### 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

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIŞINĂU, 2018

**Teza a fost elaborată în** Laboratorul Proprietăți Mecanice ale Materialelor al Institutului de Fizică Aplicată, Academia de Științe a Moldovei.

### Conducător științific:

GRABCO Daria, profesor cercetător, dr. hab. în șt. fiz.-mat., Institutul de Fizică Aplicată, AȘM

Referenți oficiali:

SIDORENKO Anatol – acad., prof., dr. hab. în şt. fiz.-mat., IIEN "D. Ghiţu" al AŞM NICORICI Valentina – conf. universitar, dr. în şt. fiz.-mat., Universitatea de Stat a Moldovei

Componența Consiliului Științific Specializat:

Ursachi Veaceslav – preşedinte, conf., dr. hab. în şt. fiz.-mat., IIEN "D.Ghiţu" al AŞM **Ţânţaru Natalia – secretar ştiinţific,** conf., dr. în şt. chimice, Institutul de Fizică Aplicată, AŞM **Şerban Dormidont** – prof., dr. hab. în şt. fiz.-mat., Institutul de Fizică Aplicată, AŞM **Railean Serghei** – conf., dr. în şt. tehnice, Universitatea Tehnică a Moldovei **Rusu Emil** – prof., doctor habilitat în ştiinţe tehnice, IIEN "D.Ghiţu" al AŞM **Bouroş Paulina** – conf., dr. în şt. chimice., Institutul de Fizică Aplicată, AŞM

Susținerea va avea loc la **16 iulie, 2018**, ora **15:00**, în ședința Consiliului Științific Specializat D24.133.04-02 din cadrul Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu" str. Academiei, 3/3, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova, biroul **118**.

Teza de doctor și autoreferatul științific pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală "Andrei Lupan" (str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028) și la pagina web a CNAA (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la "\_\_\_ " <u>iunie</u> , 2018

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat D24.133.04-02 conferențiar cercetător	
dr. în șt. chimice,	ŢÎNȚARU Natalia
Conducător Științific profesor cercetător, dr. hab. în șt. fizmat.	GRABCO Daria
Autor:	PÎRȚAC Constantin

© Pîrțac Constantin, 2018

### **REPERE CONCEPTUALE ALE LUCRĂRII**

Actualitatea temei. Problema abordată în lucrare face parte din domeniul științific contemporan, si anume crearea materialelor noi avansate, cu proprietăți specifice, solicitate în industria modernă. Importanța studierii proceselor fizice care au loc la micro- și nanoindentare nu se limitează la necesitatea practicii, ci are 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, de exemplu, este discutabil mecanismul formării amprentei și deplasării materialului pentru diferite obiecte solide, în special în structuri cu dimensiuni reduse. În cazul dat, un mare rol îl joacă cercetarea influenței diverșilor factori (tipul cristalului, temperatura de deformare, mărimea sarcinii și modul aplicării ei, etc.) asupra specificului desfășurării deformației plastice. În această ordine de idei, în ultimii ani, oamenii de știință, precum și personalul ingineresc sunt tot mai cointeresați de cunoașterea proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite de tip "film/substrat", utilizate în sistemele microelectromecanice (SMEM) și sistemele nanoelectromecanice (SNEM). În afară de îmbunătățirea performanței și a timpului de utilizare a dispozitivelor produse în baza sistemelor acoperite (SA) de tip "film/substrat", 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.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor. Majoritatea dispozitivelor avansate care au contribuit la revoluția tehnico-științifică includ filme subțiri care sunt depuse pe substraturi din alte materiale cu diferite proprietăți. Cu toate că performanța filmelor metalice și timpul de utilizare a acestora 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 filmelor subțiri, datorită influenței diferitor coeficienți termici de dilatare a filmului și a substratului, precum și modificarea chimică și structurală condiționează apariția macro- și microtensiunilor mecanice. Astfel, sub acțiunea factorilor externi (variația temperaturii mediului ambiant, a curentului electric etc.) apar procese de relaxare a microtensiunilor ce duc la fisurarea sau desprinderea filmelor 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 de tip "film/substrat" este o problemă de care

depinde producerea în masă a unui sau altui dispozitiv. Prin urmare, este importantă studierea și îmbunătățirea durabilității materialelor de tip "film/substrat".

Apreciind proprietățile mecanice ale straturilor superficiale prin metoda măsurării micronanodurității la sarcini mici, unii autori [1-4] constată un strat superficial mai puțin dur, alții [5,6] - durificat, ceilalți afirmă că straturile de la suprafață și din volum au 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 în contextul în care avem nevoie să cunoaștem proprietățile micronanomecanice 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 reprezintă un compartiment important în procesul de investigare a proprietăților sistemelor acoperite de tip "film/substrat".

**Obiectul de studiu.** Ținând cont de cele menționate mai sus, a fost considerat că este important, pentru efectuarea unui studiu calitativ și profund, selectarea unui grup de studiu al sistemelor acoperite de tip "film/substrat", și anume, a filmelor subțiri de *Cu* depuse pe diferite substraturi. În calitate de substrat au fost alese 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 ale microdurității ( $H_{Cu}\approx 0.8$  GPa pentru Cu și  $H_{LiF}\approx 1.1$  GPa pentru LiF) și proprietăți plastice destul de pronunțate. Acest fapt ne permite să obținem un sistem acoperit de tip "film-moale/substrat-moale" (moale-pe-moale, soft-on-soft, *engl.*).

Spre deosebire de *LiF*, cristalele volumice MgO și *Si* posedă valori mult mai mari ale microdurității în comparație cu cristalul de *Cu* ( $H_{MgO}\approx$ 8,0 GPa pentru MgO și  $H_{Si}\approx$ 9,5 GPa pentru *Si*), ceea ce permite crearea sistemelor acoperite de tip "film-moale/substrat-dur" (moale-pe-dur, soft-on-hard, *engl.*).

Rozeta dislocațională ce se formează la nanomicroindentare în substratul de LiF și MgO la temperatura camerei poate fi evidențiată utilizând metoda de tratare chimică selectivă. Prin această metodă putem efectua o analiză a modificării feedbackului (răspunsului) substratului, în funcție de valorile sarcinii aplicate în studiul proprietăților mecanice ale 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 îl reprezintă răspunsul substratului sistemelor acoperite de tip *Cu*/substrat în urma acțiunii sarcinii concentrate la testările de nanomicroduritate.

Scopul și obiectivele tezei. Scopul principal al tezei îl constitue:

- 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-molale" 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, şi 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<sub>1</sub>=85 nm), submicronice (t<sub>2</sub>=470 nm) și micrometrice (t<sub>3</sub>=1000 nm);
- > analiza dependențelor "sarcină-adâncime" P(h), "duritate-sarcină", H(P), "modulul Young-sarcină" E(P) a materialelor sus enumerate;
- vevidențierea rozetelor dislocaționale ale amprentelor prin metoda de tratament chimic selectiv pe substratul SA de tip *Cu*/substrat pentru a cerceta feedbackul substratului asupra paramterilor durității complexe a sistemelor sus enumerate;
- cercetarea transferului de masă a materialului din regiunea nemijlocită a amprentelor obținute la testele de nanomicroindentare dinamică.

<u>Metodologia cercetării științifice.</u> 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 diferite metode de cercetare a proprietăților mecanice ale materialelor în studiu, și anume:

- Microscopia optică: microscoapele optice la reflecție 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: aparatul Nanotester-PMT3-NI-02, echipat cu indentorul Berkovich și înzestrat cu soft pentru determinarea parametrilor mecanici de bază, și anume 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 şi reliefului suprafeței din jurul şi interiorul amprentelor, efectuate la Centrul Național de Științe ale Materialelor al UTM, la microscopul de forță atomica (AFM) SIS (Scan Imaging System) ULTRAObjective, montat pe un microscop optic Zeiss Axiotech H/HD/HD-DIC.

### Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute.

- 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<sub>max</sub>*=(2÷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 indentificate patru tipuri de salturi ("pop-in") evidențiate pe curbele "sarcinăadâncime" *P(h)* a SA și s-au stabilit mecanismele 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 la momentul când în substrat se formează primele raze dislocaționale ale apmrentelor;

- ✓ "pop-in"-3 şi "pop-in"-4 se formează ca rezultat al dezvoltării de mai departe a structurilor dislocaționale atât în film, cât şi 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 şi 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 β= 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 β≈1,0 deformarea apare în film şi în zona de influență reciprocă film/substrat; 3 când β>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 şi moncristalului LiF; la rândul sau, structurile "moale-pe-dur" posedă valori mai mici a H/E în comparare cu monocristalele MgO şi 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 dislocație și în SA tipul "M"" 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 substrat și mai mare grosimea filmului nanocristalin.

**Problema științifică importantă soluționată.** Au fost elucidate la nivel dislocațional trei faze de deformare plastică a SA de tip film/substrat la nanomicroindentare, și anume: 1 – când  $\beta \approx (0,1\pm0,5)$  deformația plastică se distribuie preponderent în film, iar în substrat pot fi generate numai deformații elastice;  $2 - \beta \approx (0,5\pm1,0)$  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 sistemei (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.

<u>Semnificația teoretică.</u> Determinarea mecanismului de deformare la nivel dislocațional a SA de tip film/substrat (moale-pe-moale și moale-pe-dur) și dezvăluirea regularităților elastoplastice 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 dislocaților 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.

<u>Valoarea aplicativă a lucrării.</u> Rezultatele investigațiilor comportării parametrilor mecanici (modulul Young, duritatea, efectul de scară, parametrii elasto-plastici și de relaxare, inidicele 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 stiintifice principale înaintate spre sustinere:

- 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 şi 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 şi explicarea apariţiei a celor trei etape de deformare plastică în sistemul film/substrat la nanomicroindentare şi anume: 1 deformarea plastică este concentrată în volumul filmului, în substrat apare doar deformare elastică (β<0,5); 2 deformarea plastică se manifestă în film şi în zona de influenţă reciprocă film/substrat (β≈1,0); 3 deformarea plastică se extinde în substrat capturând toate etapele sistemului: film zona de influență reciprocă film/substrat substrat (β>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. Rezulatatele științifice au fost implimentate parțial în procesul instructiv-educativ la Universitatea Tehnică a Moldovei, Unuversitatea Academiei de Științe a RM și în Laboratorul Proprietăți Mecanice ale Materialelor "Iulia Boiarskaia" al Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Știință a Moldovei. A fost obținut act de implimentare.

Арговатеа rezultatelor. Materialele tezei au fost prezentate la diferite conferințe științifice din țară și de peste hotare: 1) The 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics, September 23-26, 2008, Chișinău, Moldova; 2) 48 Международная конференция «Актульные проблемы прочности», посвященная памяти М. А. Криштала, 15-18 сентября, 2009, Толльяти, Россия; 3) VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября, 2009, Москва, Россия; 4) Первые Московские чтения по проблемам прочности материалов, 1-3 декрабя, 2009, Москва, Россия; 5) The 5<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 13-17, 2010, Chișinău, Moldova; 6) The 6<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 11-14, 2012, Chișinău, Moldova; 7) The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 16-19, 2014, Chișinău, Moldova; 8) Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, 29.05-06.06, 2014, Sozopol, Bulgaria; 9) The 3<sup>rd</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Process, October 6-10, 2014, Miskolc-Lillafured, Hungary; 10) The 8<sup>th</sup> International Conference "Microelectronics and Computer Science", October 22-25, 2014, Chişinau, Moldova; 11) The 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, September 23-26, 2015, Chisinau, Republic of Moldova; 12) The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics, September 12-16, 2016, Chişinău, Moldova.

### <u>Publicații</u>:

<u>Rezultatele principale ale tezei</u> 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.

Lista lucrărilor publicate este prezentată la sfârșitul autoreferatului.

#### Volumul și structura tezei:

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

<u>Cuvinte cheie</u>: sisteme acoperite, nanomicroindetare dinamică, pulverizare magnetron, proprietăți mecanice, nanoduritate, microduritate, modulul Young, "pop-in" efect, "pop-out" efect, efect de scară, rozete dislocaționale, mecanisme de deformare plastică.

### **CONȚINUTUL LUCRĂRII**

În *Introducere* este argumentată actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul și obiectivele tezei, precum și noutatea științifică și importanța practică. De asemenea, sunt prezentate succint tezele științifice înaintate spre susținere și lista conferințelor în cadrul cărora au fost expuse rezultatele lucrării date.

În *Capitolul 1* este prezentată o scurtă sinteză a cercetărilor în domeniul metodelor de studiere a proprietăților mecanice ale materialelor volumice și a sistemelor acoperite de tip "film/substrat", sunt examinate lucrările științifice care au ca obiect de studiu materialele volumice și sistemele acoperite precăutate în teză, fiind apreciate atât laturile comune, cât și divergențele ce se manifestă în analiza parametrilor mecanici de bază ai SA.

În *Capitolul 2* este descrisă succint metodologia experimentului efectuat la cercetarea materialelor volumice – policristalul *Cu* și monocristalelor *LiF*, *MgO* și *Si* (100)  $\rho$  =4,5  $\Omega$ ·cm, tipul – *n*, dopat cu fosfor, materialele de bază pentru obținerea sistemelor acoperite, de asemenea, la SA *Cu/LiF*, *Cu/MgO* și *Cu/Si*, și anume: metoda de obținere a SA de tip *Cu*/substrat cu diferite

grosimi ale filmului: nanomterice ( $t_1$ =(85±8) nm), submicronice ( $t_2$ =(470±10) nm) și micrometrice ( $t_3$ =(1000±10) nm) monitorizată cu ajutorul microbalanței cu cuart MTM-10/10A de o rezoluție înaltă, metoda de nanomicroindentare dinamică, metoda de evidențiere a dislocațiilor pe monocristalele de *LiF* și *MgO* și pe substratul SA de tip *Cu*/substrat prin tratament chimic selectiv în combinație cu microscopia optică și microscopia de forță atomică.

În urma analizei suprafeței filmelor SA la microscopul de forță atomică s-a estimat rugozitatea ( $R_a$ ) suprafeței filmelor, obținându-se: o valoare de aproximativ  $R_a$ =(15÷20) nm pentru SA *Cu/LiF*, de  $R_a \approx (9\div12)$  nm pentru SA *Cu/MgO*, care este de  $\approx (7\div10)$  ori mai mare în comparație cu suprafața de despicare, plan {001}, a cristalului *MgO* și respectiv pentru SA *Cu/Si* -  $R_a \approx (6\div13)$  nm

Cu ajutorul difractometrului cu raze X DRON-UM1 (radiație Fe  $K_a$ , filtru Mn, metoda  $\Theta/2\Theta$ ), s-a demonstrat că filmele de *Cu* ale SA *Cu/LiF, CuMgO* și *Cu/Si* posedă o structură nanocristalină. Nanocristalele filmelor de *Cu* depuse pe monocristalul *LiF* orientate în planul (111) au dimensiuni medii de aproximativ  $D_{[111]}\approx50$  nm cu o parte mică orientate în planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[111]}\approx8$  nm. Tot odată, nanocristalele filmelor de *Cu* depuse pe monocristalule MgO și Si orientate în planul (111) posedă dimensiuni medii  $D_{[111]}\approx25$  nm, iar o parte mică este orientată pe planul (100) cu dimensiuni medii  $D_{[100]}\approx(8\div5)$  nm.

Studiul proprietăților mecanice a fost efectuat la instalația Nanotester PMT3-NI-2 echipată cu indentorul Berkovich în intervalul de sarcini  $P_{max}$ =(2÷900) mN, conform următoarei scheme: etapa de penetrare până la sarcina maximă - 20 s, menținerea indentorului în material la  $P_{max}$  – 5 s și apoi etapa de descărcare (înlăturarea indentorului din material) – 20 s.

În *Capitolul 3* sunt descrise proprietățile mecanice și particularitățile deformării elastoplastice a monocristalului *LiF* și a sistemelor acoperite *Cu/LiF*.

Materialele volumice Cu și LiF posedă caracteristici comune, și anume: structură cristalină cubică cu fețe centrate, valori asemănătoare ale durității și proprietăți plastice înalte [1-4]. Filmele de Cu depuse pe substratul de LiF formează sisteme acoperite de tip "film-moale/substrat-moale" (moale-pe-moale, MM).

Curbele de deformare "sarcină-adâncime" P(h) au demonstrat atât asemănări cât și deosebiri dintre proprietățile structurilor SA-1 ( $t_1$ =85 nm), SA-2 ( $t_2$ =470 nm), și SA-3 ( $t_3$ =1000 nm), precum și materialele de bază. Asemănările diagramelor P(h) constau, în primul rând, în majorarea treptată a adâncirii h a indentorului odată cu creșterea valorii sarcinii aplicate, însă nu întotdeauna strict proporțional ultimei. Un fenomen comun, constatat la toate dependențele P(h), este prezența efectelor "pop-in" (adâncirea bruscă a indentorului) la începutul etapei de încărcare (Figura 1).



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

S-a observat 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 într-un interval cu o durată mai mică de penetrare. Astfel, dacă pentru SA-1 la sarcina  $P_{max}=3$  mN primul salt "pop-in" este de lungime ≈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 structuri la valoarea sarcinii  $P_{max}=10$  mN salturile au loc într-un interval de adâncimi de penetrare de aproximativ 100 nm (Tabelul 1).

Un alt fenomen semnificativ este modificarea valorii unghiului de înclinare  $\varphi$  (vezi Figura 1). După fiecare salt "pop-in",  $\varphi$  se micșorează sau se majorează, fapt care indică modificarea mecanismului de deformare în direcția diminuării sau majorării rezistenței depuse de material la deformația plastică ( $\varphi_1$ =50°,  $\varphi_2$ =40° în Figura 1b);  $\varphi_1$ =40°,  $\varphi_2$ =32°,  $\varphi_3$ =43° în Figura 1c), similar deformării cristalelor prin metodele de întindere și comprimare [2, 5-7]. Aspectele comune ale apariției efectelor "pop-in", precum și ale modificării  $\varphi$  sunt datorite creșterii tensiunilor de sub

indentor cu majorarea *P*, care, după atingerea valorilor critice, duce la generarea dislocațiilor și începutul deformației plastice [8] atât în filmul de *Cu*, cât și în substratul SA *Cu/LiF*.

Mostra	P <sub>max</sub> =3 mN			P <sub>max</sub> =10 mN					
	Primul" <b>pop-in"</b> /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	40÷120	0,47÷1,41	1,25	45÷125	0,53÷1,41	5.0	330	3,88
SA-2	1,25	60	0,13	1,75	100÷125	0,17÷0,27	6.0	330	0.7
SA-3	1,25	80	0,08	1,25	90÷100	0,09÷0,10	6.0	250÷300	0,25÷0,30

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

\* Cu bold sunt evidențiate efectele "pop-in", iar cu Italic - curburile

Această ipoteză a fost confirmată prin cercetarea evoluției rozetelor dislocaționale de pe substratul sistemelor studiate după înlăturarea chimică a filmului (Figura 2). Figura 2 ne demonstrează, în mod evident, că, odată cu mărirea valorii sarcinii, rozetele dislocaționale de pe substrat devin tot mai complexe, precum indică și majorarea rezistenței depuse de material la penetrarea indentorului sub acțiunea sarcinii concentrate.



Fig. 2. Evoluția rozetelor dislocaționale în dependență de valoarea sarcinii P și de grosimea filmului t pe: a)-monocristalul LiF la P<sub>max</sub>=300 mN (incluziunea pentru P<sub>max</sub>=2 mN); b)-substratul SA-1 (t<sub>1</sub>=85 nm) la P<sub>max</sub>=700 mN (incluziunea pentru P<sub>max</sub>=2 mN); c)-substratul SA-2 (t<sub>2</sub>=470 nm) la P<sub>max</sub>=900 mN (incluziunea pentru P<sub>max</sub>=3 mN); d)-substratul SA-3 (t<sub>3</sub>=1000 nm) la P<sub>max</sub>=900 mN (incluziunea pentru P<sub>max</sub>=5 mN);

În urma cercetărilor detaliate și profunde ale regularităților de deformare a sistemelor acoperite, a fost generalizată evoluția procesului de deformare a SA de tip MM (Figura 3). A fost demonstrat că într-un interval larg de sarcini la testările de nanomicroindentare a SA Cu/LiF au loc 3 etape principale de deformare:  $1 - P_i = 1,0$  mN și  $\beta_i < 0,5$ , deformarea plastică esteconcentrată, îndeosebi în volumul filmului, iar în substrat pot fi generate doar deformații elastice;  $2 - P_i = (1,0+1,25)$  mN și  $\beta_i \approx 1,0$ , deformarea are loc în film și în zona de influență reciprocă; 3 - de la  $P_i \approx 1,3$  mN și  $\beta > 1,0$ , deformarea plastică pătrunde și în volumul substratului, cuprinzând toate cele trei regiuni ale sistemului (film – zona de influență reciprocă – substrat), complexându-se cu mărirea *P*.



Fig. 3. Schema evoluției procesului de deformare - 1, 2, 3 a SA Cu/LiF, în funcție 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

S-a dovedit că acest mecanism joacă un rol crucial în manifestarea proprietăților mecanice ale sistemelor acoperite. Parametrii mecanici principali ai SA, modulul Young (E) și nanomicroduritatea (H) depind nemijlocit de desfășurarea procesului de deformare elasto-plastică la indentarea dinamică și sunt determinați cu ajutorul softului în baza diagramelor "sarcinăadâncime", conform metodei clasice Oliver-Phar [9, 10].

Modulul Young ce caracterizează măsura rigidității unui material elastic și izotrop este descris de expresia

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v^2}{E} - \frac{1 - v_i^2}{E_i},\tag{1}$$

unde E,  $E_i$ , v și  $v_i$  sunt modulele Young și coeficienții Poisson ai materialului cercetat și, respectiv, ai indentorului. Modulul Young  $E_r$  efectiv, la rândul său, depinde de rigiditatea de contact S și de aria suprafeței de contact  $A_c$ , determinate experimental din curbele "sarcinăadâncime" conform relației ( $\beta$ =1,05)

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \tag{2}$$

Duritatea, mărime ce caracterizează rezistența materialului la deformarea plastică, depinde de valoarea sarcinii *P* aplicate indentorului și este determină conform relației

$$H = \frac{P}{A_c} \tag{3}$$

S-a demonstrat că valoarea modulului Young al celor trei structuri Cu/LiF (SA-1, SA-2, SA-3) variază în jur de 90 GPa, fiind mai mică în comparație cu valorile modulului Young al policristalului Cu și monocristalului LiF (125 GPa).

Pe de altă parte, duritatea SA Cu/LiF în intervalul sarcinilor mici ne demonstrează efectul de scară (odată cu micșorarea sarcinii P, duritatea H crește), iar în intervalul sarcinilor mari se apropie de valoarea durității monocristalului LiF, utilizat ca substrat al sistemelor cercetate, Figura 4.



Fig. 4. Dependența "duritate-sarcină" H(P) a materialelor - policristalul Cu (1), monocristalul LiF (2) și SA Cu/LiF de diferite grosimi ale filmului  $t_{Cu}$ : 85 nm (3), 470 nm (4) și 1000 nm (5).

Vom nota 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 este efectuată în Capitolul 5.

Un alt parametru important, în afară de E și H, este "indicele plasticității" (H/E), ce descrie rezistența depusă de material la aplicarea sarcinii concentrate [11, 12]. Acest parametru are mare importanță pentru aprecierea rezistenței materialelor la uzură: cu cât mai mare este parametrul H/E cu atât mai înaltă este rezistența la uzură. A fost obținut că valori mai înalte ale H/E sunt caracteristice structurilor acoperite comparativ cu materialele de bază (Cu, LiF) ce ne indică o rezistență mai sporită a deformării plastice.

În *Capitolul 4* sunt descrise proprietățile mecanice și particularitățile deformării elastoplastice a monocristalelor MgO și *Si*, de asemenea și a sistemelor acoperite *Cu/MgO* și *Cu/Si*, obținute și cercetate prin aceleași metode similar SA *Cu/LiF*.

Trebuie de menționat că, 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<sup>-6</sup>÷10<sup>-2</sup> cm/s) este esențial mai mică în comparare cu viteza de deplasare a dislocațiilor în *LiF* ( $v_{LiF}$ =10<sup>-5</sup>÷10<sup>0</sup> cm/s); iii) microduritatea cristalului *MgO* ( $H_{MgO}$ ≈8 GPa) este aproximativ de 8 ori mai mare față de *LiF* ( $H_{LiF}$ ≈1,1 GPa) și de 10 ori depășește *H* al cuprului ( $H_{Cu}$ ≈0,8 GPa), de unde rezultă că SA *Cu/MgO* poate fi atribuit sistemului acoperit de tip "moale-pe-dur" [1-4].

Dependențele "sarcină-adâncime" P(h), obținute la indentarea dinamică a monocristalelor MgO și SA Cu/MgO, similar SA Cu/LiF, ne indică prezența efectului "pop-in" la începutul etapei de încărcare, însoțit de o dependență semnificativă de grosimea filmului de Cu (Figura 5).



Fig. 5. Curbele de "sarcină-adâncime" P(h), obținute la sarcina  $P_{max}=10$  mN: a)-monocristalul MgO, b)-SA-5 Cu/MgO ( $t_2=470$  nm), c)-SA-6 Cu/MgO ( $t_3=1000$  nm). Prin săgeți sunt indicate salturile "pop-in" la etapa de încărcare. Incluziunea în Figura 5c) se atribuie curbelor P(h) ale policristalului de Cu.

Curbele P(h) ale monocristalului MgO ne demonstrează în dependență de valoarea sarcinii P trei efecte "pop-in" (Figura 5a) sau două (Figura 5b), 5c) a căror apariție se datorează nucleației inițiale a dislocațiilor în procesul nanoindentării. Dependența P(h) a SA-5 Cu/MgO ( $t_2$ =470 nm) ne demonstrează două efecte "pop-in" la o adâncime relativă de penetrare  $\beta \approx (0,04 \div 0,1)$ , determinând deformarea plastică în volumul filmului de Cu al SA-5 (generarea dislocațiilor intragranulare și intergranulare) (Figura 5b). Odată cu mărirea adâncimii de penetrare pe curba dată se evidențiază o inflexiune ( $P_i \approx 3 \text{ mN şi} \beta \approx 0,2$ ) care din diferența pantelor de înclinare  $\varphi_1 < \varphi_2$  ( $\approx 10^\circ$ ), ne indică o durificare ce se manifestă în regiunea de influență reciprocă a filmului de Cu și substratul MgO. Pentru a confirma ideea dată, în Figura 6 sunt prezentate rozetele dislocaționale pe monocristalul MgO și substratul MgO al SA-6 ( $t_3$ =1000 nm).



Fig. 6. Evoluția rozetelor dislocaționale obținute: a)-c) - pe monocristalul *MgO*, planul (001) pentru *P<sub>max</sub>*: a)-4 mN, b)-10 mN, c)-50 mN, și d)-j) pe substratul *MgO* al SA-6, planul (001) după înlăturarea filmului de *Cu* pentru *P<sub>max</sub>*: d)-20 mN, e)-60 mN, f)-80 mN.

Din Figurile 6d)-6f) se observă că, începând cu sarcina  $P_{max}$ =20 mN, pe substratul *MgO* apar primele raze germinale ale rozetei dislocaționale, care, spre deosebire de SA *Cu/LiF* și SA-4, sunt formate dintr-un singur rând de dislocații, orientate pe planul (001) în direcția cristalografică

<100> numite raze "elicoidale" și se măresc treptat, dar neuniform în lungime odată cu creșterea sarcinii. Aceste dislocații evidențiază apariția deformării plastice în substratul sistemului cercetat și, odată cu creșterea valorii lui  $P_{max}$ , rozetele dislocaționale conțin atât raze "mărginale", orientate pe planul (001) în direcția cristalografică <110>, cât și "elicoidale", formându-se rozete de dislocații dezvoltate "multirowed" cu o zonă centrală sofisticată cu o densitate înaltă de dislocații ( $\approx 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>).

Astfel, la deformarea SA de tip MD dezvoltarea procesului de deformare a fost marcat în funcție de valoarea sarcinii prin următoarele etape: 1)  $-\beta < 0,1$  – deformarea concentrată în volumul filmului de *Cu* formând în jurul amprentelor acumulări (hillocks *engl.*) de material deplasat la suprafața probei (Figura 7); 2) –  $0,1 < \beta < 0,3$  – formarea rozetelor dislocaționale în substratul *MgO* ce conțin numai raze "elicoidale", momentul implicării substratului în deformarea complexă a SA (vezi Figurile 6d)-6f); 3) –  $0,3 < \beta < 1,0$  – activarea razelor "mărginale" ale rozetelor dislocaționale (Figura 8a); 4) –  $1,0 < \beta < 3,0$  – deformarea puternică atât în film cât și în substrat (Figurile 8b), 8c).



Fig. 7. SA-4. Imaginea amprentei obținute la microscopul de forță atomică pentru sarcina  $P_{max}$ =10 mN, a)-imaginea 3D; b)-topografia regiunii din jurul amprentei.



Fig. 8. SA-4. Evoluția rozetelor dislocaționale pe fața (001) a substratului MgO după înlăturarea chimică a filmului de Cu pentru diferite valori ale sarcini:  $P_{max}$ , mN: a)-50; b)-500; c)-900. Direcțiile cristalografice indicate în a) se referă la toate imaginile.

Totodată, etapele de deformare sus menționate depind nemijlocit de grosimea filmului, și anume la SA-4 ( $t_1$ =85 nm) în tot intervalul de sarcini s-au evidențiat toate patru etape de

deformare, la SA-5 ( $t_2$ =470 nm) – trei (etapele 1-3) și la SA-6 ( $t_3$ =1000 nm) – doar două (etapele 3 și 4) (Figura 9).



Deci, majorarea grosimii filmului extinde procesul de deformare în partea majorării sarcinii, menținând în același timp cursul general al dependenței H(P).

În mod similar au fost cercetate și proprietățile mecanice și particularitățile deformării elasto-plastice a cristalului semiconductor *Si* (100)  $\rho$  =4,5  $\Omega$ ·cm, tipul – *n* și dopat cu fosfor și a SA *Cu/Si*.

Spre deosebire de substraturile *LiF* și *MgO* ale SA *Cu/LiF* și *Cu/MgO*, monocristalul *Si* are o structură cristalină de tip diamant și o 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 $\rightarrow$ iono-covalentă $\rightarrow$ covalentă.

Din compararea microdurității monocristalului *Si* ( $H_{Si}\approx9,5$  GPa) și a policristalului *Cu* ( $H_{Cu}\approx0,8$  GPa) SA *Cu/Si* similar SA *Cu/MgO*, se atribuie tipului "moale-pe-dur".

În urma indentării dinamice a monocristalului Si și a SA Cu/Si s-a observat că modulul Young (*E*) depinde de valoarea sarcinii *P* și de grosimea filmului de *Cu* (Figura 10).



Fig. 10. Dependențele "modulul Young-sarcină", *E(P)*: a)-monocristalul *Si*, b)-SA-7.

Dependența "duritate–sarcină" pentru SA-7 *Cu/Si* ( $t_1$ =85 nm) similar monocristalului *Si* ne indică dependența de valoarea sarcinii *P*, și anume pentru sarcini *P<sub>max</sub>*<80 mN prezența efectului



de scară (ISE), iar pentru cea mai mare valoare a sarcinii ( $P_{max}$ =900 mN) duritatea  $H_{SA-7}$  este de aproximativ 1,3 ori mai mare în comparație cu duritatea *Si* (Figura 11).

Fig. 11. Dependențele "duritate-sarcină", H(P): a)-monocristalul Si, b)-SA-7 Cu/Si

Odată cu mărirea grosimii filmului, dependențele "duritate-sarcină" se modifică semnificativ, și anume pentru SA-8 ( $t_2$ =470 nm): i) – nu este prezent efectul de scară; ii) – odată cu micșorarea sarcinii *P*, duritatea  $H_{SA-8}$  scade, atingând valoarea minimă de 3,2 GPa, care este de ~2 ori mai mare în comparație cu duritatea policristalului *Cu* la aceleași valori de sarcină; iii) – odată cu creșterea sarcinii începând cu  $P_{max}$ =500 mN, parametrul  $H_{SA-8}$  ajunge la saturație, indicând valori foarte apropiate monocristalului *Si* (Figura 12a).



Spre deosebire de SA-8, duritatea SA-9 ( $t_3$ =1000 nm) (Figura 12b) în intervalul de sarcini  $P_{max}$ =(20÷2) mN descrie o creștere de ≈1,5 ori, ce poate fi cauzată de prezența efectului de scară similar policristalului *Cu*, fapt care relevă că deformațiile plastice predomină în volumul filmului sistemului cercetat (Figura 13). Odată cu creșterea valorii sarcinii,  $H_{SA-9}$  tinde să crească evidențiindu-se feedbackul substratului, însă valoarea descrisă este cu ≈37% mai mică în comparație cu monocristalul *Si*.

Trebuie de menționat că adâncimea de penetrare la  $P_{max}$ =900 mN în cazul SA-8 și SA-9 este aproximativ aceeași, însă aportul filmului de *Cu* asupra durității complexe a SA-9 este mai evidențiat, și anume valoarea durității  $H_{SA-9}$  este cu 30% mai mică față de duritatea SA-8.

Totodată, creșterea grosimii filmului de Cu duce la evidențierea zonelor specifice de



Fig. 13. AFM. Microstructura suprafeței din regiunea amprentelor depuse pe: a), b)-SA-8 și c),
d)-SA-9 la sarcini P<sub>max</sub>, mN: a), b)-5 și c), d)-7; a), c)-imagini 3D ale amprentelor; b), d)-topografia profilului amprentelor

deformare a SA Cu/Si: filmul de Cu – zona de influență reciprocă – substrat, fapt confirmat prin cercetarea evoluției apariției efectelor "pop-out" și "elbow", la baza cărora stau transformările de fază în volumul de sub amprentă în monocristalul de *Si*, depistate la cercetarea evoluției dependențelor "sarcină-adâncime" (Figura 14) [13].



Fig. 14. Evoluția dependențelor "sarcină-adâncime" P(h) pentru SA *Cu/Si* (SA-8) obținute la diferite sarcini maximale  $P_{max}$ , mN: a)-60; b)-80; c)-100. Prin săgeți sunt indicate efectele "pop-out" și "elbow" la etapa de descărcare.

Pentru confirmarea celor expuse mai sus, au fost analizate urmele amprentelor de pe substratul *Si* după înlăturarea chimică a filmului de *Cu* al SA *Cu/Si*, unde se observă că în cazul SA-8 microfisurile își fac apariție la sarcina  $P_{max}$ =500 mN (Figura 15), iar pentru SA-9 începând cu  $P_{max}$ =700 mN (Figura 16).



Fig. 15. MO. Imaginile urmelor amprentelor obținute în regim de reflexie pe substratul de *Si* al SA-8 pentru sarcinile *P<sub>max</sub>*, mN: a)-100; b)-200; c)-300; d)-500; e)-700; f)-900.



Fig. 16. MO. Imaginile urmelor amprentelor obținute în regim de reflexie pe substratul de *Si* al SA-9 pentru sarcinile *P<sub>max</sub>*, mN: a)-200; b)-300; c)-500; d)-700; e),f)-900.

Acest rezultat ne demonstrează modificarea legitativă a aportului filmului și substratului drept funcție a schimbării celor două valori principale: grosimea filmului (t) și sarcina aplicată indentorului ( $P_{max}$ ). Aceste două valori influențează în mod opus asupra proprietăților mecanice 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 utilizare 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 nanomicroindentare dinamică.

Pentru a analiza evoluția trecerii de la un tip de SA la altul, au fost selectate curbele de deformare a filmelor depuse în aceleași condiții (Figura 17). La sarcini mici ( $P_{max}$ =10 mN) se observă că la SA de tip MM<sub>i</sub> (Figura 17a), cu valori similare de duritate ale *Cu* și cristaluluisubstrat *LiF*, curbele sunt situate aproape una de alta, fără o regularitate strictă. Acest fapt arată că deformarea SA de tip MM<sub>i</sub> posedă un caracter similar care, la rândul lui slab depinde de grosimea filmului.

O altă aranjare întâlnim la SA de tip  $MD_{ic}$  și  $MD_{c}$ , unde curba policristalului *Cu* cel mai adânc se inscrie, mai în față – curba monocristalelor *MgO* și *Si* (Figurile 17b), 17c), iar curbele SA de tip MD sunt situate între aceste două curbe, fapt care indică influența majorării grosimii filmului de *Cu* în procesul de deformare.

Pe măsura majorării sarcinii spre cea maximală ( $P_{max}$ =900 mN), indentorul se adâncește tot mai mult în mostra și curbele de deformare a SA de tip MM<sub>i</sub>, de asemenea, a SA de tip MD<sub>ic</sub> și MD<sub>c</sub> în mod regulat se concentrează în apropierea curbelor cristalului-susbtrat. Astfel, a fost observată trecerea treptată a regularităților deformării elasto-plastice de la SA de tip MM<sub>i</sub> la SA de tip MD, și anume: în condiții egale indentorul suferă o rezistență tot mai puternică a substratului:  $LiF \rightarrow MgO \rightarrow Si$ .

Totodată, din curbele "sarcină-adâncime" P(h) (Figura 17) au fost observate proprietăți comune tuturor mostrelor cercetate, și anume apariția "pop-in" efectelor la etapele inițiale de



penetrare (sunt marcate prin cercuri). A fost arătat că efectul "pop-in" nu depinde de viteza



0,5

Fig. 17. Dependențele "sarcină-adâncime" *P(h)* pentru diferite SA de tip film/substrat la *P<sub>max</sub>*=10 mN: a)-*Cu/LiF*; b)-*Cu/MgO*; c)-*Cu/Si*. Cu cercuri sunt marcate efectele "pop-in"

aplicării sarcinii, ci apare în momentul când este atinsă valoarea critică a sarcinii P și descrie transferul de la deformația elastică la cea elasto-plastică, demonstrată prin cercetarea evoluției rozetelor dilocaționale, dacă în acel moment, în aria acțiunii indentorului nu există dislocații native.

Prin compararea curbelor P(h) cu structurile dislocaționale ale amprentelor detectate pe suprafața substratului *LiF* și *MgO*, după înlăturarea chimică a filmului de *Cu*, s-a stabilit că primul efect "pop-in"-1 se manifestă în filmul de *Cu*, iar al doilea "pop-in"-2 apare în momentul când în substrat se formează primele raze dislocaționale datorită acțiunii exterioare.

Pe lângă efectele "pop-in" enunțate mai sus, monocristalele volumice, precum și SA cercetate demonstrează apariția a încă două efecte enumerate "pop-in"-3 și "pop-in"-4. S-a stabilit că aceste efecte se formează în urma dezvoltării continue a structurilor dislocaționale atât în film, cât și în substrat, odată cu majorarea sarcinii aplicate prin includerea sistemelor noi de alunecare, apariția proceselor de translație-rotație cauzate de mecanismul dislocațional, transformări de fază, uneori de apariția fisurilor.

Caracterul și aspectul curbelor de indentare "sarcină-adâncime" determină mersul curbelor de duritate complexă ( $H_c$ ), în funcție de tipul substratului și valoarea sarcinii. S-a observat un aspect nemonoton al curbelor  $H_c(P)$  și  $H_c(\beta=h/t)$  (Figura 18) unde se evidențiază trei regiuni specifice: 1) regiunea efectului de scară (ISE),  $h_{max} < (1\div 2) \mu m$ ; 2) regiunea intermediară, 0,3  $\mu m < h_{max} < 2,2 \mu m$  (zona de influență reciprocă film/substrat); 3) regiunea de saturație  $h_{max} > (1\div 2)$  $\mu m$  (zona de microindentare), care se manifestă în funcție de proprietățile substratului SA.



Fig. 18. Dependențele  $H_c(\beta=h/t)$  ce ne demonstrează specificul deformării sistemelor acoperite *Cu*/substrat. Liniile roșii reprezintă o aproximație a cursului datelor experimentale, punctele negre corespund valorilor durității determinate experimental

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, datorită participării consecutive a mecanismelor alternante de deformare: film->zona de influență reciprocă film/substrat->substrat.

O trăsătură comună a materialelor volumice cercetate (Cu, LiF, MgO și Si) și a SA de tip Cu/substrat este prezența efectului de scară (ISE) în regiunea sarcinilor mici - în zona de nanoindentare. Contribuția decisivă la efectul de scară depinde de următorii factori: dimensiunea medie a grăunțelor în probele policristaline, dimensiunea celulelor dislocaționale în cristalele monolite, grosimea filmului al sistemelor acoperite, volumul regiunilor deformate și altele.

În prezent, pentru explicarea naturii fizice a efectului de scară (ISE) cea mai acceptată este concepția Gao-Nix, bazată pe dislocațiile geometric necesare și dislocațiile statistic stocate [14-18]. Totodată, efectul de scară în realitate poate fi influențat și de alte cauze, cu atât mai mult la sistemele acoperite de tip "film/substrat", unde există două materiale cu proprietăți elasto-plastice diferite. În această ordine de idei, au fost calculate funcțiile  $H_{ISE}$  în baza modelului Gao-Nix pentru SA cercetate, în scopul stabilirii celor mai probabile motive ale caracterului dependenței  $H_c(P)$  și a modului în care evoluționează în cazul SA  $Cu/LiF \rightarrow Cu/MgO \rightarrow Cu/Si$ , urmând a fi prezentate în Figura 19.



Fig. 19. Compararea dependențelor *H(P)* teoretic calculate utilizând teoriile Gao-Nix și Durst (curbe negre) cu dependențele experimentale similare (curbe roșii)

Ca rezultat, cristalele Cu, LiF și SA Cu/LiF (Figura 19a) ne demonstrează o corelație între curbele calculate și cele experimentale, cea ce relevă că mecanismul deformării structurilor date în mare parte este determinat de activitatea dislocațională, în conformitate cu teoria Gao-Nix. Pentru cristalele MgO, Si și SA Cu/MgO și Cu/Si (Figurile 19b), 19c) sunt observate discrepanțe evidente sau mai puțin evidente. La faza inițială a curbelor diferența este datorată participării mecanismului dislocațional intragranular și intergranular, activării proceselor de alunecare și rotirii granulelor filmului de Cu, fapt care duce la translarea materialului spre suprafață, formându-se acumulări de materiale evidențiate în jurul amprentelor (Figura 20).



Fig. 20. Imaginile nanostructurii suprafeței, profilurile și vederea 3D a amprentelor obținute cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM): a), a')-SA-5 *Cu/MgO*; b),b')-SA-8 *Cu/Si* 

Pe măsura majorării sarcinii (Figurile 19b) și 19c) se evidențiază o anumită corelație cu teoria Gao-Nix, dat fiind faptului că în proces sunt incluse și substraturile, se caracterizează prin mecanisme 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, cu multe niveluri care nu pot fi luate totalmente în considerare în teoria Gao-Nix. Teoria dată presupune doar un proces uniform și omogen. Din această cauză, calculele teoretice în baza concepției Gao-Nix diferă de rezultatele experimentale la unele etape de aplicare a sarcinii.

Pe lângă proprietățile analizate mai sus, un interes major, din punct de vedere practic, îl reprezintă și parametrii de relaxare (Figura 21), ce caracterizează relaxarea elasto-plastică și restabilirea amprentelor după procesele de nanoindentare, de care trebuie să ținem cont în tehnologiile litografice ce utilizează imprimarea (penetrarea resist-marcajului cu un model la scară nanometrică), înregistrarea și stocarea informațiilor prin metode de nanoindenare în sisteme nanomecanice și dispozitive de stocare [19-21].

Din dependențele Figurii 21 se observă aportul substratului în comportarea mecanică a sistemelor de tip "film/substrat" și de grosimea filmului SA. Curbele  $h_{res}$  sunt apropiate de cele ale cristalului-substrat, prin aceasta manifestând influența vizibilă a substratului în comportarea mecanică a sistemelor de tip "film/substrat".



Fig. 21. Dependențele parametrilor ce caracterizează restabilirea adâncimii reziduale de sarcina *P* a cristalelor volumice utilizate în calitate de substrat și a SA cercetate după extragerea completă a indentorului din mostră; a)-*LiF*, SA *Cu/LiF*; b)-*MgO*, SA *Cu/MgO*; c)-*Si*, SA *Cu/Si* 

Un alt parametru, numit "indice 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. Din dependențele indicelui plasticității H/E de valoarea sarcinii  $P_{max}$  (Figura 22) 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 materialelor volumice utilizate în calitate de film și substrat.



Fig. 22. Curbele tipice care reflectă variațiile indicelui plasticității H/E de valoarea sarcinii  $P_{max}$  la indentare dinamică în intervalul (5÷900) mN pentru toate SA: a)-Cu/LiF, b)-Cu/MgO, c)- Cu/Si 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

Totodată, 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.

### 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:

- Au fost măsurați și 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 amprentei 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. [1-5]
- 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. [1-6]

- 3. O particularitate comună tuturor materialelor studiate, şi 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, şi s-a stabilit că formarea lor este cauzată de diferite mecanisme de deformare plastică şi 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 şi "pop-in"-4 se formează ca rezultat al dezvoltării de mai departe a structurilor dislocaționale atât în film, cât şi în substrat odată cu mărirea sarcinii aplicate prin includerea sistemelor noi de alunecare, apariția proceselor de translare-rotație cauzate de mecanismul disclinațional, transformări de fază, iar uneori şi crearea fisurilor.
- 4. Un rezultat important este explicația efectul 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- şi intergranulare, cum sunt: alunecare dislocațională intragranulară, alunecare intergranulară dislocațional-difuzională şi migrația limitelor granulei. [18]
- 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. Abaterea 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<sub>c</sub>) a SA în funcție de grosimea filmului s-a observat că pentru filmele cu grosimea t<sub>1</sub> = 85 nm valorile H<sub>c</sub> pe întreg interval de valori ale sarcini P<sub>max</sub>=(2 ÷ 900) mN sunt apropiate de valorile durității monocristalelor LiF, MgO şi Si, utilizate ca substraturi ale structurilor studiate, iar mărirea grosimii filmului (t<sub>2</sub> = 470 nm şi t<sub>3</sub> = 1000 nm) conduce la micşorarea valorii durității complexe, fapt care se datorează creşterii aportului filmului (H<sub>Cu</sub> < H<sub>LiF</sub>; H<sub>MgO</sub>; H<sub>Si</sub>). [1-12]

- 7. În urma cercetării efectelor "pop-in" evidenţiate pe curbele "sarcină-adâncime" P(h) în combinaţie cu studiul structurii fine din jurul amprentelor, pentru prima dată experimental, la nivel dislocaţional a fost dezvăluit momentul tranziţiei deformaţiei plastice din film în substrat în timpul măririi sarcinii. S-a stabilit, că influenţa substratului se manifestă la o adâncime relativă mai mică (β = h/t ≈ 0,3) pentru structurile "moale-pe-moale" comparativ cu structurile "moale-pe-dur" (β ≈ 0,5; 1,5), (h adâncimea amprentei).
- 8. Din analiza dependențelor *H/E(P)* se face observată variabilitatea indicelui plasticității pentru SA de tip MM<sub>i</sub>, MD<sub>ic</sub> şi MD<sub>c</sub>: structurile "moale-pe-moale" devin materiale cu valori mai înalte ale *H/E* comparativ cu proprietățile cuprului şi substratului; la rândul sau, structurile create în baza combinației "moale-pe-dur" cedează substratului dur la valorile *H/E*, însă sunt superioare cuprului, materialului de bază al filmului. [12]
- 9. S-au obținut date noi privind interacțiunea film/substrat şi 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- (β >1,0÷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 creşterii 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  $\beta = h/t \approx (0,1\div100)$  să disting trei zone principale ale durității complexe:
  - $\triangleright \beta_1 < (0,1\div 0,5)$  zona de duritate a filmului, practic liberă de influența substratului;
  - $\triangleright$   $\beta_3$  > (50÷100) − zona de duritate a substratului, *practic liberă de influența filmului*;
  - β<sub>1</sub> < β<sub>2</sub> < β<sub>3</sub> zona de duritate intermediară, în care aportul filmului scade de la ≈100% până la ≈0%, iar aportul substratului simultan creşte de la ≈0% până ≈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).

<u>Problema științifică importantă soluționată.</u> 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<sub>i</sub> și MD<sub>ic</sub>, 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 interactiune 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 amprentei, 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 şi
 MD depind de mai mulți factori interni şi externi, iar modificarea cel puțin a unuia dintre ei

conduce la crearea de materiale noi cu proprietăți unice, specifice. Cunoașterea influienței 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.

Autorul aduce mulțumiri conducătorului științific, dnei Daria Grabco, profesor, doctor habilitat în științe fizico-matematice, pentru sprijinul, îndrumarea și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctor. De asemenea, adresează mulțumiri colaboratorilor Centrului Național de Științe ale Materialelor al UTM pentru ajutorul acordat la cercetările efectuate cu microscopul de forță atomică (AFM), dnei dr. Lidia Ghimpu, colaborator la IIEN AȘM, pentru lucrări de pulverizare magnetron și obținerea sistemelor acoperite și, nu în ultimul rând, dnei dr. Galina Volodina, colaborator IFA al AȘM, pentru cercetarea compoziției de fază a sistemelor acoperite.

#### **BIBLIOGRAFIE**

- 1. Боярская Ю. С., Грабко Д. З. и Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986. 294 с.
- 2. Grabco D. et al. Thermal evolution of deformation zones around microindentation in different types of crystal. Philosophical Magazine A., 2002, 82(10), p. 2207-2215.
- Grabco D. Dislocation-disclination mechanism of deformation under microindentation. Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2002, 3, p. 94-103.
- 4. Грабко Д. З. и др. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца, 1982. 134 с.
- 5. Dey A. et al. Enhancement in nanohardness of soda–lime–silica glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357, p. 2934.
- 6. Chakraborty R. et al. Loading rate effect on nanohardness of soda-lime-silica glass. Metallurgical and Materials Ttransactions A, 2010, 41A, p. 1301-1312.
- Croitor L., Grabco D. Z., Coropceanu E. B., Pyrtsac C. and Fonari M. S. Structure and mechanical features of one dimensional coordination polymer catena-{(µ<sub>2</sub>-adipato-O,O)-

bis(pyridine-4-aldoxime)-copper(II)}. CrystEngComm, 2015, 17, p. 2450-2458.

- Grabco D., Pyrtsac C. and 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> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Moldova, 2013, p. 102-106.
- Oliver W. C. and Pharr G. M. An improved techique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Reasearch, 1992, Vol. 7, No. 6, p. 1564-1583.
- Oliver W. C. and Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in undersanding and refinements to methodology. Journal of Materials Reasearch, 2004, Vol. 19, No. 1, p. 3-20.
- 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.
- 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, http://dx.doi.org/10.5772/55470.
- 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. Qu S. et al. Indenter tip radius effect on Nix-Gao relation in micro- and nanoindentation hardness experiments. Journal of Materials Reasearch, 2004, vol. 19, no. 11, p. 3423-3434.
- 15. Hirth J. P. and Lothe J. Theory of dislocations, New York, 1982, 872 p.
- Nye J. F. Some geometrical relations in dislocated crystals. Acta Metall, 1953, v.1, nr. 2, p. 153-162.
- 17. Huang Y. et al. A model of size effects in nano-indentation. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2006, 54, p. 1668-1686.
- Gao H. et al. Mechanism-based strain gradient plasticity-I. Theory. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1999, 47, p. 1239-1263.
- 19. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. Москва: Машиностроение, 2007, 496 с.
- 20. Ma Q. and Clarke David R. Size dependent hardness of silver single crystals. Journal of Material Research, 1995, 10(04), p. 853-863.

 Stone D. et al. An investigation of hardness and adhesion of sputter-deposited aluminum on silicon by utilizing a continuous indentation test. Journal of Materials Reasearch, 1988, v. 3, p. 141-147.

### LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

### Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

 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:

- 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:

- Grabco D. Z., Pyrtsac K. M. şi 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.
- Grabco D. Z., Pyrtsak K. M., Ghimpu L. Z. şi 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 conferințelor 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.

- 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 Nanotechnologiesand Biomedical Engineering, ISBN: 978-9975-62-343-8, april 18-20, 2013, Chisinau, Moldova, p. 102-106.
- Грабко Д. З. и Пырцак К. М. Ответная реакция структуры *Cu/LiF* на внедрение индентора Виккерса În: Tezele conferinței: Труды 48<sup>й</sup> Международной конференции «Актульные проблемы прочности», посвященной памяти М. А. Криштала, ISBN:978-5-8259-0487-0, 15-18 сентября 2009, Толльяти, Россия, с. 195-197.
- Пырцак К. М. Эволюция формирования дислокационных зон в подложке структуры *Cu/MgO* с ростом нагрузки при микроиндентировании. În: Tezele conferinței: VI Росийская 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.
- 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 декрабя 2009, Москва, Россия, с. 58.

### Conferințe internaționale în republică:

- 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, Chişinău, Moldova, p. 168.
- 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, Chişinău, Moldova, p. 228.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Grabco D., Pyrtsac C., Shikimaka O., Tsyntsaru 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.

#### A D N O T A R E

# 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 paramterilor 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 paramterilor 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  $\beta = h/t < 0.5$  – deformția plastică este concentrată nemijlocit în volumul filmului, în substrat se manifestă doar deformție elastică; 2. când  $0.5 < \beta \approx 1.0$  – deformția 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 indicele plasticității a cuprului și substratului, la rândul sau, 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.

### АННОТАЦИЯ

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 румынсом 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 индентировании в широком диапазоне нагрузок  $P_{max}$ =(2÷900) мН детальные исследования механических свойств и специфики деформирования на дислокацонном уровне кристаллов *LiF*, *MgO* и *Si* – материалов-подложек для изготовления методом магнетронного распыления структур типа MM (*Cu/LIF*) и MT (*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 процесе деформации ПС «*Cu*/подложка»: 1.  $\beta = h/t < 0.5$  – пластическая деформация концентрируются 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.  $\beta > 1.0$  – общирная пластическая деформация в подложке, включающая все зоны системы: пленка-зона взаимного влияния—подложка.

Основная научная проблема, решенная в диссертации: были получены прямые доказательства на дислокацонном 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, nanomicroindentation, film hardness and complex hardness of coated structures, Young's modulus, "popin" 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 thikness (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.  $0,5<\beta\approx1,0$  – 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 then 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.

### **PÎRȚAC CONSTANTIN**

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

### 133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE

Autoreferatul

tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 07.06.2018 Hârtie ofset. Tipar RISO. Coli de tipar: 2,5 Formatul hârtiei: 60x84 1/16. Tiraj: 50 ex. Comanda nr. 56

UTM, 2004, Chişinău, bd. Ștefan cel Mare, 168 Editura "Tehnica UTM", MD 2045, mun. Chişinău, str. Stdenților 9/9