

基于原子力显微镜的薄膜原位压痕力学性能研究

杜圆明^{1,2}, 张跃飞², 张长辉², 刘燕萍¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 基于原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 建立了一套原位纳米压痕测试系统。该系统可以实现控制带有金刚石 (Cube corner) 压头的 AFM 微悬臂梁对样品进行压入实验, 并得到载荷-位移曲线, 同时可以对压痕过程进行原位 SEM 实时观察。发展了一种基于 AFM 微悬臂梁加载和原位 SEM 压痕图像分析的力学性能测试方法, 通过测量压入最大载荷和原位 SEM 测量压痕残余面积得到塑性薄膜的硬度和弹性模量。利用此方法对磁控溅射硅衬底上纳米晶银薄膜进行了压痕实验, 并与 Nanoindenter G200 型纳米压痕仪实验进行对比研究。结果表明, 原位 AFM 压痕方法具有高的载荷和位移分辨率, 可以实现纳牛至微牛级的压痕实验, 通过测量压痕面积得到塑性薄膜的硬度值, 减小了使用 Oliver-pharr 方法中软膜硬基底上凸起 (Pile-up) 效应的影响, 计算结果也具有好的测试精度和可靠性。

关键词: 原子力显微镜; 纳米压痕; 硬度; 弹性模量

中图分类号: TG115.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-1959-05

近年来, 原子力显微镜越来越多的被应用于测试纳米材料的机械性能。从 1988 年起人们开始研究利用 AFM 测定力曲线^[1], 测定的力曲线包含了很多有用的信息, 例如弹性、硬度和 Hamaker 常数等材料属性。1989 年, Burnham 和 Colton 第 1 个提出使用 AFM 作为纳米压痕仪直接测量材料纳米尺度的机械性能^[2]。Kojima 也通过 AFM 探针在碳氮薄膜上施加不同的力得到了不同的压痕深度, 通过对力曲线进行分析, 得出碳氮薄膜的硬度与载荷和压痕深度的关系^[3]。采用 AFM 进行纳米机械性能测试的优点在于它的针尖半径比较小, 具有高分辨率的力传感器和位移传感器, 能实现纳米级的定位和纳米尺度的压痕并达到 $<1 \mu\text{N}$ 的初始载荷。此外, 研究者们还提出了不同的计算方法来计算材料的硬度和弹性模量^[3-8]。其中, Oliver-Pharr^[8]方法是最常用的, 但是对于薄膜材料, 有些情况下 Oliver-Pharr 模型并不总能给出正确的接触面积。对于软膜在硬基底上, 凸起 (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。因此, 我们需要利用其它检测手段来测量实际的接触面积。

实验室自主研发的 AFM-SEM 联合测试系统结合扫描电子显微镜 (SEM) 原位观测与原子力显微镜

(AFM) 探针操纵和定量力学性能测量的优势, 是一套独具特色的纳米操作和性能测量的科学实验平台, 可以实现对微纳米器件的“抓得住”、“打得着”、“看得见”, 三位一体的原位外场作用下的性能测量和实时显微结构表征。该系统基于微悬臂梁探针可以方便的实现对纳米金属薄膜的压痕力学性能定量测量, 不仅可以对压痕过程进行实时观察, 而且在压痕结束后还可以清晰的观察到压痕的形貌。

利用该系统, 本工作发展了一种基于 AFM 微悬臂梁加载和原位 SEM 压痕图像分析的力学性能测试方法, 有效的减小了使用 Oliver-pharr 方法中软膜硬基底上凸起 (Pile-up) 效应的影响。该方法通过定量的压入最大载荷和原位 SEM 测量压痕残余面积得到塑性薄膜的硬度和弹性模量值。以纳米晶薄膜为例, 首先利用直流磁控溅射法制备了纳米晶银薄膜, 然后利用扫描电子显微镜和原子力显微镜研究了样品的表面形貌特征; 利用透射电镜 (TEM) 观察纳米晶银薄膜的显微结构, 最后利用 AFM-SEM 系统进行纳米压痕并与 Nanoindenter G200 型纳米压痕仪实验进行对比研究。

1 实验

利用 FJL-560 型超高真空磁控溅射系统制备厚度为 $1 \mu\text{m}$ 纳米晶银薄膜。实验所用的金属靶材是直径 5 cm ,

收稿日期: 2014-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(11374027); 北京市教委重点基金(KZ201010005002)

作者简介: 杜圆明, 女, 1990 年生, 硕士, 太原理工大学机械工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: wuyeyanguang0923 @126.com

纯度99.99%的Ag靶，基底材料Si。溅射前将基底用丙酮、酒精和去离子水在KQ-218型超声波清洗器中各清洗80 s，氮气吹干后装入溅射室。溅射时靶材与基底之间的距离为10 cm，基底水冷，沉积薄膜之前靶预溅5 min。沉积条件为本底真空度 2×10^{-4} Pa，工作气压0.5 Pa，直流功率450 W，Ar流量30 mL/min，基底偏压-50 V。

利用Quanta 600型扫描电子显微镜和原子力显微镜分析表征银纳米晶体薄膜表面形貌；利用FEI T-20型TEM对银纳米晶体薄膜进行微观结构表征和分析；利用AFM-SEM联合测试系统对样品力学性能进行测试，并用Nanoindenter G200型纳米压痕仪进行对比研究（AFM-SEM联合测试系统采用Cube corner压头，Nanoindenter G200型纳米压痕仪采用Berkovich压头），其中，AFM探针选用的是Bruker公司的AFM Probes，悬臂梁的弹性常数 k 为231 N/m。

AFM-SEM联合测试系统如图1所示。将AFM测试单元（图1b）集成到SEM样品室内（图1a），进行纳米力学性能的原位测试。联合系统中扫描电子显微镜为FEI公司的Quanta 250型。AFM测试单元根据SEM样品室的空间尺寸设计，具有体积小、系统稳定、分辨率高的特点，可以方便的固定到SEM样品室内，同时保持AFM样品台、微悬臂梁探针与SEM电子束呈60°角度，使得扫描电子显微镜可以同时聚焦到待测样品和探针针尖端，进行原位高分辨图像观察。

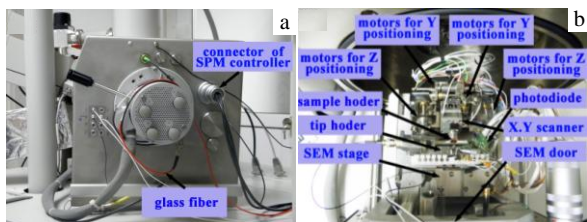


图1 SPM-SEM联合测试系统

Fig.1 SPM-SEM hybrid system: (a) image of SEM and (b) image of SPM testing unit

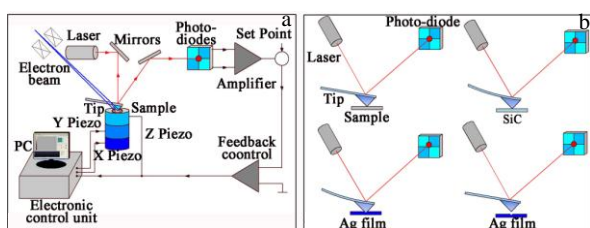


图 2 实验原理图与压痕过程示意图

Fig.2 Experiment device schematic diagram (a) and indentation process diagram (b)

AFM-SEM 系统的实验原理图如图 2a 所示，针尖固定在微悬臂的自由端，样品台在压电陶瓷的驱动电压下运动，激光器发出激光，照射在探针的尖端背面，经过反射，落在位置灵敏检测器（PSD）上。实验时，首先通过 AFM 的 setpoint 设置位置灵敏检测器(PSD)的初始电压，使针尖刚好与样品表面轻轻接触，此时，悬臂梁没有偏转，然后再给 PSD 一定的电压值，相对于初始电压，PSD 产生偏转电压 V_{T-B} ，这个偏转电压使针尖压入样品，产生一定的深度 h_{max} 。具体实验步骤如图 2b 所示，让针尖先压在 SiC 基片上，在这里，SiC 基片被认为是理想的硬质材料（这种假设带来的悬臂梁偏转 d 的误差小于 1%，忽略不计），因此当 PSD 产生偏转电压 V_{T-B} 时，相应的压电陶瓷的位移被认为是微悬臂的变形量 d ；然后我们设置同样的偏转电压 V_{T-B} ，将探针压在待测样品表面，此时的压痕深度 h 为压电陶瓷的位移减去微悬臂的变形量 d 。通过金刚石探针压在硬基底上悬臂梁的偏转可计算出最大作用力：

$$F_{max} = kd, k = 231N/m \tag{1}$$

其中， d 为悬臂梁偏转， k 为悬臂梁刚度。

根据压痕的 SEM 形貌，计算出压痕的实际面积。那么硬度就可以通过公式(2)计算出来

$$H = \frac{F_{max}}{A} \tag{2}$$

对于塑性薄膜来说，残余压痕深度和最大压痕深度几乎接近，可以近似认为在压痕过程中，薄膜发生的是塑性形变，因此利用残余压痕面积推算出来的残余压痕深度就近似等于最大压痕深度。AFM-SEM 联合测试系统采用 Cube corner 压头，后视角为 35°，压痕深度 h 可以根据针尖的几何形状通过公式(3)求出来。压痕面积和深度的几何关系如下：

$$A \approx 2.615h^2 \tag{3}$$

为了计算出弹性模量，我们可以使用不同的模型，例如 Hertz^[7,9,10]，Johnson-Kendall-Roberts (JKR)^[11]，Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)^[12]和Dimitriadis^[13]。在此运用Hertz^[7]模型，假设针尖是抛物状的，弹性模量可以运用最大作用力和压痕深度简单的计算出来。公式如下：

$$E = \frac{4(1-\nu^2)}{3\tan\alpha h_{max}^{1.5}} F_{max} \quad \alpha=35^\circ \tag{4}$$

2 结果与分析

2.1 磁控溅射纳米晶银薄膜的结构表征

纳米晶银薄膜的 SEM 形貌照片如图 3a 所示，经 AFM-SEM 联合系统扫描后的三维形貌如图 3b 所示，

银纳米晶体薄膜晶粒形貌和电子衍射花样如图 3c 所示，可以看到晶粒呈等轴状，晶粒大小分布范围较大。图 3c 左上角为薄膜的电子衍射花样，可以看到没有明显的晶粒择优取向。对晶粒放大得到图 3d，可以看到存在大量的生长孪晶。

2.2 AFM-SEM 压痕结果分析

图 4a~4d 为 AFM-SEM 联合测试系统采用 Cube corner 压头压入银薄膜的原位测试过程 SEM 照片，图 4e 为完成一次压入测试后原位的压痕 SEM 照片，图 4f 为压痕后得到的载荷-位移曲线。图 5a 为获得的不同深度的压痕 SEM 照片(该图为压痕完成之后平放于 SEM 中测试得到)，图 5b 为 Nanoindenter G200 型纳米压痕仪采用 Berkovich 压头压银薄膜获得的不同深度的压痕 SEM 照片，可以看到压痕区域呈现正三角形，压痕边缘有明显的堆积 (Pile-up) 现象，并且随着压痕深度的增加，堆积现象更加明显。

通过公式 (1) ~ (4) 求出硬度和弹性模量值。表 1 为使用面积分析法计算出来的硬度和弹性模量值。在 274.73 nm (即压痕深度小于膜厚的 1/3) 处，弹性模量为 107.25 GPa，硬度值为 1.31 GPa。然后应用 Nanoindenter G200 型纳米压痕仪进行对比研究。当压痕深度为 300 nm 时，得到的平均硬度为 1.65 GPa，平均弹性模量为 100.8 GPa。对比 AFM-SEM 联合测试系统所得的实验结果，Nanoindenter G200 型纳米压痕仪得到的硬度

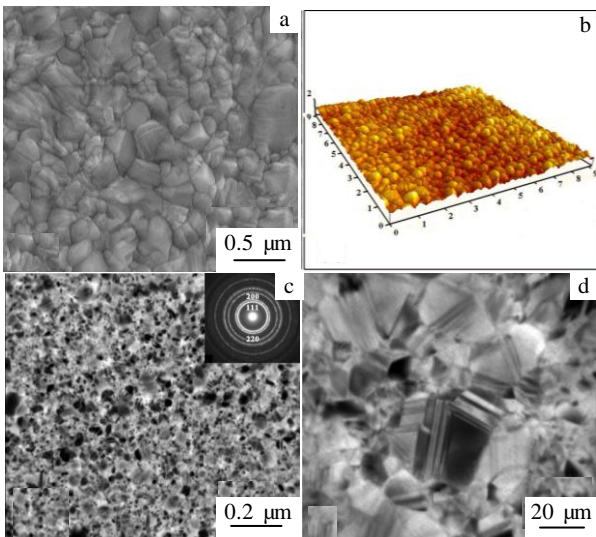


图 3 银厚膜 SEM、AFM 形貌、晶粒形貌和电子衍射图与生长孪晶形貌

Fig.3 SEM morphology image (a) and AFM morphology of Ag film (b); grain morphology and electron diffraction pattern (c), and the morphology of growth twin (d)

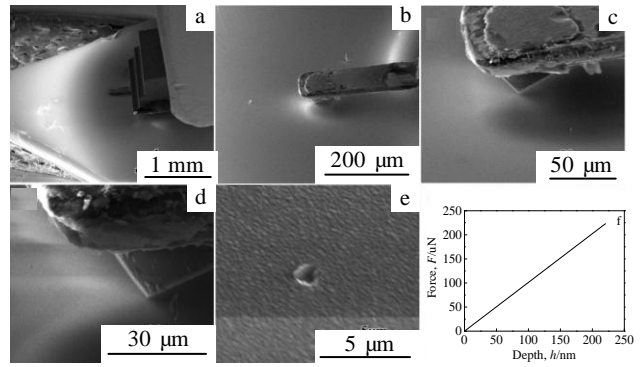


图 4 使用 AFM-SEM 系统压入银薄膜的原位测试过程 SEM 照片，完成一次压入测试后原位的压痕 SEM 照片及压痕后得到的载荷-位移曲线

Fig.4 (a~d) SEM testing process morphology of the indentation by AFM-SEM system, (e) SEM morphology of the indentation, and (f) the curve of load versus displacement

值偏高。王彤^[14]等人提出 Oliver-pharr 压入硬度的测量原理基于 Sneddon 的弹性解，对于凸起类材料，弹性解会低估接触面积，造成 Oliver-pharr 压入硬度的高估，所以可能是由于 Oliver-Pharr 模型没有考虑到凸出 (Pile-up) 的问题，导致低估了实际的接触面积。

图 6 为硬度-压痕深度的关系曲线，可以看出，在微纳米尺度下，银薄膜的压痕硬度存在压痕尺寸效应，即硬度值随着压痕深度的增加而减小，但用面积分析法计算出来的硬度值的压痕尺寸效应更加明显。从图 4 和图 5 可以看出，随着压痕深度的减小，凸出现象越来越不明显，2 种方法得到的硬度值差距也越来越小。在压痕深度小于 200 nm 时，2 种计算方法硬度差距值在 <0.2 GPa 范围内，压痕深度小于 350 nm 范围内，硬度差距值在 <0.5 GPa 范围内。

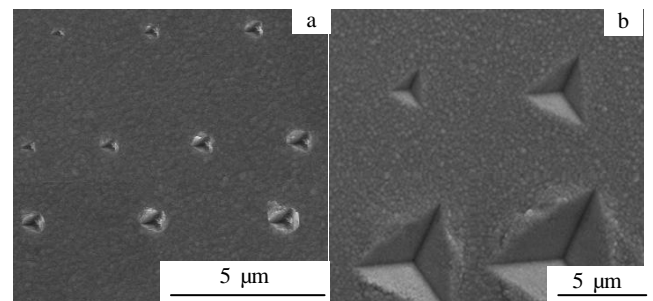


图 5 使用 AFM-SEM 系统得到的压痕 SEM 照片与使用 Nanoindenter G200 所得的压痕 SEM 照片

Fig.5 SEM morphology of the indentation by AFM-SEM system (a) and by Nanoindenter G200 (b)

表 1 1 μm 厚银薄膜样品压痕实验计算结果

Table 1 Indentation results of the experimental calculation for 1 μm thick Ag film samples

No.	h_{max}/nm	$F_{max}/\mu N$	E/GPa	H/GPa
1	156.62	161.19	156.25	2.3
2	192.97	193.49	137.14	1.99
3	220.55	223.15	129.44	1.77
4	274.73	257.06	107.25	1.31
5	330.81	288.15	90.99	1.01
6	358.38	321.97	90.16	0.96

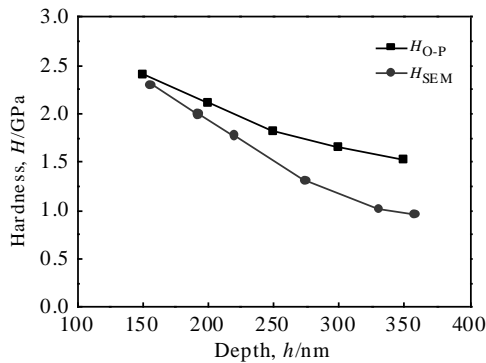


图 6 硬度-压痕深度的关系曲线

Fig.6 Hardness-indentation depth curves

本工作提出的面积分析计算方法适用于测量在硬基底上较软的塑性较好的薄膜，实验中采用银薄膜是一种塑性非常好的材料。本计算方法的优点是计算比较简单，避免了繁琐的数据处理。

3 结 论

1) 基于原子力显微镜纳米力学测试功能的原位压痕SEM图像力学性能测试方法可以通过定量的压入最大载荷和原位SEM测量压痕面积得到材料的硬度和弹性模量值。该测试方法适合测量具有良好塑性变形的薄膜，本计算方法的优点是计算比较简单，避免了繁琐的数据处理。

2) 通过测量压痕面积得到塑性薄膜的硬度值，与 Oliver-pharr 方法相比，减小了软膜硬基底凸起 (Pile-up) 效应的影响，得到的硬度值的压痕尺寸效应更加明显。计算结果也具有好的测试精度和可靠性，在压痕深度小于 200 nm 时，2 种计算方法硬度差距值在 <0.2 GPa 范围内，压痕深度小于 350 nm 范围内，硬度差距值在 <0.5 GPa 范围内。

参考文献 References

[1] Cappella B, Dietler G. *Surface Science Reports*[J], 1999, 34(1): 1

[2] Burnham N A, Colton R J. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1989, 7(4): 2906

[3] Kojim I, Xu W T, Fujimoto T. *Surf Interface Ana*[J], 2001, 32: 74

[4] Tang B, Ngan A H W, Pethica J B. *Nanotechnology*[J], 2008, 19(49): 495 713

[5] Monclus M A, Young T J, Di Maio D. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(12): 3190

[6] Griepentrog M, Kr äner G, Cappella B. *Polymer Testing*[J], 2013, 32: 455

[7] Jee A Y, Lee M. *Polymer Testing*[J], 2010, 29: 95

[8] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*[J], 1992; 7(6): 1564

[9] Dimitriadis E K, Horkay F, Maresca J *et al. Phys J*[J], 2001, 82: 2798

[10] Rosenbluth M J, Lam W A, Fletcher D A. *Biophys J*[J], 2006, 90: 2994

[11] Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. *Proc R Soc London Ser A*[J], 1971, 324: 301

[12] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. *J Colloid Interface Sci*[J], 1975, 53(2): 314

[13] Brochu H, Vermette P. *Langmuir*[J], 2008, 24(5): 2009

[14] Wang Tong(王 彤), Ma Dejun(马德军), Wang Hui(王 惠). *Mechanical Engineer(机械工程师)*[J], 2007(1): 54

In Situ Nanoindentation Mechanical Property of Films by Atomic Force Microscope

Du Yuanming^{1,2}, Zhang Yuefei², Zhang Changhui², Liu Yanping¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: An in situ nanoindentation test system was established by combining atomic force microscope (AFM) and scan electron microscope (SEM). This system enabled the indentation experiment using the AFM cantilever with Cube corner diamond indenter, and acquired the curve of load versus displacement. The experimental process can be observed in real time by in situ SEM simultaneously. A mechanical property testing method, based on the AFM cantilever loading curve and the in situ SEM indentation of images analysis, was well developed. The hardness and elastic model of the plastic thin film were obtained by measuring the maximum loading during the indentation and the residual area of the indentation by measuring SEM image. This method was demonstrated by conducting the indentation experiment on the silver film deposited on the Si substrate using magnetron sputtering. Furthermore, the experiment conducted by the Nanoindenter G200 was presented here for comparison. The results show that the in situ AFM indentation possesses higher resolution of loading and displacement, and can achieve the indentation experiment scaled from nN to mN of the applied load. The hardness of the plastic thin film can be obtained by measuring the residual area of indentation. The pile-up effect of the soft film deposited on the hard substrate, which exists in the Oliver-pharr method, can be reduced by SEM image analyses of residual area and the calculation has a higher testing accuracy and reliability as well.

Key words: AFM; nanoindentation; hardness; elastic modulus

Corresponding author: Zhang Yuefei, Ph. D., Associate Professor, Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392635, E-mail: yfzhang@bjut.edu.cn