

## ИЗМЕРЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТОДАМИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ И СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2013 г. А. И. Сошников, К. С. Кравчук, И. И. Маслеников\*,  
Д. В. Овчинников\*, В. Н. Решетов\*\*

*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов  
Россия, 142190, Троицк Московской обл., ул. Центральная, 7А*

*\*Московский физико-технический институт*

*Россия, 141700, Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9*

*\*\*Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”*

*Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31*

Поступила в редакцию 01.12.2011 г.

После доработки 28.02.2012 г.

Описаны методы измерения удельного сопротивления материалов при упругом и упругопластическом взаимодействии токопроводящего индентора и исследуемого образца. Предложены аналитические модели, описывающие зависимости контактного омического сопротивления от силы прижима и контактной жесткости. Экспериментальная проверка моделей выполнена на сканирующем нанотвердомере “НаноСкан” с использованием инденторов из легированного бором монокристалла алмаза.

DOI: 10.7868/S0032816213020146

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий и переход к широкому использованию наноструктурированных материалов обуславливают необходимость разработки методов измерения механических и электрических характеристик объектов размером десятки и сотни нанометров. Исследование свойств материалов на нанометровом масштабе осуществляется в основном приборами двух типов: сканирующими зондовыми микроскопами и нанотвердомерами. В последнее время активно разрабатываются устройства, объединившие в себе методы наноиндентирования и сканирующей зондовой микроскопии, — сканирующие нанотвердомеры. Примером такой измерительной системы является сканирующий нанотвердомер “НаноСкан” [1]. Прибор работает как в режиме зондового микроскопа, измеряя рельеф поверхности, карты упругости и тока растекания, так и в режиме нанотвердомера, измеряя значения твердости и модуля Юнга методом измерительного динамического индентирования [2] в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 14577 [3].

В данной работе описаны построенные аналитические модели и приведены результаты экспериментального исследования следующих процессов:

— протекания тока через область контакта индентора с поверхностью при изменении силы прижима индентора к поверхности в условиях

пластической деформации токопроводящего материала;

— протекания тока в случае упругого взаимодействия индентора с поверхностью материала при нагружении;

— изменения силы тока и резонансной частоты колебаний зонда в зависимости от силы прижима индентора к поверхности в режиме измерения “кривых подвода” (метод силовой спектроскопии).

Все три предложенные модели указанных процессов позволяют определять локальное удельное сопротивление материала в области контакта. Исследование взаимосвязи измеряемых в процессе нагружения величин позволило получить ряд аналитических выражений, связывающих механические и электрические характеристики тестируемого материала. Получены функциональные зависимости, инвариантные по отношению к глубине внедрения индентора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА

Экспериментальные исследования проводились с помощью сканирующего нанотвердомера “НаноСкан”, оснащенного модулем для подачи напряжения между образцом и индентором и измерения тока, протекающего в области контакта. Такой электрический модуль интегрирован в серийно выпускаемые модификации приборов семейства “На-

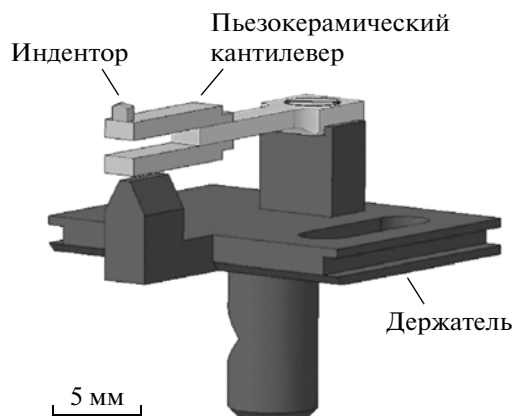


Рис. 1. Пьезокерамический кантилевер с установленным на нем индентором.

ноСкан” (производитель ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк) и измерительную головку для наноиндентирования в зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА (производитель ЗАО “НТ-МДТ”, Зеленоград).

Ключевым узлом прибора является пьезокерамический кантилевер камертонной конструкции (рис. 1). На кантилевере методом пайки монтировался токопроводящий индентор в форме трехгранной пирамиды Берковича. Индентор изготавливался из монокристаллического полупроводникового алмаза, объемно-легированного бором, выращенного методом температурного градиента [4]. Концентрация бора до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Благодаря высокоточной механической огранке острие индентора имеет радиус закругления ~50 нм. Сканирование поверхности осуществляется в режиме резонансных колебаний зонда-кантилевера.

Для измерения электрических свойств образца между ним и индентором прикладывается постоянное напряжение в диапазоне  $\pm 10$  В с шагом 5 мВ и измеряется сила тока в диапазоне  $\pm 10$  мкА с разрешением 0.1 нА. В режиме сканирования пьезорезонансный зонд перемещается над исследуемой поверхностью с помощью системы (X, Y, Z)-позиционирования (рис. 2). Прибор позволяет одновременно получать изображения рельефа поверхности и карту тока растекания (рис. 3). При индентировании сила прижима измеряется путем регистрации упругого изгиба кантилевера, а глубина внедрения острия определяется исходя из данных о смещении образца и перемещении индентора. Для измерения смещений и изгиба используются независимые емкостные и оптические датчики. Предусмотрена возможность измерения вольт-амперных характеристик при заданной силе прижима зонда к поверхности.

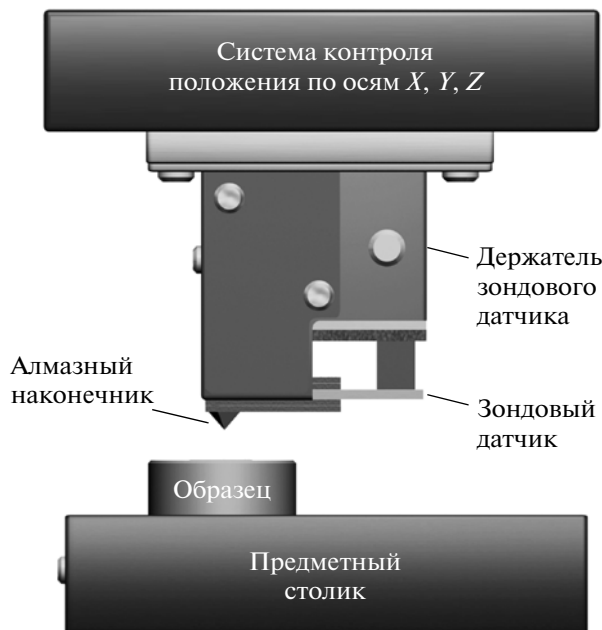


Рис. 2. Система трехкоординатного (X, Y, Z)-позиционирования, измерения силы и глубины внедрения.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

### Измерение тока в условиях пластической деформации

Рассмотрим протекание тока при погружении проводящей иглы в поверхность пластичного токопроводящего материала. Сила нагружения при этом возрастает линейно, напряжение между индентором и образцом поддерживается постоянным.

Согласно определению микротвердости, площадь отпечатка  $S$ , возникающего при вдавливании индентора, задается выражением:

$$S = F/H \tag{1}$$

где  $F$  – сила прижима,  $H$  – твердость материала.

Известно, что при соприкосновении двух проводников сопротивление  $R$  области контакта складывается из двух составляющих:  $R = R_c + R_f$ , где  $R_c$  – сопротивление стягивания, зависящее от объемных свойств материала;  $R_f$  – контактное сопротивление, обусловленное свойствами поверхностных слоев. Если форму области контакта между иглой и поверхностью рассматривать как круг, то, согласно [6, 7], величина сопротивления стягивания области контакта будет равна

$$R_c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2a}, \tag{2}$$

где  $\rho_1$  – удельное сопротивление материала индентора;  $\rho_2$  – удельное сопротивление материала образца;  $a$  – радиус контактной площадки.

Данное выражение справедливо для области контакта круглой формы, в случае использования индентора треугольной формы в формулу (2) надо

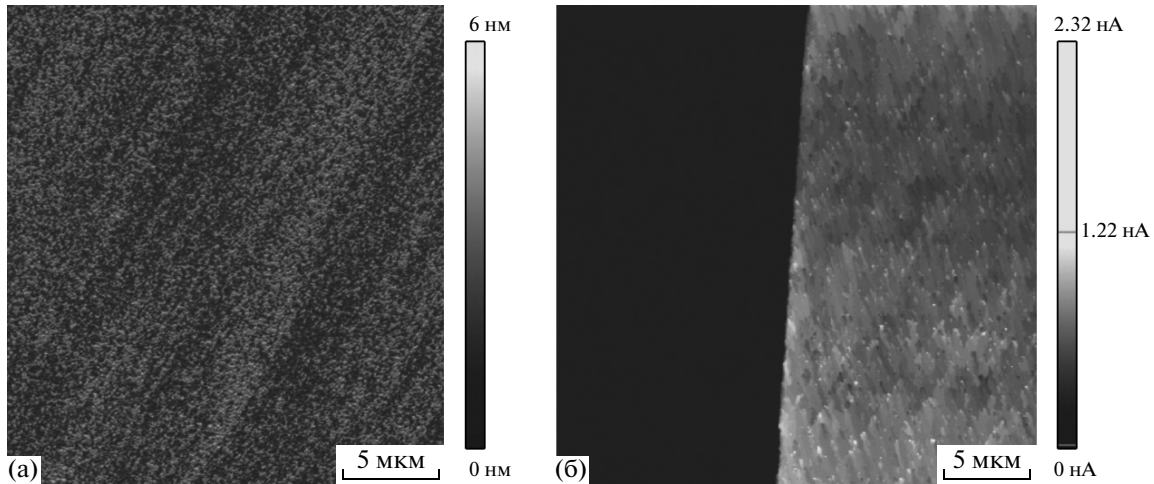


Рис. 3. Изображение поверхности легированного бором алмаза вблизи границы областей с концентрациями бора  $N \sim 1 \cdot 10^{11}$  и  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ : а – рельеф поверхности, б – карта тока растекания при напряжении смещения 5 В.

ввести поправочный коэффициент, величина которого составляет  $\sim 0.75$  [6]. Пренебрегая отличием формы отпечатка от круга и принимая  $S = \pi a^2$ , получим:

$$R_c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \sqrt{\pi/S}. \quad (3)$$

Подставляя (1) в (3), получаем сопротивление стягивания при индентировании:

$$R_c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \sqrt{\frac{\pi H}{F}}. \quad (4)$$

Переходя к величинам, измеряемым прибором “НаноСкан”, получим:

$$F \frac{U^2}{I^2} = \pi H \left( \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right)^2, \quad (5)$$

где  $U$  – падение напряжения, а  $I$  – ток в области контакта.

Выражение (5) означает, что  $I^2 \sim F$  для индентора любой формы. Впервые этот факт был установлен Герцем [8] при исследовании зависимости сопротивления электрических контактов от силы их сжатия. Таким образом, используя наноиндентор с токопроводящим индентором и измеряя зависимость силы прижима от протекающего тока, можно определить электрические свойства исследуемого материала. Необходимое для определения удельного сопротивления значение твердости может быть измерено тем же индентором в рамках единой измерительной процедуры методом измерительного динамического индентирования [2].

В свою очередь, известно [2], что для индентора в форме пирамиды Берковича и материала, не образующего существенных “навалов” по периметру отпечатка, площадь контакта связана с глубиной погружения индентора соотношением  $S = 24.5h^2$ , следовательно, выражение (5) принимает вид:

$$h \frac{U}{I} = \sqrt{\frac{\pi}{24.5}} \left( \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right), \quad (6)$$

где  $h$  – глубина индентирования.

В этом случае для определения удельного сопротивления по токовой кривой нагружения не требуются данные о твердости исследуемого материала. Естественно, что для корректного измерения удельного сопротивления материала необходимо, чтобы удельное сопротивление индентора было намного меньше удельного сопротивления материала. В противном случае измеряется среднее удельное сопротивление, согласно формуле (5).

Проверка данной модели проведена на ряде материалов с чистой неокисленной поверхностью. На рис. 4 представлены зависимости силы прижима и протекающего тока от времени для

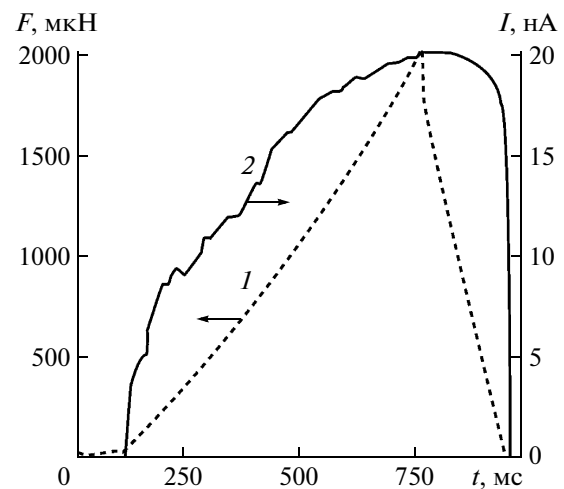


Рис. 4. Типичная диаграмма нагружения для образца из золота – зависимость изменения силы прижима (1) и тока (2) от времени при индентировании.

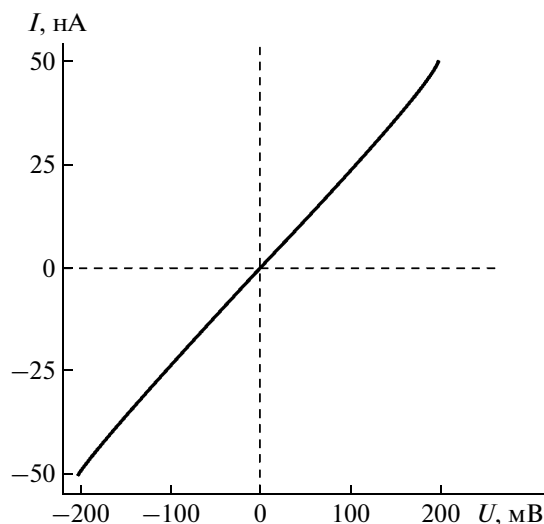


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика контакта индентор—золото при постоянной силе прижима 0.8 мН.

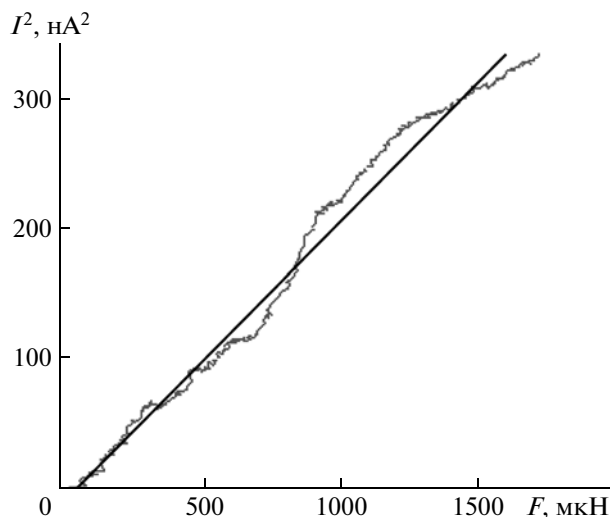


Рис. 6. Зависимость квадрата значения силы тока от силы прижима.

образца из золота, измеренные на сканирующем нанотвердомере “НаноСкан”. На рис. 5 приведена вольт-амперная характеристика, подтверждающая омический характер электрического контакта легированного бором алмаза и золота.

Построив зависимость квадрата тока от силы, прикладываемой к индентору, получаем линейную зависимость (рис. 6), подтверждающую верность соотношения (5).

Эксперимент на золоте позволил определить удельное сопротивление алмаза, из которого изготовлен индентор,  $\rho_1 = 0.1 \pm 0.01 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Полученное значение существенно больше удельного сопротивления золота  $\rho_2 = 23 \pm 2 \text{ нОм} \cdot \text{м}$ . Таким образом, использование алмазных полупроводниковых инденторов затруднительно при измерении сопротивления хорошо проводящих металлов, однако, такой эксперимент позволяет измерить характеристики самих инденторов.

*Измерение тока при упругом взаимодействии*

Рассмотренный выше режим измерения удельного сопротивления путем индентирования применим для пластичных материалов. Однако есть круг задач, в которых невозможно или нежелательно достижение пластической деформации исследуемого материала. Наиболее ярким примером такой задачи является исследование легированного бором полупроводникового алмаза (см. рис. 3). В этом случае взаимодействие острия индентора и исследуемой поверхности носит упругий характер, и хорошим приближением для анализа контактных явлений может быть модель Герца [8], описывающая контакт двух упругих шаров с известным модулем Юнга  $E$ , коэффициентом Пуас-

сона  $\mu$ , радиусами кривизны  $r_1, r_2$ . Модель связывает взаимное сближение центров сжимаемых шаров  $h = z - z'$  и величину контактной площади с приложенной к ним силой  $F$  (рис. 7).

В нашем случае применение модели Герца позволяет получить зависимость глубины упругого перемещения индентора и площади контакта от силы прижима [2]. Согласно [5], радиус пятна контакта и сила прижима связаны выражением

$$a = \sqrt[3]{F \frac{1}{K} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}}$$

Расстояние между центрами шаров  $h$ , измеряемое в процессе эксперимента, определяется выражением

$$h = \sqrt[3]{F^2 \frac{1}{K^2} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}}$$

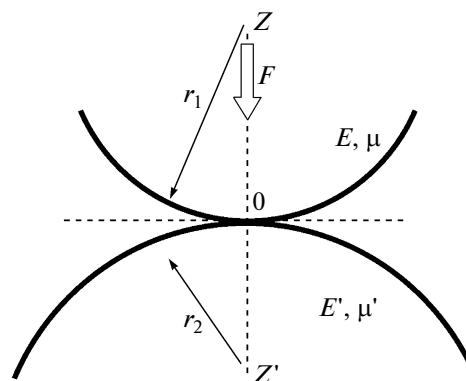
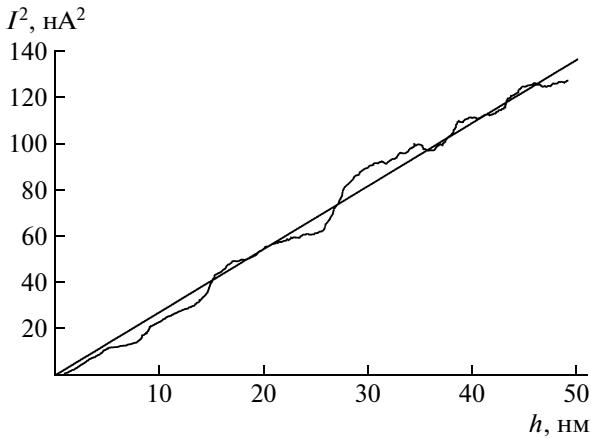


Рис. 7. Модель Герца для контакта двух упругих шаров.



**Рис. 8.** Зависимость квадрата силы тока от смещения индентора для образца из легированного бором алмаза. Напряжение 5 В, максимальная сила нагружения 0.5 мН.

где  $K$  — эффективный модуль Юнга, вычисляемый по формуле  $\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} + \frac{1 - \mu_1^2}{E_1} \right)$ .

Введение приведенного радиуса кривизны  $r_n = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$  существенно упрощает вид выражений для контактного радиуса и величины сближения. Использование формулы (2) позволяет получить следующие выражения для измеряемых в процессе нагружения силы и тока:

$$F = Kh^{3/2} r_n^{1/2}, \quad (7)$$

$$I = \frac{2U}{\rho_1 + \rho_2} \sqrt[3]{Fr_n/K} = \frac{2U}{\rho_1 + \rho_2} h^{1/2} r_n^{1/2}. \quad (8)$$

Поделив выражение (7) на (8), можно исключить величину  $r_n$ , неизвестную в реальном эксперименте, и получить выражение, связывающее только измеряемые величины:

$$\frac{FU}{hI} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} K. \quad (9)$$

Следовательно, отношение произведения силы на контактное сопротивление к глубине внедрения не зависит от радиусов соприкасающихся поверхностей (т.е. инвариантно) и пропорционально произведению упругих и электрических характеристик материалов.

Выражение (9) в первую очередь интересно тем, что удалось исключить из рассмотрения радиус кривизны острия индентора и локальную кривизну поверхности в точке контакта, обусловленную ее шероховатостью. Эти параметры являются плохо контролируемыми при контактном измерении электрического сопротивления. Переход от одноточечных измерений при заданной силе прижима к анализу функциональной зависимости величины тока от силы прижима и рассто-

яния сближения упруго контактирующих тел позволил связать измеряемые величины с физическими характеристиками исследуемого материала. Здесь, как и в случае упругопластической деформации, необходимая для определения удельного сопротивления величина приведенного модуля Юнга может быть измерена согласно ISO 14577 в ходе единого цикла измерительного динамического индентирования.

Для большинства материалов участок упругого взаимодействия в процессе индентирования довольно короткий. Предложенный метод был применен для исследования полупроводникового алмаза, для которого характерен достаточно протяженный участок упругого взаимодействия. В этом случае, как следует из выражений (7) и (9),  $I^2 \sim h$ , что подтверждается приведенной на рис. 8 экспериментальной зависимостью.

Из выражения (8), зная величину приложенного напряжения, жесткость зонда и глубину смещения индентора, находим значение удельного сопротивления алмаза, равное  $10 \pm 1$  Ом · м, что в пределах погрешности соответствует значению, полученному четырехконтактным методом. В данном случае мы также пренебрегаем отличием формы контактирующих тел от сферической, что оправдано малым диапазоном прикладываемых нагрузок и малым контактным смещением, соответственно острие пирамиды Берковича полагается сферическим.

#### *Измерение тока в режиме силовой спектроскопии (метод измерения кривых подвода зонда)*

Измерение “кривых подвода” — это реализованная на приборах “НаноСкан” оригинальная методика, относящаяся к методам силовой спектроскопии и применяемая для измерения модуля упругости Юнга сверхтвердых материалов и тонких покрытий [8]. Ее суть состоит в следующем: колеблющийся на резонансной частоте пьезорезонансный кантилевер подводится к поверхности материала, при этом измеряется изменение его резонансной частоты в зависимости от перемещения или силы прижима острия индентора к поверхности. По известным значениям изгибной жесткости зонда, радиуса кривизны острия и величине взаимного сближения индентора и образца рассчитывается модуль упругости исследуемого материала.

Режим колебаний кантилевера в данном методе устанавливается таким образом, чтобы амплитуда осцилляций индентора не превышала величину упругого прогиба поверхности. В этом случае контакт острия с поверхностью носит неотрывный характер [9]. При этом для нахождения контактной жесткости можно просто продифференцировать по  $h$  выражение для силы (7).

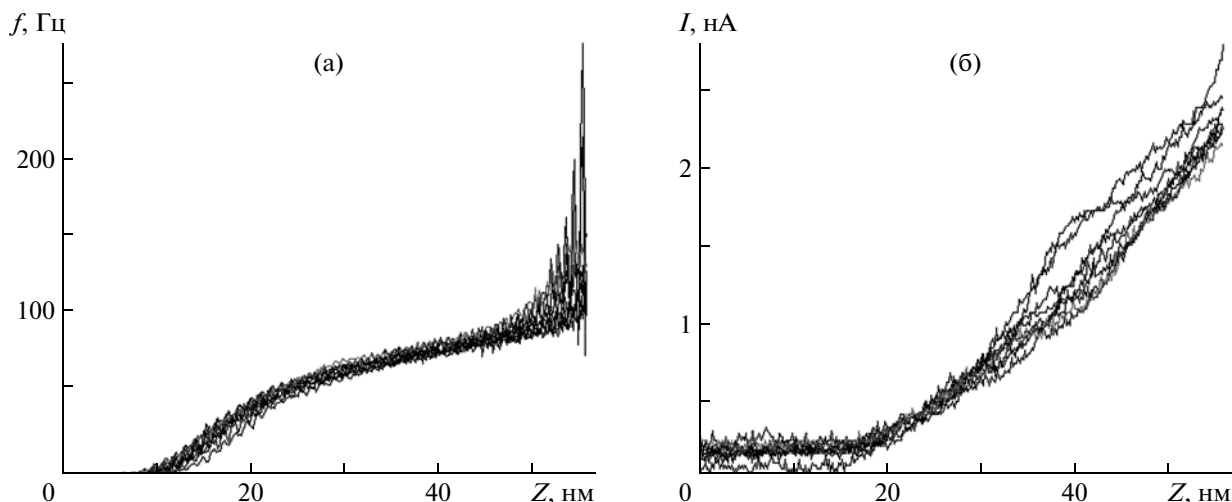


Рис. 9. Типичные зависимости сдвига резонансной частоты зонда (а) и тока (б) от смещения зонда для кремния.

Изменение частоты малых колебаний зонда на начальном участке кривой подвода, когда кончик острия можно считать сферическим, а деформацию – упругой, следуя модели Герца, задается формулой

$$\Delta f = \frac{3}{4} \frac{f_0 \sqrt{r_n}}{k_0} K \sqrt{h}, \quad (10)$$

где  $f_0$  – собственная частота колебаний зонда,  $r_n$  – приведенный радиус кривизны области контакта,  $k_0$  – изгибная жесткость зонда.

Связь между радиусом области контакта и расстоянием сближения задается простым соотношением

$$a^2 = hr_n. \quad (11)$$

Подставив в выражение (2) для сопротивления растекания выражение (11), получаем:

$$\frac{U}{I} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2\sqrt{hr_n}}. \quad (12)$$

Поделив (10) на (12), получим новый инвариант для кривых подвода:

$$\frac{U}{I} \Delta f = \frac{3}{4} \frac{f_0}{k_0} K \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}. \quad (13)$$

Таким образом, нам удалось исключить из рассмотрения не только радиус кривизны острия зонда, но и глубину внедрения индентора в поверхность  $h$ . Величины  $f_0$  и  $k_0$  относятся к стабильным характеристикам зонда и измеренные однажды могут в дальнейшем считаться неизменными во время экспериментов по исследованию электрических свойств материалов. Присутствующее в правой части приведенное значение модуля Юнга исследуемого материала, так же как и ранее, может быть определено на основе анализа кривой подвода [9] или методом измерительного динамического индентирования [2].

Данная модель была проверена на широком круге материалов, в том числе в условиях отклонения характера контакта индентора с материалом от омического. На рис. 9 приведены типичные зависимости тока и смещения резонансной частоты зонда для кривых подвода на кремнии.

Используя данные, представленные на рис. 9, и построив зависимость  $I \sim \Delta f$ , получим кривую с линейным участком, для которого справедливо выражение (13). На рис. 10 приведены соответствующие зависимости тока от сдвига частоты для золота, кремния и алмаза.

Оцененная по экспериментальным данным величина удельного электрического сопротивления

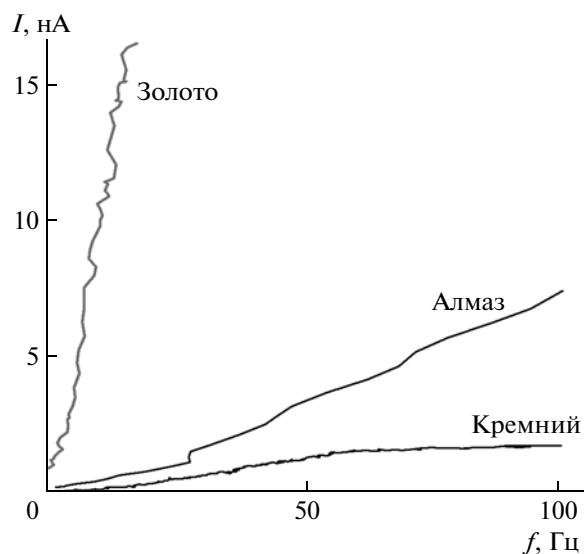


Рис. 10. Зависимости силы тока от сдвига частоты для различных материалов. Напряжение смещения для золота 0.1 В, для кремния и алмаза – 5 В.

легированного бором алмаза составила  $10 \pm 1$  Ом · м. В данном методе необходимо соблюдение двух условий: 1) основной вклад в сумму сопротивлений стягивания должен вносить образец и 2) контакт индентора с поверхностью материала должен быть омическим. В предложенном методе для большинства инденторов и материалов область контакта хорошо приближается сферической формой.

## ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное аналитическое рассмотрение трех методов измерения локального удельного сопротивления в процессе контролируемого по силе и глубине внедрения токопроводящего индентора в поверхность материала показало возможность взаимной увязки таких физических величин, как твердость, модуль Юнга и удельное сопротивление материала, в единые функциональные зависимости, не связанные с радиусом кривизны острия индентора и глубиной его погружения в исследуемый материал. Экспериментальная проверка полученных зависимостей подтвердила правильность используемых физических моделей и позволила осуществить измерение локальных электрических свойств материалов с пространственным разрешением  $\sim 100$  нм.

Следует обратить внимание на тот факт, что для данных моделей есть возможность их верификации. Наличие линейных участков на исследуемых зависимостях указывает на соответствие модели условиям эксперимента и определяет область нагрузок, при которых применимы обсуждаемые методы измерения локального удельного сопротивления. Необходимым условием для реализации приведенных методик является наличие омического контакта между острием зонда и материалом в процессе наноиндентирования и при измерении кривых подвода.

В данной статье намеренно не приводится расчет возможных погрешностей измерения величины локального удельного сопротивления нано-

структурированных материалов, так как целью работы является лишь демонстрация возможностей предлагаемых методик. С учетом разброса измеряемых значений тока и типичной приборной погрешности при измерении механических величин в пределах 10% [1] погрешность измерений локального сопротивления будет не менее 10%.

Авторы выражают искреннюю благодарность К.В. Гоголинскому и А.С. Усейнову, принимавшим активное участие в обсуждении полученных результатов.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014, ГК № 16.523.12.3003; ФЦП “Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 гг.” ГК № 120–179 от 01 июня 2011 г.; ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., ГК № 14.740.11.0948.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усейнов С., Соловьев В., Гоголинский К. и др. // Наноиндустрия. 2010. Т. 20. Вып. 2. С. 30.
2. Oliver W., Pharr G. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 3.
3. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters / Международный стандарт измерений ISO 14577, 2002.
4. Blank V., Kuznetsov M., Nosukhin S. et al. // Diamond and related materials. 2007. V. 16. P. 800.
5. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
6. Сафонов А., Сафонов Л. // Технологии в электронной промышленности. 2008. Т. 4. С. 58.
7. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2008.
8. Hertz H.R. / Journal für die reine und angewandte Mathematik. 1882. № 92. P. 156.
9. Усейнов А.С. // ПТЭ. 2004. № 1. С. 134. (Useinov A.S. // IET. 2004. V. 47. № 1. P. 119.)