

INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 538.9:538.911:538.951

PRISĂCARU ANDRIAN

**TRANZIȚIILE DE FAZĂ ȘI ASPECTELE DE
DEFORMARE A SI MONOCRISTALIN ÎN DEPENDENȚĂ DE
CONDIȚIILE DE APLICARE A SARCINII CONCENTRATE LA
MICRO ȘI NANOSCARĂ**

133.04 – FIZICA STĂRII SOLIDE

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:

ȘIKIMAKA Olga

dr., conf.cerc.

Autor:

PRISĂCARU Andrian

CHIȘINĂU, 2021

© Prisăcaru Andrian, 2021

Cuprins

Cuprins	3
Adnotare	5
Summary	6
Аннотация	7
Lista abrevierilor	8
Introducere	9
1. Aspecte generale de deformare și tranziții de fază în Si monocristalin la aplicarea sarcinii concentrate (sinteza bibliografică)	18
1.1. Particularitățile de deformare și transformările structurale a Si la indentare.....	18
1.1.2. Influența condițiilor de deformare la indentare asupra tranzițiilor de fază a Si.....	24
1.1.3. Procese dependente de timp la deformarea Si.....	31
1.2. Comportamentul mecanic al Si la nano- și microscratching	35
1.2.1. Tehnologia modernă SPDT – un caz particular al procesului de scratching	36
1.2.2. Tranzițiile de fază și microstructura formată la SPDT și scratching-ul Si.....	38
1.2.3. Influența condițiilor de deformare la micro- și nanoscratching-ul Si asupra tranzițiilor de fază și specificului de deformare	40
1.3. Concluzii la capitolul 1	43
2. Metodologia experimentului	45
2.1. Metoda de nanoindentare automatizată	45
2.2. Metoda de nanoscratching	51
2.3. Microscopia de forță atomică (AFM)	53
2.4. Spectroscopia Raman și măsurările electrice pentru studiul tranzițiilor de fază în zonele amprentelor și track-urilor	56
2.5. Tratamentul chimic selectiv pentru relevarea zonelor dislocaționale din jurul amprentelor și track-urilor.....	59
2.6. Concluzii la capitolul 2	59
3. Indentarea Si în condiții de fluaj – influența asupra procesului de deformare și tranzițiilor de fază	61
3.1. Particularitățile dependențelor $P-h$ la nanoindentare în condiții de fluaj	61

3.2. Tranzițiile de fază în zonele amprentelor cercetate la spectroscopia Raman.	69
3.3. Presiunea de contact (p_m) pentru efectele de descărcare „pop-out”, „elbow”, „kink pop-out” și „end-elbow”	72
3.4. Cinetica proceselor de deformare și relaxare la fluaj și descărcare.	74
3.5 Influența menținerii îndelungate sub sarcină asupra proprietăților electrice ale Si în zona amprentei la microindentare quasistatică.	85
3.5.1. Modificarea rezistenței electrice în zona amprentelor în dependență de timpul de menținere sub sarcină.	85
3.5.2. Evoluția modificării spectrelor Raman în zonele amprentelor cu majorarea timpului de menținere sub sarcină.	89
3.5.3. Cauzele scăderii rezistenței în zona amprentelor remanente. Faza a-Si de presiune înaltă.	91
3.6. Concluzii la capitolul 3	94
4. Mecanismele de deformare a Si(100) la scratching - efectul vitezei de scratching, sarcinii aplicate și orientării indentorului.....	96
4.1. Mecanismele de deformare și morfologia track-urilor	96
4.2. Duritatea la scratching și corelarea cu mecanismele de deformare	105
4.3. Efectul „stick-slip” la scratching-ul Si și influența lui asupra tratamentului chimic selectiv al track-urilor.	114
4.4. Concluzii la capitolul 4.	120
Concluzii generale și recomandări.....	122
Bibliografie:.....	125

Adnotare Prisăcaru Andrian

„Tranzițiile de fază și aspectele de deformare a Si monocristalin în dependență de condițiile de aplicare a sarcinii concentrate la micro și nanoscară” Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2021.

Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie din 152 de titluri. Aceasta conține 137 pagini de text de bază, 68 figuri, 7 tabele și 27 formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 14 lucrări științifice (6 articole și 8 rezumate la conferințe științifice internaționale).

Cuvinte-cheie: nanoindentare, duritate, fluaj, pop-out, elbow, kink pop-out, scratching, mecanisme de deformare, viteza de scratching, AFM, spectroscopia Raman.

Scopul lucrării constă în studiul particularităților de deformare și a tranzițiilor de fază la nanoindentare, microindentarea și nanoscratching-ul Si(100) în dependență de condițiile de deformare: menținerea îndelungată sub sarcină, valoarea sarcinii, viteza de deformare și orientarea indentorului.

Obiectivele cercetării: Cercetarea influenței menținerii îndelungate sub sarcină la nanoindentarea Si(100) asupra tranzițiilor de fază, dezvoltării fluajului și procesului de deformare/relaxare a materialului. Elucidarea mecanismelor principale de deformare la nanoscratching-ul Si(100) în dependență de viteza de scratching, valoarea sarcinii și orientarea indentorului.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor: În premieră a fost demonstrat, că menținerea îndelungată sub sarcină la nanoindentarea Si(100) la temperatura camerei duce la fluajul materialului, formarea și extinderea benzilor a-Si de presiune înaltă în zona dislocațională și extinderea fazelor Si-III/Si-XII, ce cauzează anumite efecte pe curbele de deformare. Aceste faze posedă rezistivitate mai scăzută comparativ cu Si-I și rezultă în modificarea parametrilor electrici a Si în zona amprentei remanente. La fel, în premieră a fost determinată evoluția și contribuția relativă a mecanismelor de deformare (rupere fragilă, extrudare plastică și desprindere ductilă) în procesul de scratching, în funcție de viteză, sarcină și orientarea indentorului și demonstrată influența specifică a mecanismelor asupra durității Si la scratching.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante. Au fost stabilite principalele mecanisme de deformare/relaxare, inclusiv, tranziții de fază a Si, la acțiunea sarcinii concentrate la microscară și nanoscară în condiții speciale – menținere sub sarcină și scratching, ce va conduce la înțelegerea mai profundă a proceselor, ce au loc în condițiile reale la fabricarea și funcționarea microdispozitivelor și nanodispozitivelor în baza Si.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. A fost determinată influența în parte și în ansamblu a factorilor condițiilor de deformare (viteză, sarcină, menținerea sub sarcină și orientarea indentorului) asupra particularităților de deformare și tranzițiilor de fază a Si la microindentare, nanoindentare, microscratching și nanoscratching. Aceste rezultate sunt importante pentru dezvoltarea unor posibilități noi - rapide și eficiente, de creare a diverselor microsisteme, nanosisteme, microstructuri și nanostructuri pentru ingineria micro-mecanică, optoelectronică și biomedicină, la fel și pentru funcționarea durabilă a lor.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele obținute pot fi utilizate la texturarea mecanică și mecano-chimică rapidă ultrafină a suprafeței Si cu potențiale aplicații în fotovoltaică (celule solare), biomedicină (dispozitive microfluidice și nanofluidice), MEMS, ș.a.

Summary

Prisăcaru Andrian

„Phase transitions and deformation aspects of Si depending on the loading conditions at the micro- and nanoscale”

Thesis for scientific degree of Doctor in Physical Sciences, Chisinau, 2021.

The thesis is written in Romanian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and a bibliography of 152 titles. It contains 137 basic text pages, 68 figures, 7 tables and 27 formulas. The results are published in 14 scientific papers (6 articles and 8 abstracts at international scientific conferences).

Key words: nanoindentation, hardness, creep, pop-out, elbow, kink pop-out, scratching, deformation mechanisms, scratching speed, AFM, Raman spectroscopy.

The goal of the thesis is to study the peculiarities of deformation and phase transitions at nanoindentation, microindentation and nanoscratching of the Si(100) depending on the deformation conditions: long holding time under the load, load value, deformation speed and indenter orientation.

Research objectives: Study of the influence of long holding under the load on the phase transitions, creep development and material deformation/relaxation processes under Si(100) nanoindentation. Revealing of the main deformation mechanisms during Si(100) nanoscratching depending on the scratching speed, load value and indenter orientation.

Scientific novelty and originality of the results: For the first time it has been demonstrated that long holding under the load under Si(100) nanoindentation at room temperature leads to the material creep, formation and expansion of the high pressure α -Si bands in the dislocation zone and extension of Si-III/Si-XII phases, which causes certain effects on the deformation curves. These phases have lower resistivity compared to Si-I and involve the modification of the electrical parameters of Si in the region of residual indentations. Also, for the first time, the evolution and relative contribution of the deformation mechanisms (brittle fracture, plastic flow and ductile cutting) in the scratching process, depending on the speed, load and indenter orientation were determined and the specific influence of these mechanisms on the scratch hardness of silicon was demonstrated.

The main scientific problem solved: The main deformation/relaxation mechanisms, including Si phase transitions, under concentrated load action at the microscale and nanoscale for special conditions - holding under the load and scratching, have been established, which will lead to a deeper understanding of the processes that take place in the real conditions during manufacture and functioning of the Si based micro- and nanodevices.

Theoretical significance and applicative value. The influence of the each factor of the deformation conditions (speed, load, holding under the load and indenter orientation), separately and in combination, on the deformation particularities and phase transitions of Si at microindentation, nanoindentation, microscratching and nanoscratching was determined. These results are important for the development of new fast and efficient possibilities for creation of various microsystems, nanosystems, microstructures and nanostructures for micro and mechanical, optoelectronic and biomedical engineering, as well as for their sustainable functioning.

The implementation of the scientific results. The obtained results can be used for fast ultra-fine mechanical and mechano-chemical texturing of the Si surface with potential applications in photovoltaic (solar cells), biomedicine (microfluidic and nanofluidic devices), MEMS, etc.

Аннотация Присэкару Андриан

„Фазовые переходы и аспекты деформации монокристаллического Si (кремния) в зависимости от условий приложения концентрированной нагрузки в микро- и нано-масштабе”

Кандидатская диссертация по физическим наукам, Кишинёв, 2021 год.

Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и списка литературы состоящего из 152 источников. Она содержит 137 страниц основного текста, 68 рисунков, 7 таблиц и 27 формул. Результаты опубликованы в 14-ти научных работах (6 статей и 8 тезисов на международных научных конференциях).

Ключевые слова: наноиндентирование, твердость, ползучесть, «pop-out», «elbow», «kink pop-out», скретчинг (царапание), механизмы деформации, скорость скретчинга, Атомно-силовая микроскопия, Рамановская спектроскопия.

Основная цель работы состоит в изучении особенностей деформирования и фазовых переходов при наноиндентировании, микроиндентировании, микроскретчинге и наноскретчинге Si(100) в зависимости от условий деформирования: длительная выдержка под нагрузкой, величина нагрузки, скорость деформации и ориентация индентора.

Задачи исследования: Исследование влияния длительной выдержки под нагрузкой при наноиндентировании Si(100) на фазовые переходы, развитие ползучести и деформацию/релаксацию материала. Выявление основных механизмов деформации при наноскретчинге Si(100) в зависимости от скорости скретчинга, величины нагрузки и ориентации индентора.

Новизна и научная оригинальность результатов: Впервые было доказано, что длительная выдержка под нагрузкой при наноиндентировании Si(100) при комнатной температуре приводит к ползучести материала, образованию и расширению полос α -Si высокого давления в дислокационной области и расширению фаз Si-III/Si-XII, что оказывает определенное влияние на кривые деформации. Эти фазы имеют более низкое удельное сопротивление по сравнению с Si-I и приводят к изменениям электрических параметров Si в области остаточного отпечатка. Кроме того, впервые была определена эволюция и относительный вклад механизмов деформации (хрупкое разрушение, пластическая экструзия и пластический срез) в процесс скретчинга, в зависимости от скорости, нагрузки и ориентации индентора, и доказано специфическое влияние механизмов на твердость Si при скретч-тестировании.

Результаты, способствующие решению важной научной задачи. Установлены основные механизмы деформации/релаксации, в том числе, фазовые переходы Si, при воздействии концентрированной нагрузки в микромасштабе и наномасштабе в особых условиях – выдержка под нагрузкой и скретчинг, что приведет к более глубокому пониманию процессов, происходящих в реальных условиях изготовления и эксплуатации микро- и наноустройств на основе Si.

Теоретическая значимость и практическая ценность результатов. Было выявлено влияние факторов условий деформации (скорость, нагрузка, выдержка под нагрузкой и ориентация индентора), каждого по отдельности и в совокупности, на особенности деформации и фазовые переходы Si при микроиндентировании, наноиндентировании, микроскретчинге и наноскретчинге. Эти результаты важны для развития новых быстрых и эффективных возможностей для создания различных микросистем, наносистем, микроструктур и наноструктур для микромеханической, оптоэлектронной и биомедицинской инженерии, а также для их устойчивого функционирования.

Внедрение научных результатов. Полученные результаты могут быть использованы для быстрого сверхтонкого механического и механохимического текстурирования поверхности Si с потенциальным применением в фотоэлектрических системах (солнечные элементы), биомедицине (микрофлюидные и нанофлюидные устройства), микро-электро-механических устройствах (MEMS) и др.

Lista abrevierilor

- MEMS – sisteme micro-electro-mecanice (micro-electro-mechanical systems, engl.)
- AFM – microscopia de forță atomică (atomic force microscopy, engl.)
- TEM – microscopia electronică de transmisie (transmission electron microscopy, engl.)
- SPDT – aşchiere punctiformă cu diamant (single-point diamond turning, engl.)
- SEM – microscopia electronică de scanare (scanning electron microscopy, engl.)
- MO – microscopia optică
- H – duritatea la indentare
- E – modulul Young
- H_s – duritatea la scratching
- T_{def} – temperatura de deformare
- P – sarcina aplicată la indentor
- t – timpul de indentare
- P_{max} – sarcina maximă aplicată la indentor
- A – aria proiecției amprentei pe suprafața probei
- h – adâncimea totală de deplasare a indentorului
- h_c – adâncimea de contact la indentare
- h_s – adâncimea încovoierii elastice pe perimetrul amprentei
- h_f – maleabilitatea ramei în blocul de încărcare a nanotesterului
- h_{td} – driftul termic la indentare
- h_r – adâncimea remanentă a amprentei
- F_N – forța normală aplicată la indentor la scratching
- F_L – forța laterală aplicată la indentor la scratching
- v – viteza de scratching
- U – tensiunea electrică
- I – intensitatea curentului electric
- ΔR_i – scădere remanentă a rezistenței electrice în zona amprentei
- $\Delta\omega$ – deplasarea frecvenței Raman
- b – lățimea track-ului
- V^+ – volumul acumulărilor de material din jurul track-ului
- V^- – volumului canalului track-ului
- M-tip track – track-ul obținut la orientarea cu muchia înainte a indentorului Berkovici
- F-tip track – track-ul obținut la orientarea cu fața înainte a indentorului Berkovici

Introducere

Actualitatea și importanța temei abordate în lucrare

Cu toate că în ultimii ani au fost elaborate un număr mare de materiale pentru microelectronică și nanoelectronică, siliciul (Si) rămâne materialul de bază al celor mai multe dispozitive semiconductoare și are în continuare multe utilizări industriale. În prezent Si își găsește aplicații noi în sisteme micro-electro-mecanice (MEMS) pentru crearea unor mecanisme miniaturale așa ca accelerometre, senzori de presiune, microturbine și altele. Aflarea Si pe această poziție se datorează faptului că este un material necostisitor, fiind al doilea element ca răspândire pe pământ, dar și faptului, că pe lângă proprietățile electrice, Si demonstrează proprietăți mecanice specifice la deformarea în microvolum și nanovolum. Astfel, cercetările efectuate la microindentare, nanoindentare, microscratching și nanoscratching au demonstrat un șir de transformări polimorfe ale Si monocristalin și anume, la încărcare, la atingerea presiunilor sub indenter de 9-12 GPa are loc tranziția de fază din structura cubică de diamant (Si-I) în structură metalică β -Sn (Si-II), iar la descărcare, cu micșorarea presiunilor au loc tranziții în structura cubică centrată în volum BC8 (Si-III), structura romboedrică R8 (Si-XII), structura amorfă a-Si și alte structuri [1-5]. Aceste particularități ale Si deschid posibilități noi pentru prelucrarea mecanică a acestuia în regim ductil cu scopul obținerii unor microstructuri și nanostructuri complexe tridimensionale și suprafețe ultra-fine cu funcționalități speciale, fiind o alternativă tehnologiilor de prelucrare prin metoda optică și electronică. În plus, transformările de fază induse la deformarea Si în microvolum și nanovolum rezultă în modificarea locală a proprietăților electrice din semiconductor (Si-I) în metal (Si-II) și semimetal (Si-III, Si-XII), ce poate găsi aplicații în domeniul microelectronicii și nanoelectronicii.

Fiabilitatea sistemelor micro-electro-mecanice este în legătură directă cu durabilitatea și stabilitatea mecanică a materialului, iar datorită dimensiunilor reduse a acestora durata lor de viață corespunde cu etapa de inițiere a unei fisuri, deoarece odată apărută, fisura se propagă foarte rapid și devine cauza principală a ieșirii din funcțiune a acestor sisteme. În timpul funcționării, părțile componente ale dispozitivelor MEMS sunt supuse diferitor acțiuni mecanice, de aceea reprezintă o mare importanță cercetarea proprietăților mecanice ale Si în diferite condiții de deformare la microscară și nanoscară.

Cea mai potrivită și practic unica metodă pentru astfel de cercetări este metodă de microindentare, nanoindentare, microscratching și nanoscratching, care permite determinarea unor parametri mecanici importanți așa cum duritatea și modulul Young, la fel și cercetarea

particularităților de deformare și caracteristicilor de relaxare a materialelor. Un mare interes la aplicarea metodei de indentare reprezintă numărul mare de procese fizice care au loc la aplicarea sarcinii: deformarea elastică, plasticitatea translațională (dislocațională), plasticitatea rotațională (disclinațională), tranziții de fază, plasticitatea prin defecte punctiforme, fisurarea și distrugerea [6-15]. Metoda de indentare și scratching permite, la fel, cercetarea acțiunii diferitor factori externi asupra proceselor de deformare și anume: geometria indentorului (sferă, piramidă triedrică Berkovici sau tetraedrică Vickers, con ș.a.), temperatură, valoarea sarcinii, viteza de aplicare a sarcinii ș.a. [5,7,16-20].

Cercetările efectuate la microindentare și nanoindentarea Si au demonstrat, că factorii menționați mai sus au o influență specifică asupra procesului de deformare. S-a dovedit, că tranziția de fază din Si-I în Si-II, care are loc în procesul de încărcare la indentare, este ireversibilă, iar fazele finale depind de viteza de descărcare (decompresiune) a Si-II. Astfel, viteza înaltă de decompresiune a Si-II favorizează formarea fazei amorfe a-Si, iar decompresiunea mai lentă duce la tranziția în fazele Si-III/Si-XII [3,18]. Majorarea temperaturii de deformare până la 400°C rezultă în dispariția mecanismului de deformare prin tranziții de fază, care este înlocuit totalmente cu mecanismul dislocațional [17]. Acest efect se explică prin plasticitatea mai înaltă a materialului la temperaturi ridicate, din care cauză tensiunile de compresiune create în material nu mai sunt suficient de înalte pentru realizarea tranzițiilor de fază. Geometria indentorului joacă la fel un rol important în procesele de deformare la micro și nanoindentarea Si [7]. Raza de curbură la vârful indentorului și concentrarea tensiunilor de-a lungul muchiilor, dar și valoarea sarcinii aplicate la indentor determină distribuția tensiunilor și gradul de deformare create în material [8], ce la rândul său induce particularități specifice ale zonei deformate din jurul amprenteii. Astfel, pentru sarcini de până la 100 mN indentorul sferic, care creează cel mai mic grad de deformare, nu induce tranziții de fază și deformarea are loc din contul plasticității dislocaționale. Spre deosebire, pentru indentorii piramidali, care creează un grad de deformare mai înalt și respectiv tensiuni mai înalte, deja începând cu sarcina de 50 mN în regiunea deformată au fost detectate zone cu tranziții de fază [7].

Nu este surprinzător faptul, că având un șir de aplicații atât de largi, Si este studiat foarte extensiv cu un număr impunător de lucrări științifice publicate anual, totodată s-a dovedit, că nu toate aspectele, ce țin de proprietățile mecanice ale Si sunt îndeajuns studiate. Astfel, deformarea Si în condiții de fluaj în microvolum și nanovolum practic nu a fost studiată până acum. Puținele cercetări la fluajul Si datează din anii 1960-1970 și sunt efectuate la deformarea în macrovolum – compresiune uniaxială și încovoiere – pentru tensiuni relativ joase cuprinse între 2 și 150 MPa și temperaturi ridicate (de la 800 până la 1300°C) [21,22]. În aceste lucrări a fost

stabilit, că principalul mecanism de deformare la fluajul Si este cel dislocațional, ce este explicabil pentru deformarea în condiții de tensiuni joase și temperaturi ridicate. La indentare condițiile de deformare însă sunt radical diferite: tensiuni de sute și mii de ori mai înalte, deformare înalt localizată (microvolum și nanovolum), ce rezultă în modificarea procesului de deformare, inclusiv implicarea mecanismului de tranziții de fază, alături de cel dislocațional. Cum influențează condițiile de fluaj (menținerea îndelungată sub sarcina) asupra procesului de deformare a Si la indentare și care este contribuția tranzițiilor de fază în acest proces? Aceste întrebări au stat la baza formulării obiectivelor principale ale lucrării date. Problemă științifică, ce ține de aceste întrebări este una destul de importantă, luând în considerație posibilitatea acțiunii mecanice localizate de lungă durată în timpul funcționării dispozitivelor în baza Si, în special a MEMS-urilor, care poate determina unele schimbări specifice în deformarea Si, inclusiv și în transformările structurale.

Cercetările teoretice ale proceselor, ce au loc în Si la acțiunea presiunilor înalte, la fel și investigațiile experimentale la compresiune volumetrică au demonstrat, că Si-II este o fază metalică de o conductivitate electrică înaltă [23], Si-III și Si-XII sunt semimetale [24,25], iar Si amorf este un semiconductor cu banda interzisă îngustă, care demonstrează proprietăți metalice la presiuni înalte [26]. Datorită acestor particularități pentru cercetările experimentale ale tranzițiilor de fază a Si alături de spectroscopia Raman, difracția razelor X și microscopia electronica de transmisie, măsurările in-situ și ex-situ ale rezistenței electrice în zona amprentelor la indentare sunt cu succes aplicate și demonstrează o corelare bună cu succesiunea transformărilor structurale de fază pe parcursul ciclului de încărcare-descărcare [16,27,28].

În această lucrare, proprietățile Si în condiții de fluaj sunt cercetate sub mai multe aspecte - mecanice, structurale și electrice, fapt care a permis de a caracteriza multilateral și amplu fluajul Si la microscară și nanoscară, ceea ce nu a fost efectuat până acum. Prin aplicarea menținerii îndelungate sub sarcină la nanoindentare și microindentare a fost posibil de a studia fluajul Si și modificările în procesul tranzițiilor de fază induse de fluaj, la fel și de a studia influența vitezei de încărcare și valorii sarcinii asupra procesului de fluaj.

Un alt aspect de deformare a Si, și anume la microscratching și nanoscratching, este la fel puțin studiat, dar foarte important, în contextul posibilității utilizării acestei metode pentru prelucrarea și texturarea rapidă ultrafină a suprafeței Si, cu potențiale aplicații în fotovoltaică (celule solare), biomedicină (dispozitive microfluidice), MEMS, ș.a. Utilizarea metodei de scratching pentru aplicațiile menționate necesită ca mecanismul de deformare să fie unul ductil, fără microfisurare remanentă a materialului.

Rezultatele experimentale, la fel și modelarea computațională au demonstrat, că scratching-ul și prelucrarea mecanică a suprafeței unui material fragil ca Si poate fi efectuat în regim ductil [4,5,29-33]. Această particularitate a Si se datorează tranziției de fază a structurii inițiale Si-I în structura ductilă metalică Si-II sub indenter în procesul de scratching atât pentru Si(100), cât și pentru Si(111) [5,30,31]. Dar, fiind nestabilă, la înlăturarea tensiunilor Si-II se transformă în fazele Si-III, Si-XII și Si amorf, care au fost detectate în track-urile de scratching remanente [5,34,35]. A fost sugerat, la fel, că Si amorf poate fi generat direct din Si-I în procesul de scratching [32,35].

Sunt cunoscute lucrări, unde a fost cercetată influența tipului indenterului (conic, Vickers și sferic) [5], influența razei de curbură la vârful indenterului și sarcinii [35] asupra procesului de scratching a Si. În aceste cercetări viteza de scratching a fost menținută constantă, însă este cunoscut, că viteza de descărcare la nanoindentarea Si influențează fazele finale create în amprentă [18]. În general a fost stabilit pentru diferite aliaje, metale și cristale de halogenuri alcaline, că modificarea vitezei de scratching induce un anumit răspuns mecanic al materialului, ce se pronunță prin energia specifică necesară pentru crearea unei unități de volum a canalului track-ului, coeficientului de frecare, microstructura track-ului și duritatea la scratching [36-38].

Sunt cunoscute puține lucrări, în care se cercetează influența vitezei de scratching asupra particularităților de deformare și durității la scratching a Si [34,39]. În aceste lucrări s-au cercetat un șir îngust de viteze 2 și 100 $\mu\text{m/s}$ [34] sau 0,1 și 10 $\mu\text{m/s}$ [39], iar rezultatele, ce țin de influența vitezei de scratching asupra durității se contrazic. Astfel, în lucrarea [34] nu a fost stabilită nici o influență a vitezei de scratching asupra valorii durității, pe când în lucrarea [39] a fost demonstrat, că duritatea se majorează odată cu majorarea vitezei de scratching atât la temperatura camerei, cât și la temperaturi înalte.

Așadar, influența vitezei de scratching asupra durității rămâne un subiect neclar, care necesită cercetări aprofundate, de aceea cercetarea durității la scratching și principalele mecanisme de deformare în funcție de viteza de scratching și sarcină a constituit un alt obiectiv de bază al prezentei lucrării. Testele de nanoscratching și microscratching au fost efectuate pentru un șir larg de viteze de deformare și sarcini, ce a permis de a studia evoluția procesului de deformare cu modificarea condițiilor de încărcare. Iar utilizarea microscopiei de forță atomică și spectroscopiei Raman a permis de a evidenția principalele mecanisme de deformare, determinate de condițiile de deformare.

În premieră a fost realizat un studiu comparativ al track-urilor de scratching efectuate cu fața și cu muchia indenterului Berkovici pentru Si. Plus la aceasta, indenterul Berkovici cu raza de curbură destul de mică (50-200 nm) prezintă interes pentru cercetarea posibilității de aplicare

a instrumentului ascuțit la efectuarea unei prelucrări mecanice cu desprindere ductilă la nanoscară, deoarece în majoritatea cercetărilor legate de scratching sau „așchiere punctiformă cu diamant” („single-point diamond turning”) a Si indentorul/instrumentul are o rază de curbură relativ mare, de obicei de la câțiva microni până la câțiva milimetri [5,33-35,40] pentru a reduce distrugerea fragilă.

De obicei, în tehnica de „așchiere punctiformă cu diamant” viteza de deplasare a instrumentului poate atinge valori foarte înalte – până la 15-18 m/s [41], ce poate ridica temperatura în zona deformată până la 400°C [42] și induce anumite modificări în procesul de deformare. Spre exemplu, a fost demonstrat că la indentarea Si mecanismul de deformare prin intermediul transformărilor de fază realizat la temperatura de cameră este înlocuit cu cel dislocațional la temperaturi mai ridicate de 300°C, ce duce la căderea bruscă a durtății [42]. Similar, nanoscratching-ul realizat la temperatura de 500°C nu a demonstrat prezența fazelor de înaltă presiune în track-ul remanent [39]. De aceea pentru a cerceta influența vitezei de scratching și în același timp de a exclude creșterea locală a temperaturii, în lucrarea prezentă au fost utilizate viteze de scratching relativ joase (20-300 μm/s), care pot fi aplicate în unele procese tehnologice, spre exemplu, pentru microstructurarea și nanostructurarea de precizie înaltă a suprafeței Si [33].

Așadar, lucrarea prezentă este dedicată cercetării unor probleme actuale în domeniul proprietăților mecanice ale Si la microscară și nanoscară (microindentare, nanoindentare și scratching) în condiții de deformare puțin studiate până acum, dar fiind importante la utilizarea Si în diverse microsisteme, nanosisteme, microstructuri și nanostructuri pentru ingineria micro-mecanică, optoelectronică și biomedicină. Studiul realizat va oferi cunoștințe noi, care, pe de o parte, vor contribui la posibilitatea de a extinde și perfecționa aplicarea Si și, pe de altă parte, de a asigura funcționarea durabilă a dispozitivelor în baza lui.

Scopul și obiectivele lucrării:

Scopul principal al acestei lucrări constă în studiul particularităților de deformare și a tranzițiilor de fază la nanoindentare, microindentare, microscratching și nanoscratching-ul Si(100) în dependență de condițiile de deformare: menținerea îndelungată sub sarcină, valoarea sarcinii și viteza de deformare. Pentru realizarea acestui studiu au fost formulate următoarele obiective de bază:

1. Cercetarea influenței menținerii îndelungate sub sarcină la nanoindentarea Si(100) asupra dezvoltării fluajului și procesului de deformare/relaxare a materialului.

2. Studiul modificărilor în procesul tranzițiilor de fază la nanoindentare în condiții de fluaj și corelarea cu efectele de descărcare de pe curbele de indentare $P-h$ (sarcina - deplasarea indenterului).

3. Identificarea influenței fazelor Si din amprenta remanentă asupra modificării parametrilor electrici în dependență de timpul de menținere sub sarcină la indentare.

4. Elucidarea mecanismelor principale de deformare la nanoscratching-ul Si(100) în dependență de viteza de scratching, valoarea sarcinii și orientarea indenterului.

5. Determinarea influenței condițiilor de deformare și a mecanismelor de deformare asupra valorilor durității la nanoscratching.

6. Elaborarea metodelor noi de texturare micromecanică și nanomecanică și mecanochimică a suprafeței Si(100) cu scopul potențialelor utilizări în MEMS, fotovoltaică, optică, ș.a.

Ipoteza de cercetare

Tranziția de fază a Si din structura cubică de diamant în structura metalică mai plastică β -Sn la indentare este un factor, care poate induce dezvoltarea procesului de fluaj la menținerea îndelungată sub sarcină, chiar și la temperatura de cameră, ce va duce la rândul său, la anumite modificări în procesul de deformare și relaxare a materialului și formarea fazelor structurale finale la etapa de decompresiune.

Deformarea Si la micro și nanoscratching este un proces complicat, influențat de combinația a mai multor factori, cum sunt sarcina, viteza de scratching, geometria indenterului, modificarea cărora poate contribui la dezvoltarea diferitor mecanisme de deformare, ce poate avea influență asupra rezistenței materialului și respectiv, asupra valorilor durității.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru realizarea obiectivelor propuse în lucrare și verificarea ipotezei au fost utilizate un spectru larg de metode de cercetare. Materialul studiat în această lucrare este Si(100) dopat cu fosfor, cu rezistivitatea de $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$.

Pentru deformarea Si în microvolum și nanovolum a fost utilizată metoda de nanoindentare și nanoscratching cu înregistrarea in-situ a parametrilor de deformare la instalația Nanotester PMT3-NI-02 echipat cu indenter piramidal Berkovici, la fel și metoda de microindentare quasistatică și microscratching cu utilizarea indenterului piramidal Vickers. Posibilitatea înregistrării curbilor tipice la instalația Nanotester PMT3-NI-02 a permis

monitorizarea procesului de deformare și înregistrarea efectelor specifice, care apar pe curbele de deformare în rezultatul tranzițiilor de fază.

Următoarea etapă constă în cercetarea relieful fin al suprafeței amprentelor de indentare și a track-urilor de scratching, la fel și a zonelor adiacente la Microscopul de Forță Atomică „Nanostation II”. Datele obținute au fost prelucrate în softul specializat „Gwiddion”, în baza cărora a fost efectuată o analiză amplă calitativă (particularitățile structurii suprafeței amprentelor și track-urilor, prezența/lipsa acumulărilor de material extrudat, a materialului desprins ductil, a fisurilor, a distrugerilor fragile, ș.a.) și cantitativă (calculul volumului canalului track-ului și a acumulărilor de material în valori absolute și relative) a morfologiei amprentelor și track-urilor pentru determinarea mecanismelor de deformare implicate.

Cercetarea tranzițiilor de fază în zona amprentelor și a track-urilor a fost realizată cu ajutorul spectrometrului Raman confocal MonoVista spectroscopia micro-Raman, iar rezultatele obținute au fost corelate cu efectele de pe curbele de nanoindentare și condițiile de deformare aplicate. Pentru a înțelege influența deformării localizate asupra modificării proprietăților electrice, legate de tranzițiile de fază induse, au fost efectuate măsurările rezistenței electrice în zona amprentelor. Pentru aceasta, utilizând instalația de acoperire în vid, a fost realizată o acoperire specială de Ni/Si, lăsând o bandă de Si neacoperită, pe care ulterior au fost depuse amprente și apoi efectuate măsurările volt-amperice în zonele amprentelor.

Evidențierea și cercetarea zonelor dislocaționale din jurul amprentelor și track-urilor a fost realizată cu ajutorul tratamentului chimic selectiv precedat de tratamentul termic pentru activarea dislocațiilor și împrăștierea lor la distanțe suficiente.

Pentru realizarea experimentului în această lucrare a fost utilizat în exclusivitate echipamentul din Republica Moldova cu utilizarea potențialului național în ceea ce privește instalațiile costisitoare procurate pentru uz comun. Metodele utilizate în lucrarea dată sunt niște metode moderne, aplicate pe larg de comunitatea științifică internațională din domeniu, ceea ce a asigurat competitivitatea rezultatelor obținute, confirmată prin publicații în reviste internaționale cu factor de impact, și a contribuit la realizarea cu succes obiectivelor propuse.

Sumarul capitolelor tezei

În **capitolul 1** este efectuată analiza situației în domeniu cu prezentarea detaliată a rezultatelor obținute până în prezent privind particularitățile de deformare și transformările structurale ale Si la microindentare și nanoindentare precum și comportamentul mecanic al Si la deformarea de nanoscratching și microscratching. Sunt analizate datele din literatură referitor la

rezultatele cercetărilor a structurii zonelor deformate din jurul amprentelor și track-urilor, la fel și a influenței condițiilor de deformare asupra tranzițiilor de fază a Si cu exemplificarea metodelor concrete de cercetare. În baza sintezei bibliografice efectuate au fost evidențiate problemele, care mai rămân de a fi cercetate, ceea ce a ajutat la formularea scopului și obiectivelor principale ale lucrării.

În **capitolul 2** este prezentată metodologia experimentului utilizată în lucrarea dată. Sunt descrise principiile de bază ale metodelor de nanoindentare, microindentare, nanoscratching, microscopiei de forță atomică (AFM), spectroscopiei Raman și tratamentului chimic selectiv pentru evidențierea dislocațiilor, cu prezentarea succintă a instalațiilor și echipamentelor, la care s-a efectuat lucrul experimental. Sunt expuse formulele de bază pentru calculul durității (H), a modului Young (E) și a presiunii de contact la interfață indentor-material din curbele de nanoindentare, la fel, sunt deduse formulele de calcul pentru determinarea durității la scratching (H_s) cu utilizarea indentorului piramidal triedric Berkovici, în particular pentru scratching-ul cu muchia și fața indentorului.

Capitolul 3 se referă la cercetările tranzițiilor de fază și particularităților de deformare a Si(100) la nanoindentare și microindentare în condiții de fluaj (menținerea îndelungată sub sarcină) pentru diferite sarcini și viteze de deformare. Este analizată prezența pe curbele de deformare a efectelor specifice „pop-out”, „elbow” sau „kink pop-out”, legate de tranziții de fază, în dependență de condițiile de deformare. Cercetările cineticii acestor efecte, a structurii zonelor deformate din măsurările AFM și din spectrele Raman, la fel și a rezistenței electrice în zona amprentei, au permis de a determina influența menținerii îndelungate sub sarcină asupra dezvoltării fluajului, a tranzițiilor de fază, a durității și a rezistenței mecanice a materialului.

În **capitolul 4** sunt expuse rezultatele cercetărilor Si (100) la nanoscratching și microscratching. Prin aplicarea unei analize laborioase calitative și cantitative a morfologiei track-urilor din măsurările AFM, sunt stabilite mecanismele principale de deformare la scratching în funcție de combinația vitezei de scratching, sarcinii și orientării indentorului piramidal. În continuare este cercetată dependența durității la scratching de viteză în corelare cu mecanismele de deformare implicate, ce a permis de a explica sensibilitatea diferită a durității la majorarea vitezei pentru diferite intervale de viteză, în baza analizei proceselor dislocaționale. Tot în acest capitol este cercetat reliefului ondulat al suprafeței track-urilor, cauzat de efectul „stick-slip”, ce a permis obținerea unor figuri de corodare chimică, care pot fi utilizate pentru structurarea suprafeței Si cu scopul majorării eficienței celulelor solare.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. La nanoindentarea Si (100), la temperatura camerei în regim de menținere îndelungată sub sarcină, datorită tranziției fazei Si-I în faza metalică plastică Si-II, are loc dezvoltarea procesului de fluaj, care duce la formarea efectului de descărcare “kink pop-out” pe curbele de indentare $P-h$. Acest efect este cauzat de formarea benzilor de Si amorf în zona dislocațională foarte densă, în rezultatul activității dislocaționale și restructurării acestei zone la descărcare.

2. Procesul de indentare induce o scădere remanentă a rezistenței electrice (ΔR_i) în zona amprentei chiar și după descărcare. Valoarea ΔR_i crește cu majorarea timpului de menținere sub sarcina (t_h) și are o tendință de saturație, ce se datorează formării fazei a-Si de presiune înaltă în zona dislocațională, la fel, și a fazelor semimetalice Si-III/Si-XII, care posedă rezistivitate mai scăzută comparativ cu Si-I.

3. Evoluția și contribuția relativă a mecanismelor de deformare la nanoscratching (rupere fragilă, extrudare plastică și desprindere ductilă) este determinată în mod specific de viteza de scratching v , sarcina normală F_N și orientarea indectorului (F-tip și M-tip).

4. Duritatea la scratching H_s are o sensibilitate diferită față de v și F_N în funcție de mecanismul de deformare: la deformarea controlată de mecanismul de extrudare plastică are loc o majorare pronunțată a valorilor H_s cu majorarea v și F_N , iar la deformarea controlată de mecanismul de desprindere ductilă duritatea H_s este practic independentă de v și F_N . Efectul stabilit a fost explicat în lumina proceselor dislocaționale, care stau la baza fiecărui mecanism.

5. Ondulația reliefului suprafeței track-urilor, cauzată de efectul „stick-slip”, este sensibilă la modificarea vitezei de scratching v și a sarcinii F_N și anume, amplitudinea ondulației A_{med} este direct proporțională cu F_N și invers proporțională cu v . Relieful ondulat cauzează obținerea unor figuri de corodare chimică specifice pe suprafața track-urilor, forma cărora depinde de amplitudinea ondulației A_{med} și durata tratamentului chimic și deci, poate fi dirijată.

1. Aspecte generale de deformare și tranziții de fază în Si monocristalin la aplicarea sarcinii concentrate (sinteza bibliografică)

1.1. Particularitățile de deformare și transformările structurale a Si la indentare

1.1.1. Structura zonei deformate din jurul amprentei la microindentare și nanoindentare

Având un spectru foarte larg de utilizări, Si este unul dintre cele mai cercetate materiale aplicate în electronică pe parcursul ultimelor decenii. Alături de proprietățile sale optice și electrice, comportamentul mecanic al Si, în special, la acțiunea mecanică localizată (microindentare și nanoindentare), prezintă un mare interes datorită particularităților sale de deformare, însoțite de un șir de tranziții de fază structurale în procesul de încărcare-descărcare.

Siliciul monocristalin are structură cubică de tip diamant. Celula elementară a rețelei cristaline este alcătuită din atomi situați în vârfurile cubului, în centrele fețelor și în centrele celor 4 octante neadiacente a cubului (Figura 1.1). Fiecare atom este legat de cei patru atomi apropiați și egal depărtați, care formează un tetraedru, toate aceste legături fiind orientate de-a lungul $\langle 111 \rangle$ [43]. Pentru structură de tip diamant este caracteristică legătura covalentă dintre atomi. Planurile $\{111\}$ sunt cele mai dens împachetate și cele mai distanțate unul de altul, de aceea ele sunt principalele planuri de alunecare plastică în material, iar direcțiile principale de alunecare sunt $\langle 110 \rangle$ [6,44].

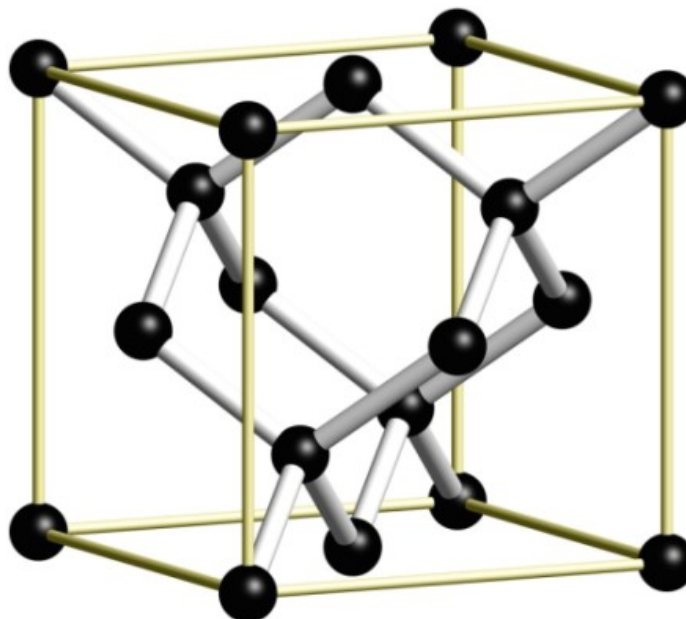


Fig. 1.1. Rețeaua de tip diamant [43].

Tensiunea Paierls în cristalul de Si este foarte înaltă ($\sim 2,7$ GPa), de aceea viteza de alunecare a dislocațiilor individuale la temperatura camerei este joasă (10^{-7} - 10^{-4} cm/s) [45,46], ce duce la o plasticitate scăzută a acestui material. În rezultat Si posedă o duritate înaltă – datele din literatură indică valori ale microdurității și nanodurității pentru Si monocristalin cuprinse între 8 și 12 GPa [17,27,47,48]. Împrăștierea mare a datelor se datorează apariției efectului de scară cu trecerea de la microindentare la nanoindentare [49,50]. În jurul amprentei de indentare la temperatura camerei se formează o zonă dislocațională de dimensiuni foarte reduse și densitate înaltă, iar tensiunile elastice mari create în această zonă se relaxează prin formarea fisurilor, scindărilor și rupturilor fragile de material. Particularitățile de deformare a Si la microindentare și nanoindentare au fost studiate în mai multe lucrări [6,7,43,51,52].

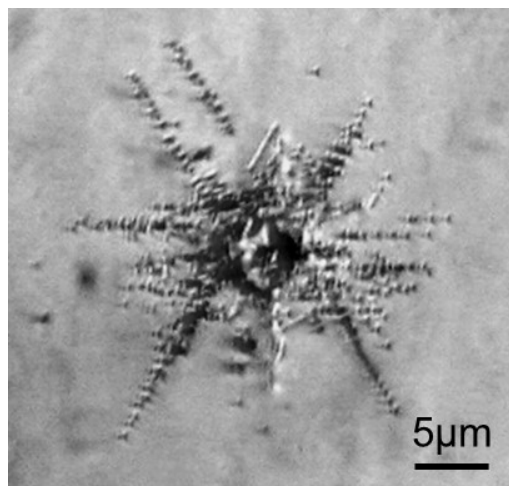


Fig. 1.2. Rozeta dislocațională în jurul amprentei depuse pe Si (111) cu indentorul Vickers (piramida tetraedrică de diamant) la sarcina $P=0.5$ N și temperatura de deformare $T_{def} = 300$ K cu tratament termic ulterior la $T=1000$ K timp de 1 oră [53].

Dat fiind faptul, că zonele dislocaționale din jurul amprentelor depuse la temperatura camerei sunt foarte restrânse, pentru vizualizarea lor prin metoda tratamentului chimic selectiv este necesară efectuarea tratamentului termic preventiv pentru activarea termică a dislocațiilor și deplasarea lor la distanțe suficiente. Utilizând aceasta metodă au fost evidențiate rozetele dislocaționale din jurul amprentelor la indentarea Si(111) (Figura 1.2) [53,54]. Razele rozetelor dislocaționale sunt orientate de-a lungul direcțiilor prioritare de alunecare a dislocațiilor $\langle 110 \rangle$.

O alta metodă de vizualizare a dislocațiilor din jurul amprentelor pe Si este microscopia electronică de transmisie (TEM), care a obținut o utilizare largă în ultimii ani datorită aplicării unei tehnologii avansate de subțiere a probei nemijlocit în zona amprentei cu un fascicul de ioni

focusat (FIB) [7,27,55]. În figura 1.3 este prezentată o imagine obținută la TEM a secțiunii transversale a amprente, care demonstrează formarea unei zone dislocaționale foarte dense (zona A). Mai sus de zona A se evidențiază o zona de Si transformat în structura cubică centrată în volum (BC8) (zona B) în urma transformărilor de fază, ce au loc la presiunea înaltă creată la indentare.

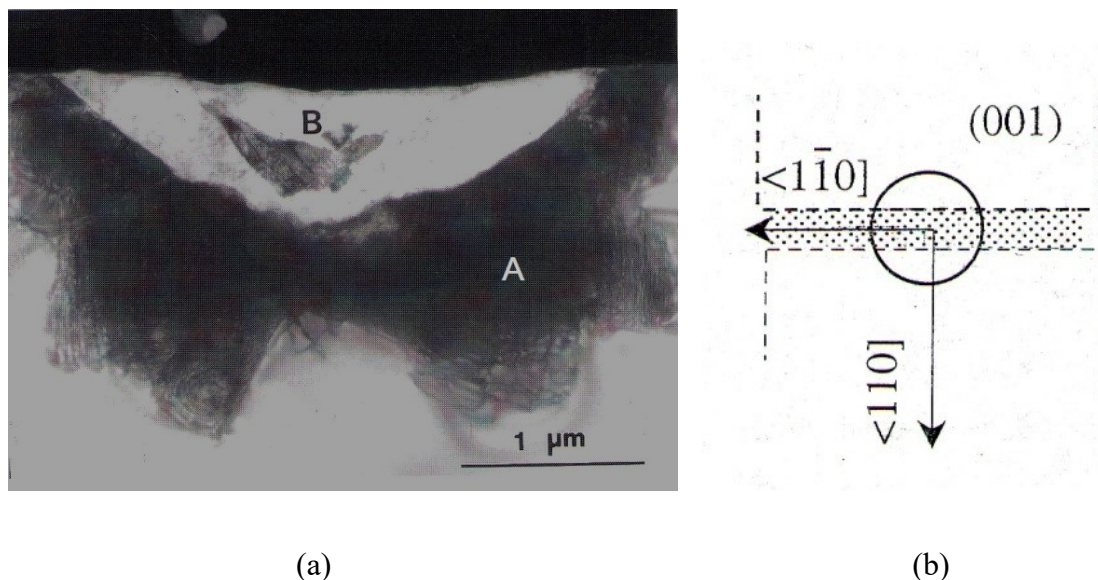


Fig. 1.3. (a) Imaginea obținută în microscopul electronic de transmisie (TEM) a secțiunii transversale a amprente depuse pe Si (001) cu indenterul sferic. Zona A reprezintă zona dislocațională, zona B reprezintă faza structurală modificată a Si – BC8. (b) Schema zonei amprente subțiate prin intermediul tehnologiei FIB (porțiunea hașurată) pentru transparență electronică [7].

Datorită presiunilor locale înalte de ordinul 8-11 GPa, ce apar în material, în zona nemijlocit de sub indenter, procesul de microindentare și nanoindentare a Si monocristalin este însoțit de o serie de tranziții de fază structurale. Acest efect a atras atenția multor cercetători și este oglindit pe larg în numeroase lucrări științifice. Pentru prima dată tranziția de fază în Si cristalin sub influență presiunii a fost stabilită la compresiune volumetrică, din măsurările rezistenței electrice, de unde s-a ajuns la concluzia, că are loc tranziția într-o altă stare polimorfă conductoare [56]. Cercetările ulterioare teoretice și cele experimentale cu utilizarea spectroscopiei de difracție a razelor X au demonstrat formarea fazei metalice cu structura β -Sn (Si-II) la presiunea de 11-15 GPa, iar la decompresiune - transformări de fază în structurile BC8 (Si-III), romboedrică R8 (Si-XII), hexagonală 2H-4 (Si-IV) și amorfă (*a*-Si) [24,25,57]. Aceeași succesiune de tranziții de fază a fost observată și la indentare, însă presiunile, la care au loc

aceste tranziții sunt ceva mai scăzute. Acest fapt a fost explicat prin formarea unei stări tensionate specifice la indentare, care combină presiuni hidrostactice cu cele tangențiale, ce duc la micșorarea tensiunilor necesare pentru realizarea tranzițiilor de fază [1].

Metoda modernă de nanoindentare automatizată cu înregistrarea continuă a deplasării indentorului (h) în funcție de sarcina aplicată (P) a demonstrat un efect specific pentru monocristalul de Si, numit „pop-out”, ce prezintă un salt pe porțiunea de descărcare a curbei $P-h$, care este legat de expulzarea bruscă a indentorului din material la etapa de descărcare (Figura 1.4). Inițial acest efect a fost explicat prin apariția unor fisuri laterale adânci sub indentor, ce duc la deplasarea instantanee a indentorului din material [2]. Însă aceasta presupunere nu a găsit confirmare la cercetările TEM ale zonei amprentei [58] și nanoindentarea cu înregistrarea simultană a semnalelor emisiei acustice, care însoțesc fisurarea materialului [27]. În ambele cazuri pentru sarcini foarte mici efectul „pop-out” era înregistrat chiar și în lipsa fisurilor din jurul amprentei. Cercetările ulterioare prin măsurarea spectrelor Raman din jurul amprentelor de indentare au demonstrat ca efectul „pop-out” este legat de tranziția de fază din structura β -Sn (Si-II) în structura BC8 (Si-III) [18]. Aceasta tranziție este însoțită de majorarea bruscă a volumului materialului, deoarece Si-III este cu 14% mai puțin dens decât Si-II [59], ce cauzează expulzarea indentorului din material.

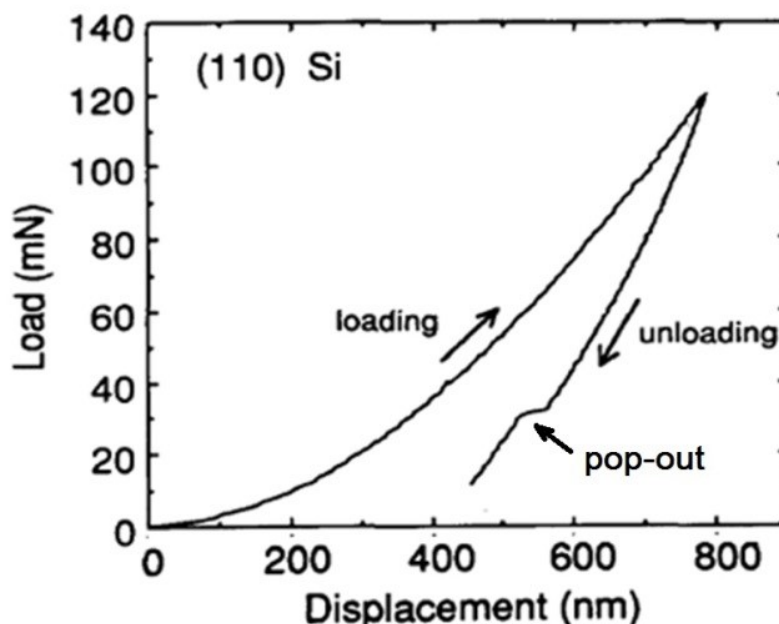


Fig. 1.4. Curba dependenței sarcinii aplicate (load) de deplasarea indentorului (displacement) la indentarea Si (110) cu prezența efectului “pop-out” pe porțiunea de descărcare (unloading) [60].

Pentru cercetarea nemijlocită a zonelor cu transformări de fază din jurul amprentelor se utilizează mai multe metode, printre care spectroscopia micro-Raman [9,16-18,27,61,62] și TEM (Figura 1.3) [7,27,63]. La fel, datorită faptului, că în procesul de indentare și anume la etapa de încărcare se formează faza metalică (Si-II), care posedă o conductibilitate înaltă, sunt cu succes aplicate și măsurările rezistenței/conductibilității electrice *in-situ* în timpul indentării [16,27,28,59,63].

Există două tehnici de măsurare a rezistenței/conductibilității electrice *in-situ* a Si la indentare (Figura 1.5). Prima tehnică constă în închiderea circuitului la momentul depunerii amprentei între două contacte depuse pe suprafața probei prin crearea fazei metalice Si-II la încărcare, adică amprenta joacă rolul de punte între contacte (Figura 1.5 a) [16]. A doua – constă în depunerea nemijlocită a amprentei pe unul din contacte realizate pe suprafețele opuse ale probei (Figura 1.5 b) [59,64,65] sau utilizarea unui indenter conductibil [27,63].

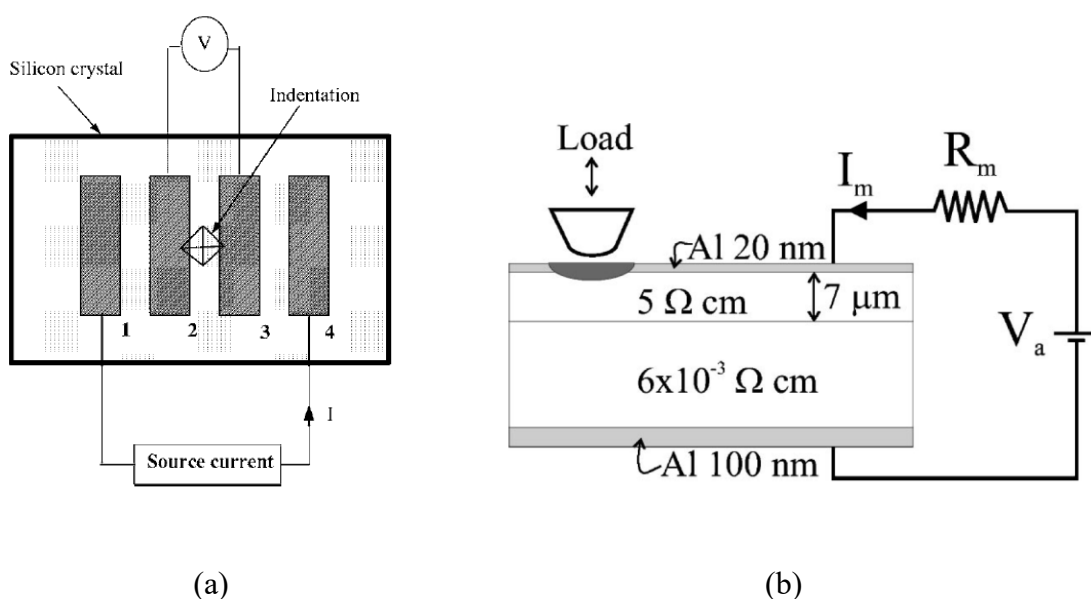


Fig. 1.5. Schemele de instalare experimentală pentru măsurarea curentului electric la indentarea Si: (a) amprenta – în calitate de punte, care unește cele două contacte [16] (b) amprenta depusă direct pe contact [59].

Primele cercetări utilizând măsurările electrice *in-situ* la indentarea Si au fost realizate de către Gridneva *et al* [66], folosind metoda “ampreței-punte” (Figura 1.5 a); autorii au stabilit căderea bruscă a rezistenței electrice datorită transformării fazei Si-I în Si-II la încărcare și restabilirea valorii inițiale a rezistenței la descărcare. Clarke *et al* [64] și Pharr *et al* [65] au demonstrat, că măsurările electrice *in-situ* pot fi realizate și prin altă metodă de depunere a ampreței direct pe contact (Figura 1.5 b). Mai târziu această metodă fost dezvoltată de către,

Bradby *et al* [59], care prin perfecționarea schemei instalației experimentale au majorat sensibilitatea măsurărilor electrice în procesul de indentare (Figura 1.5 b). Aceasta a permis de a analiza în detalii modificarea intensității curentului electric în timpul încărcării-descărcării în corelare cu curbele de deformare *P-h* și efectele „pop-in” și „pop-out”. A fost stabilit pentru indentorul sferic, că efectul „pop-in” (saltul de pe porțiunea de încărcare a curbei *P-h*), ce prezintă o adâncire bruscă a indentorului în material, apare după o perioadă de la începutul procesului de metalizare a Si, adică de la începutul creșterii conductibilității (Figura 1.6 a). În acest caz autorii Bradby *et al* [59] au atribuit efectul „pop-in” inițierii extrudării, adică inițierea curgerii plastice a fazei metalice ductile de sub indentor (Figura 1.6 b – etapa 2). În unele lucrări pentru indentorul sferic, la sarcini foarte mici, efectul „pop-in” a fost înregistrat și în cazul lipsei tranziției structurale Si-I în Si-II, ce a fost atribuit procesului de generare a dislocațiilor în Si-I, confirmat prin imaginile TEM [7].

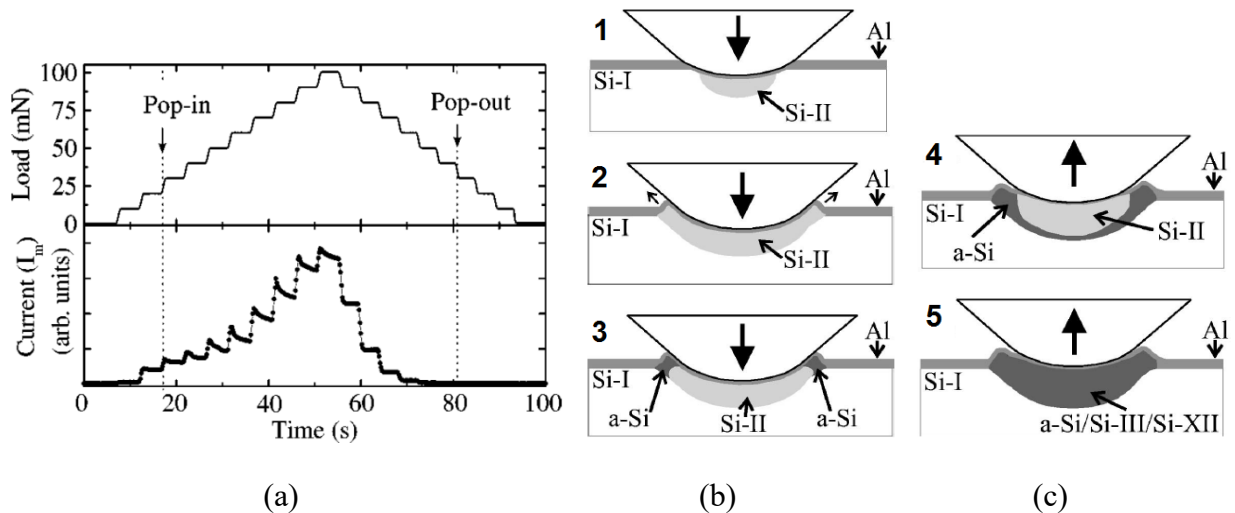


Fig. 1.6. Sarcina aplicată și curentul electric în funcție de timp la indentare cu indentorul sferic (a). Schema etapelor transformărilor de fază sub indentor la încărcare (b) și descărcare (c). 1 – formarea fazei metalice Si-II, 2 – inițierea extrudării fazei Si-II de sub indentor („pop-in”), 3 – formarea fazei a-Si în zonele extrudate, 4, 5 – extinderea fazei a-Si și formarea fazelor Si-III/Si-XII la descărcare [59].

Completarea măsurărilor electrice *in-situ* cu măsurările spectrelor micro-Raman [8,16-18,27,61,62], vizualizarea în TEM a zonei din jurul amprentelor [7,27,63] și modelarea computerizată a proceselor de indentare prin metoda dinamicii moleculare [67-69] a deschis noi oportunități și a aprofundat cercetările particularităților tranzițiilor de fază la indentarea Si. Astfel, au fost cercetate influența diferitor factori asupra tranzițiilor de fază, cum sunt: viteza de

descărcare [3,8,18,19,61,70], valoarea sarcinii mecanice aplicate, tipul indentorului [7,8,23,27,71] temperatura de deformare [16,17,62] și încărcarea-descărcarea ciclică [27,63,72,73], care vor fi analizate în paragraful următor.

1.1.2. Influența condițiilor de deformare la indentare asupra tranzițiilor de fază a Si

Aplicarea diferitor condiții de deformare la micro și nanoindentarea Si, cum sunt viteza de încărcare-descărcare, sarcina, tipul indentorului și temperatura, a demonstrat că acestea induc anumite modificări în zona deformată, inclusiv și în specificul tranzițiilor de fază.

A fost observat că în unele cazuri efectul “pop-out” de pe porțiunile de descărcare a curbelor $P-h$ este înlocuit cu așa numitul efect „elbow” sau aceste efecte pot apărea concomitent (Figura 1.7 a). Efectul „elbow” este la fel rezultatul majorării vitezei de expulzare a indentorului din material, dar spre deosebire de „pop-out”, care indică o expulzare bruscă - în salt, „elbow” reprezintă o majorare mai lentă a vitezei de expulzare. Spectrele micro-Raman înregistrate în amprente rămase după indentare au demonstrat, că efectul „pop-out” se asociază cu transformarea fazei metalice Si-II în fazele Si-III și Si-XII, iar efectul „elbow” – cu transformarea fazei Si-II în faza amorfă a-Si (Figura 1.7 c). A fost stabilit, că viteza de descărcare și valoarea sarcinii aplicate la indentor influențează asupra fazelor finale create la indentare, ce la rândul său duce la apariția diferitor efecte pe curbele de descărcare [3,8,18,19,70]. Astfel a fost observat, ca viteza de descărcare mai joasă în combinație cu sarcini mai înalte favorizează apariția efectului „pop-out” și respectiv, formarea fazelor Si-III/Si-XII, pe când viteza mai înaltă în combinație cu sarcini mai joase favorizează apariția efectului „elbow” și respectiv, formarea fazei a-Si [3,8,18,67]. Au fost observate și cazuri când sunt prezente ambele efecte - „elbow”, urmat de „pop-out” (Figura 1.7 a) și în acest caz în amprente au fost găsite toate trei faze - Si-III, Si-XII și a-Si. O analiză statistică detaliată a apariției efectelor pe curba de descărcare în dependență de viteza și sarcină a fost efectuată în lucrarea [3].

Prin utilizarea metodei de calcul a presiunii de contact la interfața indentor-material în procesul de indentare din curba $P-h$, propuse de Novikov *et al* [74], a fost stabilit, că tranziția în Si-III/Si-XII (efectul „pop-out”) are loc la presiuni 5-8 GPa, iar tranziția în faza amorfă a-Si (efectul „elbow”) are loc la presiuni mai mici – 4 GPa [3,8]. Aceste presiuni, similar și celor pentru tranziția Si-I în Si-II, sunt ceva mai mici comparativ cu cele obținute la compresiunea hidrostatică (volumetrică) a Si, unde tranziția Si-II în Si-III la decompresiune are loc pentru presiuni de ordinul 8-10 GPa [57,75], ceea ce, după cum a fost menționat mai sus, se explică prin formarea unei stări tensionate specifice la indentare, care combină presiuni hidrostatice cu cele

tangențiale și contribuie la micșorarea tensiunilor necesare pentru realizarea tranzițiilor de fază [1].

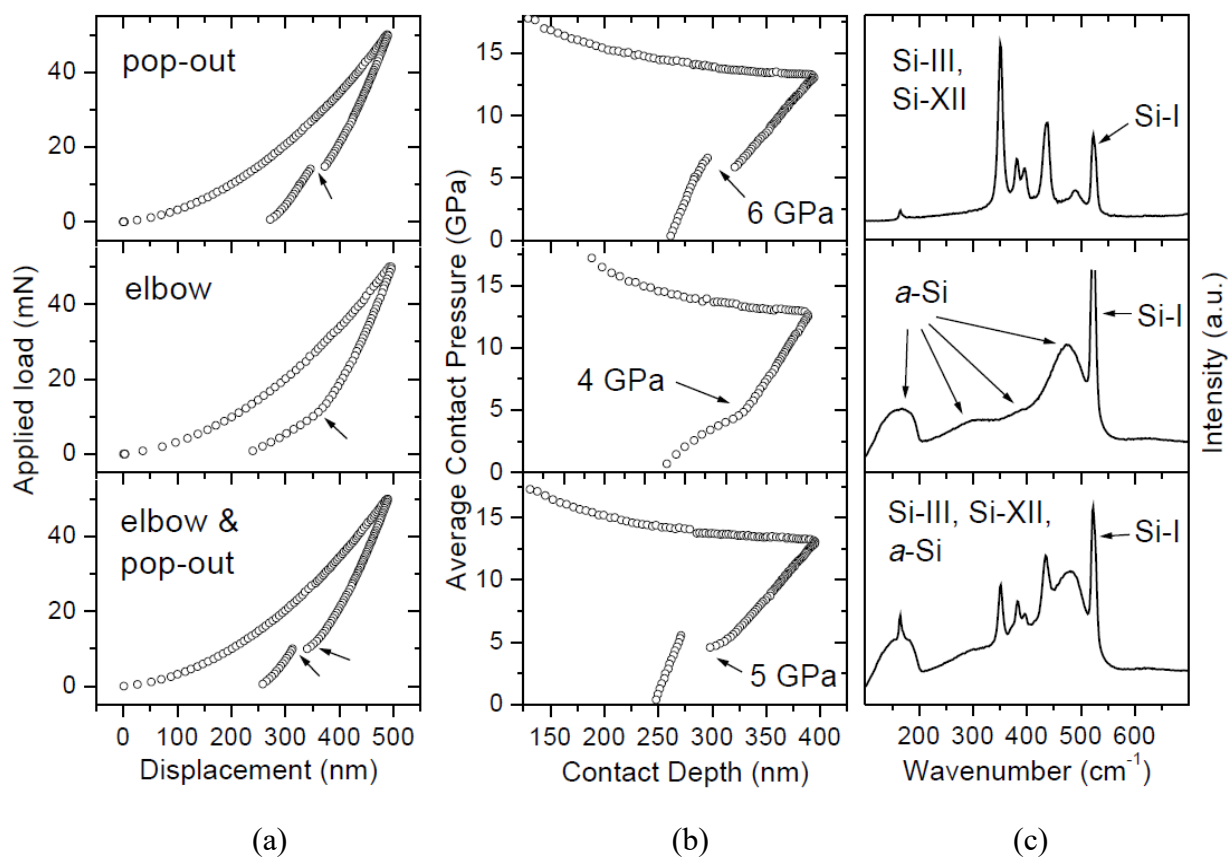


Fig. 1.7. (a) Curba de nanoindentare a sarcinii în dependență de adâncime, (b) Curba presiunii de contact în dependență de adâncime, (c) Spectrele Raman corespunzătoare curbei de nanoindentare [8]

Mai sus au fost analizate procesele de deformare și tranzițiile de fază, care au loc la indentarea Si, la temperatura de cameră. Deformarea Si la temperaturi mai înalte sau mai scăzute de temperatura camerei sau tratamentul termic urmat după indentare influențează în mod specific asupra transformărilor structurale, ce au loc în zona amprentei.

Este cunoscut că majorarea temperaturii de deformare contribuie la majorarea plasticității materialelor și duce la scăderea durității lor [20,52]. Si prezintă un comportament specific cu majorarea temperaturii de deformare (T_{def}): până la temperatura de 350°C, unde influența plasticității dislocaționale este mică, duritatea descrește slab cu majorarea T_{def} , însă la temperaturi mai înalte, unde plasticitatea dislocațională începe să joace un rol important în deformarea Si, duritatea scade brusc cu majorarea T_{def} (Figura 1.8 a) [7,47,48].

Evoluția transformărilor structurale, ce au loc în zona deformată la indentarea Si prin metoda Vickers, cu majorarea T_{def} este prezentată în figura 1.8 b. Prezența fazei a-Si la deformarea la 25°C și 80°C se datorează vitezei înalte de descărcare utilizate în lucrarea dată [17]. Cu majorarea T_{def} în zona deformată se depistează și fazele Si-III, Si-XII și Si-XIII, iar la $T_{\text{def}} = 240^\circ\text{C}$ – faza Si-IV. La $T_{\text{def}} = 390^\circ\text{C}$ spectrele Raman demonstrează doar faza Si-I. Prezența fazelor a-Si, Si-III, Si-XII, Si-XIII și Si-IV în zona amprentei după descărcare vorbește despre metalizarea Si la încărcare, adică tranziția din Si-I în Si-II, care la descărcare se transformă în fazele sus-numite. Lipsa acestor faze pentru indentarea la 390°C este explicată prin faptul, că la această temperatură tranziția de fază din Si-I în Si-II nu are loc, iar deformarea se dezvoltă doar din contul plasticității dislocaționale, ce este confirmat prin formarea benzilor de alunecare plastică în jurul amprentelor (Figura 1.9 b). Plus la aceasta, a fost stabilit, că majorarea T_{def} de la 30°C la 300°C duce și la dispariția efectului „pop-out” de pe curbele $P-h$ [17].

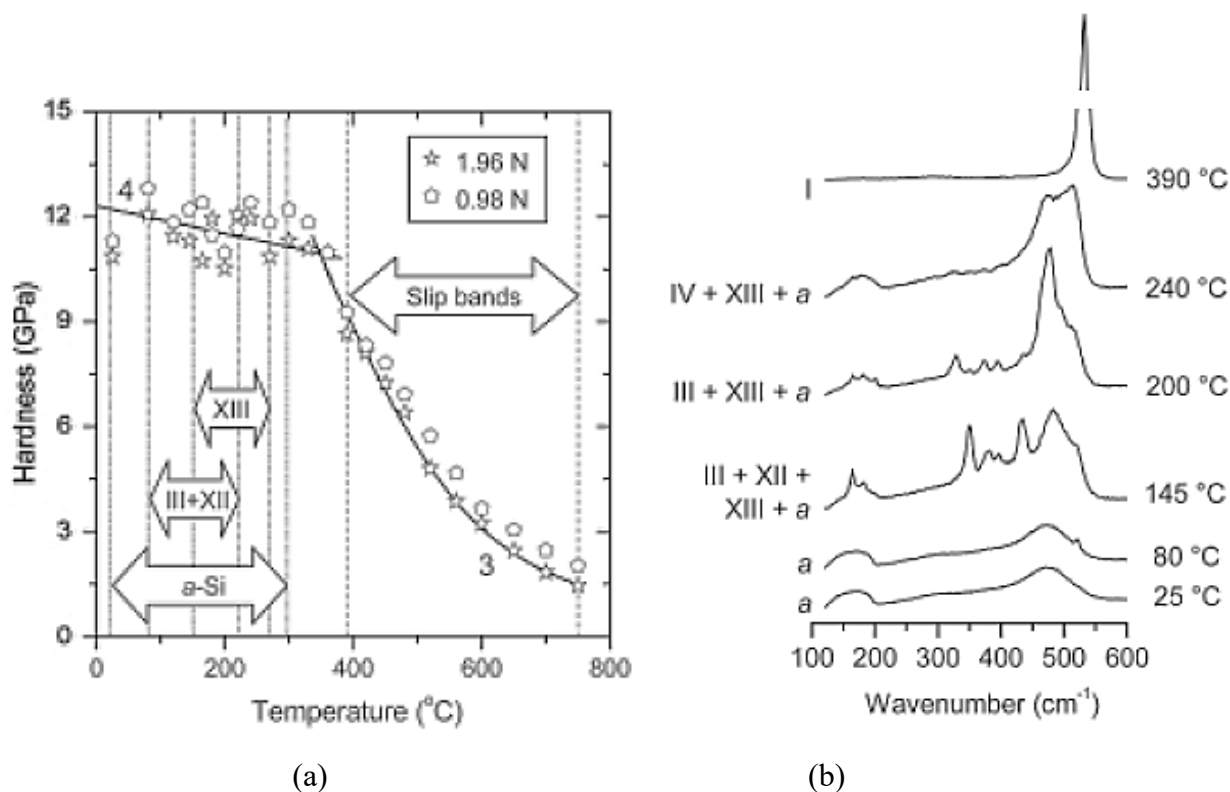


Fig. 1.8. (a) - Dependența durității monocristalului de Si de temperatura de deformare. (b) – Spectrele Raman din zonele amprentelor la indentare cu piramida tetraedrică Vickers la temperaturi majorate [17].

În lucrările [17,76] a fost cercetată evoluția transformării structurilor induse la indentarea Si în rezultatul coacerii la temperaturi majorate. Ampretele au fost efectuate pe Si la temperatura camerei, după ce probele indentate au fost supuse tratamentului termic (coacerii) la

diferite temperaturi, iar apoi cercetate la spectroscopia Raman. Domnich *et al* [17] au cercetat influența temperaturii de coacere asupra evoluției transformărilor de fază în zona amprentei într-un interval larg de temperaturi 25 - 800°C. Rezultatele au demonstrat, că după coacere la temperatura de 175°C, la fazele inițial prezente în zona amprentei - Si-III/Si-XII, se adaugă faza a-Si, iar majorarea ulterioară a temperaturii duce la dispariția completă a fazelor Si-III/Si-XII și apariția fazei Si-IV la 250°C. Majorarea în continuare a temperaturii de coacere duce la dispariția fazei amorfe la 600°C și în final restabilirea completă a fazei Si-I la 800°C.

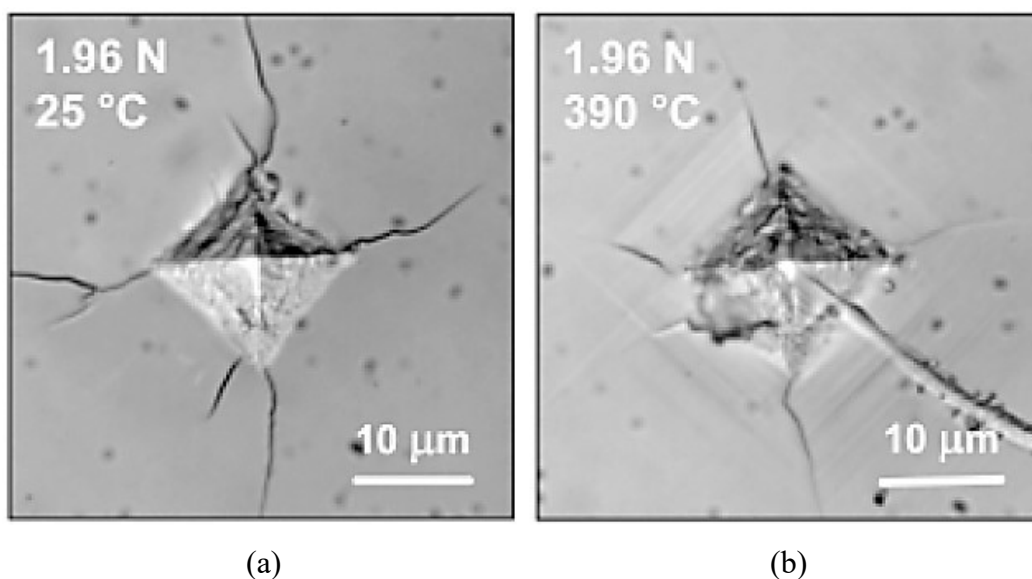


Fig. 1.9. Microfotografiile optice ale amprentelor Vickers pe Si(111), efectuate cu sarcina de 1,96 N la temperatura de deformare 25°C (a) și 390°C (b) [17].

Scăderea temperaturii de deformare mai jos de temperatura camerei a demonstrat de asemenea o influență asupra tranzițiilor de fază a Si la indentare [16]. A fost cercetată căderea rezistenței în rezultatul tranziției Si-I→Si-II prin efectuarea măsurărilor volt-amperice in-situ utilizând metoda amprentei-punte (Figura 1.5 a) și a fost stabilită o cădere de rezistență mai slabă în cazul indentării la temperatura de 200 K comparativ cu indentarea la 300 K. Achiziționarea spectrelor Raman din zonele amprentelor restabilite (după descărcare) au demonstrat o micșorare a intensității picurilor pentru fazele Si-III și Si-XII odată cu micșorarea temperaturii de deformare, iar pentru amprente efectuate la temperatura de 200 K aceste faze nu au fost detectate (Figura 1.10). Acest rezultat indică, ca la temperatură de 200 K tranziția din faza Si-I în faza metalică Si-II nu are loc sau este foarte nesemnificativă, ceea ce explică și rezultatele măsurărilor volt-amperice obținute, care sunt în legătură directă cu metalizarea Si de sub indenter la încărcare.

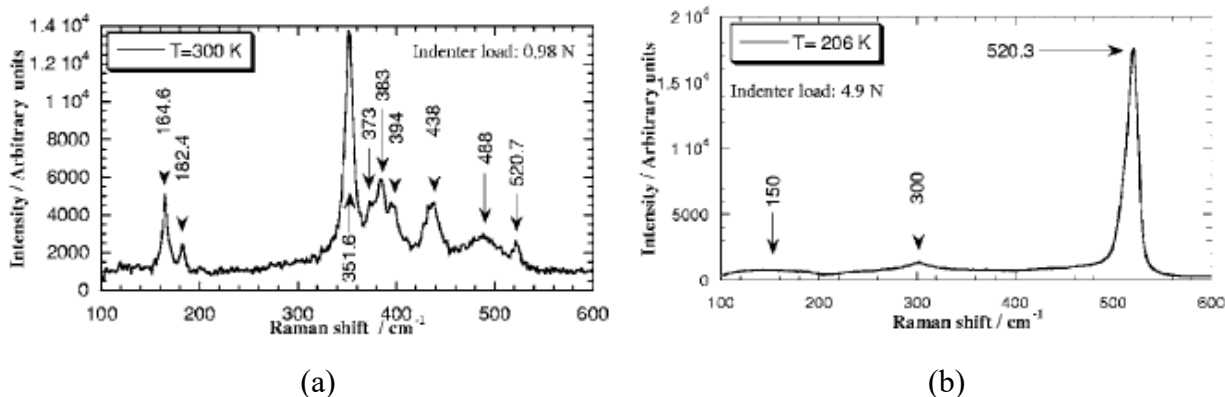


Fig. 1.10. Spectrele Raman a amprentelor efectuate cu indentorul Vickers pe Si(100) la diferite temperaturi (a) T=300 K, (b) T=206 K [16].

La indentare se utilizează mai multe tipuri de indentori. Astfel, inițial se utilizau preponderent indentori sferici sau conici (metodele Brinell și Rockwell). În experimentele efectuate la microscară (microindentare) cea mai largă utilizare a obținut indentorul Vickers (piramida tetraedrică), iar în cele de submicroscară și nanoscară (nanoindentare) – indentorul Berkovici (piramida triedrică), pentru care e posibil de a obține o rază de curbură mai mică la vârful piramidei, ce este important pentru adâncimi de penetrare de câteva sute sau zeci de nanometri.

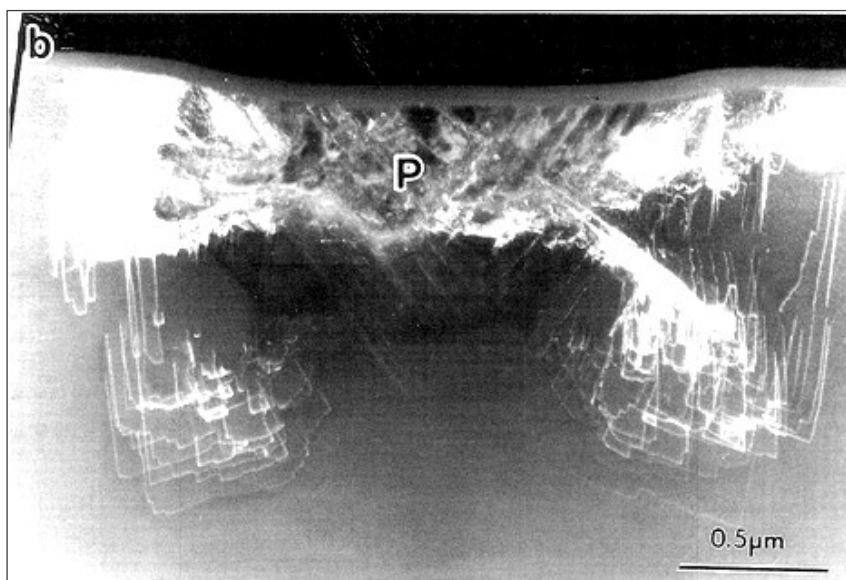


Fig. 1.11. Imaginea TEM a zonei dislocaționale sub amprenta (secțiunea transversală), depusă cu indentorul sferic la sarcina de 60 mN cu vizualizarea dislocațiilor [7].

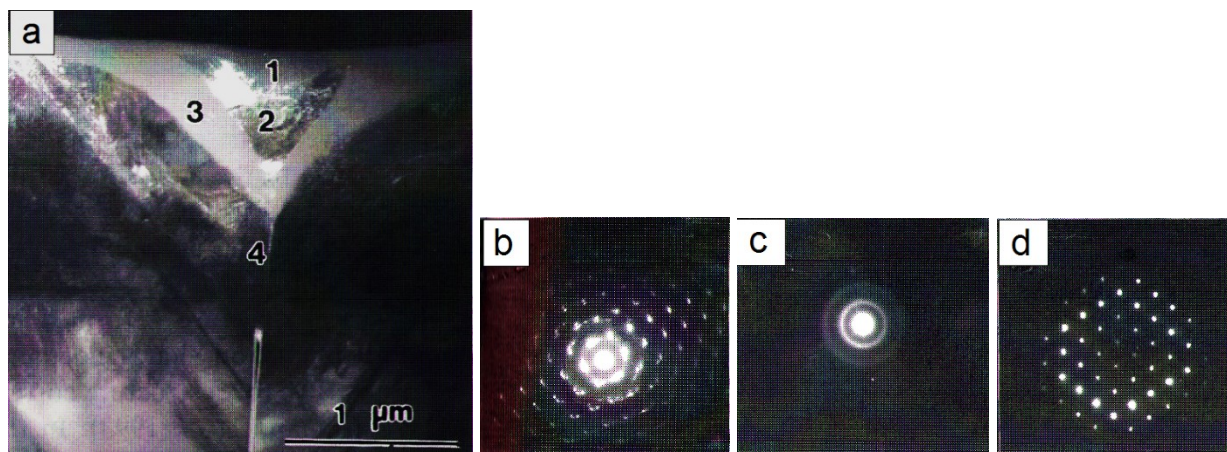


Fig. 1.12. Imaginea secțiunii transversale obținute la TEM a amprentei efectuate pe Si(001) cu indentorul Vickers și sarcina de 250 mN (a). Tablourile de difracție obținute din zona 2 (b), din zonele 1 și 3 (c) și din zona 4(d), indicate pe imaginea (a) [7].

Este cunoscut, că geometria indentorului influențează asupra specificului de deformare la indentare, datorită faptului, că determină gradul de deformare, care îl creează în material [8,77]. În baza monocristalelor de LiF și CaF₂ a fost demonstrat teoretic și experimental, că gradul de deformare creat de indentorul Berkovici este mai înalt decât cel creat de indentorul Vickers (10,3% față de 7,9%) [8].

Din aceste considerente a prezentat interes cercetarea influenței geometriei indentorului asupra specificului de deformare a Si, inclusiv și a tranzițiilor de fază. Astfel de cercetări au fost efectuate de către Saka *et al* [7], utilizând în calitate de indentori piramidele Vickers, Berkovici și indentorul sferic în intervalul de sarcini $P = (10-500)$ mN. Rezultatele măsurărilor la TEM au demonstrat, că indentorul sferic nu induce tranziții de fază pentru sarcini $P < 100$ mN, principalul mecanism de deformare fiind cel dislocațional (Figura 1.11), ce poate fi explicat printr-un grad de deformare mai mic, și respectiv, tensiuni joase create de indentorul sferic la adâncimi mici de penetrare. Spre deosebire, pentru indentorii piramidali Vickers și Berkovici deja la 50 mN în zona deformată, alături de dislocații, au fost evidențiate fazele BC8 (Si-III) și a-Si. Mai mult ca atât, pentru indentorul Vickers la sarcini mai mari de 100 mN în zona deformată s-a depistat doar prezența fazei amorfe, iar porțiunea materialului situată între zonele a-Si demonstrează o reorientare a rețelei cristaline, confirmate prin tablourile de difracție (Figura 1.12). Acest rezultat a permis autorilor de a presupune, că amorfizarea Si este indusă de procesul de activare a unui număr mare de dislocații în zona deformată. La această concluzie au ajuns și alți autori [55], care au obținut dovezi adăugătoare din imaginile TEM (Figura 1.13). După cum se vede din Figura 1.13 în regiunea deformată sub amprentă sunt prezente zone sub formă de

benzi (zonele 2-4, 6) de structură amorfă, situate în planurile (111), care sunt planurile principale de alunecare în monocristalul de Si și aceste benzi sunt paralele cu benzile de alunecare (zonele 5, 7, 8). Acest rezultat demonstrează, că aceste zone amorfe sunt formate în rezultatul activării dislocațiilor în benzile de alunecare.

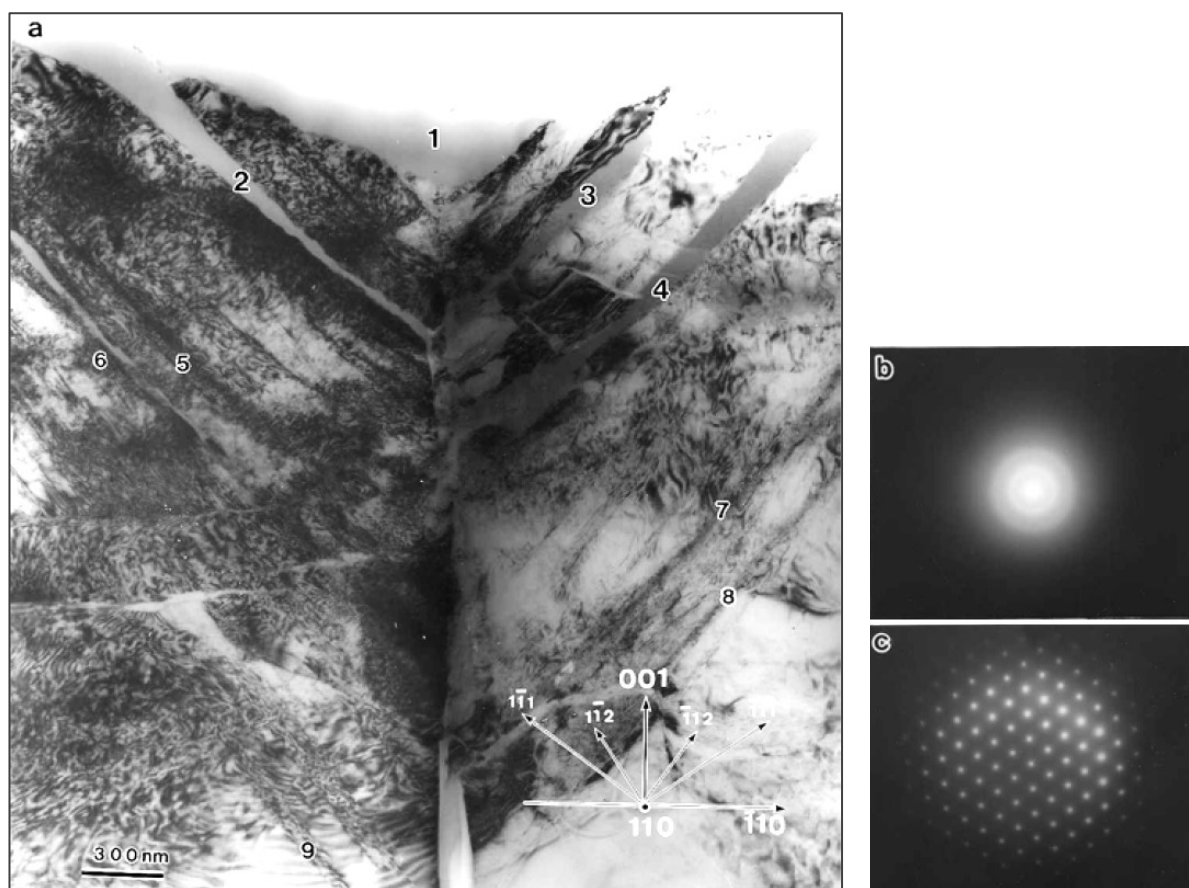


Fig. 1.13. Imaginea TEM a zonei deformate sub amprentă depusă pe Si(001), indentorul Vickers, sarcina $P = 500 \text{ mN}$ (a). Tabloul de difracție a zonelor 1-4, 6 (b) și 5, 7, 8 (c) [55].

Utilizând testele de compresiune volumetrică a fost constatat că, la presiunea de 10 GPa Si amorf se transformă într-o fază amorfă de densitate înaltă, cu proprietăți metalice și această transformare este însoțită de o scădere bruscă a rezistivității electrice (Figura 1.14) [26]. După cum se vede din Figura 1.14 creșterea presiunii de la cea ambiantă până la 10 GPa induce inițial o scădere treptată a rezistivității, iar la atingerea presiunii a valorii de 10 GPa are loc o scădere bruscă. Pentru presiuni de până la $\sim 8 \text{ GPa}$ în condițiile compresiunii volumetrice rezistivitatea a-Si este mai mare decât cea a Si-I cristalin (c-Si) (Figura 1.14). Această particularitate a Si amorf ar putea influența asupra proprietăților electrice în regiunea amprentelor, în cazul, în care zonele amorfe de sub amprentă sunt supuse unor tensiuni de compresiune suficient de înalte.

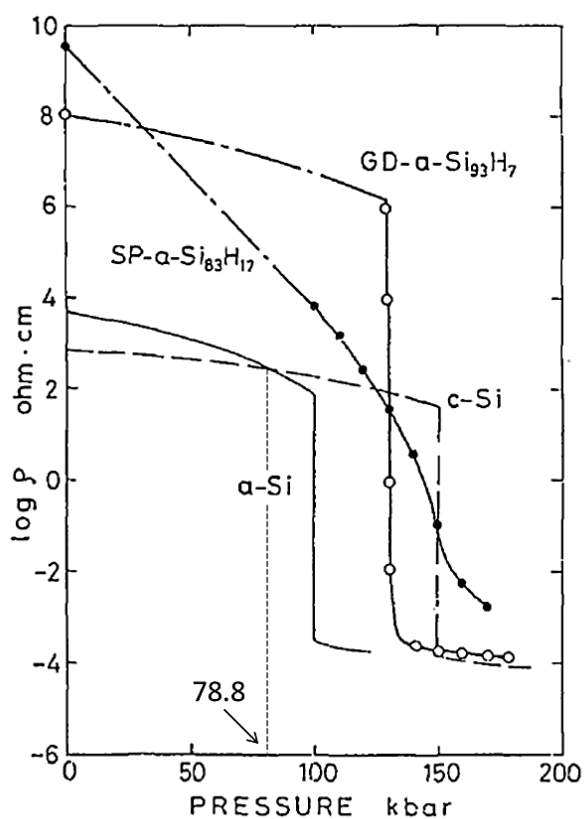


Fig. 1.14. Dependența rezistivității Si amorf (a-Si) și Si cristalin Si-I (c-Si) de presiune la testele de compresiune volumetrică [26]. (100 kbar = 10 GPa)

1.1.3. Procese dependente de timp la deformarea Si

În sistemele micro-electromecanice (MEMS), unde Si a găsit o aplicare largă în ultimii ani, materialul poate fi supus diverselor acțiuni mecanice, inclusiv și celor, care se repetă sau durează în timp. În astfel de condiții comportamentul mecanic poate fi influențat de niște procese specifice, dependente de timp, cum sunt oboseala mecanică și fluajul. Metoda de indentare, în special cea automatizată, permite de a modifica regimul de încărcare-descărcare, reprezentat prin dependența $P(t)$ și în așa mod de a cerceta *procesele dependente de timp*, ce au loc la indentarea ciclică și indentarea cu menținerea îndelungată sub sarcina constantă (Figura 1.15).

A fost stabilit că indentarea ciclică, ce reprezintă încărcarea-descărcarea repetată în mai multe cicluri, are o influență specifică asupra transformărilor de fază a Si [63,78,79]. Pentru indentarea ciclică cu prezența efectului „elbow” în primul ciclu, încărcarea-descărcarea repetată este însoțită de formarea histerezis-urilor în următoarele câteva cicluri până nu apare efectul „pop-out”, după care are loc o degradare rapidă a histerezis-ului și deformarea devine pur

elastică (Figura 1.16 a) [63,79]. Totodată măsurările curentului electric în timpul indentării ciclice au arătat o scădere bruscă a maximelor curentului, ce revin sarcinii mecanice maxime într-un ciclu (Figura 1.16 b) [63]. Aceste rezultate demonstrează, că tranziția (Si-II) \leftrightarrow (a-Si) este reversibilă, iar tranziția (Si-II) \rightarrow (Si-III/Si-XII) (efectul „pop-out”) este ireversibilă, deoarece aceste faze sunt mai stabile comparativ cu a-Si. Scăderea curentului după efectul „pop-out” (linia punctată pe Figura 1.16 b) se datorează conductibilității mai joase a Si-III, care este un semimetal și Si-XII, care este un semimetal sau semiconductor cu bandă interzisă îngustă [24,25,80-82].

Alți autori [78] au obținut, că pentru indentarea cu prezența inițială, în primul ciclu, a efectului „pop-out”, încărcarea-descărcarea repetată este la fel însoțită de formarea histerezisului, care însă degradează rapid și începând cu ciclul trei sau patru deformarea devine totalmente elastică. Acest rezultat confirmă faptul, că tranziția Si-II în Si-III/Si-XII este ireversibilă, iar prezența histerezisului se datorează transformării parțiale a Si-II în a-Si.

Un alt proces dependent de timp este fluajul - deformarea, care se dezvoltă în condițiile acțiunii îndelungate a sarcinii constante (Figura 1.15 b). Deformarea Si în aceste condiții a fost puțin studiată. Majoritatea cercetărilor au fost efectuate în condiții de macro-deformare (încovoiere, compresiune uniaxială) la tensiuni destul de joase (2-150 MPa) și temperaturi înalte (800 - 1300°C) și datează sfârșitul anilor 1960 - începutul anilor 1970 [21,22,83].

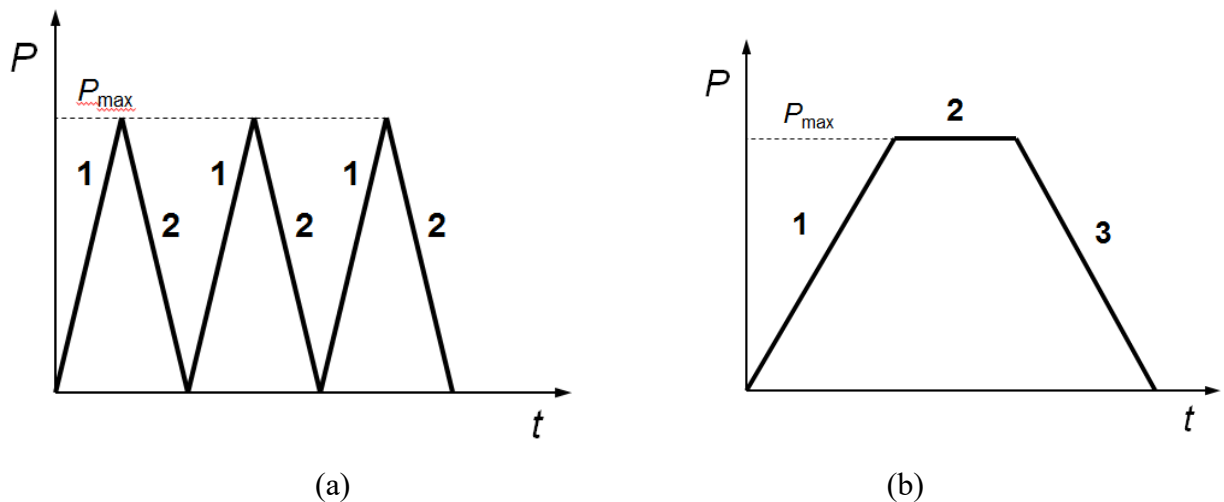


Fig. 1.15. Regimurile de încărcare $P(t)$ pentru indentarea ciclică (a) și menținerea îndelungată sub sarcina maximă constantă (b). 1 – încărcarea, 2 – menținerea sub sarcina constantă, 3 – descărcarea [84].

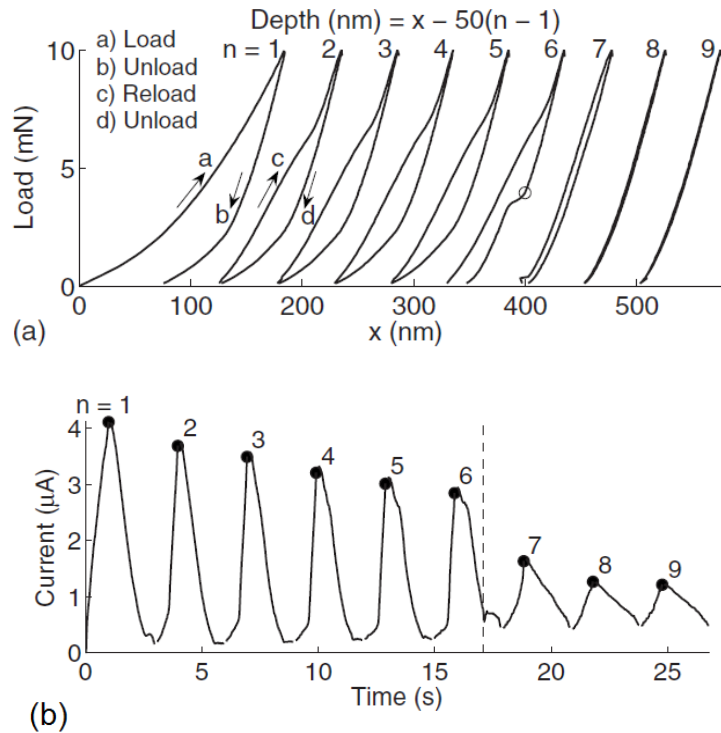


Fig. 1.16. (a) - Curbele de încărcare-descărcare pentru indentarea ciclică (indentorul Berkovici); fiecare ciclu următor este deplasat în dreapta cu $50(n-1)$ nm pentru o citire mai ușoară. (b) – Modificarea curentului în timpul indentării ciclice; linia punctată corespunde momentului apariției efectului „pop-out” [63].

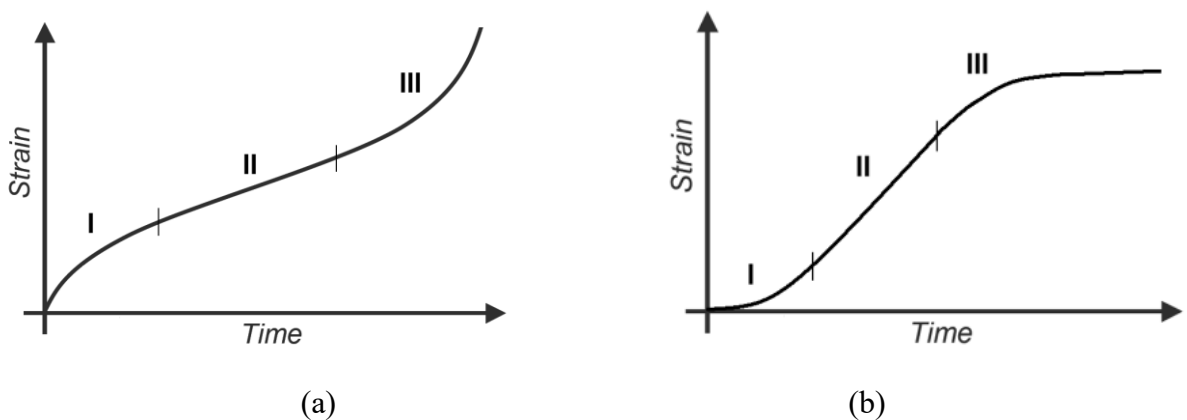


Fig. 1.17. Curba clasică de deformare la fluaj (a). Aspectul „S-shaped” al curbei de fluaj (b). [83]

Este cunoscut că pentru majoritatea materialelor procesul de fluaj se caracterizează prin 3 etape distincte ale dependenței deformației la fluaj de timp: I etapă se deosebește prin viteză

decelerată a fluajului, în a II etapă viteză se stabilizează, iar etapa a III demonstrează o viteză accelerată (Figura 1.17 a). Cercetările fluajului Si la încovoiere pentru $T = (800 - 940)^\circ\text{C}$ și tensiuni de forfecare $\tau = (2-7)$ MPa au demonstrat un aspect specific, diferit de cel clasic, al curbei de fluaj: viteză accelerată a fluajului la I etapă și decelerată la III etapă (aspectul „S-shaped”) (Figura 1.17 b) [83]. Acest aspect al curbei a fost confirmat și pentru alte materiale cu structură cubică de diamant. Însă Myshlyaev *et al* [21], la testele de compresiune uniaxială au stabilit, că aspectul „S-shaped” al curbei de fluaj este specific pentru tensiuni mici (20 MPa), iar pentru tensiuni mai înalte (100 MPa) fluajul se dezvoltă în conformitate cu curba clasică. A fost demonstrat, că principalul mecanism de deformare la fluajul Si pentru temperaturi de deformare înalte ($900 - 1300^\circ\text{C}$) și intervale de tensiuni 20 - 150 MPa este cel dislocațional [21], ceea ce este explicabil, deoarece mobilitatea dislocațiilor crește cu majorarea temperaturii, iar tensiunile utilizate sunt prea mici pentru dezvoltarea tranzițiilor de fază a Si, pentru care sunt necesare tensiuni de ordinul 10 - 15 GPa.

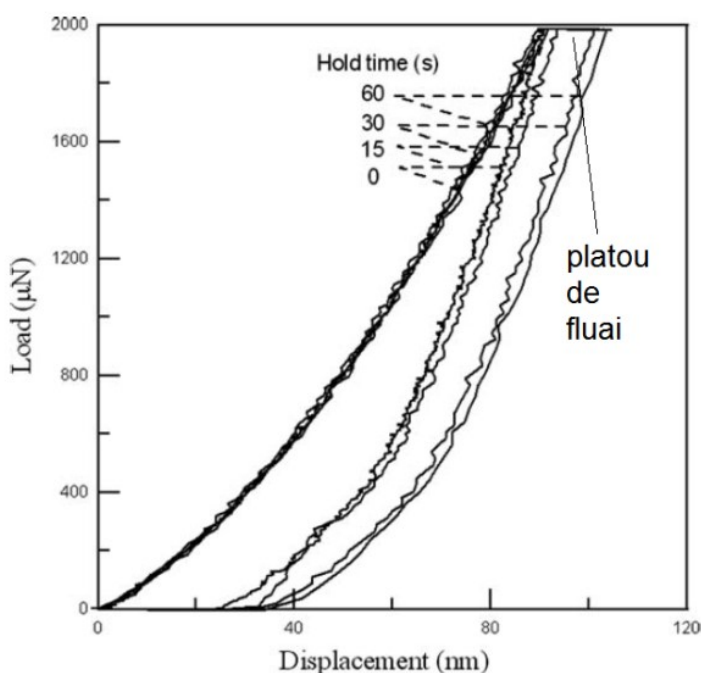


Fig. 1.18. Curbele de deformare sarcina-deplasare, $P-h$, la indentarea Si cu menținerea sub sarcina maximală timp de 0, 15, 30, 60 s [85].

În procesul de indentare la temperatura camerei însă, condițiile de deformare sunt diferite: tensiuni mult mai înalte localizate în microvolume și nanovolume, ce duc la dezvoltarea tranzițiilor de fază, iar mecanismul dislocațional este relativ slab dezvoltat. În puținele lucrări de cercetare a Si la indentare cu menținere sub sarcină [85,86] a fost utilizată o valoare a timpului de menținere maxim de 60 s, ceea ce este foarte puțin pentru dezvoltarea fluajului într-un

material cu o duritate înaltă, cum este Si. Cu toate acestea și la acest timp de menținere a fost stabilită formarea platoului de fluaj pe curba de indentare (Figura 1.18), la fel a fost stabilită o descreștere a durității (H) și a modulului Young (E) cu creșterea timpului de menținere [85]. A fost cercetată dependența timpului de menținere în intervalul 1 - 30 s cu pasul de 5 s asupra deplasării indentorului în timpul saltului „pop-in”, dar nu a fost găsită nici o influență [86]. Însă tranzițiile de fază la fluajul Si nu au fost cercetate, la fel și multe alte întrebări ce țin de procesele ce au loc la indentarea Si cu menținerea îndelungată sub sarcină rămân deschise. De aceea unul din scopurile prezentei teze a fost cercetarea acestor probleme.

1.2. Comportamentul mecanic al Si la nanoscratching și microscratching

Spre deosebire de proprietățile mecanice ale Si la nanoindentare și microindentare, care au fost pe larg cercetate în ultimii ani, comportamentul mecanic al Si la nanoscratching și microscratching a fost studiat mult mai puțin. Aceste cunoștințe însă sunt foarte importante în astfel de aplicații ale Si cum sunt prelucrarea ultraprecisă a suprafeței sau producerea unor nanostructuri sau microstructuri cu un relief complex al suprafeței pentru MEMS, sisteme microfluidice, lentile multifocale, celule solare și multe alte dispozitive pentru domeniile microelectronicii, opticii, medicinei, biotehnologiei, comunicațiilor, ș.a. [87,88]. Utilizarea unui material fragil, cum este Si, pentru aceste aplicații necesită ca procesul de prelucrare să fie unul ductil, în lipsa micro-distrugerii și micro-fisurării materialului. În plus, testarea Si la nanoscratching și microscratching caracterizează rezistența materialului la frecare și uzură, ce este important pentru funcționarea durabilă a MEMS-urilor și altor dispozitive în baza acestui material.

Procesul de microscratching depinde de un număr mare de factori și creează în material o stare tensionată foarte complexă. Similar nanoindentării și microindentării testul de nanoscratching și microscratching reprezintă adâncirea în material a unui indentor prin aplicarea unei forțe normale (sarcină) și deplasarea lui laterală cu o viteză constantă, sau variabilă prin aplicarea simultană a forței laterale. În urma acestui proces pe suprafața materialului rămâne un canal foarte fin, microtrack sau nanotrack, lungimea căreia este de sute și mii de ori mai mare comparativ cu adâncimea. Pentru metale a fost constatat, că în dependență de condițiile de scratching (proprietățile metalului, viteza de scratching, sarcina aplicată la indentor) canalul poate fi format în rezultatul: (i) deformării plastice fără ruperea materialului (track extrudat), (ii) deformării plastice urmată de rupere/înlăturare foarte fină a materialului (track tăiat) sau (iii)

ruperii fragile a materialului fără deformare plastică [89]. Primul și al doilea caz sunt caracteristice pentru materialele plastice, iar al treilea – pentru cele fragile.

1.2.1. Tehnologia modernă SPDT – un caz particular al procesului de scratching

Regimul de scratching cu deformarea plastică urmată de o înlăturare foarte fină a materialului a fost pus la baza așa numitei tehnologii de „așchiere punctiformă cu diamant” („single-point diamond turning” – SPDT), care se consideră cel mai eficient proces de prelucrare mecanică ultraprecisă a suprafețelor. Tehnologia SPDT a fost inițial elaborată pentru aluminiu și cupru [90,91], care apoi a fost aplicată și pentru materialele fragile, așa cum Si și Ge (Figura 1.19) [92,93]. A fost sugerat, că cauza principală a microplasticității anormale a Si este tranziția de fază semiconductor-metal (tranziția Mott) [30,92,93], datorită acțiunii combinate a tensiunilor hidrostatice și tangențiale extrem de înalte create în procesul de scratching, similar indentării [47,94]. Acest fenomen face posibilă aplicarea SPDT pentru Si și alți semiconductori fragili.

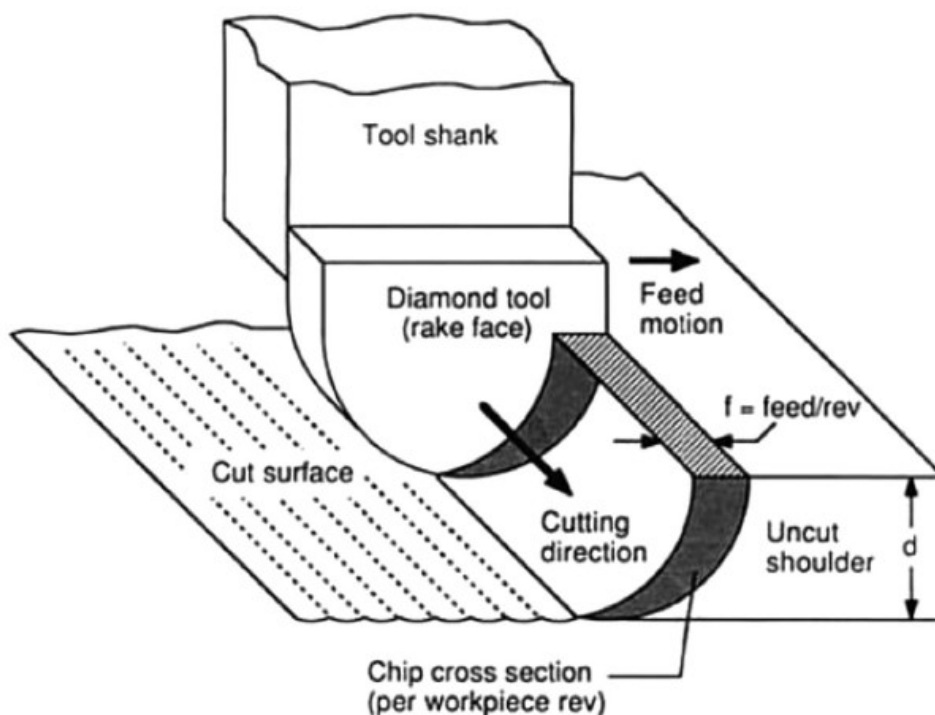


Fig. 1.19. Modelul regimului ductil de prelucrare a Si și Ge cu utilizarea tehnologiei de „așchiere punctiformă cu diamant” („single-point diamond turning” – SPDT) [92].

Studiile experimentale și cele de simulare moleculară dinamică au permis de a evidenția o serie de factori în tehnologia SPDT, care joacă un rol important în realizarea unui regim ductil de

prelucrare a materialelor fragile (Si și Ge) [95], un astfel de factor este geometria instrumentului de diamant (Figura 1.19) [96-98]. Tranziția semiconductor-metal (Si-I în Si-II) are loc la presiuni hidrostatice suficient de înalte, care pot fi atinse în următoarele condiții: (i) unghiul de degajare negativ al instrumentului de diamant (Figura 1.20 a) sau (ii) raza de curbură la vârful relativ mare comparativ cu grosimea stratului înlăturat (Figura 1.20 c). Mai mult ca atât, unghiul de degajare negativ trebuie să fie suficient de mare, deoarece în caz contrar tensiunile hidrostatice create sunt mici pentru realizarea tranziției Si-I în Si-II, iar raza de curbură mică creează o concentrare a tensiunilor, ce duce la formarea fisurilor (Figura 1.20 b). De fapt, utilizarea unui instrument de diamant cu raza de curbură relativ mare, comparativ cu grosimea stratului înlăturat, după acțiunea sa efectivă este similar unui instrument cu unghi de degajare negativ destul de mare (Figura 1.20 d).

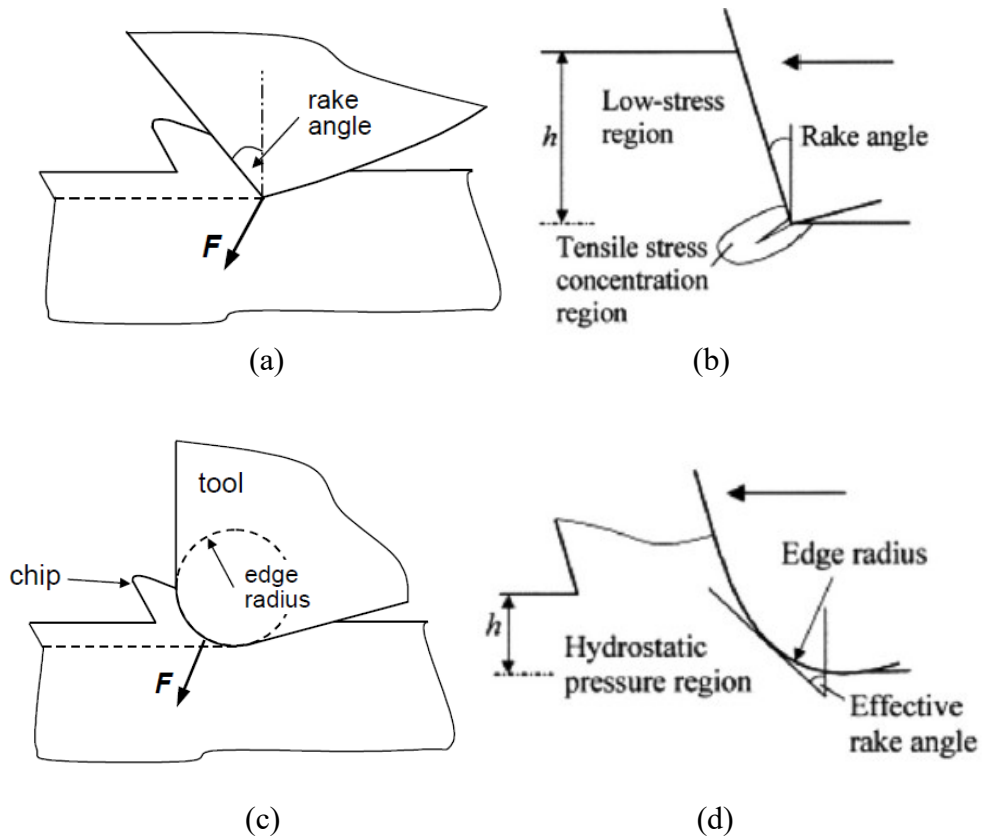


Fig. 1.20. Ilustrarea schematică a influenței unghiului de degajare (rake angle) (a, b) și curburii la vârful instrumentului (c, d) în metoda SPDT [8,96]. F – este forța rezultantă a forței normale și laterale, care acționează asupra materialului.

O importanță majoră în tehnologia SPDT o are așa numita adâncime de tăiere sau grosimea stratului înlăturat. Blake and Scattergood [92] au demonstrat experimental că există o adâncime critică de tăiere, care delimitează regimul plastic de deformare de cel fragil. A fost

stabilit, că adâncimea critică depinde de unghiul de degajare [40,92]: majorarea unghiului de la 0° la 30° duce la o creștere substanțială a adâncimii critice (până la 200 nm).

1.2.2. Tranzițiile de fază și microstructura formată la SPDT și scratching-ul Si

Cercetările prin intermediul TEM și a spectroscopiei Raman a microtrack-urilor și nanotrack-urilor obținute cu indentorul conic [29,35] și cel piramidal [30,34,39], efectuate atât pe Si(001) cât și pe Si(111), au demonstrat prezența fazei amorfe a-Si și a fazelor Si-III/Si-XII în zona microtrack-urilor și nanotrack-urilor. Faza amorfă a fost detectată și pe suprafața canalului obținut prin metoda SPDT [4,40]. Prezența acestor faze se datorează formării fazei metalice Si-II la scratching și SPDT în regim ductil, în zona din față și de sub indentor, care la descărcare, cu înlăturarea tensiunilor înalte, se transformă în faza a-Si și Si-III/Si-XII (Figura 1.21). Prin cercetările de simulare moleculară dinamică a fost demonstrat, la fel, că faza a-Si poate să se formeze direct din Si-I [32,95].

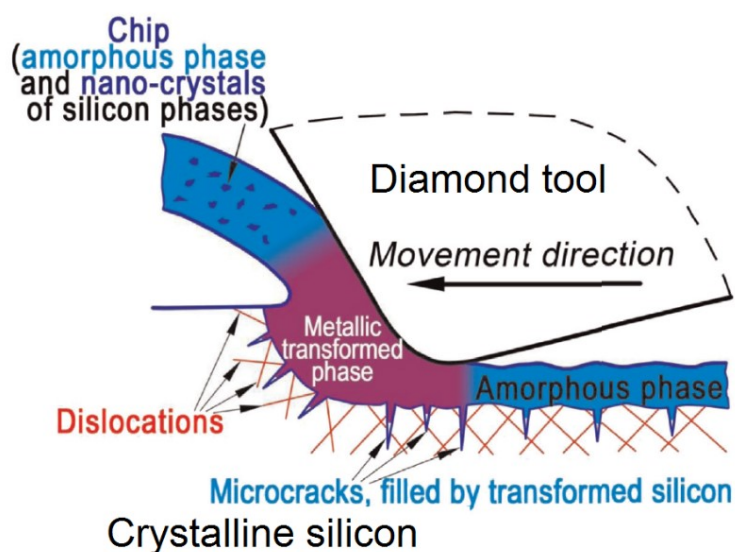


Fig. 1.21. Modelul schematic al transformărilor structurale la prelucrarea SPDT și scratching [99].

A fost sugerat, că grosimea stratului de a-Si depinde de sarcina normală aplicată [30] și poate fi influențată la fel și de unghiul de degajare [40]. În unele lucrări [30,34,35,40] sub zona a-Si a fost depistată prezența dislocațiilor (Figura 1.22), totodată sunt cunoscute lucrări [4], în care după prelucrarea SPDT nu au fost găsite nici dislocații, nici microfisuri. O idee interesantă a fost înaintată în lucrarea [99], unde din rezultatele TEM a fost presupus, că microfisurile formate în timpul prelucrării SPDT sunt umplute cu faza metalică ductilă sub acțiunea presiunilor înalte,

care la descărcare se transformă în faza amorfă a-Si (Figura 1.21). Acest proces a fost numit „mecanismul de autotratare a fisurilor” („crack self healing mechanism”).

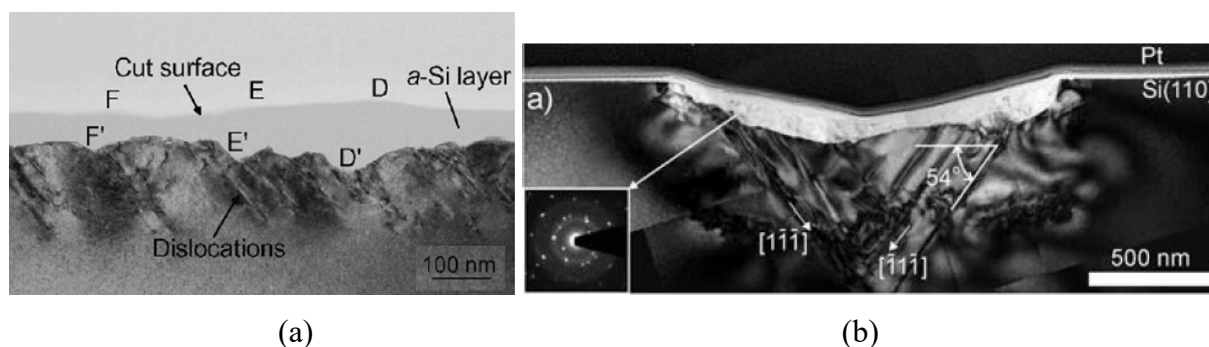


Fig. 1.22. Imaginile TEM a secțiunii transversale a zonei după prelucrarea SPDT [40] (a) și a secțiunii transversale a track-ului [34] (b).

Utilizând spectroscopia micro-Raman a fost efectuată analiza fazelor remanente în track-urile obținute cu indentorul Vickers pe Si(100) la sarcini de până la 50 mN, pentru care nu are loc fisurarea materialului, ce a fost confirmat prin absența emisiei acustice [31]. Spectrele Raman înregistrate în mijlocul track-ului au demonstrat prezența fazei a-Si, pe când cele înregistrate din fărâmiturile de material la marginile track-ului au demonstrat un pic adițional asimetric, ce sugerează prezența unor incluziuni nanocristaline ale fazei Si-I în cadrul fazei amorse, ceea ce corelează cu datele obținute la TEM pentru Ge [100]. Rezultate similare au fost obținute pe Si (100), prelucrat prin metoda SPDT din cercetările la microscopia electronică de scanare (SEM) și spectroscopia Raman a unei micro-fâșii de material, desprinse în urma prelucrării SPDT [40]. Aspectului exterior al micro-fâșiei demonstrează caracterul ductil de desprindere a materialului (Figura 1.23 a), iar spectrul Raman indică, că micro-fâșia este compusă din amestecul fazei amorse și fazei Si-I nanocristaline, unde faza a-Si este cea dominantă (Figura 1.23 b). Mai mult ca atât, a fost stabilit, că nu doar materialul înlăturat, dar și stratul superficial a-Si al suprafeței prelucrate prin SPDT, la fel și al track-ului conține nanocristalite de Si-I dispersate în faza amorfă [35,101].

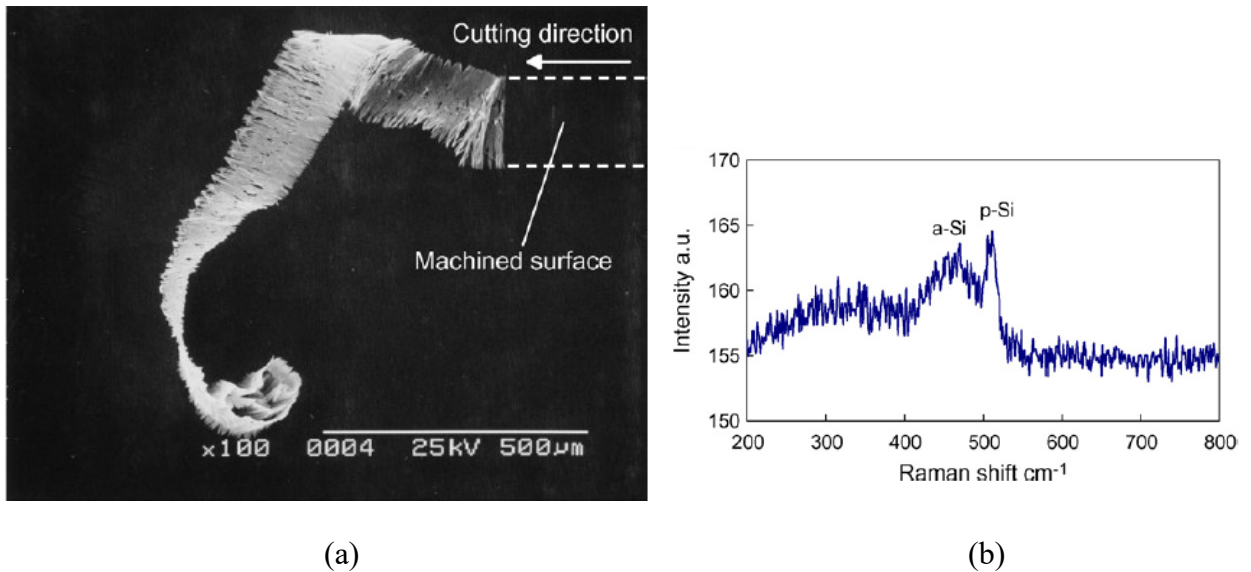


Fig. 1.23. Rezultatele cercetării micro-fâșiei desprinse din material la prelucrarea SPDT: (a) imaginea SEM și (b) spectrul Raman [40].

1.2.3. Influența condițiilor de deformare la microscratching-ul și nanoscratching-ul Si asupra tranzițiilor de fază și specificului de deformare

Cercetările proceselor, ce au loc la microscratching și nanoscratching-ul Si au demonstrat, că ele depind de un rând de factori, cum sunt geometria indentorului, sarcina normală, viteza și temperatura de deformare. În majoritatea lucrărilor la microscratching și nanoscratching-ul și prelucrarea SPDT a Si se utilizează de obicei indentori cu raza de curbură la vârful destul de mare – de la câțiva microni până la câțiva milimetri [5,33-35,40], pentru a micșora distrugerile fragile.

Gogotsi *et al* [5] au cercetat influența a trei tipuri de indentori: piramidal (Vickers), conic și sferic (Rockwell). S-a constatat, că indentorii Vickers și conic cauzează desprinderea materialului spre deosebire de cel sferic, care lasă un track plastic, fără desprinderi datorită razei de curbură mai mare (Figura 1.24). A fost stabilit, că apariția primelor fisuri are loc când adâncimea track-ului depășește o valoare critică de 250 - 270 nm. Cercetarea track-urilor la spectroscopia micro-Raman a demonstrat o compoziție similară pentru toate trei tipuri de indentori utilizați [5]. Fazele Si-III, Si-XII și a-Si sunt cele mai frecvente, care au fost înregistrate în spectrele Raman, mai rar a fost observată faza Si-IV. Mai deseori fazele Si-III și Si-XII au fost depistate la marginea track-ului sau în acumulările materialului de la margine, ce este explicat prin extrudarea fazei metalice Si-II formate în procesul de scratching și

transformarea ei în Si-III/Si-XII la înlăturarea presiunilor înalte. O pondere mai mică a acestor faze s-a depistat în mijlocul track-urilor, ce se datorează deplasării materialului spre margini în timpul procesului de scratching.

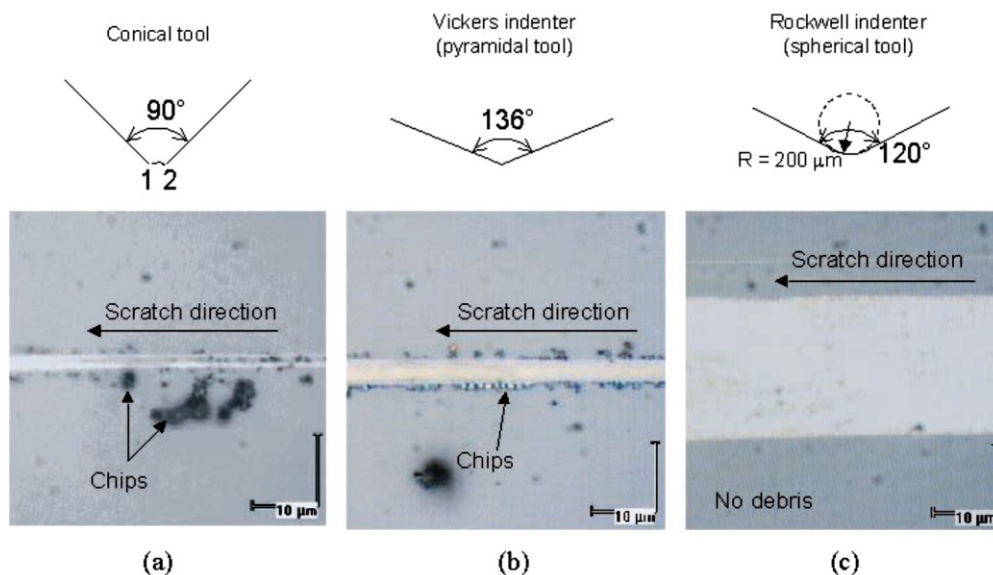


Fig. 1.24. Aspectul scratching-urilor la microscopul optic efectuate cu (a) indenor conic, (b) indenor Vickers, (c) indenor Rockwell [5].

Wu *et al* [35] au cercetat la TEM influența razei de curbură R de la vârful indentorului conic asupra procesului de deformare la scratching a Si și au constatat, că sarcina critică pentru generarea dislocațiilor este de 0,5 mN pentru $R = 1 \mu\text{m}$ și 2 mN pentru $R = 3 \mu\text{m}$, ce se explică prin crearea unor tensiuni mai înalte pentru o rază de curbură mai mică, adică pentru un indenor cu vârf mai ascuțit. Plus la aceasta, a fost stabilit, că faza amorfă este prezentă chiar și pentru sarcini mai joase de sarcina critică, când dislocațiile încă nu se formează, fapt, care demonstrează, că tranzițiile de fază încep înainte de inițierea procesului dislocațional.

Influența valorii sarcinii a fost cercetată, la fel și de Gassilloud *et al* [34], care efectuând nanoscratching-ul cu un gradient de sarcină liniar de la 0 la 50 mN au depistat, că pentru viteza de scratching de $2 \mu\text{m/s}$ există o sarcină critică de 25 mN, până la care track-ul conține doar faza amorfă a-Si, iar la valori a sarcinii mai mari de 25 mN – doar faza Si-XII (Figura 1.25). Însă la majorarea vitezei de scratching până la $100 \mu\text{m/s}$ acest efect dispăre și pentru întregul interval de sarcini în spectrele Raman se înregistrează doar faza amorfă. O influență similară a sarcinii a fost constatată și în lucrarea lui Gogotsi *et al* [5], unde pentru track-uri de adâncimi mici (prin care se subînțelege aplicarea unei sarcini mici) s-a demonstrat prezența fazei amorfe și a Si nanocristalin, spre deosebire de track-urile de adâncimi mai mari, pentru care s-a înregistrat

formarea fazelor Si-III/Si-XII. Acest rezultat a fost explicat prin faptul, că la track-urile de adâncime mică relaxarea presiunilor înalte are loc mai rapid, similar vitezei înalte de descărcare la indentare, ce duce la tranziția fazei metalice Si-II în faza amorfă a-Si, iar cu creșterea adâncimii track-ului (cu majorarea sarcinii) în zonă deformată se creează o structură mai complicată, cu dislocații, defecte de împachetare, macles [35], ce la rândul său duce la o relaxare mai lentă a presiunilor și în rezultat formarea fazelor cristaline Si-III/Si-XII [5,34].

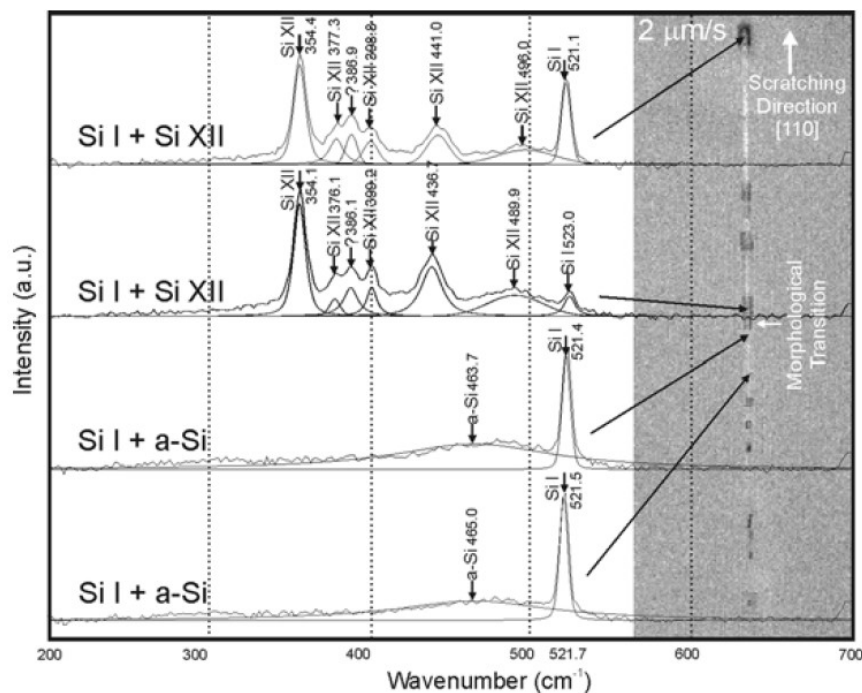


Fig. 1.25. Spectrele Raman pentru patru locuri ale track-ului, indicate cu săgeți pe imaginea track-ului din dreapta. Track-ul este efectuat cu viteza de $2 \mu\text{m/s}$ și gradientul liniar de sarcină de la 0 la 50 mN [34].

Autorii Gassilloud *et al* [34] nu au explicat cauza diferenței în transformările de fază pentru cele două viteze de scratching (2 și $100 \mu\text{m/s}$), la fel, ei nu au găsit nici o influență a vitezei asupra structurii dislocaționale în zonele deformate ale track-urilor și nici asupra lățimii track-ului. Lățimea track-ului este parametrul legat de duritatea materialului la scratching, de aceea insensibilitatea lățimii track-ului la viteza de scratching înseamnă insensibilitatea durității materialului la viteză, ce este în contradicție cu rezultatele obținute pe alte materiale la scratching-ul cu diferite viteze. În general, a fost constatat că pentru diverse metale, aliaje și cristale de halogenuri alcaline, viteza de scratching influențează comportamentul mecanic al

materialului prin modificarea durității, energiei specifice pentru crearea a unei unități de volum al canalului track-ului, coeficientului de frecare și modificării structurii [36,37,102].

Sunt cunoscute puține lucrări, în care se cercetează particularitățile de deformare și duritatea la scratching (H_s) a Si [34,39]. Spre deosebire de Gassilloud *et al* [34], Chavoshi *et al* [39] au stabilit prin aplicarea a două viteze de scratching (0,1 și 10 $\mu\text{m/s}$), că majorarea vitezei duce la majorarea valorii H_s de la 12,2 GPa la 16,7 GPa pentru deformarea la temperatura camerei ($T_d = 25\text{ }^\circ\text{C}$) și de la 7,4 la 9 GPa la temperatura ridicată ($T_d = 500\text{ }^\circ\text{C}$). Spectrele Raman pentru track-urile efectuate la $T_d = 25\text{ }^\circ\text{C}$ au demonstrat, similar rezultatelor obținute de Gassilloud *et al* [34], că viteza joasă duce la formarea fazelor finale Si-III/Si-XII, probabilitatea apariției cărora crește cu majorarea sarcinii (intervalul de sarcini testat este 0 - 10 mN). Însă la $T_d = 500\text{ }^\circ\text{C}$ în track-uri nu au fost detectate fazele Si-III/Si-XII indiferent de viteză și sarcină. Acest rezultat a fost explicat prin tranziția fazelor metastabile Si-III/Si-XII în Si-I la temperatura ridicată. De notat, că în această lucrare nu a fost depistată faza a-Si în track-uri, probabil din cauza vitezei relativ mici de scratching.

În cercetările cu aplicarea metodei SPDT viteza de deplasare a instrumentului pe suprafața Si poate varia de la 1,2 mm/min [33] până la viteze extrem de înalte 15 - 18 m/s (“fly cutting”) [41]. În majoritatea cercetărilor Si la scratching efectuate până acum se utilizau viteze de scratching mult mai joase. Astfel, intervalul intermediar de viteze nu a fost cercetat. La viteze mici utilizate de obicei la scratching a fost observată formarea acumulărilor de material în jurul track-urilor, la fel, desprinderi ale materialului și fisuri [5,34,103], însă nu a fost efectuată o analiză amplă a influenței vitezei și a sarcinii asupra evoluției mecanismelor de deformare și în ce condiții de deformare sarcina-viteza are loc tranziția la mecanismul desprinderii ductile, care se utilizează în procesul SPDT. Acestor și altor întrebări legate de procesul de scratching a Si este dedicată a doua parte a prezentei teze.

1.3. Concluzii la capitolul 1

Analiza literaturii din domeniu a demonstrat, că deși proprietățile mecanice ale Si la aplicarea sarcinii concentrate au fost pe larg cercetate în ultimii ani, ce demonstrează actualitatea și relevanța acestor cercetări, totuși un șir de probleme mai rămân nesoluționate.

Astfel, influența vitezei de încărcare-descărcare, sarcinii, geometriei indentorului și a temperaturii la indentarea Si au fost cercetate, însă *indentarea cu menținerea îndelungată sub sarcină*, care creează condițiile de fluaj a materialului și care devine extrem de importantă odată cu aplicarea Si în MEMS, nu a fost cercetată.

Deformarea Si la microscratching și nanoscratching este relativ puțin studiată, cu toate că acest proces stă la baza metodei SPDT aplicată la prelucrarea ultraprecisă a suprafeței Si și crearea unor microstructuri speciale pentru sisteme microfluidice, lentile multifocale, celule solare ș.a. La momentul actual cercetările la scratching sunt efectuate în special pentru viteze foarte mici comparativ cu vitezele aplicate la SPDT, utilizând indentori cu o rază de curbură la vârf destul de mare pentru a evita distrugerile fragile. Rămâne neclară evoluția procesului de tranziție a mecanismelor de deformare: de la scratching-ul cu viteze mici, unde predomină mecanismul de deformare prin extrudare plastică, la scratching-ul cu viteze mari, unde predomină mecanismul de deformare prin desprindere ductilă. De aceea în teza dată vor fi cercetate *procesele de deformare la microscratching-ul și nanoscratching-ul Si într-un interval larg de viteze și sarcini, utilizând indentorul Berkovici cu o rază de curbură mică la vârf*, ce va permite de a studia în premieră posibilitățile aplicării indentorului ascuțit la realizarea regimului ductil de înlăturare a materialului pentru obținerea unor nanostructuri speciale.

2. Metodologia experimentului

Cercetările din lucrarea dată au fost efectuate pe plachetele de Si(100) dopat cu fosfor, cu rezistivitatea de $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Rugozitatea suprafeței (R_a), măsurată la microscopul de forță atomică (AFM) și calculată prin intermediul soft-ului „Gwyddion” pentru analiza imaginilor AFM, a demonstrat valori în intervalul de (2-8) nm. Pentru testele de microindentare, nanoindentare, microscratching și nanoscratching plachetele au fost despicate în bucăți de dimensiuni de la 0.5×0.5 până la 1.0×1.0 cm. Direcția preferențială de despicare [110] a servit drept direcție de bază pentru orientarea amprentelor și track-urilor. Ampretele au fost depuse în așa mod, încât latura amprentelor Berkovici și diagonala amprentelor Vickers să fie paralele cu direcția cristalografică [110]. Track-urile au fost efectuate paralel cu direcția cristalografică [100], care este orientată sub 45° față de direcția [110].

2.1. Metoda de nanoindentare automatizată

Metoda de nanoindentare automatizată constă în aplicarea unei sarcini mecanice concentrate (forțe) la suprafața probei prin intermediul unui indenter cu înregistrarea simultană a deplasării indenterului în material h (deformării) în funcție de sarcina P aplicată și timpul de indentare t (Figura 2.1). Sarcina este aplicată de la „0” până la o valoare maximă „ P_{max} ” (încărcarea), după ce este menținută un timp sub sarcina constantă și apoi are loc descreșterea sarcinii până la valoarea „0” (descărcarea). Aceste măsurări permit de a studia cinetica de deformare a materialului și de a determina așa parametri mecanici cum sunt, duritatea, modulul Young, rigiditatea, limita de curgere, energia deformației plastice și elastice, etc. Indentorii, ce se utilizează la nanoindentare pot avea diferite forme geometrice: sferică, conică și piramidală, cel mai des fiind utilizată piramidă triedrică de diamant Berkovici, deoarece permite obținerea unei raze de curbură la vârf mai mici și respectiv, eroare mai mică a măsurării.

Testele de nanoindentare efectuate în lucrarea prezentă au fost realizate la aparatul Nanotester PMT3-NI-02 cu utilizarea piramidei triedrice de diamant Berkovici (cu unghiul între față și axă geometrică $65,3^\circ$). Intervalul de sarcini, care pot fi aplicate la aparatul Nanotester PMT3-NI-02 este cuprins între 2 și 500 mN, iar variind timpul de încărcare-descărcare și sarcină, poate fi modificată viteza de încărcare-descărcare.

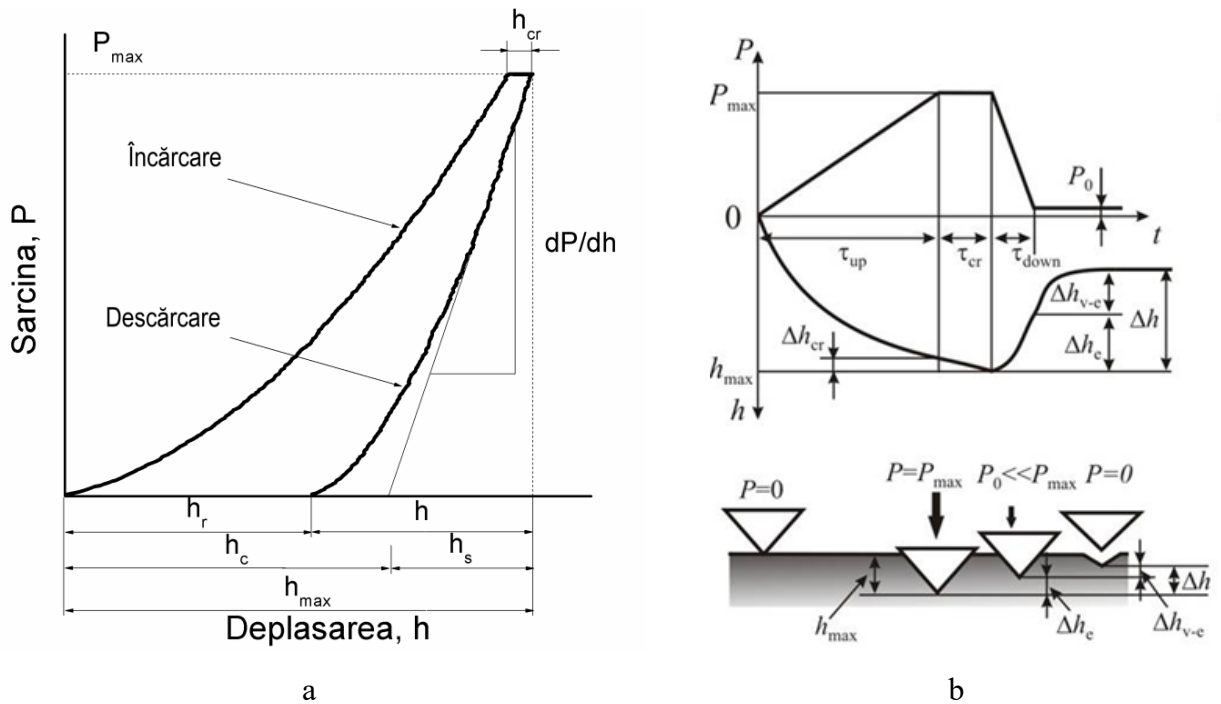


Fig. 2.1. (a) Curba tipică de nanoindentare, care prezintă dependența deplasării indentorului h de sarcina aplicată P ; (b) dependențele sarcinii și deplasării indentorului de timp – $P(t)$ și $h(t)$, în corelare cu procesul de indentare [84].

Componentele de bază ale instalației „Nanotester PMT-3NI-02” sunt: platforma, microscopul optic înzestrat cu cameră de captare a imaginilor video în timp real, capul electromagnetic pentru aplicarea și măsurarea forței și deplasării indentorului, masa motorizată, pe care se plasează proba, ce are posibilitate de a se deplasa de-a lungul a 2 axe - X și Y, și microprocesorul dirijat de calculator (Figura 2.2 a).

Schema capului electromagnetic este prezentată în figura 2.2 b și reprezintă o tijă verticală, pe care este fixată bobina electromagnetică cu un număr mare de spire, amplasată într-un câmp magnetic permanent generat de un magnet inelar, care este fixat de corpul capului electromagnetic. Valoarea sarcinii normale este dirijată cu ajutorul softului variind intensitatea curentului în bobină (forța direct proporțională cu intensitatea curentului). Pe unul din capetele tijei este fixat un indenter detașabil (piramidă de diamant Berkovici, Vickers sau Rockwell), la capătul opus se află dispozitivul optic care măsoară deplasarea pe verticală a indentorului. Deplasarea tijei în planuri paralele este asigurată de un suport fixat pe arcuri elastice. Dispozitivul optic de măsurare a deplasării constă dintr-un fototraductor optic cu 4 secțiuni și o diodă laser. În preamplificator are loc transformarea fluxului de lumină laser în tensiune, determinarea sumei și diferenței lor pe toate canalele, cu efectuarea preamplificării și normării.

Utilizarea unei astfel de scheme a traductorului optic permite concomitent măsurarea atât a deplasării verticale (în intervalul de $\pm 300 \mu\text{m}$ față de poziția de echilibru cu o precizie digitală de $0,15 \text{ nm}$) cât și cea laterală (cu precizia $\pm 1,5 \text{ nm}$) a tijeii în procesul de indentare și scratching.

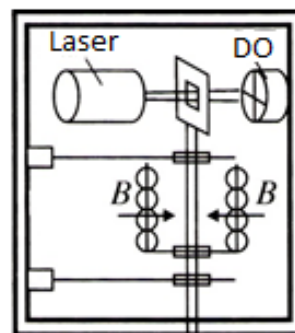
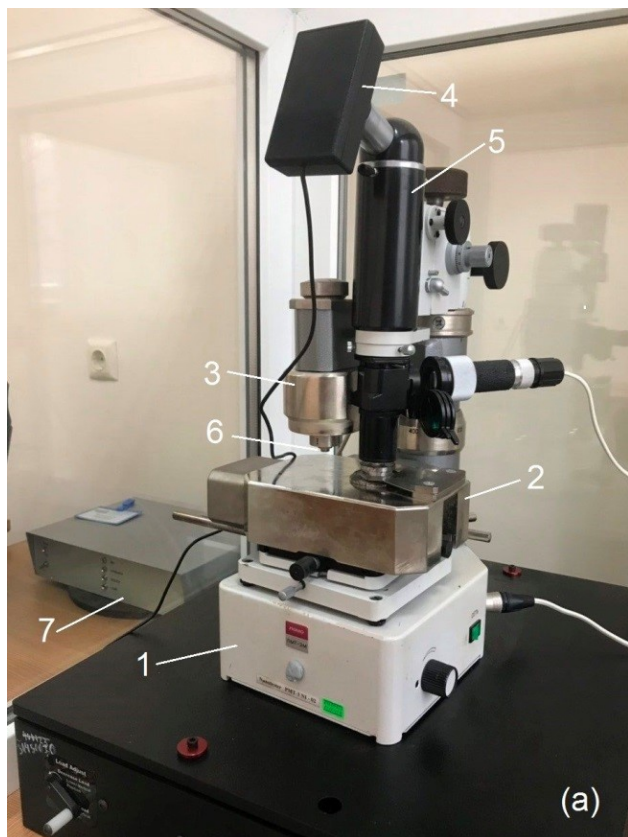


Fig. 2.2. a) Componentele principale a instalației „Nanotester PMT-3NI-02” sunt: 1 - platforma de bază, 2 – masa pe care se amplasează mostra cercetată, 3 – cap electromagnetic pe care este fixat indentorul, 4 - camera foto digitală, 5 - microscopul optic, 6 –indentorul, 7- microprocesor dirijat de calculator. b) schema componentelor capului electromagnetic, DO- dispozitiv optic de măsurare a deplasării indentorului

Procesul de indentare este dirijat prin intermediul softului specializat cu setarea automatizată a parametrilor de nanoindentare – valoarea sarcinii și regimul de timp pentru aplicarea sarcinii (timpul de încărcare τ_{up} , menținere sub sarcina maximă τ_{cr} și descărcare τ_{down}) (Figura 2.1 b), din care rezultă viteza de creștere-descreștere a sarcinii. Astfel pot fi realizate dependențe complexe a sarcinii de timp, ce oferă posibilitatea de aplicare a diferitor regimuri de indentare: (indentare ciclică, menținerea de durată scurtă și îndelungată sub sarcină, diferite viteze de încărcare-descărcare și combinația lor).

Principiul de lucru a dispozitivului la aplicarea sarcinii normale este reprezentat schematic în figura 2.3. Înainte de începerea nemijlocită a procesului de indentare are loc determinarea automată a suprafeței mostrei. Contactul cu suprafața mostrei se determină în baza a 2 criterii: (1) rigiditatea de contact (dP/dh) și (2) modificarea mediei pătratice a amplitudinii de vibrație a indenterului în procesul apropierii și contactului dintre indenter și mostră. După stabilirea contactului cu suprafața cercetată începe ciclul de încărcare în baza parametrilor setați de operator. După ce este atinsă valoarea maxima a sarcinii aplicate (P_{max}), indenterul este menținut în această poziție un interval de timp (τ_{cr}), urmat de etapa de descărcare. După descărcarea completă a materialului ($P=0$) indenterul revine la poziția inițială.

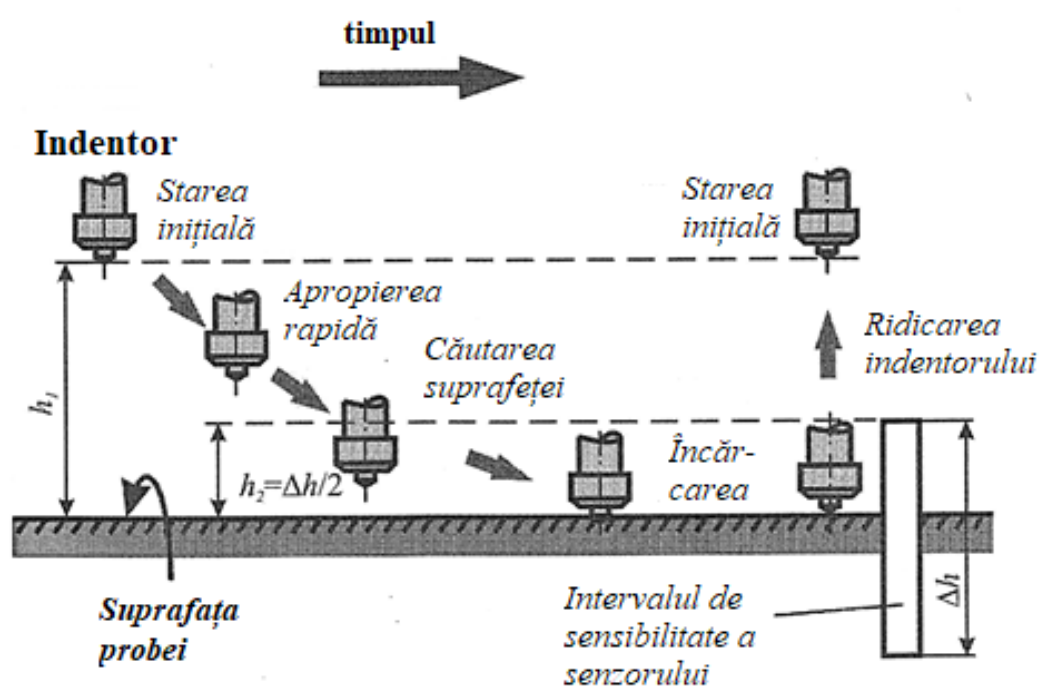


Fig. 2.3. Principiul de funcționare a dispozitivului. Preluat din documentația Nanotesterului PMT-3NI-02.

Duritatea (H) și modulul Young (E) se calculează automat din curbele de nanoindentare $P-h$ (Figura 2.1 a) conform metodei Oliver-Pharr [104], care este prezentată succint mai jos. Formula generală pentru calculul durității este:

$$H = P_{max}/A, \quad (2.1)$$

unde P_{max} este sarcina maximă aplicată la indenter, A – aria proiecției amprentei pe suprafața probei.

La nanoindentare aria proiecției amprentei se calculează din adâncimea amprentei:

$$A = 24.56(h_c)^2, \quad (2.2)$$

unde h_c este adâncimea de contact, care este determinată din relația:

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td}, \quad (2.3)$$

unde h este adâncimea totală de deplasare a indentorului; h_s este încovoierea elastică pe perimetrul amprentei (Figura 2.4), care se determină din relația (2.4); h_f este maleabilitatea ramei, pe care este fixat indentorul și h_{td} – driftul termic din contul diferenței de temperatură a indentorului și probei. Valoarea h_f este determinată de producătorul aparatului și este indicată în specificația la aparat, iar h_{td} se determină din testări și calcule speciale, așa cum este descris mai jos.

$$h_s = \varepsilon P_{max}/S, \quad (2.4)$$

unde $\varepsilon = 0.72$ este o constantă obținută din relația Sneddon, iar S este rigiditatea de contact $S = dP/dh$, care se determină din porțiunea de descărcare a curbei de nanoindentare (Figura 2.1 a).

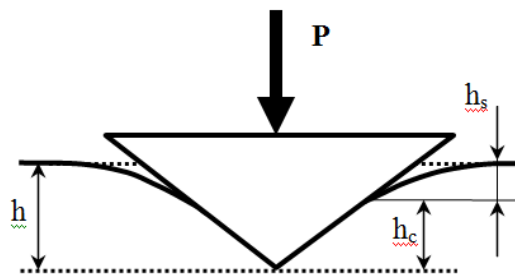


Fig. 2.4. Schema încovoierii elastice a materialului în jurul indentorului [84].

Pentru a micșora influența driftului termic aparatul de nanoindentare este incorporat într-un box izolat termic, iar testările încep după 12 ore de stabilizare și egalare a temperaturii dintre indentor și probă. La descărcarea a 90% din sarcina maximală indentorul se lasă în material pe o perioadă de 30 s, în timpul căreia se măsoară deplasarea indentorului din contul driftului termic (h_{td}).

Luând în considerație, ca orice indentor nu poate fi obținut ideal ascuțit la vârf și are întotdeauna o rotunjire (indentorul utilizat în lucrarea data are o raza de curbura la vârf $R \approx 200$ nm), care dă o eroare semnificativă la adâncimi mici de indentare, se face corecția ariei proiecției conform formulei:

$$A = 24.56(h_c)^2 + C_1(h_c)^1 + \dots + C_8(h_c)^{1/128}, \quad (2.5)$$

unde $C_1 - C_8$ sunt coeficienți de corecție, determinați experimental.

Modulul Young (E) se calculează conform formulelor (2.6) și (2.7):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.6)$$

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.7)$$

Aici E_r este modulul redus de elasticitate, iar E , E_i , ν și ν_i - modulii de elasticitate și coeficienții Poisson a probei și indenterului, respectiv.

Pentru cercetarea procesului de fluaj la indentare a fost utilizată menținerea îndelungată sub sarcina maximă constantă, care a demonstrat formarea platoului de fluaj pe curba de indentare datorită deformării de fluaj (h_{cr}) (Figura 2.1 a).

Este cunoscut, că tranzițiile de fază a Si, atât la compresiune volumetrică, cât și la nanoindentare au loc la atingerea unor anumite presiuni în zona deformată [7,25,55]. De aceea pentru cercetarea multilaterală a influenței procesului de fluaj asupra tranzițiilor de fază au fost efectuate calculele presiunii medii de contact (p_m) la interfața indenter-material pentru efectele de descărcare evidențiate în lucrarea dată („elbow”, „pop-out”, ș.a.), utilizând metoda elaborată de Novikov *et al* [74]. Presiunea de contact (p_m) la interfața indenter-material la orice etapă de deformare la indentare poate fi calculată după formulă:

$$p_m = \frac{P_i}{A_i}, \quad (2.8)$$

unde P_i este valoarea sarcinii în orice punct „ i ” al curbei $P-h$, iar A_i este aria proiecției amprenteii în punctul „ i ”.

Relația (2.8) reprezintă nu altceva decât duritatea instantanee în punctul „ i ” al curbei $P-h$, de aceea similar cu calculul durității după metoda Oliver-Pharr, la calculul A_i trebuie luată în considerație încovoierea elastică ($h_{s(i)}$) în orice punct „ i ” al curbei. Novikov *et al* [74] au propus determinarea încovoierii elastice pe perimetrul amprenteii în orice punct al curbei $P-h$ din formula:

$$h_{s(i)} = h_{s(\max)} \sqrt{\frac{P_i}{P_{\max}}}, \quad (2.9)$$

unde $h_{s(i)}$ și $h_{s(max)}$ sunt valorile încovoierii elastice a materialului în punctul “i” și la adâncimea maximă de penetrare, iar P_i și P_{max} sunt valorile sarcinii în punctul “i” și sarcinii maxime, respectiv. $h_{s(max)}$ este determinat conform formulei 2.4.

În continuare similar calculului durtății după metoda Oliver-Pharr, a fost apreciată adâncimea de contact în punctul “i” ($h_{c(i)}$) din formula (2.3), iar din formula (2.5) a fost calculată aria amprenteii în punctul “i” (A_i), din care după formula (2.8) a fost calculată presiunea de contact în orice punct al curbei $P-h$.

Procedura de calcul a presiunii medii de contact a fost automatizată prin elaborarea unui program special (Figura 2.5), care a permis de a efectua un număr mare de măsurări.

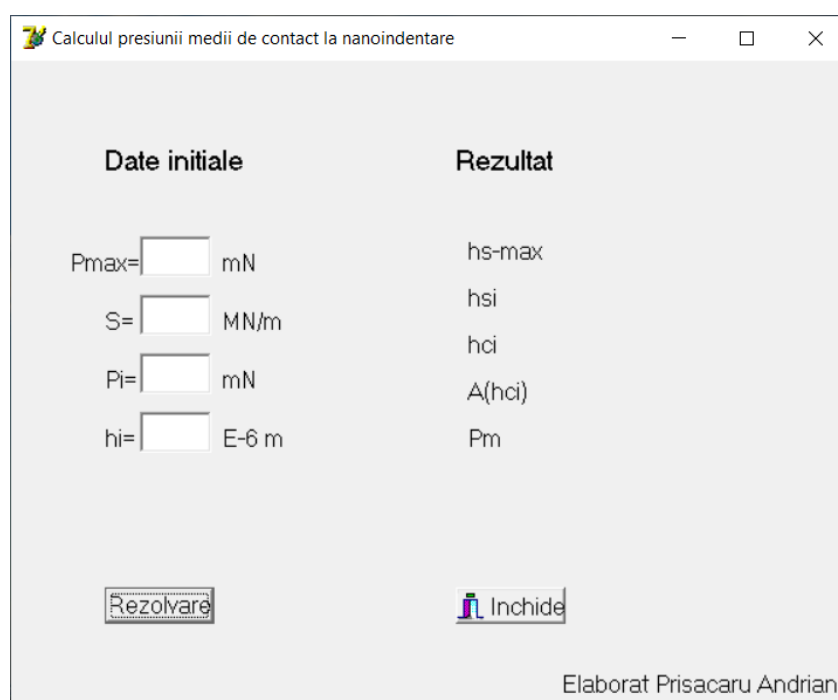


Fig. 2.5. Print screenul programului de calcul a presiunii de contact

2.2. Metoda de nanoscratching

Nanoscratching-ul a fost efectuat la instalația PMT-3NI-02 prin aplicarea la indentor a unei sarcini (forțe) normale (F_N) constante și deplasarea indentorului pe suprafața mostrei cu o viteză constantă prin aplicarea unei forțe laterale (F_L). Aparatul PMT-3NI-02 permite setarea automatizată a vitezei de scratching (v) și înregistrarea forței laterale F_L aplicate pentru realizarea deplasării cu viteza dată.

Track-urile de o lungime de 400 μm au fost efectuate în două moduri de orientare a indentorului Berkovici față de direcția de deplasare: deplasarea cu muchia piramidei triedrice înainte (figura 2.6 a) și deplasarea cu fața piramidei triedrice înainte (figura 2.6 b).

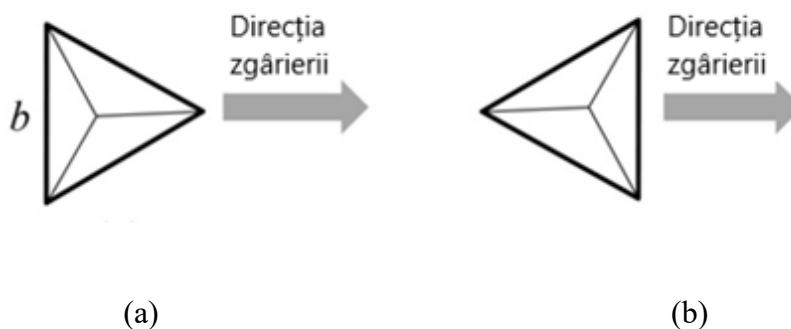


Fig. 2.6. Schema orientării indentorului Berkovici (prezentat sub formă de proiecție pe suprafața probei) în raport cu direcția de scratching: (a) cu muchia piramidei triedrice înainte, (b) cu fața piramidei triedrice înainte.

Formula generală utilizată pentru calculul durității la scratching este următoarea:

$$H_s = F_N / A_s, \quad (2.10)$$

unde F_N este sarcina normală la indentor și A_s este aria activă de scratching, adică aria materialului, care intră în contact cu indentorul la scratching, exprimată prin lățimea track-ului b :

$$A_s = b^2 / c \quad (2.11)$$

unde c este constanta, care se calculează din geometria indentorului. Din formulele (2.10) și (2.11) se obține următoarea formulă pentru calculul durității la scratching [105]:

$$H_s = c \cdot F_N \cdot b^{-2} \quad (2.12)$$

Lățimea track-ului b a fost măsurată din profilurile secțiunilor transversale obținute la microscopia de forță atomică. Modul de determinare a lățimii track-ului pentru calculul durității din track-urile cu diferite morfologii va fi expus în capitolul 4. Similar indentării, duritatea la scratching de obicei se calculează din proiecția ariei active a track-ului pe suprafața probei, pentru care F_N este normala la această suprafață [36,106-108]. În procesul de scratching cu fața indentorului înainte (F-tip scratching) doar o față a indentorului Berkovici intră în contact cu materialul și deci aria activă de scratching este determinată numai de o față a indentorului, iar la scratching cu muchia indentorului înainte (M-tip scratching), două fețe ale indentorului Berkovici intră în contact cu materialul și respectiv, două fețe ale indentorului prezintă aria

activă de scratching. Din relații geometrice formula pentru proiecția ariei totale a indentorului Berkovici A_{pr} , exprimată prin latura b a amprentei, care este totodată și lățimea track-ului (Figura 2.6) este următoarea:

$$A_{pr} = b^2/2.31 \quad (2.13)$$

Respectiv, proiecțiile ariilor active de scratching pentru F-tip track-uri (A_S^F) și pentru M-tip track-uri (A_S^M) se determină din relațiile:

$$A_S^F = A_{pr}/3 = b^2/6.93 \quad (2.14)$$

$$A_S^M = 2A_{pr}/3 = b^2/3.465 \quad (2.15)$$

Din relațiile (2.13) - (2.15) se obțin următoarele formule pentru calculul durtății la scratching: pentru cazul când scratching-ul se efectuează cu fața indentorului înainte (formula 2.16), și respectiv, cu muchia indentorului înainte (formula 2.17).

$$H_S^F = 6.93 \cdot F_N \cdot b^{-2} \quad (2.16)$$

$$H_S^M = 3.465 \cdot F_N \cdot b^{-2} \quad (2.17)$$

Pentru fiecare regim de scratching (combinație dintre forța normală F_N și viteza de scratching v) au fost efectuate câte 2-3 track-uri și pentru fiecare dintre ele lățimea track-ului a fost măsurată în 5-6 locuri din secțiunile transversale ale track-ului efectuate din măsurările AFM. Astfel valoarea durtății a fost determinată din media a 10-18 măsurări.

2.3. Microscopia de forță atomică (AFM)

Ampretele și track-urile de dimensiuni submicronice și nanometrice nu pot fi vizualizate cu ajutorul microscopiei optice, de aceea microscopia de forță atomică (AFM – atomic force microscopy) este un instrument important și necesar pentru cercetările efectuate la nanoindentare și nanoscratching, care a fost utilizat foarte larg în prezenta lucrare. Aspectul morfologic și relieful suprafeței amprentelor și track-urilor, la fel și zonelor adiacente, au fost cercetate la Microscopul de Forță Atomică – „Nanostation II”. Datele au fost prelucrate în softul specializat „Gwyddion”, care a permis obținerea imaginilor suprafeței în plan, în secțiune transversală și în format 3D, ce a oferit posibilitatea de a analiza în detalii morfologia și relieful fin al microamprentelor, nanoamprenelor, microtrack-urilor și nanotrack-urilor. La fel, în programul „Gwyddion” au fost efectuate măsurările și calculele adâncimii amprentelor și track-urilor, lățimii track-urilor și volumelor acumulărilor de material extrudat din jurul track-ului și

volumului canalului track-ului. Analiza multilaterală efectuată în baza acestor măsurări, împreună cu alte cercetări efectuate în această lucrare, a permis de a determina mecanismele principale de deformare a Si la nanoindentare, microindentare, nanoscratching și microscratching.

Microscopul de forță atomică (AFM) se bazează pe măsurarea forțelor de interacțiune dintre sonda și suprafața probei. Componentele de bază a microscopului sunt: detectorul - fotodiodă, sursă laser, microconsola (cantilever) și dispozitivul de scanare - piezoscaner (Figura 2.7). Cantileverul este confecționat din Si acoperit cu Si_3N_4 , care prezintă o bară de dimensiuni micronice, la vârful căreia se află sonda cu un vârf foarte ascuțit, cu raza de curbura de 20 nm. Vârful sondei interacționează cu atomii de pe suprafața probei prin intermediul forțelor de atracție Van der Waals sau a forțelor de respingere dintre atomi [109]. Poziția sondei este detectată prin intermediul fascicului laser, care cade pe vârful microconsolei și se reflectă pe fotodiodă. O altă componentă importantă a microscopului de forță atomică este dispozitivul de scanare, funcția căruia este de a deplasa proba în direcțiile X, Y, Z cu o rezoluție atomică.

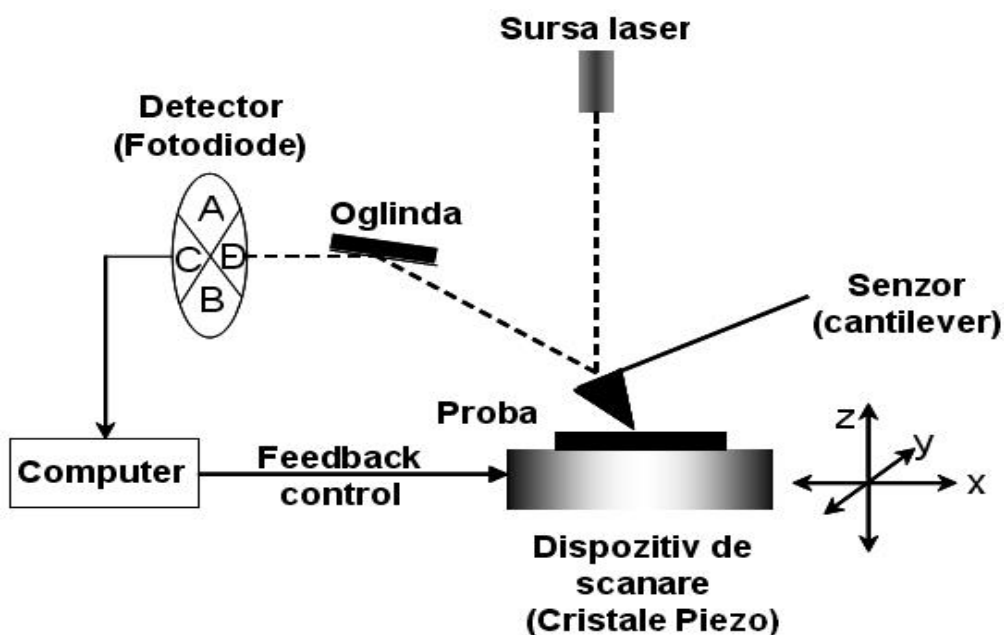


Fig. 2.7. Schema generală a microscopului de forță atomică [110]

Există trei regimuri principale de funcționare a microscopului de forță atomică [111]:

1) Regimul de contact – în acest regim vârful se apropie la o distanță foarte mică de suprafața probei, astfel încât încep să acționeze forțele de respingere dintre atomi (Figura 2.8), valoarea cărora este de $\sim 10^{-9}$ N. Valoarea forței de respingere este estimată din încovoierea elastică a cantileverului. Forța de respingere se setează la o valoare și se menține constantă în

timpul scanării, ce subînțelege menținerea vârfului sondei la o distanță constantă de la suprafața probei. Acest lucru se atinge prin aplicarea unui feed-back de la fotodetector la piezoscaner – dacă relieful se coboară sau se ridică, încovoierea cantileverului, înregistrată de fotodetector, se micșorează sau se majorează, respectiv ca feed-back amplificatorul aplică o tensiune la piezoscaner, care se contractă sau se dilată și în rezultat, distanța dintre probă și sondă se restabilește la valoarea inițială și respectiv, se restabilește și încovoierea cantileverului, deci, și forța de respingere dintre sondă și suprafața probei. Neajunsul acestei metode este legat de posibila deteriorare mecanică a suprafețelor materialelor moi la scanare, însă acest regim oferă cea mai înaltă rezoluție a imaginilor.

2) Regimul de contact intermitent – în acest regim cantileverului i se aplică oscilații de frecvență apropiată sau egală de frecvența sa de rezonanță (50 - 500 kHz), care oscilează între forța de atracție Van der Waals și forța de respingere (Figura 2.8). În acest mod sonda nu este deplasată pe suprafața probei, ci se efectuează atingeri scurte de probă și ridicări ale sondei – „tapping”, care asigură odată cu rezoluția înaltă a măsurărilor și protejarea suprafeței probei de la deteriorare mecanică. În regimul de contact intermitent amplitudinea oscilațiilor se menține constantă prin aplicarea feed-back-ului. La ridicarea/coborârea reliefului suprafeței scanate amplitudinea oscilațiilor de micșorează/majorează, ce este înregistrat de detector și prin feed-back se aplică modificarea corespunzătoare a tensiunii aplicate la piezoscaner, pe care este fixată proba, și respectiv, îndepărtarea/apropierea probei de sondă.

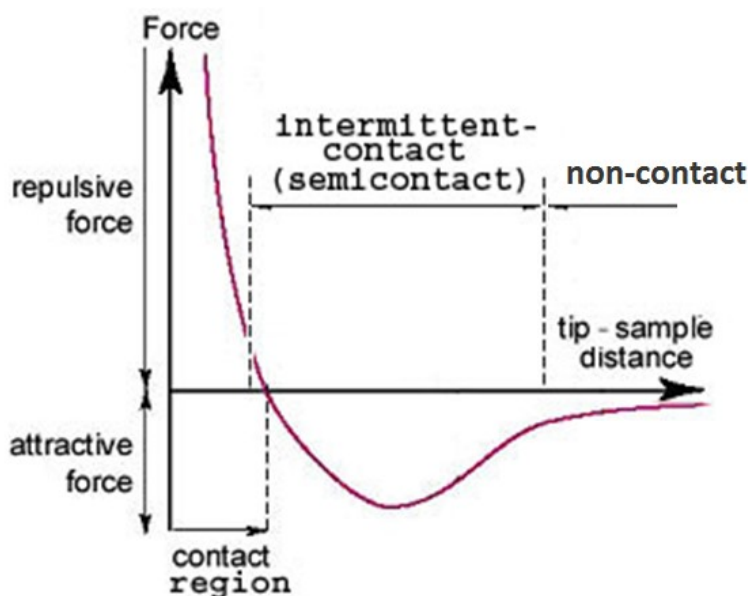


Fig. 2.8. Acțiunea forțelor asupra cantileverului microscopului de forță atomică în diferite regimuri de scanare [112].

3) Regimul non-contact – sonda se apropie de probă la distanțe, la care acționează doar forțele de atracție Van der Waals. În acest regim sonda nu intră în contact cu suprafața probei, ci se deplasează deasupra probei la distanța de 50 - 150 Å. La fel, ca și în regimul de contact se setează o valoare a forței de interacțiune dintre sondă și probă, care în cazul dat este forța de atracție și se menține constantă pe parcursul scanării. În rest, principiul de funcționare este identic cu regimul de contact. Dat fiind faptul, că forțele Van der Waals sunt mult mai slabe comparativ cu forțele de respingere dintre atomi, acest regim oferă o exactitate și o rezoluție mai slabă, și este destinat în special unor probe foarte moi, de exemplu, țesuturi biologice.

Cercetările prezentate în această lucrare au fost obținute la AFM Nanostation II utilizând regimurile contact și non-contact. Regimul non-contact a fost aplicat pentru cercetarea amprentelor de dimensiuni mai mari, efectuate la sarcina de 500 mN pentru a exclude posibilitatea deteriorării cantileverului.

2.4. Spectroscopia Raman și măsurările electrice pentru studiul tranzițiilor de fază în zonele amprentelor și track-urilor

Spectroscopia Raman este o altă metodă utilizată în această lucrare pentru cercetarea proceselor, ce au loc la indentarea și scratching-ul Si. Pe parcursul ultimelor ani această metodă a devenit un important instrument pentru cercetarea tranzițiilor de fază la nanoindentarea și scratching-ul Si [5,9,16-18,27,34,39,61,62].

Spectroscopia Raman este o tehnică non-invazivă, non-distructivă pentru materialele analizate, ce se bazează pe efectul Raman. Pentru obținerea spectrelor Raman, proba este iluminată cu un fascicul de laser, care interacționează cu moleculele probei, ca rezultat având loc absorbția și împrăștierea fotonilor. Lumina împrăștiată cu o frecvență diferită de cea a luminii incidente (împrăștierea inelastică) este utilizată pentru a construi spectrul Raman. După ce proba a fost iluminată, unii dintre fotonii dispersați pierd energie iar alții o câștigă. Diferența dintre energia fotonului înainte și după dispersie este legată de energia de vibrație a moleculei. Fenomenul de schimbare a energiei fotonului poartă denumirea de efect Raman [113]. Schimbările în energia fotonilor sunt măsurate ca deplasări de frecvență și raportate ca număr de undă sau frecvență spațială, măsurată în cm^{-1} . Spectrele vibraționale obținute, ce caracterizează probele investigate, sunt bazate pe două tipuri fundamentale de radiații: radiații Stokes, care apar ca rezultat al pierderii energiei de către fotoni și radiații anti-Stokes, datorate acumulării de energie de către fotoni (Figura 2.9). Spectrul Raman reprezintă graficul intensității radiației

Raman în funcție de diferența frecvenței radiației incidente și radiației rezultante, cunoscută sub denumirea de deplasare Raman.

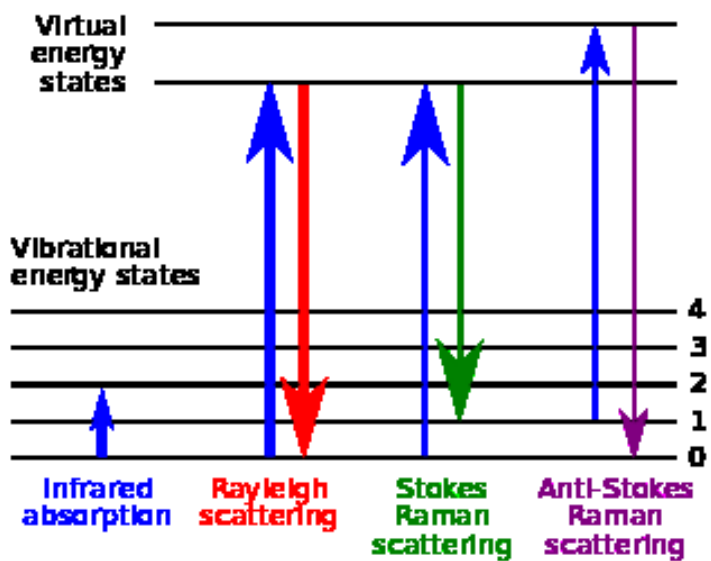


Fig. 2.9. Benzile energetice pentru radiațiile Stokes și anti-Stokes [114].

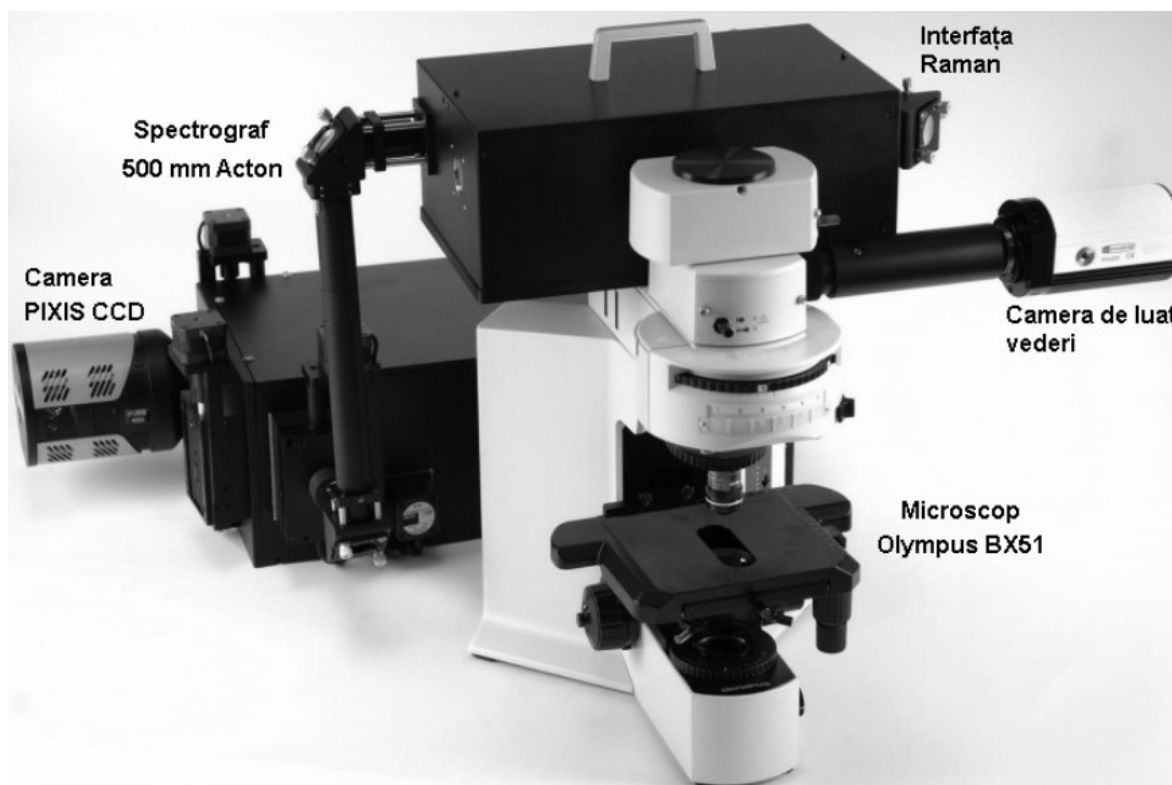


Fig. 2.10. Imaginea spectrometrului Raman confocal MonoVista. Preluat din documentația microscopului.

Măsurările spectrelor Raman au fost efectuate la aparatul Raman confocal MonoVista, compus dintr-un spectrograf Princeton Instruments PI/Acton cu o cameră CCD de înaltă performanță și un microscop vertical Olympus Upright BX51 (Figura 2.10 – preluată din documentația microscopului). În lucrarea prezentă a fost utilizat laser verde cu lungimea de undă de 532 nm, focusat pe suprafața probei într-un ”spot” de diametrul de 2 μm .

Pentru măsurarea proprietăților electrice a Si în zona indentată, a fost pregătită o structură specială: suprafața probei de Si a fost acoperită cu Ni lăsând o bandă îngustă de Si neacoperit de lățimea de 10 μm . Lățimea de 10 μm a fost aleasă special, luând în considerație dimensiunea diagonalei amprentei lășate de indentorul Vickers la aplicarea sarcinii de 500 mN. Caracteristicile volt-amperice (U-I) ale Si în zona indentată au fost măsurate la instalația „ST-1000” înainte și după indentare. Pentru a marca locul exact de aplicare a sondei electrice (pentru aplicarea în același loc înainte și după indentare), precum și pentru a proteja stratul de Ni au fost realizate contacte mici de In deasupra stratului de Ni din ambele părți ale benzii de Si la distanțe egale. Schema electrică utilizată pentru măsurarea modificării rezistenței electrice a Si, indusă de amprenta remanentă este prezentată în figura 2.11. Din caracteristicile U-I obținute a fost calculată diferența dintre valorile rezistenței fâșiei de Si până la indentare și rezistenței fâșiei de Si conținând amprentele remanente după indentare.

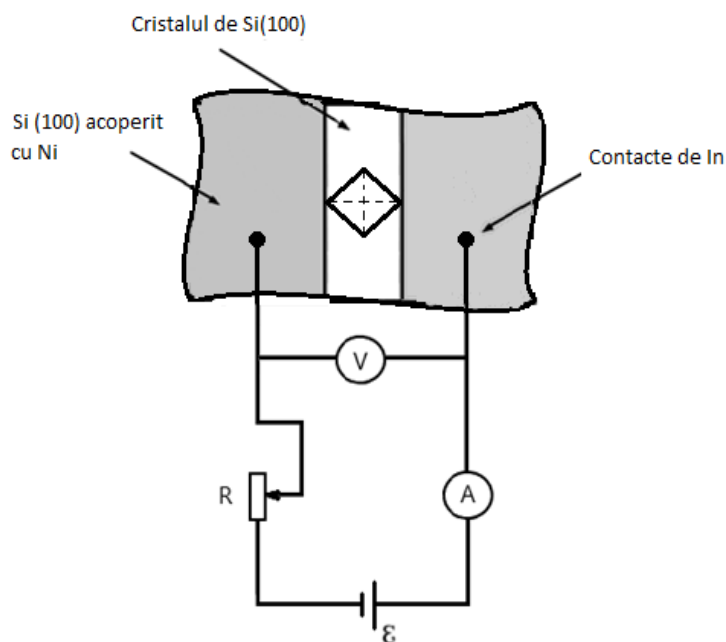


Fig. 2.11. Schema electrică utilizată la măsurarea caracteristicilor volt-amperice.

2.5. Tratamentul chimic selectiv pentru relevarea zonelor dislocaționale din jurul amprentelor și track-urilor

Au prezentat interes și cercetările structurilor dislocaționale formate în jurul amprentelor și track-urilor pe Si(100) în dependență de condițiile de deformare la indentare și scratching. După cum a fost menționat în capitolul 1 „Sinteza bibliografică”, la indentarea, la fel și la scratching-ul Si la temperatura camerei din cauza mobilității joase a dislocațiilor, zonele dislocaționale sunt foarte restrânse și dense, de aceea nu pot fi vizualizate aplicând doar tratamentul chimic. De aceea înainte de tratament chimic probele cu amprente și track-uri au fost supuse tratamentului termic la 700 °C timp de o oră, folosind cuptorul electric pentru tratamente termice cu muflă (Mufle Furnace). Cuptorul posedă o temperatură maximă de 1100 °C, ce se reglează cu termoregulatele RIF-101 cu o precizie de menținere a temperaturii ± 0.5 °C la 1000 °C. Plus la aceasta există posibilitatea de setare a timpului de menținere și a vitezei de creștere a temperaturii °C/h. Este cunoscut, că procesul de deplasare a dislocațiilor se activează la temperaturi înalte datorită intensificării vibrațiilor atomilor. În timpul tratamentului termic zonele dislocaționale din jurul amprentelor și track-urilor se extind la distanțe suficiente pentru a putea fi vizualizate în urma tratamentului chimic selectiv.

Tratamentul chimic selectiv al dislocațiilor a fost efectuat în soluția cu următoare compoziție chimică - 1 parte de $K_2Cr_2O_7$ + 2 părți de H_2O + 2 părți de HF - la temperatura cuprinsă între 40 – 50 °C timp de 5 min. În urma tratamentului chimic se evidențiază zonele dislocaționale, prezentate prin gropițe de corodare chimică în locurile ieșirii dislocațiilor la suprafață, care se formează datorită unei activități chimice mai înalte a atomilor în nucleul dislocației. Zonele dislocaționale din jurul amprentelor și track-urilor au fost analizate la microscopul optic computerizat XJL-101 înzestrat cu cameră video digitală și soft specializat. La fel, a fost efectuat tratamentul chimic al track-urilor cu utilizarea unei alte compoziții chimice – 1 parte de KOH + 2 părți de H_2O – la temperatura 90 – 100 °C timp de 25 s, care a permis obținerea unor structuri speciale în zonele track-urilor.

2.6. Concluzii la capitolul 2

Utilizarea unui șir de instalații și metode moderne, cum sunt nanoindentarea, microscopia de forță atomică, spectroscopia micro-Raman, ș.a., prezentate în acest capitol, au asigurat efectuarea cercetărilor la un nivel înalt și multilateral a proceselor, ce au loc la nanoindentarea și

nanoscratching-ul Si în diferite condiții de deformare. Aceasta a permis de a realiza obiectivele propuse pentru această lucrare și de a obține un șir de rezultate relevante noi, care au contribuit la aprofundarea cunoștințelor despre mecanismele și procesele de deformare a Si la microscară și nanoscară și care pot găsi aplicații în astfel de domenii cum sunt microelectronica, optoelectronica, sisteme micro-electro-mecanice, ș.a.

3. Indentarea Si în condiții de fluj – influența asupra procesului de deformare și tranzițiilor de fază

3.1. Particularitățile dependențelor $P-h$ la nanoindentare în condiții de fluj

Nanoindentarea a fost efectuată în condițiile mediului ambiant cu utilizarea indentorului piramidal triedric de diamant Berkovici. Condițiile de fluj au fost obținute prin menținerea îndelungată sub sarcina maximă constantă, după cum este arătat în figura 3.1. La încărcare (porțiunea 1) sarcina P a fost majorată cu o viteză constantă - viteza de încărcare $v_1 = P_{max}/t_1$, apoi menținută sub sarcina maximă P_{max} pe o durată de timp t_2 (porțiunea 2), după ce a avut loc descărcarea cu o viteză constantă - viteza de descărcare $v_2 = P_{max}/t_3$ (porțiunea 3). Timpul de încărcare și descărcare a fost setat identic ($t_1 = t_3$), respectiv, și vitezele de încărcare și descărcare aplicate au fost identice ($v_1 = v_2$).

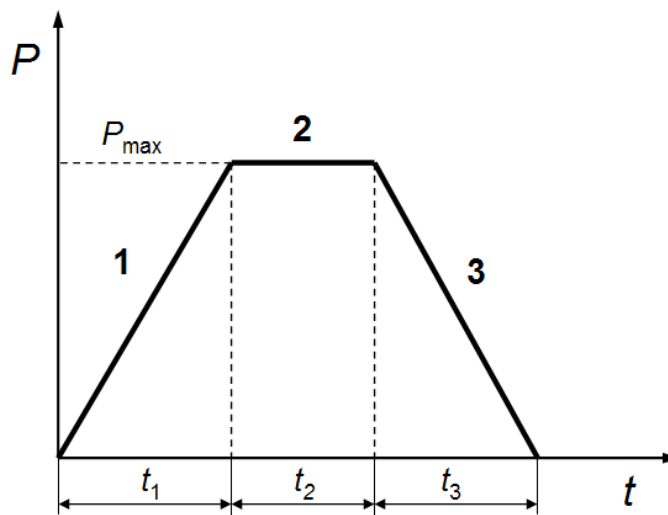


Fig. 3.1. Schema regimului de încărcare: 1 – etapa de încărcare, 2 – etapa de menținere sub sarcina maximală (P_{max}) și 3 – etapa de descărcare. t_1 , t_2 , t_3 – timpul de încărcare, menținere și descărcare, respectiv. Viteza de încărcare $v_1 = P_{max}/t_1$; viteza de descărcare $v_2 = P_{max}/t_3$.

Au fost utilizate mai multe regimuri de încărcare cu utilizarea (i) a trei valori de sarcini (P_{max}) - 50, 100 și 500 mN, (ii) menținere scurtă ($t_2 = 5$ s) și menținere îndelungată ($t_2 = 100$, 800 și 900 s) sub sarcina maximă și (iii) diferite viteze de încărcare-descărcare (tabelul 3.1). În

rezultat, au fost aplicate așa regimuri de încărcare, încât să fie posibil de a cerceta influența mutuală a fluajului, vitezei de încărcare-descărcare (adică, a vitezei de deformare) și a sarcinii. Astfel, pentru fiecare sarcină au fost efectuate teste, în care viteza de încărcare-descărcare a fost identică, iar timpul de menținere a variat sau timpul de menținere era identic, iar viteza de încărcare-descărcare variată (tabelul 3.1). În așa mod a fost posibil de a cerceta pe de o parte, cum influențează timpul de menținere sub sarcină asupra procesului de fluaj și a tranzițiilor de fază, și pe de altă parte, cum influențează viteza de încărcare asupra procesului de fluaj și în final asupra tranzițiilor de fază. Cu scopul asigurării repetării rezultatelor și efectelor obținute, la fel și pentru calculul valorilor medii a durtății și modulului Young, pentru fiecare regim de încărcare au fost efectuate câte 5-10 teste de indentare cu înregistrarea curbelor „sarcina” – „deplasarea indenterului” ($P-h$) și „deplasarea indenterului” – „timp” ($h-t$).

Tabelul 3.1. Regimurile de încărcare aplicate la nanoindentarea Si.

Regimul de încărcare	Sarcina, P_{max} (mN)	Timpul de încărcare, t_1 (s)	Timpul de menținere sub sarcină, t_2 (s)	Timpul de descărcare, t_3 (s)	Viteza de încărcare/descărcare, $v = v_1 = v_2$ (mN/s)
1	50	50	5	50	1
2		25	5	25	2
3		50	100	50	1
4		50	900	50	1
5	100	100	5	100	1
6		100	800	100	1
7		50	5	50	2
8		50	900	50	2
9	500	50	5	50	10
10		250	5	250	2
11		50	100	50	10
12		50	900	50	10

În figura 3.2 sunt prezentate curbele tipice ale dependențelor $P-h$ pentru sarcinile de 50, 100 și 500 mN și regimurile de încărcare de 50-5-50, 25-5-25 și 50-900-50 s. În continuare vom

folosi această notație pentru indicarea prescurtată a regimului de timp $t_1-t_2-t_3$ la încărcare-menținere-descărcare (tabelul 3.1 și figura 3.1).

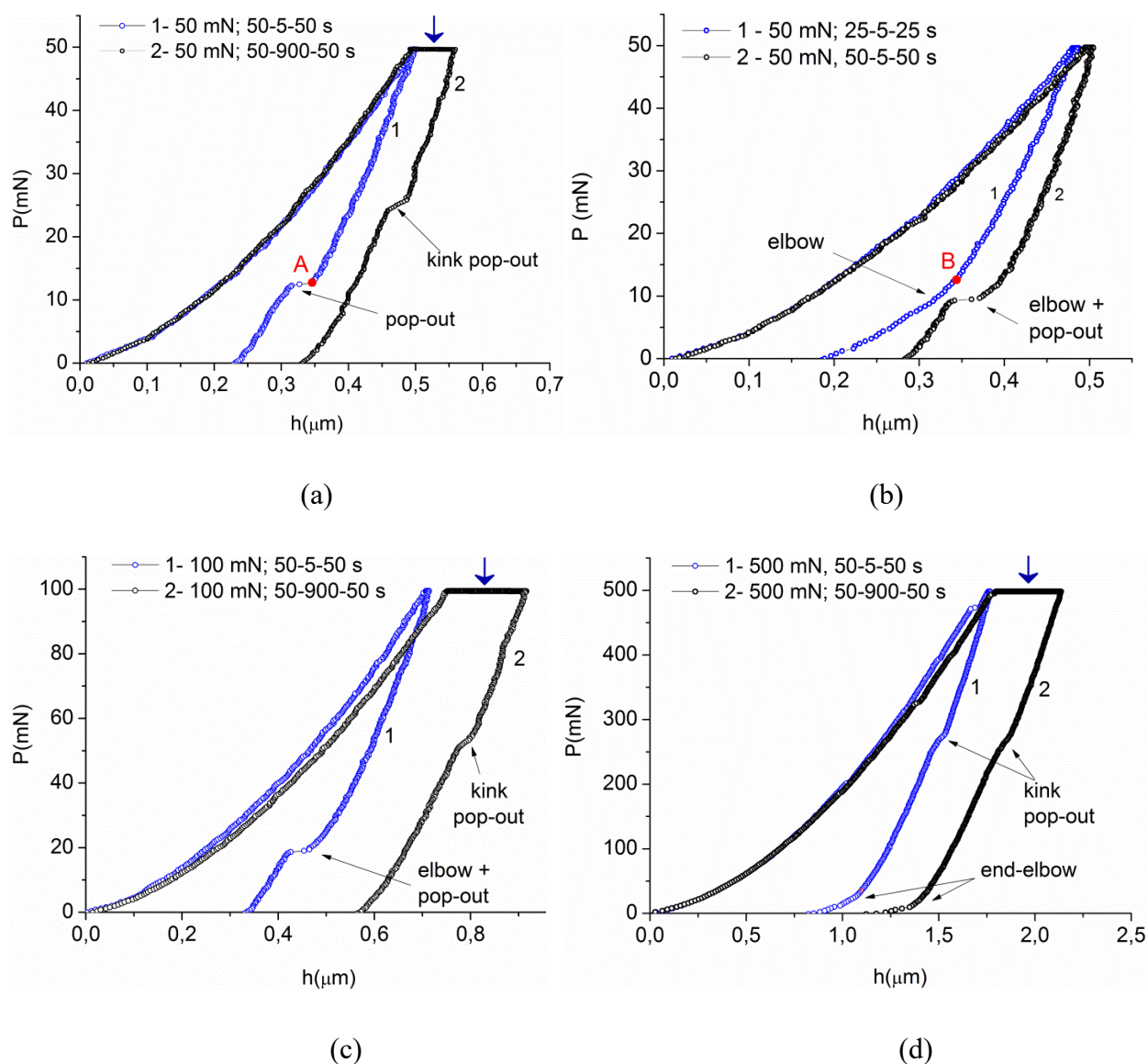


Fig. 3.2. Curbele de nanoindentare „sarcina” – „deplasarea indentorului” ($P-h$) pentru sarcinile de 50 mN (a, b), 100 mN (c) și 500 mN (d) la diferite regimuri de timp: 50-5-50 s, 25-5-25 s și 50-900-50 s. Cu săgeată este indicat platoul de fluaj [115].

În cazul menținerii îndelungate sub sarcină maximă, pe curbele $P-h$ între porțiunea de încărcare și porțiunea de descărcare se observă formarea platoului de fluaj (Figura 3.2 a, c, d), ce denotă continuarea deformării materialului în condițiile sarcinii constante, ceea ce nu este tipic pentru indentarea la temperatura camerei a materialelor dure, cum este Si. De obicei, fluajul este tipic pentru materiale plastice – metale, polimeri, ș.a., însă, în cazul Si dezvoltarea procesului de

fluaj poate avea loc datorită tranziției de fază în timpul încărcării, din structura cubică inițială de diamant (Si-I) în structura metalică β -Sn (Si-II). Faza metalică posedă o plasticitate mai înaltă comparativ cu Si-I, fapt confirmat de Rabier *et al* [116], care au demonstrat o ductilitate excepțională a fazei metalice β -Sn, la temperatura camerei în timpul deformării Si sub o presiune de 15 GPa. Faza metalică mai plastică formată la încărcare se extrudează mai ușor de sub indentor spre suprafața, ce duce, la rândul său, la adâncirea indentorului în material și respectiv, formarea platoului de fluaj. Cu majorarea timpului de menținere sub sarcină de la 100 s la 800 s și 900 s a fost observată o extindere a porțiunii de fluaj.

Pe porțiunile de descărcare a curbelor $P-h$ (Figura 3.2) au fost înregistrate efectele tipice, care apar la decompresivitatea materialului în procesul de indentare a Si - „pop-out” și „elbow”, la fel și alte efecte, care vor fi analizate în continuare. După cum a fost menționat în capitolul 1 „Sinteza bibliografică”, efectul „pop-out” este responsabil pentru tranziția din structura β -Sn (Si-II) în structura centrată în volum BC8 (Si-III) și structura romboedrică R8 (Si-XII), iar efectul „elbow” - pentru tranziția din Si-II în structura amorfă a-Si, care sunt însoțite de majorarea volumului materialului și expulzarea mai rapidă a indentorului din material.

Pentru indentarea la sarcina de 50 mN (Figura 3.2 a, b), atât pentru timp scurt, cât și pentru timp lung de menținere sub sarcină, efectul „pop-out” (Figura 3.2 a - curba 1) a fost înregistrat în aproximativ 50 % din măsurări, în celelalte cazuri au fost obținute efectele „elbow + pop-out” (Figura 3.2 b - curba 2), „elbow” (Figura 3.2 b - curba 1) sau „kink pop-out” (Figura 3.2 a - curba 1). Efectul „kink pop-out” este un efect specific de descărcare, tendința spre formarea căruia a fost observată odată cu majorarea timpului de menținere sub sarcină și care substituie efectele „elbow + pop-out” și „elbow”. Acest efect este similar cu cel identificat de către Juliano *et al* [3,117] la nanoindentarea Si cu utilizarea indentorului Berkovici și sferic, în cazul majorării valorii sarcinii, însă la timp relativ scurt de menținere sub sarcina de 10 și 30 s. Aplicarea unei viteze de încărcare-descărcare mai înalte - de 2 mN/s a condus la formarea doar a efectului „elbow” (Figura 3.2 b - curba 1), ce este în corelare cu datele din literatură, unde se demonstrează majorarea probabilității apariției acestui efect pentru viteze mai înalte și sarcini mai mici [3,8,18,67].

La indentarea Si cu sarcina de 100 mN și viteza de încărcare-descărcare de 1 mN/s, a fost înregistrată formarea efectului „pop-out” în majoritatea cazurilor atât la menținerea scurtă, cât și la menținerea îndelungată sub sarcină. Însă aplicarea unei viteze de încărcare-descărcare mai înalte (2 mN/s) a dus la apariția în mai multe cazuri a efectului „elbow + pop-out” pentru menținere scurtă sub sarcină (5 s), iar pentru menținere îndelungată de 800 s și 900 s, la fel ca și în cazul amprentelor efectuate la sarcina de 50 mN, a fost înregistrată formarea efectului „kink

pop-out” (Figura 3.2 (c)). Trebuie de menționat, că tendința de formare a acestui efect este mai mare la aplicarea unei sarcini mai mari - 100 mN (8 cazuri din 10) în comparație cu sarcina de 50 mN (2 cazuri din 10). Este interesant, că cu majorarea sarcinii până la 500 mN efectul de descărcare „kink pop-out” (Figura 3.2 (d)) se formează atât la menținere scurtă sub sarcină, cât și la menținere îndelungată, adică indiferent de timpul de menținere și indiferent de viteza de încărcare-descărcare - 2 sau 10 mN/s.

Efectele tipice de descărcare - „pop-out”, „elbow” și „elbow + pop-out” au fost cercetate pe larg și discutate în literatură [18,61,118]; efectul „kink pop-out” este un efect mai rar întâlnit la nanoindentarea Si. Conform lucrărilor [3,117], efectul „kink pop-out” este legat de formarea fazelor Si-III/Si-XII și în unele cazuri îmbinarea Si-III/Si-XII cu a-Si și apare mai deseori la sarcini relativ mai mari și viteze de descărcare relativ mai mici. Însă rămâne neclar prin ce acest efect se deosebește de efectul „elbow + pop-out”, care la fel apare în rezultatul formării fazelor Si-III/Si-XII și a-Si.

În această lucrare a fost stabilit, că tendința spre formarea efectului „kink pop-out” este stimulată de doi factori: (i) majorarea sarcinii și (ii) majorarea timpului de menținere sub sarcina maximă, ultimul din care duce la dezvoltarea fluajului materialului. De unde se poate presupune, că ambii factori stimulează procese similare, care rezultă în formarea efectului „kink pop-out”. Pentru a înțelege natura fizică a acestor procese, efectul „kink pop-out”, iar pentru comparație, și efectele „elbow” și „pop-out” au fost cercetate detaliat sub mai multe aspecte.

La descărcare are loc restabilirea parțială a adâncimii amprentei formate la încărcare, din contul restabilirii elasto-plastice a materialului, ce poate fi văzut din Figura 3.2, din deplasarea indentorului h . În timpul efectelor „pop-out”, „elbow” și „kink pop-out” restabilirea adâncimii amprentei are loc din contul tranzițiilor de fază, ca rezultat al creșterii volumului materialului la tranziția din faza de presiune înaltă Si-II în fazele mai puțin dense Si-III/Si-XII și a-Si. Densitatea Si-I este de 2.33 g/cm^3 , Si-II este cu 22% mai dens [59], iar Si-III și a-Si sunt, respectiv, cu 14% și cu 24% mai puțin dense comparativ cu Si-II [28]. Restabilirea adâncimii amprentei din contul tranzițiilor de fază este mult mai intensivă comparativ cu restabilirea elasto-plastică. Totodată, se poate de observat, că intensitatea restabilirii este diferită pentru fiecare din efectele de descărcare. Porțiunile mărite ale curbelor $P-h$, care conțin efectele de descărcare (Figura 3.3), au evidențiat similitudinea efectului „kink pop-out” cu efectul „elbow” prin faptul, că ambele demonstrează o restabilire mai lentă, spre deosebire de efectul „pop-out”, care prezintă o restabilire bruscă, în salt.

Pentru a caracteriza cantitativ restabilirea adâncimii amprentei a fost introdusă noțiunea de ”intensitate a restabilirii” exprimată prin derivata dh/dP . Valoarea medie a intensității de

restabilire dh/dP pentru fiecare din efectele de descărcare a fost calculată din panta de înclinare $ctg\alpha$ a curbei $P-h$ pe porțiunea efectului respectiv (Figura 3.3 b). Rezultatele acestor calcule sunt prezentate în tabelul 3.2. Datele din tabel au demonstrat valori apropiate ale intensității de restabilire dh/dP pentru “kink pop-out” și “elbow”, ce indică că cinetica acestor două procese este similară. În plus la aceasta, se poate de observat, că intensitatea restabilirii pentru efectul “kink pop-out” descrește odată cu majorarea sarcinii.

Tabelul 3.2. Intensitatea restabilirii adâncimii amprentei dh/dP pentru efectele de descărcare “pop-out”, “elbow” și “kink pop-out” [115].

Sarcina, P (mN)	Timpul de menținere sub sarcină, t_2 (s)	Intensitatea restabilirii dh/dP pentru efectele de descărcare (nm/mN)		
		“pop-out”	“elbow”	“kink pop-out”
50	5	77.7	12.8	-
	900	80.2	-	18.1
100	5	76.5	7.0	-
	900	78.7	-	7.5
500	5	-	-	2.4
	900	-	-	2.5

Suplimentar la efectele de descărcare descrise mai sus, a fost observat încă un efect la sfârșitul curbei de descărcare, similar efectului „elbow”, denumit „end-elbow” (Figura 3.2 (d)). Efectul „end-elbow” apare la sarcina de 500 mN pentru toate regimurile de încărcare și este mai pronunțat pentru curbele de nanoindentare cu menținere îndelungată sub sarcină (50-900-50 s) și viteză mai mică de încărcare-descărcare (2 mN/s); pentru sarcinile de 50 mN și 100 mN acest efect apare în unele cazuri la menținerea îndelungată sub sarcină, dar este mult mai puțin pronunțat comparativ cu amprentele de 500 mN. Pentru alte amprente, partea finală a curbei de descărcare are un caracter aproape liniar. Efectul „end-elbow” poate fi cauzat de mai multe procese, cum ar fi tranzițiile de fază, restabilirea elasto-plastică sau formarea fisurilor.

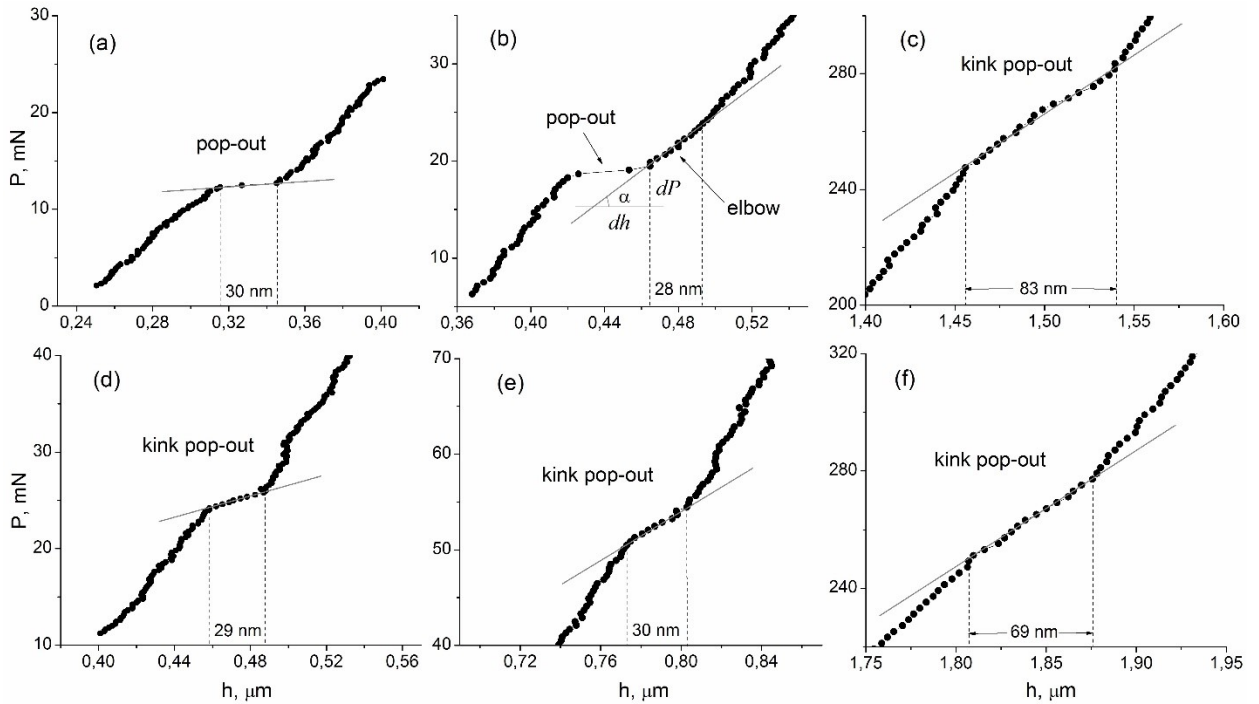


Fig. 3.3. Fragmentele mărite ale curbelor din figura 3.2, care conțin efectele de descărcare pentru indentarea cu menținere scurtă (a-c) și menținere îndelungată (d-f) la sarcină P_{max} de 50 mN (a, d), 100 mN (b, e) și 500 mN (c, f). α – pante de înclinare pentru efectul elbow [115].

În Figura 3.4 este prezentată evoluția dezvoltării fisurilor din jurul amprentelor de indentare cu majorarea sarcinii la menținere scurtă și îndelungată sub sarcină. Din imaginile amprentelor prezentate în Figura 3.4 se observă clar, că pentru ambele regimuri de menținere sub sarcină cu majorarea sarcinii de la 50 la 100 și 500 mN are loc o evoluție de la deformare preponderent plastică cu implicarea foarte neînsemnată a ruperii (fisurării) materialului din jurul amprentei până la o deformare fragilă pronunțată cu fisuri foarte bine dezvoltate. La fel, poate fi observat, că menținerea îndelungată sub sarcină contribuie la intensificarea fisurării pentru toate sarcinile aplicate. Este cunoscut, că la indentarea materialelor fragile, cum este Si, fisurile apar la etapa de încărcare, care apoi se dezvoltă activ la etapa de descărcare, când are loc decompresiunea materialului [119,120]. Prezența saltului pe porțiunea de încărcare a curbei $P-h$ pentru sarcina de 500 mN (Fig. 3.2 d – curba 1) confirmă formarea fisurilor la etapa de încărcare. Dezvoltarea activă a fisurilor pentru sarcina de 500 mN, în special a celor orizontale, situate la o adâncime de la suprafața materialului, cauzează ridicarea materialului, după cum se vede în Figura 3.5, ce poate duce la o expulzare mai rapidă a indenterului din material și înregistrarea efectului “end-elbow” pe curba de descărcare. Mai mult ca atât, un alt proces ce poate induce o

contribuție adițională acestui efect, este amorfizarea Si în timpul propagării fisurii [121], care rezultă în creșterea volumului materialului. Efectul “end-elbow” ar putea fi cauzat și de intensificarea restabilirii elasto-plastice din contul alunecării în direcția opusă a dislocațiilor similar efectului Bauschinger [7], dar atunci acest efect ar trebui să apară și la sarcini mai mici, nu doar la 500 mN.

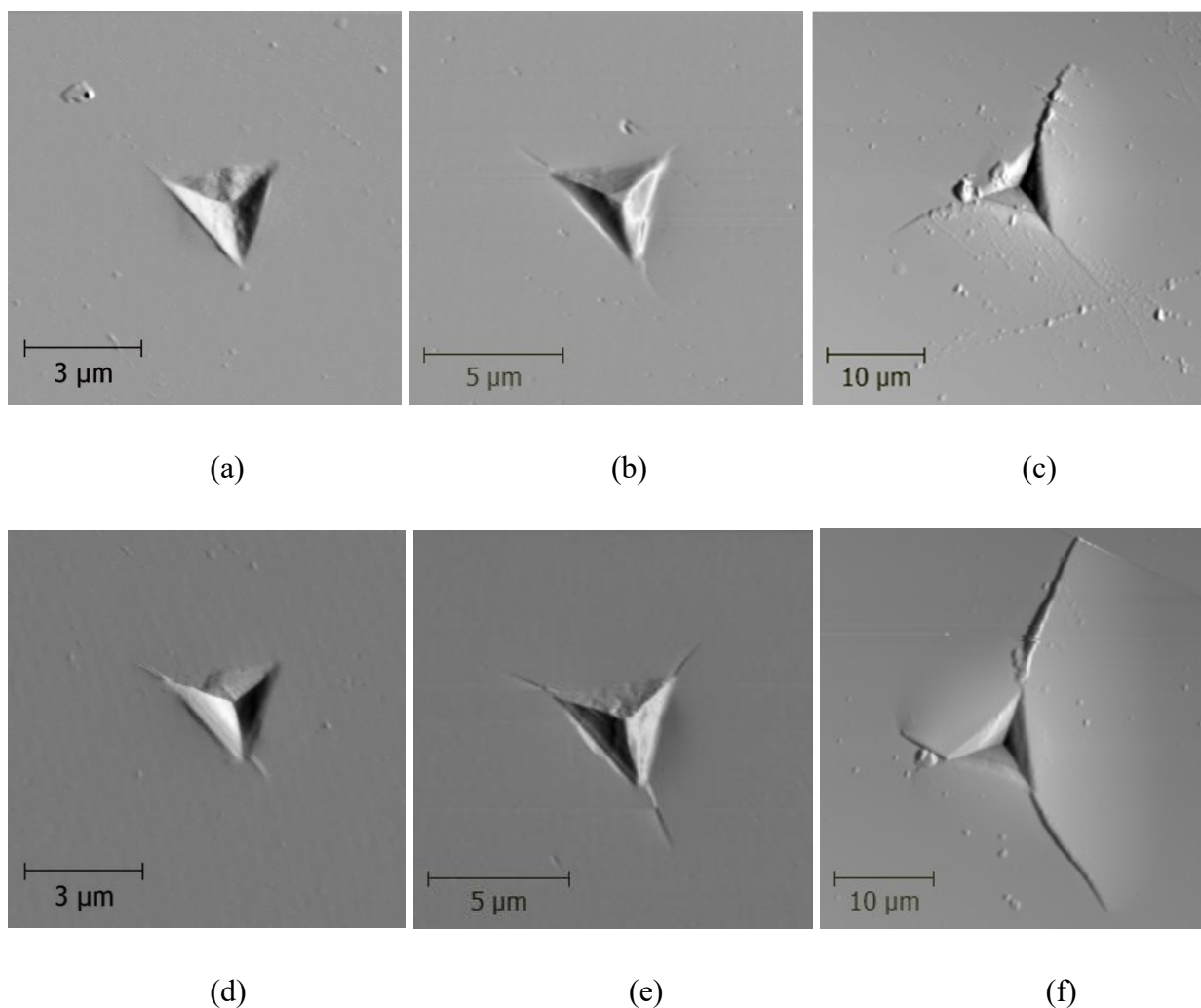


Fig. 3.4. Imaginile AFM a amprentelor efectuate cu indentorul Berkovici pe Si (100) la sarcinile de 50 mN (a, d), 100 mN (b, e) și 500 mN (c, f) cu menținere de 5 s sub sarcină (a-c) și menținere de 900 s (d-f).

Pentru cercetarea contribuției tranzițiilor de fază în dezvoltarea efectelor „kink pop-out” și “end-elbow” induse de menținerea îndelungată sub sarcină au fost efectuate măsurările spectrelor Raman în interiorul amprentelor și calculată presiunea de contact la interfața indentor-material.

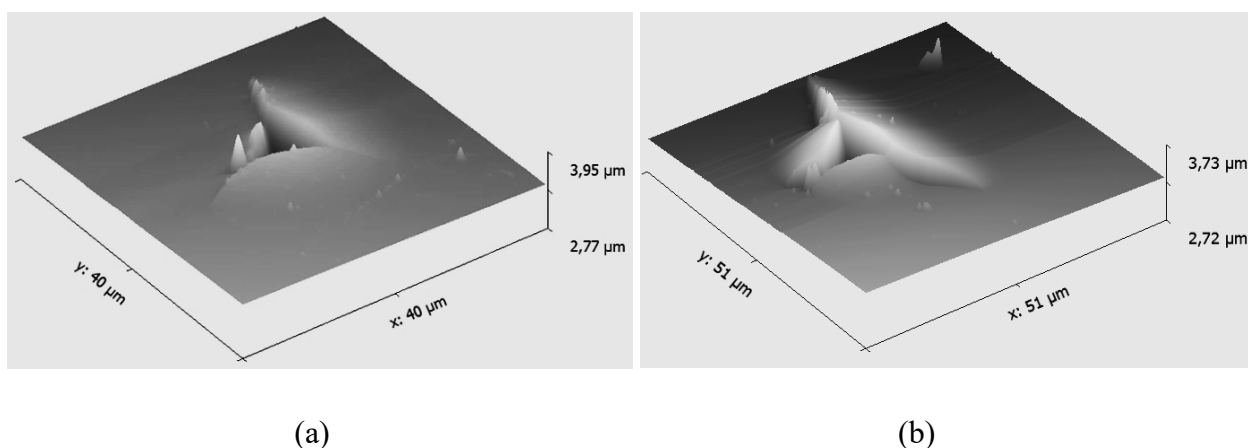


Fig. 3.5. Imaginea AFM 3D a amprentei Berkovici efectuată la 500 mN, regimul 50-5-5 s (a) și 50-900-50 s (b).

3.2. Tranzițiile de fază în zonele amprentelor cercetate la spectroscopia Raman.

Spectrele micro-Raman ale amprentelor efectuate cu menținere scurtă și îndelungată sub sarcină, cu scopul cercetării influenței timpului de menținere asupra tranzițiilor de fază în zonele amprentelor, sunt prezentate în Figura 3.6. Astfel de cercetări au fost efectuate în premieră și prezintă noutate comparativ cu cercetările Raman efectuate anterior la nanoindentarea și microindentarea Si, prezentate în capitolul 1 [5-9,16-18,27,34,39,40,61,62]. Măsurările au fost efectuate atât pentru zonele situate la suprafața amprentei (Figura 3.6, spectrele 1, 3) cât și pentru zonele aflate la o anumită adâncime de la suprafața amprentei (Figura 3.6, spectrele 2, 4), ceea ce a fost realizat prin modificarea focusării fasciculului de lumină laser. Spectrele obținute evidențiază mai multe aspecte ale tranzițiilor de fază în zonele amprentelor în dependență de sarcină și timpul de menținere.

Astfel, la sarcina de 50 mN (Figura 3.6 a) în zona amprentei au fost detectate în special fazele Si-I (301 și 520 cm^{-1}), a-Si (470 cm^{-1}) și într-o măsură mică Si-III (433 cm^{-1}). Cu majorarea sarcinii până la 500 mN (Figura 3.6 b) se evidențiază un pic adăugător pentru faza Si-III (372 cm^{-1}) și în plus, apare faza Si-XII (350 cm^{-1}). Trebuie menționat, la fel, că pentru amprentele de 500 mN intensitatea picurilor responsabile pentru fazele Si-III, Si-XII și a-Si este comparabilă cu intensitatea picului Si-I, spre deosebire de amprentele de 50 mN, pentru care picurile Si-III și a-Si sunt mult mai slabe comparativ cu picul Si-I. Aceste rezultate demonstrează că, la sarcini mici în zona amprentei se formează în special faza amorfă, iar majorarea sarcinii

contribuie la formarea fazelor cristaline Si-III și Si-XII și totodată duc la extinderea zonelor cu tranziții de fază.

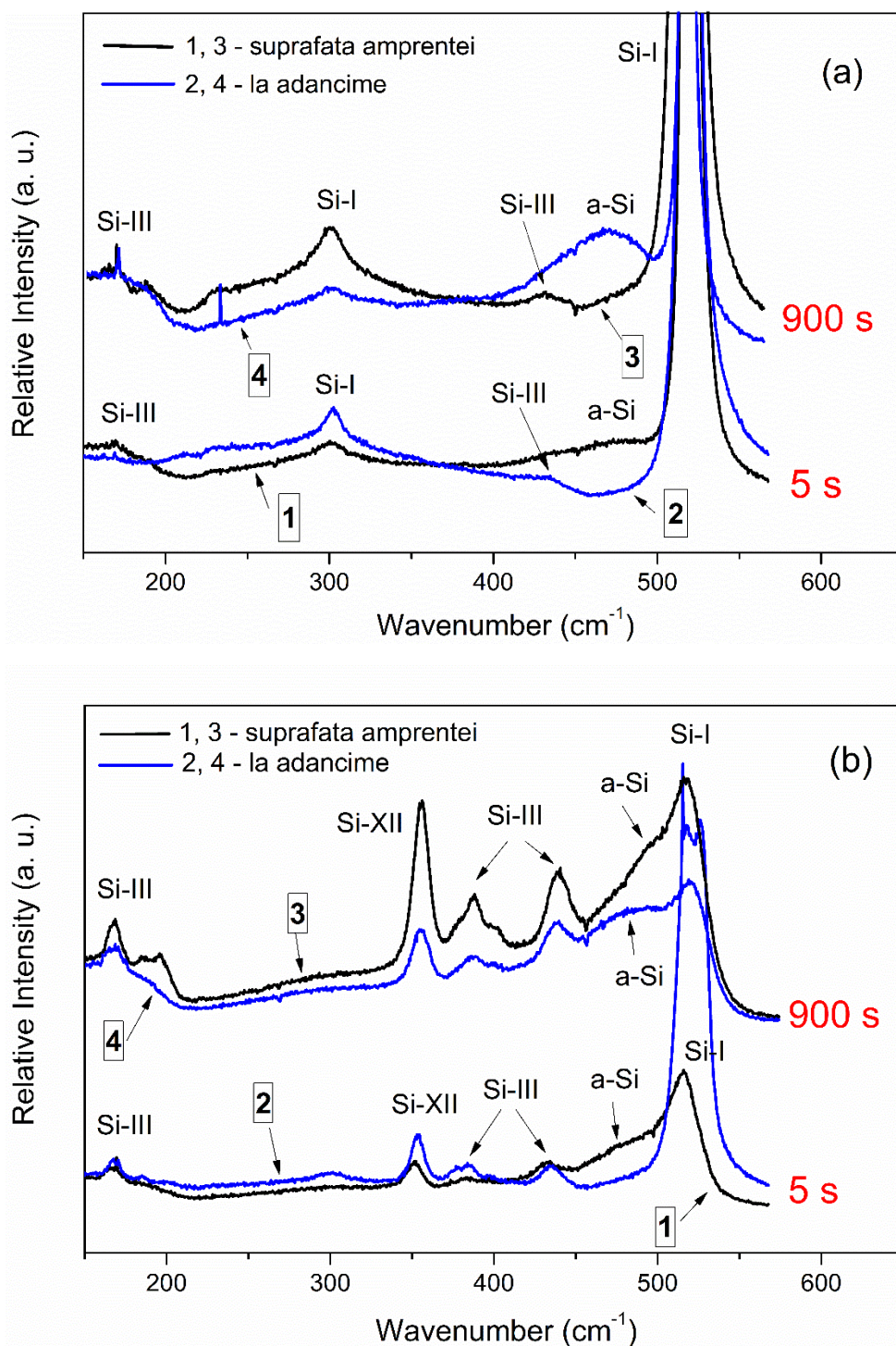


Fig. 3.6. Spectrele micro-Raman ale amprentelor de 50 mN (a) și 500 mN (b), măsurată la suprafața amprentei (spectrele 1, 3) și la adâncime (spectrele 2, 4); spectrele 1, 2 – timp scurt (5 s) de menținere sub sarcină, spectrele 3, 4 – timp îndelungat (900 s) de menținere sub sarcină [115].

Majorarea timpului de menținere sub sarcină de la 5 s la 900 s, similar cu majorarea sarcinii, duce la extinderea zonelor cu tranziții de fază în zona amprentelor atât pentru sarcina de 50 mN, cât și pentru sarcina de 500 mN, ce este confirmat prin intensificarea picurilor pentru fazele Si-III, Si-XII și a-Si (Figura 3.6). Mai mult ca atât, picul responsabil pentru a-Si pe spectrele amprentelor cu menținere scurtă (5 s) este mai pronunțat la suprafața amprente decât la adâncime, însă cu majorarea timpului de menținere sub sarcină (900 s) - vice-versa - picul a-Si devine mai pronunțat în adâncimea amprente. Această concluzie a fost făcută prin compararea intensității relative a picului a-Si cu picurile Si-XII, Si-III și Si-I (301 și 520 cm^{-1}).

Datele din literatură [55] demonstrează, că la indentarea Si, faza amorfă poate fi obținută nu numai în imediata apropiere de suprafața amprente în zona compresiunilor hidrostatice și tensiunilor maxime, dar și în zona dislocațională, ca urmare a alunecării dislocațiilor în timpul deformării plastice. Aceste zone de Si amorf prezintă niște benzi subțiri orientate de-a lungul planurilor {111}, care sunt planurile principale de alunecare a Si (Figura 1.13).

Menținerea îndelungată sub sarcină contribuie la deformarea plastică adițională - fluajul, ce se confirmă prin formarea platoului de fluaj pe curbele de nanoindentare (Figura 3.2). Deformarea de fluaj și adâncirea indenterului în material poate fi realizată atât din contul extrudării fazei metalice Si-II de sub indenter, cât și din contul proceselor dislocaționale în zona deformată. Primul proces duce la formarea fazelor cristaline Si-III/Si-XII deoarece la extrudare are loc decompresiunea lentă a Si-II. Al doilea proces, poate duce la formarea și extinderea benzilor a-Si din zona dislocațională, ceea ce se confirmă prin intensificarea picului fazei a-Si în adâncime la menținerea îndelungată sub sarcină. Formarea benzilor amorfe în zona dislocațională este cauzată de densitatea foarte înaltă a dislocațiilor, care induce o dezordine în structura cristalină a Si, ce la rândul său, favorizează formarea benzilor de Si amorf de-a lungul planurilor de alunecare a dislocațiilor.

Așadar, menținerea îndelungată sub sarcină, pe de o parte, contribuie la formarea efectului „kink pop-out” pe curbele $P-h$, care după cinetica sa este similar efectului „elbow” responsabil de formarea fazei a-Si. Pe de altă parte, spectrele Raman au demonstrat, că la menținerea îndelungată (900 s) are loc intensificarea picului fazei a-Si în adâncime, responsabil de formarea fazei amorfe în zona dislocațională (Figura 3.6). De aici se poate de făcut concluzia, că anume formarea benzilor și regiunilor amorfe în zona dislocațională duc la formarea efectului „kink pop-out” pe curbele $P-h$. Benzile amorfe, probabil că se formează ca urmare a restructurării puternice a zonei dislocaționale în timpul descărcării. În condițiile unei densități foarte înalte a dislocațiilor și destructurării puternice a materialului din jurul amprentelor

efectuate pe Si la temperatura camerei, formarea benzilor amorfe poate fi convenabilă din punct de vedere energetic, contribuind la scăderea tensiunilor interne în această zonă.

După cum a fost menționat, efectul „kink pop-out” apare mult mai rar pentru indentarea efectuată cu sarcina de 50 mN comparativ cu sarcina de 100 mN și 500 mN, ce poate fi explicat din următoarele considerente. Adâncimea amprentelor de 50 mN este mai mică și materialul poate fi extrudat mai ușor la suprafață, ce duce la scăderea tensiunilor în zona deformată. Respectiv, regiunile dislocaționale în zona amprentelor de 50 mN sunt mai mici, cu o densitate mai mică a dislocațiilor și dezordine mai mică a structurii cristaline - condiții, care nu sunt favorabile pentru formarea și dezvoltarea benzilor de fază amorfă în zona dislocațională de sub amprentă.

3.3. Presiunea de contact (p_m) pentru efectele de descărcare „pop-out”, „elbow”, „kink pop-out” și „end-elbow”

Este cunoscut, că atât la deformarea de compresiune volumetrică [25], cât și la indentare [9,18] fiecare tip de tranziție de fază a Si (Si-I→Si-II, S-II→Si-III/Si-XII, Si-II→a-Si, ș.a.) se dezvoltă în anumite intervale de presiuni caracteristice. Astfel, utilizând metoda lui Novikov *et al* [74] pentru calculul presiunii medii de contact la interfața indenter-material (p_m), Domnich și Gogotsi [9,18] au stabilit, că apariția efectului „pop-out”, determinată de formarea fazelor Si-III/Si-XII, are loc în intervalul de presiuni (p_m) de 5-8 GPa, în timp ce efectul „elbow” are loc la presiunea de ~4 GPa.

A prezentat interes, cum influențează menținerea îndelungată sub sarcină în combinație cu diferite viteze de încărcare-descărcare asupra valorilor presiunii medii de contact la interfața indenter-material (p_m). În acest scop, utilizând metoda lui Novikov *et al* [74], prezentată în capitolul 2, din dependențele $P-h$ a fost calculată presiunea medie de contact (p_m) pentru toate efectele de descărcare evidențiate în lucrarea dată („elbow”, „pop-out”, „kink pop-out”, „elbow + pop-out” și „end-elbow”). Rezultatele acestor calcule sunt prezentate în tabelul 3.3. Pentru calculul presiunii de contact p_m a efectului „pop-out” a fost luat punctul inițial al saltului „pop-out” (punctul „A” din figura 3.2 (a)). Pentru efectele „elbow”, „elbow + pop-out”, „kink pop-out” și „end-elbow” calculele p_m au fost efectuate în punctul de inflexiune al curbei (de exemplu, punctul „B” din figura 3.2 (b)).

Datele prezentate în tabelul 3.3 demonstrează, că creșterea duratei de menținere sub sarcină, în majoritatea cazurilor duce la scăderea presiunii medii de contact p_m pentru efectele de

descărcare „pop-out”, „elbow + pop-out” și „kink pop-out”. La fel și majorarea vitezei de încărcare-descărcare pentru aceeași sarcină și timp de menținere, în majoritatea cazurilor, duce la scăderea presiunii de contact (p_m) a efectelor de descărcare. Deci, ambii factori, atât majorarea timpului de menținere sub sarcină, cât și majorarea vitezei de încărcare-descărcare și, ca rezultat, a vitezei de deformare, au o influență similară asupra presiunii de contact, la care au loc tranzițiile de fază la descărcare. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul, că ambii factori contribuie la formarea unei structuri defectuoase mai complicate cu o densitate mai înaltă a dislocațiilor și altor defecte, ce duce la o reorganizare mai dificilă și de aceea mai încetinită a structurilor cu transformări de fază și, ca rezultat, la scăderea presiunii de contact, la care au loc tranzițiile de fază și, respectiv, efectele de descărcare de pe curba $P-h$.

Tabelul 3.3. Presiunea medie de contact a efectelor de descărcare

Sarcina, P_{\max} (mN)	Regimul de încărcare (s)	Viteza de încărcare- descărcare, v (mN/s)	Presiunea medie de contact p_m (GPa)				
			“pop- out”	“elbow”	“elbow + pop-out”	“kink pop- out”	“end- elbow”
1	2	3	4	5	6	7	8
50	50-5-50	1	5.56	-	6.53 (4.98)*	-	-
	25-5-25	2	-	5.80	6.36 (4.41)*	-	-
	50-100-50	1	4.30	-	3.12 (2.0)*	4.77	0.30
	50-900-50	1	4.25	-	-	4.94	1.09
100	100-5-100	1	6.15	-	-	9.41	1.36
	100-800-100	1	4.44	-	-	4.56	1.42
	50-5-50	2	4.90	-	5.17	-	-
	50-900-50	2	5.0	-	-	4.46	0.85
500	50-5-50	10	-	-	-	7.63	1.32
	250-5-250	2	-	-	-	9.54	1.79
	50-100-50	10	-	-	-	6.58	1.58
	50-900-50	10	-	-	-	4.36	1.26

* Prima valoare în coloana 6 „elbow + pop-out” indică p_m pentru începutul inflexiunii „elbow”, iar valoarea din paranteze indică p_m pentru saltul „pop-out”, care urmează după inflexiunea „elbow”.

Datele din tabelul 3.3 demonstrează, că valorile presiunilor medii de contact ale efectului „end-elbow” sunt cuprinse între 0,3 și 1,8 GPa, de aceea este puțin probabil, ca acest efect să fie rezultatul unor transformări de fază induse de presiuni înalte în zonă compresiunii hidrostatice de sub indenter și cea dislocațională. Intensificarea extrudării indenterului la sfârșitul etapei de descărcare din material și formarea în rezultat a efectului „end-elbow” pe curba $P-h$ se datorează mai mult probabil dezvoltării fisurilor orizontale în rezultatul decompresiunii, ce are loc la descărcare, după cum a fost discutat mai sus. Totodată, nu este exclusă posibilitatea amorfizării suplimentare la propagarea fisurilor [121], la fel și în zona dislocațională [55] cauzate de restructurarea puternică a zonei defectuoase la sfârșitul etapei de descărcare.

3.4. Cinetica proceselor de deformare și relaxare la fluaj și descărcare.

Cinetica procesului de deformare la fluaj a fost cercetată din dependențele „deplasare-timp” pe porțiunea de fluaj, adică la menținerea sub sarcină maximă (P_{max}). Au fost cercetate dependențele adâncimii de penetrare de timp $h(t)$ și a vitezei de deformare de timp $(dh/dt)(t)$ la etapa de fluaj. Curbele $h(t)$ și $(dh/dt)(t)$ pentru sarcinile de 50, 100 și 500 mN sunt prezentate în Figura 3.7. Aceste dependențe demonstrează, că procesul de fluaj la indentarea Si are 2 etape distincte:

- **I etapă**, care se caracterizează printr-o viteză de deformare înaltă și în același timp o decelerare pronunțată a vitezei;
- **II etapa**, care se caracterizează prin stabilizarea vitezei până la o valoare aproape constantă cu o decelerare foarte mică a vitezei. În mediu, viteza pentru această etapă este considerabil mai mică decât la I etapă și spre sfârșitul perioadei de menținere sub sarcină, viteza de fluaj se apropie de valoarea zero.

Aspectul dependențelor $h(t)$ la fluaj obținute la indentare (Figura 3.7.) sunt în corelare cu curbele clasice de fluaj $\varepsilon(t)$ la deformarea uniaxială a Si (Figura 1.17.), caracteristice pentru deformarea la tensiuni mai mari de 100 MPa [21]. În urma indentării Si, tensiunile la interfața indenter-material, care sunt determinate de duritatea materialului, sunt mult mai mari de 100 MPa.

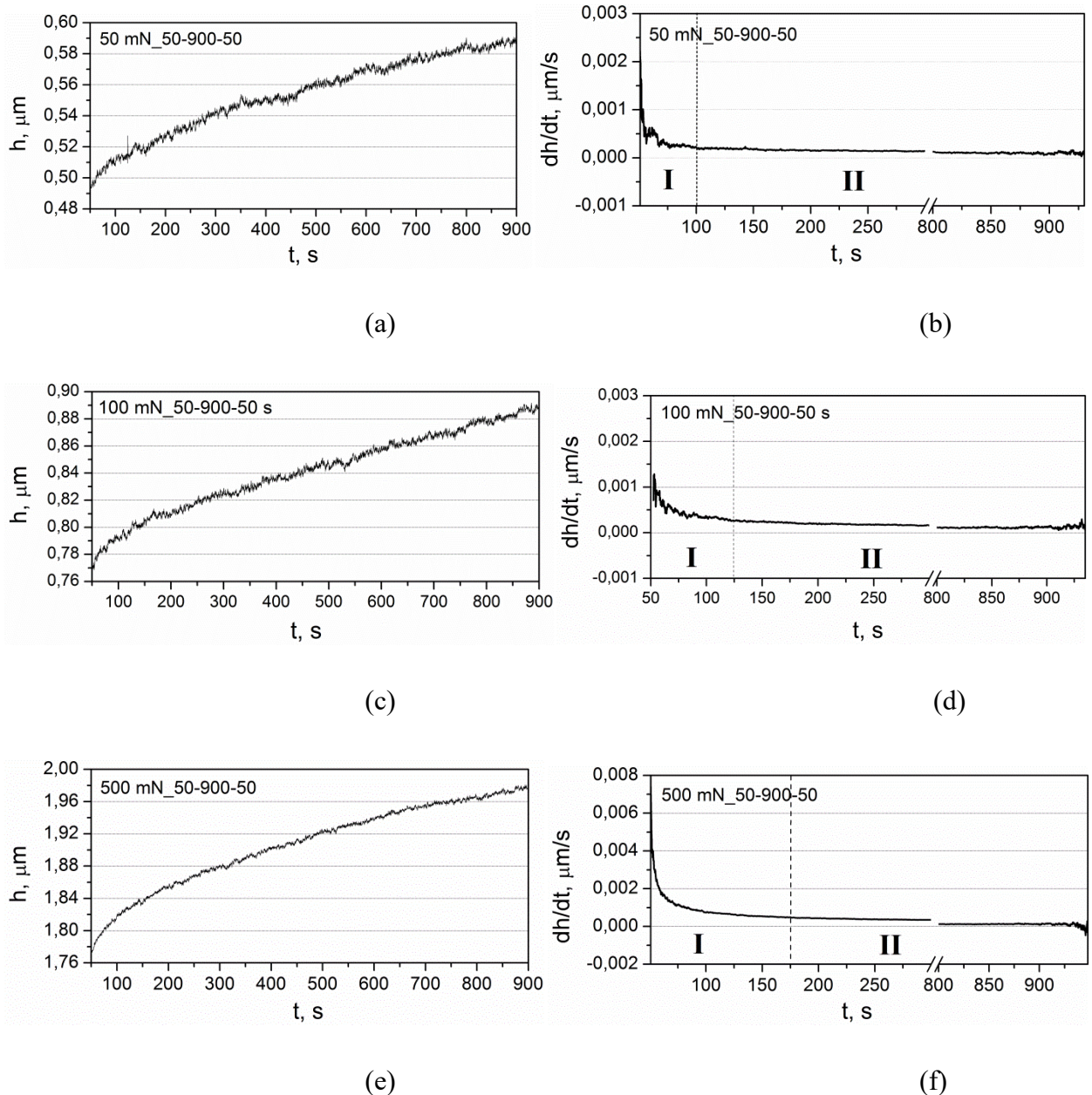


Fig. 3.7. Dependentele adâncimii de penetrare $h(t)$ (a, c, e) și vitezei de deformare dh/dt (b, d, f) la fluaj în dependență de timpul de menținere sub sarcină constantă t pentru sarcinile de 50 mN (a, b), 100 mN(c,d) și 500 mN (e, f) [115].

Viteza inițială de deformare la fluaj depinde de sarcina aplicată și este mai mare pentru o sarcină mai mare: 4 nm/s pentru sarcina de 500 mN comparativ cu 1 nm/s pentru sarcinile de 100 și 50 mN (Figura 3.7 b, d, f). În plus, și durata I etape a fluajului la fel depinde de sarcină: este mai mare la sarcini mai mari și anume, la 500, 100 și 50 mN durata I etape constituie respectiv 175, 125 și 100 s. Aceste două particularități cauzează majorarea adâncimii de penetrare totale în timpul fluajului cu majorarea sarcinii pentru aceeași perioadă de menținere sub sarcină (900 s),

ce se observă clar pe curbele $h(t)$ (Figura 3.7 a, c, e), la fel și pe curbele $P-h$ (Figura 3.2). Acest rezultat se explică prin faptul, că la aplicarea unei sarcini mai mari zonă deformată cu transformări de fază și dislocații devine, la fel, mai mare. Prin urmare, un volum mai mare al fazei metalice Si-II poate fi extrudat la suprafață sau un volum mai mare al zonei dislocaționale poate suferi modificări, ce duce la o deformare de fluaj mai pronunțată.

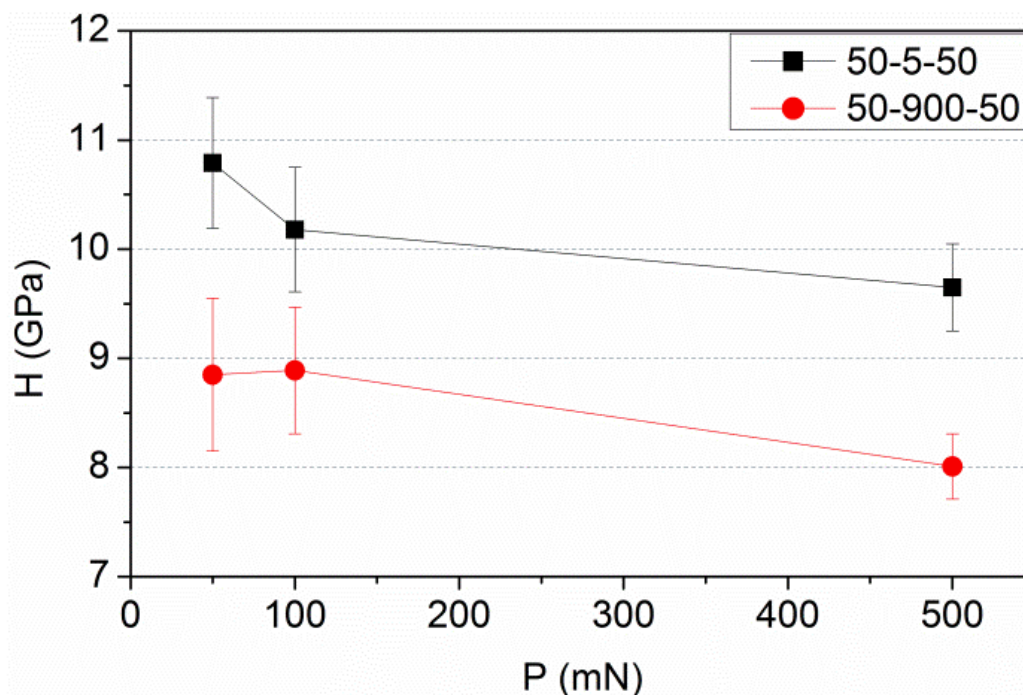


Fig. 3.8. Dependenta durității (H) de sarcină (P) la aplicarea regimului de menținere scurtă sub sarcină de 5 s (50-5-50) și menținere îndelungată de 900 s (50-900-50).

Măsurările durității (H) pentru indentarea efectuată la timp scurt și îndelungat de menținere sub sarcină au stabilit, că fluajul duce la micșorarea valorii durității pentru toate cele trei sarcini utilizate (Figura 3.8). Acest rezultat poate fi explicat prin relaxarea tensiunilor de sub indenter în procesul de fluaj. Relaxarea tensiunilor se realizează din contul mai multor procese, ce au loc în timpul fluajului: (i) extrudarea adițională a fazei metalice Si-II, (ii) implicarea unor noi zone de material în procesul transformării de fază Si-I \rightarrow Si-II, formarea fazei α -Si în zona dislocațională și (iii) formarea fisurilor. Cea mai pronunțată scădere a durității (ΔH), și respectiv, relaxare a tensiunilor cauzate de fluaj, a fost stabilită pentru sarcina de 50 mN ($\Delta H = 1,94$ GPa), ce se explică prin extrudarea mai ușoară a materialului și restructurarea mai activă a zonei dislocaționale datorită adâncimii mai mici a amprentei și densității mai mici a dislocațiilor. O scădere a durității mai mică ($\Delta H = 1,29$ GPa) și deci relaxare mai mică a tensiunilor pentru sarcina de 100 mN se datorează majorării adâncimii amprentei și densității dislocațiilor, ce face

mai dificilă extrudarea materialului și restructurarea zonei dislocaționale. Pentru sarcina de 500 mN însă, relaxarea tensiunilor indusă de fluaj se intensifică din nou ($\Delta H = 1,64$ GPa), ce se explică printr-o contribuție adăugătoare în procesul de relaxare a fisurării, care este destul de bine dezvoltată pentru această sarcină (Fig. 3.4 c, f).

Valoarea mai mare a durtății pentru sarcina de 50 mN se explică prin așa-numitul efect de scară la indentare, care constă în majorarea durtății cu micșorarea sarcinii și care a fost stabilit pentru mai multe materiale [122-124]. Cauzele acestui efect pot fi diferite în dependență de structura materialului și condițiile de deformare. Pentru materialul cristalin, cum este Si, acest efect se datorează micșorării numărului de dislocații existente în material, care nimeresc în zona de tensiuni create la indentare, datorită micșorării amprentei. În rezultat, procesul de deformare necesită crearea unui număr mai mare de dislocații noi în loc de multiplicarea lor din sursa Frank-Reed, ce necesită tensiuni mai mari și duce la majorarea durtății [50,125]. Scăderea durtății la sarcina de 500 mN este cauzată de o dezvoltare activă a fisurilor, care contribuie la relaxarea tensiunilor în zona deformată, ce este în concordanță cu rezultatele obținute pentru alte materiale fragile [126,127].

Înregistrarea continuă a deplasării indentorului în timpul încărcării și descărcării sarcinii, a permis de a cercetarea influența menținerii îndelungate sub sarcină asupra restabilirii elasto-plastice a materialului la descărcare. Restabilirea elasto-plastică a materialului la descreșterea sarcinii induce restabilirea parțială a adâncimii amprentei. Această restabilire poate fi calculată din dependențele $P-h$ (Figura 3.9). Valoarea absolută a restabilirii elasto-plastice a adâncimii amprentei la descărcare a fost calculată după formula:

$$\Delta h = h_{max} - h_r, \quad (3.1)$$

unde h_{max} este adâncimea maximă de penetrare a indentorului și include deformarea elasto-plastică totală a materialului la indentare (Figura 3.9, a), iar în cazul menținerii sub sarcină include și fluajul (Figura 3.9, b) și h_r , care este adâncimea remanentă a amprentei după finalizarea descărcării (Figura 3.9).

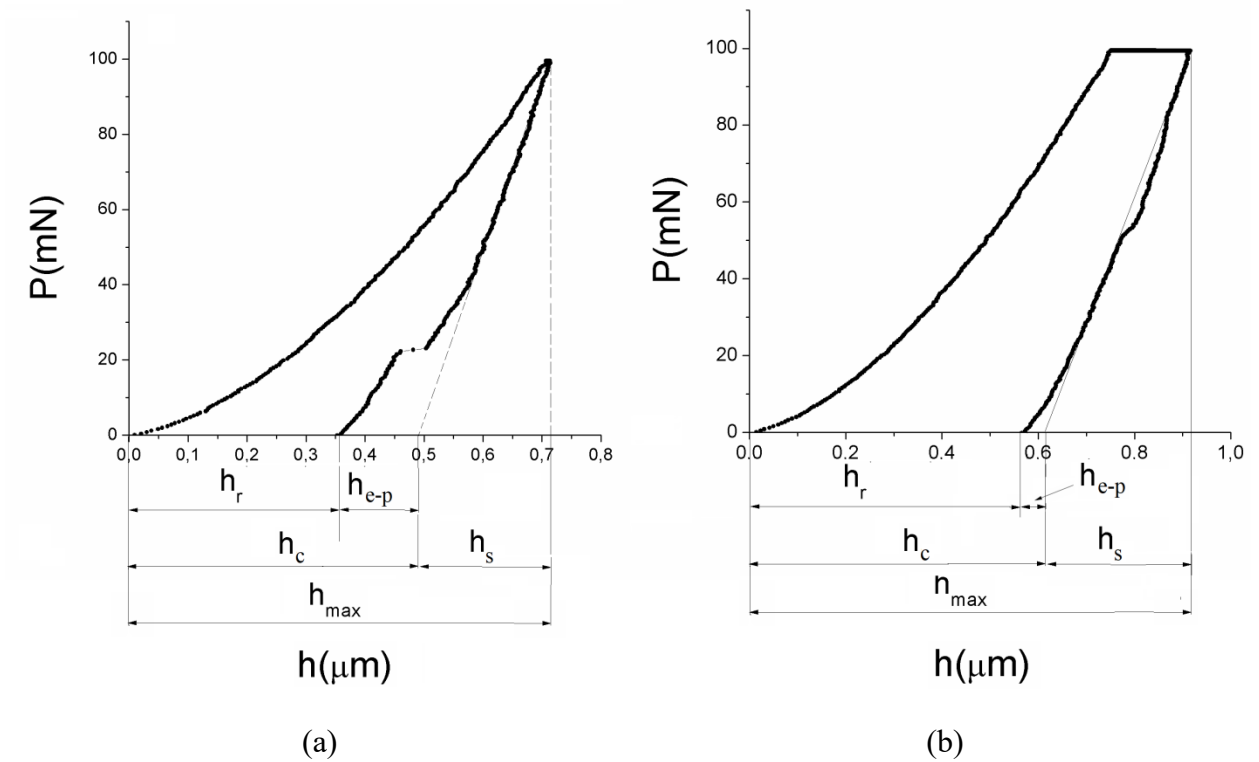


Fig. 3.9. Adâncimea maximă de penetrare a indenterului (h_{max}) și adâncimea restabilă a ampreței (h_r) indicate pe curbele $P-h$ indentare cu timp scurt de menținere sub sarcina maximă (a) și menținere îndelungată (b)

În plus, pentru a efectua o analiză comparativă a restabilirii adâncimii ampreței în dependență de sarcină a fost calculată valoarea relativă a restabilirii după formula:

$$\delta h = (\Delta h / h_{max}) \cdot 100\%. \quad (3.2)$$

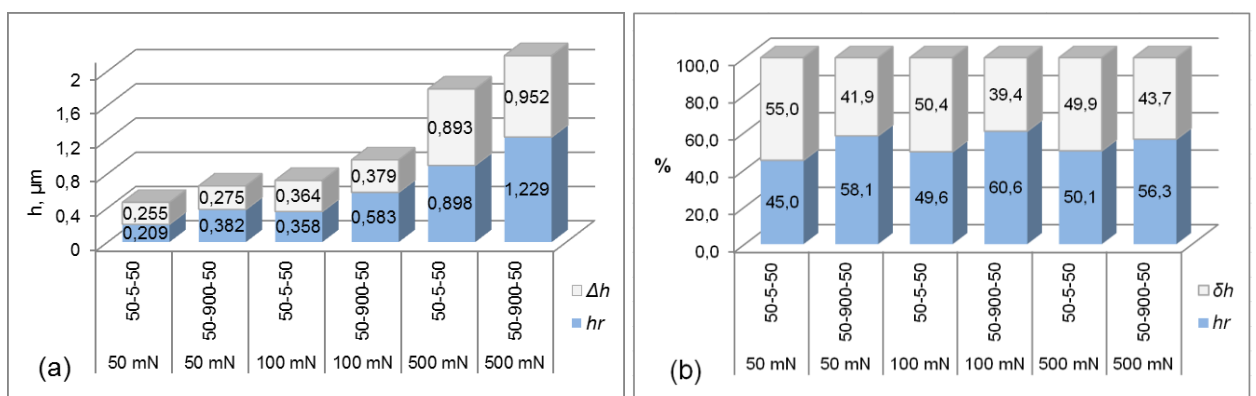


Fig. 3.10. Restabilirea adâncimii ampreței în timpul descărcării: valorile absolute (a) și relative (b). Δh , δh – valoarea relativă a restabilirii adâncimii și h_r – adâncimea remanentă a ampreței [128].

Rezultatele sunt prezentate în figura 3.10, aici sunt indicate valorile absolute și relative ale adâncimii restabilite și adâncimea remanentă a amprentelor în dependență de sarcină și regimul de timp aplicat. După cum rezultă din figura 3.10 (a) pentru toate sarcinile utilizate valorile absolute ale adâncimii restabilite (Δh) sunt mai mari pentru amprentele efectuate la menținerea îndelungată sub sarcină (regimul 50-900-50). Este cunoscut, că procesul de restabilire a adâncimii amprentei poartă un caracter elasto-plastic: în primul rând restabilirea are loc din contul relaxării tensiunilor elastice, dar o anumită contribuție poate fi indusă și de reorganizarea structurii în zona deformației plastice [52]. În cazul Si restabilirea amprentei este influențată și de tranziții de fază, luând în considerație, că tranziția din faza Si-II în faza a-Si are loc o majorare a densității cu 24% iar la tranziția din Si-II în Si-III/Si-XII – cu 14% [59]. După cum a fost demonstrat din spectrele Raman, menținerea îndelungată sub sarcină contribuie la extinderea zonelor de a-Si și Si-III/Si-XII; respectiv, volumul materialului implicat în procesul tranzițiilor de fază este mai mare, ce duce și la o restabilire mai mare a adâncimii amprentei la descărcare. Figura 3.10 (a) demonstrează la fel, că Δh crește odată cu sarcina, ce evident se datorează creșterii extinderii zonelor deformate, inclusiv și a celor cu tranziții de fază.

Totodată, restabilirea relativă (δh) demonstrează valori mai mici la menținerea îndelungată comparativ cu menținerea scurtă sub sarcină (Figura 3.10, b). Acest rezultat vorbește despre faptul, că procesul de fluaj prezintă o deformare plastică, adică o deformare ireversibilă, din contul extrudării la suprafață a fazei metalice plastice Si-II, ceea ce duce la o creștere mai mare a adâncimii remanente comparativ cu cea restabilă (Figura 3.10, a). În plus la aceasta, putem observa, că restabilirea relativă δh (Figura 3.10, b) la menținerea îndelungată sub sarcină descrește de la 41,9% la 39,4% cu majorarea sarcinii de la 50 la 100 mN, iar pentru sarcina de 500 mN din nou crește până la 43,7%, ce este cauzat de ridicarea materialului din contul formării fisurilor, ce corelează cu rezultatele prezentate mai sus (efectul „end-elbow” de pe curbele $P-h$).

Relieful amprentelor, obținute în urma indentării, și a zonelor adiacente a fost cercetat la microscopia de forță atomică (AFM). Profilurile secțiunilor transversale ale amprentelor efectuate la menținere scurtă și îndelungată sub sarcină pentru 50, 100 și 500 mN sunt prezentate în Figura 3.11. Adâncimea amprentelor din măsurările AFM s-a dovedit a fi mai mică, decât adâncimea remanentă h_r , calculată din dependențele $P-h$, ceea ce înseamnă, că amprentele continuă să se restabilească și după finalizarea descărcării. Intervalul de timp dintre nanoindentare și măsurările AFM a fost de 2 zile. Acest rezultat corelează cu rezultatele obținute de Golovin *et al* [129] și Şikimaka [52], care la fel au observat pentru un şir de materiale (inclusiv și Si), că restabilirea adâncimii amprentelor continuă și după descărcarea completă, adică are loc restabilirea „post-descărcare”.

A prezentat interes, dacă procesul de fluaj are influență și asupra restabilirii „post-descărcare”. Pentru aceasta din măsurările AFM a amprentelor și din curbele de nanoindentare $P-h$ a fost calculată valoarea absolută Δh_2 (formula 3.3) și relativă δh_2 (formula 3.4) a restabilirii „post-descărcare” după formulele:

$$\Delta h_2 = h_r - h_{r2}, \quad (3.3)$$

$$\delta h_2 = (\Delta h_2 / h_r) \cdot 100\%. \quad (3.4)$$

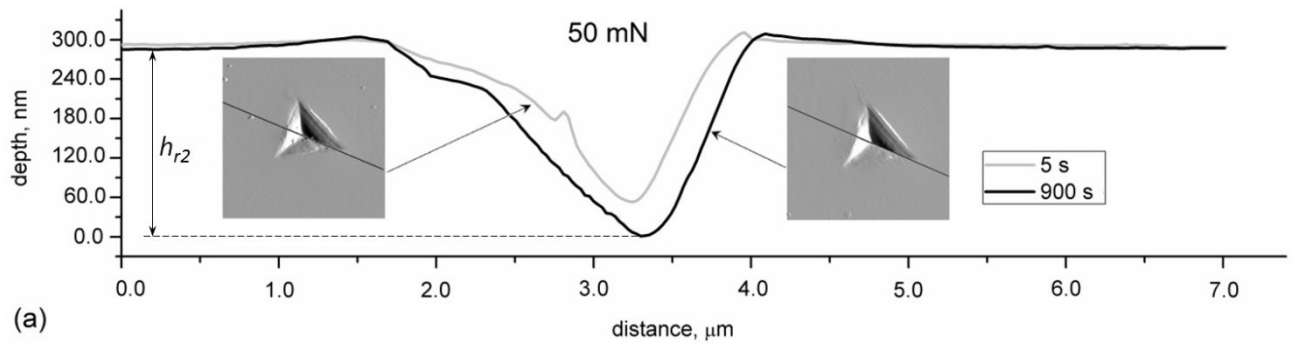
unde h_r este adâncimea restabilită a amprentei imediat după finalizarea descărcării din curbele $P-h$ (Figura 3.9), iar h_{r2} este adâncimea amprentei după relaxare timp de 2 zile, măsurată la AFM (Figura 3.11, a).

Rezultatele acestor cercetări au demonstrat, că menținerea îndelungată sub sarcină are influență și asupra restabilirii „post-descărcare”, și anume, restabilirea „post-descărcare” este mai pronunțată pentru amprentele cu menținere îndelungată sub sarcină (Tabelul 3.4), similar cu restabilirea la descărcare (Figura 3.10). Acest rezultat a fost explicat, bazându-se pe cercetarea reliefului amprentelor la AFM și analiza procesului de deformare, după cum urmează.

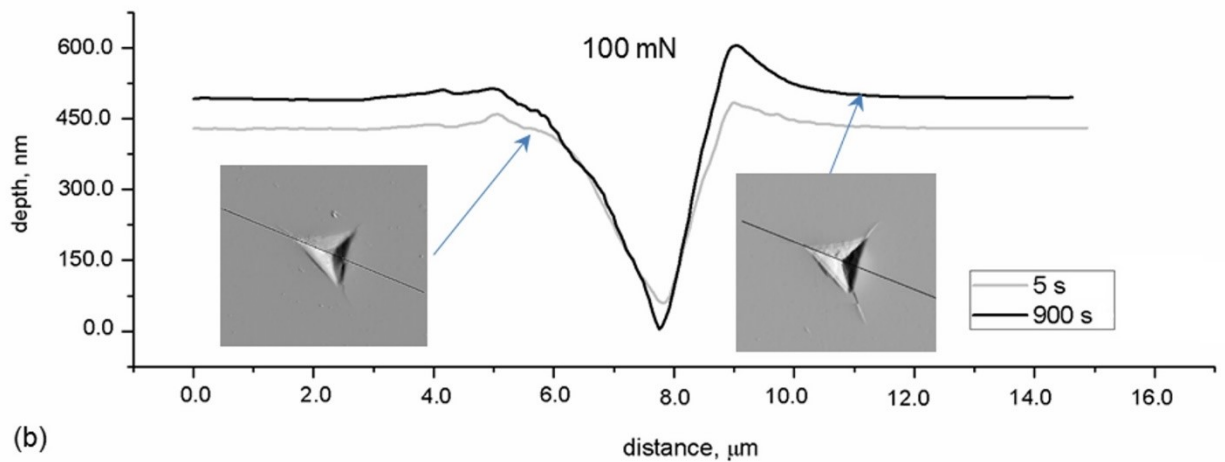
Din profilurile secțiunilor transversale ale amprentelor (Figura 3.11) se poate de observat, că acumulările de material (dâmburile) în jurul amprentelor devin mai mari odată cu majorarea timpului de menținere, în special pentru sarcinile de 100 și 500 mN. Acest efect se explică prin fisurarea mai pronunțată din jurul amprentelor efectuate la menținere îndelungată sub sarcină (Figura 3.4) și, ca rezultat, ridicarea materialului din jurul amprentei (Figura 3.5) din contul fisurilor orizontale situate la adâncime. Plus la aceasta, dâmburile din jurul amprentei pot să crească și din contul extrudării adăugătoare a materialului de sub indentor în timpul fluajului.

Tabelul 3.4. Restabilirea „post-descărcare” - valorile absolute (Δh_2) și relative (δh_2) - pentru amprentele efectuate la diferite sarcini (P) și timp de menținere sub sarcina (t_2).

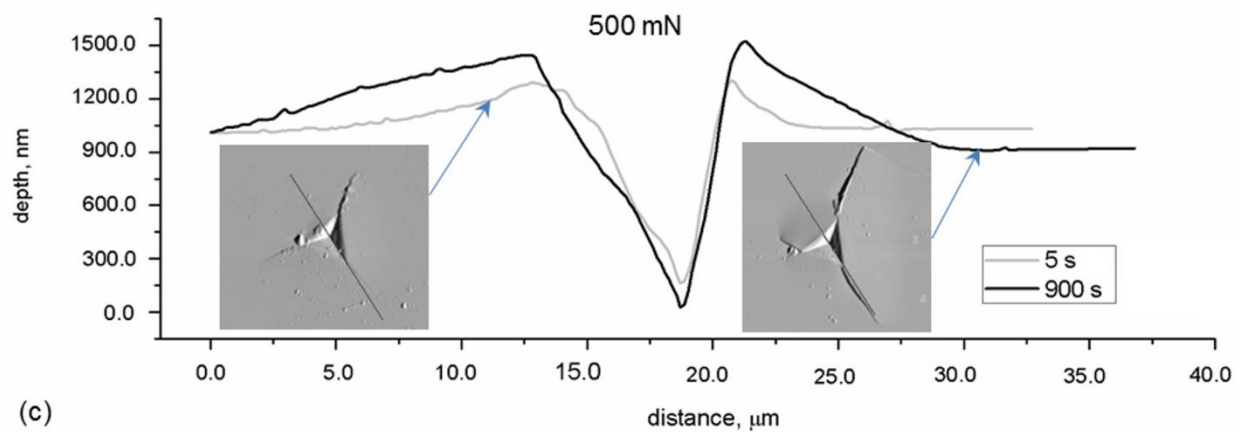
P , mN	Δh_2 , nm			δh_2 , %		
t_2 , s	50	100	500	50	100	500
5	5	22	70	2,2	6,8	8,0
900	23	48	111	8,4	10,1	12,3



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.11. Profilul secțiunii transversale la AFM a amprentelor efectuate la timpul de menținere sub sarcină de 5 s și 900 s pentru sarcinile de 50 mN (a), 100 mN (b) și 500 mN (c). Imaginile incluse prezintă aspectul amprentelor în plan cu linia, care indică poziția secțiunii transversale.

În timpul descărcării, cât și după descărcarea completă, alături de restabilirea elastică, are loc și o restructurare a zonei deformate. În calitate de impuls pentru acest proces servesc doi factori principali: (i) înlăturarea tensiunilor externe și (ii) revenirea elastică a materialului, care induce o deplasare în direcția opusă a întregii zone deformate, inclusiv și celei plastice. În această etapă are loc transformarea fazei Si-II în Si-III/Si-XII și a-Si, precum și diferite procese dislocaționale. La fel în etapa de descărcare are loc propagarea activă a fisurilor.

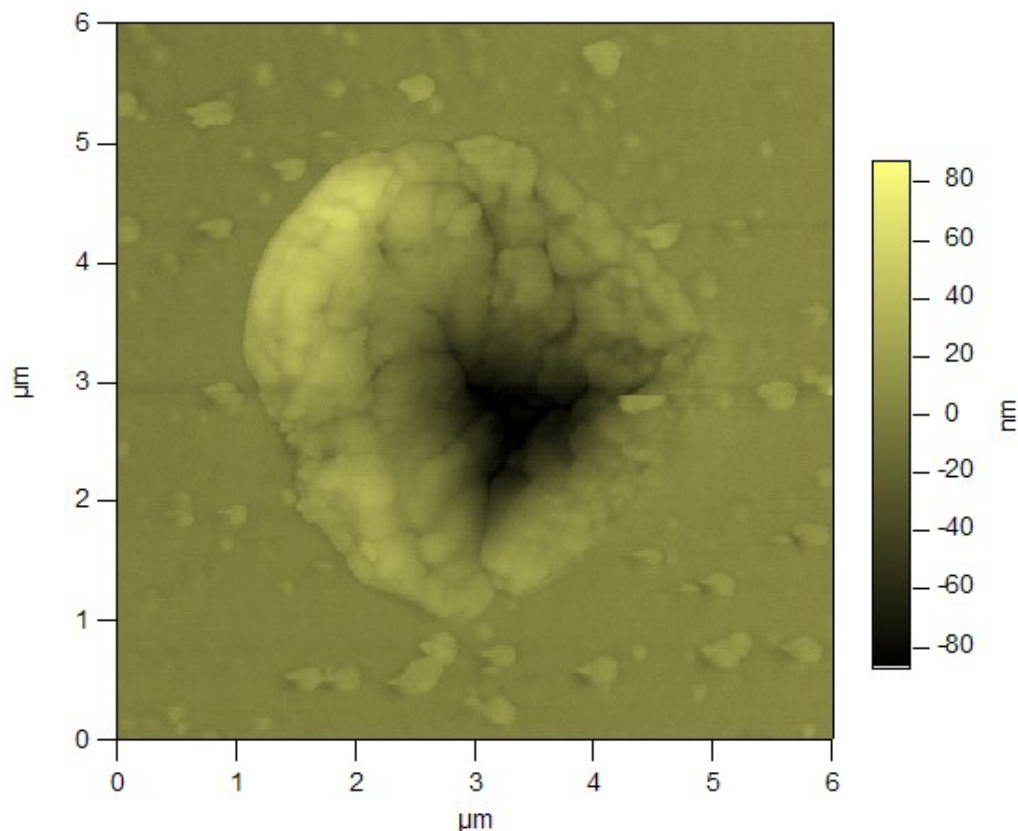


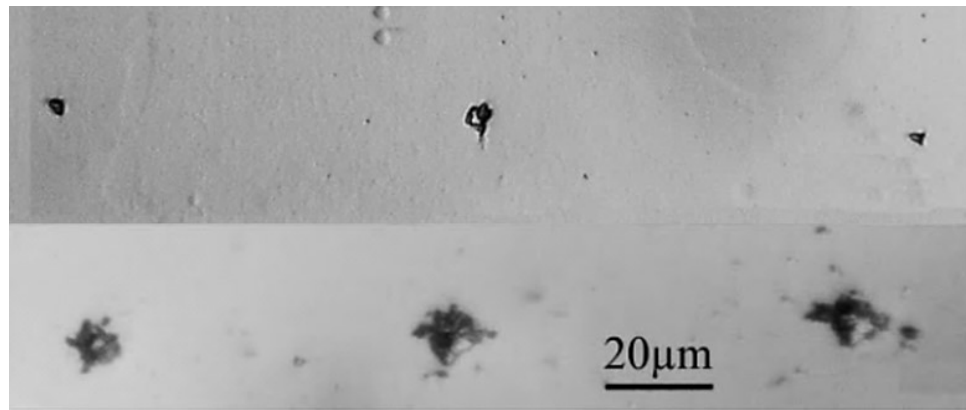
Fig. 3.12. Imagine AFM a amprentei efectuate cu indentorul Berkovici pe Si (100) la sarcinile de 50 mN și menținere de 900 s.

Din cercetările AFM a fost observat, că reliefului fin al suprafeței amprentelor și a acumulărilor de material extrudat (Figura 3.12) are o structură fragmentată, care indica implicarea mecanismului de rotație în procesul de deformare plastică cu formarea disclinațiilor și mișcarea lor colectivă, care duc la reorientarea rețelei cristaline și la formarea unei structuri în blocuri sau granulare [13,130-132]. Reorientarea rețelei cristaline a fost depistată în tablourile de difracție, obținute pentru zonele de sub amprenta Vickers efectuată cu sarcina de 250 mN (Figura 1.12) [7]. Tabloul de difracție pentru zona 2 (Figura 1.12, b) demonstrează întinderea și

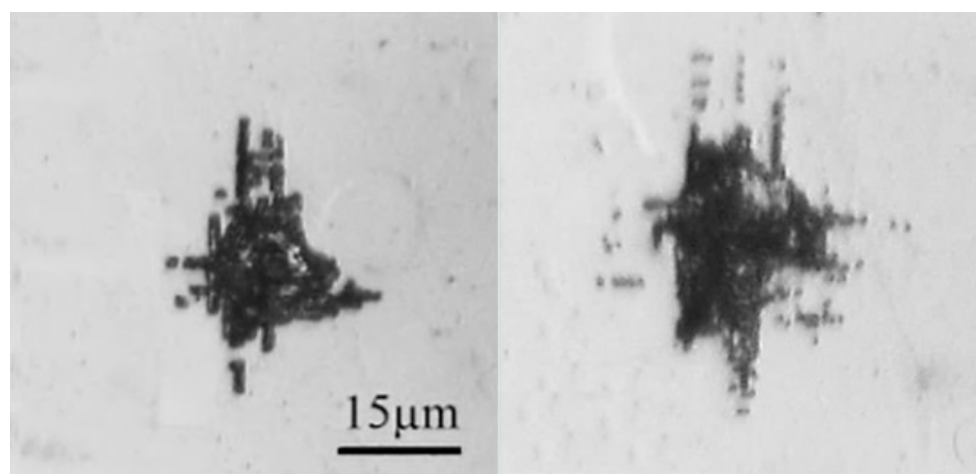
scindarea reflexelor, ce este rezultatul reorientării planurilor cristalografice. Este cunoscut faptul, că mecanismul rotațional se dezvoltă în condițiile unei densități înalte a dislocațiilor, prin care se caracterizează și zona deformată din jurul amprentelor la indentarea Si, datorită mobilității foarte scăzute a dislocațiilor la temperatura camerei. Acțiunea îndelungată a sarcinii externe poate induce o restructurare a zonei dislocaționale și stimula procesele de deformare rotațională. În aceste condiții, când mecanismul de plasticitate translațională prin intermediul dislocațiilor devine nefavorabil, el este înlocuit prin mecanismul rotațional, care se dezvoltă din contul formării și deplasării dislocațiilor cu formarea structurii granulare. Prin urmare, se poate concluziona, că unul din mecanismele de dezvoltare a fluajului Si la indentare este cel rotațional. Rezultate similare au fost obținute și la testele de fluaj la compresiunea uniaxială a Si, care a demonstrat formarea unei structuri dislocaționale celulare și în blocuri cu formarea subgranulelor și granulelor dezorientate [21]. Structura fragmentată a suprafeței amprentei demonstrată în figura 3.12 se datorează rotației granulelor la descărcare și formării unei rețele de fisuri intergranulare.

Așadar, restabilirea mai pronunțată a adâncimii amprentelor la descărcare și „post-descărcare” în rezultatul menținerii îndelungate sub sarcină și, în consecință, acțiunii mai îndelungate a tensiunilor externe, este influențată de (i) intensificarea restabilirii elastice, (ii) restructurarea mai puternică a zonei dislocaționale cu implicarea procesului rotațional, (iii) unele modificări în procesul de tranziții de fază și anume, inducerea amorfizării în zona dislocațională și (iv) intensificarea fisurării.

Zonele dislocaționale din jurul amprentelor depuse cu regim scurt și îndelungat de menținere sub sarcină, evidențiate prin metoda tratamentului chimic selectiv, descrisă în capitolul „Metodologia experimentului”, sunt prezentate în figura 3.13. Metoda utilizată nu a putut evidenția zonele dislocaționale în jurul amprentelor Berkovici, deoarece indentorul Berkovici, fiind mai ascuțit, creează zone dislocaționale mai restrânse și mai dense, care nu au fost extinse suficient la tratamentul termic precedat de tratamentul chimic selectiv, spre deosebire de amprentele Vickers (Figura 3.13 a), pentru care zonele dislocaționale sunt vizualizate foarte bine. Din Figura 3.13 (b) se vede, că zona dislocațională din jurul amprentei efectuate la menținerea îndelungată sub sarcină este mai densă comparativ cu amprenta efectuată la timp scurt de menținere, ce indică, că procesul de fluaj duce la densificarea structurii dislocaționale.



(a)



(b)

Fig. 3.13. Rozetele dislocaționale, evidențiate în jurul amprentelor, formate din gropite de corodare dislocaționale: (a) $P = 50\text{mN}$, $t_2 = 5\text{s}$ (amprente Berkovici – rândul de sus, amprente Vickers – rândul de jos); (b) amprente Vickers, $P=500\text{mN}$: $t_2 = 2\text{s}$ (din stânga) și $t_2 = 1\text{ oră}$ (din dreapta) [133].

Densificarea și complicarea structurii dislocaționale în rezultatul fluajului duce la extinderea și intensificarea tensiunilor elastice în jurul zonei dislocaționale, care la rândul său, duce la o restabilire elastică mai puternică, când tensiunile externe sunt îndepărtate și cele interne sunt diminuate datorită reorganizării zonei dislocaționale. Această reorganizare, care implică alunecarea în sens opus a dislocațiilor, similar efectului Bauschinger, la fel, și plasticitatea rotațională cu formarea unei structuri policristaline, rezultă în restabilirea suplimentară a adâncimii amprentei. Extinderea zonelor cu fază amorfă, indusă de menținerea îndelungată sub sarcină, are ca rezultat de asemenea obținerea unei adâncimi remanente mai mici, deoarece faza

a-Si este mai puțin densă decât fazele finale cristaline Si-III/Si-XII formate în zona amprentei [59]. Este necesar să remarcăm, că o parte din restabilire în timpul descărcării este pur elastică și are loc doar la începutul descărcării datorită încovoierii elastice pe perimetrul amprentei [104] (Figura 2.4), spre deosebire de restabilirea elastico-plastică descrisă mai sus.

3.5 Influența menținerii îndelungate sub sarcină asupra proprietăților electrice ale Si în zona amprentei la microindentare quasistatică.

3.5.1. Modificarea rezistenței electrice în zona amprentelor în dependență de timpul de menținere sub sarcină.

După cum a fost prezentat în „Sinteza bibliografică”, dat fiind faptul, că la indentare are loc tranziția fazei Si-I în faza metalică conductibilă β -Sn, au fost cu succes aplicate metode de cercetare a modificării proprietăților electrice induse de tranzițiile de fază la microindentarea și nanoindentarea monocristalului de Si. În toate aceste lucrări au fost cercetate rezistența sau conductibilitatea în zona amprentei nemijlocit în timpul indentării. Însă, luând în considerație, că fazele remanente din amprentă - Si-III și Si-XII - sunt semimetalice, în lucrarea dată pentru prima dată au fost efectuate măsurările electrice ale zonei amprentei după indentare și cercetată influența fluajului la menținerea îndelungată sub sarcină asupra parametrilor electrici.

Ampretele au fost obținute prin metoda de microindentare quasistatică cu utilizarea indentorului tetraedric de diamant Vickers. Pentru cercetarea influenței timpului de menținere sub sarcină (t_2) au fost aplicate regimuri de încărcare cu durată de menținere diferită: (i) timp standard de menținere sub sarcină de 2 s și (ii) timp îndelungat de menținere sub sarcină de 10 s, 1 oră și 15 ore. Sarcina aplicată la indentor a fost de 500 mN pentru toate regimurile. Microindentarea quasistatică nu prevede setarea automatizată a timpului și, respectiv, a vitezei de încărcare-descărcare. Timpul de încărcare (t_1) și timpul de descărcare (t_2) a constituit în mediu 2 s și, respectiv, pentru sarcina de 500 mN viteza de încărcare-descărcare a constituit ~ 250 mN/s, care a fost aceeași pentru toate regimurile utilizate. Acest lucru este important la cercetarea influenței timpului de menținere sub sarcină pentru a exclude influența vitezei de descărcare, care după cum se știe, poate modifica fazele finale la decompresiunea Si.

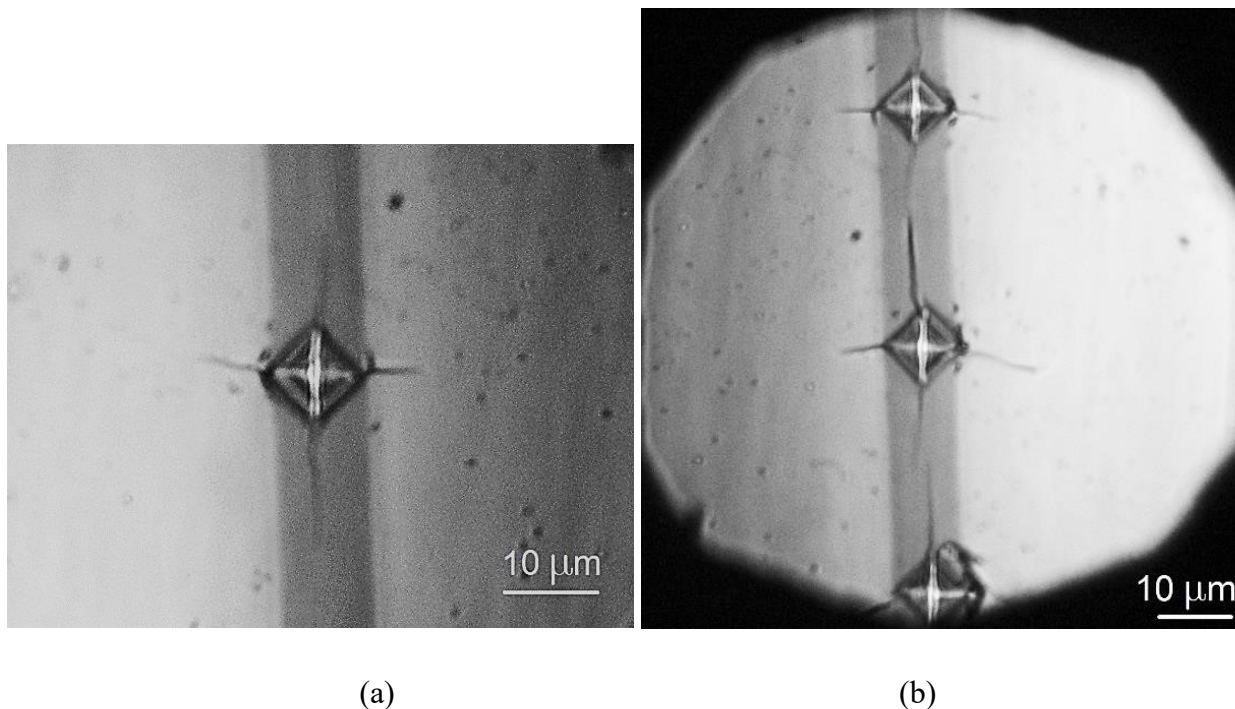


Fig. 3.14. Amprentele de 500 mN realizate pe banda de Si între cele două regiuni acoperite cu Ni: a – o singură amprentă pe banda de Si, b – o porțiune din 25 amprente depuse pe banda Si [134].

Pentru măsurarea rezistenței electrice a Si în zona indentată, a fost pregătită o structură specială: suprafața probei de Si a fost acoperită cu Ni lăsând o bandă îngustă de Si neacoperit. Amprentele au fost depuse pe banda de Si între cele două regiuni acoperite cu Ni, astfel încât amprenta să formeze “o punte”, care leagă cele două regiuni acoperite (Figura 3.14). Caracteristicile volt-amperice (U-I) ale fâșiei de Si au fost măsurate înainte și după indentare. Din caracteristicile U-I obținute a fost calculată diferența dintre valorile rezistenței fâșiei de Si până la indentare și rezistenței fâșiei de Si conținând amprentele remanente după indentare.

Caracteristicile volt-amperice (U-I) ale benzii de Si măsurate înainte și după indentare pentru toate regimurile de menținere sub sarcină sunt prezentate în Figura 3.15. În cazul amprentelor efectuate la timp de menținere sub sarcină de 2 s și 10 s, pe banda de Si au fost depuse 25 de amprente cu un pas constant (figura 3.14 b) pentru a mări sensibilitatea măsurărilor. Măsurările U-I au fost efectuate inițial pentru banda de Si fără amprente și apoi pentru banda de Si cu cele 25 de amprente (figura 3.15). Pentru timpul de menținere de 1 h și 15 h pe banda de Si a fost depusă câte o amprentă (figura 3.14 a), deoarece în acest caz diferența de rezistență a fost suficientă pentru a fi detectată. Trebuie de menționat, că fiecare probă, conținând

o singură bandă de Si neacoperit, a fost utilizată o singură dată pentru a induce zone structural modificate prin indentare și pentru măsurarea dependențelor U-I înainte și după indentare.

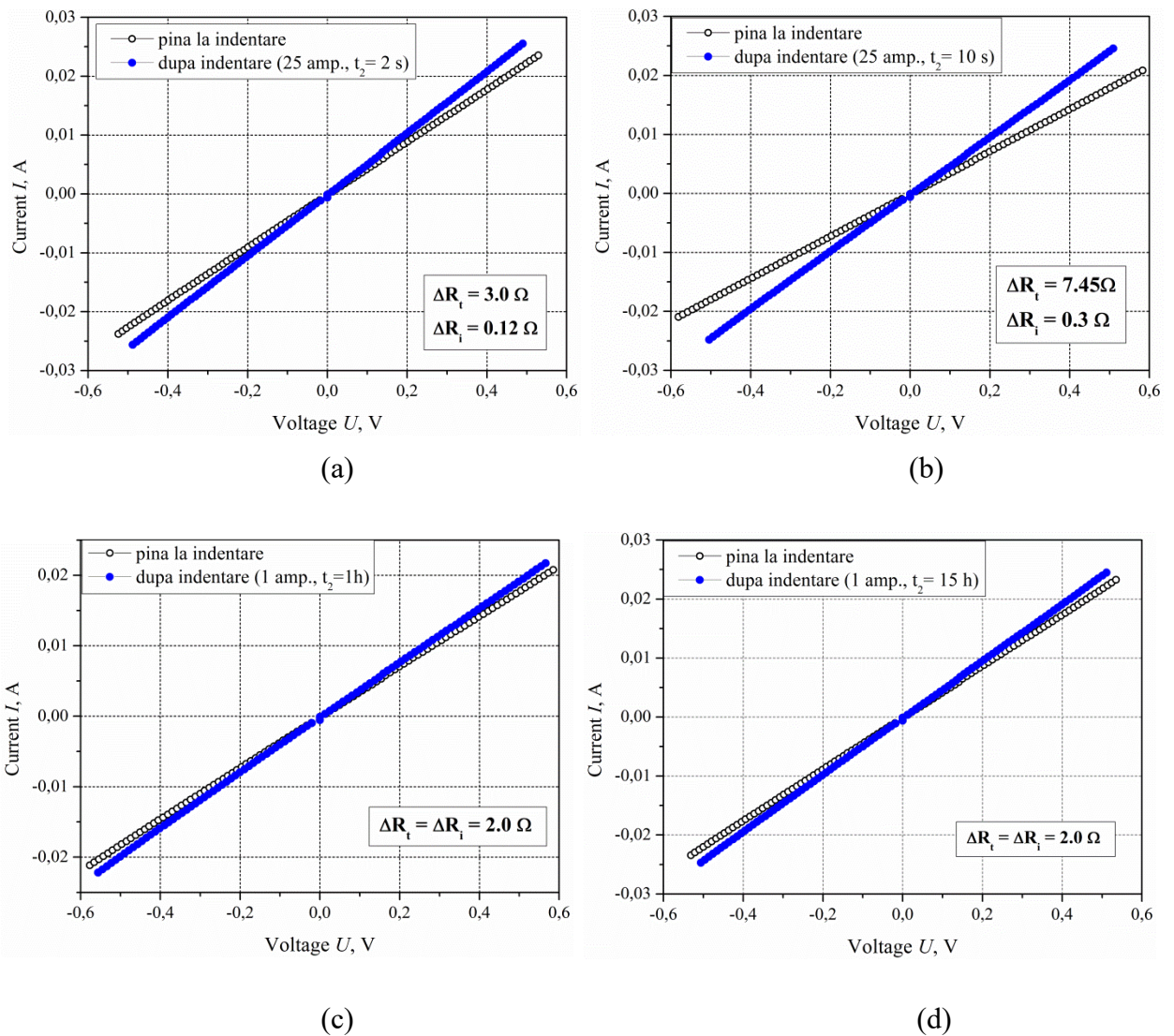


Fig. 3.15. Caracteristicile volt-amperice (U-I) a benzii de Si înainte și după indentare la sarcina de $P = 500$ mN și timpul de menținere (t_h): 2 s (a), 10 s (b), 1 h (c), 15 h (d). a, b – 25 amprente și c, d – o amprentă pe banda de Si [134].

Valorile rezistenței înainte și după indentare calculate din dependențele U-I (Figura 3.15), la fel, și diferența (scăderea) de rezistență indusă după indentare, în regiunea amprentelor remanente de pe banda de Si, pentru toate cele patru regimuri de menținere sub sarcină sunt prezentate în tabelul 3.5. Datele din tabel indică că, rezistența benzii de Si după indentare scade comparativ cu rezistența până la indentare pentru toate regimurile de încărcare (menținere sub sarcină) utilizate.

Pentru cazul cu 25 de amprente depuse pe banda de Si a fost efectuat calculul rezistenței, care îi revine unei singure amprente. Deși reieșind din schema măsurării dependențelor volt-amperice (Figura 2.11) și amplasarea celor 25 amprente pe banda de Si (Fig. 3.14 b) s-ar părea că amprente trebuie să fie considerate ca rezistențe legate în paralel și calculate conform formulei respective, însă din analiza rezultatelor am concluzionat, că această schemă nu este potrivită și corectă în cazul dat. Zonele fazelor semimetalice Si-III, Si-XII din jurul amprentelor remanente, care pot fi responsabile pentru scăderea rezistenței, nu au întotdeauna un caracter continuu și nici nu sunt o punte strictă între cele două regiuni acoperite cu Ni, dar pot reprezenta mai multe zone distincte de formă neregulată, după cum a fost demonstrat în lucrarea [135] la vizualizarea acestor zone în microscopul electronic de transmisie. De aceea, cel mai probabil, datorită zonelor cu fazele semimetalice Si-III și Si-XII, care se formează în regiunea amprentelor, se majorează în ansamblu numărul purtătorilor de sarcină pe banda de Si, ce duce la scăderea rezistenței. Pentru a găsi contribuția fiecărei amprente în acest proces, am împărțit scăderea totală a rezistenței (ΔR_t), calculată din dependențele U-I, la numărul de amprente pe banda de Si (în cazul nostru - 25) și, respectiv, am obținut scăderea de rezistență indusă de o amprentă (ΔR_i) (Tabelul 3.5).

Tabelul 3.5. Influența timpului de menținere sub sarcină asupra modificărilor rezistenței electrice a Si în zona indentată [134].

Sarcina (P), mN	Timpul de încărcare /descărcare, mN/s	Timpul de menținere sub sarcină maximă (t_h) s, ore	Numărul de amprente	R înainte de indentare, Ω	R după indentare, Ω	Scăderea totală a rezistenței (ΔR_t), Ω	Scăderea rezistenței per amprentă (ΔR_i), Ω /ind.	Scăderea totală a rezistenței (ΔR_t), Ω (măsurată după 10 și 30 zile)
500	250	2 s	25	22.0	19.0	3.0	0.12	3.0
		10 s	25	27.78	20.33	7.45	0.3	7.44
		1 h	1	27.3	25.3	2.0	2.0	2.0
		15 h	1	22.72	20.73	2.0	2.0	2.0

După cum se vede din Tabelul 3.5 valorile ΔR_i se majorează odată cu creșterea timpului de menținere sub sarcină. Însă majorarea ΔR_i are loc pentru durata de menținere sub sarcină până la 1 oră; creșterea în continuare a timpului de menținere până la 15 h, nu a indus o majorare a ΔR_i , valoarea rămânând aceeași, care a fost pentru timpul de menținere de 1 oră.

3.5.2. Evoluția modificării spectrelor Raman în zonele amprentelor cu majorarea timpului de menținere sub sarcină.

Modificarea rezistenței electrice induse de creșterea timpului de menținere sub sarcină în timpul indentării ar putea fi rezultatul unor modificări în transformările de fază structurale ale Si din regiunea amprentei. Pentru cercetarea acestor modificări au fost efectuate măsurările spectrelor micro-Raman în regiunile amprentelor obținute la diferite regimuri de menținere sub sarcină. Rezultatele acestor măsurări sunt prezentate în Figura 3.16.

Pentru timpul de menținere standard de 2 s, spectrele Raman demonstrează prezența fazei amorfe (Figura 3.16 b), care se formează în rezultatul aplicării unei viteze înalte de descărcare de 250 mN/s [18,61]. Aplicarea timpului de menținere sub sarcină de 10 s demonstrează o intensificare a picului a-Si (relativ cu picul de bază Si-I) în comparație cu timpul de menținere de 2 s, ceea ce înseamnă o creștere a volumului fazei amorfe în regiunea amprentei; la fel, se observă și apariția unui pic foarte mic a fazei Si-XII (Figura 3.16 c). Plus la aceasta, observăm, picul responsabil de structura inițială Si-I se divizează în două picuri distincte la frecvențe de împrăștiere Raman de 513.09 și 531.21 cm^{-1} . Acest efect este cauzat de tensiunile de extindere și compresiune, care sunt prezente în zona amprentei. Este cunoscut, că tensiunile de compresiune sunt concentrate în mijlocul amprentei, iar cele de extindere - mai aproape de laturile amprentei. A fost stabilit, că tensiunile de extindere duc la micșorarea frecvenței Raman, iar cele de compresiune duc la majorarea ei [136].

Pentru amprentele obținute la menținerea sub sarcină timp de 1 oră și 15 ore au fost înregistrate picuri foarte bine pronunțate ale fazelor Si-III, Si-XII și a fazei amorfe, clar definite pe spectrele Raman (Figura 3.16 d). Aici este prezentat spectrul Raman, care se obține pentru amprenta menținută sub sarcină timp de 15 ore, pentru cea menținută timp de 1 h spectrele sunt analogice. Acest rezultat este similar cu rezultatul obținut pentru nanoindentarea efectuată cu indentorul Berkovici la aceeași sarcină de 500 mN, care a demonstrat picuri mult mai pronunțate ale fazelor Si-III, Si-XII și a-Si cu majorarea timpului de menținere de la 5 s la 900 s (Figura 3.6 b).

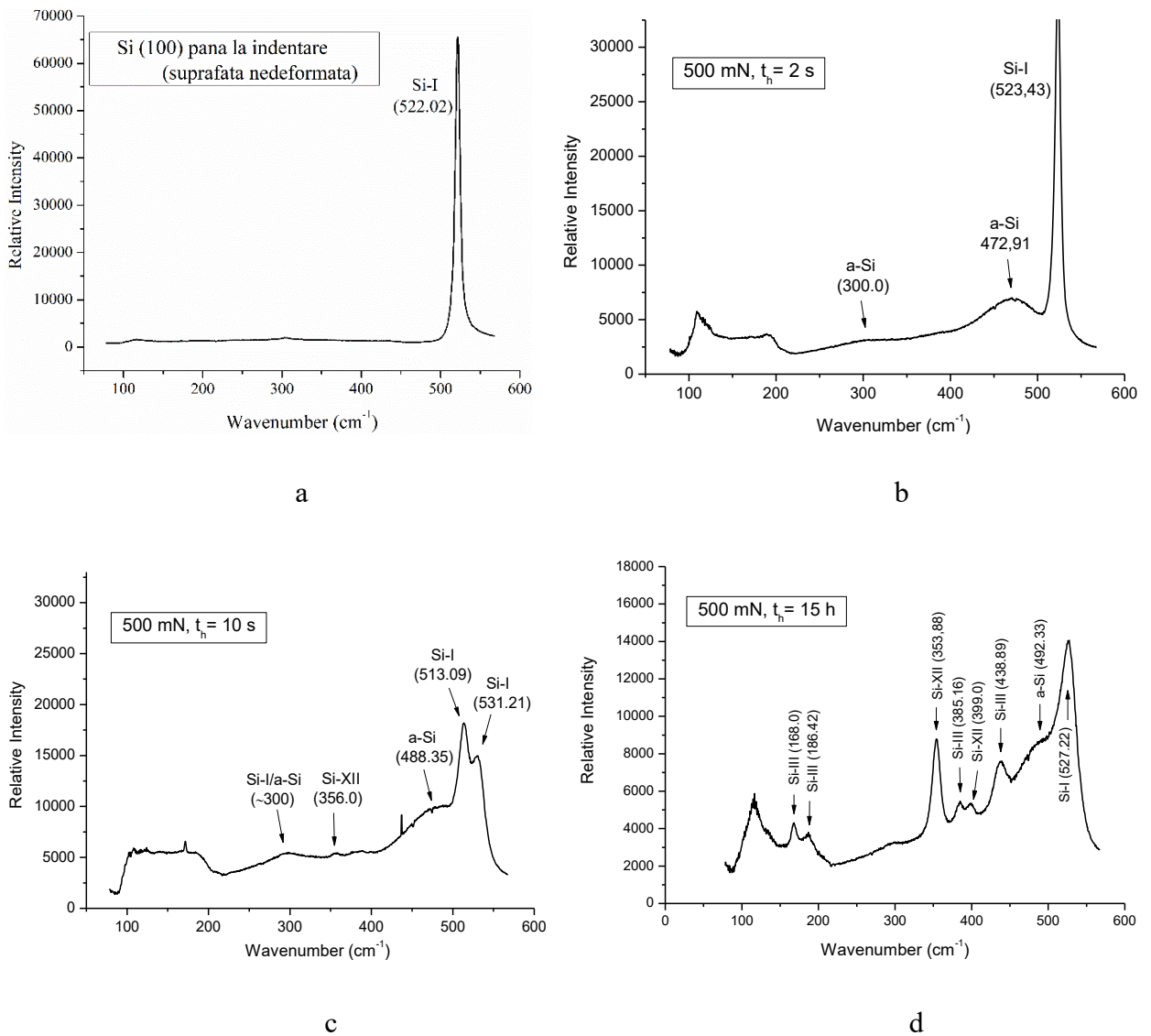


Fig. 3.16. Spectrele Raman ale Si(100) nedeformat (a) și a amprentelor Vickers de 500mN, depuse pe Si (100), realizate la timp de menținere sub sarcină de: 2 s (b), 10 s (c) și 15 h (d) [134].

Dezvoltarea fazelor Si-III și Si-XII la menținerea îndelungată de 1 oră și 15 ore (Figura 3.16 d), chiar și la o viteză înaltă de descărcare aplicată, poate fi explicată din următoarele considerente. După cum se știe, în timpul încărcării la indentare faza Si-I se transformă în faza metalică Si-II [16]. Este de așteptat că, odată cu creșterea timpului de menținere sub sarcină, adică menținerea la presiunea maximă, continuă transformarea Si-I în Si-II și, ca rezultat, volumul fazei metalice Si-II se mărește. Fază metalică Si-II, care este mai plastică decât Si-I, este extrudată de sub indentor spre suprafață, ce duce la decompresiunea ei și transformarea în fazele Si-III și Si-XII. Cu cât este mai îndelungat timpul de menținere sub sarcina maximă, cu

atât contribuția acestui proces este mai mare și respectiv, volumul fazelor Si-III/Si-XII se mărește, de aceea pentru timpul de menținere de 1 oră și 15 ore aceste faze se evidențiază foarte bine pe spectrele Raman. Este cunoscut, că transformarea fazei Si-II în fazele Si-III/Si-XII are loc în timpul descărcării lente [18,61]. Însă rezultatele obținute în această lucrare demonstrează, că fazele Si-III/Si-XII pot să se formeze și la menținerea îndelungată sub sarcină constantă, la decomprimiunea lentă în timpul extrudării Si-II de sub indector. După finalizarea menținerii sub sarcină, în timpul descărcării rapide de 250 mN/s se formează faza amorfă, ca urmare a decomprimiunii rapide a fazei Si-II rămase sub indector. La fel, faza amorfă poate să se formeze și în urma proceselor dislocaționale, în special pentru amprentele efectuate la sarcina de 500 mN, pentru care zona dislocațională are o densitate înaltă, iar alunecarea dislocațiilor este blocată. Formarea benzilor și zonelor de Si amorf orientate de-a lungul planurilor principale de alunecare a dislocațiilor $\{111\}$, a fost demonstrată din cercetările la microscopia electronică de transmisie (TEM) a amprentelor efectuate pe Si(001) în condiții similare: la temperatura camerei, cu utilizarea indectorului Vickers și sarcina de 500 mN cu timp de menținere sub sarcina de 15 s (Figura 1.13) [55], la fel, și pentru sarcina de 250 mN (Figura 1.12) [7].

3.5.3. Cauzele scăderii rezistenței în zona amprentelor remanente. Faza a-Si de presiune înaltă.

Astfel, rezultatele obținute au demonstrat că în zona amprentei remanente, adică după decomprimiunea completă a Si, rezistența electrică este mai scăzută comparativ cu Si nedeformat. Mai mult ca atât, amprentele remanente efectuate la timp de menținere sub sarcină mai îndelungat duc la o scădere mai pronunțată a rezistenței electrice cu o limită de saturare la timpul de menținere de 1 oră, după care scăderea rezistenței electrice rămâne constantă și constituie în jur de 2 Ω pentru o amprentă (Tabelul 3.5). Scăderea mai pronunțată a rezistenței electrice odată cu creșterea timpului de menținere sub sarcină poate fi indusă de două procese. Primul proces este legat de formarea fazelor Si-III și Si-XII, care fiind semimetale de o rezistență electrică mai mică în comparație cu Si-I, duc evident la scăderea rezistenței electrice în regiunea indentată. Cu majorarea timpului de menținere sub sarcină procesul de extrudare a Si-II de sub indector are loc un timp mai îndelungat, ce rezultă în formarea unor volume mai mari de Si-III și Si-XII, ceea ce este confirmat de spectrele Raman (Fig. 3.16 d).

Al doilea proces, care induce scăderea rezistenței în regiunea amprentei remanente poate fi legat de formarea Si amorf, în special în zona dislocațională. Regiunile de Si amorf formate în

această zonă sunt înconjurată de o structură dislocațională de o densitate înaltă, care nu permite acestor zone să se relaxeze și care pot rămâne sub presiune chiar și după descărcarea completă. Acest efect poate avea loc în special pentru regiunile amorfe a Si situate la o anumită adâncime de la suprafața amprentei.

Tensiunile de compresiune și extindere create în zona amprentei pot fi estimate prin intermediul spectrelor Raman, știind că pentru Si modificarea frecvenței Raman de $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$ corespunde unei sensibilități de modificare a presiunii de aproximativ 10 MPa, majorarea frecvenței fiind responsabilă de compresiune, iar micșorarea – de extinderea materialului [136]. Respectiv, tensiunea mecanică poate fi calculată după formula:

$$\sigma = (\Delta\omega / 0.02) \cdot 10 \text{ MPa}, \quad (3.5)$$

unde $\Delta\omega$ este deplasarea frecvenței Raman.

Din formula (3.5) a fost calculat, că deplasarea picului de Si-I de la 522.02 cm^{-1} pentru Si nedeformat (figura 3.16 a) la 531.21 cm^{-1} și 527.22 cm^{-1} în regiunea indentată (Figura 3.16 c, d) corespunde tensiunilor de compresiune de 5,6 GPa și 3,71 GPa, respectiv. La fel, cu majorarea timpului de menținere sub sarcină de la 2 s la 10 s și la 15 ore se observă și o deplasare a picului responsabil de faza a-Si de la 472.91 cm^{-1} la 488.35 cm^{-1} și la 492.33 cm^{-1} (Figura 3.16 b-d), ce corespunde unor tensiuni de compresiune de 7,7 GPa și 9,7 GPa, respectiv. Prin urmare, menținerea îndelungată sub sarcină contribuie la formarea unor zone de Si amorf de presiune înaltă, ca rezultat al densificării și complicării zonei dislocaționale și formării unei „carcase” dure de dislocații, care înconjoară zonele amorfe formate și nu permite relaxarea lor la decompresiune. Aceasta se confirmă și din valorile intensității restabilirii dh/dP pentru efectul „kink pop-out”, care, după cum a fost determinat, este responsabil de formarea zonelor (benzilor) de Si amorf în regiunea dislocațională. Rezultatele au demonstrat, că valoarea dh/dP descrește odată cu majorarea sarcinii (Tabelul 3.2), ceea ce poate fi explicat în contextul formării unei „carcase” de dislocații mai dure pentru sarcini mai mari și de aceea restabilirii mai dificile a adâncimii amprentei în timpul efectului „kink pop-out”, ce la rândul său, duce la menținerea tensiunilor înalte de compresiune în zonele (benzile) Si amorf.

După cum a fost arătat în capitolul 1, paragraful 1.1.2, la presiunea de 10 GPa, are loc transformarea a-Si într-o fază amorfă de densitate înaltă, cu proprietăți metalice, însoțită de o scădere bruscă a rezistivității electrice (Figura 1.14) [26]. Pentru presiuni de până la $\sim 8 \text{ GPa}$ în condițiile compresiunii volumetric rezistivitatea a-Si este mai mare decât cea a Si-I cristalin (c-Si) (Figura 1.14), însă la indentare acest prag al presiunii poate fi mai scăzut datorită implicării tensiunilor de forfecare și acțiunii componentelor deviatoare. Este cunoscut, că în astfel de

condiții, la indentare, presiunile caracteristice pentru tranzițiile de fază a Si sunt mai mici în raport cu presiunile caracteristice pentru mediul pur hidrostatic [1,16,18]. Prin urmare, tensiunea de compresiune de 9.7 GPa a zonei cu Si amorf, care se formează la menținerea sub sarcină timp de 1 oră și 15 ore (Figura 3.16 d) poate fi suficientă pentru formarea fazei a-Si metalice, ce duce la o scădere semnificativă a rezistenței ΔR_i de 2.0 Ω per amprentă. La menținerea sub sarcină timp de 10s (Figura 3.16 c) tensiunea de compresiune a Si amorf este de 7.7 GPa, care posibil nu este suficientă pentru formarea a-Si metalic, dar poate fi suficientă pentru formarea a-Si de presiune înaltă cu o rezistivitate puțin mai scăzută comparativ cu Si-I (zona de presiuni 78.8–100 kbar de pe graficul din figura 1.14, de aceea în acest caz are loc o scădere mai puțin pronunțată a rezistenței de 0.12 și 0.3 Ω per amprentă (Tabelul 3.5).

Așa dar, menținerea îndelungată sub sarcină favorizează formarea fazei a-Si de presiune înaltă de o rezistivitate scăzută comparativ cu Si-I, ce duce la scăderea rezistenței în zona amprentei. O scădere bruscă, care apare la menținerea de 1 oră și 15 ore poate fi indusă de formarea fazei a-Si metalice, ținând cont de presiunea înaltă de ordinul 10 GPa, sub care se află zona a-Si în regiunea amprentelor remanente, estimată din spectrele Raman.

În plus la aceasta, cu majorarea timpului de menținere sub sarcină volumul fazei amorfe de presiune înaltă poate crește. Aceasta rezultă din faptul, că regiunile amorfe, în special cele situate la anumite adâncimi în raport cu suprafața de indentare, sunt create ca rezultat al activării proceselor dislocaționale [7]. Creșterea timpului de menținere sub sarcină duce la o acțiune mai îndelungată a tensiunilor de forfecare, care, la rândul lor, contribuie la densificarea și reorganizarea structurii dislocaționale, favorizând astfel formarea fazei amorfe. Volumul mai mare al Si amorf de presiune înaltă, având rezistivitate mai scăzută, induce o scădere mai pronunțată a rezistenței electrice din zona amprentei.

Faptul că creșterea timpului de menținere sub sarcină de la 1 oră până la 15 ore nu a dus la creșterea în continuare a ΔR_i poate fi explicată din următoarele considerente. După cum a fost demonstrat din curbele $P-h$, menținerea sub sarcină cauzează fluajul materialului. Cercetarea deformării materialului în timpul fluajului $h(t)$ și vitezei de fluaj (dh/dt) în dependență de timp au demonstrat, că aceste dependențe au două etape distinctive: prima etapă de decelerare pronunțată a vitezei și a doua etapă, în care viteza practic se stabilizează și în mediu este mult mai mică decât în prima etapă. Pentru sarcina de 500 mN prima perioada durează până la 175 s, în care are loc o decelerare pronunțată a vitezei de deformare la fluaj de la 4 nm/s până la 0.5 nm/s, după care are loc o stabilizare a vitezei cu o scădere foarte lentă, care atinge o valoare aproape de zero pentru timpul de menținere de ~ 800 s (Figura 3.7 d). Formarea fazelor Si-III, Si-XII și a-Si în timpul menținerii sub sarcină depinde de etapa de dezvoltare a procesului de fluaj. Pentru

timpul de menținere de 1 oră sau 15 ore la atingerea perioadei de menținere de ~800 s procesul de fluaj intră în etapa finală, când viteza de fluaj se apropie de zero, ceea ce înseamnă, de fapt, că procesul de fluaj se oprește, adică nu mai are loc adâncirea indentorului în material. Aceasta se întâmplă din cauza, că zona dislocațională devine foarte densă și tensiunile create de forța externă aplicată sunt echilibrate de tensiunile interne create în zona deformată sub indentor. În aceste condiții procesul de formare și extindere a fazelor Si-III, Si-XII și a-Si, adică a regiunilor, ce posedă o rezistență electrică mai mică, la fel se oprește la atingerea perioadei de ~800 s (pentru sarcina de 500 mN) și menținerea în continuare sub sarcină nu induce schimbări substanțiale în zona deformată, ceea ce explică aceleași valori ale ΔR_i pentru timpul de menținere de 1 oră și 15 ore.

Măsurările caracteristicilor volt-amperice ale benzii de Si cu amprente au fost repetate după 10 și 30 de zile pentru toate regimurile de menținere sub sarcină. Rezultatele au demonstrat stabilitate în timp a efectului scăderii rezistenței electrice induse de amprente remanente și a scăderii mai pronunțate cu majorarea timpului de menținere – valorile ΔR nu s-au modificat în timp.

3.6. Concluzii la capitolul 3

1. La nanoindentarea Si(100) aplicarea regimului cu menținere îndelungată (100 s, 800 s și 900 s) sub sarcina maximă duce la dezvoltarea procesului de fluaj, datorită faptului, că în timpul încărcării și a fluajului are loc tranziția fazei inițiale Si-I în faza metalică Si-II, care are o plasticitate mai înaltă comparativ cu Si-I.

2. S-a constatat, că dezvoltarea procesului de fluaj stimulează formarea efectului de descărcare “kink pop-out” de pe curbele $P-h$ care substituie efectele “pop-out” și “elbow + pop-out”, tipice pentru indentarea cu menținere scurtă sub sarcină, ce este rezultatul unor modificări în procesul de tranziții de fază.

3. În premieră a fost stabilit, că efectul “kink pop-out” indus de fluaj este responsabil pentru formarea benzilor de Si amorf în zona dislocațională foarte densă, în rezultatul activității dislocaționale și restructurării zonei dislocaționale la descărcare; spre deosebire de efectul “elbow”, la fel, responsabil pentru formarea a-Si, însă în nemijlocita apropiere de indentor, în rezultatul tranzițiilor din fazele Si-III, Si-XII și Si-II.

4. A fost stabilit, că procesul de fluaj la nanoindentarea Si constă din 2 etape: I etapă, care se deosebește prin viteză de deformare înaltă și decelerarea pronunțată a vitezei; și a II-a

etapă, caracterizată prin stabilizarea vitezei și valori mici ale vitezei. Durata I etape depinde de sarcină și este mai mare pentru sarcini mai mari.

5. Dezvoltarea fluajului duce la scăderea valorilor durității (H) a Si, ce se explică prin relaxarea tensiunilor interne de sub indenter în rezultatul extrudării adiționale a fazei metalice Si-II și implicării unor volume mai extinse de material supuse tranziției de fază Si-I→Si-II, la fel și datorită formării fisurilor. Deformarea la fluaj poate avea loc și din contul plasticității rotaționale cu implicarea mecanismului disclinațional, ce duce la o relaxare adăugătoare a tensiunilor.

6. A fost demonstrată o restabilire mai pronunțată a valorilor absolute a adâncimii amprentelor la descărcare și „post-descărcare” în rezultatul menținerii îndelungate sub sarcină, ce se datorează: (i) intensificării restabilirii elastice, (ii) restructurării mai pronunțate a zonei dislocaționale cu implicarea procesului rotațional, (iii) unor modificări în procesul de tranziții de fază și anume, inducerii amorfizării în zona dislocațională și (iv) intensificării fisurării.

7. În premieră a fost demonstrat, că rezistența electrică în zona amprentelor remanente Vickers de 500 mN este mai scăzută decât până la indentare. Cu cât este mai îndelungat timpul de menținere sub sarcina (t_h), cu atât este mai mare scăderea rezistenței electrice (ΔR_i), însă doar până la $t_h = 1$ oră, cu valoarea maximă $\Delta R_i = 2 \Omega$, după care are loc o saturație. Efectul scăderii ΔR_i și intensificarea lui cu majorarea t_h a fost explicat prin formarea fazei a-Si de presiune înaltă din zona dislocațională, la fel și a fazelor semimetalice Si-III/Si-XII, care posedă rezistivitate mai scăzută comparativ cu Si-I.

4. Mecanismele de deformare a Si(100) la scratching - efectul vitezei de scratching, sarcinii aplicate și orientării indentorului

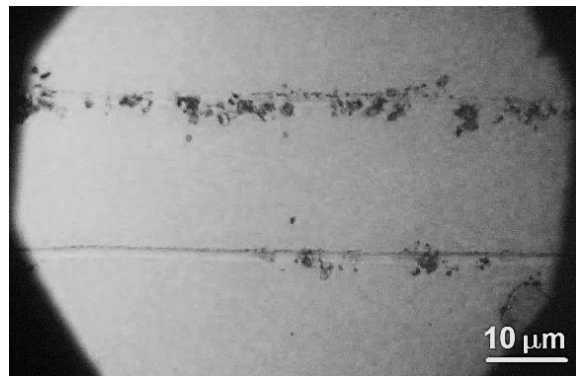
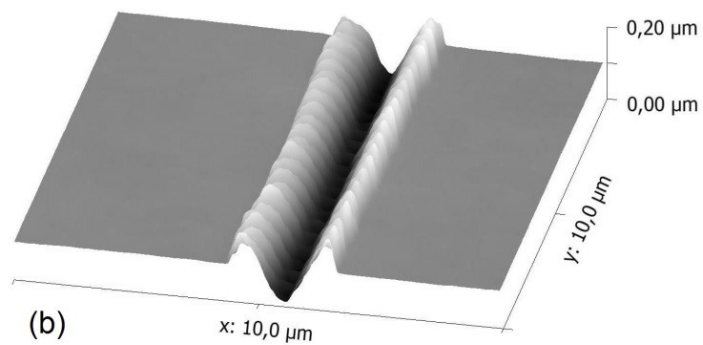
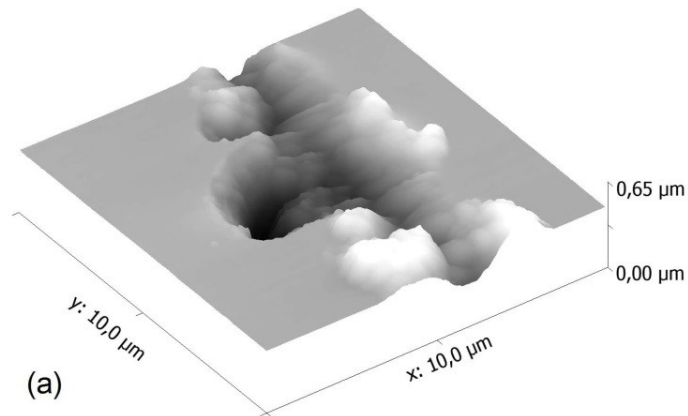
4.1. Mecanismele de deformare și morfologia track-urilor

Testele de nanoscratching au fost efectuate pentru patru valori ale sarcinii (forței normale) F_N - 2, 5, 10 și 20 mN, și pentru fiecare dintre aceste sarcini au fost utilizate o serie de viteze de scratching (v) - 20, 30, 40, 50, 100, 200 și 300 $\mu\text{m/s}$. După cum a fost prezentat în capitolul 2 (Figura 2.6), track-urile au fost efectuate prin două moduri de orientare a indentorului Berkovici: cu muchia înainte (M-tip track) și cu fața înainte (F-tip track). Aplicarea condițiilor de deformare sus-numite la scratching-ul Si au permis de a cerceta influența mutuală și individuală a trei factori – (1) sarcina normală, (2) viteza de scratching și (3) orientarea indentorului - asupra mecanismelor de deformare și a valorilor durtății la scratching.

Aspectul și morfologia microtrack-urilor, nanotrack-urilor și a zonelor adiacente au fost cercetate prin intermediul microscopiei de forță atomică (AFM) și microscopiei optice (MO). A fost efectuată analiza comparativă din imaginile 3D - la AFM și imaginile în plan - la AFM și MO - a track-urilor efectuate în diferite condiții de deformare și cercetată influența sarcinii, vitezei de scratching și orientării indentorului asupra morfologiei track-urilor. Morfologia și aspectul track-urilor în mare măsură sunt influențate de mecanismele de deformare ce au loc în procesul de scratching și au particularități distinctive pentru diferite mecanisme de deformare la scratching.

Cercetările au demonstrat că toți trei factori: orientarea indentorului, sarcina normală (F_N) și viteza de scratching (v) influențează asupra morfologiei și aspectului track-urilor. Modificarea condițiilor de încărcare (o anumită combinație dintre F_N și v) și orientarea indentorului (fața sau muchia) induce modificări în relieful track-ului ceea ce indică la schimbarea mecanismului de deformare.

Influența orientării indentorului este prezentată în figura 4.1. Pentru aceleași condiții de încărcare ($F_N = 10$ mN și $v = 20$ $\mu\text{m/s}$), însă diferită orientare a indentorului aspectul track-urilor este cu totul diferit. Imaginea 3D-AFM demonstrează, că la scratching-ul cu muchia indentorului are loc ruperea fragilă a materialului (Figura 4.1 a) cu formarea multiplelor fărâmituri fragile în jurul track-ului, vizualizate clar în microscopul optic (Figura 4.1 c). Iar la scratching-ul cu fața indentorului se obține un relief uniform, fără distrugerii fragile, cu acumulări pronunțate de material de-a lungul marginii track-ului (Figura 4.1 b).



(c)

Fig. 4.1. Imagini 3D-AFM (a, b) și MO (c) a track-urilor efectuate cu $F_N = 10$ mN și $v = 20$ $\mu\text{m/s}$. (a) – cu muchia înainte (M-tip track); (b) - cu fața înainte (F-tip track); (c) – sus - M-tip track, jos - F-tip track [137].

Prezența acumulărilor de material în jurul track-ului (Figura 4.1 b) este rezultatul extrudării plastice a materialului în procesul de scratching. În cazul Si, pentru care este caracteristică o mobilitate scăzută a dislocațiilor la temperatura camerei, deformarea plastică pronunțată a materialului poate avea loc datorită tranziției de fază din Si-I în faza metalică Si-II.

Efectul tranziției în faza metalică la procesul de scratching a Si a fost confirmat indirect în mai multe lucrări [5,34,39,40,95] prin prezența fazelor a-Si, Si-III și Si-XII, care se formează în rezultatul decompresiunii fazei metalice Si-II. Este cunoscut, că tranziția de fază Si-I→Si-II la indentare este favorizată de tensiunile de forfecare, fapt care duce la scăderea presiunii, corespunzătoare acestei tranziții, comparativ cu compresiunea volumetrică [1]. La scratching, tensiunile de forfecare sunt și mai pronunțate datorită acțiunii forței laterale F_L , ce facilitează încă mai mult procesul tranziției în faza metalică.

Spectrele Raman obținute pe track-uri demonstrează alături de picul ascuțit caracteristic fazei Si-I la frecvența 522 cm^{-1} și un pic mai larg la frecvența de 482 cm^{-1} , care este responsabil de formarea fazei a-Si (Figura 4.2). Acest rezultat indică la formarea fazei Si-II sub indenter la scratching, cu transformare ulterioară în faza a-Si în timpul relaxării tensiunilor [5]. O altă variantă a tranziției de fază ar putea fi și formarea fazei a-Si chiar sub indenter în timpul scratching-ului [32], care fiind, la fel mai puțin dură decât Si-I ar putea facilita deplasarea plastică a materialului. Trebuie de menționat, că picul la frecvența de 300 cm^{-1} vizualizat pe spectrul Raman pentru suprafața nedeformată, care corespunde, la fel, fazei Si-I, este mai puțin pronunțat pentru spectrul track-ului, care probabil se datorează volumului relativ mai mic a Si-I în track. Picul obținut în regiunea frecvențelor $160\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ poate fi cauzat fie de zgomote, fie de o cantitate foarte mică de Si-III/Si-XII, care în cazul dat poate fi neglijată, deoarece de obicei picurile de bază pentru aceste faze sunt situate între frecvențele 350 și 500 cm^{-1} [5,34,35,39].

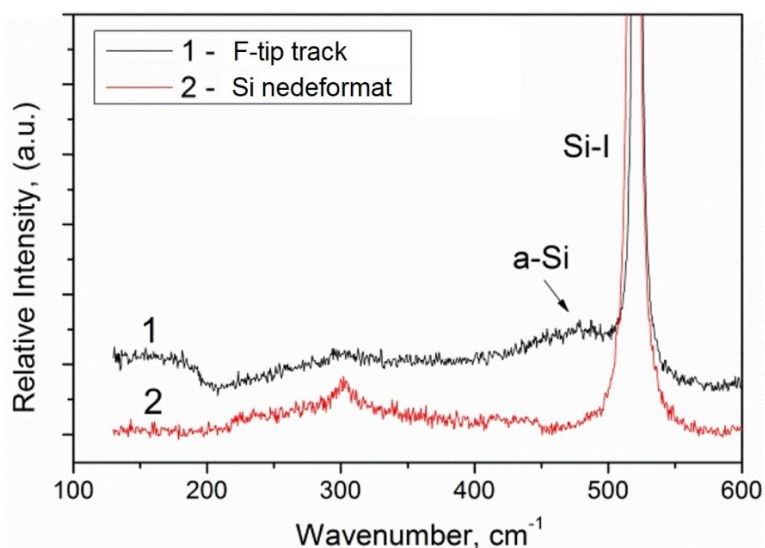


Fig. 4.2. Spectrele Raman obținute de pe F-tip track la sarcina $F_N = 10\text{ mN}$ și viteza $v = 20\text{ }\mu\text{m/s}$ (curba 1); și de pe suprafața Si nedeformat (curba 2) [137].

La scratching-ul cu muchia indentorului s-a dovedit dezvoltarea mecanismul de rupere fragilă (Figura 4.1 a), spre deosebire de mecanismul ductil obținut la scratching-ul cu fața indentorului (Figura 4.1 b). Acest efect poate fi explicat prin prezența tensiunilor foarte înalte și extrem de localizate, care acționează de-a lungul muchiei indentorului în comparație cu o distribuție mai uniformă a tensiunilor la scratching-ul cu fața indentorului. Tensiunile mai înalte de-a lungul muchiilor indentorului se confirmă și prin faptul, că la indentare fisurile din jurul amprentelor apar în majoritatea cazurilor de-a lungul muchiilor [8,127].

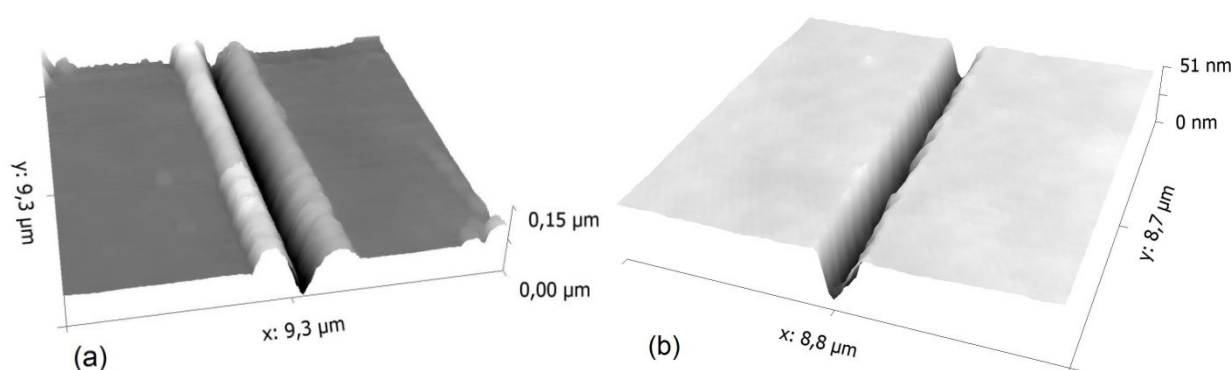


Fig. 4.3. Imagini 3D obținute la AFM a track-urilor efectuate cu fața indentorului, $F_N = 5 \text{ mN}$ (a, b), $v = 20 \text{ } \mu\text{m/s}$ (a), $v = 300 \text{ } \mu\text{m/s}$ (b) [137].

Un alt factor important care influențează mecanismul de deformare la nanoscratching-ul Si este viteza de scratching. În figura 4.3 se vede, că pentru aceeași sarcină $F_N = 5 \text{ mN}$ și orientarea indentorului cu fața înaintea, odată cu creșterea vitezei de la $20 \text{ } \mu\text{m/s}$ la $300 \text{ } \mu\text{m/s}$ are loc dispariția completă a acumulărilor de material de la marginile track-ului. În același timp, track-urile obținute la viteza de $300 \text{ } \mu\text{m/s}$ nu demonstrează nici un semn de ruptură fragilă cu margini drepte și canal cu relief regulat de formă literei V (Figura 4.3 b). O astfel de morfologie a track-ului este cauzată de un mecanism specific de deformare prin desprinderea ductilă a materialului, utilizat în procesul de prelucrare prin aşchiere ductilă a suprafețelor.

Tehnologia de aşchiere ductilă se utilizează de obicei la prelucrarea metalelor plastice, dar în ultimii ani această tehnologie se dezvoltă activ și pentru Si. Aceasta a devenit posibil datorită descoperirii efectului tranziției Si-I în faza ductilă metalică $\beta\text{-Sn}$ la acțiunea sarcinii locale laterale, ce a permis dezvoltarea unei tehnologii speciale de aşchiere punctiformă cu diamant, similară procesului de scratching. De obicei, în această tehnologie de prelucrare a suprafeței Si este utilizat un instrument de o formă specială (Figura 1.19), cu o rază de curbură la vârf de la 2 până la 10 mm [33,40,92,95]. A fost demonstrat, că utilizarea vârfului sferic cu o raza de curbură mai mare contribuie la dezvoltarea deformării plastice a Si la acțiunea sarcinii

locale laterale și minimizează riscul dezvoltării distrugerii fragile a materialului [5,9]. În această lucrare a fost obținut un rezultat nou interesant, care demonstrează, că un canal ductil de forma literei V de aproximativ 50 nm adâncime poate fi obținut prin scratching, utilizând fața indentorului piramidal Berkovici, ce posedă o rază de curbură la vârf mult mai mică - de 200 nm (Figura 4.3, b). Acest rezultat poate fi utilizat pentru obținerea unor nanostructuri speciale pe suprafața Si prin prelucrarea mecanică.

Pe lângă viteza de scratching, valoarea sarcinii F_N joacă, la fel, un rol important în mecanismul de scratching și morfologia track-ului sau mai degrabă combinația vitezei și sarcinii este un factor determinant pentru dezvoltarea unui sau altui mecanism de deformare. În general, analiza morfologiei track-urilor a demonstrat trei mecanisme principale de deformare dezvoltate la nanoscratching-ul Si: (I) **rupere fragilă**, (II) **extrudare plastică** și (III) **desprindere ductilă**, precum și combinații ale acestor mecanisme.

Trebuie remarcat faptul, că măsurările spectrelor Raman au demonstrat prezența fazei a-Si în toate track-urile, ceea ce indică că procesul transformării de fază este implicat la fel în procesul de deformare la scratching pentru toate regimurile de deformare utilizate și care este, de asemenea, un mecanism de deformare realizat prin compactarea materialului. Fazele Si-III/XII nu au fost înregistrate pe spectrele Raman, ce poate fi explicat prin intervalul vitezelor de scratching (20-300 $\mu\text{m/s}$) utilizat în această lucrare, ce duce la formarea exclusivă a fazei a-Si în track-urile remanente. Acest rezultat este în concordanță cu rezultatele obținute în alte lucrări, care demonstrează formarea fazelor Si-III/XII pentru viteze de scratching de până la 10 $\mu\text{m/s}$ [5,34,39] și absența acestora pentru o viteză mai mare - 100 $\mu\text{m/s}$ [34].

Determinarea tipului mecanismului de deformare a fost efectuat calitativ din morfologia track-urilor, precum și cantitativ din calculul volumelor acumulărilor de material din ambele părți ale track-ului și volumului canalului track-ului. Track-urile cu scindări fragile și/sau microfisuri pe suprafața track-ului denotă dezvoltarea mecanismului de rupere fragilă a materialului în procesul de scratching (Figura 4.1 a). Acumulările de material împrejurul track-ului și absența fisurilor indică dezvoltarea mecanismului de extrudare plastică a materialului la scratching (Figura 4.1 b). Lipsa acumulărilor de material, margini drepte ale track-ului (Figura 4.3 b) și așchii ductile în jurul track-ului (Figura 4.4 a), indică dezvoltarea mecanismului de desprindere ductilă a materialului. În multe cazuri, track-urile prezintă semne caracteristice pentru două mecanisme diferite, de exemplu, „extrudare plastică – desprindere ductilă” sau „extrudare plastică – rupere fragilă”, iar în unele cazuri și pentru toate trei mecanisme (rupere fragilă – extrudare plastică – desprindere ductilă). Un exemplu de deformare prin mecanism mixt „extrudare plastică – desprindere ductilă” este prezentat în Figura 4.4, unde alături de așchiile

ductile desprinse, vizualizate din ambele părți ale track-ului (Figura 4.4, a), caracteristicile mecanismului de desprindere ductilă, sunt prezente și acumulări de material, vizualizate pe profilului track-ului în secțiunea transversală a (Figura 4.4, b), caracteristicile mecanismului de extrudare plastică.

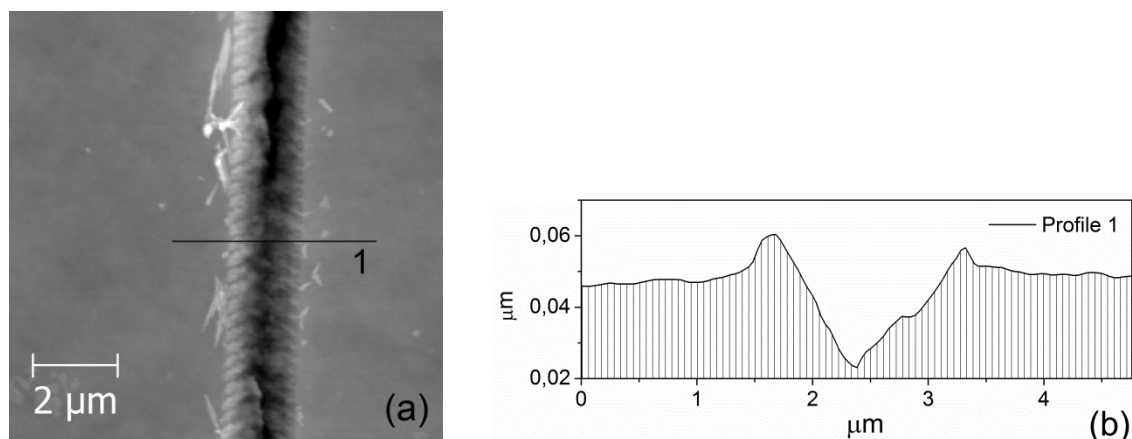


Fig. 4.4. Imagini AFM a track-ului efectuate cu muchia indentorului $F_N = 10$ mN, $v = 50$ $\mu\text{m/s}$: imaginea în plan (a) și profilul secțiunii transversale (b) [137].

Contribuția deformării plastice în procesul de scratching cu mecanisme mixte („extrudare plastică – rupere fragilă” și „extrudare plastică – desprindere ductilă”) a fost determinată prin calculul volumelor acumulărilor de material extrudat (V^+) și volumului canalului track-ului (V). Volumele au fost calculate utilizând aplicația Gwyddion, considerând acumulările (V^+) ca fiind partea de material situată mai sus de suprafața probei nedeformată, iar canalul track-ului (V) – partea de material situată mai jos de suprafața nedeformată (Figura 4.5).

Modificările volumelor acumulărilor de material (V^+), volumului canalului track-ului (V) și raportului lor (V^+/V) în dependență de viteza de scratching (v) pentru cele patru valori ale sarcinii la F-tip scratching sunt prezentate în Figura 4.6. Track-urile M-tip demonstrează tendințe similare, cu deosebirea, că intervalul de sarcini și viteze, pentru care se realizează mecanismul de extrudare plastică, în rezultatul căruia apar acumulări de material extrudat, este mult mai îngust pentru track-urile M-tip, pentru care prevalează mecanismul de rupere fragilă.

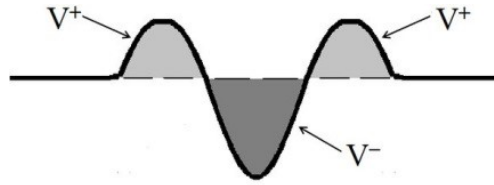


Fig. 4.5. Profilul secțiunii transversale a track-ului, obținut din datele măsurărilor AFM, volumele acumulărilor de material (V^+) și volumul canalului (V^-) [137].

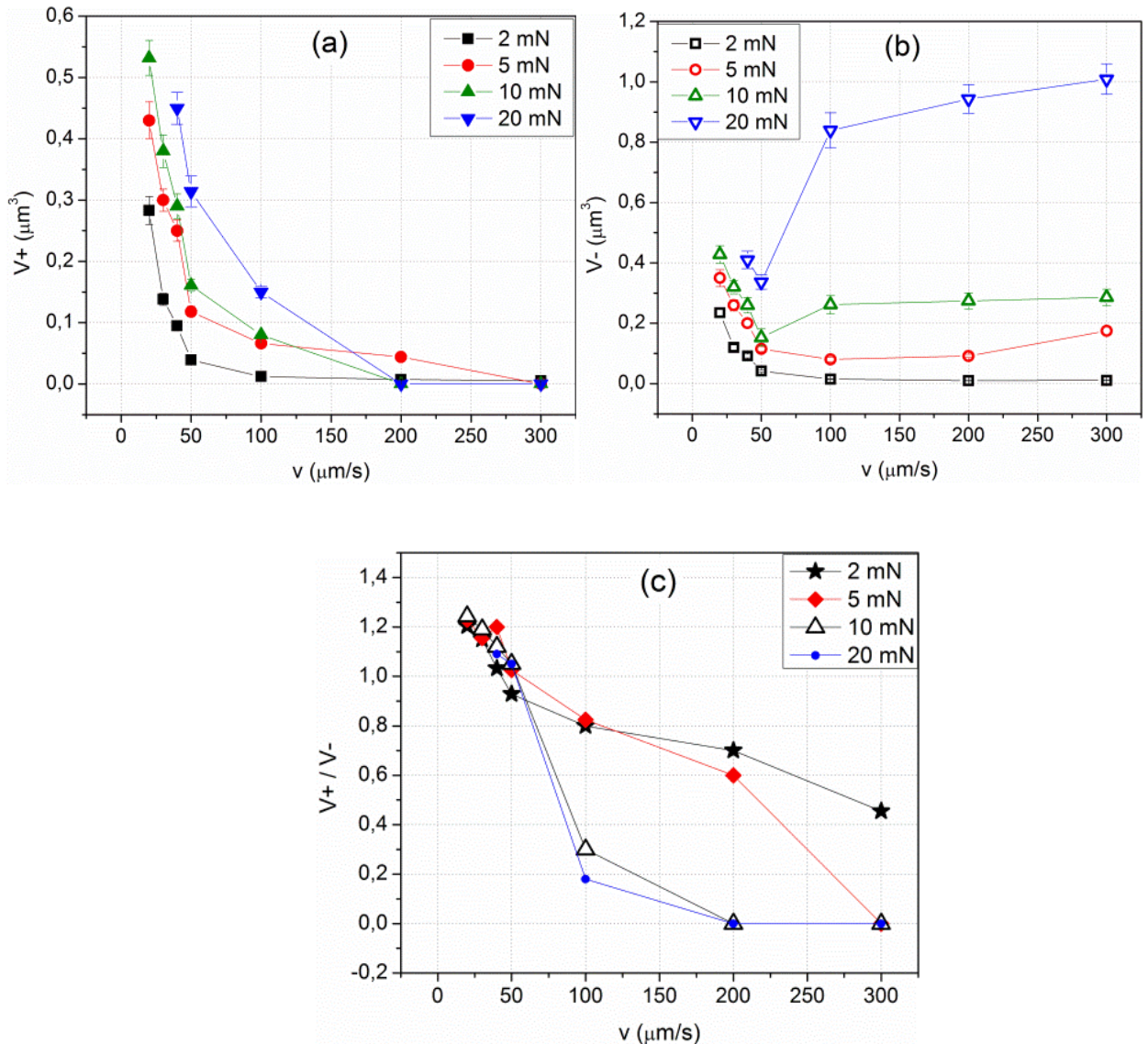


Fig. 4.6. Dependentele volumelor acumulărilor V^+ (a), volumul canalului track-ului V^- (b) și raportul lor V^+/V^- (c) de viteza de scratching v pentru track-urile obținute cu fața indenterului la sarcinile de 2, 5, 10 și 20 mN. Valorile V^+ și V^- sunt normalizate pentru 10 μm lungime a track-ului [137].

Track-urile realizate doar prin mecanismul de extrudare plastică posedă volum maxim a acumulărilor de material (Figura 4.6 a), care depășește volumul canalului track-ului cu până la 25% (Figura 4.6 c). Acest rezultat poate fi explicat din următoarele considerente: pe de o parte, la extrudarea fazei metalice de sub indector, în urma decompresiunii acestei faze, se formează faza a-Si, care este mai puțin densă decât Si-I [59], pe de altă parte, la înaintarea indectorului materialul extrudat din fața este ulterior deplasat în părți, ce poate induce o dezordine și porozitate adăugătoare în structura materialului din acumulări.

Valorile absolute a volumului acumulărilor de material (V^+) (Figura 4.6 a) și cele relative (V^+/V) scad treptat odată cu creșterea vitezei (v) atingând valoarea „0” pentru mecanismul de desprindere ductilă. Este interesant faptul, că majorarea vitezei duce mai întâi la descreșterea volumelor a canalului track-ului (V) pentru toate sarcinile aplicate, dar odată cu implicarea mecanismului de desprindere ductilă are loc o creștere a volumelor canalului track-ului (Figura 4.6 b), mai pronunțată pentru sarcini mai mari.

Rezultatele analizei multilaterale calitative și cantitative realizate au fost sistematizate și prezentate sub formă de diagramă („mapping”), în care poate fi clar urmărită evoluția și contribuția relativă a fiecărui din mecanisme de deformare la scratching în funcție de viteza de scratching v și sarcina F_N , atât pentru F-tip, cât și pentru M-tip track-uri (Figura 4.7). Această diagramă relevă legități comune și particularități distinctive în evoluția mecanismelor de deformare pentru fiecare tip de scratching, care sunt prezentate mai jos.

Au fost stabilite următoarele legități comune în evoluția mecanismelor de deformare caracteristice ambelor tipuri de scratching (F-tip și M-tip) (Figura 4.7):

(1) Majorarea vitezei de scratching duce la următoarea succesiune de transformări în mecanismele de deformare: rupere fragilă – extrudare plastică – desprindere ductilă.

(2) Majorarea forței normale F_N influențează în mod diferit asupra evoluției mecanismelor de deformare în dependență de viteza de scratching. Pentru viteze relativ mici ($< 50 \mu\text{m/s}$), majorarea F_N duce la dezvoltarea mecanismul de rupere fragilă, în timp ce pentru viteze mai mari ($\geq 100 \mu\text{m/s}$), majorarea F_N favorizează dezvoltarea mecanismul de desprindere ductilă.

(3) Majorarea F_N facilitează dezvoltarea mecanismului de desprindere ductilă, și anume pentru o valoare mai mare a sarcinii F_N mecanismul de desprindere ductilă începe să se realizeze la viteze mai mici.

(4) Tranziția de la un mecanism la altul, odată cu modificarea condițiilor de deformare (viteza și sarcina), are loc treptat, ce subînțelege combinarea mai multor mecanisme și dezvoltarea unor mecanisme mixte de deformare.

Diagrama evoluției mecanismelor de deformare (Figura 4.7) evidențiază și particularități distinctive dintre scratching-ul cu fața și cu muchia indenterului. În cazul F-tip scratching sunt dezvoltate în special mecanismele de extrudare plastică, desprindere ductilă sau combinația lor (Figura 4.7, a). O contribuție slabă a mecanismului de rupere fragilă în combinație cu extrudarea plastică a fost stabilită pentru cele mai mici viteze îmbinate cu sarcini mari cuprinse în intervalul 10-20 mN. Contribuția mecanismului de rupere fragilă scade rapid odată cu micșorarea sarcinii și majorarea vitezei, transformându-se în mecanismul pur de extrudare plastică. Mecanismul de desprindere ductilă este caracteristic scratching-ului efectuat în condiții de deformare, care îmbină viteze de scratching destul de mari $v > 100 \mu\text{m/s}$ și sarcini $F_N \geq 5 \text{ mN}$.

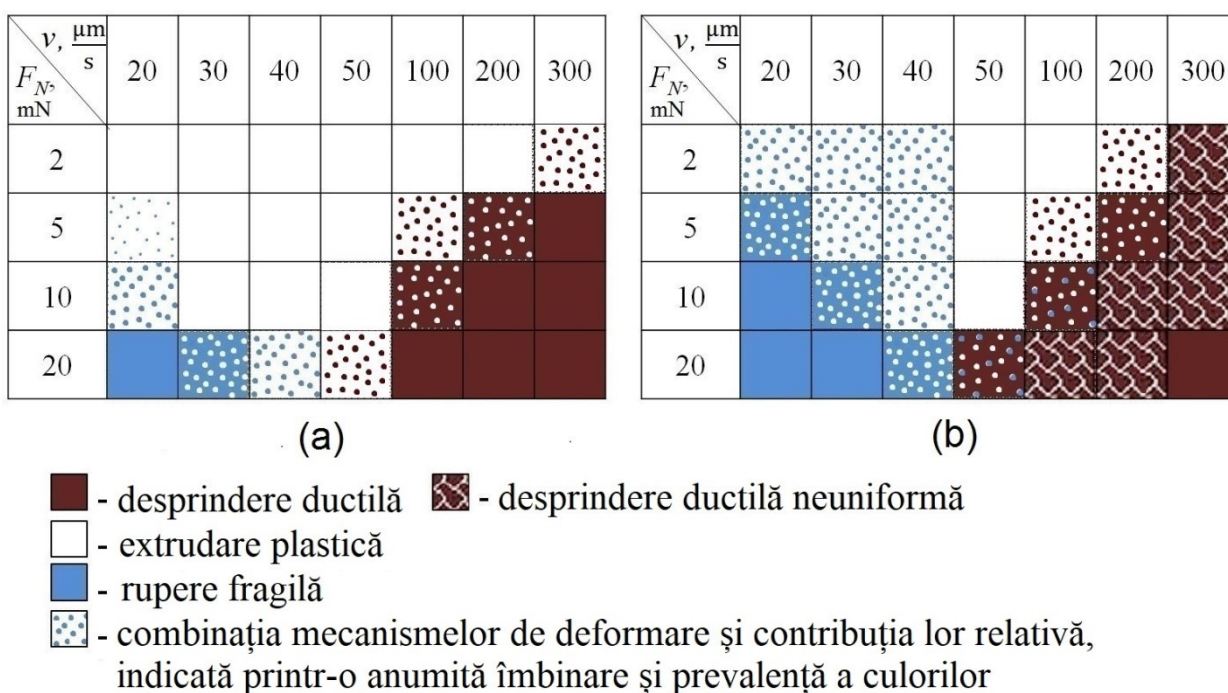


Fig. 4.7. Diagrama („mapping”) a evoluției mecanismelor de deformare în funcție de combinația viteză–sarcină ‘ $v-F_N$ ’ pentru F-tip track-uri (a) și M-tip track-uri (b) [137].

În cazul scratching-ului cu muchia indenterului mecanismul de rupere fragilă se obține mai des (Figura 4.7, b). În comparație cu track-urile F-tip, track-urile M-tip demonstrează în mai multe cazuri un relief neregulat, la fel, mecanismele de extrudare plastică și desprindere ductilă ca mecanisme individuale se obțin mai rar. Track-urile M-tip realizate prin mecanismul de desprindere ductilă în mare parte demonstrează un relief interior neuniform (Figura 4.8), care însă devine mai uniform odată cu majorarea vitezei. Spre deosebire de F-tip scratching, scratching-ul M-tip demonstrează deformare prin mecanismul de extrudare plastică pură într-un interval limitat de sarcini și viteze. Ca urmare a tensiunilor înalte și extrem de localizate de-a

lungul muchiei indentorului, în cazul scratching-ului M-tip materialul este mai degrabă eliminat prin rupere fragilă sau desprindere ductilă, decât deplasat prin extrudare plastică.

Trebuie menționat, că pentru toate track-urile realizate prin mecanismele de extrudare plastică (Figurile 4.1, b și 4.3, a), desprindere ductilă (Figurile 4.3, b și 4.8) și mecanismul mixt 'extrudare plastică – desprindere ductilă' (Figura 4.4) suprafețele canalului track-ului, precum și a acumulărilor de material au un relief ondulat. Cauzele acestui efect vor fi analizate în paragraful 4.3.

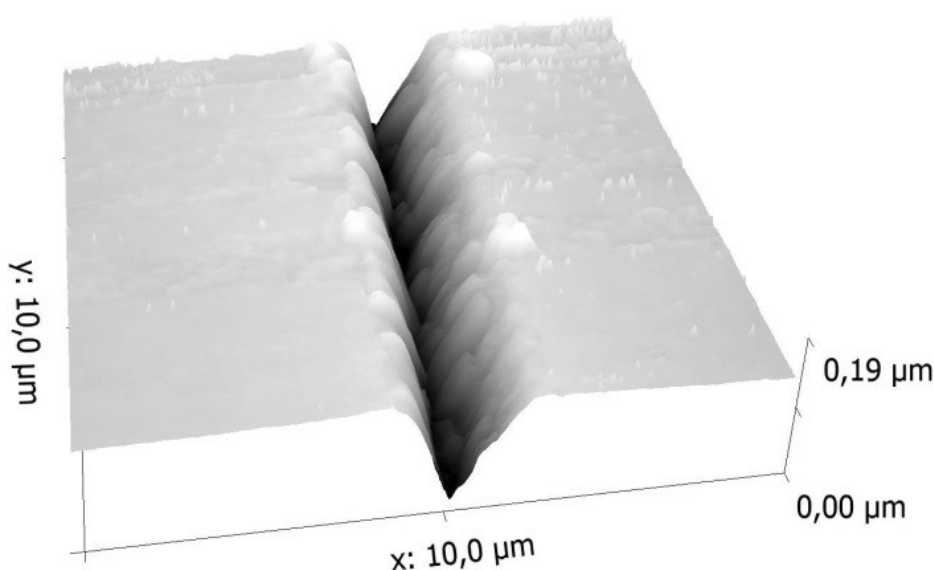


Fig. 4.8. Imaginea 3D-AFM a track-ului obținută cu muchia indentorului realizată prin mecanismul de desprindere ductilă neuniformă, $F_N = 20$ mN, $v = 100$ $\mu\text{m/s}$ [137].

4.2. Duritatea la scratching și corelarea cu mecanismele de deformare

Pentru calculul durității la scratching au fost efectuate măsurările lățimii track-urilor din profilurile secțiunilor transversale obținute la microscopul de forță atomică. După cum este demonstrat în Figura 4.9, lățimea track-ului 'b' pentru track-urile cu acumulări de material (Figura 4.9 a) și fără acumulări (Figura 4.9 b) a fost măsurată în mod diferit. În procesul de scratching realizat prin mecanismul de extrudare plastică, materialul este deplasat în sus și lateral, formând acumulări de material în fața și din părțile laterale ale indentorului, creând astfel o rezistență suplimentară. De aceea, această suprafață suplimentară, care intră în contact cu indentorul, a fost luată în considerație la calculul durității prin măsurarea valorii „b”, așa cum este arătat în figura 4.9 a. Odată cu creșterea vitezei de scratching, mecanismul extrudării

plastice este înlocuit cu mecanismul desprinderii ductile, ceea ce duce la dispariția acumulărilor de material, de aceea pentru acest tip de track-uri lățimea b este măsurată după cum este arătat în figura 4.9 b. Trebuie menționat, că track-urile realizate preponderent prin mecanismul de rupere fragilă au fost excluse din măsurările durtății.

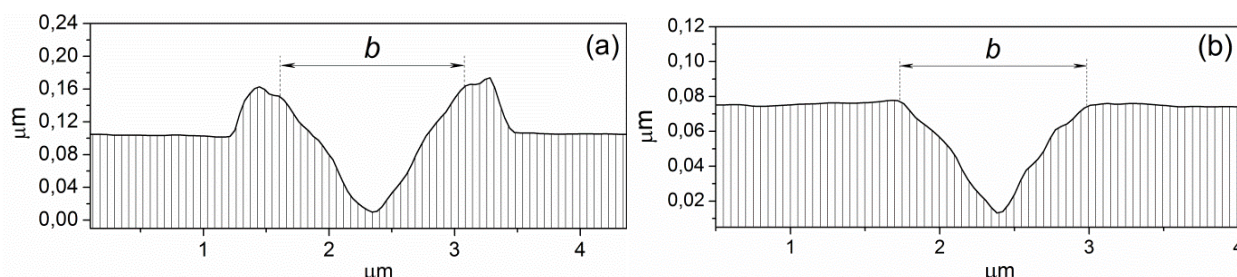


Fig. 4.9. Profilurile secțiunilor transversale a două tipuri de track-uri: (a) - cu acumulări de material ($P = 10$ mN, $v = 20$ $\mu\text{m/s}$, F-tip); (b) – fără acumulări de material ($P = 10$ mN, $v = 200$ $\mu\text{m/s}$, F-tip) [137].

Dependența durtății la scratching de viteza de scratching, sarcina și orientarea indentorului este prezentată în figura 4.10. Modificarea valorilor durtății (H_s) în funcție de orientarea indentorului, viteza de scratching (v) și sarcina normală (F_N) prezintă mai multe particularități caracteristice, care sunt analizate mai jos.

1. Orientarea indentorului. M-tip scratching denotă valori mai mici ale durtății în comparație cu F-tip scratching. Acest efect poate fi cauzat de o deplasare mai ușoară a materialului direct în părțile laterale de-a lungul a două fețe a indentorului la scratching cu muchia înainte, spre deosebire de scratching-ul cu fața înainte, când materialul este acumulat dinainte și apoi deplasat lateral. Același rezultat pe cupru a fost obținut de Kareer ș.a. [108]. Plus la aceasta, în cazul Si, o distrugere fragilă mai intensă la scratching efectuat cu muchia indentorului poate induce o scădere suplimentară a rezistenței materialului, iar în rezultat, și scăderea durtății.

2. Viteza de scratching. Pentru toate sarcinile F_N și ambele orientări ale indentorului, valorile durtății se majorează odată cu viteza de scratching, dar până la valorile de 50-100 $\mu\text{m/s}$, intervalul în care deformarea are loc în special prin intermediul mecanismului de extrudare plastică (Figura 4.7). Odată cu implicarea mecanismului de desprindere ductilă, care are loc pentru $v \geq 50$ $\mu\text{m/s}$ (Figura 4.7) se observă o stabilizare a valorii durtății, care nu se modifică esențial cu majorarea vitezei (Figura 4.10). Acest rezultat este în concordanță cu dependența $V(v)$ (figura 4.6 b), care atestă o stabilizare a valorilor

volumului canalului track-ului pentru $v > 50 \mu\text{m/s}$, ce este în proporționalitate directă cu lățimea track-ului, din care este determinată valoarea duriții. Este de remarcă faptul, că pentru viteza de $300 \mu\text{m/s}$, pentru care mecanismul de desprindere ductilă pură este realizat pentru toate sarcinile aplicate, cu excepția sarcinii de 2 mN , valorile duriții la scratching ating valori apropiate pentru toate sarcinile, ceea ce înseamnă, că în acest caz valoarea duriții devine aproape independentă de sarcină.

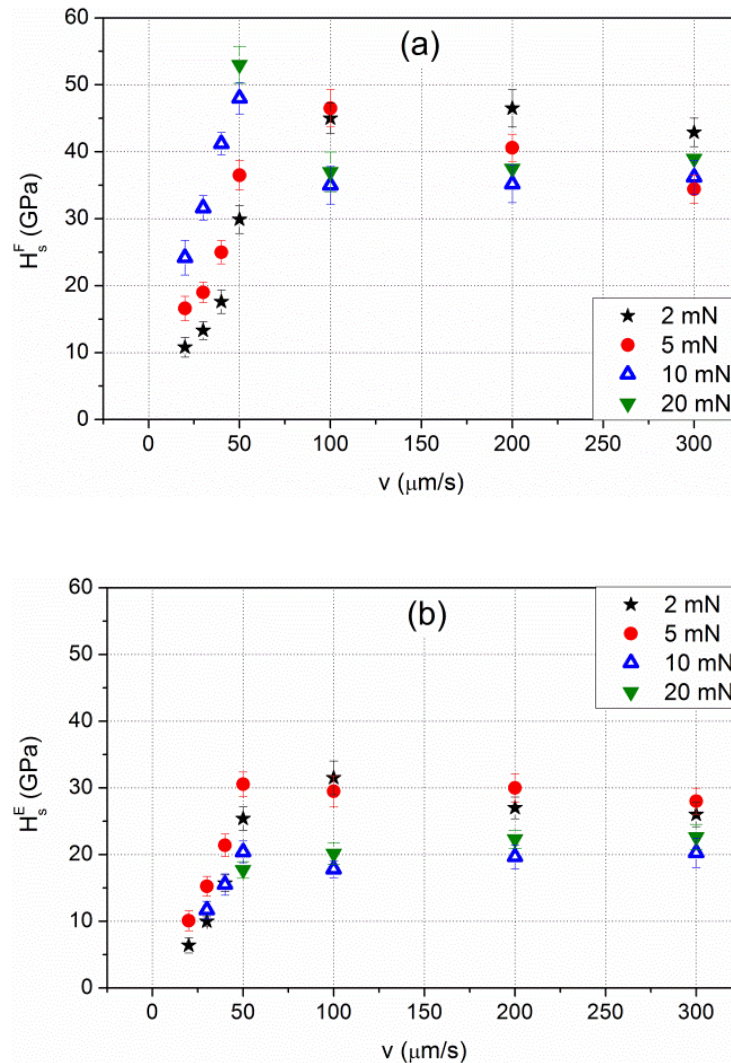


Fig. 4.10. Duriitatea la nanoscratching (H_s) în dependență de viteza de scratching (v) pentru diferite sarcini F_N - 2, 5, 10 și 20 mN: (a) – F-tip scratching, (b) – M-tip scratching [137].

3. Sarcina. În cazul track-urilor efectuate cu fața indenterului (F-tip) pentru viteze mai mici de $50 \mu\text{m/s}$, când principalul mecanism de scratching este extrudarea plastică, aplicarea unor sarcini mai mari rezultă în majorarea valorilor duriții (Figura 4.10 a). După tranziția la mecanismul de desprindere ductilă, la viteza de $100 \mu\text{m/s}$ pentru sarcinile

de 10 și 20 mN, are loc scăderea bruscă a durtității, ceea ce duce la inversarea dependenței durtității de sarcină și durtitatea pentru 2 și 5 mN devine mai mare (Figura 4.10 a). Acest rezultat se explică prin faptul, că tranziția la mecanismul pur de desprindere ductilă pentru aceste sarcini are loc la viteze mai mari și acest proces este mai lent (Figura 4.7). Spre deosebire, în cazul track-urilor M-tip (Figura 4.10 b), valorile H_s pentru track-urile obținute la sarcinile de 10 și 20 mN sunt mai mici decât cele pentru 2 și 5 mN la toate vitezele, inclusiv vitezele mici, ce este rezultatul unei contribuții mai mari a mecanismul de rupere fragilă la scratching cu sarcinile de 10 și 20 mN (Figura 4.7), care induce scăderea durtității.

Reieșind din formula pentru calculul durtității la scratching s-ar părea că ultima exprimă rezistența materialului doar la acțiunea sarcinii normale aplicate la scratching, independent de forța laterală aplicată, care în literatură se analizează separat [37], însă evident aceste două forțe acționează mutual și se influențează reciproc. Acest lucru se confirmă prin durtitatea mai înaltă la scratching (10,8 - 53 GPa), comparativ cu durtitatea la indentare (8 - 10,8 GPa) (Figurile 4.10 (a) și 3.8), ce este cauzat de rezistență adăugătoare, opusă de material forței laterale. Influența reciprocă a forțelor F_N și F_L se confirmă și din următoarele rezultate. Majorarea vitezei de scratching, induse de majorarea forței laterale F_L , acționează similar descreșterii sarcinii normale F_N , rezultând în tranziția mecanismului de deformare de la cel fragil la cel plastic (Figura 4.7). Acest rezultat indică, că majorarea vitezei de scratching permite materialului să reziste la o sarcină normală F_N mai mare fără a implica distrugerea fragilă. Mai mult ca atât, majorarea durtității odată cu majorarea vitezei indică o rezistență mai mare a materialului, care se opune sarcinii normale cu majorarea forței laterale.

Pentru a clarifica influența mutuală a forței normale și forței laterale în procesul de scratching a fost analizată totalitatea forțelor, ce acționează asupra feței dinainte a indentorului Berkovici la deplasarea lui în timpul scratching-ului și asupra materialului situat nemijlocit sub această față (Figura 4.11). φ este unghiul dintre fața și axa indentorului Berkovici egal cu $65,3^\circ$. Două forțe externe sunt aplicate la scratching: forța normală \vec{F}_N și forța laterală \vec{F}_L , ultima din care este determinată de viteza de scratching setată. Forța rezultantă a acestor două forțe este:

$$\vec{F}_R = \vec{F}_N + \vec{F}_L \quad (4.1)$$

În mecanică, forțele și tensiunile sunt divizate în două componente - componenta normală responsabilă de compresiune sau extensiune și componenta tangențială responsabilă de deformarea de forfecare sau alunecare la interfața a doua corpuri. Componenta normală a forței rezultante \vec{F}_R este $\vec{F}_{R(n)}$, iar cea tangențială este $\vec{F}_{R(\tau)}$ (Figura 4.11). Componenta $\vec{F}_{R(n)}$ induce

reacția normală a suprafeței \vec{N} , care de fapt prezintă rezistența materialului la deformare, iar componenta $\vec{F}_{R(\tau)}$ induce forța de frecare \vec{F}_{fr} . Pentru o deplasare laterală uniformă a indenterului la scratching cu o viteză constantă trebuie satisfăcută condiția de echilibru a forțelor:

$$\vec{F}_{R(n)} + \vec{N} + \vec{F}_{R(\tau)} + \vec{F}_{fr} = 0 \quad (4.2)$$

sau

$$F_{R(\tau)} + N - F_{fr} - F_{R(n)} = 0 \quad (4.3)$$

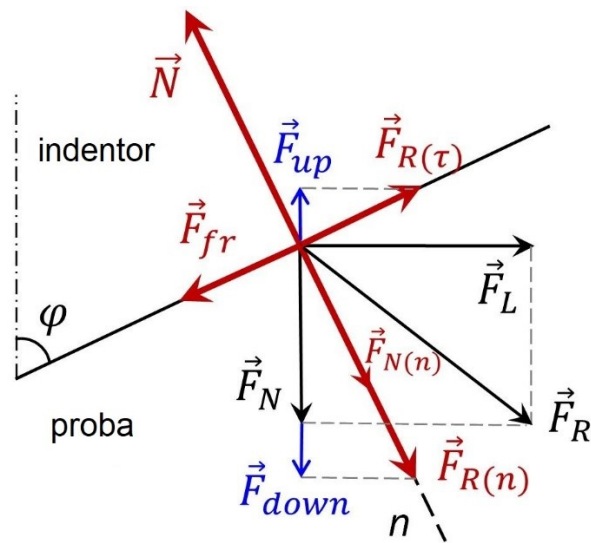


Fig. 4.11. Schema forțelor (starea de echilibru), ce acționează asupra feței indenterului/materialului în procesul de scratching cu fața înainte (în secțiunea transversală).

Spre deosebire de procesul de indentare, unde este aplicată doar forța (sarcina) normală \vec{F}_N , în procesul de scratching se adaugă și forța laterală \vec{F}_L . În rezultat, componenta rezultantă normală $\vec{F}_{R(n)}$ se majorează, ce se vede clar în schema forțelor din figura 4.11: $F_{R(n)} > F_{N(n)}$. În plus, forța laterală \vec{F}_L induce componentă rezultantă tangențială $\vec{F}_{R(\tau)}$. Componenta normală mai mare $\vec{F}_{R(n)}$ duce la adâncirea indenterului în material, pe când componenta tangențială $\vec{F}_{R(\tau)}$ cauzează alunecarea indenterului de-a lungul suprafeței de contact, ce duce la expulzarea indenterului din material. Dar aceste componente adăugătoare, care împing indenterul în jos (\vec{F}_{down}) și în sus (\vec{F}_{up}) se compensează reciproc, deoarece forța \vec{F}_L ca atare este orientată strict orizontal și nu are componente verticale (Figura 4.11). De aceea, din punct de vedere mecanic, pentru un material ideal cu parametri mecanici independenți de condițiile de încărcare, majorarea

\vec{F}_L desinestătător în rezultatul majorării vitezei de scratching nu induce expulzarea indentorului din material și nu cauzează majorarea durității. Prin urmare, majorarea valorilor durității odată cu majorarea vitezei de scratching este legată de „reacția” materialului la majorarea vitezei de scratching.

Majorarea valorilor durității odată cu majorarea vitezei de scratching a fost observată în mai multe lucrări pentru diferite materiale [36-39]. Totodată, a fost demonstrat, la fel, că și la indentare, extensiune și compresiune uniaxială a diferitor materiale (cristaline, nanocristaline, vitroase) creșterea vitezei de deformare contribuie la creșterea valorilor durității și limitei de curgere [122,138-141], adică creșterii rezistenței materialului la deformare. Acest efect se explică prin faptul, că procesele, care au loc la deformarea plastică a materialului au viteze limitate. De exemplu, viteza de alunecare a dislocației individuale într-un material ideal nu poate depăși viteza sunetului în materialul dat, într-un material real viteza este limitată adăugător și de defectele rețelei cristaline.

Viteza de deformare la scratching ($\dot{\epsilon}$) poate fi calculată din formula [142]:

$$\dot{\epsilon} = v \cdot b^{-1} \quad (4.4)$$

unde v este viteza de scratching, iar b este lățimea track-ului.

Tabelul 4.1. Viteza de deformare la scratching în funcție de sarcina aplicată F_N și viteza de scratching v [137].

F_N (mN)	Viteza de deformare la scratching, $\dot{\epsilon}$ (s^{-1})		
	$v = 20 \mu\text{m/s}$	$v = 100 \mu\text{m/s}$	$v = 300 \mu\text{m/s}$
2	16.8	180.2	528.2
5	13.3	114.9	299.1
10	11.8	71.4	223.1

Utilizând această formulă am determinat viteza de deformare la scratching în dependență de viteza de scratching și sarcină (Tabelul 4.1.). Rezultatele au demonstrat, că creșterea vitezei de scratching de la 20 la 300 $\mu\text{m/s}$ pentru aceeași sarcină are ca rezultat o creștere substanțială a vitezei de deformare. După cum a fost menționat mai sus, majorarea vitezei de deformare duce la creșterea rezistenței materialului la deformare, care poate induce modificări în echilibrul forțelor, care acționează la scratching (Figura 4.11).

Forțele, prezentate în schema din Figura 4.11, acționează asupra ariei de contact A_c dintre indentor și material. Creșterea rezistenței materialului, indusă de majorarea vitezei de deformare, duce la creșterea tensiunii normale σ , care acționează din partea materialului asupra indentorului

la interfața indenter-material, în rezultatul căreia crește reacția normală $N = \sigma A_c$. Majorarea forței \vec{N} duce la expulzarea indenterului din material și micșorarea ariei de contact A_c pentru a echilibra forțele $\vec{F}_{R(n)}$ și \vec{N} . În consecință lățimea b a track-ului devine mai mică, ce conform formulelor 2.16 și 2.17 rezultă într-o valoare mai mare a duriității. Deci majorarea duriității la scratching odată cu majorarea vitezei de scratching este legată de majorarea rezistenței materialului induse de majorarea vitezei de deformare.

În cazul unui material fragil, cum este Si, o altă o cauză a majorării duriității odată cu majorarea vitezei poate fi legată de distrugerea fragilă implicată în procesul de deformare la viteze mici, care reduce rezistența materialului și, evident, duritatea. Cu majorarea vitezei de scratching, contribuția distrugerii fragile scade și ca rezultat, duritatea crește.

Deși viteza de deformare crește uniform cu majorarea vitezei de scratching (tabelul 4.1), dependențele $H_s(v)$ (Figura 4.10) demonstrează două intervale distincte: primul interval - pentru $v = (20-50) \mu\text{m/s}$, unde are loc creșterea pronunțată a duriității cu majorarea vitezei de deformare și al doilea interval - pentru $v = (50-300) \mu\text{m/s}$, unde se observă stabilizarea valorilor duriității. Primul interval este controlat de mecanismul de extrudare plastică, în timp ce al doilea - de mecanismul de desprindere ductilă (Figura 4.7). Prin urmare, majorarea vitezei de scratching are o influență diferită asupra duriității în funcție de mecanismul de deformare: la scratching realizat prin mecanismul de extrudare plastică duritatea este extrem de sensibilă la modificarea vitezei, iar la cel de desprindere ductilă - duritatea este practic independentă de viteză, în special în cazul când este atinsă o desprindere ductilă pură (sarcinile de 10 și 20 mN la $v \geq 100 \mu\text{m/s}$) (Figurile 4.7 și 4.10).

Un alt efect interesant stabilit din dependențele $H_s(v)$ constă în faptul, că la trecerea de la mecanismul de extrudare plastică la mecanismul de desprindere ductilă are loc o scădere a duriității, ceea ce denotă o scădere a rezistenței materialului, adică la atingerea unor tensiuni critice materialul este mai ușor deplasat prin desprindere ductilă decât prin extrudare plastică. Scăderea duriității este mai bruscă pentru sarcini mai mari și mai lentă pentru sarcini mai mici (Figura 4.10), cauzată de, respectiv, trecerea bruscă și lentă de la mecanismul de extrudare plastică la cel de desprindere ductilă ((Figura 4.7). În același timp, desprinderea ductilă apare la tensiuni de forfecare suficient de mari obținute la sarcini mari și la viteze de scratching înalte (Figura 4.7).

Cercetarea duriității la scratching a evidențiat încă o particularitate caracteristică, legată de influența sarcinii, care a demonstrat majorarea duriității cu majorarea sarcinii, în special în intervalul de viteze 20-50 $\mu\text{m/s}$, unde prevalează mecanismul de extrudare plastică (Figura 4.10).

Acest efect poate fi identificat ca un efect de scară, însă unul invers efectului cunoscut la indentare, care demonstrează o majorare a durității cu micșorarea sarcinii (Figura 3.8).

Natura fizică a efectelor stabilite pot fi explicate în baza teoriei dislocaționale pentru procesele de deformare, ce au loc la scratching în funcție de mecanismele de deformare. Deformarea plastică la scratching, în afară de procesele de tranziții de fază implică și procese dislocaționale. Mai mult ca atât, anume datorită tranziției în faza metalică plastică β -Sn la scratching-ul Si poate fi realizat mecanismul de extrudare plastică și desprindere ductilă, iar dislocațiile sunt principalii purtători ale deformării plastice. Astfel, cercetările la TEM au demonstrat, că zona de sub track-ul obținut prin tehnologia SPDT, care se bazează pe mecanismul de desprindere ductilă a Si, conține dislocații [34,35,40]. Tratamentul chimic selectiv al track-urilor, precedat de tratament termic, efectuat în această lucrare, a indicat la fel prezența dislocațiilor (Figura 4.12)

Extrudarea plastică a materialului se realizează prin intermediul deplasării (alunecării) dislocațiilor. La majorarea vitezei de scratching crește și viteza de deformare a materialului (Tabelul 4.1), ce necesită o majorare a vitezei de deplasare a dislocațiilor. Este cunoscut, că viteza mai înaltă a dislocației necesită o energie mai înaltă a dislocației, după cum reiese din relația [143]:

$$E_d = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.5)$$

unde E_0 este energia dislocației staționare, v este viteza dislocației în mișcare și c este viteza sunetului în material.

La majorarea vitezei de scratching o energie mai înaltă a dislocației se atinge prin majorarea tensiunilor externe, ce se realizează printr-o adâncire mai mică a indentorului în material și respectiv, micșorarea ariei de contact A_c , pentru aceeași sarcină F_N , ce duce la majorarea tensiunilor ($\sigma = F_N/A_c$) și, în rezultat, majorarea durității H_s . Însă energia crește exponențial cu majorarea vitezei dislocației și la atingerea unor tensiuni externe critice (cele mai înalte valori ale durității) energia dislocațiilor deja nu mai este suficientă pentru a asigura depășirea cu viteză necesară a barierelor potențiale din material, legate atât de structura periodică a cristalului (bariera Paiers), cât și de defectele rețelei cristaline (defecte punctiforme, alte dislocații, defecte de împachetare, s.a.). În rezultat se creează aglomerări de dislocații, care blochează deformarea plastică de mai departe și în care tensiunea internă crește local până la atingerea unor tensiuni interne critice, suficiente pentru pierderea integrității materialului. Aceste

procese inițiază mecanismul de desprindere ductilă, care energetic este mai convenabil pentru realizarea deformației la viteze mari, comparativ cu mecanismul de extrudare plastică. Suplimentar factorului legat de energia dislocațiilor, desprinderea ductilă a materialului este favorizată și prin faptul, că în acest caz materialul nu formează acumulări de material, care opun o rezistență suplimentară deplasării indentorului. De aceea tranziția la mecanismul de desprindere ductilă rezultă în micșorarea durtății H_s (Figura 4.10).

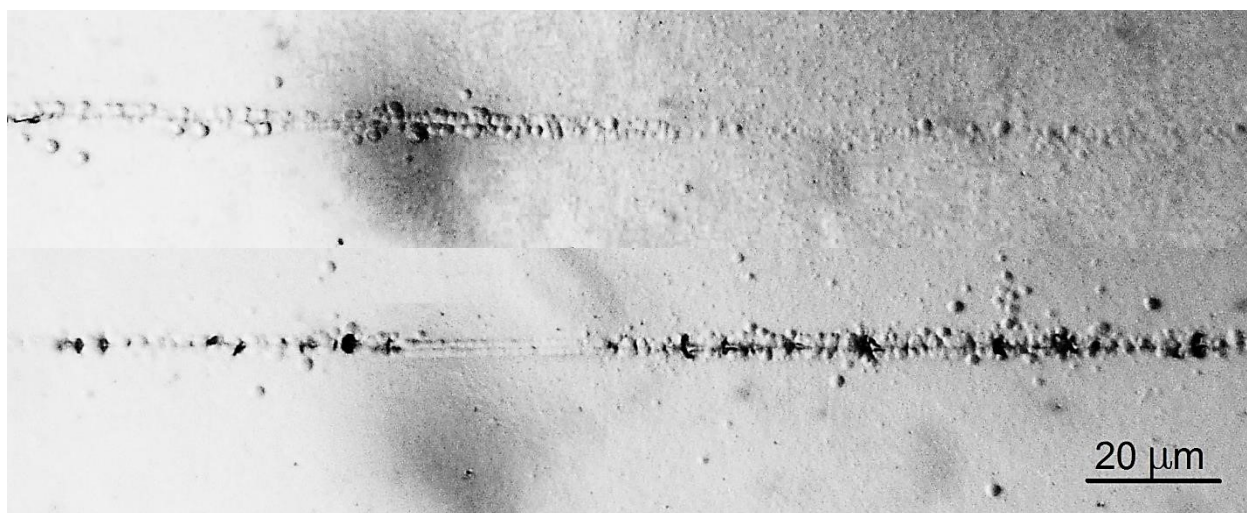


Fig. 4.12. Zonele dislocaționale, prezentate prin gropițe de corodare dislocațională, din jurul track-urilor F-tip, efectuate la viteza $v = 20 \mu\text{m/s}$ și sarcina $F_N = 5 \text{ mN}$ (track-ul de sus) și $F_N = 10 \text{ mN}$ (track-ul de jos).

Majorarea durtății la scratching odată cu majorarea sarcinii F_N în regiunea vitezelor de 20-50 $\mu\text{m/s}$ (Figura 4.10), unde acționează preponderent mecanismul de extrudare plastică poate fi la fel explicat din punct de vedere dislocațional. Cercetarea evoluției zonelor dislocaționale din jurul track-urilor, evidențiate cu ajutorul tratamentului chimic selectiv, a indicat o densitate mai înaltă a dislocațiilor în jurul track-urilor realizate cu sarcini mai mari (Figura 4.12). Densitatea înaltă a dislocațiilor împiedică procesul de alunecare a dislocațiilor și dezvoltarea extrudării plastice, ce rezultă în durificarea deformațională a materialului și majorarea valorilor durtății. Tot din această cauză are loc și dezvoltarea mecanismului de rupere fragilă pentru sarcini mari și viteze mici, în condițiile în care extrudarea plastică este blocată, iar viteza de deformare nu este suficient de mare pentru a asigura dezvoltarea mecanismului de desprindere ductilă (Figura 4.7). Astfel, rezultatele obținute demonstrează, că adâncimea critică, care delimitează regimul plastic de deformare de cel fragil, stabilită la prelucrarea SPDT [40,92] și la scratching [5], nu depinde

doar de unghiul de degajare și raza de curbură a instrumentului/indentorului, dar și de combinația sarcinii și vitezei de scratching.

Atunci când contribuția mecanismului de desprindere ductilă devine majoră ($F_N = (10-20)$ mN în combinație cu $v \geq 100$ $\mu\text{m/s}$ și $F_N = 5$ mN în combinație cu $v \geq 200$ $\mu\text{m/s}$, F-tip scratching) (Figura 4.7, a), duritatea H_s practic nu mai este influențată nici de viteză, nici de valoarea sarcinii (Figura 4.10, a) deoarece în acest caz alunecarea dislocațiilor deja nu mai joacă rolul principal în procesul de deformare, ci ruperea plastică a materialului în zonele cu densitate foarte înaltă a dislocațiilor, care este determinată de tensiunea critică de rupere - o mărime constantă pentru materialul dat atinsă la o anumită combinație „ $F_N - v$ ”. Rezultatele obținute explică foarte bine discrepanța în rezultatele prezentate în literatură referitor la independența [34] și dependența [39] valorilor durității la scratching de viteza de scratching: Gassilloud *et al* [34] au aplicat viteze de zgâriere mai mari (100 $\mu\text{m/s}$), unde predomină mecanismul de desprindere ductilă și unde v nu influențează H_s , spre deosebire de Chavoshi *et al* [39], care au aplicat viteze de zgâriere mai mici (0,1 și 10 $\mu\text{m/s}$), unde predomină mecanismul de extrudare plastică și unde v influențează H_s .

A fost observată încă o particularitate interesantă legată de influența sarcinii asupra mecanismelor de deformare la scratching și anume, pentru track-urile efectuate la sarcini mai mari mecanismul de desprindere ductilă începe să se realizeze la viteze mai mici (Figura 4.7). Această particularitate denotă, că tensiunile înalte necesare pentru dezvoltarea mecanismului de desprindere ductilă sunt atinse la viteze mai mici datorită sarcinii mai mari aplicate, ce se confirmă prin valorile maxime ale durității atinse la viteze mai joase pentru sarcini mai mari: 50 $\mu\text{m/s}$ pentru sarcina (F_N) de 10 și 20 mN, 100 $\mu\text{m/s}$ pentru $F_N = 5$ mN și 200 pentru $F_N = 2$ mN (Figura 4.10).

4.3. Efectul „stick-slip” la scratching-ul Si și influența lui asupra tratamentului chimic selectiv al track-urilor.

După cum a fost deja menționat, cercetarea morfologiei track-urilor a evidențiat, că pentru track-urile realizate prin mecanismele de extrudare plastică (Figurile 4.1 (b) și 4.3 (a)), desprindere ductilă (Figurile 4.3 (b) și 4.8) și cel mixt „extrudare plastică – desprindere ductilă” (Figura 4.4), suprafețele canalului track-ului, precum și a acumulărilor de material au un relief ondulat. Un efect similar, observat la scratching-ul copolimerului de stiren-acrilonitril, a fost explicat prin instabilitatea micromecanică a deformării, cunoscut sub denumirea de efect „stick-

slip” („blocare-alunecare”) [144,145]. O ondulare similară a suprafeței Si prelucrate prin metoda SPDT de desprindere ductilă a fost observată de către Jiwang Yan *et al* fiind de asemenea explicată prin efectul „stick-slip” [40].

Efectul „stick-slip” constă în faptul, că procesul de scratching are loc neomogen, prin alternarea deplasării laterale rapide (alunecării) a indentorului și încetirii (blocării) mișcării lui. Realizarea unei sau altei etape de deformare (alunecare sau blocare) la scratching depinde de relația dintre tensiunea de forfecare externă aplicată $\tau = F_L / A_{cv}$ (unde F_L este forța laterală și A_{cv} este proiecția verticală a ariei de contact) și tensiunea critică τ_{cr} de deformare plastică a materialului [144].

În procesul de scratching, în fața indentorului are loc acumularea materialului extrudat, care blochează („stick”) deplasarea indentorului. Pentru deplasarea în continuare a indentorului este necesară o majorare a tensiunilor externe τ , care are loc din contul majorării forței laterale F_L . Când tensiunile externe ating tensiunea critică $\tau \geq \tau_{cr}$, suficiente pentru deformarea plastică a materialului din fața indentorului, are loc o deplasare în salt și alunecarea indentorului (etapa „slip”), în timpul căreia tensiunile externe scad $\tau < \tau_{cr}$. Apoi începe din nou acumularea materialului și blocarea indentorului, după care vine din nou alunecarea și astfel are loc alternarea etapelor de blocare și alunecarea pe tot parcursul procesului de scratching.

Figura 4.13 demonstrează relieful profilului longitudinal al track-ului, unde se vede clar, că relieful ondulat este caracteristic nu doar acumulărilor de material, dar și canalului track-ului. Porțiunea ascendentă a reliefului acumulărilor de material (porțiunea dintre liniile A și B) corespunde unui relief descendent al canalului track-ului. Pe această porțiune are loc încetinirea deplasării indentorului, ce duce la adâncirea lui datorită intensificării acțiunii forței normale F_N și totodată are loc formarea acumulărilor de material și majorarea tensiunilor de forfecare externe induse de forța laterală F_L . Porțiunea descendentă a reliefului acumulărilor de material (porțiunea dintre liniile C și D) corespunde unui relief ascendent al canalului track-ului. Pe această porțiune are loc alunecarea indentorului cu majorarea vitezei și respectiv, micșorarea influenței F_N , ce duce la ridicarea indentorului; totodată are loc scăderea tensiunilor laterale externe din contul micșorării F_L .

Din măsurările parametrilor reliefului ondulat (amplitudinea medie A_{med} și perioada medie λ_{med} a ondulației) pentru acumulările de material din jurul track-ului a fost stabilit, că amplitudinea A_{med} este sensibilă la modificarea condițiilor de deformare (viteză și sarcina), pe când λ_{med} rămâne practic neschimbat, valoarea medie a cărei este în jur de 400 nm (Figura 4.14). După cum se vede din Tabelul 4.2 majorarea vitezei duce la micșorarea amplitudinii, iar majorarea sarcinii la majorarea ei. Pentru relieful canalului track-ului amplitudinea A_{med} este

ceva mai mică comparativ cu relieful acumulărilor, perioada λ_{med} având aceeași valoare, deoarece, cum a fost demonstrat mai sus procesul de ondulare a reliefului acumulărilor de material și canalului track-ului au loc sincronic.

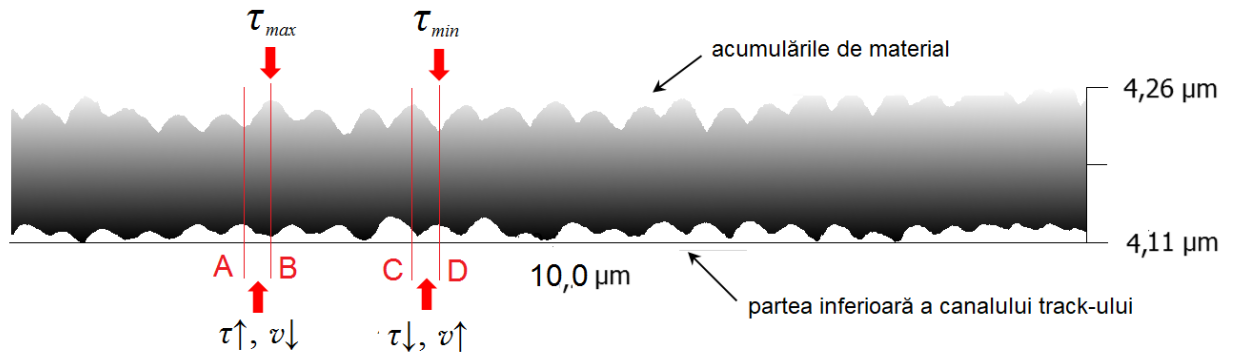
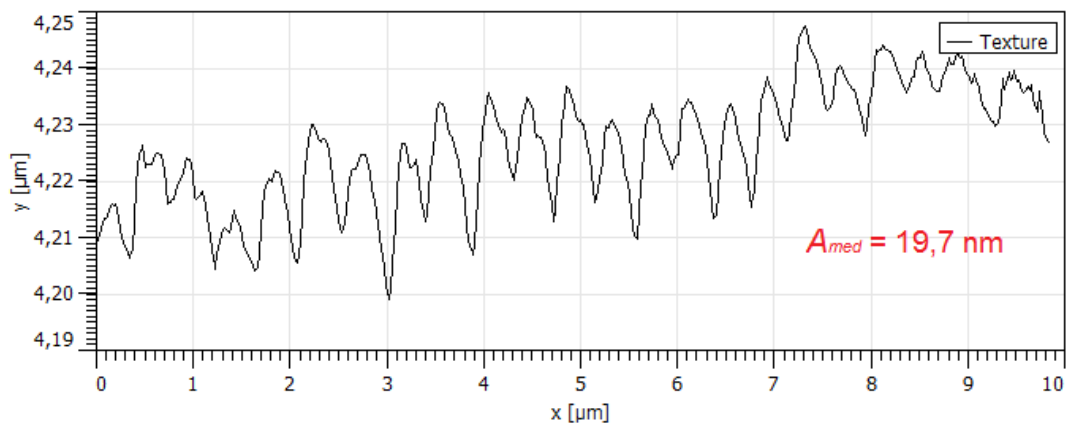
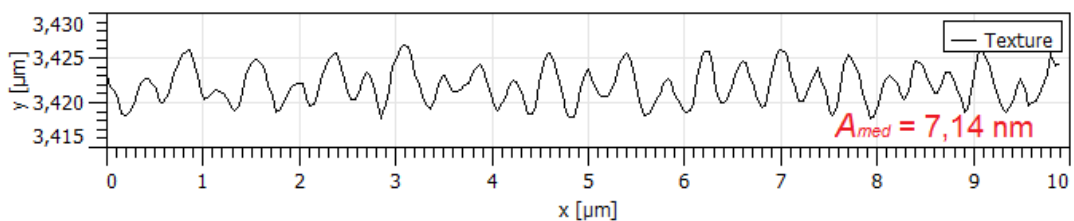


Fig. 4.13. Imaginea AFM a profilul longitudinal al track-ului F-tip, efectuate cu sarcina $F_N = 2\text{mN}$ și viteza de scratching $v = 20 \mu\text{m/s}$.



(a)



(b)

Fig. 4.14. Modificarea amplitudinii medii (A_{med}) a undulațiilor reliefului acumulărilor de material din jurul track-urilor F-tip efectuate cu sarcina de 2 mN cu majorarea vitezei de scratching v de la $20 \mu\text{m/s}$ (a) la $100 \mu\text{m/s}$ (b).

Tabelul 4.2 Modificarea amplitudinii medii A_{med} a undulației pentru relieful acumulărilor de material din jurul track-urilor F-tip în dependență de viteză și sarcină.

Sarcina P, mN	Amplitudinea medie A_{med} a undulației acumulărilor, nm			
	$v = 20 \mu\text{m/s}$	$v = 50 \mu\text{m/s}$	$v = 100 \mu\text{m/s}$	$v = 200 \mu\text{m/s}$
2	19,7	9,2	7,1	5,7
5	26,8	10,2	4,0	-
10	30,0	14,4	-	-
20	-	25,7	21,4	18,0

Datorită reliefului ondulat al suprafeței track-urilor, atât a canalului, cât și a acumulărilor de material extrudat și datorită mecanismelor de deformare diferite, realizate în procesul de scratching, a fost posibil de a obține o textură specifică a reliefului în zona track-urilor în urma tratamentul chimic selectiv, utilizând metoda prezentată în capitolul 2. În rezultatul tratamentului chimic selectiv pe suprafața track-urilor au fost obținute figuri de corodare chimică de origine nedislocațională, dar care sunt rezultatul inducerii unei activități chimice locale sporite în urma deformării materialului la scratching. Track-urile obținute în diferite condiții de deformare (sarcina, viteza, orientarea indentorului, direcția de scratching și durata tratamentului chimic) au demonstrat diferite forme a figurilor de corodare chimică (Figura 4.15, 4.16).

Pentru tratamentul chimic selectiv au fost utilizate track-urile fără distrugeri fragile, adică track-urile F-tip, realizate prin mecanisme de extrudare plastică, desprindere ductilă și combinația lor. Track-urile M-tip nu au fost potrivite pentru obținerea texturării, dat fiind faptul, că aceste track-uri în majoritatea cazurilor sunt realizate cu implicarea mecanismului de rupere fragilă, care după tratamentul chimic nu au demonstrat obținerea figurilor de corodare de forme regulate.

Track-urile efectuate la sarcina $F_N \leq 10$ mN și viteza de $50 \mu\text{m/s}$, după tratamentul chimic selectiv indică formarea unor figuri de corodare de forma unor prisme patrulatere plate cu laturile paralele cu direcția $\langle 110 \rangle$ și paralele cu direcția track-ului în cazul scratching-ului în direcția $\langle 110 \rangle$ (Figura 4.15) și laturile rotite cu 45° față de direcția de scratching în cazul scratching-ului în direcția $\langle 100 \rangle$ (Figura 4.16). Orientarea figurilor de corodare este determinată de simetria cristalografică de ordinul patru al planului (100) și de activitatea chimică sporită în direcția $\langle 110 \rangle$, caracteristică Si [146,147]. Cu majorarea sarcinii ($F_N = 20$ mN) figurile de corodare obțin forma unor piramide inverse (Figura 4.15 (f) și (g)), ce poate fi explicat prin majorarea amplitudinii de undulație a reliefului track-ului (Tabelul 4.2), care induce corodarea în adâncime, comparativ cu corodarea laterală în cazul sarcinii mai mici și respectiv, a amplitudinii

mai mici. Plus la aceasta, și mecanismul de desprindere ductilă poate induce adăugător o activitate chimică sporită a atomilor pe suprafața track-ului.

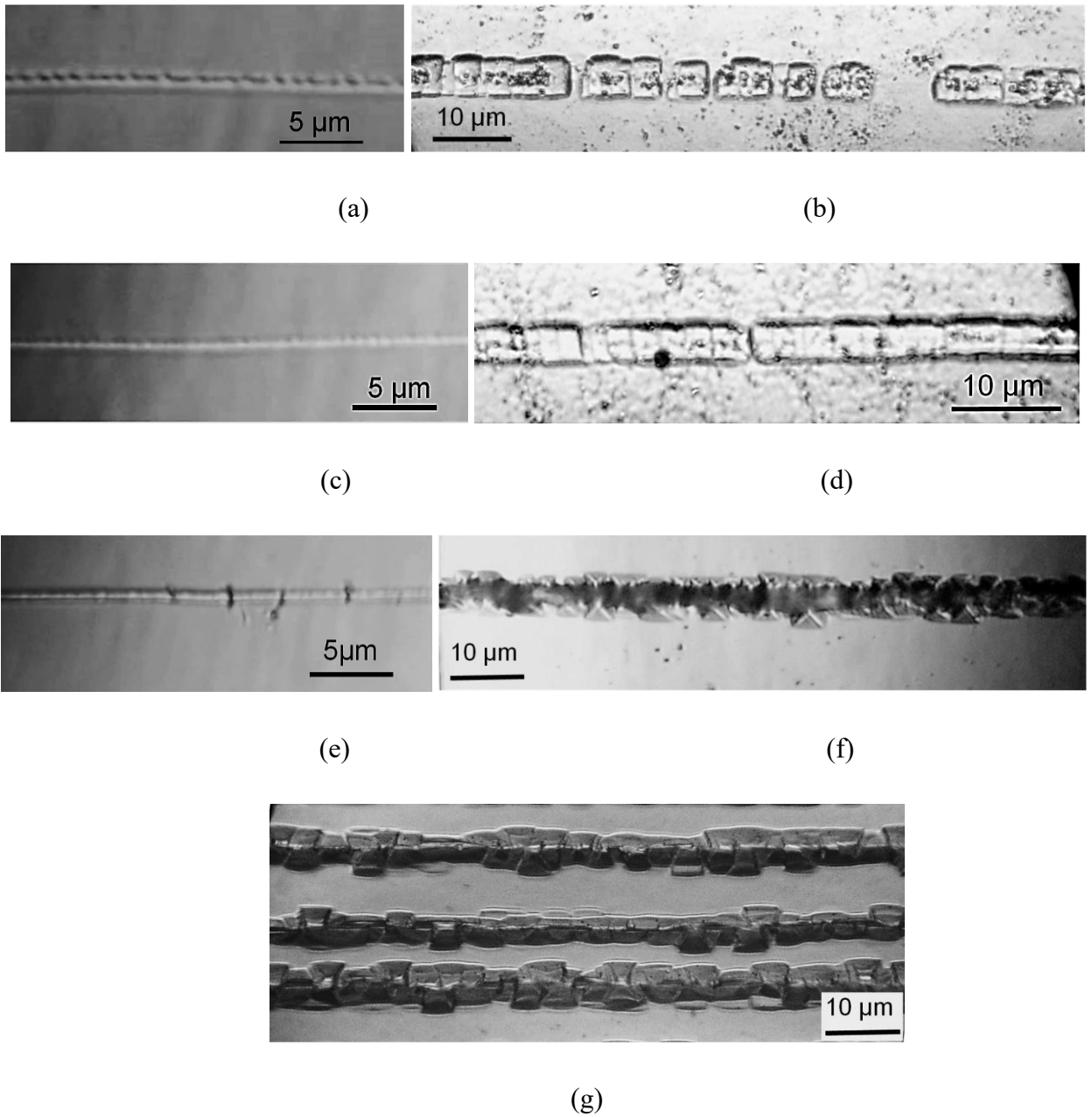


Fig. 4.15. Aspectul track-urilor F-tip până (a, c, e) și după (b, d, f, g) tratamentul chimic selectiv, efectuate cu indentorul Berkovici la sarcina F_N de 10 mN (a-d) și 20 mN (e-g); și viteza de scratching v de 50 $\mu\text{m/s}$ (a, b, e, f), 100 $\mu\text{m/s}$ (c, d) și 300 $\mu\text{m/s}$ (g). Direcția de scratching $\langle 110 \rangle$. Durata tratamentului chimic – 25 s [148,149].

Odată cu majorarea vitezei de scratching se observă o contopire a figurilor de corodare (de comparat (b) cu (d) și (f) cu (g) în Figura 4.15), datorită micșorării amplitudinii și, în rezultat, intensificării corodării laterale pentru aceeași durată a tratamentului chimic. Fiecărei valori a ondulației îi corespunde o durată optimală a tratamentului chimic selectiv – majorarea duratei duce la transformarea piramidelor inverse în trunchiuri de piramide sau prisme (Figura 4.16).

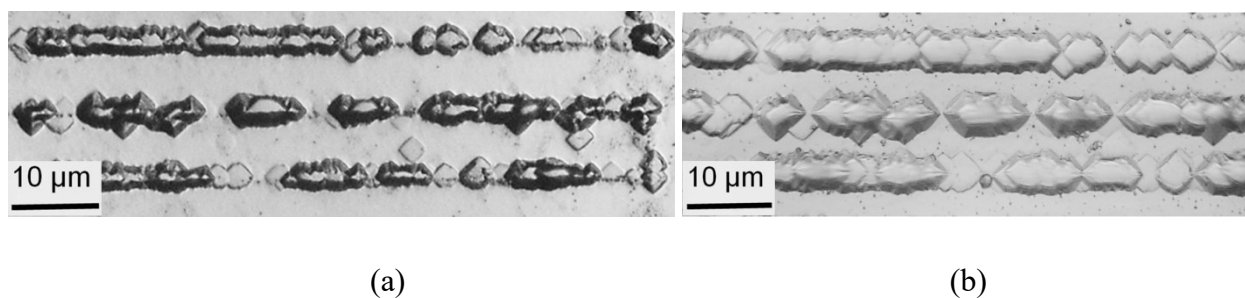


Fig. 4.16. Figurile de corodare pe suprafața track-urilor M-tip efectuate cu indentorul Vickers, direcția de scratching $\langle 100 \rangle$, $F_N = 20$ mN, $v = 300$ $\mu\text{m/s}$ și durată tratamentului chimic de 25 s (a) și 50 s (b).

Diferența dintre forma figurilor de corodare pentru track-urile efectuate cu aceeași sarcină de 20 mN, viteză de 300 $\mu\text{m/s}$ și durată tratamentului chimic de 25 s prezentate în Figura 4.15 (g) și Figura 4.16 (a) se explică prin utilizarea diferitor indentori - Berkovici (Figura 4.15) și Vickers (Figura 4.16). Piramida tetraedrică Vickers, având o rază de curbură la vârful (R) de 3 μm - mult mai mare comparativ cu piramida triedrică Berkovici ($R = 200$ nm), induce un grad de deformare mult mai mic, în special la adâncimi mai mici de 250 nm [8], pentru care deformarea are loc preponderent cu partea sferică a indentorului (adâncimea de scratching pentru sarcini $F_N \leq 20$ mN pentru ambii indentori - Berkovici și Vickers nu depășesc adâncimea de 200 nm). Acest fapt a dus la obținerea cu indentorul Vickers a unui track M-tip la sarcina de 20 mN fără distrugeri fragile și totodată a unui relief al track-ului cu o amplitudine mai mică a ondulației comparativ cu aceleași condiții de scratching cu indentorul Berkovici. În rezultat, după tratamentul chimic la o aceeași durată de 25 s în loc de piramide inverse (Figura 4.15 (g)) s-au obținut trunchiuri de piramide (Figura 4.16 (a)), care la majorarea duratei de tratament s-au corodat adăugător lateral (Figura 4.16 (b)).

Astfel, rezultatele obținute au demonstrat, că amplitudinea ondulației reliefului track-ului în combinație cu mecanismul de deformare și durată tratamentului chimic sunt factorii principali, care determină forma figurilor de corodare, care pot fi obținute pe suprafața track-urilor.

4.4. Concluzii la capitolul 4.

1. Cercetările Si (100) la nanoscratching în intervalul de sarcini $F_N = (2-20)$ mN și viteze de scratching $v = (20-300)$ $\mu\text{m/s}$ au demonstrat că formarea track-ului este controlată de trei mecanisme principale de deformare: (i) rupere fragilă, (ii) extrudare plastică, (iii) desprindere ductilă, precum și combinația lor, ultimele două fiind posibile datorită tranziției în faza metalică plastică Si-II.

2. În premieră, în urma analizei multilaterale calitative și cantitative a morfologiei track-urilor, a fost determinată evoluția și contribuția relativă a fiecărui mecanism în procesul de deformare, în funcție de viteza de scratching v , sarcina F_N și orientarea indentorului (F-tip și M-tip), rezultatele fiind sistematizate și prezentate sub formă de diagramă („mapping”).

3. A fost constatat, că majorarea vitezei de scratching duce la următoarea succesiune de transformări în mecanismele de deformare: „rupere fragilă \rightarrow extrudare plastică \rightarrow desprindere ductilă”. Majorarea F_N influențează diferit asupra evoluției mecanismelor de deformare în dependență de viteza de scratching: pentru $v < 50$ $\mu\text{m/s}$ – favorizează dezvoltarea mecanismul de rupere fragilă, iar pentru $v \geq 100$ $\mu\text{m/s}$ – a celui de desprindere ductilă. F-tip scratching este controlat în special de mecanismele de extrudare plastică și desprindere ductilă, iar M-tip – de mecanismul, de rupere fragilă și desprindere ductilă neuniformă. Tranziția de la un mecanism la altul, odată cu modificarea condițiilor de deformare (viteza și sarcina), are loc treptat, ce subînțelege combinarea mai multor mecanisme și dezvoltarea unor mecanisme mixte de deformare.

4. În premieră a fost stabilită o sensibilitate diferită a durității la scratching H_s față de viteza de scratching (v) și sarcină (F_N) în funcție de mecanismul de deformare. Astfel, dependențele $H_s(v)$ pentru diferite sarcini au demonstrat, că majorarea v și F_N duce la o majorare pronunțată a durității în intervalul de viteze $v = (20-50)$ $\mu\text{m/s}$, controlat de mecanismul de extrudare plastică, spre deosebire de intervalul $v = (50-300)$ $\mu\text{m/s}$, controlat de mecanismul de desprindere ductilă, în care duritatea este practic independentă de v și F_N . Efectul stabilit a fost explicat în lumina proceselor dislocaționale, care stau la baza fiecărui mecanism.

5. A fost stabilită influența vitezei de scratching și sarcinii asupra reliefului ondulat al suprafeței track-urilor, cauzat de efectul „stick-slip”. Astfel, majorarea F_N și micșorarea v induce o creștere a amplitudinii medii a ondulației A_{med} , în timp ce perioada medie a ondulației λ_{med} nu a demonstrat o sensibilitate vizibilă la modificarea F_N și v . Datorită reliefului ondulat a fost posibilă obținerea unor figuri de corodare chimică specifice pe suprafața track-urilor, forma cărora depinde de amplitudinea ondulației A_{med} și durata tratamentului chimic.

6. A fost demonstrat, că în anumite regimuri de încărcare (combinația F_N , v și orientarea indentorului) indentorul piramidal Berkovici, cu o rază de curbură la vârf de zeci și sute de ori mai mic decât la instrumentele utilizate până acum la SPDT și scratching, poate fi cu succes utilizat pentru obținerea unor nanostructuri și suprafețe nanostructurate ale Si. Spre exemplu în această lucrare, în premieră a fost obținut un nanocanal ductil de forma „V”, utilizând indentorul Berkovici.

Concluzii generale și recomandări

Rezultatele obținute în această lucrare au permis de a formula următoarele **concluzii generale** importante, ce țin de procesele de tranziții de fază și mecanismele de deformare la nanoindentarea, microindentarea și nanoscratching-ul Si(100) în funcție de condițiile de încărcare (menținere îndelungată sub sarcină, viteza de deformare și sarcina aplicată):

1. A fost demonstrat, că la nanoindentarea Si (100) la temperatura camerei în regim de menținere îndelungată sub sarcină, datorită tranziției fazei Si-I în faza metalică plastică Si-II, are loc dezvoltarea procesului de fluaj, care duce la formarea efectului de descărcare “kink pop-out” pe curbele $P-h$. În premieră a fost stabilit, că acest efect este cauzat de formarea benzilor de a-Si în zona dislocațională foarte densă, în rezultatul activității dislocaționale și restructurării acestei zone la descărcare; spre deosebire de efectul „elbow”, la fel, cauzat de formarea a-Si, dar în nemijlocita apropiere de indenter, în rezultatul tranziției din fazele Si-III, Si-XII și Si-II [115,150,151].

2. A fost constatat, pe baza amprentelor Vickers, că indentarea induce o scădere remanentă a rezistenței electrice (ΔR_i) în zona deformată după descărcare, valoarea cărei crește cu majorarea timpului de menținere sub sarcină (t_h), care însă are o tendință de saturație. Efectul scăderii ΔR_i și intensificarea lui cu majorarea t_h a fost explicat prin formarea fazei a-Si de presiune înaltă din zona dislocațională, la fel și a fazelor semimetalice Si-III/Si-XII, care posedă rezistivitate mai scăzută comparativ cu Si-I [134].

3. În urma analizei multilaterale calitative și cantitative a morfologiei track-urilor la nanoscratching-ul Si (100) în intervalul de sarcini $F_N = (2-20)$ mN și viteze de scratching $v = (20-300)$ $\mu\text{m/s}$, în premieră a fost determinată evoluția și contribuția relativă a mecanismelor de deformare (rupere fragilă, extrudare plastică și desprindere ductilă) în procesul de scratching, în funcție de v , F_N și orientarea indenterului (F-tip și M-tip), rezultatele fiind sistematizate în formă de diagramă („mapping”) [137,148].

4. În premieră a fost stabilită o sensibilitate diferită a durității la scratching H_s față de v și F_N în funcție de mecanismul de deformare: la deformarea controlată de mecanismul de extrudare plastică are loc o majorare pronunțată a valorilor H_s cu majorarea v și F_N , iar la deformarea controlată de mecanismul de desprindere ductilă duritatea H_s este practic independentă de v și F_N . Efectul stabilit a fost explicat în lumina proceselor dislocaționale, care stau la baza fiecărui mecanism [137,148].

5. A fost constatat, că undulația reliefului suprafeței track-urilor, cauzată de efectul „stick-slip”, este sensibilă la modificarea vitezei de scratching v și a sarcinii F_N și anume, amplitudinea undulației A_{med} este direct proporțională cu F_N și invers proporțională cu v . S-a dovedit, că relieful ondulat cauzează obținerea unor figuri de corodare chimică specifice pe suprafața track-urilor, forma cărora depinde de amplitudinea undulației A_{med} și durata tratamentului chimic și deci, poate fi dirijată [148,149,152].

Astfel, scopul și obiectivele lucrării au fost totalmente atinse, iar rezultatele obținute prezintă valoare atât din punct de vedere fundamental, cât și din cel aplicativ. Aspectul fundamental ține de soluționarea problemei importante a fizicii plasticității și durabilității, și anume elucidarea mecanismelor de deformare și influența lor asupra proprietăților mecanice a materialelor. De menționat, că cercetările sus-numite au fost realizate la microscară și nanoscară, actualitatea și relevanța cărora este indiscutabilă în era dezvoltării vertiginoase a nanotehnologiilor, în care Si ocupă un loc important.

În contextul utilizării Si în sistemele MEMS și alte dispozitive miniaturale pentru fabricarea cărora actualmente se pune accentul pe dezvoltarea tehnologiilor de micro-nanostructurare mecanică și prelucrare mecanică ultrafină a suprafeței materialului, rezultatele obținute prezintă și aspect aplicativ, care se regăsește în recomandările prezentate mai jos:

1. La fabricarea și utilizarea microdispozitivelor și nanodispozitivelor în baza Si trebuie ținut cont, că acțiunea de lungă durată a sarcinii concentrate (punctiforme) în microvolum și nanovolum poate duce la fluajul materialului, chiar și la temperatura camerei și respectiv, scăderea durității materialului, la fel și la sporirea fragilității materialului în aceste condiții. În zona acțiunii sarcinii concentrate, chiar și după descărcare completă poate rămâne o regiune de o rezistență electrică scăzută.

2. Rezultatele obținute la nanoscratching-ul Si au demonstrat, că în anumite regimuri de încărcare (combinația F_N , v și orientarea indentorului) indentorul piramidal Berkovici, cu o rază de curbură la vârf de zeci și sute de ori mai mic decât la instrumentele utilizate până acum la SPDT și scratching, poate fi cu succes utilizat pentru obținerea unor nanostructuri și suprafețe nanostructurate ale Si. Spre exemplu, în această lucrare *în premieră* a fost obținut un nanocanal ductil de forma „V” de o adâncime de 50 nm. Acest rezultat oferă posibilități noi de utilizare a instrumentului piramidal sau conic cu o rază de curbură destul de mică (~200 nm) pentru nanotexturarea rapidă ultrafină a suprafeței Si, cu potențiale aplicații în fotovoltaică (celule solare), biomedicină (dispozitive microfluidice și nanofluidice), MEMS, ș.a.

3. Track-urile de nanoscratching prezintă un potențial pentru obținerea unor figuri de corodare chimică (piramide inverse sau prisme) pe suprafața lor cu posibilitatea de ajustare a formei și dimensiunii acestor figuri prin modificarea condițiilor de scratching și tratamentului chimic selectiv. Acest proces de prelucrare mecano-chimică poate fi utilizat la obținerea unor suprafețe texturate a Si pentru majorarea eficienței celulelor solare.

Bibliografie:

1. GILMAN, J.J. Metallization at microindentations. În: *Mater. Res. Soc. Proc.*, 1992, vol. 276, pp.191-196. ISSN 0272-9172.
2. PHARR, G.M. The Anomalous Behavior of Silicon During Nanoindentation. În: *Mater. Res. Soc. Proc.*, 1991, vol. 239, pp. 301-312. ISSN 1946-4274.
3. JULIANO, T., GOGOTSI, Y., DOMNICH, V. Effect of indentation unloading conditions on phase transformation induced events in Silicon. În: *J. Mater. Res.*, 2003, vol. 18(5), pp. 1192-1201. ISSN 0884-2914.
4. JASINEVICIUS, R.G. et. al. Surface amorphization in diamond turning of silicon crystal investigated by transmission electron microscopy, În: *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, vol. 272, pp. 174-178. ISSN 0022-3093.
5. GOGOTSI, Y. et. al. Raman microspectroscopy analysis of pressure-induced metallization in scratching of silicon. În: *Semicond. Sci. Technol.*, 2001, vol. 16(5), pp. 345-352. ISSN 0268-1242.
6. БОЯРСКАЯ, Ю.С., ГРАБКО, Д.З., КАЦ, М.С. *Физика процессов микроиндентирования*. Кишинев: Штиинца, 1986, 294 с.
7. SAKA, H. et al. Transmission electron microscopy of amorphization and phase transformation beneath indents in Si. În: *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 1971-1982. ISSN 0141-8610.
8. SHIKIMAKA, O., GRABCO, D. Deformation created by Berkovici and Vickers indenters and its influence on surface morphology of indentations for LiF and CaF₂ single crystals. În: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41(7). pp. 1-6. ISSN 0022-3727.
9. DOMNICH, V. and GOGOTSI, Y. Phase transformations in Silicon under contact Loading. În: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2002, vol. 3, pp. 1-36. ISSN 1606-5131.
10. BRADBY, J.E. et al. Spherical indentation of compound semiconductors. În: *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 1931-1940. ISSN 0141-8610.
11. LORENZ, D. et al. Pop-in effect as homogenous nucleation of dislocations during nanoindentation. În: *Phys. Rev. B*, 2003, vol.67, pp. 13-16. ISSN 2469-9950.
12. LLOID, S.J., MOLINA-ALDAREGUIA, J.M. AND CLEGG, W.J. Deformation under nanoindents in sapphire, spinel and magnezia examined using transmission electron microscopy. În: *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 1963-1970. ISSN 0141-8610.

13. GRABCO, D., SHIKIMAKA, O., HAREA, E. Translation-rotation plasticity as basic mechanism of plastic deformation in macro-, micro- and nanoindentation processes . În: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, pp. 1-9. ISSN 0022-3727.
14. ROZHANSKII, V.N. et al. Dislocation and crowdien plasticity of corundum al room temperature. În: *Phys. Stat. Sol.*, 1970, vol. 41, pp. 579-590. ISSN 0370-1972.
15. GOLOVIN, YU.I., TYURIN, A.I., FARBER, B.YA. Time-dependent characteristics of materials and micromechanisms of plastic deformation on a submicron scale by a new pulse indentation technique. În: *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 1857-1864. ISSN 0141-8610.
16. KHAYYAT, M.M.O., HASKO, D.G., and CHAUDHRI, M.M. Effect of sample temperature on the indentation induced phase transitions in crystalline Silicon. În: *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, pp. 083515/1-7. ISSN 0021-8979.
17. DOMNICH, V., et al. Temperature Dependence of Silicon Hardness: Experimental Evidence of Phase Transformations, În: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2008, vol. 17(1), pp. 33-41. ISSN 1606-5131.
18. DOMNICH, V., GOGOTSI, Y., and DUB, S., Effect of Phase Transformations on the Shape of Unloading Curve in the Nanoindentation of Silicon, În: *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76(16), pp. 2214-2216. ISSN 0003-6951.
19. FUJISAWA, N., et al. Indentation-induced phase transformations in silicon as a function of history of unloading, În: *J. Mater. Res.*, 2008, vol.23(10), pp. 2645-2649. ISSN 0884-2914.
20. GRABCO, D. et al. Thermal evolution of the deformation zones at microindentation of the different type crystals. În: *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 2207-2215. ISSN 0141-8610.
21. MYSHLYAEV, M.M., NIKITENKO, V.I., NESTERENKO V.I. Dislocation structure and macroscopic characteristics of plastic deformation at creep of silicon crystals. În: *Phys. Stat. Sol.*, 1969, vol.36, pp. 89-96. ISSN 0097-1111.
22. TAYLOR, T.A. and BARRETT, C. R. Creep and recovery of silicon single crystals. În: *Mater. Sci. Eng.*, 1972, vol. 10, pp. 93-102. ISSN 0025-5416.
23. HU, J.Z. and SPAIN, I.L. Phases of silicon at high pressure. În: *Sol. St. Commun.* 1984, vol. 51, pp. 263-266. ISSN 0038-1098.
24. BESSON, J.M. et al. Electrical properties of semimetallic silicon III and semiconductive silicon IV at ambient pressure. În: *Phys. Rev. Lett.* 1987, vol. 59, pp. 473-476. ISSN 1079-7114.

25. PILTZ, R.O. et al. Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase. *În: Phys. Rev. B* 1995, vol. 52, pp. 4072-4085. ISSN 2469-9950.
26. MINOMURA, S. Pressure-induced transitions in amorphous silicon and germanium. *În: J. Phys. Colloques*, 1981, 42(C4), pp. 181-188. ISSN 0449-1947.
27. MANN, A.B. et al. Contact resistance and phase transformations during nanoindentation of silicon, *Phil. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 1921-1929. ISSN 0141-8610.
28. RUFFELL, S. et al. Identification of nanoindentation-induced phase changes in silicon by in situ electrical characterization. *În: J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, pp. 083531/1-7. ISSN 0021-8979.
29. MINOWA, K. and SUMINO, K. Stress-induced amorphization of silicon crystal by mechanical scratching, *În: Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 69, pp. 320-322. ISSN 1079-7114.
30. MORRIS, J.C. and CALLAHAN, D.L. Origins of microplasticity in low-load scratching of silicon. *În: J. Mater. Res.*, 1994, vol. 9(11), pp. 2907-2913. ISSN 0884-2914.
31. TANIKELLA, B.N. et al. Phase transformations during microcutting tests on Silicon. *În: Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69., pp. 2870-2872. ISSN 0003-6951.
32. MYLVAGANAMA, K. and ZHANG, L.C. Effect of bet-5 Si on the indentation of monocrystalline silicon. *În: Applied Mechanics and Materials*, 2012, vol. 117-119, pp. 666-669. ISSN 1660-9336.
33. CHEN, Y-L. et al. Ductile cutting of silicon microstructures with surface inclination measurement and compensation by using a force sensor integrated single point diamond tool. *În: J. Micromech. Microeng.* 2016, vol. 26(2), 02502/1-9. ISSN 0960-1317.
34. GASSILLOUD, R. et al. Deformation mechanisms of silicon during nanoscratching. *În: Phys. Stat. Sol. a.*, 2005, vol. 202(15), pp. 2858-2869. ISSN 1862-6300.
35. WU, Y.Q. et al. Nanoscratch-induced deformation of single crystal silicon. *În: J. Vac. Sci. & Technol. B*, 2009, vol. 27(3), pp. 1374-1377. ISSN 0734-211X.
36. JANKOWSKI, A. F. et al. High strain-rate scratch testing of nanoscale materials. *În: Proceeding of the Twenty-first International Offshore and Polar Engineering Conference*, 19 - 24 June, 2011, Maui, Hawaii, USA, pp. 710-717. ISSN 1098-6189.
37. MAAN, N., BROESE, A., GROENOU, V. Low speed scratch experiments on steels. 1977, *În: Wear*, vol. 42(2), pp. 365-390. ISSN 0043-1648.
38. BOIARSKAYA, Y. S. and GRABCO, D. Z. Influence of some factors on the hardness determined by scratching. *În: Zavodskaya Laboratoriya*, 1965, vol. 31(8), pp. 1004-1009. ISSN 0321-4265.

39. CHAVOSHI, S. Z. et al. High temperature nanoscratching of single crystal silicon under reduced oxygen condition. *În: Mat. Sci. Eng. A*, 2017, vol. 684, pp. 385-393. ISSN 0921-5093.
40. JIWANG, Y. et al. Fundamental investigation of subsurface damage in single crystalline silicon caused by diamond machining. *În: Precis. Eng.*, 2009, vol. 33, pp. 378-386. ISSN 0141-6359.
41. YAN, J. et al. Transmission electron microscopic observation of nanoindentations made on ductile-machined silicon wafers. *În: Appl. Phys. Lett.* 2005, vol. 87(21), 211901/1-3. ISSN 0003-6951.
42. PIZANI, P. S., JASINEVICIUS, R. G. and ZANATTA, R. A. Non-hydrostatic pressure induced structural phase transitions of silicon analyzed by Raman scattering. *În: Defect. diffus. forum.*, 2006, vol. 258-260, pp. 276-281. ISSN 1662-9507.
43. ВАЛЬКОВСКАЯ, М. И., ПУШКАШ, Б. М., МАРОНЧУК, Э. Е. *Пластичность и хрупкость полупроводниковых кристаллов при испытаниях на микротвердость*. Кишинев: Штиинца, 1984, 107 с. ISBN: 5-376-00283-7.
44. ПШЕНИЧНОВ, Ю. П. *Выявление тонкой структуры кристаллов*. Москва: Металлургия, 1974. 528 с.
45. *Энциклопедия неорганических материалов* (в двух томах). Под ред. И. М. ФЕДОРЧЕНКО, Киев: Главн. Ред. Укр. Сов. Энцикл., 1977, I том – 840 с., II том – 813 с.
46. МИЛЬВИДСКИЙ, М. Г., ОСВЕНСКИЙ, В. Б. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников*. Москва: Металлургия, 1984. 256 с.
47. GILMAN, J. J. Flow of covalent solids at low temperatures. *În: J. Appl. Phys.*, vol. 46(12), 1975, pp. 5110-5113. ISSN 0021-8979.
48. SUZUKI, T. and OHMURA, T. Ultra-microindentation of silicon at elevated temperatures. *În: Philos. Mag. A.*, 1996, 74(5), pp. 1073-1084. ISSN 0141-8610.
49. VOYIADJIS, G. Z. and FAGHINI, D. Variable (intrinsic) material length scale for face-centred cubic metals using nano-indentation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 2011, vol. 224, pp. 123-147. ISSN 1740-3499.
50. GAO Y. X., FAN, H. A micro-mechanism based analysis for size-dependent indentation hardness. *În: J. Mater. Sci*, 2002, vol. 37, pp. 4493-4498. ISSN 0022-2461.
51. КОНЦЕВОЙ, Ю. А., ЛИТВИНОВ, Ю. М., ФАТТАХОВ, Э. А. *Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур*. Москва: Радио и связь, 1982, 240 с.

52. ȘIKIMAKA, O. *Particularitățile creării nivelelor micro-și mezoscopice de deformare plastică a cristalelor sub acțiunea sarcinii concentrate*, Tz. de doct. în științe fizico-matematice, Chișinău, 2005. ? p.
53. HAREA, E. *Deformarea structurilor planare de tip TCO/Si sub acțiunea sarcinii concentrate*, Tz. de doct. în științe fizico-matematice, Chișinău, 2011. 127 p.
54. IKEDA, M. Plastic deformation of single cristal by indentation and scratching under light load. În: *Japan. J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 7(5), pp. 551-552. ISSN 0021-4922.
55. SUPRIJADI, T. M., ARAI, S., SAKA, H. On the dislocation mechanism of amorphization of Si by indentation. În: *Philos. Mag. Lett.*, 2002, vol. 82(3), pp. 133-139. ISSN 0950-0839.
56. MINOMURA, S., DRICKAMER, H. G. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III–V compounds. În: *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, vol. 23(5), pp. 451-456. ISSN 0022-3697.
57. HU, J. Z. et al. Crystal data for high-pressure phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34(7), pp. 4679-4684. ISSN 2469-9950.
58. PAGE, T. F., OLIVER, W. C. and McHargue C. J. The deformation behavior of ceramic crystals subjected to very low load (nano)indentations. În: *J. Mater. Res.*, 1992, vol.7(2), pp. 450-473. ISSN 0884-2914.
59. BRADBY, J. E., WILLIAMS, J. S. and SWAIN, M. V. In situ electrical characterization of phase transformations in Si during indentation. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, pp. 085205/1-9. ISSN 2469-9950.
60. PHARR, G. M., OLIVER, W. C., and CLARKE, D. R. The Mechanical Behavior of Silicon During Small-Scale Indentation. În: *J. Electron. Mat.*, 1990, vol. 19(9), pp. 881-887. ISSN 0361-5235.
61. RAO, R. et al. Nanoindentation_induced phase transformation in crystalline silicon and relaxed amorphous silicon. În: *Microelectron. J.*, 2007, vol. 38(6-7), pp. 722-726. ISSN 0959-8324.
62. RUFFELL, S. et al. Nanoindentation_induced phase transformation in silicon at elevated temperatures. În: *Nanotechnology*, 2009, vol. 20(13), pp. 135603/1-5. ISSN 0957-4484.
63. FUJISAWA, N. et al. Understanding pressure-induced phase-transformation behavior in silicon through in situ electrical probing under cyclic loading condition. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 106111/1-3. ISSN 0021-8979.

64. CLARKE, D. R. et al. Amorphization and Conductivity of Silicon and Germanium Induced by Indentation. *În: Phys. Rev. Lett.* 1988, vol. 60(21), pp. 2156-2159. ISSN 1079-7114.
65. PHARR, G. M. et al., Electrical resistance of metallic contacts on silicon and germanium during indentation. *În: J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7(4), pp. 961-972. ISSN 0884-2914.
66. GRIDNEVA, I. V., MILMAN, Y. V. AND TREFILOV, V. I. Phase transition in diamond-structure crystals during hardness measurements. *În: Phys. Stat. Sol. a*, 1972, vol. 14(1), pp. 177-182. ISSN 1862-6300.
67. LIN, Y. H., CHEN, T. C. A molecular dynamics study of phase transformations in mono-crystalline Si under nanoindentation. *În: J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 92, pp. 571-578. ISSN 0021-8979.
68. LIN, Y.H. et al. Molecular dynamics simulation of nanoindentation-induced mechanical deformation and phase transformation in monocrystalline silicon. *În: Nanoscale Res. Lett.*, 2008, vol. 3, pp. 71-75. ISSN 1931-7573.
69. SMITH, G.S., TADMOR, E.B., KAXIRAS, E. Multiscale simulation of loading and electrical resistance in silicon nanoindentation. *În: Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84(6), pp. 1260-1263. ISSN 1079-7114.
70. KAILER, A., GOGOTSI, Y.G., and NICKEL, K.G. Phase transformations of silicon caused by contact loading. *În: J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 81(7), pp. 3057-3063. ISSN 0021-8979.
71. MANN, A.B. et al. Size-dependent phase transformations during point loading of silicon. *În: J. Mater. Res.*, 2000, vol. 15(8), pp. 1754-1758. ISSN 0884-2914.
72. HAREA, E.E. Changes in the electric resistance of silicon under cyclic nanoindentation. *În: Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47(3), pp. 290-293. ISSN 1068-3755.
73. NOUARI, M., ABDEL-AAL H.A., MANSORI, M.E. Analysis of coating delamination under extreme contact loading, *În: Tribol. Lett.*, 2006, 23(1), pp. 39-45. ISSN 1023-8883.
74. NOVIKOV, N.V. et al. Application of nanoindentation method to study a semiconductor-metal phase transformation in silicon. *În: J. Superhard. Mater.(Sverkhverdye Materialy)*, 1996, 18(3), pp. 37-46. ISSN 0203-3119.
75. CRAIN J. et al. Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon. *În: Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, pp. 13043-13046. ISSN 2469-9950.

76. RUFFELL, S. et al. Annealing of nanoindentation-induced high pressure crystalline phases created in crystalline and amorphous silicon. *In: J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 093513/1-8. ISSN 0021-8979.
77. ГРИГОРОВИЧ, В.К. Физическая природа микротвердости. В: *Методы испытания на микротвердость*. М.: Наука, 1965, 35-58 с. ISBN 978-5-02.
78. ZARUDI, I., ZHANG, L.C. and SWAIN, M.V. Behaviour of monocrystalline silicon under cyclic microindentations with a spherical indenter. *In: Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82(7), pp.1027-1029. ISSN 0003-6951.
79. FUJISAWA, N., WILLIAMS, J.S. and SWAIN, M.V. On the cyclic indentation behavior of crystalline silicon with a sharp tip. *In: J. Mater. Res.*, 2007, vol. 22(11), pp. 2992-2997. ISSN 0884-2914.
80. PFROMMER, B. G. et al. Ab initio study of silicon in the R8 phase. *In: Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56(11), pp. 6662-6668. ISSN 2469-9950.
81. MALONE, B. D., SAU, J. D. and COHEN, M. L. Ab initio survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon. *In: Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78(3), 035210/1-7. ISSN 2469-9950.
82. MALONE, B. D., SAU, J. D. and COHEN, M. L. Ab initio study of the optical properties of Si-XII *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78(16), pp. 161202(R)/1-4. ISSN 2469-9950.
83. ALEXANDER, H. and HAASEN, P. In: F. SEITZ, D. TURNBULL, H. EHRENREICH eds. *Solid State Physics*. New-York: Academic Press, 1968, vol. 22, pp. 27-158. ISSN 0097-1111.
84. ГОЛОВИН Ю. И. Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикророботах. В: *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2009, том. 75(1), с. 45-59. ISSN 1028-6861.
85. FANG, T.H., CHANG, W.J., LIN, C.M. Nanoindentation and nanoscratch characteristics of Si and GaAs. *In: Microelectron. Eng.*, 2005, 77(3-4). pp. 389-398. ISSN 0167-9317.
86. HUANG, H., YAN, J. Volumetric and timescale analysis of phase transformation in single-crystal silicon during nanoindentation. *In: Appl. Phys. A*, 2016, vol. 122(6), pp. 607/1-11. ISSN 0947-8396.
87. LIU, X., et al. The mechanics of machining at the microscale: assessment of the current state of the science. *In: J. Manuf. Sci. Eng.*, 2004, vol. 126(4), pp. 666-678. ISSN 1087-1357.

88. YU, D.P., WONG, Y.S. and HONG, G.S. A novel method for determination of the subsurface damage depth in diamond turning of brittle materials. *În: Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 2011. vol. 51(12), pp. 918-927. ISSN 0890-6955.
89. МАСЛЮВ Е. Н. Теоретические основы процесса царапания металлов. В: *Склерометрия. Теория, методика, применение испытаний на твердость царапанием.* Москва: Наука, 1968, 219 с. ISBN 978-5-02.
90. SHAW, M. C. *Metal cutting principles clarendon.* Oxford: Clarendon Press, 1984. ISBN 10:0198590024.
91. KRAUSKOPF, B. Reflecting demands for precision. *În: Manuf. Eng.* 1984, vol. 92(5), pp. 90-100. ISSN 0361-0853.
92. BLAKE, P.N. and SCATTERGOOD, R.O. Ductile-regime machining of germanium and silicon. *În: J. Am. Ceram. Soc.* 1990, vol. 73(4), pp. 949-957. ISSN:0002-7820.
93. BLACKLEY, W. S. and SCATTERGOOD, R. O. Chip topography for ductile-regime machining for germanium, *În: J. Eng. Industry*, 1994, vol. 116(2), pp. 263-266. ISSN 0022-0817.
94. GILMAN, J. J. Metallization and insulization during impact. *În: Int. J. Impact Eng.*, 1993, vol. 14(1-4), pp. 291-302. ISSN 0734-743X.
95. GOEL, S. et al. Diamond machining of silicon: A review of advances in molecular dynamics simulation. *În: Int. J. Mach. Tool. Manu.*, 2015, vol. 88, pp. 131-164. ISSN 0890-6955.
96. YAN, J. et al. Ductile regime turning at large tool feed. *În: J. Mater. Process. Technol.*, 2002, vol. 121(2-3), pp. 363-372. ISSN 0924-0136.
97. KOMANDURI, R., CHANDRASEKARAN, N. and RAFF, L.M. Effect of tool geometry in nanometric cutting: a molecular dynamics simulation approach. *În: Wear*, 1998. vol. 219(1), pp. 84-97. ISSN 0043-1648.
98. ASTAKHOV, V. P. *Fundamentals of the selection of cutting tool geometry parameters in book geometry of single-point turning tools and drills.* In: London: Springer, 2010, pp. 127-204. ISBN 978-1-84996-053-3.
99. KOVALCHENKO, A., MILMAN, Y.V. On the cracks self-healing mechanism at ductile mode cutting of silicon. *În: Tribol. Int.*, 2014, vol. 80, pp. 166-171. ISSN 0301-679X
100. MORRIS, J.C. et al, Origins of the ductile regime in single-point diamond turning of semiconductors. *În: J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, vol. 78(8), pp. 2015-2020. ISSN 0002-7820.

101. PIZANI, P.S. et al. Ductile and brittle modes in single-point-diamond-turning of silicon probed by Raman scattering. În: *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, vol. 18(14), pp. 1185-1187. ISSN 0261-8028.
102. БОЯРСКАЯ Ю.С., ГРАБКО Д.З., ВАЛЪКОВСКАЯ, М.И. Изучение зависимости твердости царапанием металлов. В: *Склерометрия: теория, методика, применение испытаний на твердость царапанием*. М.: Наука, 1969, 78-82 с. ISBN 978-5-02.
103. WU, Y. HUANG, H. ZOU, J. A focused review on nanoscratching-induced deformation of monocrystalline silicon. În: *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 2013, vol. 7(1), pp. 51-80. ISSN 1749-785X.
104. OLIVER, W.C., PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. În: *J. Mater. Res.* 1992, vol. 7(6), pp. 1564-1580. ISSN 0884-2914.
105. LEE, K.M. YEO, C.D. and POLYCARPOU, A.A. Nanomechanical property and nanowear measurements for sub-10-nm thick films in magnetic storage. În: *Exp. Mech.* 2007, vol. 47, pp. 107-121. ISSN 0014-4851.
106. WU, T.W. Microscratch Test for Ultra-thin Films. În: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, vol. 188, pp. 191-205. ISSN 0272-9172.
107. *Standard test method for scratch hardness of materials using a diamond stylus*. West Conshohocken: ASTM G171, 2009. ISSN 0192-2998.
108. KAREER, A. et al. The existence of a lateral size effect and the relationship between indentation and scratch hardness in copper. *Philos. Mag.* 2016, vol. 96(32-34), pp. 3396-3413. ISSN 0031-8086.
109. STRAUSSER, Y. E. and HEATON, M. G. Scanning Probe Microscopy Technology and Recent Innovations. În: *Amer. Lab.*, 1991, vol. 4, pp. 254-260. ISSN 0044-7749.
110. Proprietăți electrice investigate prin tehnica AFM [online] Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", 2009, [accesat 20.01.2018]. Disponibil: <https://icmpp.ro/intranet/Prezentari/spm.html>
111. FRANZ, J. G. Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.*, 2003, vol.75(3), pp. 949-983. ISSN 0034-6861.
112. MARTIN, Y., WILLIAMS, C. C., WICKRAMASINGHE, H. K. Atomic force microscope-force map-ping and profiling on a sub 100-Å scale, *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 61(10), pp. 4723-4729. ISSN 0021-4922.

113. RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S. A new type of secondary radiation Nature. 121(3048), pp. 501–502, 1928. ISSN 0028-0836.
114. MOHAMMED M. RAHMAN et al. *Nanomaterials: Iron Oxide Nanoparticles* [online]. L.: InTech, 2011 [accesat 2.01.2018]. ISBN 978-953-307-913-4. Disponibil: DOI: 10.5772/27698.
115. SHIKIMAKA, O., PRISACARU, A. and BURLACU, A. Effect of long-term holding under contact loading on the specific features of phase changes in silicon. *Mater. Sci.*, 2015, vol. 51(3), pp. 405-411. ISSN 1068-820X.
116. RABIER, J. et al. Plastic deformation by shuffle dislocations in silicon. În: *Mater. Sci. Eng. A.*, 2004, vol. 387-389, pp. 124-128. ISSN 0921-5093.
117. JULIANO, T., DOMNICH, V., GOGOTSI, Y. Examining pressure-induced phase transformations in silicon by spherical indentation and Raman spectroscopy: A statistical study. *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19(10), pp. 3099-3108. ISSN 0884-2914.
118. ZARUDI, I. et al. The difference of phase distributions in silicon after indentation with Berkovici and spherical indenters. În: *Acta Mater.*, 2005, vol. 53(18), pp. 4795-4800. ISSN 1359-6454.
119. BOYARSKAYA, YU. et al. Prolonged plastic deformation related to the micro-indentation of MgO single crystal. În: *J. Mater. Sci.*, 1998, vol. 33, pp. 281-285. ISSN 0022-2461.
120. GORHAM, D. A., SALMAN, A. D. and TAN, H. Unloading fractures in indented glass. În: *Philos. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 2231-2237. ISSN 0141-8610.
121. HUANG, S. et al. Mechanics of nanocrack: Fracture, dislocation emission, and amorphization. În: *J. Mech. Phys. Solids*, 2009, vol. 57(5), pp. 840-850. ISSN 0022-5096.
122. SHIKIMAKA, O. et al. Densification contribution as a function of strain rate under indentation of terbium-doped aluminophosphate glass. *J. Mater. Sci.*, 2016, vol.51(3), pp. 1409-1417. ISSN 0022-2461.
123. LIU, Y. and NGAN, A.H.W. Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation. În: *Scripta mater.*, 2001, vol.44(2), pp. 237-241. ISSN 1359-6462.
124. LI, N., CHAN, K.C. and LIU, L. The indentation size effect in Pd40Cu30Ni10P20 bulk metallic glass. În: *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 2008, vol.41(15), 155415/1-6. ISSN 0022-3727.
125. KUBIN, L.P. and MORTENSEN, A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: a few critical issues. În: *Scripta mater.*, 2003, vol. 48(2), pp. 119-125. ISSN 1359-6462.

126. QUINN, J.B. and QUINN G.D. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. În: *J. Mater. Sci.*, 1997, vol. 32, pp. 4331-4346. ISSN 0022-2461.
127. SHIKIMAKA, O. et al. Mechanical properties and Raman scattering investigation under indentation of CdGa₂S₄ and CdGa₂Se₄. În: *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 2016, vol. 49(20), 205302/1-10. ISSN 0022-3727.
128. SHIKIMAKA, O., PRISACARU, A. *Creep and relaxation of si single crystal under dynamic indentation*. În: 6th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 11-14 sept. 2012, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 124. ISBN: 978-9975-66-290-1.
129. GOLOVIN, YU.I. et al. Improvement in the Nanoindentation Technique for Investigation of the Time-Dependent Material Properties. În: *Philos. Mag. A*, 2002, vol. 82(10), pp. 2173-2177. ISSN 0141-8610.
130. GUTKIN, M.YU., OVID'KO, I.A., SKIBA, N.V. Crossover from grain boundary sliding to rotational deformation in nanocrystalline materials. În: *Acta Mater.*, 2003, vol. 51(14), pp. 4059-4071. ISSN 1359-6454.
131. SEEFELDT, M. TEM and STM investigations on the disclination nature of fragment boundary triple junctions. În: *Mater. Phys. Mech.*, 2000, vol.1(1), pp. 54-59. ISSN 1605-8119.
132. MARGULIES, L., WINTHER, G., POULSEN, F. In-situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals. În: *Science*, 2001, vol. 291(5512), pp. 2392-2394. ISSN 0036-8075.
133. PRISACARU, A. *Dislocation structure under indentation and scratching of Si(100) as a function of loading conditions*. În: 9 th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 25-28 Sept. 2018, Chisinau, Moldova, Abstracts Book, p. 155. ISBN: 978-9975-142-35-9.
134. SHIKIMAKA, O., PRISACARU, A., BRUK, L., USATYI, YU., BURLACU, A. Influence of loading holding time under quasistatic indentation on electrical properties and phase transformations of silicon. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48(5), pp. 444-449. ISSN 1068-3755.
135. DAIBIN, G. *TEM investigation of contact loading induced phase transformation in silicon*. Thes. of doct. of philosophy, Drexel University, 2004, 152 p.
136. DE WOLF I. Raman spectroscopy: about chips and stress. În: *J. Spectros. Eur.* 2003, vol. 15(2), pp. 6-13. ISSN 0966-0941.

137. SHIKIMAKA, O., PRISACARU A. Deformation mechanisms under nanoscratching of Si: effect of scratching speed, load and indenter orientation. *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6(8), pp. 085011/1-10. ISSN 2053-1591.
138. SONG, J. M. et al. Strain rate dependence on nanoindentation responses of interfacial intermetallic compounds in electronic solder joints with Cu and Ag substrates. În: *Mater. Trans.*, 2009, vol. 50(5), pp. 1231-1234. ISSN 1345-9678.
139. WANG, W. et al. Strain rate effect on tensile behavior for a high specific strength steel: from quasi-static to intermediate strain rates. În: *Metals*, 2018, vol.8(11), pp. 1-14. ISSN 0543-5781.
140. ZUBOV, V.I. , STEPANOV, G.V. and SHIROKOV, A.V. Effect of the strain rate on the yield strength of steels of different strength. În: *Strength. Mater.+*, 2003, vol. 35(5), pp. 514-520. ISSN 0039-2316.
141. LIMBACH, R., RODRIGUES, B.P. and WONDRACZEK L. Strain-rate sensitivity of glasses. În: *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, vol. 404(15), pp. 124-134. ISSN 0022-3093.
142. NYAKITI, L.O., JANKOWSKI A.F. Characterization of strain-rate sensitivity and grain boundary structure in nanocrystalline goldcopper alloys. În: *Metall. Mater. Trans. A*, 2010, vol. 41, pp. 838-847. ISSN 1073-5623.
143. FRANK, F.C. On the equations of motion of crystal dislocations, În: *Proc. Phys. Soc. A*, 1949, vol. 62(2), pp. 131-134. ISSN: 0370-1298.
144. LI, K., NI, B.Y. and Li, J.C.M. Stick-slip in the scratching of styrene-acrylonitrile copolymer. În: *J. Mater. Res.*, 1996, vol. 11(6), pp. 1574-1580. ISSN 0884-2914.
145. Li, J.C.M. Instabilities in micromechanical deformation, În: *Mat. Sci. Eng. A*, 2000, vol. 285(1-2), pp. 207-212. ISSN 0921-5093.
146. SATO, K. et al. Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration. În: *Sens. Actuator. A Phys.*, 1988, vol. 64, pp. 87-93. ISSN: 0924-4247.
147. Seidel, H. et al. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. II. Influence of dopants În: *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137(11), pp. 3626-3632. ISSN: 0013-4651.
148. PRISACARU, A., et al. Nano- and microscratching as a potential method for texturing the Si surface, *Mold. J. Phys. Sci.*, vol. 13(3-4), 2014, pp. 188-194. ISSN 1810-648X.
149. GRABCO, D., et al. Microstructuring of silicon crystal surface for solar cell application. În: *The 8th International Conference "Microelectronics and Computer Science"*, October 22-25, 2014, Chisinau, pp. 117-120. ISBN 978-9975-45-329-5.

150. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU, A.**, BURLACU, A. *Nanoindentation creep and phase transformation of Si single crystals*. În: “Nano-2011 Cooperation and Networking of Universities and Research Institutes – study by doing research”, 6-9 oct. 2013, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 43.

151. **PRISACARU A.** *Phase transformation and deformation behaviour of Si single crystal under indentation creep conditions*. În: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 Sept. 2016, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p.165. ISBN: 978-9975-71-819-6.

152. **PRISACARU A.** *Effect of rate, load and indenter orientation on the morphology of scratch track on Si*. În: 7th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 16-19 Sept. 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p.154.

Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei

Articole în reviste:

1. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU A.** Deformation mechanisms under nanoscratching of Si: effect of scratching speed, load and indenter orientation. *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6(8), pp. 085011/1-10. ISSN 2053-1591.
2. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU, A.**, BURLACU, A. Effect of long-term holding under contact loading on the specific features of phase changes in silicon. *Mater. Sci.*, 2015, vol. 51(3), pp. 405-411. ISSN 1068-820X.
3. **PRISACARU, A.**, SHIKIMAKA, O., HAREA, E., BURLACU, A., ENACHI, M., and BRANISTE, T. Nano- and microscratching as a potential method for texturing the Si surface, *Mold. J. Phys. Sci.*, vol. 13(3-4), 2014, pp. 188-194. ISSN 1810-648X.
4. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU, A.**, BRUK, L., USATYI, YU., BURLACU, A. Influence of loading holding time under quasistatic indentation on electrical properties and phase transformations of silicon. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48(5), pp. 444-449. ISSN 1068-3755.
5. **PRISĂCARU, A.**, ȘIKIMAKA, O. Particularitățile de deformare și tranziție de fază în siliciu monocristalin la micro și nanoidentare. *Analele ATIC*, 2009-2011, vol.1(14), pp. 181-186. ISBN 978-9975-941-75-4.

Articole în culegeri științifice:

6. GRABCO, D., **PRISACARU, A.**, SHIKIMAKA, O., HAREA, E., PYRTSAC, C. and BRANISHTE, T. Microstructuring of silicon crystal surface for solar cell application. În: *The 8th International Conference "Microelectronics and Computer Science"*, October 22-25, 2014, Chisinau, pp. 117-120. ISBN 978-9975-45-329-5.

Teze în lucrările conferințelor:

7. **PRISACARU, A.** *Dislocation structure under indentation and scratching of Si(100) as a function of loading conditions.* În: 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 25-28 Sept. 2018, Chisinau, Moldova, Abstracts Book, p. 155. ISBN: 978-9975-142-35-9.
8. **PRISACARU A.** *Phase transformation and deformation behaviour of Si single crystal under indentation creep conditions.* În: 8th International Conference on Materials

Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 Sept. 2016, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p.165. ISBN: 978-9975-71-819-6.

9. **PRISACARU A.** *Effect of rate, load and indenter orientation on the morphology of scratch track on Si.* În: 7th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 16-19 Sept. 2014, Chisinau, Moldova. Abstracts Book, p.154.

10. **PRISACARU, A.** *Nano- and microscratching as a potential method for nano/microstructuring of Si surface.* În: Humboldt Kolleg “Nano-2013, Knowledge Society: mutual influence and interference of science and society”. 13-16 Sept. 2013, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 43.

11. **PRISACARU, A.** *Influence of loading holding time of indentation on the peculiarities of phase transformation and hardness of silicon.* În: 6th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 11-14 sept. 2012, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 174. ISBN: 978-9975-66-290-1.

12. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU, A.** *Creep and relaxation of si single crystal under dynamic indentation.* În: 6th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 11-14 sept. 2012, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 124. ISBN: 978-9975-66-290-1.

13. SHIKIMAKA, O., **PRISACARU, A.**, BURLACU, A. *Nanoindentation creep and phase transformation of Si single crystals.* În: “Nano-2011 Cooperation and Networking of Universities and Research Institutes – study by doing research”, 6-9 oct. 2013, Chisinau, Moldova. Abstracts Book. p. 43.

14. SHIKIMAKA O., **PRISACARU A.** and PYRTSAC C. *Peculiarities of phase transformation in crystalline silicon under local loading.* În: 5th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP). 13-17 sept. 2010, Chisinau, Moldova, Abstracts Book. p. 127. ISBN: 978-9975-66-190-4.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe propria mea răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat se referă la propriile activități și realizări, în caz contrar urmând să suport consecințele, în conformitate cu legislația în vigoare.

Prisăcaru Andrian

Semnătura:

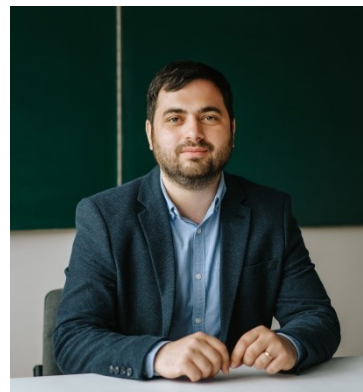
Data:

Curriculum Vitae

Numele: Prisăcaru

Prenumele: Andrian

Cetățenie: *Republica Moldova, România*



STUDII:

2007–2009; 2012–2013 - Studii postuniversitare (doctorat), Institutul de Fizică Aplicată a Academia de Științe a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova.

2015–2016 - Studii de recalificare profesională, Institutul de Formare Continuă, Chișinău, Republica Moldova, profesor de informatică.

2013–2014 - Studii de recalificare profesională, Institutul de Formare Continuă, Chișinău, Republica Moldova, psihopedagogie.

2002–2007 – Studii de licență, Facultatea de Radioelectronică și Telecomunicații, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova, electronică și comunicații, inginer licențiat în telecomunicații.

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ:

2018–în prezent - prodecan, Facultatea Tehnologii Informaționale și Statistică Economică a ASEM.

2016–în prezent - lector la departamentul Informatică și Managementul Informației al ASEM.

2009–prezent - cercetător științific în Laboratorul Proprietăți Mecanice ale Materialelor „Iulia Boiarskaia” al Institutului de Fizică Aplicată.

2008–2018 - profesor de informatică la Centrul de Excelență în Informatică și Tehnologii Informaționale.

2009–2016 - lector la catedra Matematică și Informatică a ATIC.

DOMENII DE INTERES ȘTIINȚIFIC

Fizica stării solide – proprietăți mecanice ale Si la nanoindentare și nanoscratching, tranziții de fază la aplicarea sarcinii concentrate, mecanisme de deformare la scratching, defecte structurale.

PARTICIPAREA ÎN PROIECTE DE CERCETARE

2020–2023 Proiect național ANCD, 20.80009.5007.18 „Obținerea de noi materiale micro-și nano-structurate prin metode fizico-chimice și elaborarea tehnologiilor pe baza acestora”, executant.

2018–2020 Proiect internațional în cadrul programului ERA.Net Rus Plus, 18.80013.16.02.01/ERA.Net ”Dezvoltarea unei metode de îmbunătățire a proprietăților materialelor prin combinarea deformării plastice în volum și la suprafață”, executant.

2017–2019 Proiect internațional în cadrul Programului ERASMUS+, Erasmus+ N° 573901-EPP-1-2016-1-IT-EPPKA2-CBHE-JP LMPI, “Licență și masterat profesional pentru dezvoltarea, administrarea, gestiunea și protecția sistemelor și rețelelor informatice în întreprinderile din Moldova, Kazahstan și Vietnam”, executant.

2015–2019 Proiect național CSSDT, 15.817.02.06A „Deformarea la nanoindentare pentru caracterizarea mecanică și inducerea unor structuri locale noi pentru materiale vitroase, polimerice și cristaline”, executant.

2014–2015 Proiect național pentru tineri cercetători, 14.819.02.16F „Studiul metodelor de obținere a materialelor nanostructurate cu proprietățile performante corelate cu tehnologiile de vârf”, executant.

2013–2014 Proiect bilateral Moldova-România, 13.820.05.20/RoF „Corelația sinteza-microstructura-proprietăți pentru materiale aluminofosfatice vitroase de volum cu aplicații în magneto-optică”, executant.

2012–2015 Proiect național „Îmbunătățirea calității învățământului vocațional tehnic în domeniul TIC din Republica Moldova”. Centrul Educațional PRO DIDACTICA, în parteneriat cu Asociația Națională a Companiilor Private din domeniul TIC/(ATIC) și cu sprijinul financiar al Cooperării Austriece pentru Dezvoltare / Austrian Development Cooperation / ADC, executant.

2010–2012 Proiect bilateral Moldova-România, 10.820.05.21RoF „Proprietăți mecanice ale materialelor vitroase fosfatice, dopate cu pământuri rare, utilizate în optoelectronică”, executant.

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE

2018 9th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12–16 septembrie, Chișinău, RM.

2017 Conferință științifică internațională „Competitivitatea și inovarea în economia cunoașterii” 22–23 septembrie, Chișinău, RM.

2016 8th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12–16 septembrie, Chișinău, RM.

2014 8th International Conference “Microelectronics and Computer Science”, 22–25 octombrie, Chișinău, RM.

2014 7th International conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 16–19 septembrie, Chișinău, RM.

2013 Humboldt Kolleg „Nano-2013, Knowledge Society: mutual influence and interference of science and society”, 13-16 septembrie, Chișinău, RM.

2012 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 11–14 septembrie, Chișinău, RM.

2011 Humboldt Kolleg „Nano-2011 Cooperation and Networking of Universities and Research Institutes: study by doing research”, 6-9 octombrie, Chișinău, RM.

2010 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 13–17 septembrie, Chișinău, RM.

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

Rezultatele activității științifice au fost publicate în 12 articole recenzate, 2 articole în culegeri și 15 rezumate în comunicările conferințelor naționale și internaționale.

CUNOAȘTEREA LIMBILOR:

Limba română: maternă;

Limba rusă: bine;

Limba engleză: bine;

Limba franceză: elementar.

DATE DE CONTACT (ADRESĂ, TELEFON, E-MAIL)

Adresă: Republica Moldova, mun. Chișinău.

Mobil: 079819615

E-mail: prisacaru.andrian.anatolie@ase.md