

# “Pop-out” эффект в структурах ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si

Д. З. Грабко, Е. Е. Харя

Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [evg2000@mail.md](mailto:evg2000@mail.md)

Исследован “pop-out” эффект в структурах ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si, а также в кремнии, использованном в качестве подложки. Для всех исследованных материалов (структуры ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si, подложка Si) отмечена следующая закономерность: возникновение “pop-out” эффекта существенно зависит от величины максимальной приложенной нагрузки ( $P_{\max}$ ) и более слабо – от скорости разгрузки. Причиной появления “pop-out” эффекта следует считать накопление внутренней энергии в объеме под отпечатком. При этом создаются характерные для каждого  $P_{\max}$  дефектные структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком. Возникшие дефектные структуры определяют характер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта. Показано, что существует определенный интервал нагрузок (40–300) мН для подложки Si и (80–400) мН для структур ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si, в пределах которого “pop-out” эффект проявляется с большей вероятностью.

УДК 538.9:539.2/6:548.1

## ВВЕДЕНИЕ

“Pop-out” эффект в кремнии давно известен и представляет собой внезапное выталкивание индентора из материала в течение короткого промежутка времени на стадии разгрузки. Он проявляется в виде скачка на кривой наноиндентирования [1–4].

Возникновение “pop-out” эффекта – следствие фазовых превращений кремния под индентором [5, 6]. Сложный механизм деформирования монокристаллического кремния обусловлен формированием специфической дефектной структуры при индентировании, и в первую очередь фазовыми превращениями в материале под отпечатком. При давлении от 11,3 до 12,5 ГПа плотность исходного кристаллического кремния (Si-I) увеличивается на 22% и переходит в Si-II (тип структуры  $\beta$ -Sn), являющейся металлической фазой [6], что и происходит на стадии нагрузки индентора. Эта фаза – нестабильная и при разгрузке индентора превращается в фазы Si-III (BC8 – гранецентрированная структура) и/или Si-XII (R8 – ромбоэдрическая структура).

Однако в области под отпечатком наряду с вышеназванными кристаллическими фазами формируется также фаза аморфного кремния (a-Si). Доля образования кристаллической или аморфной фазы в зоне деформации под отпечатком в большой степени зависит от величины приложенной максимальной нагрузки [3, 6, 7]. При очень малых нагрузках (~20 мН) формируется преимущественно аморфная фаза, которая на кривой нагрузка/перемещение  $P(h)$  проявляется как “elbow” эффект – изгиб кривой в форме “локтя” на этапе разгрузки. Увеличение макси-

мальной нагрузки (~ 30 мН) приводит к образованию смешанной аморфно-нанокристаллической структуры. С дальнейшим ростом нагрузки больший вклад в релаксированную структуру под отпечатком вносят кристаллические фазы Si-III и Si-XII. При этом на кривой  $P(h)$  четко проявляется “pop-out” эффект. В случае же смешанной структуры на кривых обнаруживается совместный “elbow/pop-out” эффект.

Окончательная дефектная структура, так же как и финальные фазы, зависят не только от величины приложенной нагрузки, но и от скорости изменения максимального давления на этапе разгрузки. В работах [4, 6, 7–11] установлено, что медленное уменьшение величины приложенной нагрузки (10–120 мН/мин) на этапе разгрузки стимулирует формирование структур Si-III и Si-XII, а высокая скорость уменьшения нагрузки (>120 мН/мин) способствует образованию структуры аморфного кремния (a-Si).

Хотя “pop-out” эффект, наблюдаемый в кремнии при индентировании, интенсивно изучается, механизм его еще далеко не понят, и требуются дальнейшие эксперименты для выяснения физической природы этого явления. Решению данного вопроса могут способствовать и исследования, проводимые на композитных структурах типа “слой/подложка”, в которых кремний выступает в качестве подложки.

В соответствии со сказанным настоящая работа посвящена изучению “pop-out” эффекта в композитных структурах, в которых на подложку кремния наносится тонкая пленка либо In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> (ITO), либо SnO<sub>2</sub>. Изучение фазовых превращений в структурах ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si представляет и отдельный интерес, учитывая,

что эти материалы являются перспективными преобразователями солнечной энергии в электрическую и широко используются для изготовления ячеек солнечных батарей [12–14].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Данные структуры были получены методом пиролитического распыления спиртового раствора хлорида индия и хлорида олова ( $\text{InCl}_3\text{:SnCl}_4$ ) в случае пленок ИТО и спиртового раствора хлорида олова ( $\text{SnCl}_4$ ) в случае пленок  $\text{SnO}_2$  на разогретую подложку кремния [14]. В результате на кремнии, покрытом за счет естественного окисления на воздухе тонким слоем окисла  $\text{SiO}_2$  порядка 10 нм, образовывалась поликристаллическая пленка  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$  (ИТО) или  $\text{SnO}_2$  толщиной 350–400 нм. Подложками служили кремниевые пластины, легированные фосфором, с кристаллографической ориентацией (100).

Инденитрование образцов ИТО/Si,  $\text{SnO}_2$ / и монокристаллического Si, используемого в качестве подложки, осуществлялось на нанотестере NHT CSM Instruments SA. Максимальные приложенные нагрузки ( $P_{\text{max}}$ ) изменялись от 5 до 500 мН. Для каждой нагрузки было проведено по пять экспериментов. Все измерения на кремниевых пластинах производились в кристаллографической плоскости (100). Скорость нагрузки, равно как и скорость разгрузки индентора, составляла  $2 \cdot P_{\text{max}}/\text{мин}$ . Индентор нагружался 30 с, выдержка под нагрузкой составляла 20 с, а разгрузка длилась 30 с.

Для изучения влияния скорости разгрузки на глубину возникновения “pop-out” эффекта образцы подвергались тестированию в том же диапазоне максимальных нагрузок. Скорость нагружения индентора составляла  $2 \cdot P_{\text{max}}/\text{мин}$ , в то время как скорость разгрузки оставалась неизменной для всего спектра приложенных нагрузок и составляла 80 мН/мин для низких скоростей разгрузки и 600 мН/мин для высоких скоростей разгрузки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

В наших экспериментах “pop-out” эффект наблюдался в кремниевых пластинах, легированных фосфором (используемых в качестве подложки), а также при инденитровании структур ИТО/Si и  $\text{SnO}_2$ /Si. Феномен имел вероятностный характер и встречался примерно в 80% измерений. Пленки ИТО и  $\text{SnO}_2$  оказывали значительное влияние на процесс возникновения и развития эффекта. Глубина возникновения “pop-out” эффекта ( $h_{\text{pop-out}}$ ) в данной работе определена, как показано на рис. 1.

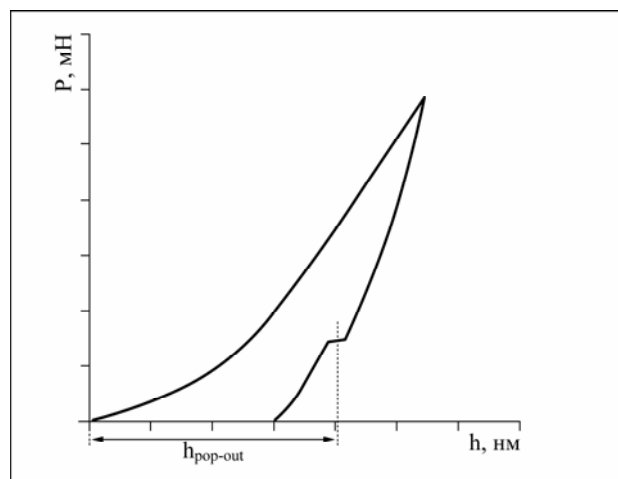


Рис. 1. Графическое обозначение величины  $h_{\text{pop-out}}$ .

“Pop-out” эффект для структур ИТО/Si начинает появляться при максимальной приложенной нагрузке  $P_{\text{max}} = 40$  мН и выше, а в структурах  $\text{SnO}_2$ /Si — начиная с  $P_{\text{max}} = 60$  мН. Представляется, что этот факт напрямую связан с присутствием на поверхности Si пленок, если учесть, что на кремнии, использованном в качестве подложек, эффект в некоторых случаях возникал уже при нагрузке в 20 мН. Следует отметить, что при  $P_{\text{max}} < 20$  мН во всех экспериментах как на Si, так и на структурах ИТО/Si и  $\text{SnO}_2$ /Si “pop-out” эффект отсутствовал, вместо него появлялся “elbow” эффект. “Elbow” эффект имел место в структурах ИТО/Si во всех экспериментах при 20 мН и в двух из пяти случаев при 40 мН. В структурах  $\text{SnO}_2$ /Si “elbow” эффект наблюдался при 20, 40 и в трех из пяти случаев даже при 60 мН, постепенно уступая место “pop-out” эффекту при более высоких нагрузках. Причиной смещения “pop-out” эффекта в сторону более высоких нагрузок в структурах ИТО/Si и  $\text{SnO}_2$ /Si следует считать, по-видимому, влияние пленок ИТО и  $\text{SnO}_2$  на степень деформации подложки.

Рассмотрим поведение структуры, состоящей из пленки, нанесенной на подложку. Чтобы деформировать кремниевую подложку до глубины, необходимой для появления “pop-out” эффекта, индентору необходимо преодолеть силу сопротивления пленки. В процессе приложения нагрузки до максимального значения упругая составляющая деформации пленок непрерывно уменьшается, в то время как пластическая соответственно возрастает. Это аналогично тому, что в зависимости от максимально приложенной нагрузки на подложку структуры действует “индентор” переменной формы, что в конечном итоге влияет на максимальную глубину погружения индентора  $h_m$  и распределение напряжения, необходимого для фазового перехода в кремнии.

В соответствии с тем, что твердость пленки  $\text{SnO}_2$  несколько выше, чем у ИТО, появление

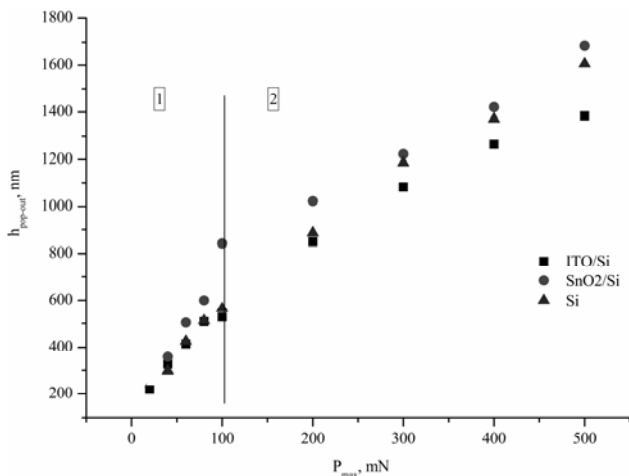
“pop-out” эффекта на  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ , как было указано выше, смещено в сторону более высоких нагрузок, чем на  $\text{ITO}/\text{Si}$ .

Результаты многих работ [4, 7, 10, 11, 15] показывают, что возникновение “pop-out” эффекта зависит также и от скорости разгрузки индентора. В наших экспериментах была исследована глубина появления “pop-out” эффекта в случае, когда независимо от величины максимально приложенной нагрузки время нагрузки и разгрузки оставалось постоянным (0,5 мин). Таким образом, скорость разгрузки была прямо пропорциональна величине максимально приложенной нагрузки  $P_{\max}$ , увеличиваясь с ростом последней (табл. 1).

**Таблица 1.** Взаимосвязь величины  $P_{\max}$  и скорости разгрузки индентора

| $P_{\max}$ , мН | 20 | 40 | 60  | 80  | 100 | 200 | 300 | 400 | 500  |
|-----------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| $v$ , мН/мин    | 40 | 80 | 120 | 160 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |

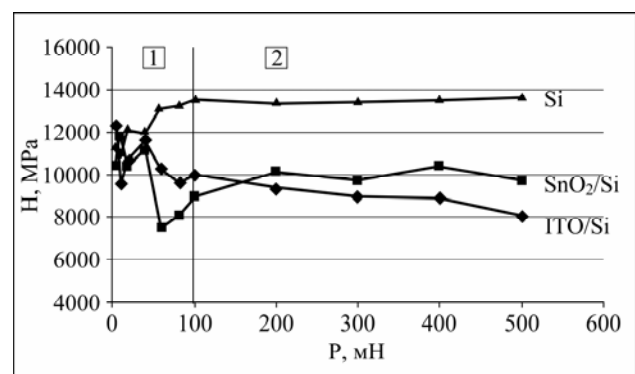
Как следует из таблицы, величина скорости разгрузки при переходе от  $P_{\max} = 20$  мН к  $P_{\max} = 500$  мН меняется более чем в 20 раз. В соответствии с литературными данными  $v = 20\text{--}120$  мН/мин могут считаться медленными. Скорости  $v > 120$  мН/мин последовательно возрастают, становясь высокими по мере приближения к  $P_{\max} = 500$  мН.



**Рис. 2.** Зависимость  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$  для структур  $\text{ITO}/\text{Si}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  и подложки  $\text{Si}$ .

На рис. 2 показана зависимость  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$  для структур  $\text{ITO}/\text{Si}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  и для кремния, использованного в качестве подложек. На графике просматриваются две области – 1 и 2, точки которых формируют примерно линейные зависимости глубины “pop-out” эффекта от  $P_{\max}$ . При этом тангенс угла наклона кривой на участке 1 больше, чем на участке 2. Изменение угла наклона на аналогичной зависимости было отмечено и в работе [16], в которой “pop-out” эффект изучался в монокристаллах кремния при нанои-

дентировании. Авторами также было обнаружено влияние нагрузки  $P_{\max}$  на изменение угла наклона кривой  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ . Однако в [16] зависимость исследовалась в интервале нагрузок 30–100 мН. Перелом на кривой был обнаружен примерно в области 60 мН, причем тангенс угла наклона кривой в интервале  $P_{\max} = 30\text{--}60$  мН был меньше, чем в интервале  $P_{\max} = 60\text{--}100$  мН, то есть рост нагрузки сопровождался увеличением угла наклона кривой. В нашей работе изучался более широкий интервал нагрузок ( $P_{\max} = 5\text{--}500$  мН), при этом, как отмечено выше, “pop-out” эффект был зафиксирован, начиная с нагрузок 20 мН, на подложке  $\text{Si}$  и 40 мН на структурах  $\text{ITO}/\text{Si}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ . Перелом на кривой был обнаружен при нагрузке примерно 100 мН (рис. 2), но в отличие от данных работы [16] с ростом нагрузки после перелома тангенс угла наклона уменьшается. Базируясь на полученных результатах, можно высказать предположение, что зависимость  $h_{\text{pop-out}}$  от величины приложенной нагрузки (в широком интервале нагрузок  $P_{\max} = 5\text{--}500$  мН) имеет неоднородный ход. Как следует из работ различных авторов [4, 6, 7, 15, 16], подобный ход может определяться эволюцией дефектной структуры, формируемой в области под отпечатком с ростом  $P_{\max}$ .



**Рис. 3.** Зависимость комплексной твердости исследуемых образцов и твердости подложки  $\text{Si}$  от приложенной нагрузки.

Также было замечено, что проявление “pop-out” эффекта в структурах  $\text{ITO}/\text{Si}$  и  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  коррелирует с изменением комплексной твердости этих материалов в зависимости от приложенной нагрузки и, следовательно, реагирует на механизм деформирования при индентировании. В наших предыдущих исследованиях [17] на зависимостях  $H(P)$  в интервале нагрузок (10–500) мН было выделено два участка (две стадии), различающихся между собой по характеру изменения твердости с нагрузкой (рис. 3). На стадии 1 наблюдаются более резкие изменения значений твердости по сравнению со стадией 2, на которой значения  $H$  относительно стабилизируются.

Вариации твердости на стадиях 1 и 2 объясняются различными механизмами деформирования при индентировании. Как показали исследования микроструктуры отпечатков, на 1-й стадии деформация в структуре пленка/подложка проходит в основном пластически, без разрушений, благодаря протеканию фазового перехода и созданию в подложке под отпечатком более плотной структуры кремния (Si-II). В интервале до 100 мН последовательно накапливаются внутренние напряжения под отпечатком как за счет увеличения размера зоны, охваченной фазовым переходом, так и за счет формирования дислокационной структуры вокруг области фазового перехода [4].

По мере дальнейшего увеличения нагрузки на второй стадии накопление внутренних напряжений достигает критического предела, и наряду с механизмом пластической деформации в процесс включается механизм разрушения, регистрируемый в виде трещин на поверхности вокруг отпечатка и в объеме под ним [4, 7, 10, 11, 16–18]. Возникновение трещин под отпечатком на Si в интервале  $P_{\max} = 30\text{--}90$  мН наглядно продемонстрировано в работах [4, 7]. В нашем случае пленки ITO и  $\text{SnO}_2$  играют определенную защитную роль, и эффект появления трещин смещается в сторону больших нагрузок. Формирование трещин способствует релаксации внутренних напряжений и тем самым ведет к некоторой стабилизации значений твердости при изменении величины нагрузки.

Как указано выше, в работах различных авторов было констатировано влияние ряда факторов на проявление “pop-out” эффекта, из которых наиболее важными назывались величина максимальной приложенной нагрузки  $P_{\max}$  [3, 6, 7, 16] и скорость снятия нагрузки  $v$  [4, 7, 10, 11]. В нашей работе менялись оба эти фактора, поэтому представляет интерес сравнить, какой из них оказывает большее влияние на “pop-out” эффект.

Рассмотрим вначале, как соотносится между собой величина максимальной приложенной нагрузки с нагрузками, при которых проявляется “pop-out” эффект (табл. 2). Как можно заметить, на участке от 40 до 100 мН  $P_{\text{pop-out}}$  последовательно увеличивается с ростом  $P_{\max}$ . Этот факт свидетельствует о постепенном нарастании внутренней энергии в зоне деформации под отпечатком. При переходе к интервалу нагрузок 200–500 мН значения  $P_{\text{pop-out}}$  претерпевают меньшие изменения. Данное состояние соответственно сопровождается некоторой стабилизацией значений твердости на участке 2 (рис. 3).

Еще более наглядно эффект проявляется при оценке долевого соотношения величины максимальной приложенной нагрузки и нагрузки, при

которой возникает эффект “pop-out”:  $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\max}$ . Усреднение величины  $K$  на участках 1 и 2 выявляет характерную особенность: величина  $K_m$  для всех исследованных материалов на 1-й стадии заметно меньше, чем на 2-й. Это подтверждает наличие более высоких внутренних напряжений на стадии 2, что приводит к более резкому увеличению глубины проникновения индентора в материал, активации релаксационных процессов на более ранней стадии разгрузки и соответственно к изменению угла наклона кривых  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$  (рис. 2). Таким образом, можно констатировать, что проявление эффекта “pop-out” на структурах ITO/Si,  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  и подложке Si существенно зависит от величины максимальной приложенной нагрузки  $P_{\max}$  при индентировании.

Как было показано в табл. 1, при изменении нагрузки от 20 до 500 мН скорость разгрузки менялась ~ в 20 раз: чем выше  $P_{\max}$ , тем выше скорость разгрузки при одинаковом времени разгрузки ( $t_{\text{разгрузки}} = 30$  с), что считается обычным для измерений, проводимых при наноиндентировании. Таким образом, можно проследить, как влияет скорость разгрузки на вероятность возникновения “pop-out” эффекта. Как известно [4, 7, 10, 11], при медленной разгрузке в кремнии преобладает образование кристаллических фаз Si-III и Si-XII (“pop-out” эффект), тогда как увеличение ее скорости сопровождается созданием фазы a-Si (“elbow” эффект). Исходя из этого, при индентировании наших материалов следовало бы ожидать большую вероятность появления “pop-out” эффекта при малых значениях  $P_{\max}$  и возрастание вероятности формирования “elbow” эффекта на больших нагрузках. Из табл. 3, однако, просматривается противоположный эффект. Для самой малой нагрузки, представленной в таблице, в кремнии из пяти возможных наблюдались один “pop-out” скачок и четыре “elbow” изгиба на кривой разгрузки, а для ITO/Si и  $\text{SnO}_2/\text{Si} - 0$  “pop-out” и 5 “elbow”. Отметим, что для использованных нагрузок < 20 мН (5 и 10 мН) для всех образцов имел место только “elbow” тип кривой. С ростом нагрузки начинают возникать “pop-out” скачки, и их вероятность максимальна в интервале нагрузок 40–300 мН для подложки Si и 80–400 мН для структур ITO/Si и  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ .

Для изучения влияния скорости разгрузки индентора на появление “pop-out” эффекта проводились дополнительные эксперименты, в которых время нагружения, как и прежде, было постоянным и равнялось 30 с, а две скорости разгрузки (низкая и высокая) составляли 80 и 600 мН/мин соответственно (рис. 4). Как и в вышеописанном эксперименте (см. рис. 2), отчетливо различимы две области изменения наклона

**Таблица 2.** Взаимосвязь максимальной приложенной нагрузки и нагрузки, при которой наблюдается “pop-out” эффект

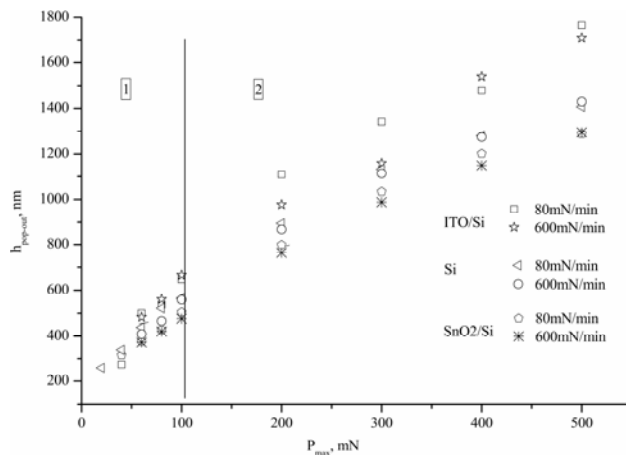
| Si              |                           |                       |                          | ITO/Si                    |         |           | SnO <sub>2</sub> /Si      |         |           |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|---------|-----------|---------------------------|---------|-----------|
| $P_{\max}$ , мН | $P_{\text{pop-out}}$ , мН | $K$ , % <sup>*)</sup> | $K_m$ , % <sup>**)</sup> | $P_{\text{pop-out}}$ , мН | $K$ , % | $K_m$ , % | $P_{\text{pop-out}}$ , мН | $K$ , % | $K_m$ , % |
| 40              | 10                        | 25                    | 32                       | 5,3                       | 12      | 16        | 5,5                       | 14      | 13        |
| 60              | 17                        | 30                    |                          | 11                        | 16      |           | 6,3                       | 11      |           |
| 80              | 26                        | 32                    |                          | 14                        | 17      |           | 12                        | 15      |           |
| 100             | 42                        | 40                    |                          | 18                        | 18      |           | 14                        | 14      |           |
| 200             | 100                       | 50                    | 50                       | 57                        | 29      | 34        | 52                        | 26      | 29        |
| 300             | 157                       | 52                    |                          | 107                       | 36      |           | 71                        | 24      |           |
| 400             | 205                       | 51                    |                          | 140                       | 35      |           | 123                       | 31      |           |
| 500             | 240                       | 48                    |                          | 176                       | 35      |           | 175                       | 35      |           |

Примечание: <sup>\*)</sup>  $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\max}$  (%); <sup>\*\*)  $K_m$  – среднее значение (%).</sup>

графика функции  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$ .

**Таблица 3.** Вероятность  $X$  возникновения “pop-out” эффекта при увеличении  $P_{\max}$

| $P_{\max}$ , мН | $v$ , мН/с | $X_{\text{pop-out}}$ Si | $X_{\text{pop-out}}$ ITO/Si | $X_{\text{pop-out}}$ SnO <sub>2</sub> /Si |
|-----------------|------------|-------------------------|-----------------------------|---|
| 20              | 0,7        | 1/5                     | 0/5                         | 0/5                                       |
| 40              | 1,3        | 5/5                     | 3/5                         | 1/5                                       |
| 60              | 2,0        | 4/5                     | 5/5                         | 3/5                                       |
| 80              | 2,7        | 3/5                     | 4/5                         | 4/5                                       |
| 100             | 3,3        | 4/5                     | 4/5                         | 5/5                                       |
| 200             | 6,7        | 4/5                     | 4/5                         | 4/5                                       |
| 300             | 10,0       | 4/5                     | 5/5                         | 4/5                                       |
| 400             | 13,3       | 2/5                     | 5/5                         | 4/5                                       |
| 500             | 16,7       | 3/5                     | 2/5                         | 1/5                                       |



**Рис. 4.** Зависимость  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$  для структур ITO/Si, SnO<sub>2</sub>/Si и подложки Si для малой и большой скоростей разгрузки.

На основании полученных результатов можно заключить, что возникновение “pop-out” эффекта не связано строго с изменением скорости разгрузки. В большей мере он вызван накоплением внутренней энергии в объеме под отпечатком, которое определяется величиной максимальной нагрузки и, как следствие, созданием характерной для каждого  $P_{\max}$  дефектной структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком при приложении нагрузки. Возникшие дефектные структуры предопределяют ха-

рактер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта в определенном интервале нагрузок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате построения зависимостей  $h_{\text{pop-out}}(P_{\max})$  обнаружены две области линейной зависимости глубины появления “pop-out” эффекта от величины максимальной нагрузки, приложенной к индентору,  $P_{\max}$ .

Для всех исследованных материалов (структуры ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si, подложка Si) установлена следующая закономерность: возникновение “pop-out” эффекта существенно зависит от величины  $P_{\max}$  и более слабо от скорости разгрузки. Наиболее вероятной причиной появления “pop-out” эффекта следует считать накопление внутренней энергии в объеме под отпечатком. В результате возникают характерные для каждого  $P_{\max}$  дефектные структуры в области гидростатического сжатия под отпечатком. Эти дефектные структуры определяют характер релаксационного процесса при разгрузке, создавая благоприятные условия для появления “pop-out” эффекта. Показано, что существует определенный интервал нагрузок  $P_{\max}$  (40–300) мН для подложки Si и (80–400) мН для структур ITO/Si и SnO<sub>2</sub>/Si при используемой толщине покрытия 350–400 нм, в пределах которого “pop-out” эффект проявляется с большей вероятностью.

*Работа выполнена при поддержке гранта ERC, MINATRAN 21116 (Университет им. “Аристотеля”, Греция) и проекта 11.817.05.03A (Институт прикладной физики АНМ, Молдова).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Stone D., LaFontaine W.R., Alexopoulos P. et al. An Investigation of Hardness and Adhesion of Sputter-deposited Aluminum on Silicon by Utilizing Acon-

- tinuous Indentation Test. *J. Mater. Res.* 1988, **3**, 141–147.
2. Pharr G.M., Oliver W.C., Clarke D.R. The Mechanical Behavior of Silicon During Small-scale Indentation. *Journal of Electronic Materials.* 1990, **19**(9), 881–887.
  3. Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M.V., Munroe P. Transmission Electron Microscopy Observation of Deformation Microstructure under Spherical Indentation in Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2000, **77**, 3749. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1332110>.
  4. Zarudi I., Zhang L.C., Cheong W.C.D., Yu T.X. The Difference of Phase Distributions in Silicon after Indentation with Berkovich and Spherical Indenters. *Acta Materialia.* 2005, **53**, 4795–4800.
  5. Gerk A.P., Tabor D. Indentation Hardness and Semiconductor-metal Transition of Germanium and Silicon. *Nature.* 1978, **271**, 732–733.
  6. Zarudi I., Zou J., Zhang L.C. Microstructures of Phases in Indented Silicon: A High Resolution Characterization. *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**(6), 874–876.
  7. Yan Y., Takahashi H., Gai X., Harada H., Tamaki J., Kuriyagawa T. Load Effects on the Phase Transformation of Single-crystal Silicon During Nanoindentation Tests. *MSEA.* 2006, **423**, 19–23.
  8. Bradby J.E. et al. Mechanical Deformation in Silicon by Micro-indentation. *J. Mater. Res.* 2001, **16**, 1500–1507.
  9. Domnich V., Gogotsi Y., Dub S. Effect of Phase Transformations on the Shape of the Unloading Curve in the Nanoindentation of Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2000, **76**, 2214–2216.
  10. Rao R., Bradby J.E., Williams J.S. Nanoindentation Induced Phase Transformation in Silicon. *Appl. Surf. Sci.* 2007, **254**(5), 1415–1422.
  11. Rao R., Bradby J.E., Williams J.S. Patterning of Silicon by Indentation and Chemical Etching. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 123113.
  12. Simashkevich A.V., Sherban D.A., Bruc L.I., Harea E.E., Usatii Iu. Efficient ITO/nSi Solar Cells with Silicon Textured Surface. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(3), 266–271.
  13. Harea E.E. Changes in the Electric Resistance of Silicon under Cyclic Nanoindentation. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2011, **47**(3), 290–293.
  14. Simashkevich A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii Iu. Spray Deposited ITO–nSi Solar Cells with Enlarged Area. *Proc. 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf.* Barcelona, 2005, p. 980–982.
  15. Ruffell S., Bradby J.E., Williams J.S. High Pressure Crystalline Phase Formation During Nanoindentation: Amorphous Versus Crystalline Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 091919, 3p.
  16. Zarudi I., Zhang L.C. Structure Changes in Monocrystalline Silicon Subjected to Indentation-experimental Findings. *Tribology International.* 1999, **32**, 701–712.
  17. Grabco D., Harea E., Shikimaka O., Sherban D. Elastoplastic Response of TCO/Si Coated Systems to Local Loading. Chapter in book: *Horizons in World Physics.* Volume 277, Nova Science Publisher, Inc., 2012. 20 p.
  18. Grabco D., Shikimaka O., Harea E., Gehm N., Schimmel Th., Koch Thomas. Anomalous Dissolution of Microindentation Deformed Zone of ITO/Si Coated System. *Phys. Stat. Sol. C.* 2009, **6**(5), 1295–1298.

Росмynуа 12.07.12

### Summary

In this work the “pop-out” effect was studied in the ITO/Si and SnO<sub>2</sub>/Si composite structures, and in the silicon single crystals doped with phosphorus, used as a substrate for the above mentioned structures. The carried out research revealed a characteristic peculiarity: the value of the coefficient  $K = P_{\text{pop-out}}/P_{\text{max}}$  at the first stage ( $P_{\text{max}} \leq 100$  mN) was less than at the second one for all studied materials. It confirms the existence of higher internal stresses at the second stage, which leads to a sharper increase of the indenter penetration depth in a material, activation of the relaxation processes at the earlier stage of unloading und, accordingly, to the change of the curve slope angle  $h_{\text{pop-out}}(P_{\text{max}})$ . Thereby, for the investigated materials (ITO/Si and SnO<sub>2</sub>/Si structures, Si substrate), the following regularity was detected: the appearance of the “pop-out” effect essentially depends on the  $P_{\text{max}}$  value and, to a lesser extent, on the unloading velocity. There is a certain loading interval: (40–300) mN for Si substrate and (80–400) mN for the ITO/Si and SnO<sub>2</sub>/Si structures where the “pop-out” effect appears with a stronger probability.