

Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования

© А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Оскомов*

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

* Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

E-mail: shugurov@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 17 августа 2007 г.
В окончательной редакции 30 октября 2007 г.)

Исследованы твердость и модуль упругости тонких пленок Cu на подложках Si, Ti, Cu и Al. Показано, что применение метода Оливера–Фарра в сочетании с методикой определения истинной твердости позволяет однозначно определить твердость тонких пленок Cu при различных соотношениях твердости пленки и подложки. Установлено, что корректное измерение модуля упругости тонких пленок методом Оливера–Фарра возможно, лишь когда пленка и подложка обладают одинаковыми упругими свойствами. Для определения модуля упругости пленок с помощью параметра P/S^2 необходимо, чтобы пленка и подложка имели близкие значения как твердости, так и модуля упругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук (проекты № 8.1.1 и 2.16).

PACS: 62.20.-x, 62.25.+g, 68.60.Bs

1. Введение

В последние годы метод наноиндентирования широко используется для исследования тонких пленок и покрытий. Несмотря на то что с помощью наноиндентора сегодня возможно изучение различных механических свойств твердых тел [1,2], степени адгезии [3], особенностей развития упругой и пластической деформации [4,5] и др., одним из основных аспектов применения данного метода является измерение твердости и модуля упругости [6–11].

К настоящему моменту для определения твердости и модуля упругости тонких пленок наиболее широко применяется метод, предложенный Оливером и Фарром [12]. Поскольку данный метод был разработан для объемных материалов, при определении механических характеристик тонких пленок возникают существенные погрешности, оказывающие влияние на корректность получаемых результатов. Во-первых, это связано с тем, что отклик индентора при его проникновении внутрь образца определяется механическими свойствами не только пленки, но и подложки, причем с увеличением глубины проникновения вклад подложки возрастает [13,14]. Это особенно проявляется в случае „твердой“ пленки на „мягкой“ подложке, когда не только упругая, но и пластическая деформация подложки начинается уже на начальной стадии наноиндентирования. Во-вторых, при использовании метода Оливера–Фарра возникают неточности в определении контактной площади индентора с образцом из-за выдавливания („pile-up“) или вдавливания („sink-in“) материала вокруг отпечатка индентора [14,15].

Для исключения вклада подложки в измеряемую твердость композиции пленка–подложка и определения истинной твердости пленки было предложено несколько моделей [13,16–18]. Так, согласно [18], изменение твердости композиции пленка–подложка при увеличении глубины проникновения индентора можно описать с помощью следующего соотношения:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \frac{h^2}{\beta t}}, \quad (1)$$

где H_c , H_s и H_f — значения твердости композиции, подложки и пленки соответственно, h — глубина проникновения индентора, t — толщина пленки, β — параметр, имеющий размерность длины. Авторами данной работы было показано, что применение метода Оливера–Фарра в сочетании с вычислением истинной твердости по формуле [1] позволяет корректно определить механические характеристики „мягкой“ пленки Ag на „твердой“ подложке Si [19]. Однако осталась невыясненной применимость данного подхода при различных соотношениях твердости пленки и подложки.

Аналогичные проблемы возникают и при определении методом Оливера–Фарра модуля упругости тонких пленок. В работе [20] для описания механического поведения твердых тел в процессе наноиндентирования было предложено использовать отношение приложенной нагрузки P к квадрату контактной жесткости S^2 . Обе эти величины не зависят от неточностей в определении контактной площади и геометрии отпечатка индентора и определяются непосредственно из эксперимента. В то же время данный параметр напрямую связан как с твердо-

стью, так и с модулем упругости образца:

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{4} \frac{H}{E_{\text{eff}}^2}, \quad (2)$$

где H — твердость образца, а E_{eff} — эффективный модуль упругости системы образец–индентор. Первоначально данная характеристика была предложена для описания деформации объемных материалов, у которых H и E , как правило, не зависят от глубины проникновения индентора и величина P/S^2 также является постоянной. Позднее этот метод был применен и для анализа данных наноиндентирования тонких пленок. Было показано [14], что если пленка и подложка имеют близкие модули упругости, можно, определив E и P/S^2 , найти из выражения (2) значение твердости пленки. С другой стороны, данный подход может быть использован и для определения модуля упругости тонкой пленки при условии, что известна ее твердость.

Настоящая работа посвящена проблеме корректного определения твердости и модуля упругости тонких пленок на подложках при различных соотношениях величин их механических характеристик.

2. Методика эксперимента

В работе исследовали тонкие пленки Cu толщиной 500 nm, осажденные методом магнетронного распыления на подложки Si, Ti, Cu и Al при комнатной температуре. Аттестацию морфологии поверхности пленок проводили с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV в атмосферных условиях при комнатной температуре. Средний размер зерна в пленках Cu по данным АСМ составил ~ 35 nm.

Механические свойства пленок и подложек изучали методом наноиндентирования с помощью прибора NanoTest 600 при максимальной нагрузке от 0.5 до 300 mN. Испытания проводили трехгранной пирамидкой Берковича. Анализ кривых наноиндентирования проводили с использованием метода Оливера–Фарра [12]. Твердость вычисляли из соотношения

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A}, \quad (3)$$

где P_{max} — максимальная приложенная нагрузка, A — площадь контакта индентора с образцом. Модуль упругости образцов определяли по углу наклона кривой разгрузки с помощью следующих соотношений:

$$E_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (4)$$

$$E_{\text{eff}} = \left(\frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где E и E_{ind} , ν и ν_{ind} — модули упругости и коэффициенты Пуассона образца и индентора соответственно. Результаты измерения твердости и модуля упругости подложек для пленок Cu приведены в таблице.

Твердость и модуль упругости подложек

Подложка	H_s , GPa	E_s , GPa
Al	0.7	75
Cu	1.0	119
Ti	2.9	121
Si	11.6	166

Истинную твердость исследуемых пленок находили из выражения (1) путем аппроксимации зависимости измеренной твердости композиции пленка–подложка H_c от глубины проникновения индентора. Как видно из (1), значение истинной твердости H_f представляет собой предел расчетной зависимости $H_c(h)$ при $h \rightarrow 0$. Полученные значения H_f использовали для определения модуля упругости пленок Cu с помощью параметра P/S^2 из выражений (2) и (5).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость твердости пленок Cu на различных подложках от глубины проникновения индентора, нормированной на толщину пленки h/t . Из приведенных данных видно, что у пленок на разных подложках характер зависимости и величина измеряемой твердости существенно различаются. Так, твердость пленки Cu нанесенной на подложку Ti, не зависит от глубины проникновения индентора и составляет ~ 2.9 GPa. Твердость пленки Cu на подложке Si слабо изменяется при $h/t = 0.1-1.0$, а затем резко возрастает. У пленок Cu, нанесенных на подложки Cu и Al, наоборот, наблюдается снижение твердости при $h/t = 0.1-1.0$, а при дальнейшем увеличении глубины проникновения индентора величина H_c практически не изменяется.

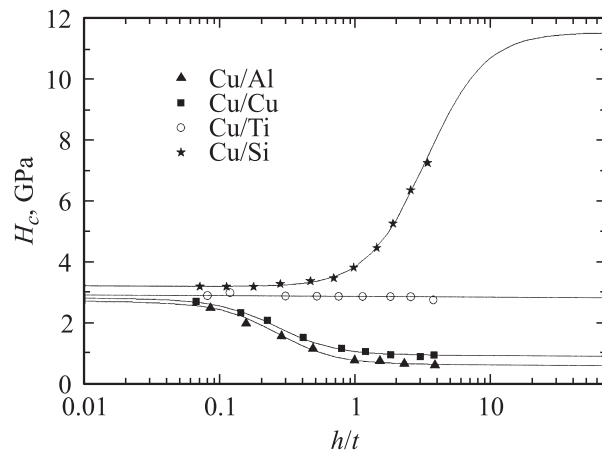


Рис. 1. Зависимость твердости пленок Cu на различных подложках от относительной глубины проникновения индентора. Сплошной линией показана аппроксимация, проведенная с помощью методики определения истинной твердости [18].

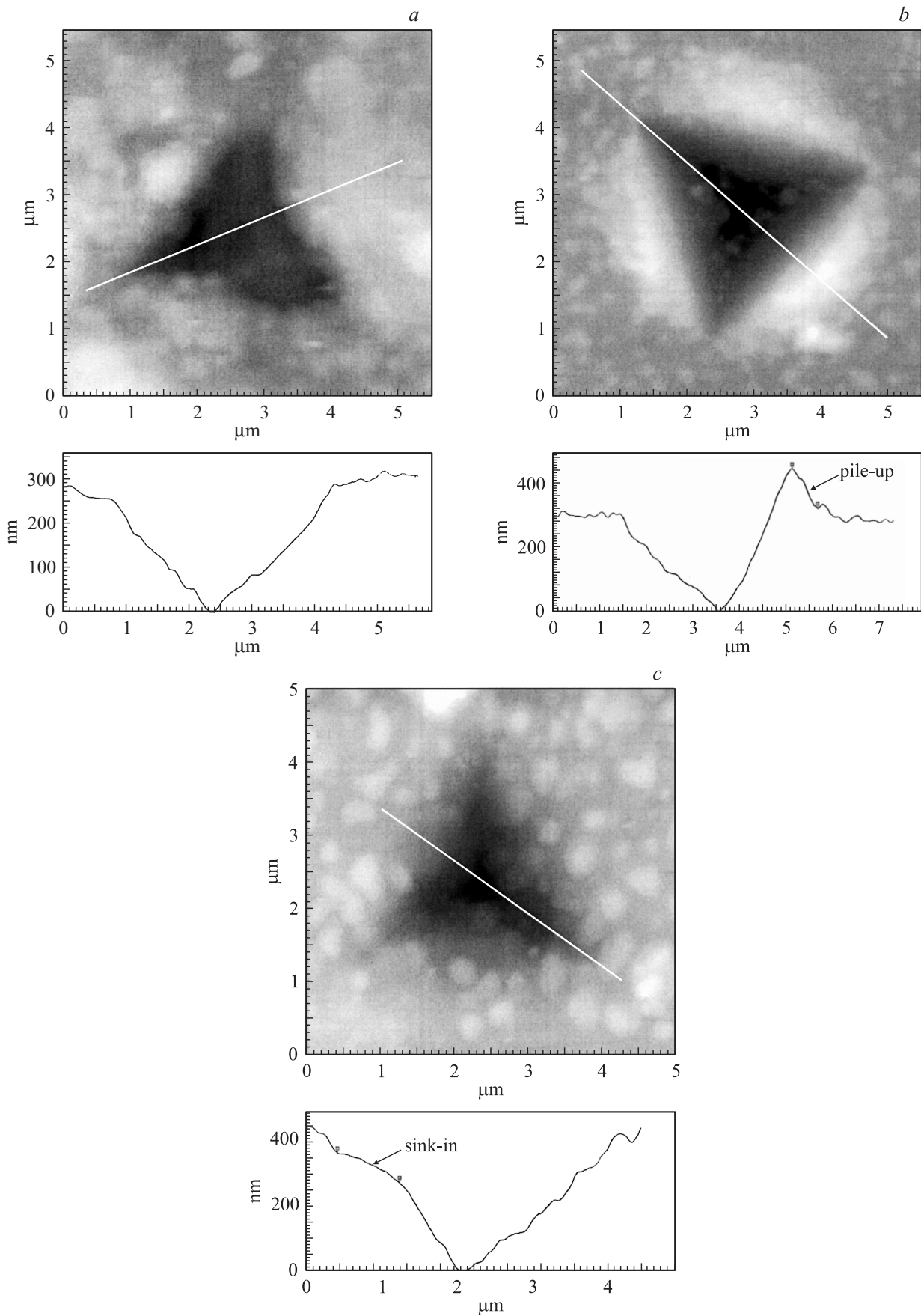


Рис. 2. АСМ-изображения и поперечные сечения отпечатков индентора на поверхности пленок Cu на подложках Ti (a), Si (b) и Al (c).

Наблюдаемый характер зависимости $H_c(h/t)$ обусловлен различным соотношением твердости пленки и подложки в исследуемых композициях. В случае нанокристаллических пленок Cu на крупнозернистой подложке Ti измеряемое значение твердости не зависит от глубины проникновения индентора. Это свидетельствует о том, что данная композиция является однородной по твердости, т.е. $H_f \approx H_s$.

В случае пленок Cu на подложке Si величина H_s существенно превышает H_f . Поэтому до тех пор пока индентор не приблизится к границе раздела пленка–подложка (т.е. при $h/t < 1.0$), пластическая деформация, вызванная проникновением индентора внутрь образца, локализуется главным образом внутри пленки. В результате измеряемое значение твердости отражает отклик материала пленки. При проникновении индентора через границу раздела пленка–подложка начинается пластическая деформация кремниевой подложки, что вызывает резкий рост твердости образца до значений, стремящихся к твердости Si.

Для пленок Cu на подложках Cu и Al имеет место обратная ситуация: материал пленки в несколько раз тверже, чем материал подложки. Поэтому отклик индентора уже на самых первых стадиях нагружения образцов в значительной мере определяется свойствами подложки, и лишь при $h/t < 0.1$ значения измеряемой твердости близки к твердости пленок Cu на подложке Ti.

Для исключения вклада подложки из измеряемой твердости была использована методика определения истинной твердости тонких пленок [18]. Кривые зависимости твердости от глубины проникновения индентора, полученные путем аппроксимации экспериментальных данных с помощью соотношения (1), приведены на рис. 1. В результате были получены следующие значения твердости пленок Cu: $H_f = 3.2$ GPa на подложке Si, $H_f = 2.8$ GPa на подложке Cu и $H_f = 2.7$ GPa на подложке Al, которые хорошо согласуются с твердостью пленок Cu на подложке Ti.

Небольшой разброс значений H_f обусловлен неточностями в определении площади контакта индентора с образцом при измерении твердости. Действительно, как показали АСМ-исследования, только в случае пленок Cu на подложке Ti не наблюдается ни выдавливания („pile-up“), ни вдавливания („sink-in“) материала вокруг отпечатка индентора (рис. 2, a). У пленки Cu на подложке Si вследствие более высокой твердости кремния при нагружении происходит выдавливание материала пленки вокруг пирамидки индентора (рис. 2, b). В результате реальная площадь контакта оказывается больше расчетной, что приводит к завышению H_f . Напротив, в случае пленок Cu на подложках Cu и Al вследствие меньшей твердости последних происходит прогиб поверхности образца вокруг индентора (рис. 2, c), обуславливая занижение H_f . Таким образом, можно заключить, что наиболее корректным значением твердости для всех исследованных пленок Cu является величина $H_f = 2.9$ GPa, полученная для пленок Cu на подложке Ti. Следует

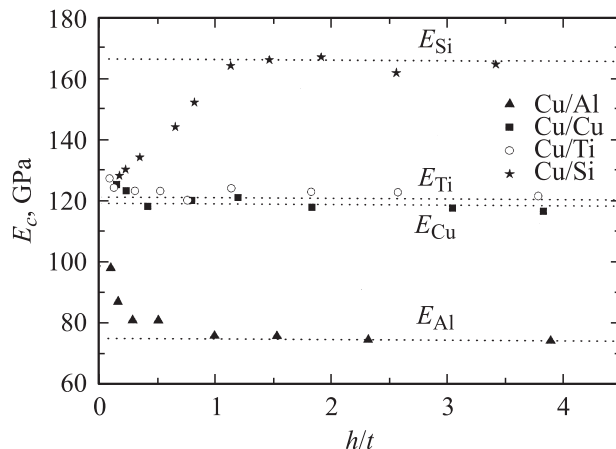


Рис. 3. Зависимость модуля упругости пленок Cu на различных подложках от относительной глубины проникновения индентора. Пунктирными линиями показаны значения модулей упругости подложек.

отметить, что максимальная погрешность в определении величины твердости пленок Cu, возникающая из-за влияния эффектов „pile-up“ и „sink-in“, не превышает 10%.

Результаты измерения модуля упругости пленок Cu на различных подложках методом Оливера–Фарра представлены на рис. 3. С самого начала нагружения наблюдается стремление измеряемого модуля упругости E_c к величине модуля упругости подложки E_s . Поскольку поля упругих напряжений являются дальнедействующими, упругая деформация не локализуется внутри пленки даже при небольшой глубине проникновения индентора. В результате измеряемые значения модуля упругости резко изменяются при $h/t = 0.1–1.0$ не только в том случае, если модуль упругости пленки E_f выше, чем E_s (пленка Cu на подложке Al), но и когда E_f существенно меньше, чем E_s (пленка Cu на подложке Si). Следует отметить, что при $h/t \leq 0.2$ значения модуля упругости пленок Cu на подложке Si близки к модулю упругости меди (120–130 GPa). Напротив, у пленок Cu на подложке Al уже при самой малой глубине проникновения индентора модуль упругости существенно меньше. Это свидетельствует о том, что подложка Al подвергается упругой деформации с самого начала индентирования, поскольку упругие напряжения, развивающиеся в более эластичной подложке при одинаковой степени деформации, меньше, чем напряжения в пленке Cu. В случае пленок Cu на подложках Cu и Ti, т.е. когда пленка и подложка обладают близкими упругими характеристиками, модуль упругости слабо зависит от глубины проникновения индентора и близок к значениям модуля упругости меди.

Поскольку метод Оливера–Фарра не позволил однозначно определить модуль упругости пленок Cu, была использована методика вычисления E_f с помощью параметра P/S^2 . На рис. 4 показана зависимость этого параметра от глубины проникновения индентора для

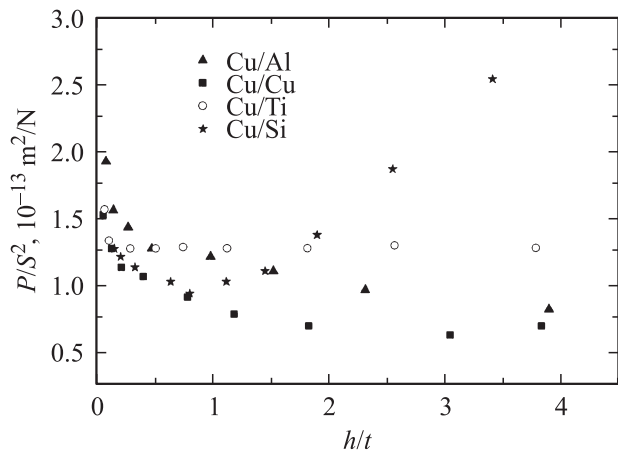


Рис. 4. Зависимость параметра P/S^2 от относительной глубины проникновения индентора для пленок Cu на различных подложках.

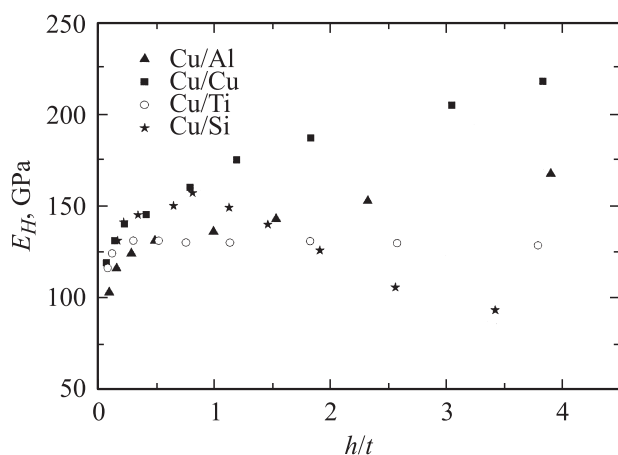


Рис. 5. Зависимость модуля упругости пленок Cu на различных подложках от относительной глубины проникновения индентора, полученная с использованием параметра P/S^2 и выражений (2) и (5).

пленок Cu. Вследствие того что измеряемые величины твердости и модуля упругости по-разному изменяются с увеличением h , стремясь к значениям соответствующих характеристик материала подложки, у всех образцов наблюдается различное поведение зависимостей $P/S^2(h/t)$. У пленок Cu на подложке Ti данный параметр практически не изменяется с увеличением h , так как пленка и подложка имеют очень близкие значения как твердости, так и модуля упругости. В то же время у остальных пленок не наблюдается участка зависимости P/S^2 от h , где параметр имел бы постоянные значения.

У пленок Cu на подложке Cu $E_f \approx E_s$ и $H_f > H_s$, поэтому при увеличении глубины проникновения измеряемое значение модуля упругости не изменяется (рис. 3), а значение твердости уменьшается, приближаясь к H_s уже при $h = t$ (рис. 1). Соответственно наблюдается быстрое снижение P/S^2 при $h/t \leq 1$, а после проникнове-

ния индентора через границу раздела пленка–подложка данный параметр изменяется незначительно (рис. 4). У пленок Cu на подложке Al $E_f > E_s$ и $H_f > H_s$, однако измеряемая твердость композиции пленка–подложка уменьшается быстрее, чем квадрат модуля упругости, что приводит к снижению P/S^2 . Наконец, у пленок Cu на подложке Si $E_f < E_s$ и $H_f < H_s$. В этом случае при $h/t < 1$ измеряемое значение твердости почти не изменяется, однако имеет место быстрый рост модуля упругости, а следовательно, и снижение P/S^2 . После проникновения индентора через границу раздела вклад подложки в измеряемое значение твердости начинает возрастать, в то время как модуль упругости уже достиг своего максимального значения. Соответственно при $h/t > 1$ происходит рост P/S^2 .

Результаты определения модуля упругости пленок Cu из выражений (2) и (5) с использованием параметра P/S^2 и значений истинной твердости представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, данный метод дает корректное значение модуля упругости только в случае пленок Cu на подложке Ti. В остальных случаях изменение параметра P/S^2 с увеличением глубины проникновения индентора приводит к сильной зависимости получаемых значений модуля упругости от h . Даже в системе Cu/Cu, несмотря на однородность в отношении упругих свойств, снижение параметра P/S^2 вследствие существенного различия между H_s и H_f приводит к росту значений модуля упругости с увеличением глубины проникновения индентора. Таким образом, обсуждаемый метод оказывается применим лишь в том случае, когда близки не только значения модулей упругости пленки и подложки, но и значения их твердости.

4. Заключение

В работе проведено исследование механических свойств тонких пленок Cu на различных подложках методом наноиндентирования. Показано, что применение метода Оливера–Фарра в сочетании с методикой определения истинной твердости позволяет исключить вклад подложки и однозначно определить твердость тонких пленок как в случае „мягкой“ пленки на „твердой“ подложке, так и в случае „твердой“ пленки на „мягкой“ подложке. При этом максимальная погрешность в определении значения твердости тонких пленок Cu, возникающая из-за влияния выдавливания и вдавливания материала пленки вокруг отпечатка индентора, не превышает 10%.

Для корректного измерения модуля упругости тонких пленок методом Оливера–Фарра необходимо подбирать систему пленка–подложка так, чтобы они обладали одинаковыми упругими свойствами. Точное определение модуля упругости пленок с помощью параметра P/S^2 возможно лишь тогда, когда пленка и подложка имеют близкие значения как твердости, так и модуля упругости. Получаемые при этом значения зависят не только от

соотношения величин твердости и модуля упругости пленки и подложки, но и от характера изменения их значений при увеличении глубины проникновения индентора. Анализ зависимостей P/S^2 от глубины проникновения индентора позволяет проследить характер развития упругой и пластической деформации в системе пленка–подложка.

Список литературы

- [1] A.E. Giannakopoulos, S. Suresh. *Scripta Mater.* **40**, 1191 (1999).
- [2] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. *ЖТФ* **75**, 91 (2005).
- [3] T.Y. Tsui, C.A. Ross, G.M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **473**, 51 (1997).
- [4] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, А.И. Тюрин, В.А. Хоник. *ФТТ* **45**, 1209 (2003).
- [5] A. Gouldstone, H.-J. Koh, K.-Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos, S. Suresh. *Acta Mater.* **48**, 2277 (2000).
- [6] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sandstrom, Д.В. Штанский. *ФТТ* **42**, 1624 (2000).
- [7] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич. *ФТТ* **45**, 1122 (2003).
- [8] M.A. Phillips, V.M. Clemens, W.D. Nix. *Acta Mater.* **51**, 3171 (2003).
- [9] A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *J. Mater. Res.* **19**, 2650 (2004).
- [10] P. Mishra, D. Ghose. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 965 (2006).
- [11] R. Saha, Z. Xue, Y. Huang, W.D. Nix. *J. Mech. Phys. Sol.* **49**, 1997 (2001).
- [12] W. Oliver, G. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [13] T.Y. Tsui, C.A. Ross, G.M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **473**, 57 (1997).
- [14] R. Saha, W.D. Nix. *Acta Mater.* **50**, 23 (2002).
- [15] D.E. Kramer, A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *J. Mater. Res.* **16**, 3150 (2001).
- [16] B. Jonsson, S. Hogmark. *Thin Solid Films* **114**, 257 (1984).
- [17] P.J. Burnett, D.S. Rickerby. *Thin Solid Films* **148**, 51 (1987).
- [18] J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, S.J. Bull, R.I. Davidson. *Surf. Coat. Technol.* **137**, 217 (2001).
- [19] А.В. Панин, А.Р. Шугуров, К.В. Оскомов. *ФТТ* **47**, 1973 (2005).
- [20] D.L. Joslin, W.C. Oliver. *J. Mater. Res.* **5**, 123 (1990).