

## МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНООБ'ЄМІВ ВИСОКОЧИСТОЇ МІДІ

Р. Шмегера, С. Дуб

*Інститут надтвердих матеріалів НАН України  
вул. Автозаводська 2, 04074 Київ, Україна  
e-mail: lz@ism.kiev.ua*

На приладі Nano Indenter II досліджено специфіку пружно-пластичного переходу в умовах локальної деформації нанооб'ємів міді ультранизькими навантаженнями. Показано, що початкова стадія наноіндентування має пружний характер навіть в такому пластичному матеріалі як мідь. Початку пластичної течії перешкоджає та обставина, що розміри контакту при глибині близько 10 нм набагато менші від середньої відстані між дислокаціями в зразку. Тому контактні напруги перед стрибкоподібним переходом до пластичної течії досягають  $\tau_{\max} \approx 0,05-0,1 G$  (де  $G$  – модуль зсуву) як і теоретична межа міцності. Уперше визначено, що малі попередні деформації зразка ( $\epsilon = 0,05$ ) ведуть до підвищення навантаження, за якого починається пластична течія порівняно з недеформованим зразком. Подальше підвищення ступеня попередньої деформації зразка призводить до різкого зниження навантаження початку пластичної течії в контакті.

*Ключові слова:* наноіндентування, зародження дислокацій, мідь.

Стрімкий розвиток нанотехнологій, зменшення розмірів деталей мікроелектронічних пристроїв (MEMS) потребують вивчення особливостей механічної поведінки нанооб'ємів матеріалів. Для вирішення такого завдання останнім часом широко використовують метод наноіндентування, що дає змогу проводити випробування при глибинах відбитка, менших від 30 нм. На таких глибинах при використанні індентора Берковича відбувається перехід від пружної до пружно-пластичної деформації в контакті. Це зумовлене тим, що при вершині індентора Берковича завжди є притуплення сферальної форми. Через низку технологічних причин радіус сферичного притуплення не вдається зробити менше 40 нм. Тому, під час випробувань на нанотвердість спочатку відбувається пружна деформація матеріалу в контакті у разі навантаження поверхні зразка притупленням при вершині індентора. І лише у випадку критичного навантаження досягається межа плинності і відбувається перехід до пружно-пластичної деформації. З'ясувалося, що для нанооб'ємів матеріалів характерний стрибкоподібний перехід від пружної до пружно-пластичної деформації в контакті. На початковій ділянці навантаження індентора розмір контакту набагато менший відстані між дислокаціями [1–3]. Тому початок пластичної деформації в контакті ускладнений. Тиск у контакті

досягає величини, у декілька разів вищої від твердості зразка без початку пластичної течії. І лише у разі досягнення тиску, що наближається до теоретичної міцності матеріалу на зсув, відбувається гомогенне зародження першої петлі дислокації й лавиноподібне розмноження дислокацій в контакт і починається пластична деформація. Перехід від пружної до пружно-пластичної деформації в контакт в цьому випадку супроводжується різким збільшенням глибини контакту на 20–50 нм. Критичне навантаження переходу від пружної до пружно-пластичної деформації дає підстави якісно оцінювати міцнісні характеристики наноб'ємів матеріалу зразка. Модель гомогенного зародження дислокацій запропонована в роботі [5], збігається з експериментом. Простежують лінійне зростання значень критичного навантаження  $R_{кр}$  переходу від пружної до пластичної деформації під час збільшення зведеного модуля пружності. У деяких випадках для металів переважно з ГЦК граткою і впорядкованих надструктурах крім характерного пружно-пластичного переходу простежують один або декілька стрибків деформації на великих глибинах проникнення індентора (>50 нм). За малих швидкостей навантаження разом зі сходиною на кривій спостерігають різке збільшення глибини в кінці акта розвантаження або при витримці під навантаженням для врахування швидкості теплового дрейфу. Це пояснюють тим, що для ГЦК металів у разі пластичної деформації характерне утворення нових площин ковзання. Досліджено особливості пружно-пластичного переходу в наноб'ємах матеріалів у значній кількості робіт. Різкий перехід від пружної до пружно-пластичної деформації простежено для багатьох металів [1–4], іонних кристалів [5, 6] напівпровідників [7] і тугоплавких з'єднань [8, 9]. Але вплив деформаційного зміцнення на параметри пружно-пластичного переходу дотепер не досліджений. Добрим модельним матеріалом для дослідження таких процесів є мідь, яка має високу пластичність і доступна у високочистому стані з метою унеможливлення впливу домішок. Задачею нашої роботи було дослідження впливу попереднього деформаційного зміцнення полікристалічної міді на параметри гомогенного зародження дислокацій в наноконтакті.

Випробовували циліндричні зразки полікристалічної безкисневої міді високої чистоти (99,99%). Середній розмір зерна для початкового зразка був у межах 30–100 мкм. Перед початком випробувань зразки відпалювали у вакуумі при температурі 550 °С протягом двох годин. Згодом зразки деформувалися при кімнатній температурі при одноосьовому стисненні з різним ступенем (істинна деформація  $\epsilon=0,05; 0,20; 0,58$  і  $1,16$ ) між полірованими твердосплавними пластинами [10]. Після деформації проводилося електрополірування поверхні зразків. Для порівняння був також випробуваний зразок після механічного полірування. Наномеханічні випробування проводили за допомогою нанотвердоміри Nano Indenter II виробництва фірми MTS Systems Inc. тригранним індентором Берковича при навантаженні 2 мН (0,2 г). Радіус округлення вершини індентора становив 220 нм. У процесі випробування з високою точністю реєстрували залежність переміщення вершини індентора Берковича від навантаження. Точність вимірювання переміщення індентора для приладу Nano Indenter-II дорівнює  $\pm 0,04$  нм, навантаження на індентор –  $\pm 75$  нН. Випробування проводили за стандартною методикою в три етапи: навантаження, витримка 20 с при максимальному навантаженні, розвантаження. У кінці розвантаження робилася

зупинка на 30 с для вимірювання швидкості теплового розширення індентора, зумовленого різницею температур зразка та індентора. Швидкість росту навантаження становила 100 мкН/с. На кожному зразку наносили по 45 відбитків на відстані 15 мкм один від одного на декількох прилеглих один до одного зернах. Твердість і модуль пружності мали максимальне навантаження за методикою Олівера і Фарра [11]. Для обчислення середнього контактного тиску на ділянці зростання навантаження на індентор застосовували методику, запропоновану у праці [12].

На рис. 1 показано типову криву навантаження – переміщення для недеформованого зразка міді (крива 1). Початкова ділянка кривої навантаження до глибини 15 нм є пружною і описують її рішенням Герца для задачі про пружний контакт сфери з напівпростором [13]

$$P = \frac{4}{3} R^{1/2} E^* h^{3/2},$$

де  $P$  – навантаження,  $R$  – радіус сфери,  $E^*$  – приведений модуль пружності,  $h$  – переміщення.

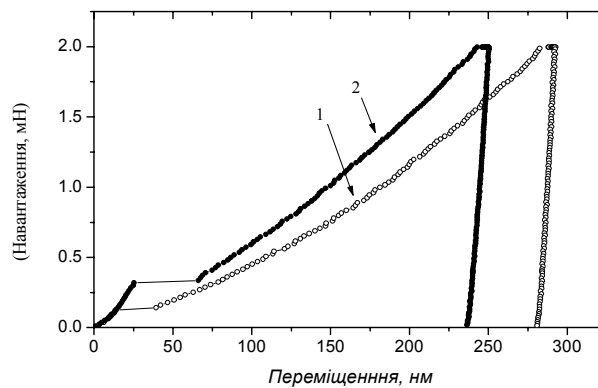


Рис. 1. Діаграма навантаження індентора Берковича для полікристалічної міді: 1 – початковий зразок; 2 – слабкодеформований зразок ( $\epsilon = 0,05$ ). Випробовували поверхню після електрополірування

На глибині близько 15 нм відбувається стрибкоподібний перехід від пружної до пружно-пластичної деформації. Для кривої навантаження міді був розрахований середній контактний тиск у відбитку залежно від глибини проникнення індентора (рис. 2). Видно, що тиск у відбитку на ділянці пружного навантаження безперервно підвищується із зростанням глибини відбитка. Перед початком пластичної течії контактний тиск досягає 6,2 ГПа, що близько до теоретичної міцності міді на зсув (7 ГПа [14]). У цьому випадку можливе гомогенне зародження дислокацій у контакті [12]. В деяких випадках пластична течія починалася у разі значень контактного тиску 2–3 ГПа, що вже не є процесом гомогенного зародження. Зниження контактного тиску сталося коли процес зародження першої дислокації відбувався шляхом вдавлювання індентором частини поверхневої сходинки, якщо площина ковзання перпендикулярна до поверхні [12]. Також можливе зниження

критичного навантаження в результаті потрапляння індентора в ділянку малокутових границь.

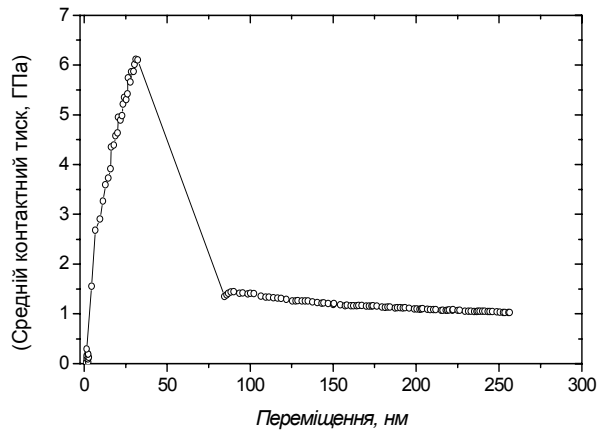


Рис. 2. Залежність середнього контактної тиску від переміщення індентора для слабкодеформованої міді ( $\epsilon = 0,05$ )

З'ясовано, що твердість міді збільшується зі зростанням величини попередньої деформації зразка. Критичне навантаження початку пружно-пластичної деформації в контакті немонотонно, залежить від ступеня деформації зразка. Для слабкодеформованого зразка ( $\epsilon = 0,05$ ) простежують підвищення у середньому в два рази значення критичного навантаження порівняно з початковим недеформованим зразком. Це можна пояснити тим, що в деформованій полікристалічній міді утворилися скупчення дислокацій біля границь зерен, які є стопорами і перешкоджають початку пластичної течії [12]. З другого боку густина дислокацій ще мала і є велика вірогідність попадання індентора в бездефектну ділянку. Слабкодеформований зразок показав дуже високий розкид значень критичного навантаження, що змінюється від 10 до 30 мН, що може свідчити про неоднорідність розподілу дислокацій по поверхні слабо деформованого металу. З подальшим збільшенням ступеня попередньої деформації зразка спостерігається різкий спад значень критичного навантаження, що очевидно пов'язано зі збільшенням густини дислокацій на поверхні і в об'ємі зразка, що знижувало ймовірність потрапляння індентора в бездефектну ділянку. Для зразка з механічно полірованою поверхнею, як і для сильно деформованого ( $\epsilon = 1,16$ ) зразка, стрибкоподібний перехід від пружної до пружнопластичної деформації не спостерігається. Викликано це тим що механічна поліровка поверхні приводить до появи зародків дислокацій на поверхні зразка. В цьому випадку має місце гетерогенне зародження дислокацій в контакті і плавний перехід від пружної до пружнопластичної деформації в контакті.

Таблиця

Залежність твердості і критичного навантаження початку пластичної течії в контакті від ступеня попередньої деформації зразків полікристалічної міді

Ступінь деформації	Глибина контакту (нм)	Модуль пружності (ГПа)	Твердість (ГПа)	Критичне навантаження (мН)
0	295 ± 14	122 ± 8	0,84 ± 0,06	0,10 ± 0,03
0,05	242 ± 10	131 ± 9	1,20 ± 0,09	0,18 ± 0,08
0,2	231 ± 22	128 ± 10	1,32 ± 0,22	0,05 ± 0,01
0,58	204 ± 16	140 ± 15	1,63 ± 0,21	0,03 ± 0,03
1,16	195 ± 16	137 ± 12	1,78 ± 0,24	-
Зразок після механічної поліровки	194 ± 3	140 ± 9	1,78 ± 0,06	-

Крім того, на підставі отриманих результатів робимо висновок, що механічна поліровка таких пластичних металів як мідь призводить до дуже значного деформаційного зміцнення поверхневого шару, завтовшки близько 200 нм. Твердість поверхні міді після поліровки така ж, як для зразка після дуже великої пластичної деформації ( $\epsilon=1,16$ ). У деяких випадках при сталій пластичній течії після пружно-пластичного переходу з'являлися неоднорідності пластичної деформації, які виявлялися у вигляді однієї або декількох виразних сходинок на ділянці кривої навантаження на глибинах від 50 до 200 нм (рис. 3).

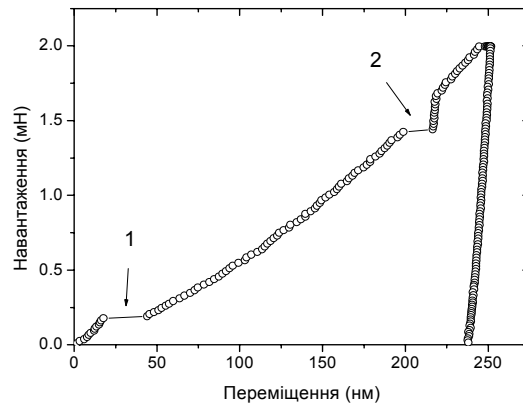


Рис. 3. Крива навантаження поверхні полікристалічної міді індентором Берковича: 1 – зародження та розмноження дислокацій; 2 – зрив дислокацій з бар'єрів та утворення нових площин ковзання

Ці сходинок характеризуються різким збільшенням глибини на декілька десятків нанометрів без зміни навантаження і як наслідок зниження тиску у

відбитку, тобто матеріал деформувався без зміцнення як ньютонівська рідина. Далі відбувається пружне навантаження, тобто лінійне зростання навантаження без збільшення глибини, тобто процес пружного навантаження до моменту, коли тиск у відбитку зростає до значення, за якого спостерігається пластична течія. Це явище можна пояснити появою нових джерел дислокацій поблизу зони пластичної течії або появою нових площин ковзання, які містять  $\Delta h/b$  дислокацій, де  $\Delta h$  – глибина провалу індентора, а  $b$  – вектор Бюргерса [5].

Сьогодні пошук нових надтвердих матеріалів відбувається у двох напрямках. Один напрям – це отримання нових матеріалів, які є надтвердими самі по собі. Інший напрям – пошук спеціальних прийомів, які дають змогу звичайні матеріали переводити у надтвердий стан. Це зменшення розміру зерен полікристалічних матеріалів, отримання наноструктурних композитів. Проведені дослідження свідчать, що новим прийомом створення надтвердого стану речовини є зменшення об'єму локальнодеформованої області. Межа плинності матеріалів підвищується на порядок, якщо розмір контакту істотно менший від середньої відстані між дислокаціями в зразку.

У статті досліджено процес гомогенного зародження дислокацій у полікристаличній міді. Вперше виявлено залежність критичного навантаження початку гомогенного зародження дислокацій від ступеня попередньої деформації матеріалу. Показано, що середній контактний тиск, який розвивається під індентором у разі пружного навантаження, наближається до теоретичної міцності міді на зсув. У слабкодеформованому зразку зафіксовано у два рази вище навантаження пружнопластичного переходу, ніж початковий недеформований зразок. Підвищення критичного навантаження початку пластичної течії в контактні пов'язане з утворенням біля границь зерен скупчень дислокацій, які є стопором і перешкоджають початку пластичної деформації. Подальша деформація зразка призводить до різкого спаду критичного навантаження початку пластичної течії в контактні, спричиненого високою густиною дислокацій в сильнодеформованому зразку. У полікристалічній міді виявлено сходинки на кривій навантаження, які можливо пов'язані з появою нових смуг ковзання дислокацій. Показано також, що механічне полірування м'яких пластичних металів призводить до дуже сильного деформаційного зміцнення поверхні зразка. Оскільки багато елементів сучасних нанотехнологічних пристроїв працюють в умовах динамічної наноконтактної взаємодії, потрібно враховувати можливість значного зростання несучої здатності нанооб'ємів матеріалів.

Автори дякують М.М. Чаудрі, І.І. Ліма (Кавендішська лабораторія, Кембрідж) за надання деформованих зразків високочистої міді й електрополірування поверхні зразків.

---

1. *Michalske T. A., Houston J. E.*, Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // *Acta mater.* 1998. Vol. 46. N 2. P. 391–396.
2. *Kramer D., Huang H., Kriese M., Robach J., Nelson J., Wright A., Bahr D., Gerberich W. W.*, Yield strength predictions from the plastic zone around nanocontacts // *Acta Mater.* 1998. Vol. 47. P. 333–343.
3. *Wang W., Jiang C.B., Lu K.*, Deformation behavior of Ni<sub>3</sub>Al single crystals during nanoindentation // *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 6169–6180.
4. *Minor A. M., Lilleodden E. T., Stach E. A., Morris J. W. Jr.*, Direct observations of incipient plasticity during nanoindentation of Al // *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. N 1. P. 176–182.
5. *Головин Ю. И., Дуб С. Н.*, Скачкообразный переход от упругого к упругопластическому деформированию на начальной стадии нанопроизведения // *Доклады РАН.* 2003. Т. 393. № 2. С. 180–183.
6. *Lorenz D., Zeckzer A., Hilpert U., Grau P., Johansen H., Leipner H. S.*, Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 172101.
7. *Leipner H. S., Lorenz D., Zeckzer A., Lei H., Grau P.*, Nanoindentation pop-in effect in semiconductors // *Physica B.* 2001. Vol. 308–310. P. 446–449.
8. *Page T. F., Oliver W. C., McHargue C. J.*, The deformation behavior of ceramic crystals subjected to very low load (nano)indentations // *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. N 2. P. 450–473.
9. *Tomas C., Colin J., Coupeau C., Girard J. C., Woirgard J., Grilhe J.*, Pop-in phenomenon during nanoindentation in MgO // *Eur. Phys. J., Applied Physics.* 1999. Vol. 8. P. 123–128.
10. *Yong Yee Lim, M. Munawar Chaudhri*, The effect of the indenter load on the nanohardness of ductile metals: an experimental study on polycrystalline work-hardened and annealed oxygen-free copper // *Phil. Mag. A.* 1999. Vol. 79. N 12. P. 2979–3000.
11. *Oliver W. C., 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. N 6. P. 1564–1583.
12. *Dub S., Novikov N., Milman Yu.*, The transition from elastic to plastic behaviour in Al-Cu-Fe quasicrystal studied by cyclic nanoindentation // *Phil. Mag. A.* 2002. Vol. 82. N. 10. P. 2161–2172.
13. *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия. М.: Мир. 1989. 510 с.
14. *Орлов А.Н.*, Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983. 144 с.
15. *Хурш Дж., Лоте Н.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.

**MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-PURITY COPPER NANOVOLUMES****R. Shmegeera, S. Dub***Institute for superhard materials of NAS,  
Avtozavodskaya str. 2, 04074 Kiev, Ukraine*

Peculiarity of elastic-plastic transition in conditions of local deformation of copper nanoregions is investigated at ultralow loads using Nano Indenter II nanohardness tester. It is shown that the initial stage of nanoindentation is pure elastic even in such plastic material as copper. The onset of plastic flow is prevented by the circumstance, that the sizes of contact at depth about 10 nanometers are much less than average distance between dislocations in a sample. In result contact stresses  $\tau_{\max}$  before jump-like transition to plastic flow achieves values about 0,05-0,1 G, where G – is a shear modulus, that is comparable to theoretical strength. For the first time it is found that small preliminary deformation of a sample ( $\varepsilon = 0,05$ ) results in the increase of critical load at which plastic flow begins, in comparison with annealed sample. The further increase of a preliminary plastic deformation of a sample results in sharp decrease in load corresponding to onset of plastic flow in contact.

*Key words:* Nanoindentation, generation of dislocations, copper.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2005

Стаття прийнята до друку 26.02.2007