

## KARAKTERIZACIJA MEHANSKIH LASTNOSTI KERAMIČNIH TANKIH PLASTI

### CHARACTERIZATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC THIN FILMS

**Miha Čekada, Peter Panjan, Igor Urankar, Boris Navinšek**

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija  
miha.cekada@ijs.si

*Prejem rokopisa - received: 2001-10-30; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-01-23*

V prispevku so opisane metode karakterizacije mehanskih lastnosti keramičnih tankih plasti. Mikrotrdoto trdih prevlek merimo z odtiskovanjem, najpogosteje po metodi Vickers, pri čemer je pomembna izbira pravilne obtežitve. Adhezijo (oprijemljivost) plasti na podlago merimo s preskusom razenja. Ker je preskus primerjalne narave, je potrebna pravilna interpretacija rezultatov, in sicer: potek sile razenja kot funkcija obremenitve, pojav akustične emisije v ultrazvočnem področju ter vizualna identifikacija značilnih poškodb. S profilometrom merimo hrapavost površine, notranje napetosti in debelino plasti. Le-to lahko izmerimo tudi z metodo vrteče se kroglice. Z natančnim merjenjem mase lahko študiramo tudi nekatere kemijske lastnosti, kot so potek visokotemperaturne oksidacije in atomsko razmerje elementov v plasti.

Ključne besede: tanke plasti, keramika, profilometrija, adhezija, mikrotrdota, debelina

In this paper we describe characterization techniques of the mechanical properties of ceramic thin films. The microhardness of hard coatings is measured by indentation, usually using the Vickers method, while attention has to be paid to the correct choice of load. The film-to-substrate adhesion is measured by the scratch test. As this is a comparison test, adequate interpretation of the results is necessary: load dependence of the scratching force, acoustic emission of ultrasound, and visual identification of typical failure modes. A profilometer is used to determine the surface roughness, the internal stress and the film thickness. The last of these can also be measured by the rotating-ball technique. By precise measurement of mass, certain chemical properties can be studied as well, such as high-temperature oxidation kinetics and atomic percentage of elements in the film.

Keywords: thin films, ceramics, profilometry, adhesion, microhardness, thickness

## 1 UVOD

Pri razvoju novih materialov imamo vedno dve fazi: sintezo in karakterizacijo. Za karakterizacijo imamo na razpolago vrsto standardnih metod, ki pa so pogosto omejene le na masivne vzorce. Pri tankih plasteh (govorimo o debelinah do največ nekaj deset  $\mu\text{m}$ ) je treba nekatere metode prilagoditi, ali pa so potrebni popolnoma novi načini. Omejili se bomo na mehanske lastnosti oz. na tiste, ki jih merimo posredno preko njih.

V prispevku so opisane metode, s katerimi na Odseku za tanke plasti in površine Instituta "Jožef Stefan" merimo mehanske lastnosti trdih zaščitnih prevlek. Vendar so metode - eventualno z manjšo modifikacijo - uporabne za vrsto drugih aplikacij tankih plasti. Nekatere od njih so uporabne tudi za masivne vzorce.

## 2 PROFILOMETRIJA

Profilometrija je merjenje profila površine vzorca v dani smeri. V ta namen uporabljamo profilometer. To je naprava, ki v osnovni izvedbi z iglo drsi po površini vzorca in zapisuje odklon od referenčne ravnine. Na koncu igle je diamantna konica premera 2  $\mu\text{m}$ , pomike pa zaznava elektromehanski sistem. Meritev je rutinska in ne zahteva nobene priprave vzorca. Iz profila lahko določimo tudi debelino plasti in notranje napetosti.

### 2.1 Merjenje hrapavosti

Nasprotno od površine idealnega monokristala je realni vzorec hrapav. Glede na značilno širino neravnin (imenujemo jo tudi "valovna dolžina") razlikujemo tri prispevke k celotni hrapavosti vzorca<sup>1</sup>:

- 1) hrapavost: "valovna dolžina" je velikostnega reda nekaj mikrometrov, amplituda pa je odvisna od stopnje končne površinske obdelave (npr. gradacija polirnega sredstva)
- 2) valovitost je posledica neenakomernosti obdelave; značilna "valovna dolžina" je nekaj desetink milimetra
- 3) oblika: v tem primeru gre za obliko vzorca kot celote; "valovna dolžina" je v centimetrskem področju.

Večinoma nas zanima le eden od teh parametrov, ne pa vsi trije skupaj. Vpliva oblike se znebimo z linearno (ali kakšno drugo) regresijo zajetih podatkov, iz katere dobimo sredinsko črto. Pomen oblike tudi zmanjšamo, če je referenčna razdalja, na kateri merimo, dovolj kratka. Za ločevanje hrapavosti od valovitosti pa moramo meritev filtrirati<sup>1,2</sup>. S Fourierovo transformacijo pretvorimo meritev v frekvenčni prostor, jo množimo s filtrom in transformiramo nazaj. Ponavadi nam naprava to naredi avtomatsko, določiti moramo le frekvenčno območje (prepušča nizke ali visoke frekvence), tip filtra (npr. Gaussov) in mejno frekvenco.

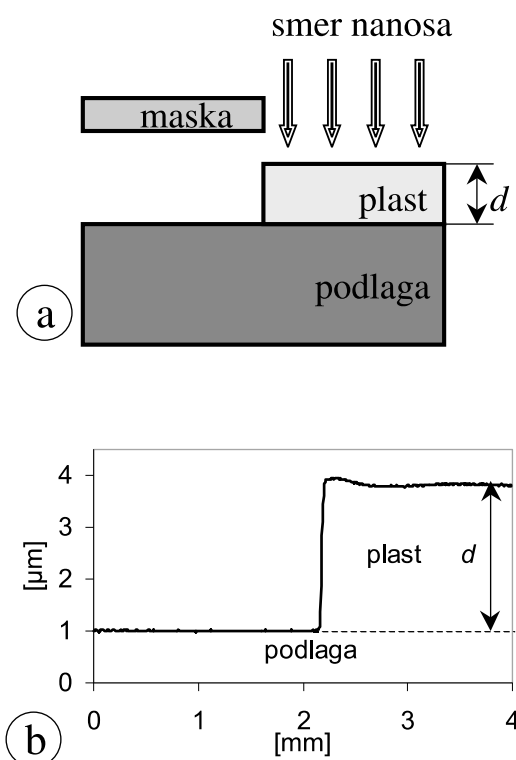
Kadar nas zanima hrapavost, je rezultat meritve vrsta statističnih parametrov, ki določajo stanje površine. Najpogosteje se uporablja aritmetična srednja hrapavost  $R_a$  (srednji odmik profila hrapavosti), ki ga pogosto imenujemo kar "hrapavost":

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (1)$$

kjer je  $L$  referenčna dolžina,  $y(x)$  pa odmik od sredinske črte. Od množice drugih parametrov omenimo še  $R_q$  (kvadratni koren povprečnega kvadrata odmika, imenovan tudi kvadratna srednja hrapavost ali RMS),  $R_p$  (največji odmik iznad sredinske črte),  $R_v$  (največji odmik izpod sredinske črte), in  $R_t = R_p + R_v$ .

## 2.2 Merjenje debeline

Za merjenje debeline moramo vzorec posebej pripraviti, da dobimo stopnico<sup>3</sup>. To lahko naredimo tako, da pred nanosom tanke plasti del vzorca prekrijemo z masko ali kako drugače omejimo nanos plasti le na del površine (**slika 1a**). Namesto tega lahko del plasti tudi odjedkamo. Višino pripravljene stopnice izmerimo s profilometrom (**slika 1b**). Meritev je enostavna in natančna, težave pa lahko povzročajo zaobljena oblika stopnice in morebitna ukrivljenost vzorca zaradi notranjih ali termičnih napetosti, kar nam oteži natančen



**Slika 1:** a) Priprava vzorca za merjenje debeline tanke plasti s profilometrom; b) meritev debeline 3,5 µm debele plasti CrN na silicijevi podlagi

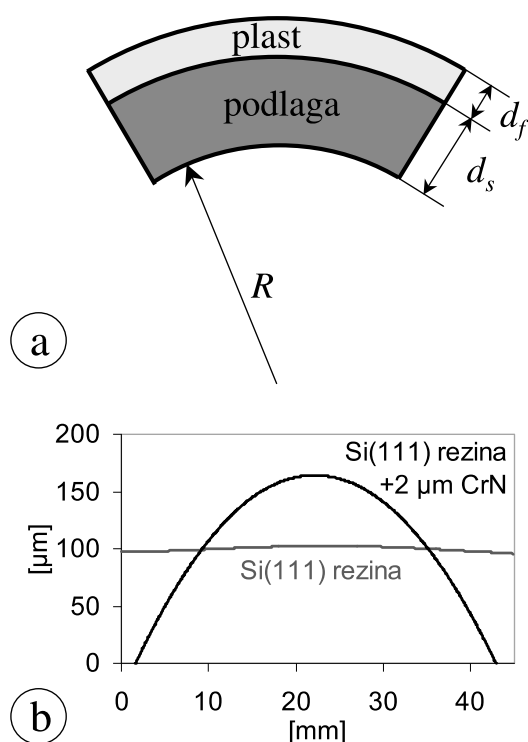
**Figure 1:** a) Sample preparation for the thin-film thickness measurement by profilometer; b) thickness measurement of a 3,5-µm-thick CrN film on a silicon substrate

odčitek debeline plasti. Težave z ukrivljenostjo vzorca so bolj izrazite pri debelejših plasteh (nad nekaj mikrometrov), metoda pa je navzdol omejena z natančnostjo profilometra. Pri najmodernejših napravah je to lahko pod 1 nm. Če je plast premehka, jo lahko z diamantno konico profilometra poškodujemo in tako izmerimo premajhno vrednost.

## 2.3 Merjenje notranjih napetosti

Med rastjo tanke plasti pride do notranjih napetosti. Vzroka sta lahko dva. Pogosto poteka nanos tanke plasti pri povišani temperaturi, zato se zaradi različnih temperaturnih raztezkov podlage in plasti vzorec ukrivi (**slika 2a**), podobno kot t. i. bimetalni termometer. Pri fizikalnih postopkih nanašanja iz parne faze (PVD) pa so odločilnega pomena notranje napetosti zaradi neravnovesnih procesov rasti tanke plasti. Medtem ko lahko termični prispevek vnaprej izračunamo iz materialnih konstant in temperature nanosa, pa moramo za izračun notranjih napetosti izmeriti ukrivljenost vzorca. Ponavadi obeh prispevkov niti ne ločujemo, saj nas zanima le vsota napetosti v tanki plasti. Iz pogoja, da je vsota sil in navorov po profilu enaka nič, sledi Stoneyjeva formula<sup>4</sup> za izračun notranjih napetosti  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{\delta}{3r^2} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{E_s}{1-\nu_s} \quad (2)$$



**Slika 2:** a) Ukrivljenost vzorca zaradi notranjih napetosti; b) meritev ukrivljenosti gole silicijeve podlage ter iste podlage, prekrite z 2 µm debelo plastjo CrN

**Figure 2:** a) Sample curvature due to the internal stress; b) curvature measurement of plain silicon substrate, as well as of the same substrate covered by a 2-µm-thick CrN layer

$E_s$ ,  $\nu_s$  in  $d_s$  so elastični modul, Poissonovo število in debelina podlage,  $d_f$  debelina plasti,  $r$  polmer vzorca,  $\delta$  pa je odklon sredine vzorca od ravnovesne ravnine. Vzorec zavzame parabolični profil. Ker pa je  $r \gg \delta$ , lahko enačbo (2) poenostavimo v

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{E_s}{1-\nu_s} \quad (3)$$

kjer je  $R$  radij ukrivljenosti (slika 2a). Proti pričakovanjem Stoneyjeva formula ne vsebuje elastičnih konstant plasti, to pa velja le, kadar je debelina plasti veliko manjša od debeline podlage. Ker je ta pogoj skoraj vedno izpolnjen, za izračun notranjih napetosti ne potrebujemo elastičnih konstant plasti, ki jih velikokrat ne poznamo.

Meritev poteka tako, da s profilometrom premerimo obliko vzorca in iz nje izračunamo radij ukrivljenosti. Strogo gledano bi morali namesto  $R$  v enačbo (3) vstaviti razliko recipročnih vrednosti krivinskih radijev sistema podlaga-plast ( $R_{s+f}$ ) in gole podlage ( $R_s$ )

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{s+f}} - \frac{1}{R_s} \quad (4)$$

Toda ponavadi je ukrivljenost podlage dosti manjša, tako da lahko njen prispevek zanemarimo (slika 2b).

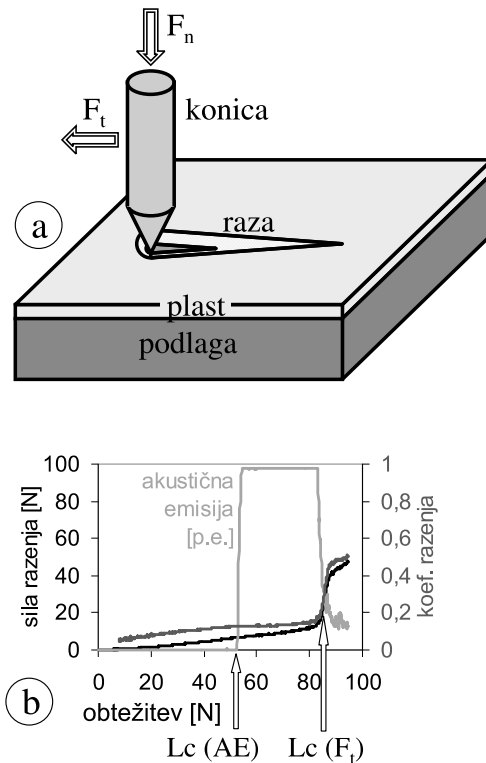
### 3 PRESKUS Z RAZENJEM

Adhezija (oprijemljivost) je definirana kot stanje, v katerem se dve površini držita skupaj zaradi kemijskih vezi ali mehanske prepletosti<sup>4</sup>. O mehanski prepletosti govorimo, ko neravnine na hrapavi površini delujejo kot nekakšna mehanska sidra. Nasprotno od kohezije, kjer gre za povezavo v enem materialu, je adhezija vez med dvema različnima materialoma. Čeprav je adhezija eden najpomembnejših parametrov sistema podlaga-tanki plast, pa je še vedno slabo poznan, zato mu pogosto posvečajo premalo pozornosti. Dejstvo pa je, da še tako dobre lastnosti tanke plasti izgubijo vso veljavo, če je adhezija slaba, torej, če plast odstopi od podlage.

Adhezija ni elementarna fizikalna količina, temveč skupek več lastnosti. Na atomskem nivoju je sicer dobro definirana, toda povezava z makroskopsko adhezijo, ki je tehnološko zanimiva, je še slabo poznana. Zato nekateri avtorji razlikujejo dva pojma: "osnovna adhezija" na atomskem nivoju in bolj fenomenološka "praktična adhezija"<sup>5</sup>.

Preskus z razenjem je najbolj razširjena metoda za merjenje adhezije tankih plasti<sup>6</sup>. Razlog je preprosta uporaba, ki ne zahteva nobene posebne priprave, in relativno dobra ponovljivost. Na trgu je veliko avtomatiziranih naprav, ki omogočajo enostavno izvedbo tega preskusa, so pa relativno drage.

S konico (ponavadi diamantno) predpisanih dimenzij razimo po površini plasti (slika 3a)<sup>7</sup>. Večina naprav



Slika 3: a) Skica preskusa z razenjem; b) meritev adhezije prevleke CrTaN na jeklu 100Cr6

Figure 3: a) Scratch test scheme; b) adhesion measurement of CrTaN coating on 100Cr6 steel

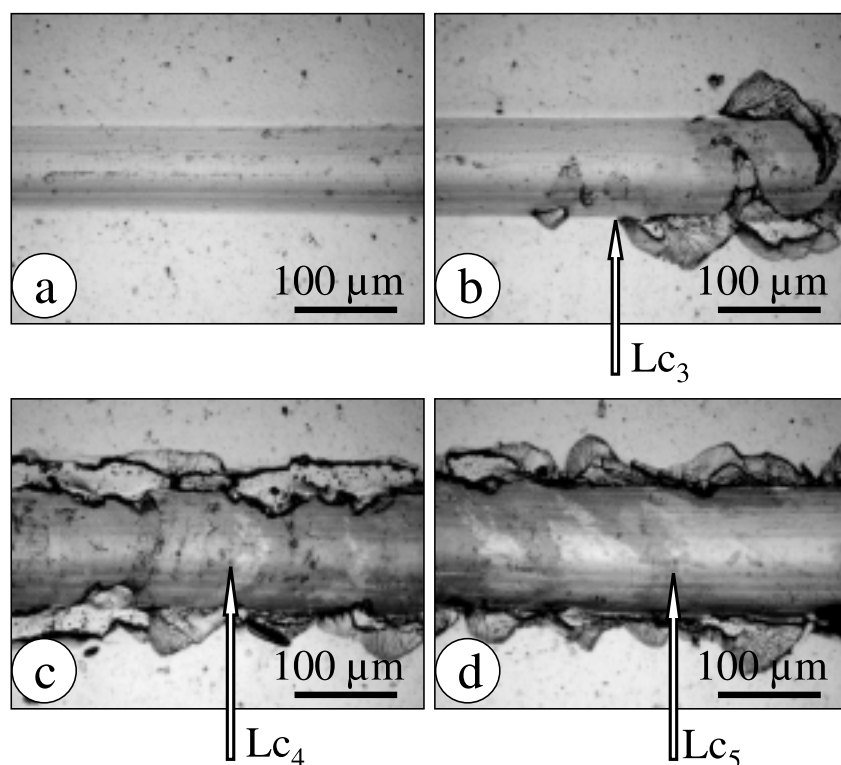
omogoča linearno povečevanje obremenitve pravokotno na podlago (Revetest<sup>®</sup>), v nekaterih primerih pa je obremenitev konstantna in moramo narediti več raz pri različnih obremenitvah. Adhezijo izrazimo s kritičnimi silami (obremenitvami), pri katerih se zgodijo značilne poškodbe oz. dogodki (slika 4):

- $Lc_3$ : kritična sila za začetek luščenja na robu raze; plast znotraj raze ostane cela
- $Lc_4$ : kritična sila za delno delaminacijo (odlučenje) - plast znotraj raze se začne mestoma luščiti
- $Lc_5$ : kritična sila za popolno delaminacijo - konica predre plast v celoti, tako da v razi ni več plasti.

Te tri kritične sile identificiramo z vizualnim pregledom raze pod optičnim mikroskopom. Poleg tega pa s sprotim merjenjem sile razenja (tangencialna sila, pri majhnih obremenitvah je ekvivalentna sili trenja) in akustične emisije identificiramo še dve kritični sili (slika 3b):

- $Lc(AE)$ : kritična sila za pojav akustične emisije, ki je povezana z nastankom mikro- in makrorazpok; pogosto je v korelaciji z  $Lc_3$
- $Lc(F)$ : kritična sila za skok sile razenja, pojavi se sočasno z  $Lc_5$  in jo je iz poteka sile razenja lahko razbrati.

Preskus z razenjem ima primerjalno vrednost. Kritične sile različnih sistemov podlaga-plast, dobljene pri enakih pogojih razenja, primerjamo med seboj.



**Slika 4:** Vizualno identificirane poškodbe plasti (prevleka TiN na jeklu 100Cr6): a) nepoškodovana raza; b) luščenje na robu raze; c) delna delaminacija; d) totalna delaminacija

**Figure 4:** Visually identified film failures (TiN coating on 100Cr6 steel): a) undisturbed scratch; b) flaking on scratch edge; c) partial delamination; d) total delamination

#### 4 PRESKUS S KROGELNIM OBRUSOM

Debelina tankih plasti je eden tistih parametrov, ki odločilno vpliva na večino njihovih lastnosti, od mehanskih, toplotnih in optičnih do električnih. Pri študiju lastnosti tankih plasti je zato njihova debelina ključni podatek. Ker za nekatere veličine, npr. mikrotrdoto in adhezijo, ne obstaja enostavna zveza med to količino in debelino, je kontrola debeline še toliko pomembnejša.

Za enostavno merjenje debeline keramičnih tankih plasti je najbolj uporabna metoda krogelnega obrusa, imenovana tudi kalotest (slika 5)<sup>4,3</sup>. Na površini vzorca naredimo obrus z vrtečo se kroglico, premazano z diamantno pasto (gradacije nekaj desetnik  $\mu\text{m}$  do nekaj  $\mu\text{m}$ ). Če je globina obrusa večja od debeline plasti, vidimo pod optičnim mikroskopom na mestu obrusa podlago, obdano s kolobarjem obrušene plasti. Če je  $l_1$  premer celotnega obrusa,  $l_2$  premer vidnega dela obrusa podlage (brez plasti) in  $R$  polmer kroglice, je debelina enaka:

$$d = \frac{l_1^2 - l_2^2}{2R} \quad (5)$$

Prednosti metode so enostavnost in nizka cena, uporabna pa je za večino sistemov podlaga-plast (težave nastopijo edino, kadar imata podlaga in plast zelo podobno barvo in odbojnost). Med slabostmi je vsekakor

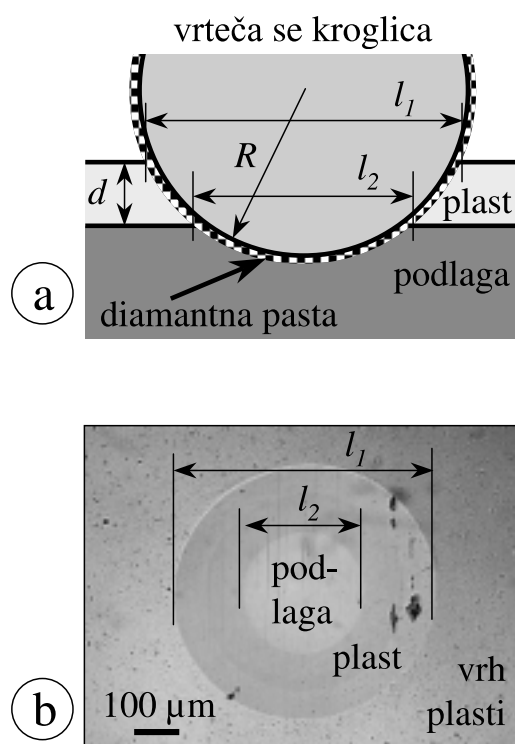
treba povedati, da je metoda lokalno destruktivna, natančno pa jo lahko uporabimo le na gladkih ploskvah. K slabši natančnosti prispevajo tudi vibracije kroglice in morebitna razmazanost meje med podlago in plastjo zaradi hrapavosti podlage oz. plasti.

#### 5 MERJENJE MIKROTRDOTE

Za trde zaščitne prevleke je mikrotrdota ena najpomembnejših lastnosti, medtem ko je pri mnogih drugih uporabah tankih plasti bolj obrobne pomena. Zato se bomo pri opisu mikrotrdote omejili na trde prevleke na kovinski podlagi. Po definiciji je trdota ( $H$ ) odpornost materiala na lokalno plastično deformacijo in se jo že desetletja meri na masivnih vzorcih. Merimo jo z odtisom in jo izrazimo kot razmerje med obtežitvijo in deformirano površino:

$$H = q \frac{F}{d^2} \quad (6)$$

kjer je  $F$  obtežitev,  $d$  diagonala odtisa in  $q$  geometrijski faktor (pri metodi Vickers je  $q$  enak  $2\cos 22^\circ$ ). Če je vzorec homogen, je trdota neodvisna od obtežitve. Pri manjših obtežitvah (Burnett in Rickerby<sup>8</sup> navajata pod 10 N) trdota ni več neodvisna od obtežitve in jo imenujemo mikrotrdota.

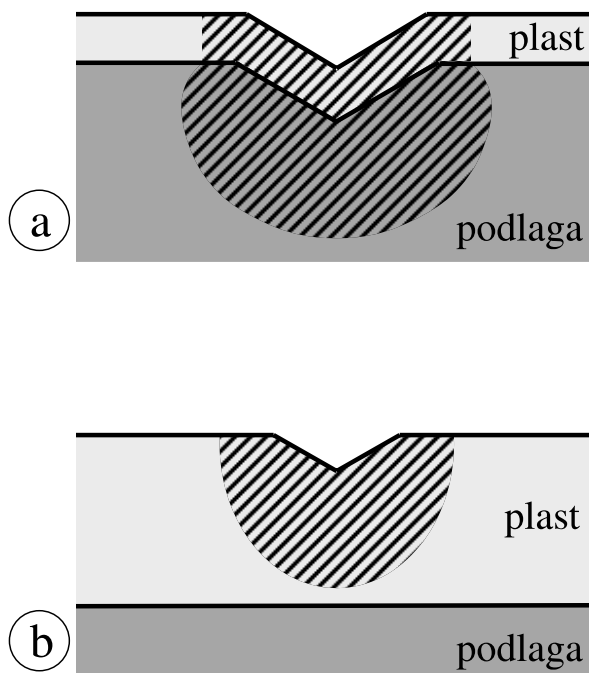


**Slika 5:** a) Shematski prerez merjenja debeline z vrtečo se kroglico; b) slika obrusa prevleke TiN na jeklu 100Cr6

**Figure 5:** a) Schematic cross-section of the rotating-ball thickness-measurement technique; b) picture of a ball crater in the TiN coating on 100Cr6 steel

Ker imajo kovine izrazito zrnato mikrostrukturo, pa tudi prevleke vsebujejo nehomogenosti, so pri mikrotrdoti vzorcev lahko precejšnji odmiki. Zato moramo obvezno narediti več meritev. Pri merjenju mikrotrdote tankih plasti, kot so trde zaščitne prevleke, naletimo še na dodatno težavo. Pri obremenitvi se material v bližini konice plastično deformira (plastično območje), okoli pa je območje elastičnega odziva (slika 6). Če je debelina prevleke manjša od globine plastičnega območja, je natančnost meritve slabša, saj s tem merimo tudi vpliv podlage. Vplivu podlage se bomo izognili, če bo globina plastičnega območja manjša od debeline prevleke. Globino plastičnega območja je težko oceniti. Iost in Bigot<sup>9</sup> navajata, da mora biti prevleka vsaj desetkrat debelejša od globine odtisa. Pri značilni debelini tankih plasti nekaj mikrometrov bi morala biti diagonala odtisa pod enim mikrometrom, vendar bi bilo odčitavanje take velikosti odtisa zelo nezanesljivo. (Delno lahko temu kriteriju zadostimo tako, da uporabimo Knoopovo konico, ki ima obliko izrazito iztegnjenega romba.)

Zato se je treba sprijazniti s tem, da zgornjega pogoja ni mogoče izpolniti in je tako izmerjena mikrotrdota funkcija obtežitve. Pri večjih obtežitvah leži večji del plastičnega območja v podlagi in je s tem napaka meritve večja. Zato je treba pri vsaki meritvi mikrotrdote tankih plasti navesti tudi uporabljeno obtežitev. Poleg tega vsebujejo orodna jekla, ki jih pogosto prekrivamo s trdimi zaščitnimi prevlekami, karbidne delce, zato je



**Slika 6:** Shematski prerez merjenja mikrotrdote: a) velika obtežitev oz. tanka plast - plastično deformirano območje (šrafirano) se razteza v podlago; b) majhna obtežitev oz. debela plast - plastično deformirano območje (šrafirano) ostane omejeno znotraj plasti

**Figure 6:** Schematic cross-section of microhardness measurement: a) high load and/or thin film - plastically deformed zone (shaded) extends into the substrate; b) low load and/or thick film - plastically deformed zone (shaded) is contained within the film

izmerjena mikrotrdota odvisna od mesta meritve. Pri manjših obtežitvah so odmiki večji. Obstaja nekaj semiempiričnih metod, ki povezujejo mikrotrdoto podlage in prevleke z mikrotrdoto sistema podlaga-prevleka<sup>10</sup>.

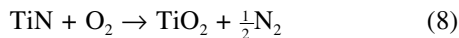
## 6 MERJENJE PRIRASTKA MASE

Z natančnim merjenjem mase vzorca pred nanosom tanke plasti in po njem lahko izračunamo gostoto materiala, če le dovolj natančno poznamo debelino. Z merjenjem mase pa lahko tudi izračunamo atomsko razmerje nestehiometričnih binarnih spojin. Tanko plast nanese na neko oksidno podlago (npr.  $Al_2O_3$ -keramika) in vzorec postavimo v peč. Pregrevamo ga toliko časa, dokler ne oksidira plast v celoti, nakar vzorec še tretjič tehtamo. Ker je podlaga oksid, gre spremembo mase pripisati le tanki plasti, seveda pa moramo poskrbeti, da na vzorcu ni raznih nečistoč.

Če je  $m_1$  masa vzorca pred nanosom (tj. masa podlage),  $m_2$  masa vzorca po nanosu tanke plasti in  $m_3$  masa vzorca po popolni oksidaciji tanke plasti, lahko izrazimo maso neoksidirane plasti  $m=m_2-m_1$  in maso oksidirane plasti  $m'=m_3-m_1$ . Relativni prirastek mase pri oksidaciji plasti je torej:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m'}{m} - 1 = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (7)$$

Relativni prirastek mase pa lahko tudi vnaprej izračunamo iz molekulskih mas, npr. za oksidacijo TiN po enačbi:



je  $\Delta m/m=29\%$ . Pri oksidaciji nestehiometrične plasti z neznanim atomskim razmerjem lahko le-tega izračunamo iz izmerjenega relativnega prirastka mase (npr. za  $\text{TiN}_{0,9}$  je  $\Delta m/m=32\%$ ). Seveda lahko izračunamo le povprečno atomsko razmerje, ne glede na morebitno porazdelitev faz.

Če vzorec stehamo še nekajkrat med oksidacijo, lahko spremljamo njen potek. Če je nastajajoča oksidna plast kompaktna, brez razpok in por, bo masa naraščala parabolično s časom:

$$m = k\sqrt{t} \quad (9)$$

kjer je  $k$  konstanta parabolične oksidacije. Njena temperaturna odvisnost je Arrheniusovega tipa, zato lahko iz meritev oksidacije pri dveh različnih temperaturah s tehtanjem določimo aktivacijsko energijo za oksidacijo.

## 7 SKLEP

Opisali smo pet tehnik karakterizacije mehanskih lastnosti tankih plasti:

- s profilometrom merimo stanje površine (hrapavost, valovitost, obliko); če vzorec posebej pripravimo,

lahko merimo tudi debelino tanke plasti in notranje napetosti v plasti

- z metodo razenja merimo adhezijo (oprijemljivost) tanke plasti na podlago
- debelino lahko merimo tudi z metodo krogelnega obrusa brez priprave vzorca
- s sistemom, prirejenim za tanke plasti, merimo mikrotvdoto, pri čemer moramo biti pozorni na globino plastične cone
- iz meritve mase pred oksidacijo, med njo in po njej lahko izračunamo atomsko razmerje elementov v plasti in ugotovljamo oksidacijsko obstojnost plasti.

## 8 LITERATURA

- <sup>1</sup> H. Dagnall M. A., Prüfung von Oberflächen, Rank Taylor Hobson, Leicester, 1996
- <sup>2</sup> R. W. Hamming, Digital filters, Third Edition, Prentice-Hall, Englewood-Hall, 1989
- <sup>3</sup> M. Čekada, Vakuunist 20 (2000) 1, 16
- <sup>4</sup> M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, Hoboken, 1992, 252-264, 416, 439-450
- <sup>5</sup> H. Ollendorf, D. Schneider, Surf. Coat. Technol. 113 (1999), 86
- <sup>6</sup> M. Čekada, Vakuunist 20 (2000) 3-4, 4
- <sup>7</sup> DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, ur. H. Jehn, G. Reiners, N. Siegel, Beuth Verlag, Berlin 1993, 211-222
- <sup>8</sup> P. J. Burnett, D. S. Rickerby, Thin Solid Films 154 (1987), 403
- <sup>9</sup> A. Iost, R. Bigot, Surf. Coat. Technol. 80 (1996), 117
- <sup>10</sup> D. Chicot, J. Lesage, Thin Solid Films 254 (1995), 123