

05:06

Моделирование процесса индентирования наномасштабных пленок на подложках методом молекулярной динамики

© А.В. Редьков^{1,2}, А.В. Осипов^{1,3}, С.А. Кукушкин^{1,2,3}

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

E-mail: avredkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 января 2016 г.

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

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

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

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

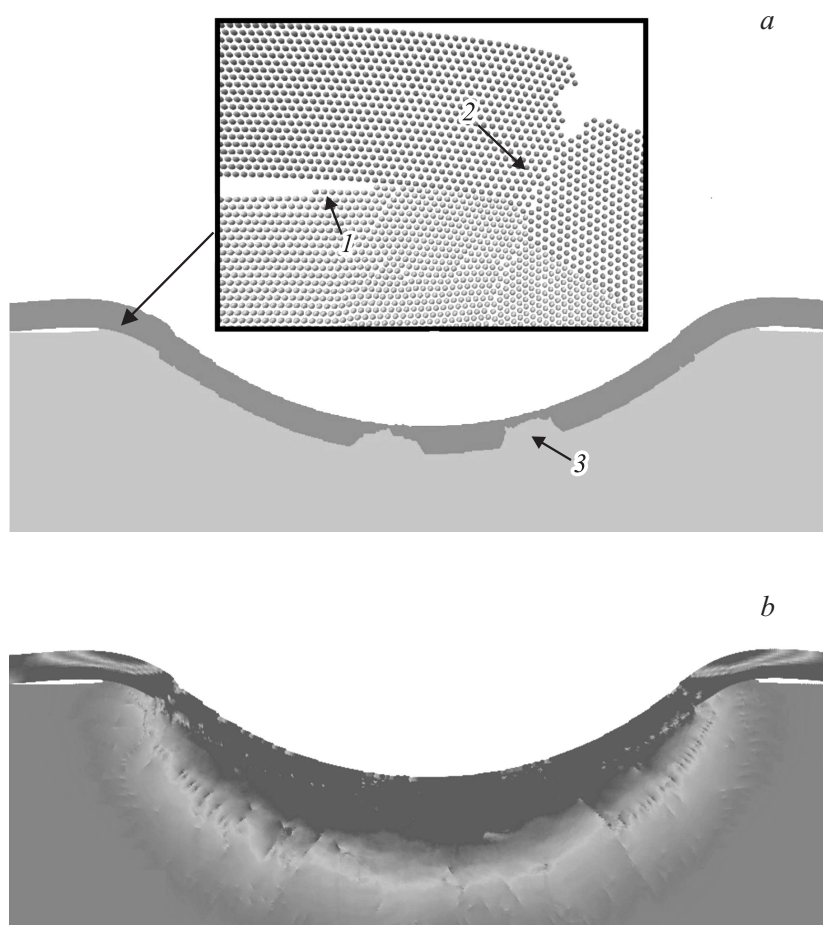


Рис. 1. Поведение жесткой (*a*) и мягкой (*c*) пленок при наноиндентировании и распределение напряжений в них (*b*) и (*d*) соответственно. Темно-серый цвет соответствует пленке (*a, c*), напряженной области (*b, d*). Светло-серый относится к подложке и ненапряженной области соответственно. 1 — деламминация,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

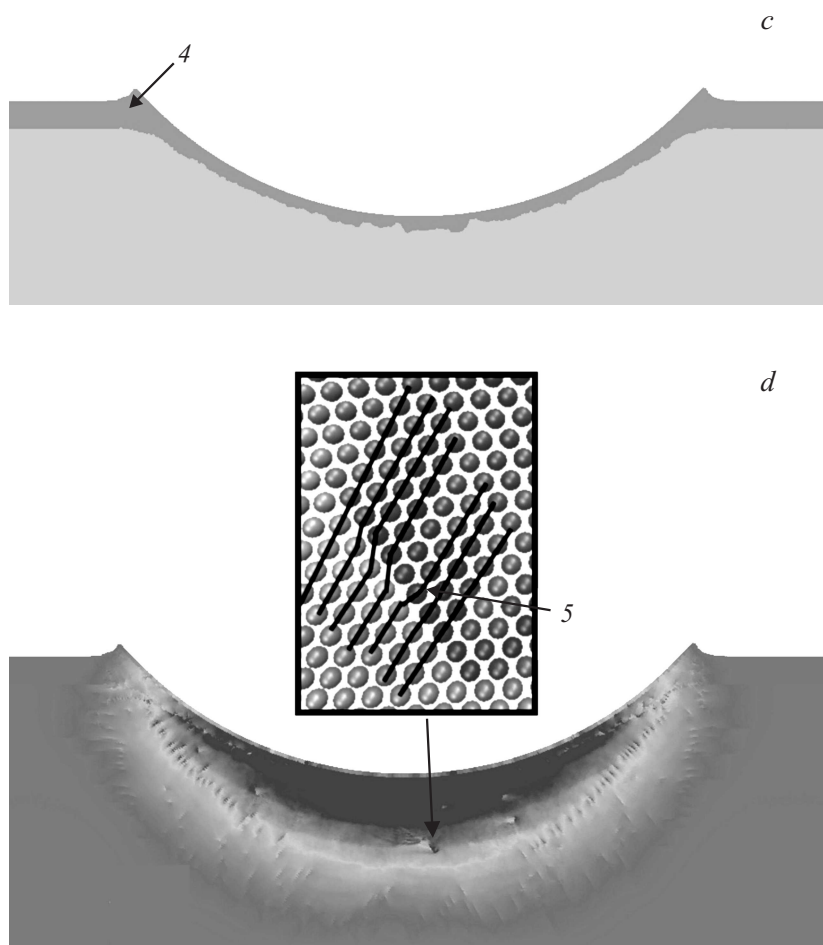


Рис. 1 (продолжение).

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

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

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

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

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

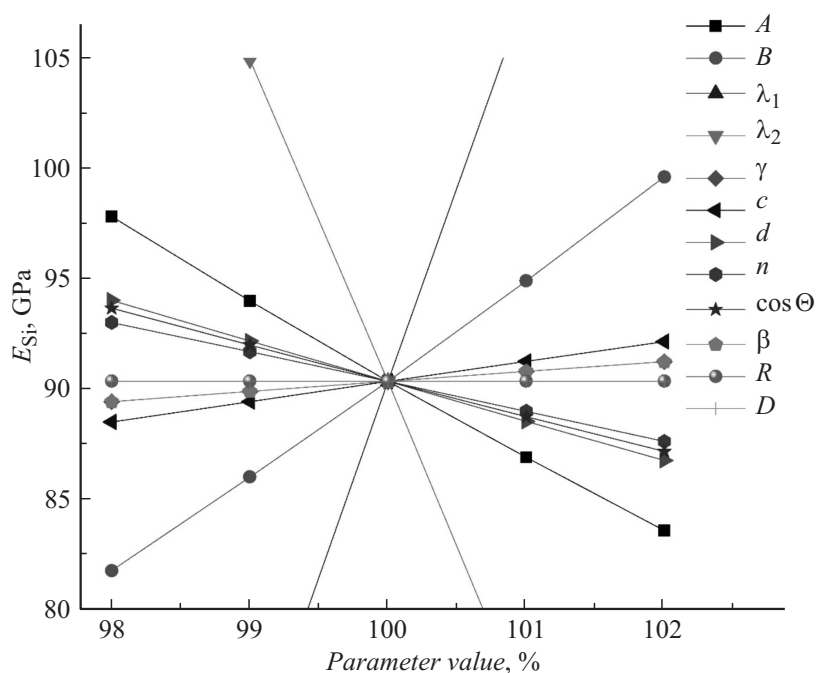


Рис. 2. Зависимость рассчитанного методом МД модуля упругости от относительного изменения параметров потенциала на примере кремния.

как тот или иной параметр влияет на свойства всей системы. При расчетах использовались параметры и размерности величин, предложенные в [11], а также были сохранены обозначения физических величин. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что степень влияния различна: изменение некоторых параметров на 1% может привести к изменению модуля на 3–7%, поскольку равновесное значение расстояний между атомами и кристаллическая структура могут скачкообразно меняться даже при небольших изменениях в потенциале. Также видно, что наибольшее влияние оказывают характеристические длины λ_1 , λ_2 и энергии взаимодействия A , B .

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

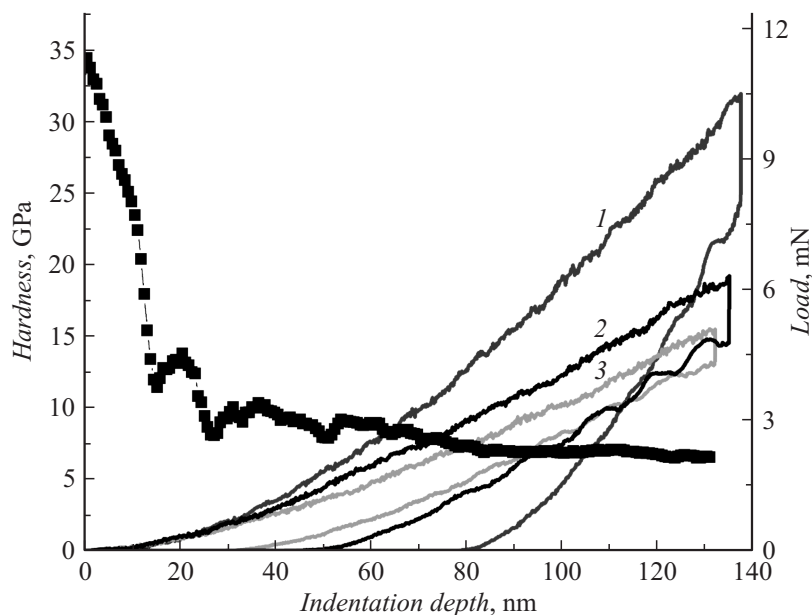


Рис. 3. Кривые индентирования для объемного материала карбида кремния и тонких пленок SiC/Si, полученные с помощью МД: 1 — SiC, 2 — 200 nm SiC на подложке Si, 3 — 100 nm SiC на подложке Si. Также на графике показана зависимость твердости от глубины для пленки толщиной 100 nm.

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

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

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

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

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

Список литературы

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