

Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии

© Я.М. Соифер, А. Вердян*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черногловка, Московская обл., Россия

* Holon Academic Institute of Technology,
Holon, 59512, Israel

E-mail: soifer@hait.ac.il

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2003 г.)

Приведены результаты измерения с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) твердости (H) и модуля Юнга (E) в поверхностных слоях монокристаллического КСl на глубинах до 300 nm от поверхности в диапазоне нагрузок от 5 до 100 μ N. Величины H и E оценивались „косвенным“ способом по анализу кривых $P(h)$ (нагрузка на индентор — глубина внедрения индентора). Кроме того, величина H оценивалась „прямым“ способом — путем измерения площади отпечатка, визуализуемого АСМ с нанометрическим разрешением. Выявлено влияние структурных особенностей поверхности вокруг отпечатка индентора на точность оценок H и E . Обнаружена резкая зависимость H от величины нагрузки на индентор — „масштабный“ (наноразмерный) эффект. Качественно экспериментальные результаты хорошо согласуются с выводами модели „геометрически необходимых дислокаций“ Никса и Гао, но для количественных оценок массопереноса материала из под наноиндентора необходимо структурное рассмотрение с учетом особенностей пластической деформации кристаллов.

Наноиндентирование материалов — это методика, которая интенсивно используется в последние 15 лет для характеристики механических свойств тонких пленок и приповерхностных слоев объемных материалов. Существенный прогресс в разработке и применении наноиндентирования связан главным образом с развитием микро- и нанотехнологий в современной аналитической технике. Можно рассматривать два аспекта проблемы наноиндентирования. Первый — совершенствование методики и получение информации, необходимой для прогнозирования механического поведения материалов, используемых в микро- и наноразмерных технических устройствах. Второй — установление физической природы механизмов, ответственных за прочность и пластичность малых объемов материалов. В настоящее время оба аспекта проблемы наноиндентирования активно изучаются различными группами исследователей.

Наноиндентирование основано на непрерывной регистрации процесса вдавливания наноиндентора в исследуемый материал и установление количественных соотношений между параметрами кривой „нагрузка на индентор–глубина внедрения индентора“ ($P(h)$) и такими широко используемыми механическими характеристиками, как твердость (H) и модуль Юнга (E) исследуемого материала. В стандартно применяемых наноинденторах можно использовать различные нагрузки от единиц микроньютонов до единиц миллиньютонов и регистрировать глубины внедрения от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Твердость и модуль Юнга оценивают из известных соотношений

$$H = \frac{P}{A}, \quad (1)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad \frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1 - \nu^2}{E_{\text{ind}}} + \frac{1 - \nu^2}{E}, \quad (2)$$

где P — максимальная нагрузка на индентор, A — контактная площадь, E_{eff} — эффективный модуль, определяемый модулями Юнга и коэффициентами Пуассона исследуемого материала и материала индентора, S — контактная жесткость материала. Процедура оценки величины S из зависимости $P(h)$ описана в [1] и обычно принимается в качестве стандартной. Таким образом, анализ кривой $P(h)$ позволяет оценивать такие важные механические характеристики, как твердость и упругость материала, при очень малых нагрузках и соответственно малых глубинах внедрения, т.е. оценивать локальные механические свойства малых объемов материала. Однако, как показано в [2], используемая процедура не учитывает влияние навалов (pile-up) и опускания (sink-in) в процессе индентирования, что может существенно изменить величину экспериментально определяемой контактной площади A . Поскольку и твердость и модуль Юнга, определяемые по формулам (1) и (2), зависят от A , возможны значительные ошибки в их оценке, если не контролировать A каким-то другим независимым способом. Подобный контроль оказался возможным в методах, соединяющих принцип наноиндентирования материалов с топографией их поверхности методом атомно-силового микроскопии (АСМ). В этом случае наноиндентирование осуществляется алмазным наноиндентором, который в то же время может быть использован как острая игла для сканирования поверхности и получения ее топографического (двух или трехмерного) изображения в режиме контактной или полуконтактной мод АСМ. При этом регистрация рельефа поверхности производится с нанометрическим пространственным

разрешением. Комбинация АСМ с наноиндентированием позволяет визуально выбрать место для проведения нанотеста на площади $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}^2$ и получать трехмерное изображение отпечатка индентора и поверхности вокруг него с разрешением $0.5\ \text{nm}$. По полученным изображениям отпечатка можно непосредственно оценивать контактную площадь и сравить ее с вычисляемой из кривой $P(h)$. Таким образом, оказывается возможным существенно повысить достоверность оценки твердости и упругости малых объемов материалов, визуализировать структурные особенности поверхности вокруг отпечатка с нанометрическим пространственным разрешением и экспериментально проверить модели физических механизмов, описывающих деформацию в малых объемах материалов [3–5].

В настоящей работе приведены результаты исследования локальных механических свойств монокристаллического КСl методом АСМ. Дефектные структуры и их связь с объемными механическими свойствами в кристаллах КСl хорошо изучены [6], поэтому они часто используются как модельный материал при установлении механизмов, ответственных за пластичность кристаллов. Для АСМ монокристаллы КСl удобны еще и тем, что образцы из них могут быть получены простым раскалыванием по плоскостям спайности с почти атомно-гладкой поверхностью внутри блоков кристаллов.

1. Методика и материалы для измерения

В качестве образцов использовались выращенные методом Чохральского монокристаллы КСl. Кристаллы очень пластичные с микротвердостью $0.1\ \text{GPa}$. Это означает, что уже при малых нагрузках (при индентировании) будут получаться отпечатки довольно больших размеров. В то же время измерения при очень маленьких нагрузках (речь идет о наноиндентировании) сопряжены с достаточно большими ошибками, связанными как с формой индентора, так и с определением силовых параметров нагружения. Чтобы повысить твердость материала монокристаллы КСl облучались γ -квантами от источника Co^{60} до дозы примерно $5 \times 10^6\ \text{rad}$, и из них выкладывались по плоскостям спайности (100) образцы для нанесения отпечатков. Наноиндентирование проводилось только на свежих сколах.

Все измерения были выполнены на атомно-силовом микроскопе Di Dimension 3100, в котором в качестве иглы использовался алмазный индентор, укрепленный на конце стальной консоли (кантилевера). Силовая константа консоли, характеризующая ее жесткость, составляла $297\ \text{N/m}$, ее резонансная частота $\sim 78\ \text{kHz}$. Индентор представлял собой трехгранную 90° пирамиду с радиусом закругления примерно $25\ \text{nm}$. Такая конструкция индентора позволяла, не меняя консоль, производить наноиндентирование и измерять рельеф поверхности с высоким пространственным разрешением. Индентирование

производилось при различных скоростях нагружения (с временем нагружения от 10 до $0.01\ \text{s}$) и различных нагрузках (от 5 до $400\ \mu\text{N}$ с разрешением $0.5\ \mu\text{N}$) с использованием изгиба консоли в качестве меры приложенной нагрузки. Чтобы рассчитать силу, приложенную к образцу при индентировании, на материалах, с очень высокой твердостью проводилась предварительная калибровка чувствительности консоли. В нашем случае использовался сапфир твердостью $25\ \text{GPa}$ и модулем Юнга $470\ \text{GPa}$. Индентирование производилось погружением индентора в поверхность образца до достижения нужного изгиба образца. Затем индентор поднимался в первоначальную позицию над поверхностью образца. Для каждого отпечатка записывался график зависимости нагрузки на консоль от ее смещения в вертикальном направлении. На основе данных этой зависимости и, учитывая чувствительность консоли, строился график $P(h)$, анализ которого с помощью процедуры, описанной в начале статьи, позволял оценить твердость H и модуль Юнга образца. В качестве эталонного образца использовался плавленный кварц (модуль Юнга равен $72\ \text{GPa}$ и твердость $9\ \text{GPa}$). „Прямые“ оценки твердости проводились на основе непосредственного измерения площади отпечатка, выявляемого при сканировании индентированной поверхности по формуле (1). Это можно было сделать разными способами, но чаще всего мы измеряли длины сторон отпечатка (рис. 1). Такой способ

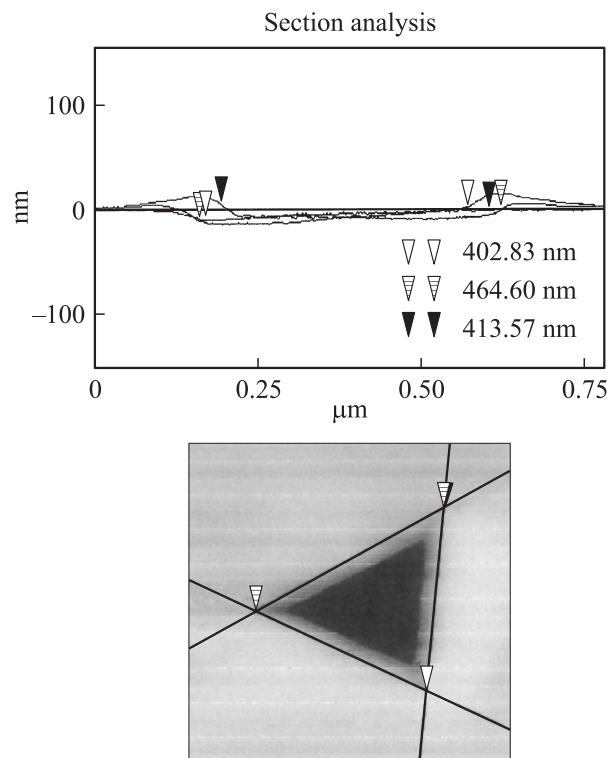


Рис. 1. Пример измерения площади контакта. Расстояния между метками в верхней части рисунка соответствуют длинам сторон треугольника (отпечатка индентора) нижней части рисунка.

применялся по следующим соображениям. Как было показано многими исследователями [7,8], при микро- и тем более наноиндентировании наблюдается изменение формы отпечатка за счет упругого последствия при разгрузке. В достаточно пластичных материалах вершины отпечатка своего положения не меняют, т.е. расстояние между вершинами при возврате сохраняется. Процедура измерения была следующей. Образцы имели размеры примерно $10 \times 10 \times 5$ mm. С помощью оптического микроскопа выбиралось удобное место для нанесения укола, и на это место спускалась консоль с индентором АСМ. В полуконтактном режиме (Tapping Mode) снималась топография поверхности на площади $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ в поисках подходящего места, но уже на микроуровне, после чего на площади $1 \mu\text{m}^2$ производился укол заданной нагрузкой с выбранной скоростью нагружения. Сразу же после нанесения укола производилось сканирование в полуконтактном режиме, чтобы получить топографию отпечатка и поверхности вокруг него. Методика позволяла осуществлять нанесение также серии уколов с одинаковой или же возрастающей с заданным шагом нагрузкой. В этом случае получение изображения поверхности производилось уже после окончания серии. Перед экспериментами и по их окончании проводилась калибровка на стандартных материалах: плавном кварце и сапфире.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Кривые зависимости величины нагрузки на индентор от глубины внедрения индентора приведены на рис. 2. В одном рисунке для наглядности суммированы шесть подобных кривых, сделанных однако при различных максимальных нагрузках на индентор от 10 до $75 \mu\text{N}$. Время нагружения и разгрузки во всех случаях составляло 0.5 с. Это означает, что скорости нагружения оказывались разными: от 20 до $150 \mu\text{N/s}$. Как видно из рисунка, в нашем

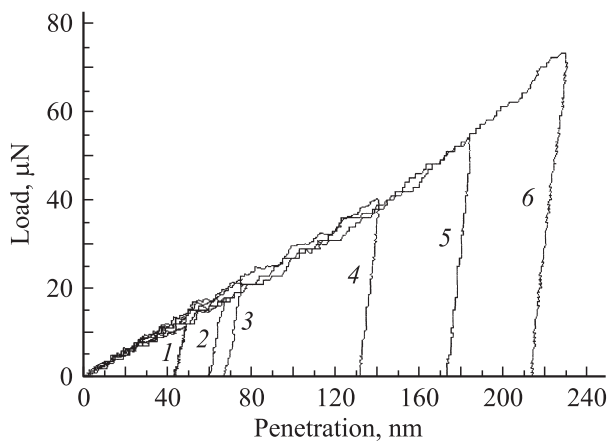


Рис. 2. Кривые зависимости $P(h)$ для разных нагрузок на индентор. Нагрузка P , μN : 10 (1), 15 (2), 20 (3), 40 (4), 53 (5) и 73 (6).

случае подобное изменение скорости нагружения не оказывает заметного влияния на форму кривой $P(h)$. Анализ кривой $P(h)$ проводился по процедуре [1], т.е. вначале была определена из графика величина h_c , соответствующая контактной глубине, а затем из соотношения $A = 2.56h_c^2$ — контактная площадь A (коэффициент 2.56 соответствует 90° пирамиде). По формулам (1) и (2) определялись соответственно твердость и эффективный модуль E_{eff} , который примерно равен модулю Юнга E образца, поскольку модуль Юнга алмаза много больше модуля E и это означает, что членом $(1 - \nu^2)/E_{\text{ind}}$ в формуле (2) можно пренебречь. Оценки модуля Юнга образцов KCl, полученные из анализа кривых $P(h)$ с помощью описанной выше процедуры, различаются почти в 2 раза в зависимости от величины P_{max} (при нагрузке на индентор $73 \mu\text{N}$ модуль Юнга равен 11.2 GPa, а при нагрузке $10 \mu\text{N}$ — 21 GPa), при том, что модуль Юнга KCl, определенный из акустических измерений на массивном образце, больше и равен 23.4 GPa [9]. В том, что полученный из акустических измерений модуль Юнга может оказаться больше, нет ничего удивительного, поскольку в акустических измерениях используются очень низкие амплитуды и соответственно реализуются чисто упругие деформации. Именно поэтому они позволяют с достаточно высокой точностью определять упругие константы, комбинацией которых и является модуль Юнга. В то же время оценка модуля Юнга из кривых нагрузка–глубина внедрения индентора проводится при довольно высоких напряжениях и исключить влияние (сказывающееся в понижении модуля Юнга) неупругих процессов (разгрузка не является чисто упругим процессом), особенно в случае пластичных материалов невозможно. Разброс значений E в зависимости от величины максимальной нагрузки может быть связан по крайней мере с двумя причинами. Первая — обусловлена ошибками оценки величины жесткости материала — S . Вторая — может быть связана с тем, что с увеличением максимальной нагрузки влияние неупругих процессов на кривую разгрузки возрастает. Тогда понятно, что при больших нагрузках оцениваемая величина модуля должна быть меньше, поэтому в качестве базовой оценки следует брать величину E , полученную для меньших напряжений.

Тот факт, что при малых нагрузках рассчитанный из кривых $P(h)$ модуль Юнга больше, чем определенный из акустических измерений, скорее всего, связан не только с увеличением доли упругой составляющей, но и с увеличением ошибки при оценке величин, входящих в уравнение (2). Тем не менее получаемые из кривых $P(h)$ оценки модуля Юнга не так уж сильно отличаются от акустических, что крайне важно, поскольку традиционные акустические методики неприменимы к измерениям в столь малых объемах материала, при которых производится наноиндентирование. Таким образом, фактически наноиндентирование в настоящее время пока единственный способ характеристики упругих свойств малых объемов материалов.

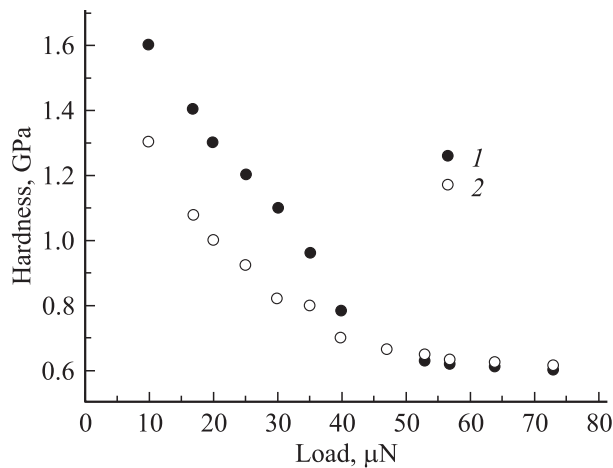


Рис. 3. Зависимость твердости H от величины нагрузки P на индентор. 1 — твердость H , оцениваемая из зависимостей $P(H)$, 2 — твердость H , полученная с помощью прямых измерений площади отпечатка.

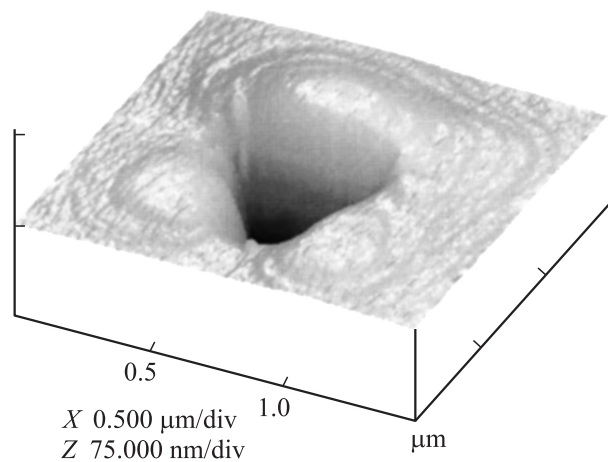


Рис. 4. Трехмерное изображение отпечатка индентора при нагрузке $53 \mu\text{N}$.

Величина твердости H в зависимости от приложенной нагрузки приведена на рис. 3. Здесь также приведены результаты „прямой“ оценки твердости для тех же самых нагрузок (в том же эксперименте), полученные делением нагрузки на контактную площадь, определяемую по изображению отпечатка, сделанного при соответствующей нагрузке. Как видно из рисунка, характер зависимости от нагрузки имеет тот же вид, что и в первом случае, хотя абсолютные значения несколько ниже. Одна из возможных причин такого расхождения в наличии навалов вокруг отпечатка (рис. 4), которые, как уже указывалось выше, могут приводить к завышению оценки H при вычислении ее из графика $P(h)$. Несмотря на то, что кристалл KCl облучен, т. е. является более жестким, чем необлученный, он достаточно пластичен и навалы невелики. Обращает на себя внимание

интересная особенность рельефа поверхности вокруг отпечатка: навалы имеют террасное строение, причем высота террас составляет примерно 1.5 nm , а ширина — 50 nm , что видно из рис. 5, представляющего увеличенное двумерное изображение спадающей части навала. При меньших нагрузках высота террас может быть еще меньше — 0.9 nm . Хотя изучение террасного строения навалов может представлять большой интерес для установления механизма образования отпечатка при индентировании, в данной работе пока ограничиваемая лишь констатацией дискретного строения навалов, оставляя на ближайшее будущее его более детальное экспериментальное исследование, в том числе на других монокристаллах и на инденторах различной формы.

Как в случае расчета твердости по кривой $P(h)$, так и по измерению площади отпечатка непосредственно на топографической картинке, величина твердости в зависимости от нагрузки на индентор уменьшается с ростом нагрузки, демонстрируя хорошо известный „наномасштабный эффект“. Несмотря на то, что эффект достаточно интенсивно исследуется, он до сих пор не имеет однозначного толкования. В настоящее время одной из наиболее известных моделей, количественно описывающих этот эффект, является модель так называемых „геометрически необходимых дислокаций“, развитая в работе [5]. В этой модели зависимость между твердостью и глубиной внедрения индентора представ-

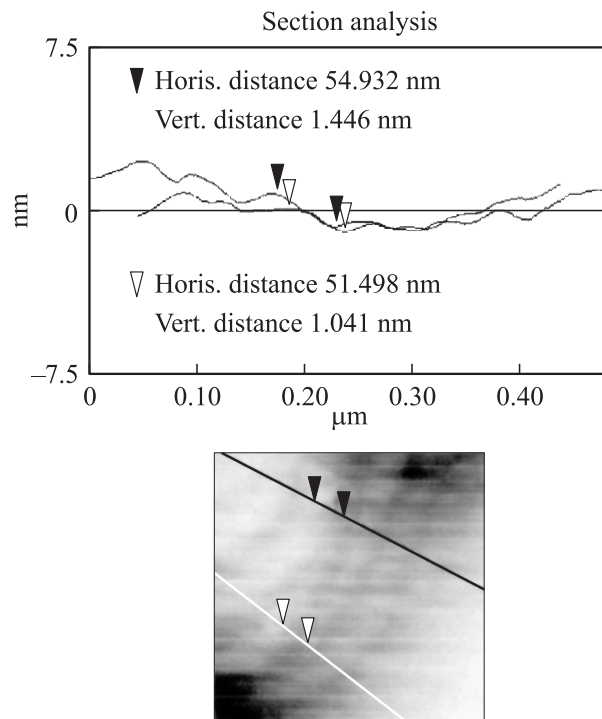


Рис. 5. Рельеф участка поверхности (навала) вокруг отпечатка, показанного на рис. 4. Расстояния между метками в верхней части рисунка соответствуют высоте и ширине ступенек навала, показанной в нижней части рисунка.

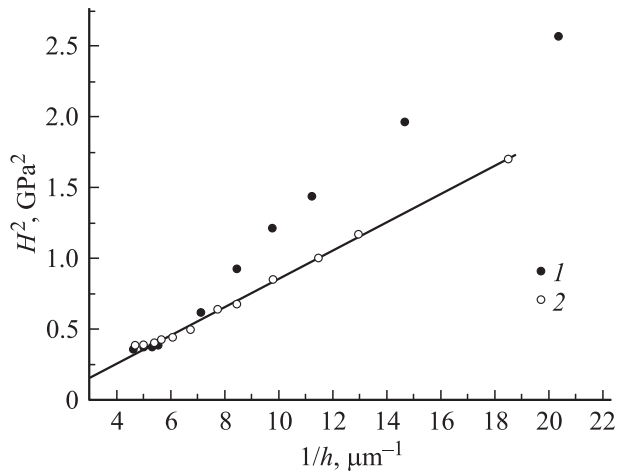


Рис. 6. Перестроенные в координатах $H^2(1/h)$ данные рис. 3. 1 — твердость H , оцененная из зависимостей $P(h)$, 2 — твердость H , полученная с помощью прямых измерений площади отпечатка.

ляется следующим соотношением:

$$H^2 = 27a^2b^2\mu^2\rho_s + (40.5ba^2\mu^2 \operatorname{tg}^2 \Theta) \frac{1}{h}, \quad (3)$$

где H — твердость для данной глубины внедрения индентора h , a — константа, равная $1/3$, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса дислокаций, ρ — плотность статистически запасаемых дислокаций, Θ — угол при вершине индентора. Первый член здесь представляет собой упрочнение за счет запасенных дислокаций, второй — обусловлен „геометрически необходимыми дислокациями“, генерируемыми при наноиндентировании. Однако, результаты экспериментальной проверки этой модели несколько противоречивы. С одной стороны, есть авторы, утверждающие, что обработка опытных данных в рамках модели „геометрически необходимых дислокаций“ показывает хорошее согласие с экспериментом [5,10], а с другой стороны, выясняется, что на тех же самых металлических материалах (в работах других авторов [11,12]) этот вывод не подтверждается. Как указывается в [12], кривая $H(P)$ сильно зависит от состояния поверхности образца (шероховатости, способа полировки образца — факторов, в модель не входящих). В этом смысле наноиндентирование KCl является очень удобным для проверки модели: сами кристаллы достаточно пластичные: а их поверхности скола атомно-гладкие. Перестроенные в координатах $H^2(1/h)$ кривые $H(P)$ представлены на рис. 6. Видно, что зависимость $H^2(1/h)$ для случая „прямой“ оценки H практически линейна, что позволяет экспериментально оценить величины, входящие в выражение (3). Взяв $a = 1/3$, $\operatorname{tg} \Theta = 1.1$ (90° пирамида), вектор Бюргерса $b = 0.44 \text{ nm}$ [6], по параметрам прямой можно оценить величину модуля сдвига, которая оказалась равной 6.32 GPa . В массивном KCl из акустических измерений получено значение $\mu = 10.9 \text{ GPa}$, что можно признать

достаточно хорошим совпадением, учитывая сделанные при выводе соотношения (3) упрощения. В то же время оценка плотности дислокаций $\rho \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ кажется сильно завышенной. Можно считать, что модель неадекватно описывает результаты, поскольку она достаточно проста и не учитывает кристаллографическое скольжение и особенности механизма дислокационного упрочнения ионных кристаллов. Кроме того, можно предположить, что дислокационный механизм не является единственным ответственным за деформацию в нанобъемах. По-видимому, могут проявляться и другие механизмы массопереноса при наноиндентировании, обусловленные и высокой диффузией в поле напряжений и возникновением большого количества точечных дефектов. Что касается зависимости $H^2(1/h)$, построенной по данным, полученным из кривых $P(h)$, то как можно видеть, основные расхождения с результатами прямых оценок наблюдаются главным образом при малых нагрузках. Вероятно, это связано с влиянием навалов, чей относительный вклад в оценку H из кривых $P(h)$ растет с уменьшением величины нагрузки.

Список литературы

- [1] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [2] N.X. Randall. *Phil. Mag.* **A82**, 10, 1883 (2002).
- [3] N.A. Fleck, G.M. Muller, M.F. Ashby, J.W. Hutchinson. *Acta Met. Mat.* **42**, 475 (1994).
- [4] W.J. Poole, M.F. Ashby, N.A. Fleck. *Scripta Mat.* **34**, 559 (1996).
- [5] W.D. Nix, H. Gao. *J. Mech. Solids* **46**, 4, 411 (1998).
- [6] Б.И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Наука, Л. (1981). 235 с.
- [7] N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown, Y.V. Milman. *Acta Met. Mat.* **41**, 2855 (1993).
- [8] J.V. Pethica, R. Hutchings, W.C. Oliver, *Phil. Mag.* **A48**, 593 (1983).
- [9] O.L. Anderson. *Physical Acoustics IIIB*. Academic Press. N.Y. (1965) P. 77.
- [10] Q. Ma, D.R. Clarke. *J. Mater. Res.* **10**, 853 (1995).
- [11] Y.Y. Lim, M.M. Chaudri. *Phil. Mag.* **A79**, 2979 (1999).
- [12] Y. Liu, A.H.W. Ngan. *Scripta Mat.* **44**, 237 (2001).