Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Eindringtiefe

Gruppe 5: Mirjam Eisele, Rahel Eisele, Matthias Jasch, Sarah Löwy
Datum: 25.05.2011
Betreuer: Lisa Hofacker
E-Mail-Adresse: sarah@kruschd.de

1. Aufgabenstellung

Mit Hilfe eines Nanointenders XP sollen eine Silizium-(100)-Probe sowie eine Kupferschicht auf einem Silizium-(100)-Substrat mittels zweier unterschiedlicher Messmethoden untersucht werden. Zum Einen wird eine Standardmessmethode mit statischer Krafteinleitung verwendet, zum Anderen kommt eine kontinuierliche Steifigkeitsmessung (CSM) zum Einsatz. Aus beiden sollen jeweils der E-Modul und die Härte ermittelt werden.

2. Theorie

a) Grundlagen zu Härtemessung und E-Modulbestimmung

Die Härte ist eine wichtige Materialkenngröße und wird nach Martens allgemein als „der Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines Körpers aus einem härteren Werkstoff“ [1] definiert. Mit Hilfe der Härte können unter anderem das Verschleißverhalten oder die Druckbelastbarkeit beurteilt und außerdem Rückschlüsse auf Werkstoffeigenschaften wie zum Beispiel die Festigkeit geschlossen werden. Da sie schnell und mit relativ wenig Aufwand gemessen werden kann, ist sie immer noch eine beliebte Größe zur ersten Materialcharaktersisierung. Entscheidend ist jedoch, dass neben dem ermittelten Härtewert auch immer das verwendete Prüfverfahren angegeben wird, da sich hier größere Abweichungen ergeben können. Es gibt die unterschiedlichsten Härtemessungsverfahren, wobei allen gemein ist, dass ein härterer Körper in die Oberfläche der Probe gedrückt wird. Dabei wird neben den Sonderverfahren noch zwischen dynamischer und statischer Messung unterschieden, wobei letztere wiederum unterteilt werden kann. Je nach Aufbau und Zusammensetzung der zu messenden Probe können unterschiedlichste Prüfkräfte *P* von Nöten sein und sich außerdem verschiedenste Eindringtiefen *h* ergeben. Es findet eine grobe Unterscheidung in die in Tabelle 1 aufgeführten Bereiche statt.

Tabelle 1: statische Härtemessbereiche

Bereich	Prüfkraft P	Eindringtiefe h
Makrobereich	2 N < P < 30 kN	
Mikrobereich	2 N < P	h > 20 nm
Nanobereich		h < 20 nm

Das bekannteste Messverfahren ist die Martenshärteprüfung, das auch zu den statischen Härteprüfungen gehört, wobei ein Intender in die Probenoberfläche gedrückt wird. Der Härtewert wird schließlich wie nach Gleichung 1 aus der Prüfkraft *P* und der Fläche *A* des Eindrucks ermittelt, wobei diese wiederum aus der maximalen Eindringtiefe h_{max} berechnet werden kann:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h)} = \frac{P_{max}}{26{,}43 \cdot {h_{max}}^2} \quad (1).$$

Dieses Prüfverfahren kann mit verschiedenen Geometrien von Eindringkörpern durchgeführt werden. Außerdem muss beachtet werden, dass sich die Probe auch elastisch verformt, was einen reversiblen Vorgang darstellt. Die Eindringtiefe h_f die nach vollständiger Probenentlastung gemessen wird, entspricht also nicht der maximalen Eindringtiefe h_{max}. Das elastische Verhalten kann dabei mit dem Elastizitätsmodul *E* beschrieben werden, dass nach dem Hookschen Gesetz einen Zusammenhang zwischen der aufgebrachten Spannung σ und der sich einstellenden Dehnung ε ermöglicht. Es gilt:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2).$$

Die Belastungsphase einer Härtemessung wird sowohl durch plastische als auch durch elastische Verformung bestimmt. Im Gegensatz hierzu findet in der Entlastungsphase nur elastische Rückfederung statt, was die Berechnung des E-Moduls in diesem Bereich ermöglicht. Es werden jedoch sowohl die Probe, als auch der Intender elastisch verformt, weshalb sich ein insgesamter reduzierter E-Modul ergibt und es gilt:

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

wobei *v* die Poissonzahl der Probe und *E* der E-Modul der Probe ist und der Index *i* für die zum Intender gehörenden Größen verwendet wird.

Es gibt jedoch auch die Möglichkeit E-Modul aus der elastischen Kontaktsteifigkeit *S* und der Kontaktfläche *A* zu berechnen:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}\cdot S}{2\cdot\beta\cdot\sqrt{A}} \quad (4),$$

wobei β eine Konstante ist, die sich ja nach Geometrie des Eindringkörpers ändert. Um die Kontaktsteifigkeit im Anfangsbereich der Entlastungskurve bestimmen zu können, kann diese mit einem Potenzgesetz beschrieben werden:

$$P = B\left(h - h_f\right)^m \quad (5).$$

Hierbei sind *B* und *m* empirisch zu bestimmen. Differenziert man nun Gleichung 5 und wertet an der maximalen Eindringtiefe aus, so erhält man für *S*:

$$S = \frac{Bm\left(h-h_f\right)^{m-1}}{h-h_{max}} \quad (6).$$

Eine Methode um die Steifigkeit und somit den E-Modul gleichzeitig mit der Härte zu bestimmen, ist die sogenannte kontinuierliche Kontaktsteifigkeitsmessung (CSM-Option). Hierbei wird die aufgebrachte Prüfkraft von einer Schwingung von etwa 2 nm überlagert, also ein ständiges Be- und Entlasten der Probe erzeugt. Diese Methode entspricht somit einer dynamischen Kraftaufbringung.

Bei der Untersuchung von Schichtsystemen stellt sich die Frage, ab welcher Eindringtiefe auch die Beschaffenheit des Substrates einen Einfluss auf die Härtemessung hat. Es wird hier von der sogenannten Verbundhärte gesprochen, da sowohl die Härte der Schicht, als auch die Härte des Substrats und die Wechselwirkungen an deren Grenzflächen eine Rolle spielen. Ist der aufgebrachte Film weniger hart als das Substrat, wird er sich als erstes verformen (Abb.1a)) und die Härte weist den in Abbildung 1b) dargestellten Verlauf auf.

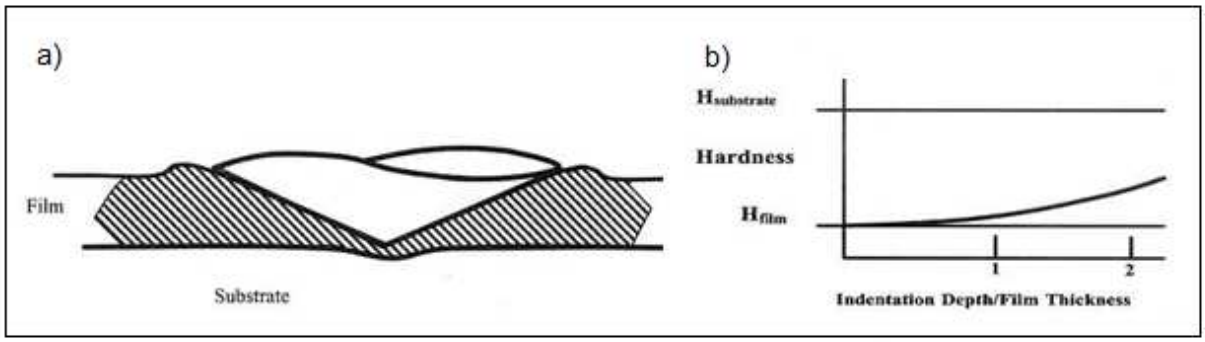

Abbildung 1: a) Härteeindruck bei höherer Substrat- als Filmhärte.[1]
b) zugehöriger Härteverlauf. [1]

Ist die Härte des Films jedoch höher als die des Substrats wird sich dieses zuerst verformen, was in Abbildung 2 mit dem entsprechenden Härteverlauf dargestellt ist.

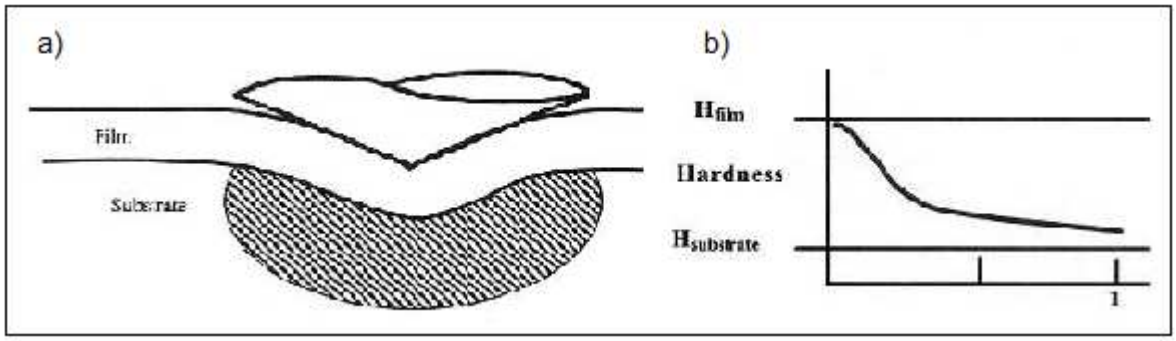

Abbildung 2: a) Härteeindruck bei höherer Film- als Substrathärte.[1]
b) zugehöriger Härteverlauf. [1]

Ist die Verbindung zwischen Substrat und Film nicht gut genug, kommt es zum Ablösen der Schicht. Wenn sich der Film dabei um den Eindringkörper der Härtemessung wölbt, ist die Kontaktfläche *A* höher als angenommen und nach Gleichung 1 wird somit auch ein zu großer Wert für die Härte berechnet. Bei duktilen Metallen kann es ebenfalls zu einer solchen Aufwölbung kommen und die Härte wird zu hoch bestimmt. Im Gegensatz dazu treten bei Gläsern und Polymeren Einsinkeffekten auf, wodurch die tatsächliche Kontaktfläche kleiner wird. Hier wird die Härte zu niedrig berechnet.

b) <u>Nanointender XP</u>

In diesem Versuch wird für die Härtemessung ein sogenannter Nanointender XP verwendet, der neben dem Berkovich-Intender und dem Präzisionsprobentisch eine Messvorrichtung beinhaltet, die die Prüfkraftmessung in Normal- sowie in Tangentialrichtung ermöglicht. Mit dieser Vorrichtung können die tribologischen und mechanischen Eigenschaften mit einer extrem hohen Auflösung bestimmt werden. Der genaue Aufbau ist in Abbildung 3 dargestellt.

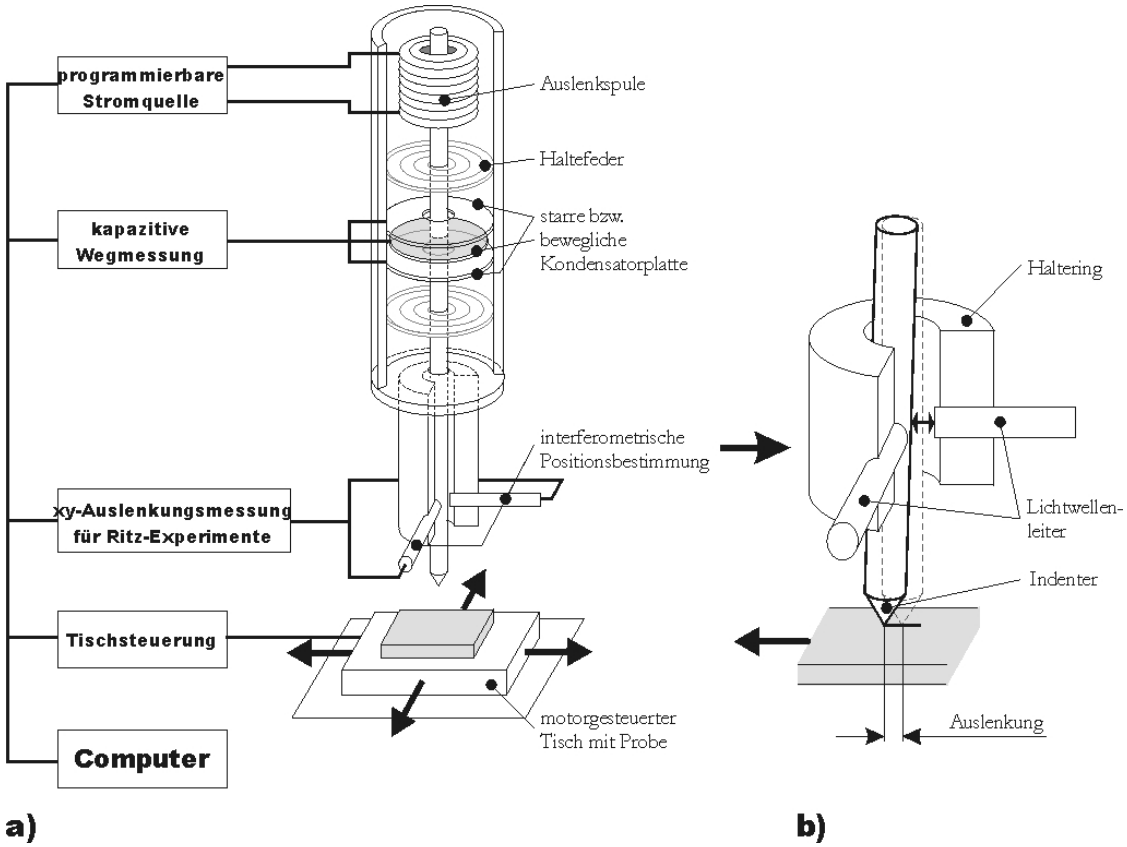

Abbildung 3: Kraft- und Wegemesseinrichtung des Nanointenders XP. [1]

Im Außenrohr befindet sich ein Plattenkondensator, der die kapazitive Wegmessung in Normalrichtung ermöglicht.

Die Prüfkraft wird durch eine am Innenstab angebrachte Spule aufgebracht, wobei der druchfließende Strom separat eingestellt werden kann. Da das obere Ende des Innenstabes aus Eisen besteht, kann durch Änderung des Spulenstroms ein Magnetfeld induziert und somit eine Kraft auf den Eisenkern erzeugt werden. Dies führt wiederum zu einem Abfall der Spannung aus dem die erzeugt Normalkraft direkt bestimmt werden kann. Um die genaue Spannungsdifferenz zu erhalten ist es also wichtig, dass zuvor ein probenspezifischer Bezugswert ermittelt wurde. Die Normalkraft wird ohne Kontakt zur Probe lediglich gegen eine Federaufhängung gerichtet. Die Steifigkeit der Feder kann aus den Kraft- und Wegewerten berechnet werden, die vor dem Kontakt des Intenders mit der Probe aufgenommen werden. Kommt es bei der Messung zu einer waagerechten Auslenkung des Intenders, wird außerdem eine Tangentialkraft aufgebracht, die mittels einer Hardware am Intenderschaft aufgenommen wird.

Der gesamte Aufbau ist über ein Aluminiumgehäuse verbunden und schwingungsfrei gelagert. Eine zusätzliche Isolierung soll die Messung vor dem fehlerbehafteten Einfluss von Temperaturschwankungen schützen.

3. Versuchsdurchführung

Bei diesem Versuch wird eine sogenannte Diamant-Berkovich-Pyramide mit einem Öffnungswinkel von 65,3° als Eindringkörper verwendet. Es werden eine eine Silizium-(100)-Probe sowie eine Kupferschicht auf einem Silizium-(100)-Substrat untersucht. Dabei wird für

beide sowohl das Messverfahren mit statischer Krafteinwirkung, als auch das Verfahren mit CSM-Option für jeweils 8 Eindrücke verwendet. Im Falle der statischen Messung wird für jede Probe jeweils 6 Mal be- und wieder entlastet. Zur Messung werden die Proben jeweils in den Probenhalter eingesetzt und mittels des Mikroskops geeignete Messstellen ausgewählt, wobei darauf zu achten ist, dass diese nicht zu eng beieinander liegen. Um die fehlerhafte Abweichung der Messwerte durch Vibration oder einen thermischen Drift möglichst gering zu halten, werden die Messungen über Nacht durchgeführt.

4. Ergebnisse

4.1. Siliziumprobe

In den Abbildungen 4 und 5 ist jeweils die Prüfkraft über der Eindringtiefe aufgetragen. In Abbildung 4, die die Standardmessung zeigt, sieht man, dass insgesamt 6 Mal be- und wieder entlastet wurde, während bei der CSM-Methode in Abbildung 5 ein großer Be- und Entlastungsvorgang stattgefunden hat, der in sich nur so leicht oszilliert, dass es im Diagramm nicht zu erkennen ist. Die Messwerte der 4. CSM-Messung wurden herausgelassen, da sie sowohl in der Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurve also auch für den E-Modul und die Härte signifikant von den anderen Messreihen abweichen (siehe Diskussion).

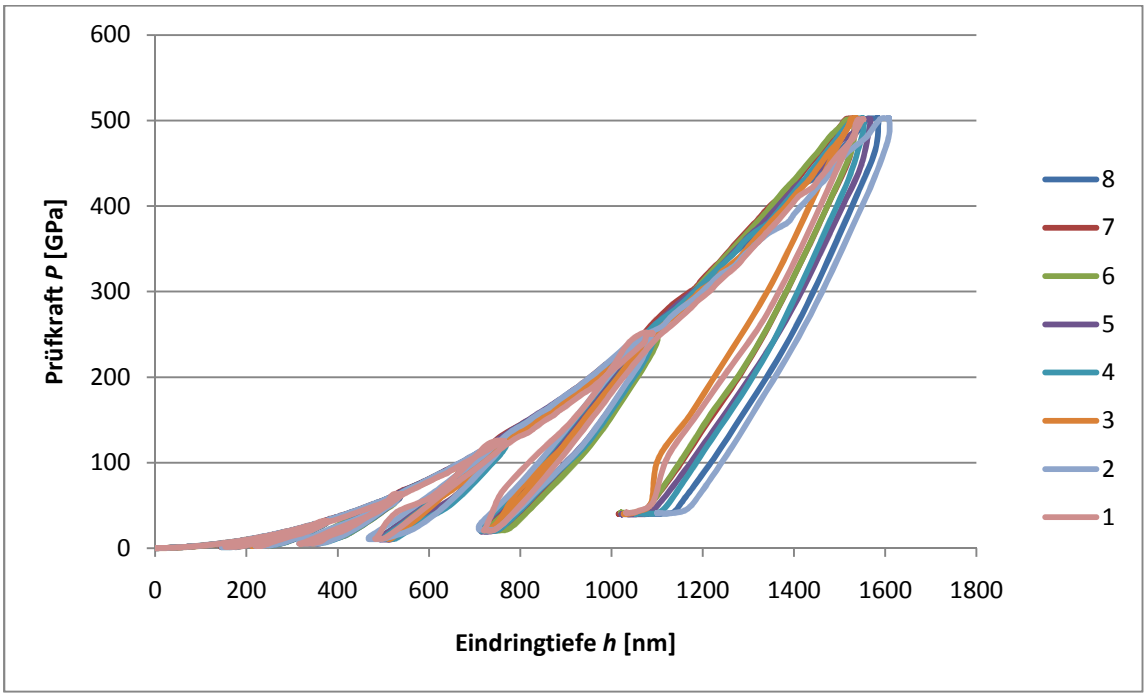

Abbildung 4: Prüfkraft-Eindringtiefen-Diagramm der Standardmessung für Si.

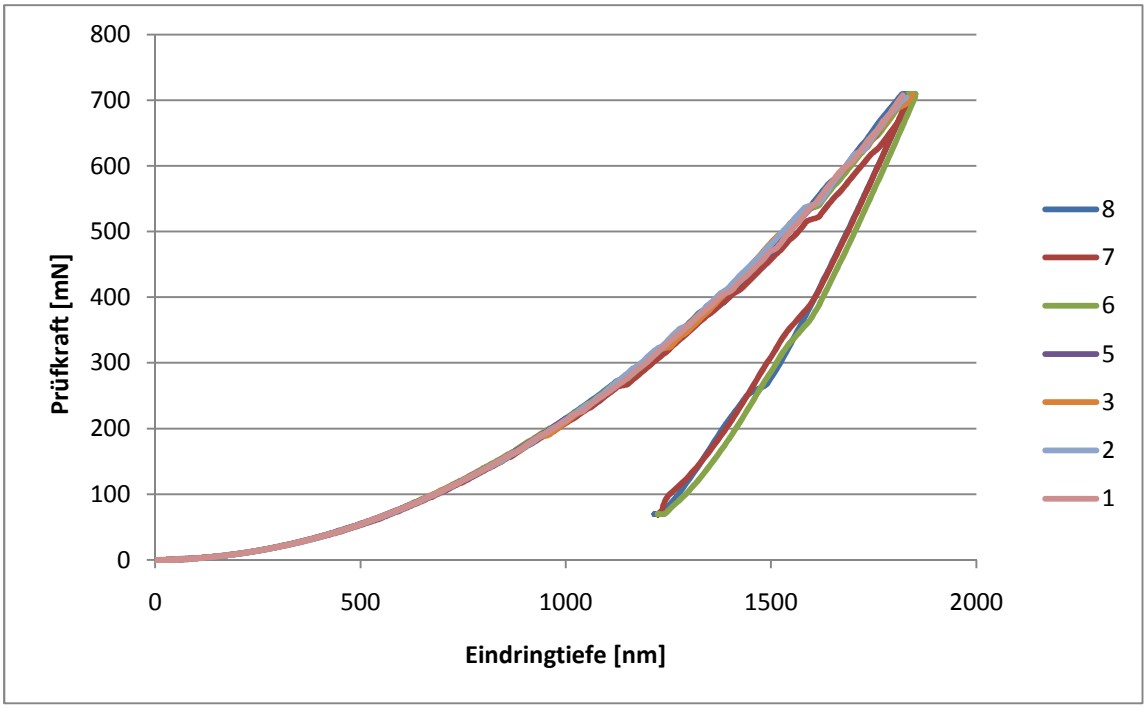

Abbildung 5: Prüfkraft-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Si.

Aus der Prüfkraft bei maximaler Eindringtiefe kann aus den Gleichungen 5 und 6 die Kontaktsteifigkeit und mit Hilfe der Gleichungen 3 und 4 schließlich der E-Modul an dieser Stelle berechnet werden. Abbildung 6 zeigt den aus der Standardmessung ermittelten E-Modul, während Abbildung 7 die Messwerte der CSM-Messung beinhaltet.

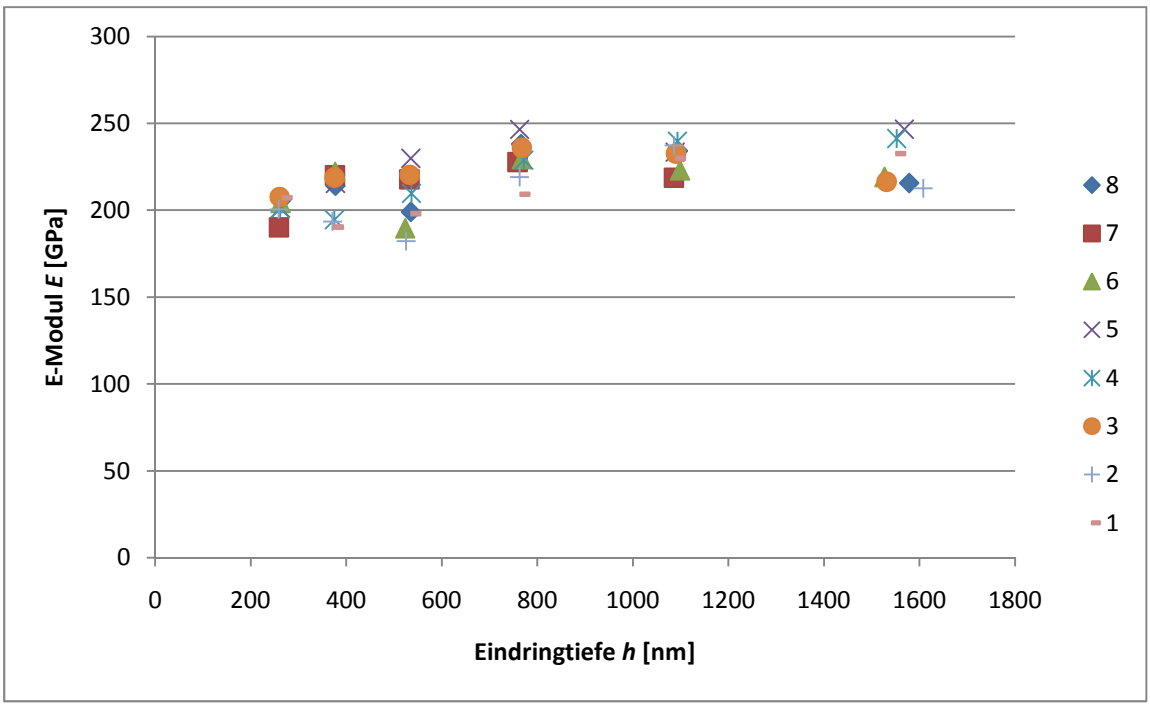

Abbildung 6: E-Modul-Eindringtiefen-Diagramm der Standardmessung für Si.

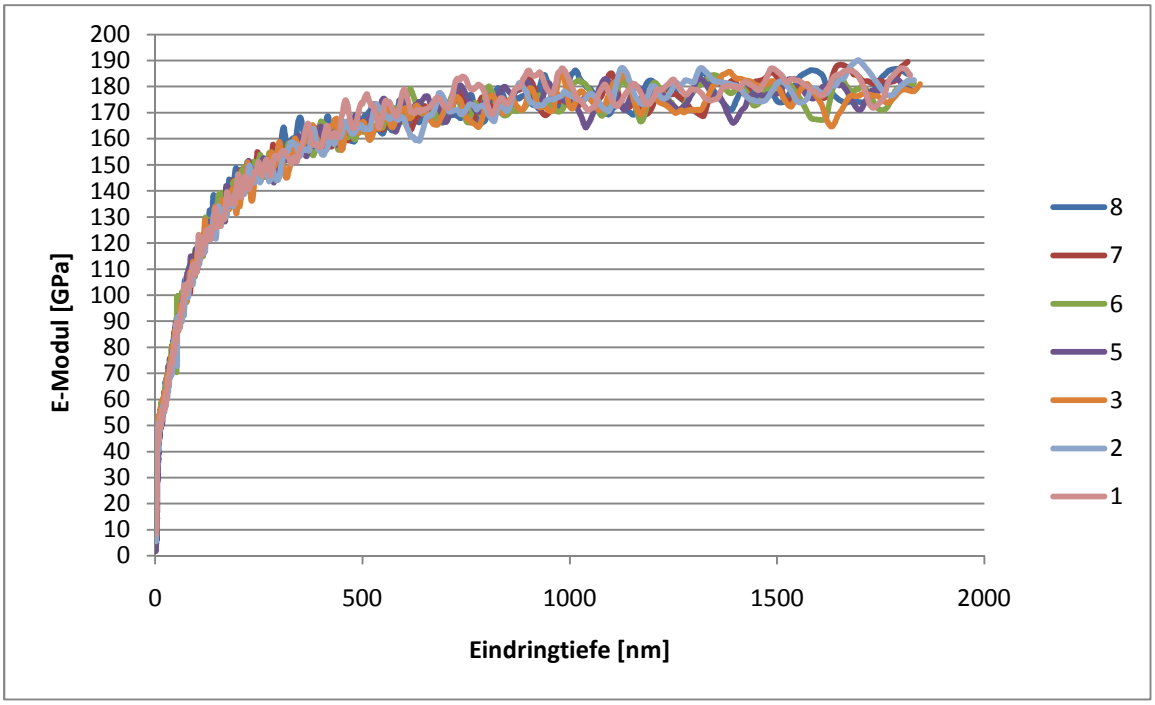

Abbildung 7: E-Modul-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Si.

Mit Hilfe von Gleichung 1 kann außerdem die Härte bestimmt werden, die in Abbildung 8 für die Standard- und in Abbildung 9 für die CSM-Messmethode aufgetragen ist.

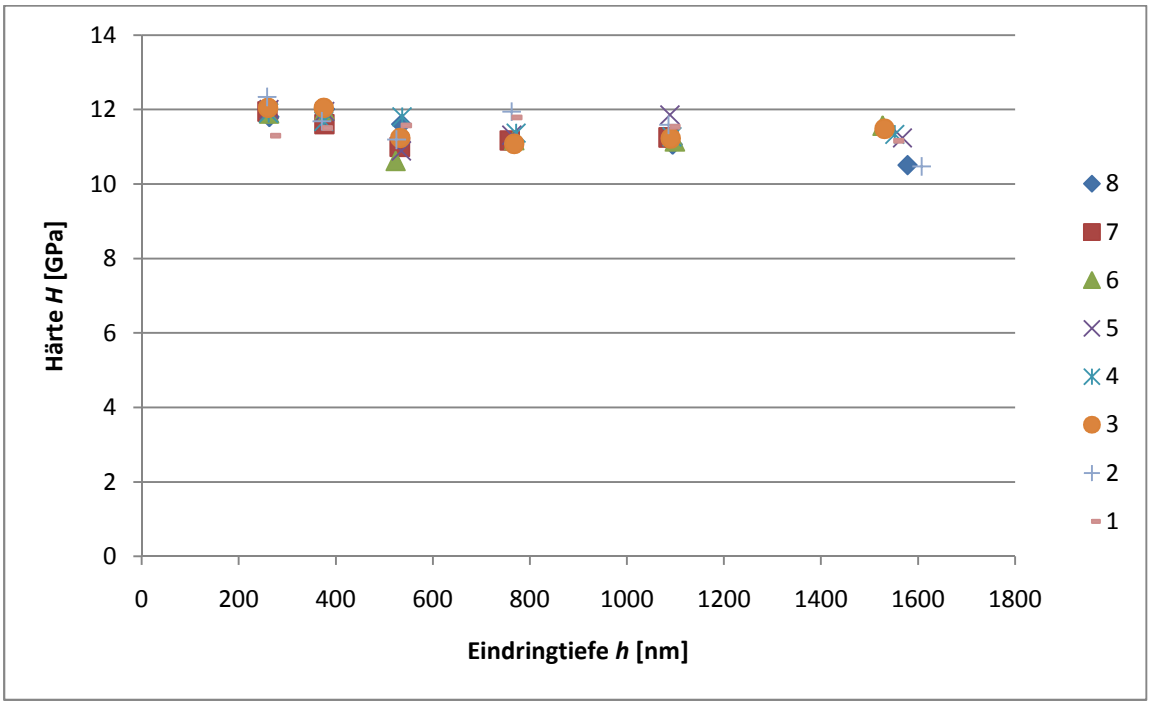

Abbildung 8: Härte-Eindringtiefen-Diagramm der Standardessung für Si.

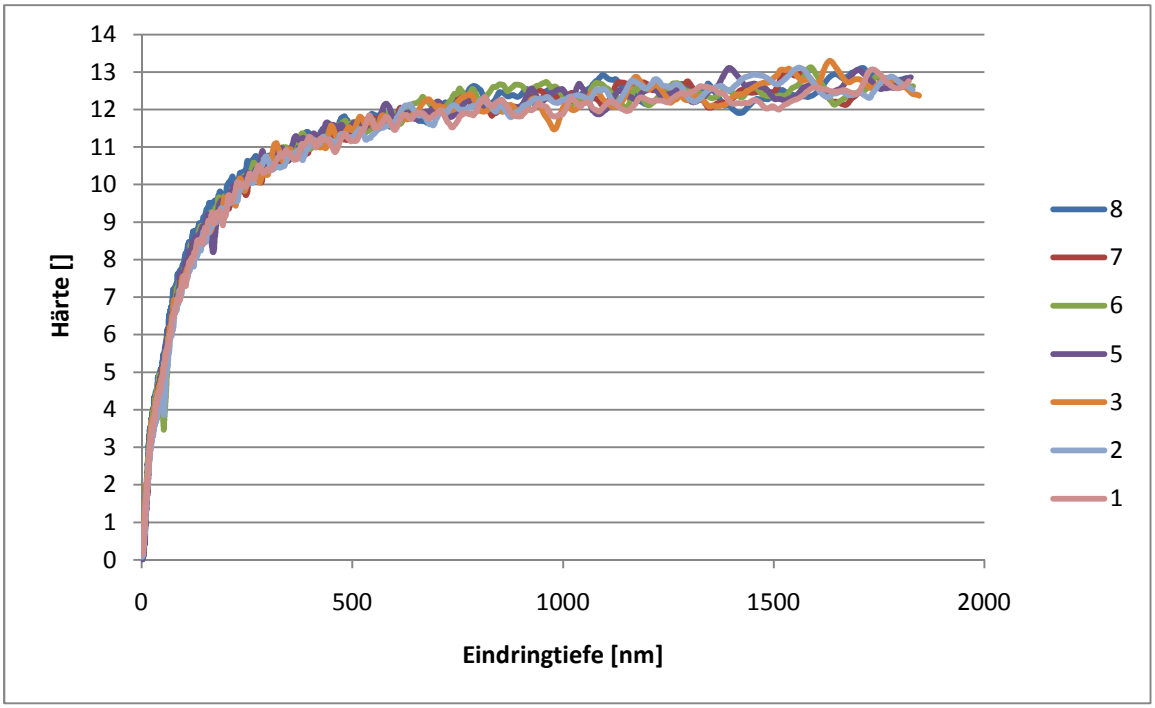

Abbildung 9: Härte-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Si.

4.2. Kupferschicht auf Siliziumsubstrat

In den Abbildungen 10 und 11 sind wieder die aufgebrachten Prüfkräfte der Standard- bzw. CSM-Methode dargestellt, wobei es sich bei der Probe nun um eine Kupferschicht auf einem Siliziumsubstrat handelt.

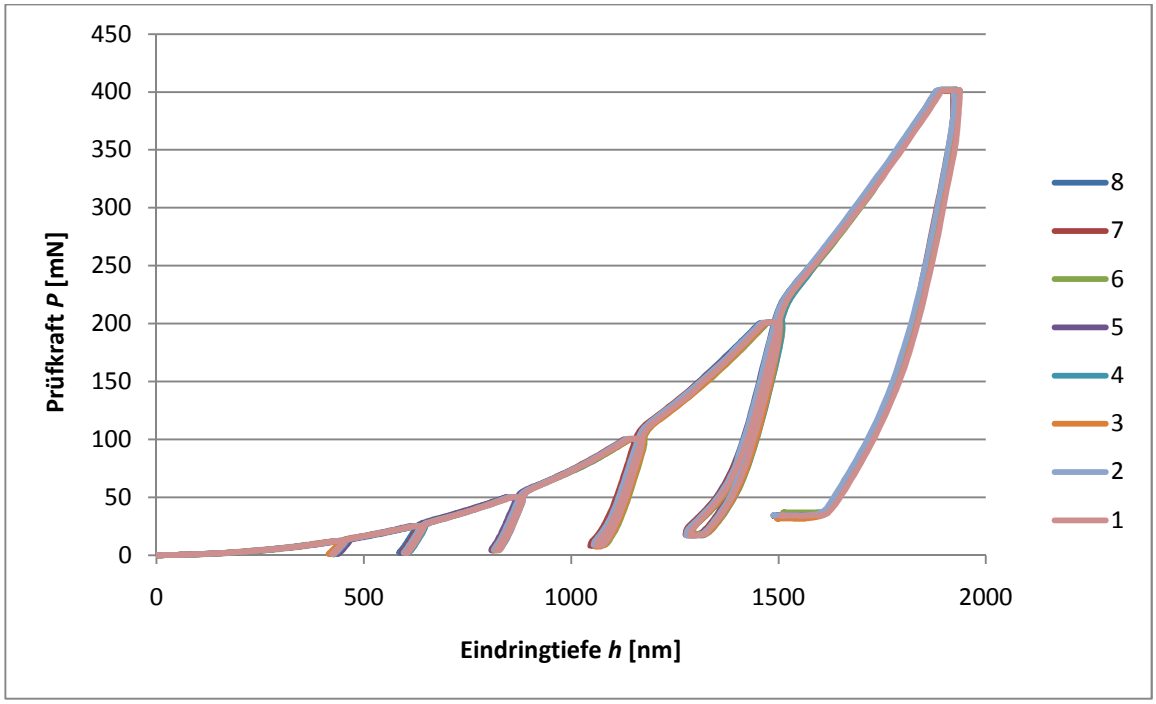

Abbildung 10: Prüfkraft-Eindringtiefen-Diagramm der Standardmessung für Cu auf Si.

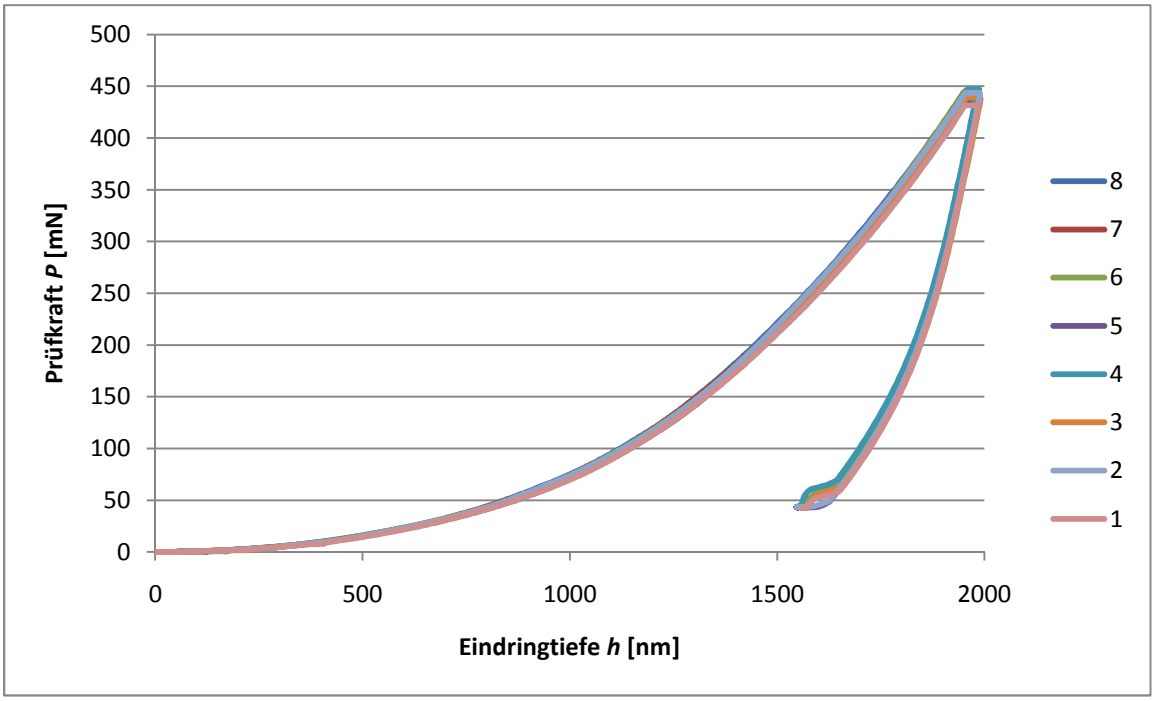

Abbildung 11: Prüfkraft-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Cu auf Si.

Der E-Modul für diese Probe wurde wie oben beschrieben ermittelt und ist in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt.

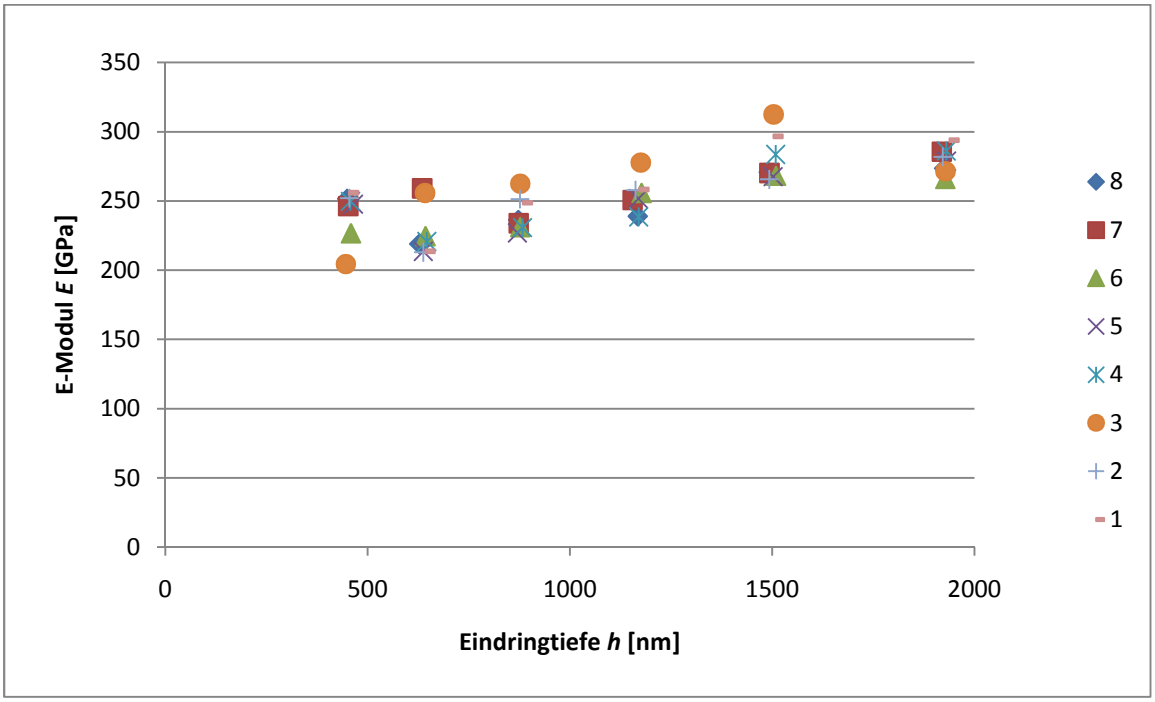

Abbildung 12: E-Modul-Eindringtiefen-Diagramm der Standardmessung für Cu auf Si.

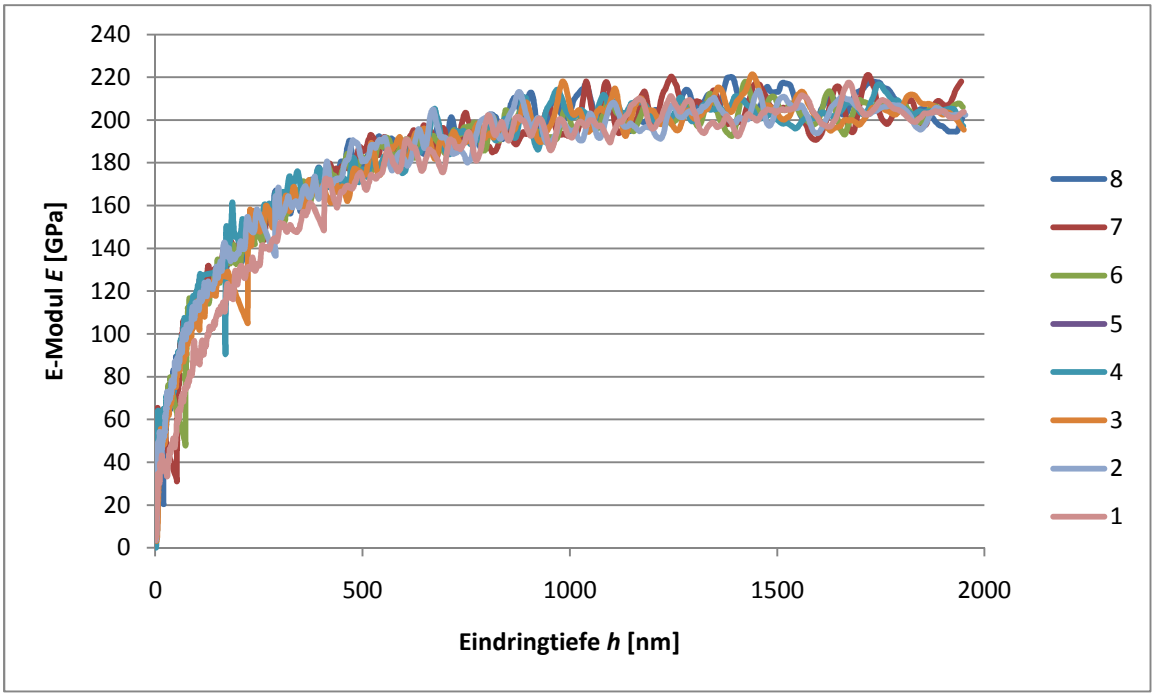

Abbildung 13: E-Modul-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Cu auf Si.

Die Härtewerte wurden wieder mit Hilfe von Gleichung 1 bestimmt und sind für das jeweilige Messverfahren in den Abildungen 14 und 15 dargestellt.

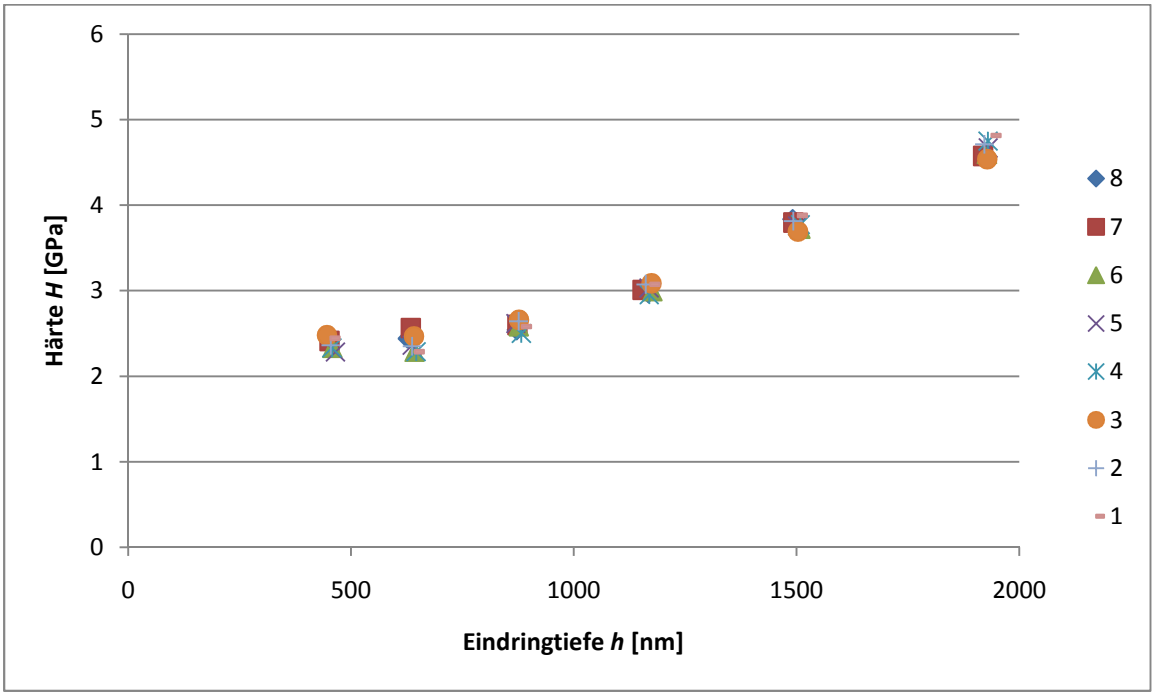

Abbildung 14: Härte-Eindringtiefen-Diagramm der Standardmessung für Cu auf Si.

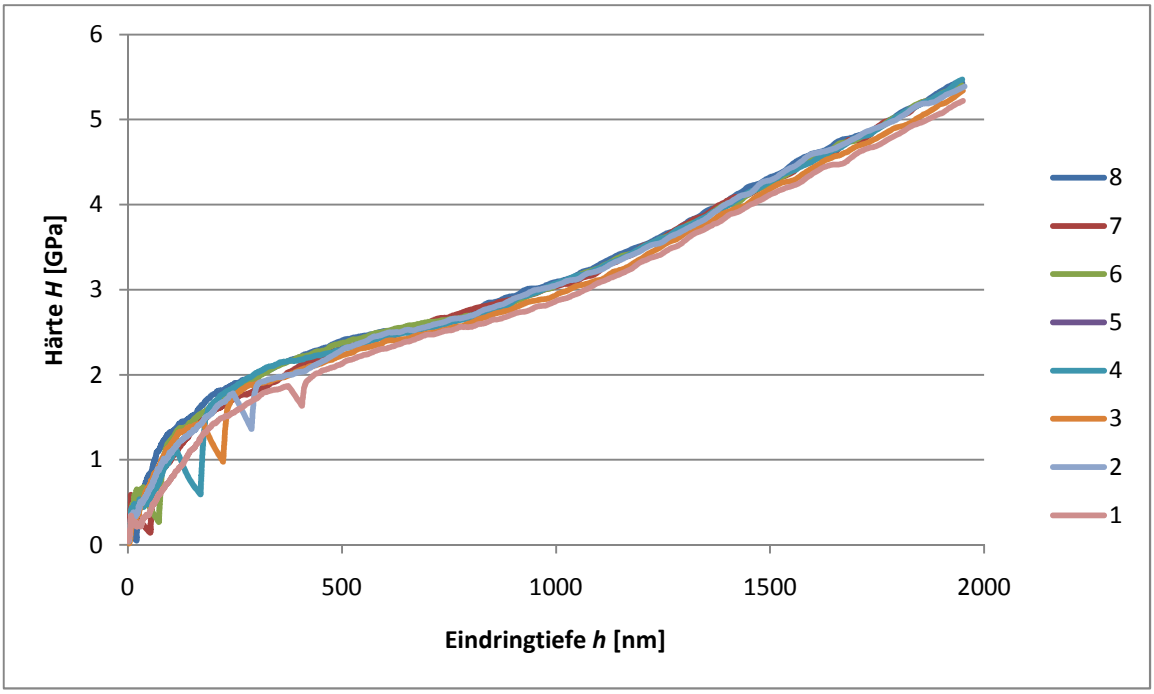

Abbildung 15: Härte-Eindringtiefen-Diagramm der CSM-Messung für Cu auf Si.

5. Diskussion

a) Silizium

Betrachtet man die Prüfkraft der einzelnen Messreihen, so lässt sich feststellen, dass diese beim Entlastungvorgang der Standardmessung leicht voneinander abweichen, während sie bei der Belastungsphase relativ gut übereinstimmen. Dies liegt wahrscheinlich an lokalen Inhomgenitäten der einzelnen Messpunkte, die sich auf das elastische Verhalten auswirken. Es ist außerdem möglich, dass die einzelnen Messpunkte hier zu eng beieinander lagen und eine gegenseitige Beeinflussung auftrat. Insgesamt wurde bei dieser Messung 6 Mal be- und entlastet bis schließlich eine maximale Prüfkraft von etwa 500 mN erreicht wurde. Bei der CSM-Methode war die maximale Prüfkraft mit 700 mN merklich höher und bei dieser Messung liegen die einzelnen Reihen auch sehr eng beieinander. Die einzige Abweichung stellte hier Messreihe vier dar, was sich auch für die ermittelte Härte und den E-Modul fortsetzte, weshalb sie aus der Auftragung herausgelassen wurde. Die Abweichungen können durch Oberflächenverschmutzungen oder Einflüssen von außen, wie zum Beispiel Temperaturänderungen oder Vibrationen verursacht wurden sein.

Die Härte wurde mit beiden Verfahren sehr ähnlich bestimmt und beträgt im Fall der Standardmessung zwischen 10,5 und 12 GPa, während sie sich bei der CSM-Messung ab etwa 800 nm auf einen Wert zwischen 12 und 13 GPa einpendelt. Diese Werte stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein, die nach [3] zwischen 11,9 und 13 GPa betragen. Der Bereich der CSM-Messung für kleine Eindringtiefen in dem die Härte scheinbar von 0 GPa an ansteigt, kommt wahrscheinlich durch Oberflächeneffekte wie zum Beispiel Rauhigkeit zustande und ist zu vernachlässigen.

Die Standard-Messwerte des E-Moduls streuen relativ stark und befinden sich zwischen 190 und 240 GPa. Da der E-Modul eigentlich unabhängig von der Messmethode ist, da er eine physikalische Größe darstellt, wäre eigentlich eine genauere Bestimmung zu

erwarten. Doch auch in der Literatur gehen die Werte hier relativ weit auseinander und betragen nach [5] 130-188 GPa. Abweichungen entstehen auch hier wieder durch Oberflächeneffekte oder äußeren Einflüssen wie zum Beispiel die Temperatur. Die ermittelten CSM-Werte liegen im Bereich von 170-190 GPa und sind somit insgesamt etwas niedriger. Auch hier wird der Anfangsbereich bis etwa 800 nm vernachlässigt. Insgesamt liegen die gemessenen Werte beider Messmethoden etwas über den Literaturwerten.

b) Kupferschicht auf Siliziumprobe

Sowohl bei der Standard- als auch bei der CSM-Messung liegen die Prüfkraft-Eindringkurven der einzelnen Messreihen sehr eng zusammen. Bei der Standardmessung wurde wiederrum 6 Mal be- und entlastet, wobei die Prüfkraft bei jedem Zyklus etwas größer wurde, bis sie bei einer Eindringtiefe von knapp 2000 nm etwa 400 mN betrug. Die maximale Prüflast bei der CSM-Messung war mit 450 mN etwas größer.

Bei der Härtebestimmung der Kupferschicht auf der Siliziumprobe liegen die Werte beider Messmethoden relativ nah beieinander. Nach den Werten der Standardmessung liegt der Härtewert bei einer Eindringtiefe von etwa 500 nm bei ungefähr 2,5 GPa, während die CSM-Messung einen etwas niedrigeren Wert von etwa 2,3 GPa aufweist. Beide Messverfahren weisen ab einer kritischen Eindringtiefe von ungefähr 750 nm eine merklich größere Steigung der Härtekurve auf, was darauf hinweist, dass ab hier das Siliziumsubstrat immer mehr an Einfluss gewinnt. Betrachtet man die Literaturwerte für die Härte von reinem Silizium und reinem Kupfer, so weist Silizium eine viel höhere Härte als Kupfer auf, dessen Härtewerte laut Literatur [4] etwa 1-3 GPa betragen. Es muss allerdings beachtet werden, dass diese Werte für das „bulk“-Material bestimmt wurden und die Werte von dünnen Schichten aufgrund von Eigenspannungen und Versetzungsbehinderung wahrscheinlich noch etwas höher liegen. Dies erklärt (neben weiteren Oberflächeneffekten aufgrund der Rauhigkeit) auch, dass die Anfangsmesswerte, die der Kupferschicht zuzuschreiben sind, schon bei etwa 2,5 GPa liegen. Außerdem kann es aufgrund des weichen Substrats zu Aufwölbungen kommen, wodurch es wie im Theorieteil beschrieben zu zu großen Härtewerten kommt. Bei der maximalen Eindringtiefe von 2000 nm wird mit der CSM-Messung schließlich ein Wert von ungefähr 4,5 GPa erreicht, während die Standardmesswerte mit 5,2 GPa wiederrum etwas größer sind.

Betrachtet man die Messwerte des Elastizitätsmoduls, so sind hier starke Streuungen auszumachen. Die Werte der Standardmethode sind anfangs bei etwa 200 GPa bevor sie dann bei einer Eindringtiefe auf bis zu 300 GPa ansteigen. Hier sind vor allem auch zwischen den einzelnen Messreihen Schwankungen von bis zu 50 GPa vorhanden, was eine quantitative Aussage erschwert und eine Bestimmung der kritischen Filmdicke praktisch unmöglich macht. Dazu kommt, dass der Elastizitätsmodul von reinem Kupfer mit etwa 124 GPa [2] dem von Silizium (130-188 GPa [5]) relativ ähnlich ist, wobei auch hier nicht außer Acht gelassen werden darf, dass für dünne Schichten wahrscheinlich ein höherer Kupfer-E-Modul gilt, was auch eine Erklärung für die insgesamt sehr großen Werte sein könnte. Die Werte aus der CSM-Messung steigen anfangs stark an, bevor sie sich ab einer Eindringtiefe von ungefähr 100 nm zwischen 190 und 220 GPa einpendeln. Auch wenn du Abweichungen zwischen den einzelnen Messreihen hier nicht ganz so groß sind, ist jedoch wieder eine starke Streuung der Werte auszumachen. Die Streuung

ist auf Oberflächeneffekte zurückzuführen und auch ein Abplatzen der Kupferschicht ist nicht auszuschließen und kann zu erheblichen Messfehlern führen.

6. Zusammenfassung

In den Tabellen 2 und 3 sind die Messsergebnisse der Standard- sowie der CSM-Messung nochmals gemeinsam mit den Literaturwerten zusammengefasst.

Tabelle 2: Mess- und Literaturwerte von Si-(100)

Silizium	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
Standardmethode	10,5-12	190-240
CSM-Methode	12-13	170-190
Literaturwert[3],[5]	11,9-13	130-188

Tabelle 3: Mess- und Literaturwerte von Cu auf Si-(100)

Cu auf Si	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
Standardmethode	2,5-5,2	200-280
CSM-Methode	2,3-4,5	190-220
Literaturwert Cu-„bulk“[4],[2]	1-3	124

Insgesamt ist festzustellen, dass die Härte Verbundprobe im Vergleich zur reinen Siliziumprobe kleiner ist, während der E-Modul etwas ansteigt, was mit den jeweiligen Literaturwerten für Kupfer sowie vorkommenden Eigenspannungen oder Versetzungsbehinderungen in der dünnen Kupferschicht zu erklären ist. Die großen Streuungen vor allem bei den Werten des E-Moduls sind auf die bereits erwähnten Fehlerquellen wie Oberflächenrauhigkeit, Verschmutzungen, Aufwölbungen, Abplatzen der Schicht, Temperaturschwankungen oder Vibrationen zurückzuführen. Vergleicht man die beiden Messmethoden, so fällt auf, dass die mittels der CSM-Methode bestimmten Werte näher bei den Literaturwerten liegen als die Standardmesswerte, weshalb diese Methode bevorzugt eingesetzt werden sollte. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass man mit beiden Methoden Messwerte erhält, die relativ nah an den Literaturwerten liegen. Da der Versuch außerdem einfach ist und über Nacht laufen gelassen werden kann, stellt der Nanoindenter eine gute Möglichkeit dar, um erste Erkenntnisse über die tribologischen und mechanischen Eigenschaften der Proben zu gewinnen.

7. Literatur

[1] Praktikumsskript „Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Eindringtiefe“, Institut für Materialwissenschaft 2. Lehrstuhl, Universität Stuttgart, SS2011

[2] Skript „Einführung in die Werkstoffphysik“, Prof. Strunk, WS 08/09, Universität Stuttgart

[3] http://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/, 28.05.2011

[4]“Microstructure and Properties of copper in thin films an silicon substrates“, Vibhor Vinodkumarjain, Texas, 2007

[5] http.www.uni-stuttgart.de/izfm/lehre/Werk_Kri.pdf, 28.05.2011