

silicon films and the influence of the substrate on hardness in the measured scales of depths was not observed.

Acknowledgements

This work was supported by Institutional Research Plan No. AV0Z10100522.

References

1. V. Kulikovskiy, P. Bohac, et al., Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering, *Diamond and Related Materials*, **10**, (2001) 1076–1081.
2. D. M. Follstaedt, J. A. Knapp, S. M. Myers, Mechanical properties of ion-implanted amorphous silicon, *Journal of Materials Research*, **19**, (2004) 338–346.
3. B. Beake, S. Goodes et al.: Micro Materials NanoTest User Manual Version 2.0. Micro Materials Ltd. Wrexham 2003.
4. M. R. VanLandingham, Review of Instrumented Indentation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **108**, (2003) 249–265.
5. A. C. Fischer-Cripps, A review of analysis method for sub-micron indentation testing, *Vacuum*, **58**, (2000) 569–585.
6. W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, **7**, (1992) 1564–1583.
7. W. C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, **19**, (2004) 3–20.
8. M. F. Doerner, W. D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, **1**, (1986) 601–609.

Measurement of Elastic Constants of Thin Films by the Law Method

MĚŘENÍ ELASTICKÝCH KONSTANT TENKÝCH VRSTEV METODOU LAW

R. Pícek, P. Boháč

Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

Keywords:

Young's modulus; Surface acoustic waves; Non-destructive testing thin films; Laser acoustic method; Silicon films; Silicon-carbide films

Abstract

One of possible applications of thin films is coating of contact loading components and tools for improving their surface properties. Mechanical features of films are crucial for their applicability in practice. They are partially characterized by elastic constants (Young modulus, Poisson ratio). Determination of these quantities through classical methods which are known from measurement of bulk materials is not possible. Therefore new ways of identifications of elastic constants has been developed. One of them is method LAW (laser acoustic waves) which elicits the constants from acoustic wave propagation. In this article principle of LAW is explained in simplified form. Conditions for applications and comparison with other methods are presented. The measurement of thin Si and SiC films deposited on silicon wafer by magnetron sputtering was carried out. Some problems and disadvantages of this method were discussed. Their feasible solution is outlined at the end of the article.

Abstrakt

Jednou z možných aplikací tenkých vrstev v praxi je povlakování kontaktně namáhaných součástí a nástrojů pro zlepšení jejich povrchových vlastností. O vhodnosti použití konkrétní tenké vrstvy rozhodují její mechanické vlastnosti, charakterizované z části také elastickými konstantami (Youngův modul a Poissonovo číslo). Zjištění těchto veličin klasickými metodami známými z měření

kompaktních objemových vzorků však není možné. Pro stanovení elastických veličin v tenkých vrstvách proto vznikly nové metody. Jednou z perspektivních je tzv. metoda LAW (Laser Acoustic Waves), založená na kalkulaci elastických konstant ze šíření povrchového akustického vlnění. V článku je tato metoda blíže charakterizována. Je vysvětlen její princip, jsou uvedeny podmínky jejího užití a je porovnávána s některými dalšími metodami. Byla provedena měření na tenkých vrstvách amorfního křemíku (aSi) a karbidu křemíku (SiC), nanesených magnetronovým naprašováním na substrát z křemíkového monokrystalu. Při praktickém užití se též ukázaly jisté problémy a nevýhody této metodiky měření. V závěru článku je nastíněno jejich možné řešení.

1. Úvod

Jako většina veličin charakterizujících daný materiál je i hodnota modulu pružnosti určena jeho vnitřní stavbou. Podle naměřených hodnot a díky znalosti velikostí elastických konstant kompaktního materiálu, lze usuzovat na vnitřní uspořádání materiálu tenké vrstvy. Např. v uhlíkových vrstvách se může Youngův modul pružnosti pohybovat v rozmezí hodnot 100 GPa až po 1000 GPa. Široký rozsah hodnot této veličiny je způsoben různými modifikacemi uhlíku, jež mohou být ve vrstvě zastoupeny v libovolném poměru. Ze znalosti složení, modulu pružnosti v tenké vrstvě a složek v kompaktním tvaru, které se v povlaku vyskytují, je možno ve vrstvě odhadnout jejich poměrné zastoupení.

Youngův modul a Poissonovo číslo charakterizují tuhost materiálu a patří k důležitým veličinám popisující mechanické vlastnosti tělesa. U látek, které obsahují kovalentní vazbu, tj. u většiny tvrdých povlaků, existuje



přímá souvislost mezi hodnotou Youngova modulu a tvrdostí vrstvy, jež představuje jednu z nejdůležitějších veličin charakterizujících povrch z hlediska tribologie.

Metoda, která by byla schopna rychle a věrohodně určit elastické vlastnosti tělesa, je velmi vhodná pro klasifikaci tenkých vrstev a umožňuje rychlejší a efektivnější hledání optimálních podmínek depozice vrstev. Jednou z těchto perspektivních metod je tzv. metoda LAW, kterou se zabývá tento článek.

2. Měření modulu pružnosti tenkých vrstev

Zjiš•ování modulu pružnosti látek lze obecně rozdělit do dvou skupin. V první skupině se modul pružnosti materiálu vzorku obdrží z velikosti deformace vzorku při známém zatížení. Existuje mnoho konkrétních způsobů určování elastických konstant, lišících se od sebe buď tvarem použitého vzorku, nebo typem jeho zatížení. Některé z nich lze za určitých podmínek použít i ke stanovení modulu pružnosti v tenkých vrstvách, např.:

- měření průhybu mikronosníků, [1]
- měření průhybu desek při působení tlaku, tzv. “Bulge testing”, [1]
- měření tvrdosti pomocí nanoindentoru, [1 - 3]
- Druhá skupina metod je založena na měření kmitání vzorku či na měření akustického vlnění šířícího se v látce. Je-li známa hustota látky, lze modul pružnosti jednoznačně stanovit z frekvence jeho kmitání, či rychlosti šíření vlnění. Výčet některých metod založených na tomto principu:
- měření vlastní frekvence deponovaného vzorku, [4]
- měření Brillouinova rozptylu, [5, 6]
- měření povrchové akustické vlny, metoda LAW (Laser Acoustic Waves)

3. Metoda LAW

3.1 Teoretický princip metody

Metoda je založena na teorii šíření příčných akustických vln v rovinném povrchu poloprostoru kontinua, tzv. Rayleighovy vlny. U tohoto vlnění klesá jeho amplituda exponenciálně s rostoucí vzdáleností od povrchu v závislosti na příslušné frekvenci vlnění [7]. Čím má šířící

se vzruch vyšší frekvenci, tím je jeho dosah do hloubky materiálu menší. Pokud se jedná o izotropní látku, akustické vlny všech frekvencí se šíří stejnou fázovou rychlostí, která je aproximována vztahem

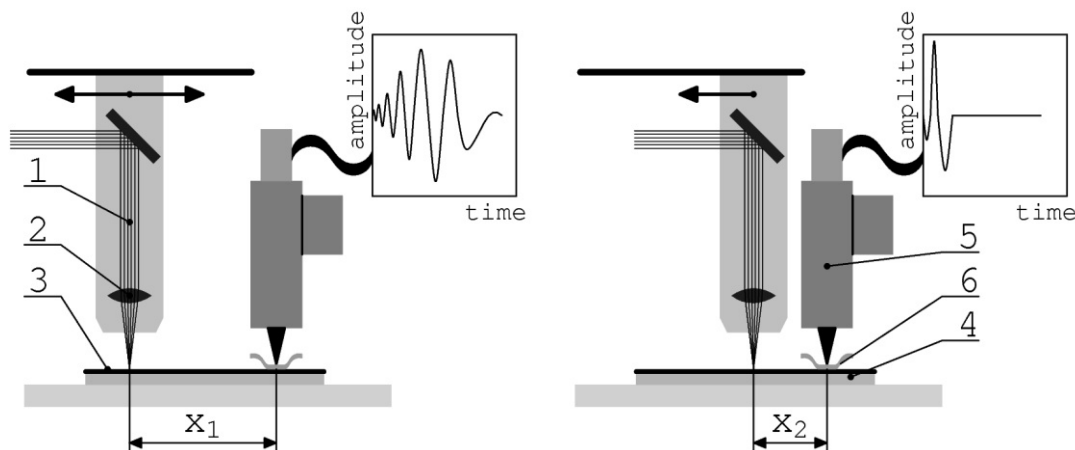
$$c = \frac{0,87}{1} \frac{1,12}{\sqrt{2(1-\nu)}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

kde ν je Poissonovo číslo, E Youngův modul a ρ hustota materiálu.

Jiná situace však nastává na povrchu povlakovaného tělesa, kde fázová rychlost závisí na elastických konstantách, hustotě obou materiálů a na tlouš•ce vrstvy. Je předpokládán případ, ve kterém se ve vrstvě šíří povrchová vlna jinou rychlostí než v látce substrátu. Je-li vrstva dostatečně tenká, pak povrchové vlnění významně zasahuje i do substrátu a šíří se současně v obou materiálech. Hloubka penetrace vlnění, závislá na jeho frekvenci, určuje rozdělení intenzity vlnění mezi oběma prostředními a tím i rychlost jeho šíření. Čím je frekvence vzruchu vyšší, tím méně proniká do substrátu a rychlost povrchové vlny je tak méně jeho elastickými vlastnostmi ovlivněna a naopak. Z toho vyplývá, že šíří-li se např. v tenké vrstvě ultrazvukový signál rychleji než v substrátu, pak rychlost šíření vlnění se zvyšuje s jeho frekvencí. Tento jev, kdy je fázová rychlost vlnění závislá na frekvenci, je označován jako disperze vlnění [8, 9].

3.2 Popis měření

Širokopásmové akustické vlnění je na povrchu vzorku vybuze termoelesticky krátkým světelným pulzem dusíkového laseru (doba trvání pulsu 0,5 ns, energie 0,4 mJ, vlnová délka $\lambda = 337$ nm), jež zrcátkem usměrněn a pomocí válcové čočky soustředěn do úsečky na povrchu vzorku. Krátké a intenzivní lokální ohřátí povrchu v místě dopadu laserového paprsku vybudí ve vzorku ultrazvukové vlnění. Spektrum jeho fázové rychlosti je ve známé vzdálenosti od místa buzení, pomocí hrotem přitisknuté piezoelektrické fólie, snímáno a transformováno na elektrický signál, který je pak dále vyhodnocován. Schéma



Obr. 1. Zjednodušené schéma měřicí aparatury LAW. 1 - laserový paprsek, 2 - válcová čočka, 3 - tenká vrstva, 4 - substrát, 5 – senzor elektrického signálu, 6 – piezoelektrická fólie.

měřicího uzlu laserovo-akustického zařízení (LAW) je na Obr. 1.

Pro zjištění disperzní křivky je třeba u každého vzorku provést alespoň dvě měření v různých vzdálenostech snímače od místa buzení. V praxi se jich však provádí více z důvodu statistického zpracování snímaných dat z důvodu potlačení rušivých signálů a větší věrohodnosti získaných dat. Průběh disperzní křivky je určen ze vztahu

$$c(f) = \frac{(x_2 - x_1) f^2}{2(f_2 - f_1)} \quad (2)$$

kde x_1 a x_2 představují dvě různé vzdálenosti mezi dopadem laserového paprsku a snímačem a f_1 , f_2 jsou fázové posunutí vlnění dané frekvence f při snímání v příslušných vzdálenostech x_1 a x_2 . Fázová charakteristika ultrazvuku f je získána Fourierovou transformací detekovaného signálu. Hodnoty parametrů tenké vrstvy, včetně elastických konstant, jsou vypočteny metodou nejmenších čtverců jako minimum funkce

$$\sum_{i=1}^n [c(f_i) - c(f_i, E', \nu, \nu, E, \rho, d)]^2 \rightarrow \min \quad (3)$$

kde $c(f_i)$ je naměřená rychlost šíření vlnění pro danou frekvenci f_i a $c(f_i, E', \nu, \nu, E, \rho, d)$ je pro dané f_i rychlost teoreticky vypočítaná ze známých nebo volených parametrů. E' , ν , ν , E , ρ , d jsou po řadě Youngův modul, Poissonova konstanta a hustota substrátu. Nečárkované proměnné obdobně charakterizují látku tenké vrstvy, d je tloušťka vrstvy.

Vzorek s nanosenou vrstvou musí, pro získání věrohodných výsledků, splňovat některá kritéria. Je požadován rovinný tvar vzorku o minimální velikosti 5–10 mm, tloušťka substrátu musí být minimálně 0,5 mm pro monokrystal křemíku a 2 mm pro jiné materiály. Drsnost zkoumaného povrchu by neměla přesáhnout R_a . Materiál, jehož vlastnosti mají být zkoumány, musí laserové záření absorbovat. Nejlepší výsledků se dosahuje u monokrystalických substrátů, v kterých dochází k malému rozptylu akustického vlnění. Je-li podklad polykrystalický, je alespoň požadována jemnozrnná struktura.

Metoda LAW je považována za perspektivní metodu testování tenkých vrstev. Tento princip byl již ověřován na vzorcích se známými elastickými vlastnostmi a byla nalezena dobrá shoda experimentů s očekávanými tabulkovými hodnotami [9, 10]. Metoda je proto v posuzování tenkých vrstev považována za věrohodnou a perspektivní. V dnešní době jsou již měření založeném na tomto principu vyvinuta moderní snadno ovladatelná zařízení. Jedno z nich je Laser-acoustic Thin Film Analyser IWS Dresden, na němž byla prováděna níže uvedená měření. V celkovém hodnocení nespornými výhodami této metody je především:

- nedestruktivní či jenom minimální poškození vzorku při experimentu, který tak může být podroben dalším zkouškám
- časová nenáročnost a jednoduchost měření
- měření i velmi tenkých vrstev (do 50 nm)

- oproti některým jiným metodám není potřeba příprava speciálních zkušebních vzorků

Při praktickém měření se však objevily i některé nevýhody, jež jsou spjaty s určitými problémy při určování výše uvedených parametrů vrstvy a substrátu. V následující kapitole budou i s dosavadními získanými výsledky tyto obtíže uvedeny a nastíněno jejich možné řešení.

4. Prováděná měření a získané výsledky

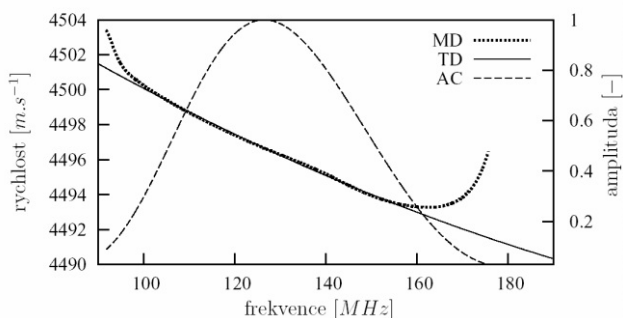
4.1 Měření vzorky

Byla provedena měření na dvou různých materiálech tenké vrstvy. U první sady vzorků byla tenká vrstva tvořena amorfním křemíkem (aSi), naprašným při různých podmínkách depozice a následně různě tepelně zpracovaných. V druhém souboru vzorků byl materiálem tenké vrstvy karbid křemíku (SiC) o různých koncentracích Si a s různým tepelným zpracováním. V obou případech byl povlak deponován na destičku z monokrystalu křemíku, jehož orientace krystalografické roviny byla (111). Vrstvy byly nanášeny magnetronovým naprašováním. Vzorky byly rovinné obdélníkového tvaru o velikostech splňující výše uvedené podmínky. Tloušťka substrátu byla 0,5 mm. Tloušťka povlaků byla měřena nezávisle na přístroji ALPHA STEP 500 a pohybovala se v rozmezí cca 2 až 5 nm.

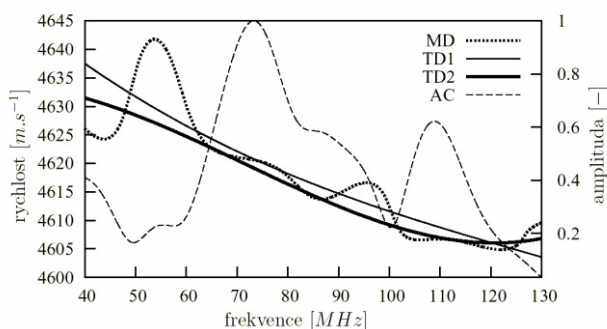
4.2 Výsledky měření

U obou typů vzorků se při stanovování vlastností vrstvy z mnoha měření ukázalo, že při pouhé změně parametrů vrstvy se nedaří teoretickou disperzní křivku odpovídající naměřené nalézt. Musely být proto zvoleny jako hledané i veličiny vztahující se k substrátu, ačkoli se obecně předpokládalo, že látka substrátu a její mechanické vlastnosti jsou známy a jsou pro každý vzorek stejné, dané tabulkovými hodnotami. Jako další hledanou proměnnou podkladu byl zvolen Youngův modul. Rozptyl této veličiny u substrátu se pohyboval v relativně malém rozsahu, v intervalu 140.1–153.1 GPa. Změna této veličiny řádově v procentech se však velmi silně, řádově v desítkách procent, projevovala na určovaných hodnotách parametrů vrstvy, s tím že tvar vypočítávané disperze zůstával prakticky nezměněn. Obecně lze konstatovat, že při různých hodnotách veličin E' , ν , ν , E , ρ , popsanych v rovnici (3), mohou mít závislosti $c(f)$ stejný průběh nebo si alespoň být velmi podobné. Experimentální tvar disperzní křivky navíc často nemá monotonní průběh, ale dochází k určitému “zašumění”, dané pravděpodobně rozptylem akustického vlnění, což znesnadňuje přiřazení správného průběhu teoretické disperze k experimentálním datům. Dobré aproximace lze dosáhnout volbou užšího rozsahu frekvencí pro fitování disperzní křivky, vyžadující avšak určité zkušenosti obsluhy. Vodítkem pro výběr vhodného intervalu je průběh amplitudová charakteristiky měřeného signálu.

Chybou interpretací a vyhodnocením získaných dat může chyba řešení dosáhnout řádově až desítek procent. Pro názorný příklad jsou zde ukázány dvě rozdílná měření (viz. obr. 2 a obr. 3). Na prvním je proložení teoretické disperzní křivky jednoznačné. Při více neznámých je ovšem i tak nalezení hodnot hledaných veličin relativně obtížné, neboť, jak bylo zmíněno, existují takové



Obr. 2. Ukázka jednoznačného proložení teoretické disperzní křivky naměřenými daty. Proložení bylo provedeno v užším intervalu frekvencí (100-155 MHz), v kterém byla hodnota relativní amplitudy vysoká. Vrstva aSi. Legenda: MD - naměřená disperze, TD - teoretická disperze, AC - amplitudová charakteristika.



Obr. 3. Nejednoznačné proložení teoretické disperzní křivky naměřenými daty. Proložení bylo provedeno v celém dostupném intervalu frekvencí, nebo z amplitudové charakteristiky nelze užší rozsah jednoznačně určit. Vrstva SiC. Legenda: MD, AC - viz. TD1, TD2 - různá proložení naměřené disperze, jako správné bylo vzato proložení TD2.

kombinace parametrů funkce (3), při kterých se tvary disperzí prakticky nemění. Ve druhém případě na obr. 3 je situace navíc komplikována neurčitostí v přiřazení správného tvaru teoretické disperze k naměřené díky složitosti jejího průběhu. Bez předchozích zkušeností a znalostí některých vlastností vrstvy či substrátu nebo dalšího nezávislého měření je stanovení elastických vlastností vrstvy v těchto případech nejednoznačné.

4.3 Vrstva aSi

Hodnoty Youngova modulu jsou v rozmezí 75 - 200 GPa, Poissonovo číslo bylo konstantní o hodnotě 0,26 a hustota se pohybuje mezi 2.03 až 3.09 gcm⁻³. Z naměřených dat nelze prokázat žádnou jednoduchou vzájemnou závislost mezi jednotlivými veličinami. Výsledky měření s odhadem chyb včetně jsou znázorněny v tabulce 1. Na obr. 4. je

graficky znázorněna závislost mezi hustotou a Youngovým modulem tenkých vrstev.

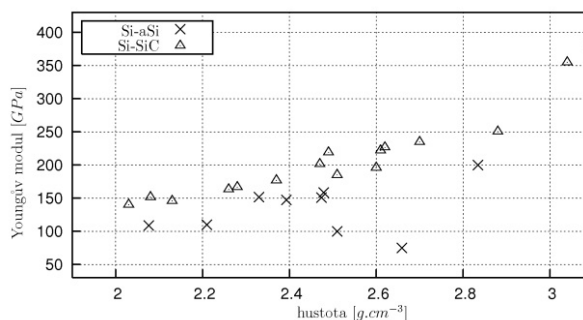
4.4 Vrstva SiC

U vrstev SiC byl zjištěn rozptyl měřených veličin ještě vyšší než v prvním případě. Pro Youngův modul bylo zjištěno rozmezí hodnot 140,3 – 383.0 GPa, Poissonovo číslo opět zůstalo konstantní s hodnotou 0,19 a hustota se pohybovala v intervalu 1,58 - 3,21 gcm⁻³. O pozorovatelné závislosti lze hovořit mezi hustotou a Youngovým modulem pružnosti. Vyšší hustotě odpovídá i vyšší tuhost vrstvy. Číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2 a výsledky vybraných veličin jsou znázorněny v grafu 4.

Závěr

Měření elastických konstant pomocí LAW se jeví jako perspektivní metoda při určování mechanických vlastností tenkých vrstev. Tento způsob skýtá mnohé výhody oproti jiným postupům založeným na jiných principech, viz. kap. 3.2. Při konkrétním měření se však ukázaly i jisté nedostatky, zmíněné v kap. 4.2. Všechny uvedené obtíže mají při více neznámých parametrech vrstvy, popřípadě i substrátu, společnou příčinu v nejednoznačnosti řešení podle (3). Je proto vhodné použít další nezávislé metody zmíněných v kap. 2.

Pro správné přiřazení teoretické disperzní křivky experimentální je dále nutné hlouběji prozkoumat vliv hledaných veličin na její průběh. Pro jednoznačnost vyhodnocení je dále důležité nalézt mezi jednotlivými veličinami závislosti, při kterých se tvar disperzní křivky nemění. Z tohoto důvodu bude vypracován vlastní postup pro výpočet disperze. Algoritmus výpočtu je obecně známý a lze ho nalézt např. v [9].



Obr. 4. Grafické znázornění výsledků měření elasticko-mechanických veličin vzorků z monokrystalu křemíku s tenkou vrstvou amorfního křemíku (Si-aSi) a karbidu křemíku (Si-SiC).

Tabulka 1. Hodnoty elastických a mechanických veličin 9 vzorků systému Si-aSi. E' , ν , ρ označují po řadě Youngův modul, Poissonovo číslo a hustotu substrátu. E , ν , ρ obdobně charakterizují tenkou vrstvu, d je tloušťka vrstvy.

E' (GPa)	ν	ρ (g.cm ⁻³)	E (GPa)	ν	ρ (g.cm ⁻³)	d (m)
110.0 6.6	0.26 0.02	2.21 0.02	141.4 0.4	0.26 0.02	2.33 0.02	6.75 0.01
109.0 3.4	0.26 0.03	2.08 0.05	140.1 0.5	0.26 0.01	2.33 0.01	6.73 0.01
150.9 3.5	0.26 0.03	2.47 0.03	140.9 0.5	0.26 0.01	2.33 0.01	4.83 0.01
151.9 5.8	0.26 0.05	2.33 0.05	140.9 0.7	0.26 0.01	2.33 0.01	4.45 0.01
158.5 4.2	0.26 0.04	2.48 0.04	153.5 0.7	0.26 0.01	2.33 0.01	4.72 0.01
147.5 3.8	0.26 0.04	2.39 0.03	140.1 0.6	0.26 0.01	2.33 0.01	4.48 0.01
200.0 7.7	0.26 0.01	2.83 0.06	148.0 0.7	0.26 0.01	2.33 0.02	4.13 0.01
100.0 4.6	0.26 0.02	2.51 0.05	153.3 0.8	0.26 0.01	2.33 0.01	3.62 0.01
75.0 4.3	0.26 0.05	2.66 0.07	142.8 0.6	0.26 0.01	2.33 0.01	2.63 0.01

Poděkování

Práce vznikla při řešení Výzkumného záměru č. AVOZ 10100522.

Reference

1. M. Ohring. Material Science of Thin Films, volume Deposition & Structure. Academic Press, San Diego, 2002.
2. I. Štěpánek, O. Bláhová a M. Kolega. Tenké vrstvy – vytváření a vlastnosti. Plzeň, 1994.
3. S. Logothetidis, S. Kassavetis, C. Charitidis, Y. Panayiotatos, a A. Laskarakis. Nanoindentation studies of multilayer amorphous carbon films. *Carbon* 42, pages 1133 – 1136°, 2004.
4. S. Etienne, Z. Ayadi, M. Nivoit, a J. Montagnon. Elastic modulus determination of a thin layer. *Materials Science & Engineering A* 370, pages 181 - 185, 2004.
5. M. Levy, H.E. Bass, and R. Stern. Modern Acoustical techniques for the measurement of mechanical properties, volume 39. Academic Press, San Diego, 2001.
6. M.G. Beghi, A.C. Ferrari, C.E. Bottani, A.B. Libassi, K. Tanner, K.B.K. Teob a J. Robertson. Elastic constants and structural properties of nanometre-thick diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 11, pages 1062 - 1067, 2002.
7. I.A Viktorov. Rayleigh and Lamb waves. Plenum Press, New York, 1967.
8. P.M. Warren a R.N Thurston. Physical Acoustic, volume IX. Academic Press, New York, 1972.
9. D. Schneider and B. Schultrich. Elastic modulus: a suitable quantity for characterization of thin films. *Surface & Coating Technology* 98 (1998) pages 962 - 970.
10. D. Schneider, B. Schultrich, H.J. Scheibe, H. Ziegele, and M. Griepentrog. A laser-acoustic method for testing and classifying hard surface layers. *Thin Solids Films* 332 (1998) pages 157 - 163.