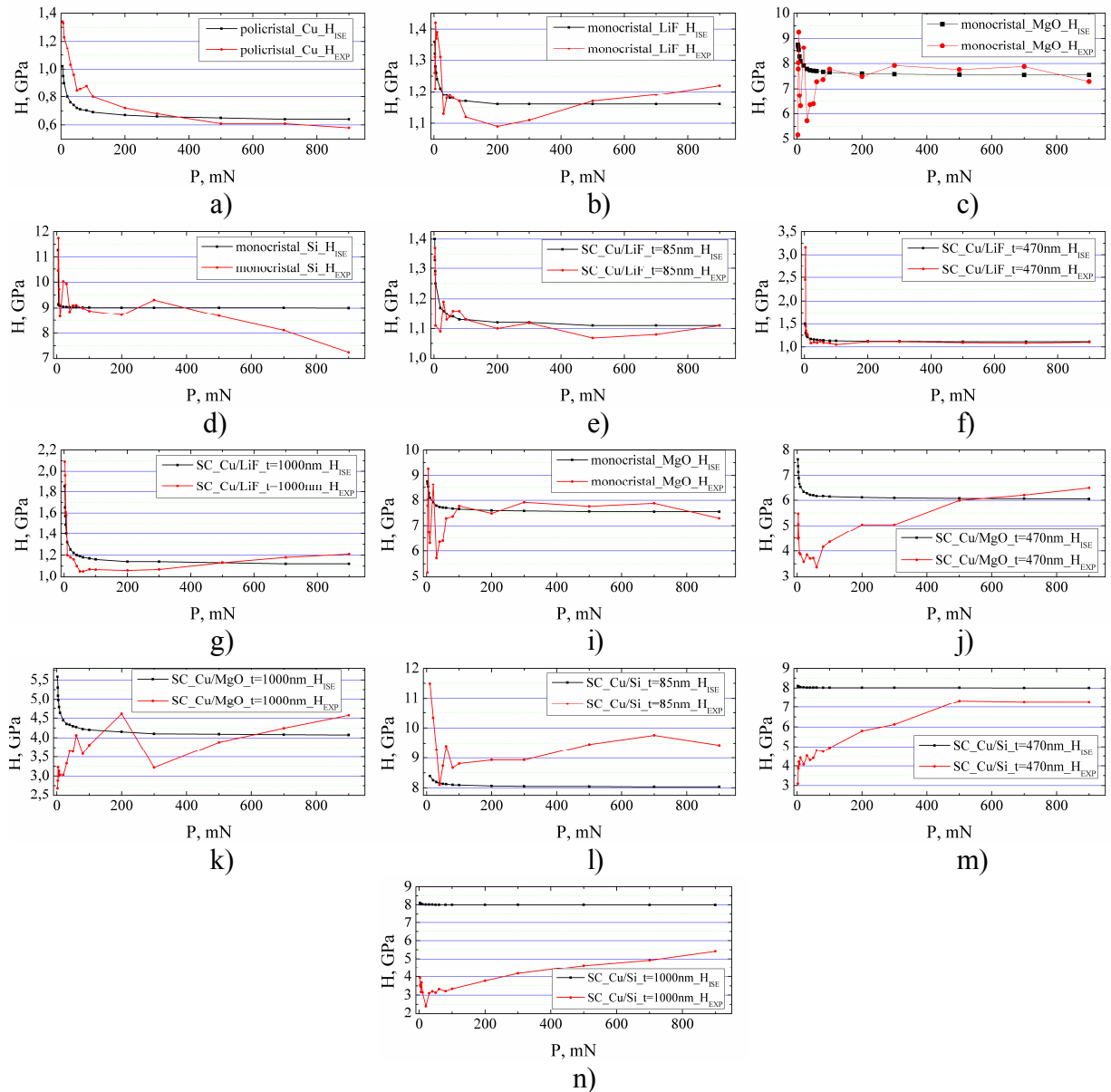


Fig. 5.8. Compararea dependențelor  $H(P)$  teoretic calculate utilizând teoriile Gao-Nix și Durst (curbe negre) cu dependențele experimentale similare (curbe roșii)

După cum reiese din aceasta prezentare, unele probe demonstrează o corelare destul de bună între curbele calculate și cele experimentale, pe când altele se deosebesc mai mult sau mai puțin între ele. Din prima categorie fac parte cristalele *Cu* și *LiF*, la fel și SA *Cu/LiF* a căror grosime a filmului este  $t=470$  și  $1000$  nm. Rezultatul în cauză indică faptul că mecanismul deformării acestor structuri în mare parte este determinat de activitatea dislocațională în conformitate cu teoria Gao-Nix. Spre deosebire de aceste dependențe, alte curbe  $H(P)$  demonstrează o discrepanță evidentă dintre curbele teoretice și cele experimentale. La faza inițială a curbelor diferența este datorată participării mecanismului dislocațional intragranular și intergranular, activarea proceselor de alunecare și rotire a granulelor filmului de *Cu*. Procesul de alunecare și rotire a granulelor de *Cu* duce la translarea materialului spre suprafață, ca rezultat în jurul amprentelor se formează acumulări de material.

Aceasta se confirmă precum prin forma curbelor  $H_c(\beta)$  ale sistemelor acoperite *Cu/LiF*<sub>85</sub>, *Cu/MgO* ( $t=85, 470, 1000$  nm) și *Cu/Si* ( $t=85, 470, 1000$  nm) la cele mai mici sarcini (vezi Figura 5.6), așa și prin evoluția acumulărilor de material din jurul amprentelor pe *Cu/LiF*<sub>85</sub> evidențiate prin microscopia optică (Figura 5.9) și microscopia AFM la SA *Cu/MgO* (Figura 5.10) și SA *Cu/Si* (Figura 5.11).

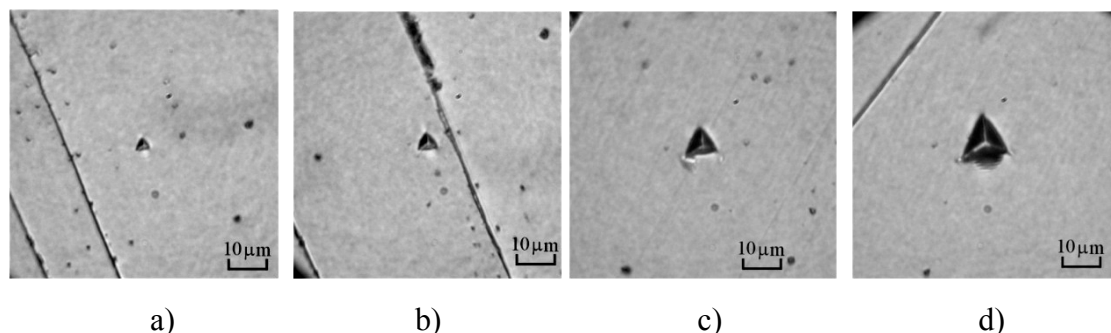


Fig. 5.9. MO. *Cu/LiF*<sub>85</sub>.  $P_{max}$ , mN: a)-7, b)-10, c)-50, d)-100. Se vede că acumulările de material sunt mai extinse proporțional dimensiunii amprentelor (regiuni mai deschise) în jurul amprentelor la sarcini mici comparativ cu sarcini mari.

Din compararea Figurilor 4.4 și 4.8 (Capitolul 4) clar se vede că acumulările de material pe SA *Cu/MgO* cu grosimea filmului  $t=85$  nm sunt esențial mai mari în comparare cu acumulările de material de pe monocristalul *MgO* utilizat în calitate de substrat. Cercetările la AFM ne dezvăluie și structura fină a acestor acumulări de material.

La monocristalul *MgO* (Figura 4.4) linia profilului amprentei este netedă datorită mecanismului dislocațional, pe când la SA (Figura 4.8) linia formează up-uri și adânciri cauzate de mecanismul inter- și intragranular.

În figurile de mai jos (Figurile 5.10 și 5.11) este prezentată o variație largă de imagini ale amprentelor depuse pe SA *Cu/MgO* și SA *Cu/Si* și ulterior cercetate prin metoda AFM.

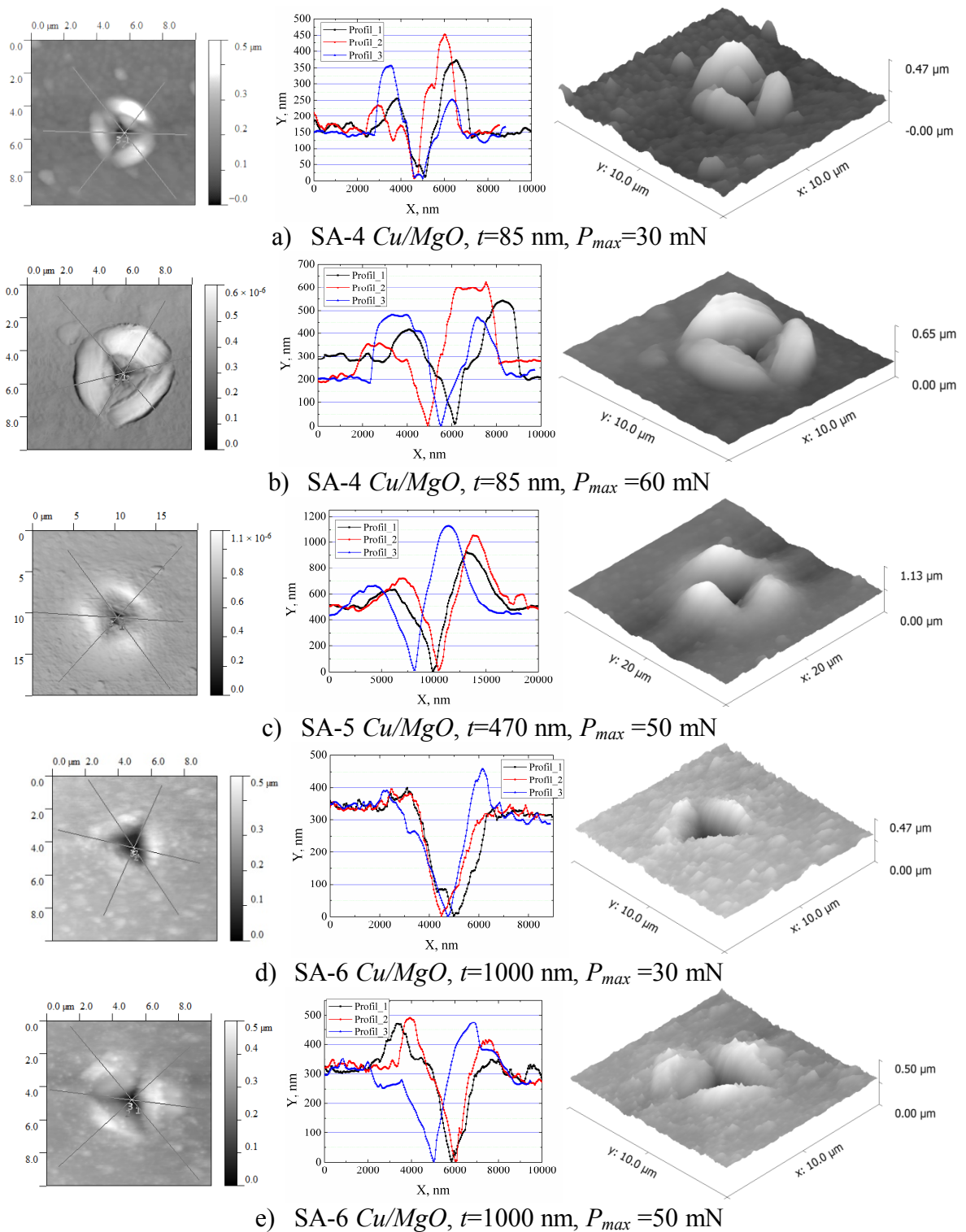


Fig. 5.10. Imaginile nanostructurii suprafeței, profilurile și vederea 3D a amprentelor obținute cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) a SA Cu/MgO

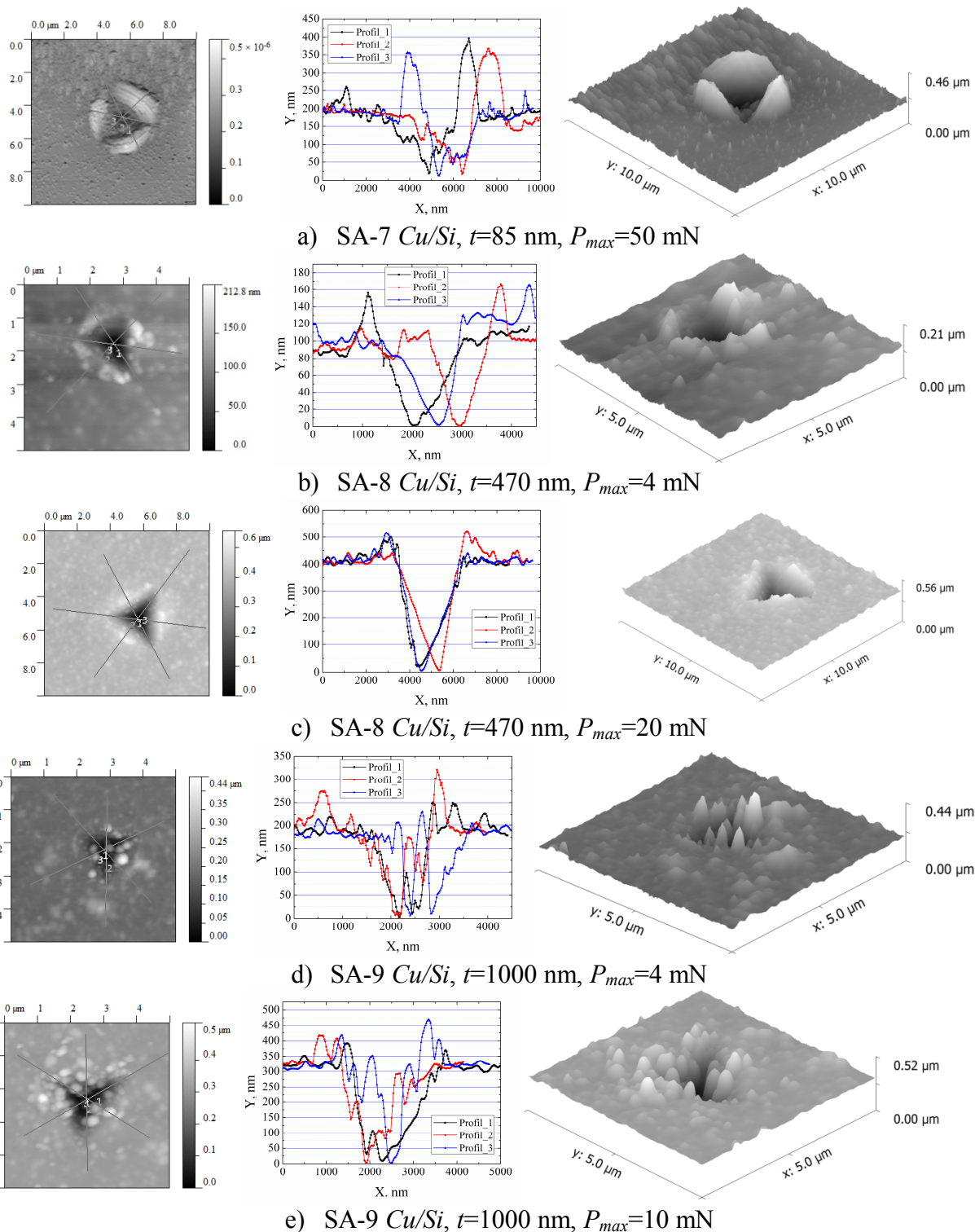


Fig. 5.11. Imaginile nanostructurii suprafeței, profilurile și vederea 3D a amprentelor obținute cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) a SA Cu/Si

Din analiza nanostructurii suprafeței și din aspectul profilurilor amprentelor depistăm că mecanismele inter- și intragranulare se deosebesc prin aceea, că mecanismul intragranular datorită mișcării dislocațiilor în interiorul granulelor duce la modificarea formei ultimilor și chiar

conexiunea lor în globule mai mari formând acumulări de materiale complete, uniforme (Figurile 5.10a), a'), c), c'), 5.11a), a'). În contrast, mecanismul dislocațional-difuzional intergranular mai puțin deformează granulele, ele se mișcă una față de cealaltă prin alunecare și rotire (Figurile 5.10d), d'), 5.11c), c'). Dar cel mai des mecanismele intra- și intergranular acționează în paralel, în mod alternativ (Figurile 5.10d), d'), 5.11c), c')-5.11e), e').

De exemplu, Figurile 5.10a), 5.10b) și 5.11a) ne demonstrează prezența a trei acumulări de material lângă laturile amprentei, rezultat al deformării granulelor prin mecanismul dislocațional intragranular, iar zona între ele și pereții amprentelor sunt formate din zigzaguri care reprezintă mișcări și rotiri ale granulelor în rezultatul mecanismului dislocațional-difuzional.

Deci după forma reliefului din jurul și interiorul amprentelor putem aprecia ce fel de mecanism predomină în una sau alta mostră. Aceste procese, după cum vedem, au loc la fazele inițiale, unde deformarea în mare parte se petrece în interiorul filmului de  $Cu$ . Presupunem că mecanismele menționate sunt responsabili în mare măsură de efectele ISE detectate în lucrare. Considerăm că pe de o parte activ lucrează mecanismul determinat de teoria Gao-Nix, pe de altă parte este probabilă și implicarea altor factori, cum ar fi mișcarea defectelor punctiforme, rugozitatea suprafeței, lipsa forțelor de legătură interatomară din partea suprafeței libere, modificarea regularității de legătură dintre atomi în straturi subțiri ( $<1,0 \mu m$ ) apropiate de suprafață, adsorbția atomilor externi pe suprafața probei.

Pe măsura majorării sarcinii în proces se includ și substraturile, cărora le sunt caracteristice mecanismele dislocaționale (intersecții, crearea dislocațiilor sedentare, pereți de dislocații), dislocațional-disclinaționale, de transfer de fază, până și în unele cazuri mecanisme de distrugere. În realitate decurgerea deformației plastice la acest stadiu reprezintă un proces neomogen, de multe nivele care nu pot fi luate în considerație în teoria Gao-Nix. Teoria dată presupune doar un proces uniform și omogen. Din aceasta cauză calculele teoretice în baza concepției Gao-Nix diferă de rezultatele experimentale la unele etape de aplicare a sarcinii (Figura 5.8).

#### *Mecanisme de deformare plastică a sistemelor acoperite $MM_i$ , $MD_{ic}$ și $MD_c$*

Sub acest aspect, în baza datelor bibliografice și rezultatelor acumulate în prezenta lucrare vom aduce unele considerații referitor la evoluția posibilelor mecanisme de deformare plastică care acționează în procesul de nano-microindentare dinamică ale materialelor studiate. Rezultatele prezentate servesc drept un argument convingător precum că atât procesele de micro-cât și cele de nanoindentare evoluează prin formarea diferitor etape structurale de deformare, adică datorită participării consecutive ale mecanismelor alternante de deformare. Întru

confirmarea celor menționate, în Figura 5.12 sunt prezentate dependențele  $H_c(\beta)$  pentru toate sistemelor acoperite cercetate cu scopul de a evidenția etapele tipice de deformare plastică care însoțesc procesul de nano-microindentare a SA de tip film/substrat. Pentru a nu îngreuna desenele, etapele I-III sunt marcate doar în Figura 5.12c).

La etapa inițială a aplicării indentorului, direct după stadiul deformării elastice (etapa I, Figura 5.12c), primele în proces se includ mecanismele atomice ale purtătorilor nedislocaționali de deformare, defecte punctiforme singulare, clustere poliatomice (subetapa Ia, în monocristale pure și monocristale-substraturi). În materiale nanocristaline (cum este cazul nostru cu filme nanocristaline de *Cu*) se activează procesele de alunecare și rotire a granulelor (subetapa Ia).

După acumularea valorilor critice, defectele nedislocaționale dau start mecanismelor dislocaționale, nuclearea buclelor dislocaționale, reproducerea dislocațiilor pe măsura creșterii sarcinii (etapele Ia+Ib). În cristalul *Si* și SA *Cu/Si* cu grosimea filmului  $t_f=85$  nm concomitent cu generarea dislocațiilor are loc și transfer de fază.

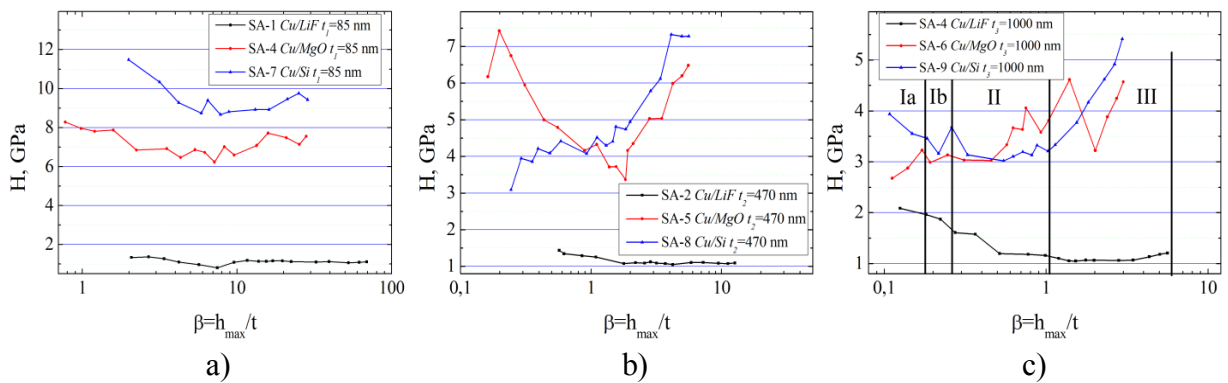


Fig. 5.12. Dependențele  $H(\beta)$  pentru toate sistemele acoperite cercetate, SA -1... SA -9, în dependență de tipul SA

Procesele de regenerare, generare și anihilare a dislocațiilor, formarea pereților dislocaționali, intersecții de dislocații în diferite materiale se petrec în mod diferit în dependență de factorii interni ai materialului și condițiilor externe. În funcție de raportul dintre acești factori se creează diferite structuri defectuoase în jurul amprentelor, care determină realizarea concretă a procesului de indentare pe măsura creșterii valorii sarcinii aplicate și apariția salturilor "sus în jos" a valorilor durității (etapa II). Când adâncimea amprentelor depășește valorile  $h > (1 \div 2) \mu\text{m}$ , din cauza amplificării complexității structurii dislocaționale, crește compresiunea hidrostatică în volumul deformat de sub indentor. Acest fapt împiedică realizarea proceselor dinamice de relaxare și face mai uniformă adâncirea penetratorului, rezultând o creștere a omogenității pe curbele  $H_c(h_{max})$  și  $H_c(\beta)$  (etapa III).

#### 5.4. Procesele de relaxare, indicii plasticității și schemele de deformare în SA, policristalul Cu și monocristalele LiF, MgO, Si

*Procesele de relaxare în SA, policristalul Cu și monocristalele LiF, MgO, Si*

În plus la proprietățile analizate mai sus din punct de vedere practic un interes major prezintă și parametrii de relaxare (vezi Figura 1.2, Capitolul 1) care sunt relevați prin analiza curbelor  $P(h)$  la etapa de descărcare. Acești parametri sunt:

$h_c$ - adâncimea contactului indector-probă la aplicarea sarcinii maximele;

$h_s$ - adâncimea zonei de covoiere elastică a suprafeței probei la aplicarea sarcinii maximele;

$h_{e-p}$ - partea componentă din adâncimea amprenteii care se restabilește elasto-plastic după descărcarea completă a sarcinii;

$h_{res}$ - adâncimea reziduală (residual, *engl.*) a amprenteii după descărcarea completă a sarcinii.

Parametrii, cum ar fi relaxarea elasto-plastică și restabilirea amprentelor după procesele de nanoindentare, trebuie să fie luate în considerare în tehnologiile litografice care utilizează imprimarea (penetrarea resist-marcajului cu un model la scara nanometrică), înregistrarea și stocarea informațiilor prin metode de nanoindentare în sisteme nanomecanice și dispozitive de stocare și altele [18, 20, 27, 163, 178].

Astfel după cum arată rezultatele prezentate, efectul încărcării locale dinamice este un proces pe mai multe niveluri, cuprinzând în dependență de valoarea sarcinii  $P_{max}$  diferite mecanisme de deformare, variind consecutiv de la cele elastice la elasto-plastice, plastice dezvoltate și uneori plastico-fragile până la atingerea unei sarcini maximele predeterminate.

De-a lungul perioadei de penetrare a indectorului procesul de deformare este însoțit de un alt proces sincron invers care duce la relaxarea structurii defectuoase formate în material sub acțiunea sarcinii. Ca urmare a apariției structurii defectuoase, energia internă în zona de deformare crește dramatic, de aceea structura atomică a materialului chiar de la începutul procesului de adâncire a indectorului constant se rearanjează astfel încât să minimizeze energia internă a corpului. Drept rezultat al acestor deplasări interne ale atomilor este prezența pe curbele  $P(h)$  a diferitor efecte susmenționate, cum ar fi „serration”, „pop-in” efecte, complicarea structurii rozetelor dislocaționale cu creșterea sarcinii aplicate și altele. Cu toate acestea, deformarea materialului nu se finalizează aici. Structura defectuoasă generată începe să relaxeze și mai intensiv la momentul atingerii valorii maximele a sarcinii  $P_{max}$  și reducerea ei până la descărcare completă, ceea ce duce la restabilirea adâncimii amprenteii (etapa de descărcare pe curbele  $P(h)$ ). După îndepărtarea completă a indectorului din mostră, structura defectuoasă continuă să se recupereze mai lent în timp îndelungat. Pentru diferite materiale deformarea



elastică și elasto-plastică în raport cu cea maximală este diferită. Analiza curbelor  $P(h)$  ne permite estimarea parametrilor de relaxare și astfel determinarea contribuției de deformare elastică și plastică în transferul de masă la formarea amprenteii.

În acest scop, parametrii care caracterizează restabilirea elasto-plastică,  $h_{e-p}$ , și deformarea plastică remanentă,  $h_{res}$ , sunt prezentate în Figura 5.13 în funcție de sarcină pentru toate probele investigate.

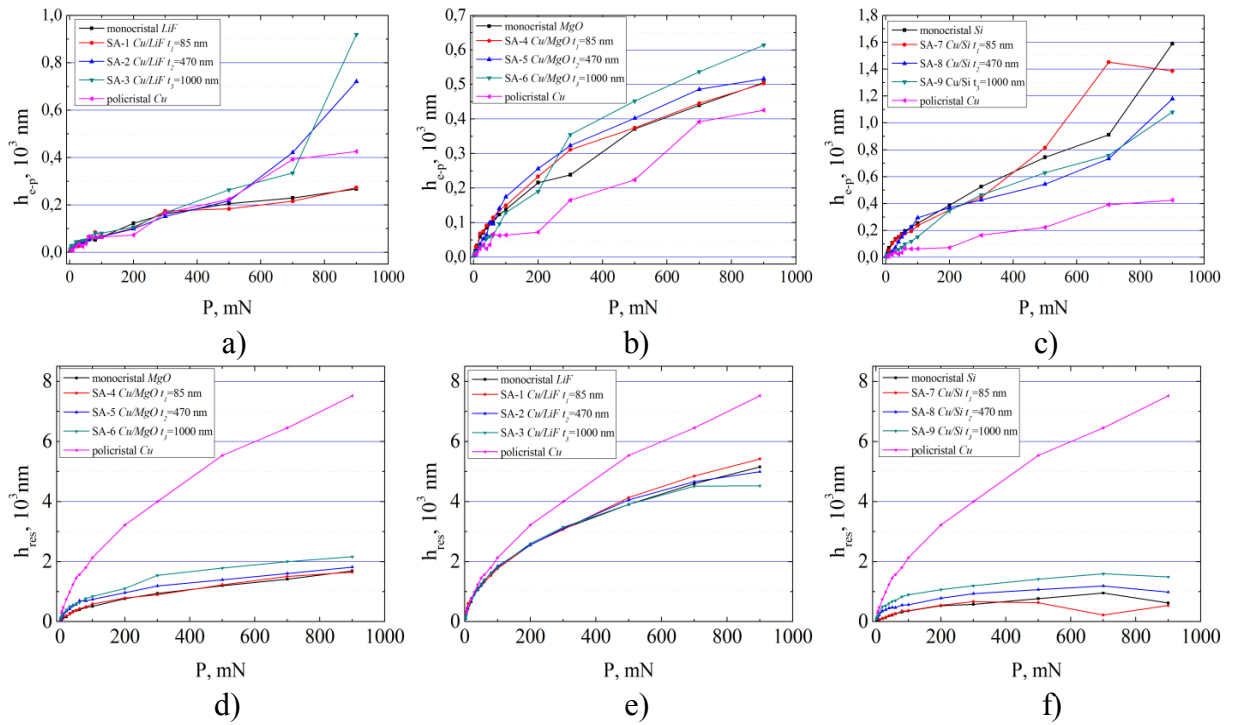


Fig. 5.13. Dependențele parametrilor ce caracterizează restabilirea elasto-plastică a) c) și a adâncimii reziduale d) f) de sarcina  $P$  a cristalelor volumice utilizate în calitate de substrat și a SA cercetate după extragerea completă a indenterului din mostră

Din graficele prezentate, observăm că parametrii elasto-plastici se modifică în dependență și de tipul SA și de grosimea filmului. La SA de tip  $MM_i$  adâncimea reziduală practic este similară la toate dependențele în afară de policristalul  $Cu$  (Figura 5.13d), pe când restabilirea elasto-plastică (Figura 5.13a) la sarcini mici și medii, până la  $P \approx 400$  mN este egală pentru toate mostrele, iar la sarcini mari crește pentru SA comparativ cu  $Cu$  și  $LiF$ .

Diferența se evidențiază și la SA  $MD_{ic}$ , și la SA  $MD_c$ . Aici pentru ambii parametri abaterea curbei de  $Cu$  de la celelalte curbe este observată chiar de la cele mai mici sarcini: restabilirea elasto-plastică mai mică (Figurile 5.13b), c) și, respectiv, adâncimea remanentă cea mai mare (Figurile 5.13e), f). Curbele  $h_{e-p}$  și  $h_{res}$  sunt apropiate de cele ale cristalului-substrat, prin aceasta manifestând influența vizibilă a substratului în comportarea mecanică ale sistemelor de tip „film-foale/substrat-dur”.

## Indicii plasticității $H/E$

Influența preferată a substratului este observată și atunci când se analizează așa parametru cum este indicele plasticității,  $H/E$ . În Figura 5.14 sunt prezentate curbele ale indicilor plasticității pentru toate probele cercetate. Din rezultatele prezentate în Figura 5.14 reiese că pentru materialele menționate indicele plasticității se modifică în mod variat cu mărirea valorii sarcinii. Astfel, la curbele ce caracterizează materialele monolite  $Cu$ ,  $LiF$  și  $MgO$  indicele plasticității scade odată cu majorarea sarcinii. Cristalul de  $Si$  demonstrează o dependență mai complicată. La sarcini mici,  $P_{max} < 50$  mN, curba are un caracter descendent, după ce brusc schimbă direcția trecând la forma ascendentă.

O dependență similară cristalelor  $Cu$ ,  $LiF$  și  $MgO$  se depistează și la SA  $Cu/LiF$  (SA-1, SA-2, SA-3). Din aceasta rezultă, că rezistența depusă de materialele date la penetrarea indentorului se micșorează cu creșterea valorii sarcinii  $P_{max}$ , și este comună atât sistemelor (SA-1... SA-3), cât și materialelor volumice (monolite)  $Cu$ ,  $LiF$  și  $MgO$ .

Însă spre deosebire de cele monolite, sistemelor acoperite SA-1, SA-2, SA-3 posedă valori mai înalte a indicelui plasticității în comparație cu materialele din care au fost create (Figura 5.14a). Cele mai mici valori ale parametrului  $H/E$  au fost demonstrate de policristalul  $Cu$  (curba 1) în comparație cu monocristalul  $LiF$  (curba 2), pe când ambele materiale monolite cedează în fața sistemelor acoperite (curbele 3-5) create în baza acestor materiale.

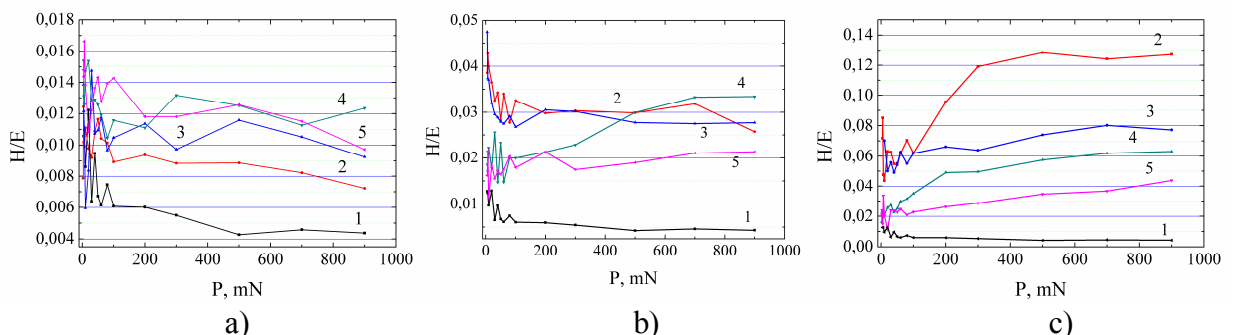


Fig. 5.14. Curbele tipice ce reflectă variațiile indicelui plasticității  $H/E$  de valoarea sarcinii  $P_{max}$  la indentare dinamică în intervalul (5÷900) mN pentru toate SA ( $Cu/LiF$  a),  $Cu/MgO$  b),  $Cu/Si$  c) și cristalele monolite. Curbele respective caracterizează: 1 – policristalul  $Cu$ , 2 – monocristalele  $LiF$ ,  $MgO$  sau  $Si$ , 3 –  $Cu$ /substrat,  $t_1=85$  nm, 4 –  $Cu$ /substrat,  $t_2=470$  nm, 5 –  $Cu$ /substrat,  $t_3=1000$  nm.

Curbele sistemelor acoperite SA  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  posedă un caracter nemonoton. La sarcini mici ( $5 < P_{max} < 50$  mN) curbele suferă o scădere însoțită de oscilații, după care curbele la SA  $Cu/MgO$  demonstrează o slabă majorare cu saturație (Figura 5.14b), iar la SA  $Cu/Si$  (Figura 5.14c) ascenderea curbelor este mai pronunțată, care de la sarcini medii spre cele mari formează curbe cu saturații. Cu toate acestea, curbele sistemelor SA  $Cu/MgO$  și  $Cu/Si$  se situează în

intervalul dintre curbele de *Cu* și de *MgO* sau *Si*. În așa fel, din analiza caracterului general al dependențelor se face observată variabilitatea indexului plasticității pentru SA de tip MM<sub>i</sub>, MD<sub>ic</sub> și MD<sub>c</sub>. Concomitent se formează un tablou caracteristic fiecărui tip de SA și anume: sistemele create în baza materialelor moi, plastice, devin materiale cu valori mai înalte ale indicelui plasticității, *H/E*, comparativ cu proprietățile materialului filmului și substratului. La rândul său, sistemele create în baza combinației „film-moale/substrat-dur”, cedează substratului dur la valorile indicelui plasticității, însă sunt superioare filmului, reprezentând prin sine un material nou, cu duritate mai înaltă decât la *Cu* datorită aportului substratului dur (vezi Anexa 8).

### 5.5. Concluzii la capitolul 5

- La cercetarea SA de tip „film-moale/substrat-moale” (*Cu/LiF*) și „film-moale/substrat-dur” (*Cu/MgO* și *Cu/Si*) au fost obținute și raportate regularitățile elasto-plastice comune: efectele „pop-in” și „serration” efect (efecte de oscilație) din curbele *P(h)*, efectul de scară (ISE), și etapele de deformare plastică într-un interval larg de sarcini ( $P=2\div 900$  mN).
- S-a demonstrat, că adâncimea maximă ( $h_{max}$ ) a amprentelor depinde nemijlocit de legătura chimică a materialului substratului ale sistemelor acoperite. Cu alte cuvinte, în aceleași condiții indenterul suferă o rezistență tot mai puternică din partea substratului la trecerea de la *LiF* (ionic) → *MgO* (iono-covalent) → *Si* (covalent).
- Cercetarea și analiza efectelor „pop-in” din curbele *P(h)* împreună cu structurile dislocaționale de pe suprafața substraturilor *LiF* și *MgO* au condus la depistarea momentului inițierii deformației plastice în substratul SA de tip film/substrat.
- S-a demonstrat, că salturile „pop-in” apar în urma includerii în procesul de deformare a diferitor mecanisme: apariția și dezvoltarea rozetelor dislocaționale atât în film cât și în substrat, procesele de translație- rotație cauzate de mecanismul disclinațional, transformări de fază, precum și apariția fisurilor.
- Din dependențele  $H(h_{max})$ ,  $H(\beta)$  ale sistemelor acoperite *Cu/LiF*, *Cu/MgO* și *Cu/Si* s-au constatat trei regiuni (zone) specifice: (i) regiunea apariției efectului de scară (ISE),  $h_{max} < 1$  μm (zona de nanoindentare); (ii) regiunea intermediară,  $0,3 \mu m < h_{max} < 2,2 \mu m$  (zona de influență reciprocă film/substrat); (iii) regiunea de saturație,  $h_{max} > 2,5 \mu m$  (zona de microindentare). Aceste regiuni sunt similare cu cele depistate și la monocristalele-substraturi utilizate la crearea structurilor cercetate mai sus.
- S-a estimat domeniul de aplicare a teoriei dislocaționale Gao-Nix la deformarea cristalelor (*LiF*, *MgO*, *Si*) și SA de tip „MM” și „MD”, și a fost determinată influența grosimii filmului de *Cu* la deviația de la teoria Gao-Nix. S-a demonstrat că teoria Gao-Nix este potrivită pentru

indentarea cristalelor ce posedă viteze mari de deplasare a dislocațiilor și în SA tipul „MM” cu grosimea nanometrică a filmului. Abaterea de la teoria Gao-Nix este mai puternică, cu cât este mai mică viteza de deplasare a dislocațiilor în cristalele-substrat și mai mare grosimea filmului nanocristalin.

- S-au obținut dependențele parametrilor de relaxare (restabilirea elasto-plastică ( $h_{e-p}$ ), adâncimea reziduală ( $h_{res}$ ) a amprentei și indicelui plasticității  $H/E$ ) atât la SA cât și la monocristalele-substrat în funcție de grosimea filmului. S-a demonstrat, că sistemele create în baza combinației „film-moale/substrat-dur”, posedă valori mai înalte ale acestor parametri în comparație cu materialul utilizat la crearea filmului, tot odată au valori mai mici în comparație cu cele ale substratului dur. Sistemele create în baza materialelor moi, plastice, devin materiale cu valori mai înalte ale indicelui plasticității  $H/E$  comparativ cu cele ale materialului filmului și substratului.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

### Concluzii generale asupra rezultatelor obținute.

În aceasta lucrare pentru prima dată s-a cercetat o problemă dificilă și de mare importanță, de a determina experimental la nivel dislocațional, mecanismul deformării sistemelor acoperite (SA) de tip film/substrat la nanomicroindentare și de a dezvălui regularitățile elasto-plastice generale și specifice caracteristice procesului de indentare a SA de tip film/substrat.

Drept consecință a cercetărilor efectuate în acest scop, mai jos sunt prezentate principalele rezultate, concluzii și recomandări:

1. Au fost cercetați principalii parametri mecanici ai SA *Cu/LiF*, *Cu/MgO*, *Cu/Si* (modulul Young, duritatea, efectul ISE (Indentation Size Effect), parametrii elasto-plastici și de relaxare, indicele plasticității, structurile dislocaționale create în zona amprenteii în substrat) la acțiunea sarcinii concentrate în funcție de mai mulți factori, precum sunt: tipul SA „moale-pe-moale” („soft-on-soft”) (*Cu/LiF*) și „moale-pe-dur” („soft-on-hard”) (*Cu/MgO*, *Cu/Si*), tipul legăturii chimice a substratului (ionică (*LiF*), iono-covalentă (*MgO*), covalentă (*Si*)), mobilitatea dislocațională în substrat (înaltă (*LiF*), medie (*MgO*), joasă (*Si*)), grosimea filmului, valoarea sarcinii aplicate [151, 155-158, 169,170].
2. Pentru toate sistemele acoperite de tip film/substrat s-a constatat că parametrii mecanici sunt sensibili atât la factori interni (microstructura, rugozitatea, grosimea filmului), cât și la cei externi (valoarea sarcinii aplicate). O tendință de stabilizare a valorilor  $H$  la mărirea sarcinii ( $P$ ) și, respectiv, a adâncimii amprentelor ( $h$ ) se observă la SA *Cu/LiF*, se micșorează la *Cu/MgO* și aproape nu are loc la *Cu/Si*. [166, 167, 174,175]
3. O particularitate comună tuturor materialelor studiate, și anume, apariția efectului de salturi („pop-in”) a fost marcată pe curbele de nanomicroindentare dinamică  $P(h)$ . Pentru prima dată au fost identificate patru tipuri de salturi („pop-in”) la SA, și s-a stabilit că formarea lor este cauzată de diferite mecanisme de deformare plastică și anume:
  - „pop-in”-1 apare la etapele inițiale de penetrare a indentorului, ca o manifestare a nucleării omogene a buclelor dislocaționale de alunecare în interiorul filmului;
  - „pop-in”-2 apare pe curbele  $P(h)$  la momentul când pe suprafața substratului se formează primele raze dislocaționale ale amprentelor;
  - „pop-in”-3 și „pop-in”-4 se formează ca rezultat al dezvoltării de mai departe a structurilor dislocaționale atât în film, cât și în substrat odată cu mărirea sarcinii aplicate prin includerea sistemelor noi de alunecare, apariția proceselor de translare- rotație cauzate de mecanismul dislocațional, transformări de fază, iar uneori și crearea fisurilor.

4. Un rezultat important este explicația efectului de scară la indentare a sistemelor acoperite film/substrat. S-a relevat că în procesul nanoindentării SA se realizează activ diferite mecanisme: pe de o parte funcționează mecanismul dislocațional determinat de teoria Gao-Nix, pe de altă parte, mecanismele intra- și intergranulare, cum sunt: alunecare dislocațională intragranulară, alunecare intergranulară dislocațional-difuzională și migrația limitelor granulei.
5. S-a estimat domeniul de aplicare a teoriei dislocaționale Gao-Nix la deformarea cristalelor ( $LiF$ ,  $MgO$ ,  $Si$ ) și SA de tip „MM” și „MD”, și a fost apreciată influența grosimii filmului  $Cu$  asupra deviației de la teoria Gao-Nix. Sa demonstrat că teoria Gao-Nix este potrivită pentru indentarea cristalelor cu viteze mari de dislocații și în SA tipul „MM”, cu grosimea nanometrică a filmului. Abaterile de la teoria Gao-Nix este atât mai puternică, cu cât este mai mică viteza de deplasare a dislocațiilor în cristalele substrat și mai mare grosimea filmului nanocristalin.
6. La cercetarea modificării durității complexe ( $H_c$ ) a SA în funcție de grosimea filmului s-a observat că pentru filmele cu grosimea  $t_1 = 85$  nm valorile  $H_c$  pe întreg interval de valori ale sarcini  $P_{max}=(2 \div 900)$  mN sunt apropiate de valorile durității monocristalelor  $LiF$ ,  $MgO$  și  $Si$ , utilizate ca substraturi ale structurilor studiate, iar mărirea grosimii filmului ( $t_2 = 470$  nm și  $t_3 = 1000$  nm) conduce la micșorarea valorii durității complexe, fapt care se datorează creșterii aportului filmului ( $H_{Cu} < H_{LiF}; H_{MgO}; H_{Si}$ ). [155, 165]
7. În urma cercetării efectelor „pop-in” evidențiate pe curbele „sarcină-adâncime”  $P(h)$  în combinație cu studiul structurii fine din jurul amprentelor, pentru prima dată experimental, la nivel dislocațional a fost dezvăluit momentul tranziției deformației plastice din film în substrat în timpul măririi sarcinii. S-a stabilit, că influența substratului se manifestă la o adâncime relativă mai mică ( $\beta = h/t \approx 0,3$ ) pentru structurile „moale-pe-moale” comparativ cu structurile „moale-pe-dur” ( $\beta \approx 0,5; 1,5$ ), ( $h$  – adâncimea amprenteii). [179]
8. Din analiza dependențelor  $H/E(P)$  se face observată variabilitatea indicelui plasticității pentru SA de tip  $MM_i$ ,  $MD_{ic}$  și  $MD_c$ : structurile „moale-pe-moale” devin materiale cu valori mai înalte ale  $H/E$  comparativ cu proprietățile cuprului și substratului; la rândul său, structurile create în baza combinației „moale-pe-dur” cedează substratului dur la valorile  $H/E$ , însă sunt superioare cuprului, materialului de bază al filmului. [165]
9. S-au obținut date noi privind interacțiunea film/substrat și s-au stabilit criteriile pentru această interacțiune. A fost confirmată schema procesului de indentare a structurilor acoperite de tip film/substrat. Au fost elucidate 3 faze de deformare plastică în sistemul film/substrat la nano-microindentare:

- 1- ( $\beta \approx 0,1 \div 0,5$ ), deformația plastică se distribuie preponderent în peliculă, iar în substrat pot fi generate numai deformații elastice;
  - 2- ( $\beta \approx 0,5 \div 1,0$ ), deformația are loc în film și în zona de influență reciprocă film–substrat;
  - 3- ( $\beta > 1,0 \div 10,0$ ), deformația plastică pătrunde în mare parte în volumul substratului, cuprinzând toate cele trei regiuni ale sistemului (film–zona de influență reciprocă–substrat), devenind tot mai complexă pe măsura creșterii sarcinii.
10. Grație cercetării evoluției structurilor dislocaționale din jurul amprentelor pe suprafața substratului în funcție de  $P$ ,  $h$  și  $t$ , a fost stabilit mecanismul de deformare a SA.
11. S-a constatat *o regularitate comună, caracteristică tuturor sistemelor acoperite de tip film/substrat*: duritatea complexă a sistemelor acoperite (SA) este un parametru mecanic complicat, compus din duritatea filmului și a substratului, *aportul cărora treptat se modifică în dependență de valoarea sarcinii aplicate*. Într-un interval larg de sarcini care formează valori  $\beta = h/t \approx (0,1 \div 100)$  să disting trei zone principale ale durității complexe:
- $\beta_1 < (0,1 \div 0,5)$  – zona de duritate a filmului, *practic liberă de influența substratului*;
  - $\beta_3 > (50 \div 100)$  – zona de duritate a substratului, *practic liberă de influența filmului*;
  - $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$  – zona de duritate intermediară, *în care aportul filmului scade de la  $\approx 100\%$  până la  $\approx 0\%$ , iar aportul substratului simultan crește de la  $\approx 0\%$  până la  $\approx 100\%$* .

Dimensiunea concretă a acestei zone depinde de mai mulți factori interni și externi dintre care principalii sunt: tipul SA film/substrat (moale-pe-moale, moale-pe-dur, etc.), tipul legăturii chimice a substratului (material ionic, iono-covalent, covalent, metalic, amorf, etc.), mobilitatea dislocațională în substrat, duritatea  $H$  și indicele plasticității  $H/E$  a materialelor din care este confecționat SA, grosimea filmului  $t$ , valoarea sarcinii aplicate  $P$ , și alții).

**Problema științifică importantă soluționată.** Determinarea mecanismelor de interacțiune ale sistemelor de tip „film/substrat”, „moale-pe-moale” și „moale-pe-dur”, la acțiunea sarcinii concentrate și dezvăluirea momentului de tranziție a deformării plastice din film în substrat în timpul creșterii sarcinii este de o importanță fundamentală atât pentru fizica plasticității și durabilității, cât și pentru științele materialelor în general.

**Avantajele și valoarea rezultatelor obținute:**

- Pentru prima dată a fost aplicată o metodă nouă de cercetare a sistemelor acoperite prin tratament chimic selectiv pentru detectarea structurilor dislocaționale în substraturile  $MM_i$  și  $MD_{ic}$ , care în combinație cu microscopia optică și microscopia de forță atomică a făcut posibilă identificarea mecanismelor extrem de complicate de interacțiune a filmelor de diferite grosimi cu substrat la acțiunea sarcinii concentrate. Metoda propusă are o valoare practică importantă, fiind

aplicabilă unui grup impunător de structuri noi la descifrarea particularităților procesului de indentare.

- Determinarea mecanismului de deformare la nivel dislocațional al SA „film/substrat” (moale-pe-moale și moale-pe-dur) și dezvăluirea regularităților elasto-plastice generale și specifice la nanomicroindentare, au o valoare fundamentală prețioasă pentru știința materialelor, și în special, pentru fizica plasticității și durabilității.

- Datele experimentale și teoretice acumulate vor extinde cunoștințele despre specificul deformării materialelor cu dimensiuni reduse într-o interacțiune complexă: film subțire submicronic/zona de tranziție/substrat. Rezultatele obținute vor contribui și la elucidarea unor serii de probleme, cum ar fi transferul de masă de sub zona amprenteii, semnificația fizică a dependențelor „sarcina-adâncime”, „sarcina-duritate” pentru structurile de tip „film/substrat”.

- Rezultatele cercetărilor comportamentului mecanic al structurilor studiate au o importanță aplicativă mare, deoarece pot să contribuie la optimizarea proceselor tehnologice de fabricare a nanocompozitelor noi cu proprietăți performante, necesare în industria contemporană.

#### **Recomandări:**

- ✓ Rezultatele obținute în teză au demonstrat că proprietățile mecanice ale sistemelor MM și MD depind de mai mulți factori interni și externi, iar modificarea cel puțin a unuia dintre ei conduce la crearea de materiale noi cu proprietăți unice, specifice. Cunoașterea influenței acestor factori permite de a gestiona proprietățile mecanice și face posibilă crearea structurilor și materialelor noi cu proprietăți predeterminate, aplicate în industrie.

- ✓ Valoarea parametrului  $H/E$  (indicele de plasticitate) determinat prin metoda de indentare dinamică descrie comportamentul materialului în urma aplicării sarcinii mecanice externe și poate servi drept indicator de rezistență la uzură a diferitor materiale, și în special, a sistemelor acoperite film/substrat cu dimensiuni nanometrice și submicronice ale filmului.



## BIBLIOGRAFIE

1. Makhlof A. S. H., Tiginyanu I. Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. 428 p.
2. Кавалейро А., де Хоссона Д. Наноструктурные покрытия. Москва: Техносфера, 2011. 750 с.
3. Табалов А., Березин В. Особенности формирования тонких пленок меди на диэлектрических подложках. Физическая химия и технология неограниченных материалов. Известия Челябинского научного центра, 2002, Вып. 3 (16), с. 36-38.
4. Boo J-H et al. High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source. Surface & Coatings Technology 188–189, 2004, p. 721– 727.
5. Шаскольская М. П. Кристаллография. Москва: Высшая школа, 1984. 375 с.
6. Collini L. Copper alloys-early applications and current performance-enhancing processes. Croatia: Intech, 2012. 186 p.
7. Боярская Ю. С., Грабко Д. З. и Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986. 294 с.
8. Grabco D. et al. Thermal evolution of deformation zones around microindentation in different types of crystal. Phil. Mag. A., 2002, 82(10), p. 2207-2215.
9. Grabco D. Dislocation-disclination mechanism of deformation under microindentation. Mold. J. Phys. Sci., 2002, 3, p. 94-103.
10. Грабко Д. З. и др. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца, 1982. 134 с.
11. Судзуки И., Есиага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. Москва: Мир, 1989. 295 с.
12. Gerk A. P. and Tabor D. Indentation hardness and semiconductor-metal transition of germanium and silicon. Nature, 1978, V. 271, p. 732-733.
13. Zarudi I. et al. Microstructures of phases in indented silicon: A high resolution Characterization. Applied Physics Letters, 2003, V. 82, Nr. 6, p. 874-876.
14. Leyland A., Matthews A. On the Significance of The  $H/E$  Ration in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimized Tribological Behavior. Wear., 2000, 246(1-2), p. 1-11.
15. Pintaude G. Introduction of the ratio of the hardness to the reduced elastic modulus for abrasion. Chapter 7 of book „Gegner J. Tribology-fundamentals and advancements”. Intech, 2013, p. 217-231.

16. International standard ISO-14577, 2002, p. 25.
17. Fischer-Cripps C. Nanoindentation. Mechanical Engineering Series 1. Springer Science+Business Media, LLC 2011, 279 p.
18. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. Москва: Машиностроение, 2007, 496 с.
19. Усеинов и др. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением. Наноиндустрия, 2010(2), с. 30-35.
20. Головин Ю. И. Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикрообъемах. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №1, 2009, Том 75, с. 45-59.
21. Oliver W. C. and 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, No. 6, p. 1564-1583.
22. Дуб С. Н. и Новиков Н. В. Испытания твердых тел на нанотвердость. Сверхтв. Материалы, 2004, № 6, с. 16-33.
23. Bharat Bhushan and Xiaodong Li. Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. International Materials Reviews, 2003, Vol. 48, No. 3, p. 125-164.
24. William D. Nix, Mehl Medalist R. F. Mechanical properties of thin films. Metallurgical Transactions A., 1989, Volume 20A, p. 2218-2245.
25. Петржик М. И. и др. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей. Материалы X Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России». Москва, ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004, 9-11 сентября, с. 311-318.
26. Головин Ю. И. Исследование механических свойств материалов методами наноиндентирования. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №2, 2009, Том 75, с. 37-52.
27. Головин Ю. И. и др. Наноиндентирование – универсальное средство количественной характеристики физических свойств материалов в наномасштабе. Наноиндустрия, 2009, №3, с. 2-5.
28. Schun Christopher A. Nanoindentation studies of materials. Materialstoday, 2006, Volume 9, Number 5, p. 32-40.
29. Гоголинский К. В., Усеинов А. С. Об унификации определения твердости и возможности перехода при ее измерениях от шкал порядка к шкале отношений. Тезисы докладов второй международной симпозиум «Механометрика-2010». Часть 1, 2010, Москва, 20-23 апреля, с. 131-134.

30. Chicot D. et al. A contact area function for Berkovich nanoindentation: Application to hardness determination of a *TiHfCN* thin film. *Thin Solid Film*, 2014, No. 558, p. 259-266.
31. Swadener J. G., Rharr G. M. A methodology for the calibration of spherical indenters. *MRS Proceedings*, 1999, Volume 594, p. 525-531. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-594-525>
32. Liu Dong-xu and Zhang Tar-hua. A new area function for sharp indenter tips in nanoindentation. *Chinese journal of aeronautics*, 2004, Vol.17, No. 3, p. 159-164.
33. Zhao Z. X. et al. Calculation of indenter's real contact projection area in nanoindentation. *Journal of Physics: Conference Series* 48, 2006, p. 1121-1126.
34. Chen Shaohua et al. Nanoindentation of thin-film-substrate system: determination of film hardness and Young's modulus. *Acta Mechanica Sinica*, 2004, Vol.20, No.4, p. 383-392.
35. Mencik J. et al. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 1997, Vol.12, No. 9, p. 2475-2484.
36. Kushch V. I., Dub S. N., Litvin P. M. Determination of the Young modulus from elastic section of the Berkovich indenter loading curve. *Journal of Superhard Materials*, 2007, Vol. 29, No. 4, p. 228-234.
37. Gao H. et al. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials. *J. Solids Structures*, 1992, Vol. 29, No. 20, p. 2471-2492.
38. King R. B. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *J. Solids Structure*, 1987, Vol. 23, No. 12, p. 1657-1664.
39. Doerner M. F. and Nix W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.*, 1986, 1(4), p. 601-609.
40. Han Li and Vlassak Joost J. Determining the elastic modulus and hardness of an ultra-thin film on a substrate using nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 2009, 24(3), p. 1114-1126.
41. Wald M. J. et al. Measuring the elastic modulus of sputtered thin films on substrates. In: *Proceedings of SEM annual conference and exposition on experimental and applied mechanics*, 2010, June 7-10. Indianapolis, IN. Bethel, CT: Society for experimental mechanics, p. 329-337.
42. Chudoba T. et al. Determination of mechanical film properties of a bilayer system due to elastic indentation measurements with a spherical indenter. *Thin Solid Films*, 2000, 377-378, p. 366-372.
43. Antunes J. M. et al. On the determination of the Young's modulus of thin films using indentation tests. *International Journal of Solids and Structures*, 2007, Vol. 44, p. 8313-8334.
44. Perriot A. and Barthel E. Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration. *J. Mater. Res.*, 2004, Vol.19, Iss. 02, p. 600-608.

45. Ogilvy J. A. A parametric elastic model for indentation testing of thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, Vol. 26, No. 12, p. 2123.
46. Zheng X-P. et al. Determining the elastic modulus of thin films using a buckling-based method: computational study. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, Vol. 42, p. 1-7.
47. Jung Y-G. et al. Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. *J. Mater. Res.*, 2004, Vol. 19, No. 10, p. 3076-3080.
48. Poon B. et al. An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids. *International Journal of Solids and Structures*, 2008, Vol. 48, p. 6018-6033.
49. Argatov I. I. and Sabina F. J. Small-scale indentation of an elastic coated half-space: Influence of Poisson's ratios on the substrate effect. *International Journal of Engineering Science*, 2014, Vol. 81, p. 33-40.
50. Lichinchi M. et al. Simulation of Berkovich nanoindentation experiments using finite element method. *Thin Solid Films*, 1998, Vol. 312, p. 240-248.
51. Han S. M. et al. Determining hardness of thin films in elastically mismatched film-on-substrate systems using nanoindentation. *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, p. 1571-1581.
52. Gao Y. et al. Nanoindentation measurements of the mechanical properties of polycrystalline Au and Ag thin films on silicon substrates: effects of grain size and film thickness. *Materials Science and Engineering*, 2006, A427, p. 232-240.
53. Maharaj D. and Bhushan B. Scale effects of nanomechanical properties and deformation behavior of Au nanoparticle and thin film using depth sensing nanoindentation. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, 5, p. 822-836.
54. Tsui T. Y. and Pharr G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. *J. Mater. Res.*, 1999, Vol. 14, No. 1, p. 292-301.
55. Han L. et al. New methods of analyzing indentation experiments on very thin films. *Journal of Materials Research*, 2010, 25, 04, p. 728-734.
56. Баринов С. М. Определение твердости субмикронных пленок тугоплавких карбидов на титане. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, №6, Том 73, с. 51-54.
57. Lesage J. et al. A new model for the composite hardness of thin films. *Conamet/sam-simposio material*, 2002, p. 1-6.
58. Bhushan B. *Handbook of micro/nanotribology*. Boca Ration: CRC Press LLC., 1999, 777 p.
59. Bhushan B. and Li X. Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. *International Materials Reviews*, 2003, Vol. 48, No. 3, p. 125-164.
60. Korsunsky A. M. et al. On the hardness of coated systems. *Surface and coatings technology*, 1998, Vol. 99, p. 171-183.

61. Korsunsky A. M. and Constantinescu A. Work of indentation approach to the analysis of hardness and modulus of thin coatings. *Materials science and engineering*, 2006, A423, p. 28-35.
62. Ma Z. S. et al. On the intrinsic hardness of metallic film/substrate system: Indentation size and substrate effects. *International Journal of Plasticity*, 2012, Vol. 34, p. 1-11.
63. Puchi-Cabrera E. S., Berrios J. A. and Teer D. G. On the computation of the absolute hardness of thin solid films. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 157.2, p. 185-196.
64. Iost A. et al. A comparison of models for predicting the true hardness of thin films. *Thin Solid Films*, 2012, 524, p. 229-237.
65. Puchi-Cabrera E. S. et al. Modeling the composite hardness of multilayer coated systems. *Thin Solid Films*, 2015, Vol. 578, p. 53-62.
66. Volinsky A. A. and Gerberich W. W. Nanoindentation techniques for assessing mechanical reliability at the nanoscale. *Microelectronic Engineering*, 2003, 69, p. 519-527.
67. Zhou Yong et al. Measurement of Young's modulus and residual stress of copper film electroplated on silicon wafer. *Thin Solid Films*, 2004, 460.1, p. 175-180.
68. Шугуров А. Р. и др. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования. *Физика твердого тела*, 2008, Том. 50, Вып. 6, с. 1007-1012.
69. Oliver W. C. and Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 2004, Vol. 19, No. 1, p. 3-20.
70. Панин А. В. и др. Влияние наноструктурирования подложки *Cu* на разрушение терлозащитных покрытий *Si-Al-N* при одноосном растяжении. *Журнал технической физики*, 2012, Том 82, Вып. 6, с. 44-52.
71. Hong S. H. et al. Characterization of elastic moduli of *Cu* thin films using nanoindentation technique. *Composites Science and Technology*, 2005, 65, p. 1401-1408.
72. MsShane G. J. et al. Young's modulus measurement of thin-film materials using micro-cantilevers. *J. Micromech. Microeng.*, 2006, 16, p. 1926-1934.
73. Vasudev A. Microcantilever-based sensors. *Mechanical Devices*. NNIN REU 2006 Research Accomplishments, p. 98-99.
74. Miler M. et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38, p. 467-476.
75. Zhang T.-Y. et al. The role of plastic deformation of rough surfaces in the size-dependent hardness. *Acta Materialia*, 2004, 52, p. 57-68.

76. Donnelly E. et al. Effects of surface roughness and maximum load on the mechanical properties of cancellous bone measured by nanoindentation. *J. Biomed Mater. Res A.*, 2006, 77(2), p. 426-435.
77. Bobji M. S. and Biswas S. K. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. *J. Mater. Res.*, 1998, Vol. 13, No. 11, p. 3227-3233.
78. Shugurov A. et al. Surface morphology, microstructure and mechanical properties of thin Ag films. *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 2003, Vol. 10, No. 3, p. 190-194.
79. Volinsky A. A. et al. Microstructure and mechanical properties of electroplated Cu thin films. *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2001, Vol. 649, p. q5.3.1-q5.3.6.
80. Jian S.-R. et al. Mechanical properties of  $Cu_2O$  thin films by nanoindentation. *Materials*, 2013, 6, p. 4505-4513.
81. Panin A. V. et al. Mechanical properties of thin Ag films on silicon substrate studied using the nanoindentation technique. *Physics of the Solid State*, 2005, Vol. 47, No. 11, p. 2055-2059.
82. Sawa T. et al. Nanoindentation of a 10 nm thick thin film. *J. Mater. Res.*, 1999, Vol. 14, No. 6, p. 2228-2232.
83. Read D. T. et al. Nanoindentation round robin on thin thin film copper on silicon. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, Vol. 38A, p. 2242-2248.
84. Zhang Xin et al. Nanoindentation study of a  $Cu/Ta/SiO_2/Si$  multilayer system. *Journal of Semiconductors*, 2012, Vol. 33, No. 4, p. 043002-1-043002-6.
85. Мощенок В. И. и др. Размерный эффект в значениях твердости материалов. *Вестн. ХНАДУ*, 2008, Вып. 41, с. 71-76.
86. Bazant Z. P. Size effect. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, 37, p. 69-80.
87. Gerberich W. W. et al. Interpretations of indentation size effects. *Journal of Applied Mechanics*, 2002, Vol. 69, p. 433-442.
88. Sangwal K. et al. Analysis of the indentation size effect in the microhardness measurement of some cobalt-based alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77, p. 511-520.
89. Hasono E. et al. Numerical and experimental indentation tests considering size effects. *International Journal of Solids and Structures*, 2011, 48, p.972-978.
90. Liu M. et al. Crystal plasticity finite element method modelling of indentation size effect. *Journal of Solids and Structures*, 2015, 54, p. 42-49.
91. Gong J. et al. Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, p. 2625-2631.

92. Kang Y.-L. et al. Experimental investigations of size effect on fracture toughness of metallic foils. In: ECF15, Stockholm, 2004, p. 2013-2019.
93. Chakraborty R. et al. Comparative Study of Indentation Size Effects in As-Sintered Alumina and Alumina Shock Deformed at 6,5 and 12 Gpa. ISRN Ceramics, 2012, Vol. 2012, p. 1-11.
94. Wei Y. et al. Size effect and geometrical effect of solids in micro-indentation test. Acta mechanica sinica, 2003, Vol. 19, No. 1, p. 59-70.
95. Widjaja A. and Van der Giessen E. Contact area and size effects in discrete dislocation modeling of wedge indentation. J. Mater. Res., 2007, Vol. 22, No. 3, p. 655-663.
96. Conte N. The influence of surface roughness on instrumented indentation testing (IIT). CSM Instruments. Advanced Mechanical Surface Testing, 2007, No. 23, p. 1-2.
97. Xia Y. et al. Effect of surface roughness in the determination of the mechanical properties of material using nanoindentation test. Scanning, 2014, Vol. 36, p. 134-149.
98. Фиристов С. А. Размерный эффект при микро- и наноиндентировании и его компенсация с учетом особенности начального контакта. Проблемы прочности, 2009, №2, с. 43-54.
99. Cagliero R. et al. Influence of Vickers Indenter Tip Geometry on the Macro-indentation Properties of  $\gamma$ -TiAl Alloys. Proceedings of the COMSOL, Stuttgart, 2011, p. 1-11.
100. Qu S. et al. Indenter tip radius effect on Nix-Gao relation in micro- and nanoindentation hardness experiments. J. Mater. Res., 2004, Vol. 19, No. 11, p. 3423-3434.
101. Yoo B.-G. et al. Influence of indenter geometry on the deformation behavior of  $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$  bulk metallic glass during nanoindentation. Materials Transactions, 2007, Vol. 48, No. 7, p. 1765-1769.
102. Sagadevan S. and Murugasen P. Novel analysis on the influence of tip radius and shape of the nanoindenter on the hardness of materials. Procedia Materials Science, 2014, 6, p. 1871-1878.
103. Головин Ю. И. и др. Размерные эффекты в ГЦК-металлах. Вестник ТГУ, 2010, т. 15, вып. 3, с. 1030-1031.
104. Головин Ю. И. и др. Размерные эффекты в твердости в поликристаллическом Nb. Вестник ТГУ, 2009, т. 14, вып. 3, с. 216-217.
105. Головин Ю. И. и др. Размерные эффекты в твердости ГЦК-металлов в микро- и наноразмерной области. Журнал технической физики, 2011, том.81, вып. 5, с. 55-58.
106. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов. Физика твердого тела, 2007, том. 49, вып. 6, с. 961-982.

107. Нохрин А. В. и др. Соотношение Холла-Петча в нано- и микрокристаллических металлах, полученные методами интенсивного пластического деформирования. Физика границ зёрен в металлах, сплавах и керамиках, 2010, №5(2), с. 142-146.
108. Карпов М. И. и др. Механические свойства наноструктурных многослойных композитов  $Nb/Nb-31\text{масс. \%Ti}$ . Вестник Новгородского Государственного Университета, 2010, №55, с. 6-9.
109. Шевченко С.В. Влияние микролегирования меди иттрием на параметры уравнения Холла-Петча. НИЦ Харьковский физико-технический институт. Научные ведомости, Сер. Физика, 2000, №1, с. 53-55.
110. Ma Z. S. et al. On the intrinsic hardness of a metallic film/substrate system: indentation size and substrate effects. International Journal of Plasticity, 2012, 34, p. 1-11.
111. Taybei N. et al. Effects of substrate on determination of hardness of thin films by nanoscratch and nanoindentation techniques. J. Mater. Res., 2004, Vol. 19, No. 6, p. 1791-1802.
112. Saha R. and Nix W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. Acta Materialia, 2002, 50, p. 23-38.
113. Ngan A. H. W. and Ng H.P. Indentation-induced damage of thin-films supported on substrates. Advances in Fracture Research - 10th International Congress on Fracture (on CD-ROM), Pergamon, 2001, p. 0540-1-0540-6.
114. Du K. et al. Mechanical properties of evaporated gold films. Hard substrate effect correction. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2008, Vol. 1086, p. 1-6.
115. Tsui T. Y. and Pharr G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. J. Mater. Res., 1999, Vol. 14, No. 1, p. 292-301.
116. Chen X. et al. Numerical study on measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation. J. Mater. Res., 2001, Vol. 16, No. 10, p. 2974-2982.
117. Bückle H.. La Machine Outil Française. 1965, vol. 206, p.125.
118. Metallic materials –instrumented indentation test for hardness and materials parameters. EN ISO 14577-4, 2007.
119. BEEGAN D. and LAUGIER M. T. Application of composite hardness models to copper thin film hardness measurement. Surface and Coatings Technology, 2005, 199, 1, p. 32-37.
120. Lamovec J. et al. Analysis of the composite and film hardness of electrodeposited nickel coatings on different substrates. Thin Solid Films, 2008, 516, p. 8646-8654.



121. Chollacoop N. and Ramamurty U. Experimental assessment of the representative strains in instrumented sharp indentation. *Scripta Materialia*, 2005, xxx, xxx-xxx, p.1-5.
122. Chien Ch.-H. et al. Cross sectional transmission Electron Microscopy Observations on the Berkovich Indentation-Induced Deformation Microstructures in GaN Thin Films. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40, p. 3985-3990.
123. Jeff T. M. et al. In situ TEM nanoindentation and dislocation-drain boundary interactions: a tribute to David Brandon. *J. Materials Science*, 2006, 41, p. 7704-7719.
124. Harea E. Deformarea structurilor planare de tip *TCO/Si* sub acțiunea sarcinii concentrate. Teză de doctor în științe fizico-matematice. Chisinau, 2011, 127 p.
125. Grabco D. Z., **Pyrtsac K. M.**, Shikimaka O. A. Mechanical properties of polycrystalline copper and single-crystal *LiF* initial components for composite system *Cu/LiF*. *Surf Eng Appl Elect.*, 2016, 52(3), p. 233—241. ISSN 1068-3755. doi 10.3103/S1068375516030066.
126. Grabco D., **Pyrtsac C.**, Shikimaka O. Deformation under nano/microindentation of *LiF*, *MgO*, *Si* monocrystals stipulated as support materials for *Cu*/substrate structures. Proceeding of 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. Nanotechn. & Biomed. Eng., ICNBME-2013, Chisinau, Moldova, 2013, p. 102-106.
127. Qian L. et al. Comparison of nanoindentation hardness to microhardness. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 195, p. 264– 271.
128. Lorenz D. et al. Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation. *Phys. Review B*, 2003, 67, p. 172101-1-172101-4.
129. Pharr G. M., Oliver W. C., Clarke. D. R. The mechanical behavior of silicon during small-scale. *Journal of Electronic Materials*, 1990, 19(9), p. 881-887.
130. Chen Sh., Liu L., Wang T. Size dependent nanoindentation of a soft film on a hard substrate. *Acta Materialia*, 2004, 52, p. 1089-1095.
131. Liu Y. and Ngan A.H.W. Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation. *Scripta Materialia*, 2001, 44, p. 237-241.
132. Soer W. A. et al. Effects of solute *Mg* on grain boundary and dislocation dynamics during nanoindentation of *Al-Mg* thin films. *Acta Materialia*, 2004, 52, p. 5783–5790.
133. Grabco D., Shikimaka O., Harea E., **Pyrtsac C.** Visualization of undulatory mass transfer in near-surface vicinity of indentation contact zone. 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. 2010, p. 144.
134. Beegan D., Chowdhury S., Laugier M.T. The nanoindentation behavior of hard and soft films on silicon substrates. *Thin Solid Films*, 2004, 466, p. 167-174.

135. Wang F. and Xu K. An investigation of nanoindentation creep in polycrystalline Cu thin film. *Materials Letters*, 2004, 58, p. 2345-2349.
136. Croitor L., Coropceanu E. B., Chisca D., Baca S. G., Jan van Leusen, Kögerler P., Bourosh P., Kravtsov V. Ch., Grabco D., **Pyrtsac C.**, and Fonari M. S.. Effects of Anion and Bipyridyl Bridging Ligand Identity on the *Co(II)* Coordination Networks. *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, p. 3015-3025.
137. Grabco D. et al. The surface morphology and strength properties of *SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* glassy films. *Surf. Eng. & Appl. Electrochem.*, 2012, 48 (5), p. 430-438.
138. Grabco D. et al. Elastoplastic response of *TCO/Si* coated systems to local loading. In: *Horizons in World Physics*, Nova Publisher, USA. Chapter IV, 2012, 277, p. 111-131.
139. Fang T.-H. et al. Nanoindentation and nanoscratch characteristics of *Si* and *GaAs*. *Microelectronic Engineering*, 2005, 77, p. 389-398.
140. Suresh S. et al. Nano-indentation of copper thin films on silicon substrates. *Scripta Mater.*, 1999, 41, p. 951-957.
141. Zuev L. B. et al. Phenomenology of wave processes in a localized plastic flow. *Phys. Solid State*, 2001, 43, p. 1483.
142. Danilov V. I. et al. Macrolocalization of plastic strain in creep of fine-grain aluminum. *Tech. Phys.*, 2005, 50(3), p. 376-379.
143. Dey A. et al. Enhancement in nanohardness of soda–lime–silica glass. *J. Non. Cryst. Solids*, 2011, 357, p. 2934.
144. Chakraborty R. et al. Loading rate effect on nanohardness of soda-lime-silica glass. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41A, p. 1301-1312.
145. Croitor L., Grabco D. Z., Coropceanu E. B., **Pyrtsac C.** and Fonari M. S. Structure and mechanical features of onedimensional coordination polymer catena- $\{(\mu_2\text{-adipato-O,O})\}$ -bis(pyridine-4-aldoxime)-copper(II)}. *CrystEngComm*, 2015, 17, p. 2450–2458.
146. Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Ленинград: Наука, 1981. 235 с.
147. Бернер Р. и Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. М: Мир, 1961. 272 с.
148. Скворцова Н. П. и др. Локализация пластической деформации в кристаллах фтористого кальция при повышенных температурах. *ФТТ*, 2008, 50(4), с. 639-643.
149. Grabco D. et al. Thermal evolution of deformation zones around microindentation in different types of crystal. *Phil. Mag. A.*, 2002, 82(10), p. 2207-2215.

150. Grabco D. Dislocation-disclination mechanism of deformation under microindentation. *Mold. J. Phys. Sci.*, 2002, 3, p. 94-103.
151. Грабко Д. З., **Пырцак К. М.**, Шикимака О. А. Отклик кристалла-подложки композитной структуры *Cu/MgO* на воздействие локальных нагрузок. Деформация и разрушение материалов, 2011, №2, с. 40-46.
152. Tuck J.R. et al. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coating Technology*, 2001, 139, p. 63-74.
153. Buckle H. In book "The Science of Hardness Testing and Its Research Application". Editors: J. W. Westbrook and H. Conrad (Metals Park, OH: American Society for Materials), 1973, 453 p.
154. Tam E. et al. Combination of instrumented nanoindentation and scanning probe microscopy for adequate mechanical surface testing. *J. Materials Science and Technology*, 2009, 25(1), p. 63-68.
155. Grabco D. Z., **Pyrtsak K. M.**, Gimpu L. Z., Volodina G. F. Mechanical properties of the coating/substrate composite system: Nanostructured copper films on a *LiF* substrate. *Surf Eng Appl Elect.* 2016, 52(4), p. 319—333.
156. Грабко Д.З., **Пырцак К.М.** Ответная реакция структуры *Cu/LiF* на внедрение индентора Виккерса. Труды 48<sup>й</sup> Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», посвященной памяти М. А. Криштала, 15-18 сентября 2009, Толльяти, Россия, с. 195-197.
157. **Пырцак К. М.** Эволюция формирования дислокационных зон в подложке структуры *Cu/MgO* с ростом нагрузки при микроиндентировании. VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября 2009, Москва, Россия, с. 66-69.
158. **Pyrtsak C.** Hardness of *Cu/LiF* composite structure under dynamical indentation. 6<sup>th</sup> International conference on materials science and condensed mater physics, Chisinau, Moldova, September 11-14, 2012, p. 231.
159. Amstrong R.W., Shin H., Ruff A.W. Elastic-plastic effect during very low-load hardness testing of copper. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(3), p. 1037-1043.
160. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материала. М.: Наука, 1983. 281 с.
161. Durst K. et al. Indentation size effect in metallic materials: modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations. *Acta Materialia*, 2006, 54, p. 2547-2555.

162. Stelmashenko N. A. et al. Microindentations on *W* and *Mo* oriented single crystals: an STM study. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, 41(10), p. 2855-2865.
163. Ma Q. and Clarke David R. Size dependent hardness of silver single crystals. *Journal of Material Research*, 1995, 10(04), p. 853-863.
164. Swadener J. G. et al. A mechanistic description of combined hardening and size effects. *Scripta Materialia*, 2002, 47, p. 343-348.
165. **Pyrtsac C. M.** The plasticity index of *Cu* films with different thicknesses on hard substrate. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP 2016, September 12-16, 2016. ABSTRACTS. Chişinău 2016. 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP-2016, September 12-16, 2016, Chişinău, Moldova Republic, p. 164.
166. Grabco D. Z. and **Pyrtsac C. M.** Indentation and plastic properties of *MgO* single crystals in nano and submicrovolumes. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP 2016, September 12-16, 2016. ABSTRACTS. Chişinău 2016. 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP-2016, September 12-16, 2016. Chişinău, Moldova Republic, p. 224.
167. Grabco D., **Pyrtsac C.**, Ghimpu L. Hardness of the *Cu* thin films grown on the *MgO* substrate. Book of abstracts of the 7<sup>th</sup> International Conference MSCMP-2014, September 16-19, 2014, p. 156.
168. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125, p. 322–330.
169. Грабко Д. З., **Пырцак К. М.**, Гимпу, Л. З. Специфика деформирования при динамическом индентировании структуры *Cu/MgO*, полученной методом магнетронного распыления. Вестник Тамбовского Гос. Ун-та, Серия: Естеств. и техн. науки, 2013, том. 18, вып. 4, с. 1796-1798.
170. Грабко Д. З., **Пырцак К.М.** Специфика формирования дислокационных розеток в подложке при микроиндентировании структуры *Cu/MgO*. Первые Московские чтения по проблемам прочности материалов, 1-3 декабря 2009, Москва, Россия, с. 58.
171. Grabco D., Shikimaka O. and Harea E. Translation–rotation plasticity as basic mechanism of plastic deformation in macro-, micro- and nanoindentation processes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41, 074016 (9pp).
172. Grabco D. and Harea E. “Pop-out” effect in *ITO/Si* and *SnO<sub>2</sub>/Si* structures. *Surf. Eng.&Appl. Electrochem.*, 2013, Vol. 49, No. 1, p. 36-41.

173. Grabco D., Prisacaru A., Shikimaka O., Harea E., **Pyrtsac C.** and Branishte T. Microstructuring of silicon crystal surface for solar cell application. Proceeding of the 8<sup>th</sup> International Conference “Microelectronics and Computer Science”, October 22-25, 2014, Chisinau, Moldova, p. 117-120.
174. **Pyrtsac Constantin.** Nanoindentation measurements of *Cu* films with different thicknesses deposited on a single crystalline *Si* substrate. Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, NATO Science for Peace and Security. Springer Science-Business Media Dordrecht, Series A: Chemistry and Biology, 2015, p. 73-83.
175. **Pyrtsac Constantin.** Features of nanoindentation of different thickness *Cu* films deposited on a substrate of *Si* single crystals, Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, book of abstracts, Sozopol, Bulgaria, 29.05-06.06.2014, p. 24
176. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
177. Cottrel A. H. Dislocation and plastic flow in crystals. Oxford at the Clarendon Press, 1953, 270 p.
178. Stone D. et al. An investigation of hardness and adhesion of sputter-deposited aluminum on silicon by utilizing a continuous indentation test. *J. Mater. Res.*, 1988, V. 3, p. 141-147.
179. Shikimaka O., Prisacaru A. and **Pyrtsac C.** Peculiarities of phase transformation in crystalline silicon under local loading. 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 2010, p. 127.
180. Bradby J. et al. Transmission electron microscopy observation of deformation microstructure under spherical indentation in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, p. 3749.
181. Zarudi I. et al. The difference of phase distributions in silicon after indentation with Berkovich and spherical indenters. *Acta Materialia*, 2005, 53, p. 4795–4800.
182. Zarudi I. et al. Microstructures of phases in indented silicon: A high resolution Characterization. *Applied Physics Letters*, 2003, V.82, Nr. 6, p. 874-876.
183. Yan Y. et al. Load effects on the phase transformation of single-crystal silicon during nanoindentation tests. *MSEA*, 2006, 423, p. 19–23.
184. Rao R. et al. Nanoindentation Induced Phase Transformation in Silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 254, 5, p. 1415-1422.
185. Rao R. et al. Patterning of silicon by indentation and chemical etching. *Applied Physics Letters*, 2007, 91.12: p. 123113.

186. Zarudi I. and Zhang L. C. Structure changes in mono-crystalline silicon subjected to indentation - experimental findings. *Tribology International*, 1999, V. 32, p. 701–712.
187. Grabco D. et al. Elastoplastic response of *TCO/Si* coated systems to local loading. Chapter in book: *Horizons in World Physics. Volume 277*, Nova Science Publisher, Inc., 2012, 20 p.
188. Grabco D., et al. Anomalous Dissolution of Microindentation Deformed Zone of *ITO/Si* Coated System. *Phys. Stat. Sol. C*, 2009, v. 6, nr.5, p. 1295-1298.
189. Grabco D. et al. Deformation Peculiarities in Bidimensional Structure *ITO/n-Si* under Concentrated Load Action. *Proceeding of the 4<sup>th</sup> Intern.Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chişinău, Sept. 15-17, 2005, p. 70-73.
190. Боярская Ю. С., Грабко Д. З., Пишкова Д. С., Шутова С. С. Дислокационные структуры и подвижность дислокаций при индентировании ионных кристаллов – В сб.: Деформирование кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки. Кишинев: Штиинца, 1978, с. 68-87.
191. Симашко С. Р. Деформирование кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки. Сб. статей. Кишинев: Штиинца, 1978, 128 с.
192. Вальковская М. И., Пушкаш Б. М., Марончук Э. Е. Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1984, 107 с.
193. Головин Ю. И. и др., Кинетические особенности деформации твердых тел в нано- и микрообъемах. *ФТТ*, 2005, т. 47, вып. 6, с. 961-973.
194. Grabco D. Z., Shikimaka O. A., Elisa M., Sava B. A., Boroica L., **Pyrtsak K.**, Prisacaru A., Danitsa Z., Feraru I., and Ursu D. Features of the Mechanical Properties of Phosphate Glasses Doped with Rare Eart Element sunder Indentation. *Surface engineering and applied electrochemistry*, 2012, Vol. 48, No. 4, p. 365-374.
195. Zuev L.B. et al. Phenomenology of wave processes in a localized plastic flow. *Phys. Solid State*, 2001, Vol. 43, Iss. 8, p. 1483-1487.
196. Danilov V.I. et al. Macrolocalization of plastic strain in creep of fine-grain aluminum. *Tech. Phys.*, 2005, Vol. 50, Iss. 3, p. 376-379.
197. Dey A. et al. Enhancement in nanohardness of soda-lime-silica glass. *J. Non. Cryst. Solids*, 2011, Vol. 357, Iss. 15, p. 2934-2940.
198. Hirth J. P. and Lothe J. *Theory of dislocations*, New York, 1982, 872 p.
199. Nye J. F. Some geometrical relations in dislocated crystals. *Acta Metall*, 1953, V.1, nr. 2, p. 153-162.

200. Huang Y. et al. A model of size effects in nano-indentation. *J. mech. Phys. Solids*, 2006, 54, p. 1668-1686.
201. Gao H. et al. Mechanism-based strain gradient plasticity-I. Theory. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999, 47, p. 1239-1263.
202. Taylor G. I. The mechanism of plastic deformation of crystals. *J. Inst. Metals*, 1938, 62, p. 307.
203. Voyiadjis G. Z. and Peters R. Size effect in nanoindentation: an experimental and analytical study. *Acta Mech.*, 2010, 211, p. 131-153.

## Anexa 1. Compoziția de fază și microstructura SA *Cu/LiF*

Din analiza difractogramei prezentată în Figura A1.1 observăm un maxim a liniei spectrale *Cu(111)* în comparare cu restul liniilor spectrale a cuprului.

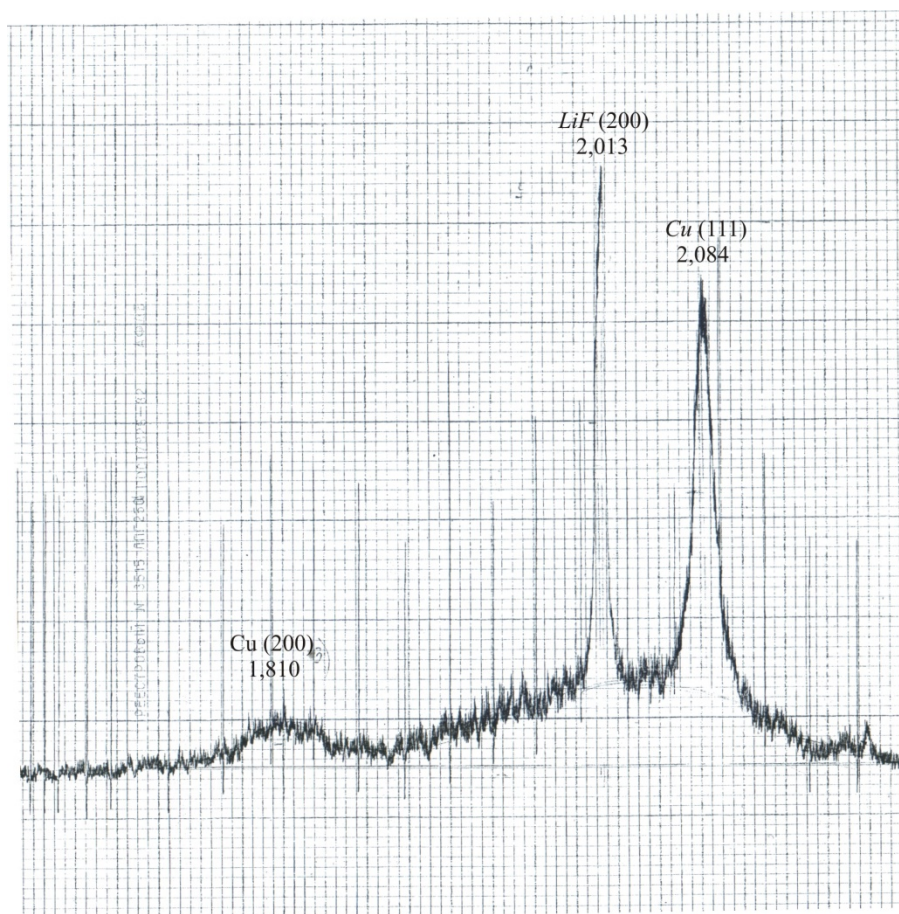


Fig. A1.1. Difractograma SA *Cu/LiF* ( $t_3=1000$  nm) obținută la difractometrul de raze- $X$  ДРОН- $YM1$  (radiație  $FeK_\alpha$  filtru  $Mn$ , metoda  $\Theta/2\Theta$ )

Astfel filmul de *Cu* crescut pe monocristalul *LiF* posedă o structură nanocristalină cu textura predominantă a cristalelor de *Cu* în planul (111). Dimensiunile nanocristalelor orientate în planul (111) sunt de aproximativ  $D_{[111]} \approx 50$  nm. O parte mică a nanocristalelor sunt orientate în planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]} \approx 8$  nm. De asemenea, s-a observat în afară de maximele *LiF(200)* și *Cu(111)* este prezent un maxim difuz al intensității, ce ne indică că în procesul de pulverizare a filmului de *Cu* se formează un strat amorf dintre substratul *LiF* și filmul de *Cu*.



## Anexa 2. Compoziția de fază și microstructura SA *Cu/MgO*

Din analiza difractogramei prezentată în Figura A2.1 observăm un maxim a liniei spectrale *Cu(111)* în comparație cu restul liniilor spectrale a cuprului.

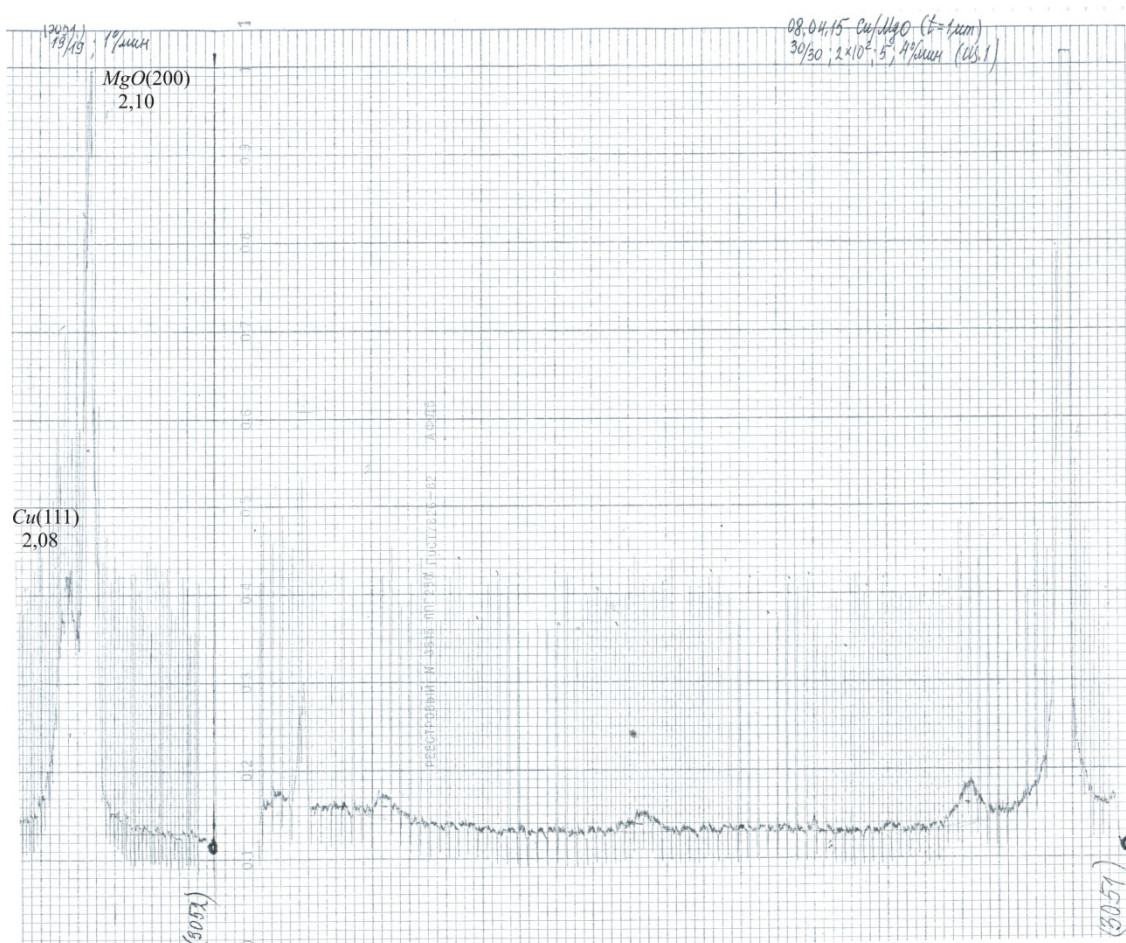


Fig. A2.1. Difractograma SA *Cu/MgO* ( $t_3=1000$  nm) obținută la difractometrul de raze-X ДРОН-УМ1 (radiație  $FeK_\alpha$  filtru *Mn*, metoda  $\Theta/2\Theta$ )

Filmul de *Cu* crescut pe monocristalul *MgO* posedă o structură nanocrystalină cu textura predominantă a cristalelor de *Cu* în planul (111). Dimensiunile nanocrystalinelor orientate în planul (111) sunt de aproximativ  $D_{[111]} \approx 25$  nm. O parte mică a nanocrystalinelor sunt orientate în planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]} \approx (8 \div 5)$  nm.

### Anexa 3. Compoziția de fază și microstructura SA Cu/Si

Din analiza difractogramei prezentată în Figura A3.1 observăm un maxim a liniei spectrale  $Cu(111)$  în comparare cu restul liniilor spectrale a cuprului.

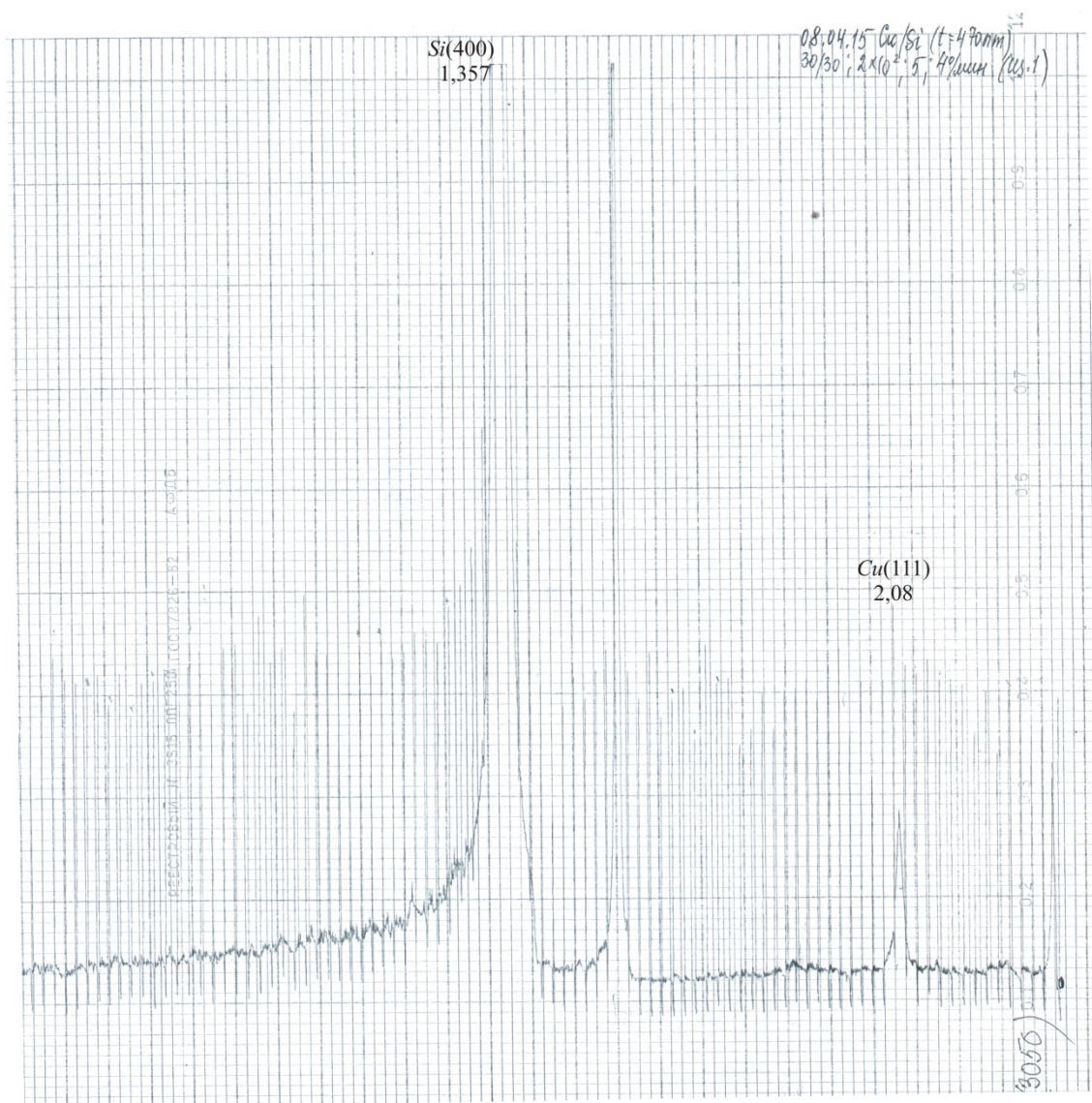


Fig. A3.1. Difractograma SA Cu/Si ( $t_2=470$  nm) obținută la difractometrul de raze-X ДРОН-УМ1 (radiație  $FeK_\alpha$  filtru Mn, metoda  $\Theta/2\Theta$ )

Similar SA Cu/MgO filmul de Cu crescut pe monocristalul Si posedă o structură nanocristalină cu textura predominantă a cristalelor de Cu în planul (111). Dimensiunile nanocristalelor orientate în planul (111) sunt de aproximativ  $D_{[111]} \approx 25$  nm. O parte mică a nanocristalelor sunt orientate în planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]} \approx (8 \div 5)$  nm.

**Anexa 4.** Cercetarea proprietăților mecanice prin metoda de indentare statică (indentorul Vickers) a SA *Cu/LiF* obținute prin metoda de pulverizare termică

**Extras din articolul:** [156] Грабко Д. З., Пырцак К. М. Ответная реакция структуры *Cu/LiF* на внедрение индентора Виккерса. Сборник трудов 48-й Международной конференции „Актуальные Проблемы Прочности”, Тольятти, ТГУ, 2009, с. 195-197.

În calitate de obiect de studiu a fost aleasă sistema acoperită (SA) *Cu/LiF*, tip moale-pe-moale („soft-on-soft”, *engl.*), componentele căreia au multe caracteristici comune: aparțin unei și aceiași structuri cubice, posedă valori similare de microduritate ( $H_V \approx 1,0$  GPa pentru *Cu* și  $H_V \approx 1,1$  GPa pentru *LiF*) și proprietăți plastice suficient de înalte. Grosimea filmului de *Cu* ( $t$ ), crescută pe substratul *LiF* monocristalin prin pulverizarea termică a fost de  $\approx 100$  nm. Microindentarea cvasistatică a fost efectuată la microdurimetru PMT-3. Sarcinile aplicate indentorului Vickers au variat între  $(0,02 \div 0,7)$  N.

Măsurările au arătat că microduritatea SA pentru întregul interval de sarcini a fost cu  $10 \div 15\%$  mai mare decât microduritatea monocristalului *LiF*. În conformitate cu [60], curba dependenței durității de sarcină  $H(P)$ , sau în mod similar  $H(\beta)$ , obținută prin indentare dinamică, poate fi selectată în 5 domenii principale: 1- feedbackul pur elastic ( $\beta \ll 0,1$ ); 2 – feedbackul elasto-plastic predominant al filmului ( $\beta < 0,1$ ); 3 – feedbackul mixt elasto-plastic al filmului și substratului ( $\beta = 0,1 \div 0,5$ ); 4 – feedbackul mixt elasto-plastic cu contribuția dominantă a substratului ( $\beta = 0,5 \div 1$  și  $1 \div 10$ ); și 5 - feedback datorit contribuției pe deplin al substratului ( $\beta > 10$ ). În lucrarea noastră, parametrul  $\beta$  a fost semnificativ mai mare decât  $\beta = 1$  variind între  $\beta = (9 \div 48)$ . Astfel, cercetările efectuate se referă la domeniul 5 conform clasificării [60].

Având în vedere această clasificare nu ar fi de așteptat contribuția filmului la comportamentul SA, iar materialul testat ar trebui să răspundă la impactul sarcinii locale externe ca și cum ar fi numai monocristal de *LiF*. Cu toate acestea, așa cum se arată în Tabelul A2.1, rezultatele obținute indică faptul că, în ciuda grosimii submicronice ale filmului de *Cu*, impactul acestuia afectează asupra valorilor microdurității SA. Informații suplimentare despre contribuția filmului de *Cu* în specificul de deformare a SA au fost obținute datorită studiului microstructurii amprentelor (Figura A4.1) și rozetelor dislocaționale din jurul amprentelor pe suprafața substratului *LIF*.

Tabelul A4.1. Dependența „microdurețea-sarcină” pentru monocristalul *LiF* și SA *Cu/LiF*.

P, N	Microdurețea H, GPa	
	<i>LiF</i>	<i>Cu/LiF</i>
0,05	1,390	1,600
0,1	1,245	1,370
0,15	1,150	1,280
0,3	1,125	1,250
0,5	1,110	1,230
0,7	1,080	1,200

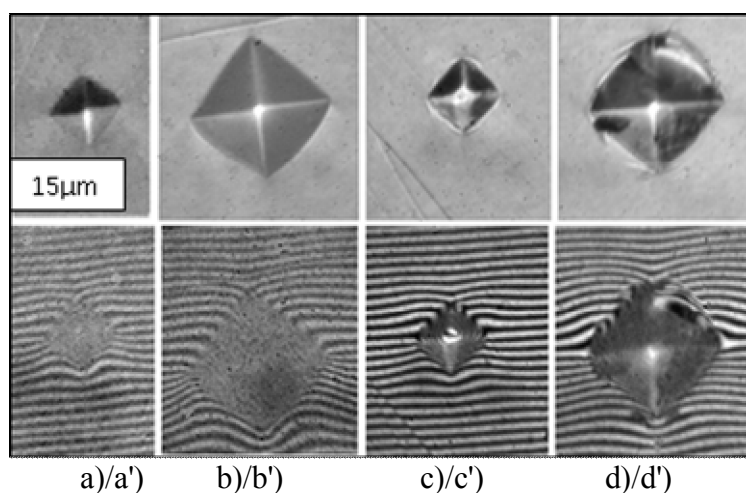


Fig. A4.1 Microstructura amprentelor a)-d) și relieful suprafeței din jurul lor în regim de interferență a')- d'), depuse pe planul (001) al substratului *LiF* a), a'), b), b') și SA *Cu/LiF* c), c'), d), d'). *P, H* – 0,2 a), a'), c), c') și 0,7 – b), b'), d), d').

Având în vedere această clasificare nu ar fi de așteptat contribuția filmului la comportamentul SA, iar materialul testat ar trebui să răspundă la impactul sarcinii locale externe ca și cum ar fi numai monocristal de *LiF*. Cu toate acestea, așa cum se arată în Tabelul A2.1, rezultatele obținute indică faptul că, în ciuda grosimii submicronice ale filmului de *Cu*, impactul acestuia afectează asupra valorilor microdureții SA. Informații suplimentare despre contribuția filmului de *Cu* în specificul de deformare a SA au fost obținute datorită studiului microstructurii amprentelor (Figura A4.1) și rozetelor dislocaționale din jurul amprentelor pe suprafața substratului *LIF*.

A fost evidențiată o diferență semnificativă la dimensiunea structurilor dislocaționale formate pe monocristalul *LiF* și identificate pe suprafața substratului, după îndepărtarea filmului de cupru (Figura A4.2). Razele dislocaționale pe substrat sunt mai scurte ( $5 \div 13\%$ ), dar cu mai multe rânduri decât pe monocristalul *LiF*, ceea ce indică faptul despre creșterea alunecării

transversale în substrat, comparativ cu originalul monocristal *LiF*. Efectul este mai pronunțat la sarcini mari.

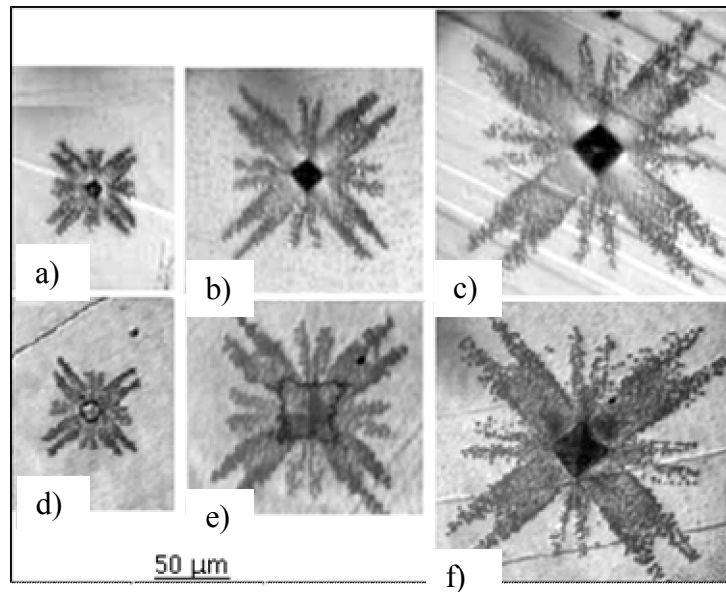


Fig. A4.2. Rozetele dislocaționale, evidențiate prin tratament chimic selectiv pe planul (001) al monocristalului *LiF* a)-c) și pe suprafața substratului *LiF* după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* d)-f).  $P, H$ : 0,05 – a), d); 0,2 – b), e); 0,5 – c), f).

Studiul proprietăților mecanice și specificului deformării SA *Cu/LiF* (microduritate, microstructura și topografia suprafeței în jurul amprentelor, structura dislocațională a amprentelor) a arătat că și la sarcini relativ mari ( $P \gg 10$  N) aportul filmului la feedback-ul SA *Cu/LiF* este destul de prominent, și nu trebuie să fie neglijat în studiul materialelor, cum ar fi „film subțire/substrat”.

**Anexa 5.** Cercetarea proprietățile mecanice prin metoda de indentare statică (indentorul Vickers) a SA *Cu/MgO* obținute prin metoda de pulverizare termică

**Extras din articolul:** [151] Грабко Д. З., Пырцак К. М., Шикимака О. А. Отклик кристалла-подложки композитной структуры *Cu/MgO* на воздействие локальных нагрузок. Деформация и разрушение материалов, 2011, №2, с. 40-46.

În lucrare au fost studiate particularitățile apariției structurilor dislocaționale în substratul *MgO* a sistemului acoperit (SA) *Cu/MgO* la aplicarea sarcinii concentrate (microindentare). În literatura de specialitate există păreri diferite referitor la mărimea sarcinii critice mai jos de care în SA de tip „film/substrat” toată deformația sub amprentă se concentrează numai în film, iar după depășirea acestei valori deformația se distribuie și în substrat.

În ciuda numărului mare de date acumulate în literatura de specialitate cu privire la deformarea SA la micro- și nanoindentare, până în prezent, nu există dovezi directe despre fizica procesului la nivel dislocațional. Nu se știe cum și când substratul începe să influențeze răspunsul sarcinii exterioare, care este evoluția procesului în funcție de mărimea sarcinii aplicate SA. Elucidarea acestor probleme și a fost obiectul studiului actual.

Grosimea ( $t$ ) a filmului de *Cu* crescut pe un substrat de *MgO* monocristalin, fata (001), prin depunere termică în vid a fost  $\approx 400$  nm. Microindentarea a fost efectuată la aparatul microdurimetru PMT-3. Orientarea diagonalelor amprentelor a corespuns direcțiilor  $\langle 100 \rangle$  ale substratului *MgO*. Sarcinile aplicate asupra indentorului Vickers variaua între  $(0,01 \div 2,0)$  H.

Îndepărtarea stratului de cupru pentru a dezvălui structurile dislocaționale pe suprafața substratului *MgO* a fost realizată cu soluția ( $70\%HNO_3 + 30\%CH_3COOH$ ), timp de 1 c. Evidențierea rozetelor dislocaționale pe suprafața substratului *MgO* a fost efectuată prin corodare chimică selectivă în soluția: (5 părți ale sol. conc. de  $NH_4Cl + 1$  parte  $H_2O + 1$  parte  $H_2SO_4$  conc.), timp de 15 min. Studiul microstructurii și măsurători cantitative ale zonelor dislocaționale au fost realizate folosind microscopie optică (în modul de reflecție și modul de interferență) și microscopie de forță atomică.

După cum rezultă din Figurile A5.1 și A5.2, relieful suprafeței în imediata apropiere a amprentelor suferă modificări semnificative odată cu creșterea sarcinii. De notat, că se observă o schimbare calitativă în aspectul reliefului atunci când sarcina se deplasează de la 0,14 N la 0,30 N. Odată cu creșterea în continuare a sarcinii imaginea zonei deformată devine tot mai complicată. Topul dâmburilor se deplasează mai departe de amprentă, iar zona dintre partea de sus a lor și amprenta obține o formă pliată din inele înscrise unul altuia ( $P=(0,3 \div 2,0)$  H). În același timp, apar și lacune fragile în stratul de *Cu* odată cu creșterea sarcinii. Informații

suplimentare au fost obținute datorită studiului structurilor dislocaționale formate în substrat sub amprente. Pentru comparare, la aceleași sarcini au fost depuse amprente și pe *MgO* „pur”. În Figura A5.3 sunt prezentate rozetele dislocaționale respective pentru unele sarcini.

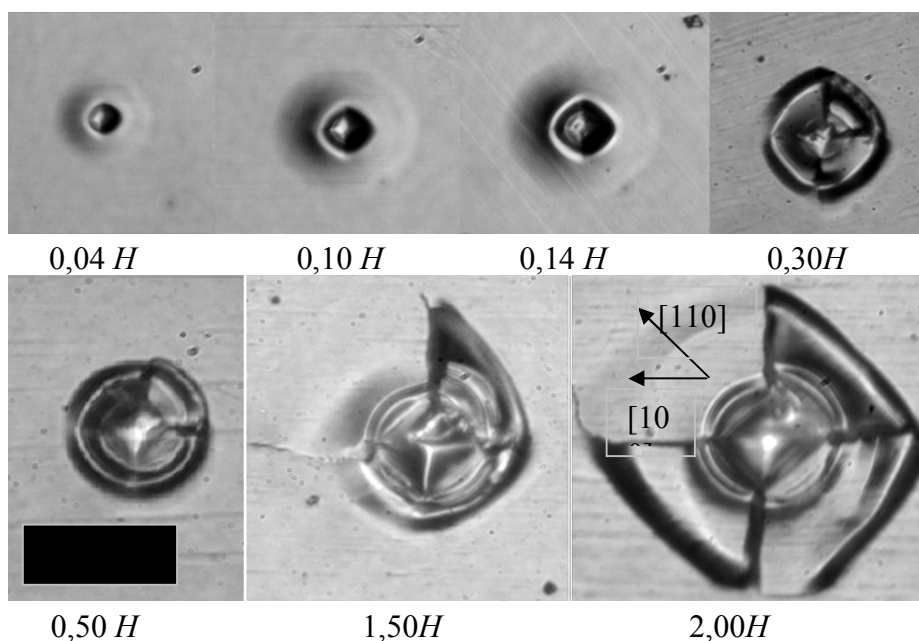


Fig. A5.1. Modificarea microstructurii suprafeței de SA *Cu/MgO* în jurul amprentelor

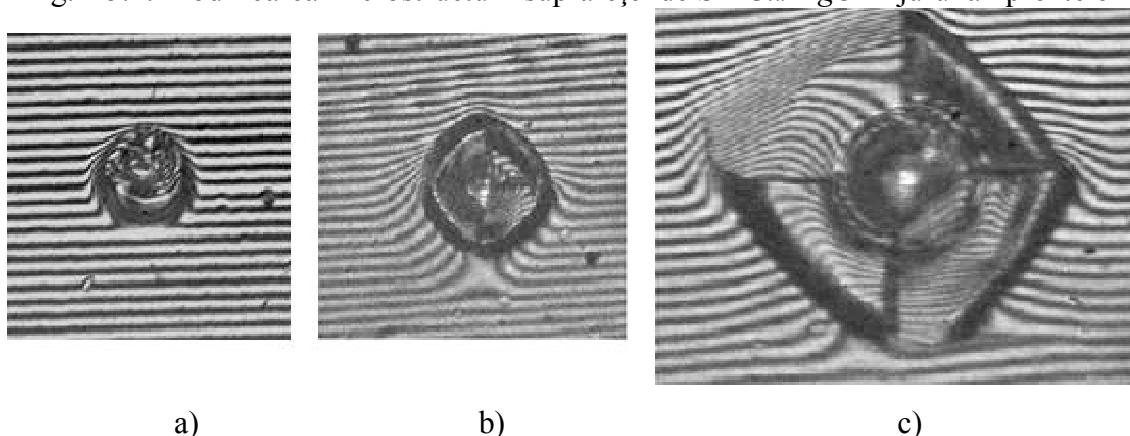


Fig. A5.2. Evoluția topografiei suprafeței în vecinătatea amprentelor cu creșterea  $P$ , imagini înregistrate în regim de interferență.  $P$ , N: a) – 0,2, b) – 0,3, c) – 2,0.

Experimentele au arătat că rozete cu opt raze de dislocații se formează în jurul amprentelor depuse pe suprafața *MgO* „pur”, chiar și la sarcină minimă folosită ( $0,01 \div 0,02$ ) N. Odată cu majorarea sarcinii rozetele se majorează și devin mai complicate, menținând în același timp forma cu opt raze. Atunci când sarcina atinge valoarea de 0,5 N și mai mare în apropierea amprentelor încep să se formeze și fisuri.

Spre deosebire, pe substratul *MgO* sub amprentă depusă pe suprafața SA *Cu/MgO* cu  $P \approx 0,04$  N, pentru care  $\beta \approx (0,5 \div 0,7)$ , sa văzut doar un singur rând de dislocații elicoidale (Figura A4.3b). În locurile în care amprentele au fost depuse la o  $P < 0,04$  N pe suprafața substratului nu au existat semne de rozete dislocaționale. La sarcina  $P = 0,05$  N apare încă un rând de dislocații

elicoidale perpendicular celui precedent. În plus, la o sarcină de 0,07 N, împreună cu raze elicoidale apar primele raze de tip marginal. Și numai atunci când sarcină  $P$  atinge valoarea de 0,15 N rozeta dislocațională dobândește aspectul sau tipic.

Acest rezultat confirmă concluzia că răspunsul substratului la introducerea indentorului în SA  $Cu/MgO$  devine vizibil tocmai la  $P > 0,15$  N, când în substrat este creată structura dislocațională deja bine formată. Aceasta înseamnă că, în ciuda faptului că primele raze dislocaționale apar în substrat la  $\beta \approx 0,5$ , calitativ schimbarea mecanismului de deformare în SA are loc numai atunci când adâncimea relativă a amprentei ( $\beta$ ) depășește valoarea  $\beta \approx 1$ .

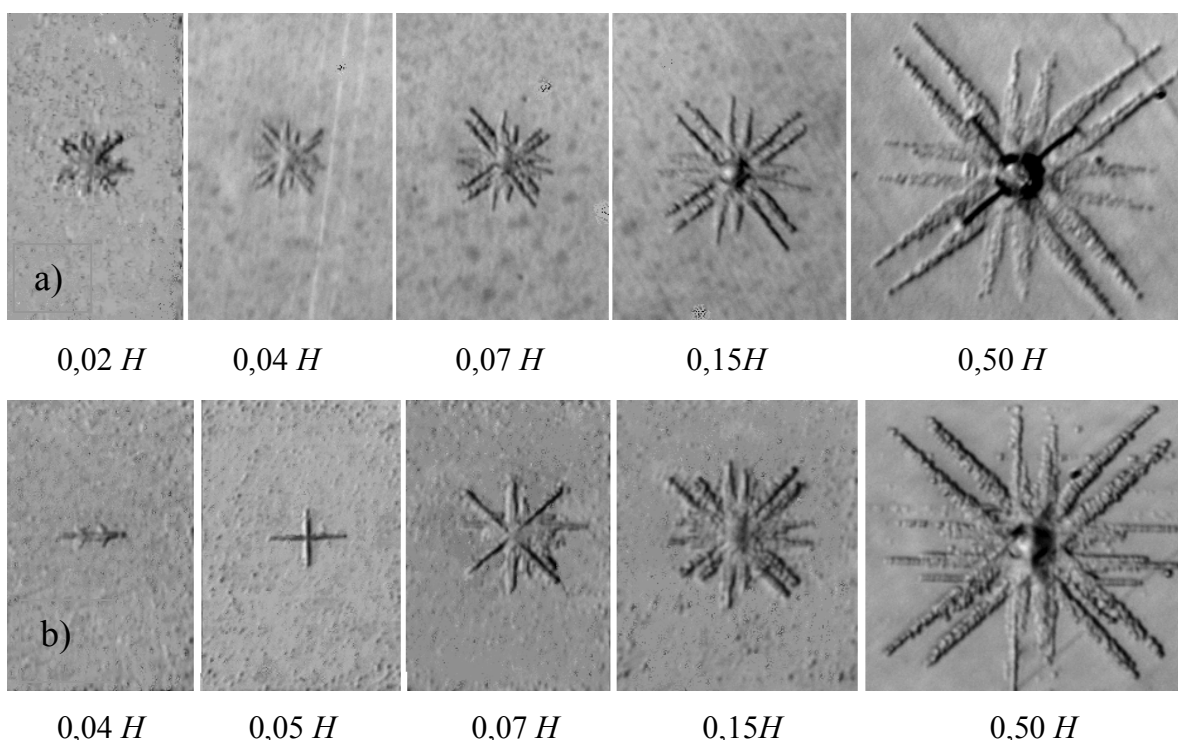


Fig. A5.3. Rozetele dislocaționale din jurul amprentelor depuse pe planul (001)  $MgO$  „pur” a) și cele evidențiate pe suprafața  $MgO$ -substrat după eliminarea filmului de  $Cu$  b).

Astfel, s-au obținut noile date privind interacțiunea film/substrat și s-au stabilit criteriile pentru această interacțiune. A fost relevată existența unei zone speciale de tranziție, în care proprietățile SA sunt determinate de proprietățile de sinteză ale SA film/substrat. La nivel dislocațional s-a demonstrat că efectul substratului se extinde în zona filmului până la  $0,5t$ , iar influența filmului în substrat depășește mai mult de trei ori valoarea  $t$ . De asemenea, a fost arătat că film moale submicronic joacă un rol protector în deformarea substratului dur, micșorându-i fragilitatea și rezultând în scăderea adâncimii zonei deformate.



**Anexa 6.** Tipurile de „pop-in” efecte pe curbele de deformare  $P(h)$  a SA cercetate

Tabelul A6.1. Descrierea detaliată a caracteristicilor efectelor „pop-in” demonstrate de SA cercetate în lucrarea dată

Tipul „pop-in” efectului	Sarcina, $P_i$ , la care apare „pop-in” efectul, mN	Adâncimea, $h_i$ , caracteristică „pop-in” efectului, nm	Cristalele care demonstrează efectul „pop-in”	SA care demonstrează efectul „pop-in”
„pop-in”-1	0,2÷0,5	20÷40	<i>Cu, LiF, MgO</i>	<i>Cu/LiF<sub>470</sub>, Cu/LiF<sub>1000</sub>, Cu/MgO<sub>85</sub>, Cu/MgO<sub>470</sub>, Cu/MgO<sub>1000</sub>, Cu/Si<sub>470</sub>, Cu/Si<sub>1000</sub></i>
„pop-in”-2	1,0÷1,5	25÷100	<i>MgO</i>	<i>Cu/LiF<sub>85</sub>, Cu/LiF<sub>470</sub>, Cu/LiF<sub>1000</sub>, Cu/MgO<sub>470</sub></i>
„pop-in”-3 sau cot	2,5÷3,0	50÷175	<i>Cu, MgO</i>	<i>Cu/LiF<sub>470</sub>, Cu/MgO<sub>470</sub>, Cu/MgO<sub>1000</sub>, Cu/Si<sub>85</sub>, Cu/Si<sub>470</sub>, Cu/Si<sub>1000</sub></i>
„pop-in”-4 sau cot	4,5÷10	50÷300	<i>LiF, MgO</i>	<i>Cu/LiF<sub>85</sub>, Cu/LiF<sub>1000</sub>, Cu/MgO<sub>85</sub></i>

**„Serration” efect pe curbele de deformare  $P(h)$** 

Încă o proprietate comună caracteristică tuturor mostrelor în studiu, monocristale pure și sisteme SA, a fost depistată la procesele de indentare dinamică. Se poate observa că procesul de deformare se petrece relativ omogen, însă curbele  $P(h)$  au un caracter de o ușoară oscilație („serration”) la etapele de încărcare-descărcare. Efectul devine mai evident dacă comparăm toate curbele de penetrare obținute. Astfel, tendința curbelor spre oscilație („serration”) este cea mai pronunțată la cele mai ușoare sarcini ((3÷50) mN) (Figurile 5.2, 5.4). O anumită schimbare a deformării are loc cu creșterea sarcinii maxime și procesul de indentare obține un caracter mai lent (Figura 5.3). O asemenea regularitate a fost observată la cercetările noastre anterioare la nanoindentare a materialelor metal-organice, SA sticloase  $SiO_2-P_2O_5-Nd_2O_3$ /sticlă silico-calco-sodică, sisteme acoperite  $ITO/Si$  și  $SnO_2/Si$  [137, 138, 187, 193, 194]. Apariția efectului „serration” la diferite materiale ne sugerează ideea despre universalitatea efectului de oscilație la procesul de indentare dinamică care poate să dispună de o origine comună. Oscilațiile dezvoltate pe curbele sarcina-deplasare ne permit să facem presupunere despre caracterul ondulatoriu al transferului elasto-plastic de masă în zona tensiunilor tangențiale (de forfecare) maxime la aplicarea sarcinii concentrate, și în special, la nano- microindentare. Efectul de oscilație corelează cu conceptul de caracter ondulatoriu al deformării plastice, teoretic dezvoltat și experimental confirmat prin cercetarea cristalelor supuse acțiunii sarcinii monoaxiale de Zuev și colab. [133, 196].

Curbele  $P(h)$  caracterizate mai sus sunt în concordanță și cu rezultatele Dey cu colaboratorii obținute la nanoindentarea sticlelor silico-calco-sodice cu diferite viteze de aplicare a sarcinii [197]. Autorii au observat, de asemenea, oscilații pe curbe  $P(h)$ , numite „defecte zimțate” („serration”), în cazul de indentare cu rata de penetrare scăzută ( $v_{in}=10$  mN/s), și o creștere a omogenității pe curbele  $P(h)$ , efectul de reducere a serration-oscilații, când viteza creștea progresiv (până la  $v_{in}=20000$  mN/s).

După cum sa menționat mai sus, un efect similar - creșterea omogenității procesului, a fost detectat la indentare odată cu creșterea sarcinii pe probele noastre. Ca exemplu în Figura A7.1 avem aspectul curbelor  $P(h)$  înregistrate cu diferită viteză pe monocristalul  $MgO$ . Vedem că la viteze mai mici (0,5 mN/s) (Figura A7.1a), b) „serration” efect este mult mai pronunțat decât la viteza cu un ordin mai mare (5 mN/s) (Figura A7.1c). De fapt, având în vedere că în experimentele noastre durata de încărcare și descărcare a fost egală pentru toate sarcinile (20 s), viteza procesului de penetrare a indentorului ( $v_{in}$ ) creștea cu mai mult de un ordin la trecerea de

la cea mai mică sarcină (2 mN) la cea mai mare (900 mN). Factorul responsabil pentru creșterea omogenității procesului de deformare cu creșterea  $v_{in}$  ar putea fi capacitate limitată a materialului la relaxarea tensiunilor interne care se acumulează în decursul indentării.

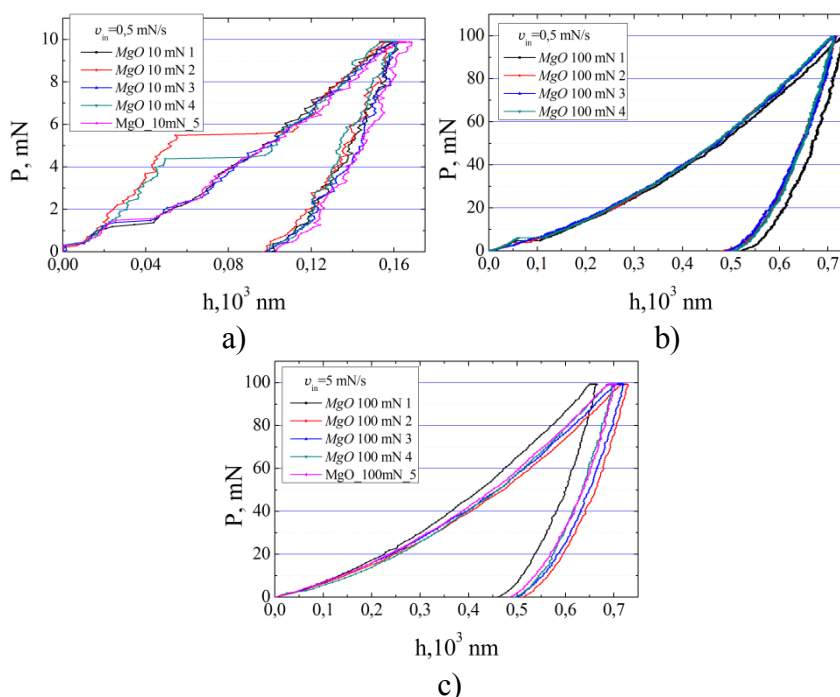


Fig. A7.1. Dependențele „sarcină-adâncime”,  $P(h)$ , înregistrate cu diferite viteze pe monocristalul  $MgO$ : a), b)- $v_{in}=0,5$  mN/s, c)- $v_{in}=5$  mN/s.

La o viteză joasă de aplicarea sarcinii feedback-ul probei constă dintr-o serie de deplasări succesive de translații atomice returnabile (de relaxare), inelastice și elasto-plastice, manifestate pe curba „sarcina-adâncime” în formă de oscilații. Cu cât viteza de aplicare a sarcinii crește, cu atât de mai puțin timp dispune materialul pentru a reconstrui structura atomică locală, respectiv, cu atât mai mare devine aportul mișcării de translație a indenterului, ce sporește omogenitatea procesului.

**Anexa 8.** Schemele de deformare plastică ale SA de tip *Cu*/substrat

**Schemele de deformare plastică ale sistemelor acoperite la nano-microindentare**

Așadar, în urma cercetărilor efectuate s-a constatat că sistemele acoperite  $MM_i$ ,  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  demonstrează, pe de o parte, proprietăți și regularități comune în procesele de deformare plastică. Pe de altă parte, fiecare SA în parte a manifestat particularități specifice ale parametrilor mecanici caracteristici unui material unicat, cum ar fi modulul de elasticitate Young, nano- și microduritatea, răspuns (feedback) diferit la procesul de indentare dinamică.

Tabelul A8.1. Modificarea adâncimii maxime ( $h_{max}$ ) și a adâncimii relative ( $\beta$ ) de valoarea sarcinii  $P$  la testările de nano- microindentare a SA studiate în lucrare

$P_{max}$ , mN	<i>Cu/LiF</i> , $MM_i$			<i>Cu/MgO</i> , $MD_{ic}$			<i>Cu/Si</i> , $MD_c$		
	$t_{Cu}$ , nm	$h_{max}$ , nm	$\beta$	$t_{Cu}$ , nm	$h_{max}$ , nm	$\beta$	$t_{Cu}$ , nm	$h_{max}$ , nm	$\beta$
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>85</b>	170	2	<b>85</b>	45	0,53	<b>85</b>	-	-
<b>10</b>		460	5,4		160	2		160	2
<b>100</b>		1850	22		800	9,5		750	9
<b>300</b>		3300	39		1300	15		1400	16
<b>900</b>		5500	65		2400	28		2400	28
<b>2</b>	<b>470</b>	95	0,2	<b>470</b>	65	0,14	<b>470</b>	110	0,23
<b>10</b>		450	1		250	0,53		260	0,55
<b>100</b>		1900	4		900	1,9		900	2,0
<b>300</b>		3400	7,2		1650	3,5		1550	3,3
<b>900</b>		5600	12		2500	5,3		2600	5,5
<b>2</b>	<b>1000</b>	110	0,1	<b>1000</b>	110	0,11	<b>1000</b>	100	0,1
<b>10</b>		485	0,5		300	0,3		300	0,3
<b>100</b>		1800	1,8		1150	1,15		1100	1,1
<b>300</b>		3250	3,3		1900	1,9		1750	1,75
<b>900</b>		5400	5,2		3000	3		2750	2,8

Pentru a confirma cele de mai sus, vom analiza cum se modifică valoarea medie a adâncimii amprentelor ( $h_{max}$  și  $\beta$ ) odată cu majorarea sarcinii și grosimea filmului de *Cu*. Din Tabelul A8.1 putem constata că adâncimea amprentelor pentru toate probele crește esențial cu majorarea sarcinii. Spre exemplu, pentru SA *Cu/LiF* ( $t_{Cu}=85$  nm) la  $P_{max}=2$  mN  $h_{max}=170$  nm, adică de 2 ori depășește grosimea filmului de *Cu* ( $\beta=2$ ), iar pentru  $P_{max}=900$  mN  $h_{max}=5500$  nm depășind grosimea filmului deja de 65 ori ( $\beta=65$ ). Însă, dacă analizăm variațiile adâncimii amprentelor depuse pe SA *Cu/LiF* ale căror grosimi ale filmului sunt  $t_{Cu}=470$  și 1000 nm se evidențiază un rezultat remarcabil și anume: la sarcini mari valorile adâncimii  $h_{max}$  a amprentelor sunt aproximativ aceleași ca și în cazul SA *Cu/LiF* cu grosimea filmului  $t_{Cu}=85$  nm (vezi datele

din coloana 3, Tabelul A8.1), cu toate că adâncimea relativă a amprentelor ( $\beta$ ) în mod firesc se micșorează (vezi datele din coloana 4, Tabelul A8.1).

În baza dovezilor de mai sus, putem afirma că deformația plastică a SA *Cu/LiF* pentru sarcini  $P_{max} \geq 10$  mN se concentrează în volumul substratului SA, iar filmul depune o rezistență nesemnificativă în procesul penetrării indentorului. Această ipoteză este confirmată prin compararea rezultatelor deformării pe monocristalul *LiF* și anume: pentru  $P_{max} = 10, 100, 300, 900$  mN valoarea medie a adâncimii amprentelor sunt respectiv  $h_{max} = 430, 1850, 3200, 5500$  nm și în limita erorilor coincide cu valorile descrise de SA *Cu/LiF*. Legitatea sus menționată se bazează pe valorile apropiate ale durității policristalului *Cu* ( $H_{Cu} = 0,9$  GPa) și monocristalului *LiF* ( $H_{LiF} = 1,2$  GPa), componente utilizate la crearea structurilor complexe *Cu/LiF* de tipul „moale-pe-moale” ( $MM_i$ ).

Spre deosebire de SA *Cu/LiF* de tipul  $MM_i$ , în cazul SA de tipul „moale-pe-dur”  $MD_{ic}$  (*Cu/MgO*) și  $MD_c$  (*Cu/Si*) se evidențiază dependența adâncimii  $h_{max}$  de grosimea filmului de *Cu*, și anume, la aceleași valori ale sarcinii aplicate ( $P_{max}$ ) adâncimea amprentelor se mărește odată cu mărirea grosimii filmului. De exemplu, pentru  $P_{max} = 300$  mN adâncimea amprentelor  $h_{max}$  pentru diferite grosimi ale filmului ( $t_{Cu}$ ) este 1300, 1650 și 1900 nm în cazul SA de tipul  $MD_{ic}$  și, respectiv, 1400, 1550 și 1750 nm pentru SA de tipul  $MD_c$  (vezi datele din coloanele 6 și 9, Tabelul A8.1). Totodată, adâncimea relativă de penetrare ( $\beta$ ) a amprentelor depuse pe structurile  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  asemenea structurii  $MM_i$  se micșorează cu creșterea grosimii filmului  $t_{Cu}$ , însă semnificativ mai lent în comparație cu valoarea  $\beta$  ce caracterizează structurile de tip  $MM_i$ . Spre exemplu, pentru cea mai mare valoare a sarcinii  $P_{max} = 900$  mN cu mărirea grosimii filmului ( $t_{Cu} = 85, 470, 1000$  nm) în cazul structurii de tip  $MM_i$   $\beta = 65, 12$  și  $5$ , pe când la structurile de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_c$  avem  $\beta = 28, 5,3$  și  $3$ , și, respectiv,  $\beta = 28, 5,5$  și  $2,8$ . În acest caz evoluția variației adâncimii relative  $\beta$  în mare parte este caracterizată de deformația plastică a substratului, pe când deosebirile sus menționate depind și de diferența valorilor durității componentelor utilizate la crearea SA, tip film/substrat ( $H_{Cu} = 0,9$  GPa,  $H_{MgO} = 8$  GPa,  $H_{Si} = 9$  GPa).

Pentru ilustrarea modificării adâncimii amprentelor în dependență de grosimea filmului și sarcina aplicată, în Figura A8.1 este prezentată o schemă de creare a amprentei în sistemul de tip „film/substrat” cu diferite grosimi ale filmului. Drept exemplu este efectuată schema pe SA *Cu/LiF* (tip  $MM_i$ ). Ușor observăm, că la cele mai mici valori ale sarcinii ( $2 \div 5$  mN) pentru SA-1 adâncimea amprentei ( $h_I$ ) depășește de 2 ori grosimea filmului  $t_I$ , iar pentru valoarea de 300 mN – de  $\approx 40$  ori (Figura A8.1a). Pentru aceleași valori ai sarcinii, în cazul SA-2 aceste mărimi sunt, respectiv, 0,2 și 7,2 ori (Figura A8.1b), iar pentru SA-3 avem, corespunzător, 0,1 și 3,3 ori

(Figura A8.1c). O evoluție similară a formării amprente a fost constatată și pentru sistemele acoperite de tip  $MM_{ic}$  și  $MM_c$ .

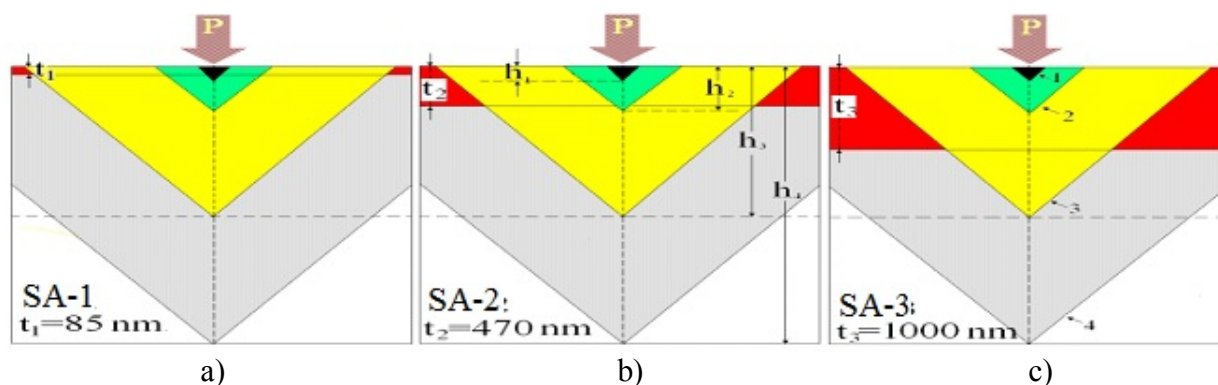


Fig. A8.1. Reprezentarea schematică a formării amprente în structura complexă  $Cu/LiF$  cu diferite grosimi ale filmului: a)-SA -1,  $t_{Cu}=85$  nm, b)-SA -2,  $t_{Cu}=470$  nm, c)-SA -3,  $t_{Cu}=1000$  nm. Crearea structurilor ale SA la acțiunea sarcinii concentrate este reprezentată în dependență de grosimea filmului ( $t_1, t_2, t_3$ ), adâncimea de penetrare a indenterului ( $h_1, h_2, h_3, h_4$ ) în SA pentru patru valori de  $P_{max}$ , mN: 1) 2; 2)10; 3)100; 4) 300.

Datorită faptului că în sistemele de acoperite de tip film/substrat la fiecare sarcină se deformează diferit volum, în material să generează diferite stări tensionate în timpul penetrării și fiecare structură manifestă proprietăți elastice și plastice specifice și deosebite în felul său.

Astfel, particularitățile depistate ale mecanismelor deformației elastice și plastice a sistemelor acoperite încă odată în plus ne demonstrează, că sistemele acoperite (SA) de tip „film/substrat” sunt sisteme complicate cu proprietăți individuale, chiar dacă posedă aceeași compoziție chimică și sunt obținute prin aceeași metodă tehnologică.

**Rezultatele principale ale tezei** au fost publicate în 18 lucrări științifice dintre care 3 articole în reviste internaționale și 2 în reviste naționale de categoria A, 4 articole în culegeri internaționale și 9 rezumate la conferințe internaționale.

**Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:**

1. **Pyrtsac C.** Nanoindentation measurements of *Cu* films with different thicknesses deposited on a single crystalline *Si* substrate. In: **Petkov P., Tsiulyanu D., Kulisch W., Popov C. (eds) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, Springer, Dordrecht, 2015, p. 73-83. doi 10.1007/978-94-017-9697-2\_8.**

**Articole în reviste internaționale:**

2. Грабко Д. З., Пырцак К. М. и Гимпу Л. З. Специфика деформирования при динамическом индентировании структуры *Cu/MgO*, полученной методом магнетронного распыления. În: **Вестник Томского государственного университета, Серия: естественные и технические науки**, 2013, том. 18, вып. 4, с.1796-1798, ISSN: 1810-0198.
3. Грабко Д. З., Пырцак К. М. и Шикимака О. А. Отклик кристалла-подложки композитной структуры *Cu/MgO* на воздействие локальных нагрузок. În: **Деформация и разрушение материалов**, 2011, № 2, с.37-45, ISSN: 1814-4632.

**Articole în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:**

4. Grabco D. Z., **Pyrtsac K. M.** și Shikimaka O.A. Mechanical properties of polycrystalline copper and single-crystal *LiF* initial components for composite system *Cu/LiF*. În: **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, categoria A, 2016, 52(3), p. 233-241, ISSN 1068-3755, doi 10.3103/S1068375516030066.
5. Grabco D. Z., **Pyrtsac K. M.**, Ghimpu L. Z. și Volodina G. F. Mechanical properties of the coating/substrate composite system: Nanostructured copper films on a *LiF* substrate. În: **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, categoria A, 2016, 52(4), p. 319-333, ISSN 1068-3755, doi 10.3103/S1068375516040074.

**Articole în culegeri de lucrări ale conferintelor internaționale:**

6. Grabco D., Prisacaru A., Shikimaka O., Harea E., **Pyrtsac C.** and Branishte T. Microstructuring of silicon crystal surface for solar cell application. În: Tezele conferinței: The 8<sup>th</sup> International Conference “Microelectronics and Computer Science”, ISBN 978-9975-45-329-5, October 22-25, 2014, Chisinau, Moldova, p. 117-120.

7. Grabco D., **Pyrtsac C.** and Shikimaka O. Deformation under nano/microindentation of *LiF*, *MgO*, *Si* monocrystals stipulated as support materials for *Cu*/substrate structures. În: Tezele conferinței: The 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ISBN: 978-9975-62-343-8, april 18-20, 2013, Chisinau, Moldova, p. 102-106.
8. Грабко Д. З. и **Пырцак К. М.** Ответная реакция структуры *Cu/LiF* на внедрение индентора Викакерса În: Tezele conferinței: Труды 48<sup>ii</sup> Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», посвященной памяти М. А. Криштала, ISBN:978-5-8259-0487-0, 15-18 сентября 2009, Толльяти, Россия, с. 195-197.
9. **Пырцак К. М.** Эволюция формирования дислокационных зон в подложке структуры *Cu/MgO* с ростом нагрузки при микроиндентировании. În: Tezele conferinței: VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября 2009, Москва, Россия, с. 66-69.

**Conferințe internaționale (peste hotare):**

10. **Pyrtsac Constantin.** Features of nanoindentation of different thickness *Cu* films deposited on a substrate of *Si* single crystals. Prezentat la: Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, book of abstracts, Sozopol, Bulgaria, 29.05-06.06.2014, p. 24.
11. Грабко Д. З. и **Пырцак К. М.** Специфика формирования дислокационных розеток в подложке при микроиндентировании структуры *Cu/MgO*. Prezentat la: Первые Московские чтения по проблемам прочности материалов, 1-3 декабря 2009, Москва, Россия, с. 58.

**Conferințe internaționale în republică:**

12. **Pyrtsac C. M.** The plasticity index of *Cu* films with different thicknesses on hard substrate. Prezentat la: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-9787-1-2, september 12-16, 2016, Chișinău, Moldova, p. 168.
13. Grabco D. Z. and **Pyrtsac C. M.** Indentation and plastic properties of *MgO* single crystals in nano and submicrovolumes. Prezentat la: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-9787-1-2, september 12-16, 2016, Chișinău, Moldova, p. 228.
14. Grabco D., **Pyrtsac C.** and Ghimpu L. Hardness of the *Cu* thin films grown on the *MgO* substrate. Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 156.



15. **Pyrtsac C.** Hardness of *Cu/LiF* composite structure under dynamical indentation. Prezentat la: The 6<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-66-290-1, september 11-14, 2012, Chisinau, Moldova, p. 231.
16. Grabco D., Shikimaka O., Harea E. and **Pyrtsac C.** Visualization of undulatory mass transfer in near-surface vicinity of indentation contact zone. Prezentat la: The 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-66-190-4, september 13-17, 2010, Chisinau, Moldova, p. 144.
17. Shikimaka O., Prisacaru A. and **Pyrtsac C.** Peculiarities of phase transformation in crystalline silicon under local loading. Prezentat la: The 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-66-190-4, september 13-17, 2010, Chisinau, Moldova, p. 127.
18. Grabco D., **Pyrtsac C.**, Shikimaka O., Tsyntaru N. and Belevskii S. Indentation Size Effect of *FeW/Steel* Coated Systems. Prezentat la: The 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 23-26, 2008, Chisinau, Moldova, p. 132.

#### **Lista publicațiilor ce nu țin de conținutul tezei**

În afară de publicațiile prezentate mai sus, autorul mai dispune de **17** lucrări științifice: din care **4** articole în reviste internaționale (inclusiv 2 articole cu  $IF > 3,0$ ) și **2** în reviste naționale de categoria A, **1** articol în culegere internațională și **10** rezumate la conferințe internaționale.

#### **Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:**

1. Shikimaka O., Grabco D., Sava B.A., Elisa M., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A. and Barbos Z. Densification contribution as a function of strain rate under indentation of terbium-doped aluminophosphate glass. În: **Journal of Materials Science**, 2016, 51(3), p. 1409-1417, ISSN 0022-2461, doi 10.1007/s10853-015-9460-8 (**IF: 2,302**).
2. Shikimaka O., Burlacu A., Grabco D., Parvan V., **Pyrtsac C.** and Ursaki V. Mechanical properties and Raman scattering investigation under indentation of *CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>* and *CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>*. În: **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2016, 49(20), p. 205302-1—205302-10, ISSN 0022-3727, doi 10.1088/0022-3727/49/20/205302 (**IF: 2,772**).
3. Croitor L., Grabco D. Z., Coropceanu E. B., **Pyrtsac C.** and Fonari M. S. Structure and mechanical features of onedimensional coordination polymercatena- $\{(\mu_2\text{-adipato-O,O'})\text{-bis(pyridine-4-aldoxime)-copper(II)}\}$ . În: **Cryst Eng Comm**, 2015, 17, p. 2450–2458. DOI: 10.1039/c4ce02444c (**IF: 3,474**).
4. Croitor L., Coropceanu E. B., Chisca D., Baca S. G., Jan van Leusen, Kögerler P., Bouroush P., Kravtsov V. Ch., Grabco D., **Pyrtsac C.** and Fonari M. S. Effects of Anion and Bipyridyl

Bridging Ligand Identity on the Co(II) Coordination Networks. În: *Crystal Growth & Design*, 2014, 14, p. 3015-3025. Dx.doi.org/10.1021/cg500646r (IF: 4,891)

**În reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:**

5. Grabco D. Z., Shikimaka O. A., Elisa M., Sava B., Boroica L., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A., Danitsa Z., Feraru I. and Ursu D. Features of the Mechanical Properties of Phosphate Glasses Doped with Rare Earth Elements under Indentation. În: **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, categoria A, 2012, 48(4), p. 365-374. ISSN 1068-3755, doi 10.3103/S1068375512040072
6. Grabco D. Z., Shikimaka O. A., Elisa M., Sava B., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A., Feraru I. and Ursu D. The Surface Morphology and Strength Properties of  $SiO_2$ - $P_2O_5$ - $Nd_2O_3$  Glassy Films. În: **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, categoria A, 2012, 48(5), p. 430-438, ISSN 1068-3755, doi 10.3103/S1068375512050055.

**Articole în culegeri de lucrări ale conferintelor internaționale:**

7. Grabco D., Shikimaka O., Elisa M., Sava B., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A., Feraru I., Barbos Z. and Vreme Ia. Effect of Spin Coating Technique on Mechanical Properties of Silicophosphate Thin Film Doped by Neodymium. În: Tezele conferinței: IFMBE Proceedings: V. Sontea, I. Tiginyanu (Eds.). Volume 55. Springer Science + Business Media, Singapore, 2016. 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ISBN: 978-981-287-736-9, september 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova, p. 89-92, doi: 10.1007/978-981-287-736-9\_21.2016

**Conferințe internaționale (peste hotare):**

8. Sava B. A., Shikimaka O., Grabco D., Elisa M., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.** and Prisacaru A. Thermally induced indentation recovery in terbium doped aluminophosphate glasses. Prezentat la: The 3<sup>rd</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Process, Miskolc-Lillafured, ISBN: 978-963-12-0334-9, October 6-10, 2014, Hungary, p. 96.

**Conferințe internaționale în republică:**

9. Popa M., Shikimaka O., Grabco D., Sava B.A., Boroica L., Elisa M., **Pyrtsac C.**, Barbos Z. and Belei I. Fracture toughness and hardness at micro- and nanoindentation of phosphate glasses depending on their composition. Prezentat la: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-71-819-6, september 12-16, 2016, Chișinău, Moldova, p. 175.
10. Belei I., Shikimaka O., Grabco D., Sava B.A., Boroica L., Elisa M., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A. and Popa M. Prolonged holding and cyclic loading indentation of aluminophosphate glass:

- kinetics of deformation. Prezentat la: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-71-819-6, september 12-16, 2016, Chişinău, Moldova, p. 181.
11. Shikimaka O., Grabco D., Sava B.A., Elisa M., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A. and Spoiala D. Micro-and macro-mechanical properties of aluminophosphate glasses depending on their composition and loading conditions. Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 131.
  12. **Pyrtsac C.**, Shikimaka O., Grabco D., Prisacaru A., Parvan V. and Ursaki V. Mechanical behavior at point contact of  $CdGa_2S_4$  and  $CdGa_2Se_4$ . Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 153.
  13. Croitor L., Coropceanu E. B., Grabco D. Z., **Pyrtsac C.** and Fonari M. S. Mechanical properties of one-dimensional coordination polymer  $[Cu(adi)(4-pyao)_2]_n$ . Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 160.
  14. Chisca D., Croitoru L., Coropceanu E. B., Kravtsov V. CH., Bourosh P., Grabco D., **Pyrtsac C.** and Fonari M. S. Structure- mechanical properties correlation for the laminar solid  $\{[Co(OAc)_2(bpe)(H_2O)]0.5(dmf)\}_n$ . Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 164.
  15. Harea E. E., Aifantis K. E., **Pyrtsac K. M.**, Popa M. N. and Ghimpu L. Indium-tin-oxide thin film strain-sensor behaviors study using cyclic indentation. Prezentat la: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, september 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p. 268.
  16. Grabco D., Shikimaka O., Elisa M., Sava B., Boroica L., Harea E., **Pyrtsac C.**, Prisacaru A., Danitsa Z., Feraru I. and Ursu D. Surface morphology and strength behaviour of vitreous films doped by neodymium. Prezentat la: The 6<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-66-290-1, september 11-14, 2012, Chisinau, Moldova, p. 134.
  17. Grabco D., Nateprov A., **Pyrtsac C.** and Danitsa Z. Mechanical properties of ternary *Yb* compound  $YbZn_2Sb_2$ . Prezentat la: The 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ISBN: 978-9975-66-190-4, september 13-17, 2010, Chisinau, Moldova, p. 142.

## **DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII**

Subsemnatul, declar pe propria mea răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat se referă la propriile activități și realizări, în caz contrar urmând să suport consecințele, în conformitate cu legislația în vigoare.

**Pîrțac Constantin**

Semnătura

Data

## Curriculum Vitae

**Numele:** Pîrțac

**Prenumele:** Constantin

**Cetățânia:** Republica Moldova, România



### **Studii:**

1999 – 2010 - Studii postuniversitare (doctorat), Institutul de Fizică Aplicată a Academia de Științe a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova.

1992 – 1997 - Studii universitare, Facultatea de Fizică și Matematică, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova, licențiat fizică și informatică.

### **Experiență de lucru:**

1997 – prezent – lector la Departamentul de Fizică a Universității Tehnice a Moldovei.

2008 – prezent – cercetător științific în cadrul Laboratorului „Proprietăți Mecanice ale Materialelor „Julia Boiarskaia”” al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei.

### **Domeniile de interes științific:**

Fizica stării solide (fizica plasticității și durabilității) – proprietăți micro- și nanomecanice ale materialelor volumice și sistemelor acoperite de tip strat/substrat, defecte structurale, mecanismul deformării și distrugerii materialelor la solicitări mecanice.

### **Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:**

1. Proiect bilateral Moldova-România în cadrul programului de stat „Corelația sinteza-microstructura-proprietăți pentru materiale aluminofosfatice vitroase de volum cu aplicații în mag neto-optică”. Funcția: cercetător științific. 2013-2014.
2. Proiect bilateral Moldova-România în cadrul programului de stat „Proprietăți mecanice ale materialelor vitroase fosfatice, dopate cu pământuri rare, utilizate în optoelectronică”. Funcția: cercetător științific. 2010-2012.
3. Proiect național de tipul procurare de echipament „Nanotester pentru caracterizarea complexă a proprietăților mecanice și tribologice ale nanomaterialelor”. Funcția: cercetător științific. 2008.

### **Participări la foruri științifice naționale și internaționale:**

12-16 septembrie 2016 – The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2016, Chișinău, Moldova.

- 23-26 septembrie 2015 – The 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME-2015, Chişinău, Moldova.
- 22-25 octombrie 2014 – The 8<sup>th</sup> International Conference “Microelectronics and Computer Science”, Chişinău, Moldova.
- 29 mai - 6 iunie 2014 – The NATO Advanced Study Institute on Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Sozopol, Bulgaria.
- 16 -19 septembrie 2014 – The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2014, Chişinău, Moldova.
- 11-14 septembrie 2012 – The 6<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2012, Chişinău, Moldova.
- 13-17 septembrie 2010 – The 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2010, Chişinău, Moldova.
- 17-19 noiembrie 2009 – VI-я Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, Россия.
- 15-18 septembrie 2009 - 48-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», посвященная памяти М. А. Криштала, Толляти, Россия.
- 23-26 septembrie 2008 – The 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP-2008, Chişinău, Moldova.

**Lucrări științifice:**

- 7 lucrări științifice publicate în reviste internaționale;
- 4 lucrări științifice publicate în reviste naționale de categoria A;
- 5 lucrări științifice publicate în culegeri internaționale;
- 19 publicații la conferințe naționale și internaționale;

**Cunoașterea limbilor:**

- Limba maternă: Limba română;
- Limba rusă: Nivel avansat;
- Limba engleză: Nivel elementar;

**Date de contact (adresă, telefon, e-mail)**

**Adresă:** Republica Moldova, or Chisinau, str. Cuza Vodă 10, od. 105  
**Telefon :** domiciliu – (373 22) 56 65 16  
**Mobil:** 069 632 637  
**E-mail:** [pirtac@phys.asm.md](mailto:pirtac@phys.asm.md)