

纳米压痕技术在材料科学中的应用*

谢存毅¹⁾

(MTS Systems Corporation , MTS Systems(Singapore) Pte Ltd , 16 Ayer Rajah Crescent # 01-04 , Tempro Technominium , Singapore 139965)

摘要 纳米压痕技术已被广泛地应用在材料科学的各个领域.文章针对这一新技术的基本测量原理及其应用进行了介绍.

关键词 纳米压痕,硬度,弹性模量,连续初度测量

APPLICATIONS OF NANOINDENTATION TECHNIQUES IN MATERIAL SCIENCE

XIE Cun Yi

(MTS Systems Corporation , MTS Systems(Singapore) Pte Ltd , 16 Ayer Rajah Crescent # 01-04 , Tempro Technominium , Singapore 139965)

Abstract Nanoindentation techniques have been widely used in many fields of the material sciences. An introduction is given to the basic principles and various applications.

Key words nanoindentation, hardness, elastic modulus, continuous stiffness measurements

1 引言

纳米压痕(nanoindentation)又称深度敏感压痕(depth sensing indentation)技术是近几年发展起来的一种新技术^[1,2].它可以在不用分离薄膜与基底材料的情况下直接得到薄膜材料的许多力学性质.例如,弹性模量、硬度、屈服强度、加工硬化指数等等^[3,4].在微电子科学、表面喷涂、磁记录以及薄膜等相关的材料科学领域得到越来越广泛的应用.

传统的压痕测量是将一特定形状和尺寸的压头在一垂直压力下将其压入试样,当压力撤除后,通过测量压痕的断截面面积,人们可以得到被测材料的硬度.这种测量方法的缺点之一是仅仅能够得到材料的塑性性质.另外一个缺点就是这种测量方法只能适用于较大尺寸的试样.随着现代微电子材料科学的发展,试样尺寸越来越小型化.传统的硬度测量技术无法满足新材料研究的需要.此外,材料科学家们不仅要了解材料的塑性性质,而且需要掌握材料的弹性性质.近几年发展起来的纳米压痕技术有效地满足了科学家们的这一需要.

2 测量原理

在纳米压痕测量技术中,两种最常用到的力学

性质就是硬度(H)和弹性模量(E).对于各向同性材料,如果不存在时间相关的形变,例如蠕变(creep)或粘弹性(viscoelasticity)^[5]以及在压痕过程中材料不存在凸出(pile-up),硬度和弹性模量的测量精度通常优于 $\pm 10\%$ ^[6].

2.1 压痕过程的一般描述

图1给出一个加载-卸载循环过程的载荷-位移曲线.这里最重要的物理参量是最大载荷(P_{\max})、最大位移(h_{\max})、完全卸载后的剩余位移(h_r),以及卸载曲线顶部的斜率($S = dP/dh$).参量 S 被称为弹性接触初度.根据这些参量以及下述两个基本关系式,我们可以推算出材料的硬度和弹性模量:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

和

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (2)$$

这里 A 为接触面积, E_r 为约化弹性模量, β 是与压头几何形状相关的常数^[6].

根据这个定义,硬度是材料对接触载荷承受能

* 2000-09-11收到初稿,2000-12-11修回

1) E-mail: cunyi.xie@mts.com

目前联系地址:北京朝阳区东三环北路8号亮马河大厦A座23-02室.邮编100004.电话:65900980

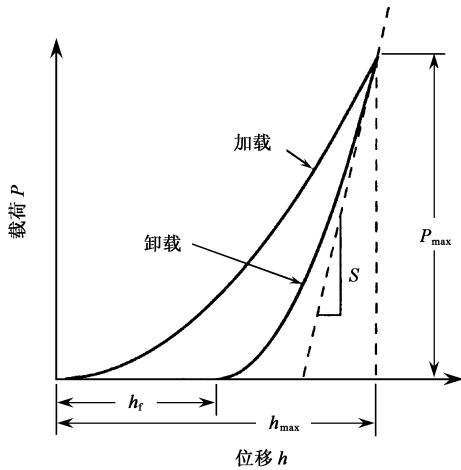


图1 纳米压痕实验的载荷-位移曲线

力的量度.这里必须区分该定义与传统硬度的区别.对于塑性形变起主要作用的过程,两种定义给出类似的结果;但是对于弹性形变为主的接触过程,两种定义将给出完全不同的硬度.因为纯弹性接触过程,其剩余接触面积非常小,传统的定义将导致硬度无穷大.

(2)式的约化模量 E_r 可以被用来解释压头和试样的弹性形变,而测试材料的弹性模量 E 则可以根据 E_r 计算出:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (3)$$

式中 ν 为被测材料的泊松比, E_i 和 ν_i 分别为压头的弹性模量和泊松比.对于金刚石压头,其参量分别为 $E_i = 1114 \text{ GPa}$, $\nu_i = 0.07$.

2.2 接触刚度 (S) 和接触面积 (A) 的确定

为了从载荷-位移数据计算出硬度和弹性模量,必须准确地知道弹性接触刚度和接触面积.纳米压痕与传统硬度测试一个根本的区别就是纳米压痕是通过经验公式推算得出接触面积,而传统方法则是根据卸载后的压痕照片来获得.

目前被广泛用来确定接触面积的方法被称为 Oliver-Pharr 方法^[1].该方法是通过将卸载曲线顶部的载荷与位移的关系拟合为一指数关系:

$$P = B(h - h_r)^m, \quad (4)$$

此处 B 和 m 为拟合参数, h_r 为完全卸载后的位移.弹性接触刚度便可以根据(4)式的微分计算出,即

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} - h_r)^{m-1}. \quad (5)$$

对于拟合一条完整的卸载曲线,(5)式并不总能提供正确的描述,特别是附着在基底上的薄膜材料.

在这种情况下,根据整条卸载曲线拟合得到的参量常常导致非常大的误差.因此确定接触刚度的曲线拟合和通常只取卸载曲线顶部的 25% 到 50%.

为了确定接触面积,我们首先必须知道接触深度 (h_c)^[1].对于弹性接触^[7],接触深度总是小于总的穿透深度(即最大位移 h_{\max}).接触深度可以由下式给出:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S}, \quad (6)$$

此处 ε 是一与压头形状有关的常数.对于球形或金字塔形 (Berkovich) 压头, $\varepsilon = 0.75$.接触面积 A 便可以根据经验公式 $A = f(h_c)$ 计算得出^[1].

一旦知道了接触刚度和接触面积,硬度和弹性模量便可以由(1)式和(2)式算出.

2.3 连续刚度测量 (Continuous Stiffness Measurements: CSM)

CSM 技术提供了另外一种接触刚度的动态测量方法.其原理是将一相对较高频率的简谐力叠加在准静态的加载信号上,其中简谐力的振幅保持在较小的水平上.这种技术的成功关键取决于所采用的动力学模型是否能够准确地描述压痕系统的动力学响应.

图 2(a) 给出纳米压痕设备的简图,图 2(b) 为系统的动力学模型.所有的运动都被严格地限制在一个自由度上.因此,纳米压痕系统可以很好地被一维简谐振子描述.压痕系统的运动方程可表达为

$$m\ddot{Z} + D\dot{Z} + Kz = F(t), \quad (7)$$

式中 m 为等效质量, $D = D_i + D_s$ 为等效阻尼,其中 D_i 和 D_s 分别为压头和试样的阻尼; $K = (S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s$ 为等效刚度,而 K_f 和 K_s 分别为加载框和支承弹簧的刚度; $F(t)$ 为总的力.

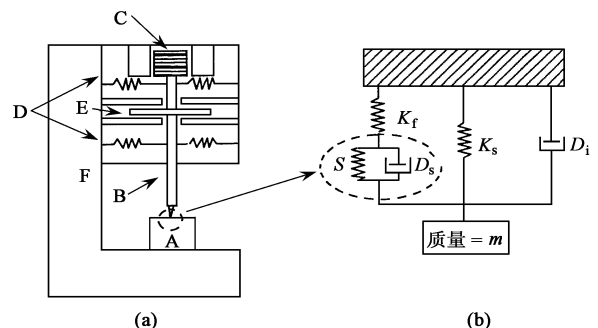


图2

(a) 纳米压痕系统简图; (b) 系统的动力学模型 (A 为试样; B 为压杆; C 为加载线圈; D 为支承弹簧; D_i 为压头的阻尼; D_s 为试样的阻尼; E 为电容位移传感器; F 为加载框; K_f 为加载框的刚度; K_s 为支承弹簧的刚度; m 为等效质量)

假设力函数可表达为

$$F(t) = F_0 e^{i(\omega t - \phi)}, \quad (8)$$

该力产生的位移则为

$$Z(t) = Z_0 e^{i(\omega t - \phi)}, \quad (9)$$

$\omega = 2\pi f$ 为角频率, ϕ 为位移滞后载荷的相位角.

将(8)、(9)式代入(7)式,我们可以得到接触刚度为

$$S = \left| \frac{1}{\frac{F_0}{Z_0} \cos \phi - (K_s - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right|^{-1}, \quad (10)$$

其中 K_f , K_s 和 m 均为仪器本身的参数,而 F_0 , Z_0 和 ω 均为实验设置参量, ϕ 则由锁相放大器给出.

3 结果和讨论

3.1 块材

本文选用试样为熔融石英(fused SiO₂).这种材料的优点主要是抗氧化、各向同性、无加工硬化,而且价格较便宜.所有测量均在 Nano Indenter DCM 上完成,测量方法为 CSM 技术.

图 3 给出试样的模量 - 压痕深度曲线.在 100—250nm 压痕深度范围内,试样的模量为 71.2 ± 1.39 GPa.这与该试样的标称模量 72 GPa 非常接近.从图 3 可以看出,当压痕深度小于 20nm 时,我们可以得到相当精度的弹性模量.这表明,该技术可以

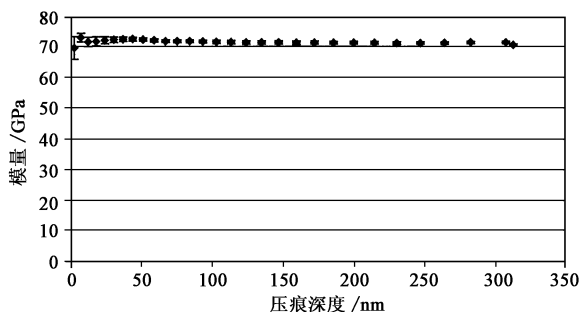


图 3 熔融石英标准试样的模量 - 压痕深度曲线

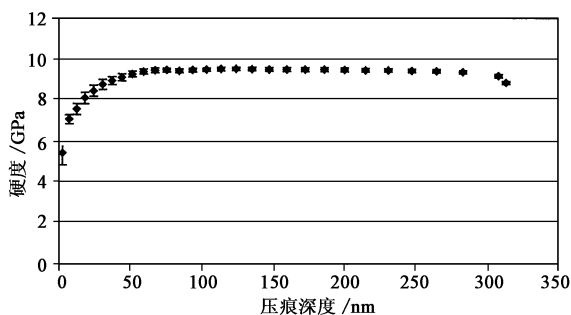


图 4 熔融石英标准试样的硬度 - 压痕深度曲线

用来研究超薄薄膜.图 4 为熔融石英标准试样的硬度 - 压痕深度曲线.在较小压痕深度范围内,试样的硬度随着压痕深度的增加而增加.当压痕深度大于 60nm 时,硬度逐渐地趋向一稳定值: 9.42 ± 0.25 GPa.这主要是因为,在较小压痕范围内,试样的形变以弹性形变为主.随着载荷的增加,塑性形变逐渐起主导作用.

3.2 薄膜

通常来说,为了获得与基底无关的薄膜材料的力学性质,压痕深度应当小于膜厚的 10%^[8].这个规律的有效性取决于薄膜和基底材料性质的差异,以及薄膜和基底材料哪个较硬.本文介绍的 CSM 动态测量技术就是一种确定多大压痕深度处所测力学性质开始有基底效应的非常有效的方法.因为该方法使得我们可以获得硬度和弹性模量作为压痕深度的连续函数,因而基底开始影响测量的深度位置变得非常显而易见.

在很多实际应用中,薄膜的厚度是如此的小,以致在所有有用压痕深度范围内的压痕数据都有基底效应.这是一个在硬喷涂(hard coating)中非常普遍存在的问题.为了得到正确的硬度,压痕深度必须超过某一特定值,以使得试样产生完全塑性形变.在这种情况下,通常的目标就是根据复合结构的性质迭代出薄膜的力学性质.对于文献中存在的经验或分析公式,在使用这种迭代时必须慎重.近来,Knapp 等又发展出了一种将有限元模拟与实验载荷位移数据相结合的新技术^[9].

对于薄膜材料,有些情况下 Oliver - Pharr 方法并不总能给出正确的接触面积.例如软膜在硬基底上,凸出(pile-up)是常遇到的问题,因为硬基底限制了塑性流变;对于硬膜在软基底上,凹陷(sink-in)现象导致 Oliver - Pharr 方法过估了实际的接触面积,结果计算出的硬度和模量太小.对于极端的凸出或凹陷现象,实际的接触面积必须利用其他检测手段.

由此可以看出,到目前为止 CSM 动态测量技术是研究薄膜材料以及基底效应最有效方法.此外,对于某些时间相关的材料,例如铅、钢或高分子材料等,由于接触刚度在卸载曲线最大位移处出现负值,因此利用传统测量方法将无法得到材料的硬度和弹性模量,而 CSM 技术可以有效地解决这一难题.

4 结束语

纳米压痕技术已延伸到微电子、半导体、刀具、物理

光学器件及其喷涂、磁记录介质、生物材料以及医疗器件等领域。随着 CSM 动态测量技术的出现及应用,纳米压痕技术必将在材料科学的各个领域得到越来越广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Oliver W C, Pharr G M. J. Mater. Res., 1992, 37(6) :1564
- [2] Pethica J B, Hutchings R, Oliver W C. Phil. Mag. A, 1983, 48(4) :593
- [3] Cheng Y T, Cheng C M. J. Mater. Res., 1998, 13(4) :1059

- [4] Lucas B N, Oliver W C, Swindenman J E. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1998, 522 :3
- [5] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. New York : Academic Press, 1972
- [6] Hay J. ASM Handbook : Mechanical Testing and Evaluation. Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000. Vol. 8, 232-243
- [7] Sneddon I N. Inst. J. Engng. Sci. 1965, 3 :47
- [8] Bolshakov A, Pharr G M. J. Mater. Res., 1998, 13 :1049
- [9] Knapp J A, Follstaedt D M, Myers S M *et al.* J. Appl. Phys., 1999, 85 :1460

第三届世界物理学会大会简讯

以中国科协书记处书记、中国物理学会常务理事张泽为团长的中国物理学会代表团于 2000 年 12 月 11—16 日访问德国,并参加了 12 月 15—16 日在柏林举行的第三届世界物理学会大会。代表团成员有北京大学物理系教授龚旗煌、北京应用物理和计算数学研究所研究员张维岩、中国科学院物理研究所研究员张杰、聂玉昕和中国科协国际部陈芳。

第三届世界物理学会大会的主题是加强物理学对社会的影响力。3 个专题分别是“公众对物理学的理解”、“提高学校里的物理教育”和“加强物理学会的工作”。来自世界各地的 40 多个物理学会和约 60 个科学与教育机构的 90 名代表参加了大会,会议由欧洲物理学会和德国物理学会主办。各物理学会的主要负责人(主席和秘书长)都出席了会议。30 几位代表在大会上分别就 3 个专题作了报告,并围绕 3 个专题进行了大会发言和讨论。会议气氛一直很热烈。

16 日下午,会议就三个专题进行了总结,形成了共识。在进一步征求代表意见后,会议的结论和建议将发表在欧洲物理学会主办的刊物上。

中国物理学会常务理事聂玉昕在会上代表中国物理学会作了“中国物理学会在中国物理教育中的作用”的报告,并在会上散发了英文版的中国物理学会简介。

经欧洲物理学会主席 A. Wolfendale 教授提议并经大会通过,第四届世界物理学会大会将于 2005 年在瑞士举行。

中国物理学会代表团访问德国期间,正值德国物理学会庆祝量子理论建立 100 周年的纪念活动(2000 年 12 月 11—15 日,于柏林工大),代表团成员参加了部分学术报告会。12 月 14 日下午代表团全体成员还参加了在柏林音乐厅举行的“量子理论百年纪念大会”,德国物理学会主席 Dirk Basting 和德国科技部长 Edelgard Bulmahn 分别致辞,德国的诺贝尔物理奖得主 Klaus von Klitzing 和法国的诺贝尔物理奖得主 Claude N. Cohen-Tannoudji 分别作了科学讲演(只有 Cohen-Tannoudji 用了英语,其余均使用了德语),大会出席人数在千人以上。

德国物理学会为纪念量子理论诞生 100 周年还举办了展览会,发行了纪念文集,组织了一系列科普报告,并在报纸上发表了整版的纪念文章和图片。庆祝活动的声势和规模都很可观。

中国物理学会代表团还在波恩访问了德国科学基金会,在柏林会见了国际科联(ICSU)一位副主席。这次出访,对增进中国物理学会与各国各地区物理学会、德国科学基金会等组织的相互了解,交流物理学会的工作经验起到了积极的作用。

(中国科学院物理研究所 聂玉昕)