

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Jelena S. Lamovec

**Mikromehanička i strukturna svojstva
laminatnih kompozitnih materijala sa
primenom u mikroeletromehaničkim
tehnologijama**

Doktorska disertacija

BEOGRAD, 2010.

Mentor:

Dr Vesna Radojević, van.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:

Dr Radoslav Aleksić, red.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Vesna Jović, viši naučni saradnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
CMTM, Beograd

Dr Dragan Mitraković, red.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane: _____

Doktorska teza je urađena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, u Centru za mikroelektronske tehnologije i monokristale i Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, kao deo projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Zahvaljujem se Dr Vesni Radojević, profesoru TMF-a, mentoru pri izradi ove disertacije, na velikoj pomoći i izuzetnoj saradnji.

Ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama iz IHTM-CMTM, sa kojima sam saradivala pri izradi ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima, sestri i svojoj porodici na bezrezervnoj podršci, pomoći i strpljenju svih ovih godina učenja.

SADRŽAJ

Izvod	i
Abstract	iii
Lista upotrebljenih skraćenica	v
Lista upotrebljenih simbola	vii

TEORIJSKI DEO

1. UVOD	3
2. MEMS TEHNOLOGIJE I SVOJSTVA ODABRANIH MATERIJALA KOJI SE KORISTE U IZRADI MEMS STRUKTURA	7
2.1. Tehnologije MEMS-a	8
2.2. Elektrohemijska depozicija kao MEMS tehnologija	8
2.3. Odabrani materijali koji se koriste u MEMS-u	9
2.3.1. Silicijum	10
2.3.2. Metali	15
2.3.2.1. Nikl	15
2.3.2.2. Bakar	17

3. ELEKTROHEMIJSKA DEPOZICIJA SA STANOVIŠTA PRIMENE U MEMS-u	19
3.1. Opis procesa	20
3.2. Elektrohemijaska depozicija Ni	22
3.3 Elektrohemijaska depozicija Cu	24
3.4 Elektrohemijaska depozicija višeslojnih filmova Ni/Cu	26
3.4.1. Elektrohemijaska depozicija kao metoda za formiranje nanolaminatnih kompozitnih struktura	27
3.4.2. Višeslojni nanokompozitni sistemi Ni/Cu	29
4. RAZLIKE U MEHANIČKIM SVOJSTVIMA MASIVNIH MATERIJALA I TANKIH FILMOVA	31
4.1. Mehanička svojstva masivnog nanostrukturnog materijala	31
4.1.1. Procesiranje nanostrukturnih materijala	34
4.1.2. Tribološka svojstva nanostrukturnih materijala	34
4.1.3. Nanostrukturni bakar	35
4.1.4. Nanostrukturni nikl	36
4.2. Struktura i mehnička svojstva jednoslojnih i višeslojnih tankih filmova	38
4.2.1. Epitaksijalni rast filma	39
4.2.2. Stubičasta struktura zrna	43
4.2.3. Tanki filmovi nikla dobijeni elektrohemijaskom depozicijom	44
4.2.4. Dislokacije neslaganja	45
4.3. Mehanička svojstva tankih filmova	48
4.3.1. Adhezija	49
4.3.2. Naprezanje u tankim filmovima	49
4.3.3. Ispitivanje tvrdoće	52

4.4. Mehanička svojstva nanostrukturnih filmova dobijenih elektrohemijском depozicijom	52
4.4.1. Mehanička svojstva nanostrukturnog filma Ni	53
4.4.2. Mehanička svojstva nanostrukturnog filma Cu	55
4.4.3. Mehanička svojstva tankih laminatnih kompozitnih filmova	58
5. ISPITIVANJE TVRDOĆE MATERIJALA	63
5.1. Metode ispitivanja tvrdoće	65
5.1.1. Brinelov test tvrdoće	65
5.1.2. Mejerov test tvrdoće	65
5.1.3. Vickersov test tvrdoće	66
5.1.4. Rokvelov test tvrdoće	68
5.2. Ispitivanje mikromehaničkih svojstava materijala: mikro- i nanotvrdoća	69
5.2.1. Testovi mikrotvrdoće	69
5.2.2. Efekat veličine otiska (ISE)	70
5.2.3. Model proporcionalnog otpora uzorka (PSR model)	71
5.2.4. Tvrdoća i granica popuštanja materijala	71
5.2.5. Mogućnost određivanja elastičnih svojstava filmova iz testova utiskivanja	74
5.2.5.1. Elastične deformacije prouzrokovane Vickersovim utiskivanjem	74
5.2.5.2. Utiskivanje bez izdizanja ivica	77
5.2.5.3. Utiskivanje sa izdizanjem ivica	79
5.2.6. Nanoutiskivanje i nanotvrdoća	80
5.3. Modeli kompozitne mikrotvrdoće	82
5.3.1. Model Jenson-Hohmarka (Jönsson-Hogmark)	82
5.3.2. Model Barneta i Rikerbija (Burnett-Rickerby)	83
5.3.3. Model Šiko-Lezaž (Chicot-Lesage)	87
5.3.4. Model Korsunskog (Korsunsky)	91

EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA 97

99

6. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

6.1. Supstrati	99
6.2. Izbor kupatila za elektrohemijsku depoziciju Ni i Cu	100
6.3. Uslovi elektrohemijske depozicije Ni i Cu	101
6.4. Merenje mikrotvrdoće	102
6.5. Mikroskopska ispitivanja	103

7. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA 105

7.1. Morfologija površine i struktura elektrodeponovanih filmova Ni i Cu	105
7.2. Određivanje apsolutne tvrdoće supstrata	110
7.3. Kompozitna tvrdoća i tvrdoća filma	112
7.3.1. Kompozitni sistemi tvrdog filma na mekom supstratu	112
7.3.1.1. Film ED Ni na mikrokristalnom Cu supstratu	112
7.3.1.2. Film ED Cu na mikrokristalnom Cu supstratu	122
7.3.2. Kompozitni sistemi mekog filma na tvrdom supstratu	124
7.3.2.1. Film ED Ni na monokristalnom supstratu Si	124
7.3.2.2. Film ED Cu na masivnom elektrodeponovanom filmu Ni	131
7.3.3. Poređenje i analiza parametra $(t/d)^m$	134
7.3.4. Karakter promene tvrdoće filmova ED Cu i ED Ni oslobođenih supstrata	138
7.3.5. Tvrdoća i granica popuštanja materijala	139
7.3.6. Određivanje elastičnih svojstava kompozitnog filma pri merenju tvrdoće utiskivanjem	141

7.4. Višeslojni ED Ni/Cu filmova na supstratu polikristalnog Cu	142
7.4.1. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od debljine pojedinačnog sloja Ni i Cu u filmu	142
7.4.2. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od odnosa debljine slojeva Ni/Cu u filmu	143
7.4.3. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od ukupne debljine višeslojnog Ni/Cu filma na Cu supstratu	145
ZAKLJUČAK	149
8. Zaključak	151
LITERATURA	155
9. Literatura	157
SPISAK ILUSTRACIJA I TABELA	163
10.1. Spisak ilustracija	165
10.2. Spisak tabela	171

Mikromehanička i strukturna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama

Izvod

Materijali koji se koriste u mikroelektromehaničkim sistemima (MEMS) su najčešće u obliku tankih filmova koji su deponovani na supstratima ili formiraju kompozite sa drugim filmovima. Tanke višeslojne strukture imaju specifična električna, mehanička, magnetna i optička svojstva i zbog toga imaju potencijala za široku primenu u proizvodnji integrisanih kola, izradi magnetnih glava i različitih komponenti u MEMS uređajima. Pored toga, materijali koji su u obliku tankog filma deponovani na supstrat moraju biti kompatibilni sa osnovnim mikroelektronskim tehnologijama - litografijom, nagrizanjem, pripremom spojeva, hemijsko-mehaničkim poliranjem i konačno metodama montaže MEMS uređaja. Pouzdanost uređaja koji sadrže ove višeslojne strukture zavisi od nekoliko faktora uključujući mehaničku stabilnost uređaja, adheziju slojeva kako međusobnu, tako i sa supstratom, adheziju sa materijalima zaštitnih maski pri nagrizanju i poliranju i druge. Zbog toga su potrebna detaljna ispitivanja pouzdanosti i kompatibilnosti materijala koji ulaze u sklop MEMS uređaja. Za pomenutu mehaničku stabilnost MEMS uređaja bitna su sledeća fizičko - mehanička svojstva: adhezija na graničnim površinama slojeva, moduli elastičnosti upotrebljenih materijala, tvrdoća i žilavost filma. Mehanička svojstva tankih filmova se razlikuju od svojstava u zapremini materijala (bulk materijali). Ovo se može objasniti mikro/nanostrukturom tankih filmova kao i time da postoji uticaj supstrata na koji je film deponovan. Usled razlika u termo-mehaničkim svojstvima supstrata i filma, u tankim filmovima ima dosta zaostalih napona nakon procesa deponovanja. Ti zaostali naponi dovode do trajnih deformacija filma, pa i loma kao i delaminacije kompozitnog materijala ukoliko su višeslojna deponovanja u pitanju. Zbog toga su ispitivanja i u elastičnoj i u plastičnoj oblasti naprezanja i deformacija jako važna za karakterizaciju tankih filmova.

Predmet rada ove disertacije je procesiranje laminatnih kompozitnih sistema materijala Cu i Ni, kao i karakterizacija mikrostrukture i ispitivanje mehaničkih svojstava laminatnih kompozitnih sistema.

Jedna od široko rasprostranjenih tehnologija izrade višeslojnih metalnih struktura koja je kompatibilna sa MEMS tehnologijama je elektrohemijska depozicija, koja će se i u ovom radu koristiti za formiranje metalnih filmova. Elektrohemijska depozicija Cu i Ni filmova je izvršena na supstratima različitih strukturnih i mehaničkih svojstava (monokristalni silicijum različite orijentacije, polikristalni bakar, deponovani sloj nikla dovoljno velike debljine da se ponaša kao samostalna podloga).

Promenom parametara elektrohemijske depozicije (temperatura, gustina struje, vreme depozicije), dobijaju se filmovi različite debljine i mikrostrukture, što za posledicu ima različita mehanička svojstva. Debljine pojedinačnih slojeva kompozita su male pa je i ukupna debljina kompozita mala (2-10 μ m). Zbog male debljine višeslojnih kompozita, uticaj prisustva supstrata i njegove mehaničke karakteristike se ne mogu zanemariti.

Za karakterizaciju strukture dobijenih laminatnih kompozitnih materijala predviđene su metode optičke mikroskopije, skenirajuće atomske mikroskopije (AFM) kao i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Najčešće korišćen metod za testiranje mehaničkih svojstava sistema film-supstrat je metod utiskivanja. Ispitivanja mehaničkih svojstava kompozitnih sistema u ovoj disertaciji obavljeno je metodom utiskivanja po Vickersu. Ovaj metod je, naročito sa opterećenjima u mikro opsegu, pokazao svoju prednost pri određivanju nekih mehaničkih svojstava (tvrdoća i modul elastičnosti) jednoslojnih tankih filmova. Kada je film višeslojan (kompozitni film), mora se voditi računa o međusobnom uticaju mehaničkih i strukturnih svojstava svake komponente kompozita. U ovom istraživanju, urađeni su testovi mikroutiskivanja po Vickersu na podlogama i formiranim jednoslojnim i kompozitnim sistemima pri različitim opterećenjima. Izmerena vrednost mikrotvrdoće koja se naziva "kompozitnom mikrotvrdoćom" je kompleksna, jer zavisi od relativne dubine utiskivanja i pojedinačnih mehaničkih svojstava filmova i supstrata. Modeli predviđanja tvrdoće su razvijeni u cilju određivanja apsolutne tvrdoće tankog filma iz standardnih testova mikroutiskivanja (Jensen-Hogmark, Barnet-Rikerbi, Šiko-Lezaž, Korsunski).

Za određivanje tvrdoće filma u višeslojnim sistemima Ni/Cu na krupnozrnom supstratu bakra (sistem tvrdog filma na mekom supstratu), primenjen je deskriptivni model Korsunskog, koji daje zadovoljavajuće rezultate fitovanja.

Ključne reči

Vickersova mikrotvrdoća	Višeslojne strukture
Elektrohemijska depozicija Ni i Cu	Mikrokompoziti
Kompozitna tvrdoća	Mikrolaminati
Modeli kompozitne tvrdoće	Tvrdoća filma

Micromechanical and structural properties of laminated composite materials for microelectromechanical technology applications

Abstract

Materials and structures with small-scale dimensions do not behave in the same manner as their bulk counterparts. This became significantly important when we deal with thin films which are routinely employed as components in microelectromechanical systems (MEMS). Thin multilayered structures have specific electric, mechanical, magnetic and optical properties and because of that have great potential for applications in fabrication of different MEMS components. Thin film materials together with their substrates have to be compatible with fundamental MEMS technologies – lithography, deposition methods, etching, mechanical and chemical polishing, etc.

This thesis is mainly confronted with the problem of structural and mechanical characterization of multilayered composite films. Multilayered composite systems of alternately electrodeposited nanocrystalline Cu and Ni films on cold-rolled microcrystalline copper substrates were fabricated. Highly-densified parallel interfaces which can give rise to high strength of composites are obtained by depositing layers at a very narrow spacing.

The mechanical properties of the composite systems were characterized using Vickers microhardness testing. Dependence of microhardness on layer thickness, Ni/Cu layer thickness ratio and total thickness of the film was investigated.

After the mechanical testing, samples were prepared for the examination by metallographic microscopy. Topographic details were investigated by means of atomic force microscope operating in non-contact mode.

Composite hardness models of Jonsson-Hogmark, Burnett-Rickerby, Chicot-Lesage and Korsunsky were applied to the experimental data in order to determine film hardness. The applicability of mentioned models is critically tested on two types of composite systems: hard film on soft substrate and soft film on hard substrate. Korsunsky model was chosen and applied for the multilayered composite systems Ni/Cu on polycrystalline Cu substrate. These systems were considered as "hard film on a soft substrate" type of composite systems.

Key words

Vickers microhardness

Multilayered structures

Electrochemical deposition of Ni and Cu

Microcomposites

Composite hardness

Microlaminates

Composite hardness models

Film hardness

Lista upotrebljenih skraćenica

MEMS	<i>Microelectromechanical System</i> , mikroelektromehanički sistem
NEMS	<i>Nanoelectromechanical System</i> , nanoelektromehanički sistem
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> , fizička depozicija iz parne faze
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , hemijska depozicija iz parne faze
HARMS	<i>High-Aspect-Ratio Microstructures</i> , mikrostrukture sa velikim odnosom visine prema ostalim dimenzijama strukture
IC	<i>Integrated Circuits</i> , integrisana kola
ED	<i>Electrochemical Deposition</i> , elektrohemijska depozicija
MBE	<i>Molecular Beam epitaxy</i> , epitaksija molekularnim snopom
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , transmisioni elektronski mikroskop
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> , difrakcija X-zraka
DC	<i>Direct Current</i> , jednosmerna struja
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , skenirajuća elektronska mikroskopija
CMMC	<i>Compositionally modulated multilayer coatings</i> , višeslojne prevlake modulirane po sastavu
SBT	<i>Single Bath Technique</i> , tehnika elektrodepozicije iz jednog elektrolita
DBT	<i>Dual Bath Technique</i> , tehnika elektrodepozicije iz dva elektrolita
nc	<i>Nanostructured</i> , nanostrukturna struktura
mc	<i>Microcrystalline</i> , mikrokristalna struktura
ufc	<i>Ultra-fine crystalline</i> , jako sitnozrna kristalna struktura
nc	<i>Nanocrystalline</i> , nanokristalna struktura
ASTM	<i>American society for testing and materials</i> , Američko društvo za testiranje i materijale
SOI	<i>Silicon on Insulator</i> , Silicijum na izolatoru

EPMA	<i>Electron Probe Micro-analyzer</i> , mikroanalizator elektronskom sondom
CCE	<i>Cathodic Current Efficiency</i> , katodna strujna efikasnost
VHN	<i>Vickers Hard Number</i> , Vickersov broj tvrdoće
KHN	<i>Knoop Hardness Number</i> , Knupov broj tvrdoće
BHN	<i>Brinell Hardness Number</i> , Brinelov broj tvrdoće
ISE	<i>Indentation Size Effect</i> – Efekat veličine otiska
PSR	<i>Proportional Specimen Resistance</i> – Proporcionalni otpor uzorka

Lista upotrebljenih simbola

σ, σ_y	Granica popuštanja, naprezanje, napon
σ_0	Vrednost granice popuštanja za neku određenu vrednost stvarne deformacije
ϵ	Deformacija, izduženje
d	Prečnik zrna, dijagonala otiska
H	Tvrdoća
H_C	Tvrdoća kompozita
H_S	Tvrdoća supstrata
H_F	Tvrdoća filma
E	Jungov modul elastičnosti
α	Koeficijent termičkog širenja, efikasnost iskorišćenja struje
T	Temperatura
ΔT	Razlika temperatura
t	Ukupna debljina filma, trajanje procesa depozicije
P	Primenjeno opterećenje
D	Prečnik utiskivača
h	Dubina prodiranja utiskivača
n'	Mejerov indeks
n	Koeficijent deformacionog ojačavanja
Θ, φ	Polovina ugla utiskivača
e	pomeraj
ν	Poasonov koeficijent
A	Površina kontakta
V	Ukupna zapremina deformisanog materijala
V_S	Zapremina deformisanog supstrata
V_F	Zapremina deformisanog filma

χ	Faktor kontaktne površine deformisane zapremine
m	Kompozitni Mejerov indeks, masa deponovanog materijala
β	Relativna dubina utiskivanja
k	Parametar fitovanja prema modelu Korsunskog
κ	Parametar koji zavisi od geometrije utiskivača
δ	Maksimalna dubina utiskivanja
W	Rad utiskivanja
G	Modul elastičnosti na smicanje, otpornost prevlake prema lomu
F	Faradejeva konstanta
ρ	Gustina deponovanog materijala
M	Molarna masa
i	Gustina struje
γ	Energija stvaranja grešaka pakovanja
f	Nepodudaranje kristalnih rešetki
f_c	Kritično nepodudaranje kristalnih rešetki
a	Dužina ivice otiska
b	Burgersov vektor
λ	Debljina dva susedna sloja u višeslojnom filmu, talasna dužina filma
p	Pritisak
S	Površina poprečnog preseka

1. UVOD

Inženjerstvo materijala koji se koriste u oblasti tehnologija tankih filmova se brzo razvija, i pred njim je puno izazova. Široko je polje različitih primena, pa je i razvoj posvećen realizaciji željenih ili promeni postojećih svojstava materijala ili konačnih proizvoda.

Materijali deponovani u obliku tankih filmova su osnovni gradivni blokovi mikro- i nano-elektro-mehaničkih sistema (MEMS i NEMS). Ove strukture su glavne komponente mnogih senzora i aktuatora koje obavljaju električne, mehaničke, hemijske i biološke funkcije.

Materijali u obliku tankih filmova se koriste za izradu komponenti koje podnose mehaničko opterećenje u napravama. Mikro-elektro-mehanički sistemi (MEMS) su primeri takvih primena. Materijali u obliku tankih filmova podnose mehanička opterećenja u termalnim aktuatorima, prekidačima i kondenzatorima u RF MEM sistemima, optičkim prekidačima, mikromotorima i mnogim drugim minijaturnim napravama. U ovim primenama, jedan od glavnih kriterijuma za izbor specifičnog materijala je sposobnost zadovoljenja zahteva za određenim mehaničkim svojstvima. Prema tome, dobro razumevanje mehaničkog ponašanja materijala u obliku tankih filmova jeste od velikog značaja. Ovo razumevanje pomaže shvatanju i analizi procesa puzanja u termalnim aktuatorima, istraživanju zamora u polisilicijumu i metalnim mikrostrukturama, istraživanju relaksacije i puzanja kod prekidača napravljenih od aluminijumskih ili zlatnih filmova itd. [1,2], što su samo neke od primena gde su mehaničke osobine materijala od presudne važnosti.

Drugi je slučaj kada materijali u obliku tankih filmova nemaju prvenstveno mehaničku funkciju. Međutim, tokom procesa fabrikacije ili radnog veka, naprava će se sigurno naći pod nekim vidom mehaničkog opterećenja i tada može doći do mehaničkog otkaza. Primeri takvih slučajeva jesu termički zamor u IC međukontaktima, naprsnuća usled naprezanja u pasiviziranim filmovima, lom i ljuštenje tankih filmova na fleksibilnim supstratima, elektromigracija itd.

Višeslojni filmovi ili laminati su podklasa tankih filmova gde su naizmenično deponovani slojevi različitih materijala [3]. Kombinacijom različitih materijala i optimizacijom procesa u izradi mikrostrukture, može se postići promena tvrdoće i drugih mehaničkih svojstava u odnosu na svojstva pojedinačnih materijala koji čine kompozit. Vrednost tvrdoće se povećava sa smanjenjem debljine slojeva do nanometarskih dimenzija. Povećanje tvrdoće je zabeleženo u različitim klasama materijala koji čine kompozitni sistem, na pr. metal/metal, metal/keramika ili keramika/keramika kompozitnim sistemima.

Zajedničko za sva ova istraživanja je da se tvrdoća povećava sa smanjenjem dimenzija sloja i da postoji kritična vrednost do koje se može smanjiti debljina sloja, jer dolazi do naknadnog opadanja vrednosti tvrdoće.

MEMS naprava u svom konačnom obliku mora imati mehanički integritet i biti proizvedena sa dostupnim i odgovarajućim materijalima. Zbog toga je potrebno suštinsko poznavanje mehaničkih svojstava tankih filmova. Ono pomaže inženjerima da istražuju mogućnosti materijala i projektuju naprave koje su fizički izvodljive i koje mogu vršiti svoje specifične funkcije tokom svog radnog veka bez mehaničkog otkaza. Zbog toga postoji snažna naučna motivacija za istraživanjem mehaničkog ponašanja materijala u obliku tankih filmova.

U cilju analiziranja mehaničkih svojstava materijala u obliku tankih filmova, koriste se različite metode. Tehnike koje se najčešće koriste za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala u vidu tankih filmova su testiranje uzoraka na istezanje, testiranje utiskivanjem pod malim opterećenjima (mikro- i nanoutiskivanje), testiranje opterećivanjem hidrostatičkim pritiskom, merenje promene zakrivljenosti supstrata i supstrata sa filmom, savijanje mikro-gredica i mikro-mostova itd. Neke od metoda se koriste za testiranje filmova na supstratu, dok se neke primenjuju za analizu svojstava samostojećih filmova.

Test opterećenja uzorka utiskivačem je, zbog mogućnosti direktnog merenja deformacije i izračunavanja tvrdoće, kao i zbog relativno jednostavnog izvođenja merenja, vrlo popularan metod među istraživačima. Za merenje tvrdoće tankih filmova, moraju se koristiti jako mala opterećenja, pa govorimo o mikro- i nano-utiskivanju. Metoda može biti statička, kada se nakon utiskivanja meri veličina otiska i izračunava vrednost tvrdoće, i dinamička, kada se tokom procesa opterećivanja i rasterećivanja uzorka prati zavisnost opterećenje - dubina prodiranja ($P-h$) utiskivača. Iz ovih podataka se mogu dobiti parametri redukovano modula elastičnosti i tvrdoće.

Predmet ove disertacije je ispitivanje mikrostrukture i mikromehaničkih svojstava pojedinačnih elektrodeponovanih tankih filmova, kao i njihovih laminatnih kompozita na različitim supstratima. Ispitivanje je izvedeno statičkom metodom utiskivanja pri malim opterećenjima. Disertacija obuhvata nekoliko celina, uključujući Uvod kao prvu, slede:

Osnovne tehnologije MEMS-a, kao i materijali koji se koriste, sa svojim kristalografskim, fizičkim i mehaničkim svojstvima, navedene su u drugom delu disertacije.

Elektrohemijska depozicija (ED) je tehnologija koja se pokazala kao izuzetna za jednostavno i kontrolisano formiranje tankih pojedinačnih i kompozitnih filmova za potrebe MEMS-a. Osnovne postavke ove tehnologije date su u trećem delu.

Četvrti deo disertacije se bavi razlikama u procesiranju i svojstvima masivnih materijala i tankih filmova. Određenim izborom tehnologija i parametara depozicije, može se uticati na strukturu materijala i dobiti fina kristalna granulacija nanodimenzija. Takav materijal nazivamo nanokristalnim. Materijali u svom masivnom obliku i u obliku tankih filmova se po svojim osobinama suštinski razlikuju. Uticaj supstrata se kod ispitivanja svojstava tankih filmova ne može zanemariti, pa se to mora uzeti u obzir pri analizi mehaničkih karakteristika filmova na supstratima.

U petom delu navedene su metode ispitivanja tvrdoće, kao i fenomeni koji prate ispitivanje tvrdoće pri malim opterećenjima. To su efekat veličine otiska na izmerenu vrednost tvrdoće, proporcionalni otpor uzorka prema zadanom opterećenju, relacija između tvrdoće i drugih mehaničkih svojstava i uticaj elastičnih svojstava filmova pri utiskivanju. Modeli kompozitne tvrdoće koji su prisutni u literaturi su takođe dati u ovom poglavlju.

Uslovi pod kojima su formirani i zatim ispitivani elektrohemijski deponovani filmovi Ni i Cu, kako pojedinačni, tako i njihovi laminatni kompoziti, na supstratima polikristalnog Cu i monokristalnog Si, obrađeni su u šestom poglavlju.

U sedmom delu disertacije prikazani su rezultati merenja mikrotvrdoće različitih filmova ED Ni i ED Cu, kao i njihovih kompozita ED (Ni/Cu) na različitim supstratima. U zavisnosti od tipa supstrata (Cu ili Si), sistemi su bili tipa "tvrd film na mekom supstratu" ili "mek film na tvrdom supstratu". Primenjeni su i analizirani navedeni modeli tvrdoće. Kompozitni sistemi Ni/Cu na mekom polikristalnom Cu supstratu analizirani su u zavisnosti od debljine slojeva u filmu i odnosa debljine slojeva Ni:Cu. Pokazano je da se određenim izborom parametara mogu "skrojiti" željena mehanička svojstva filmova.

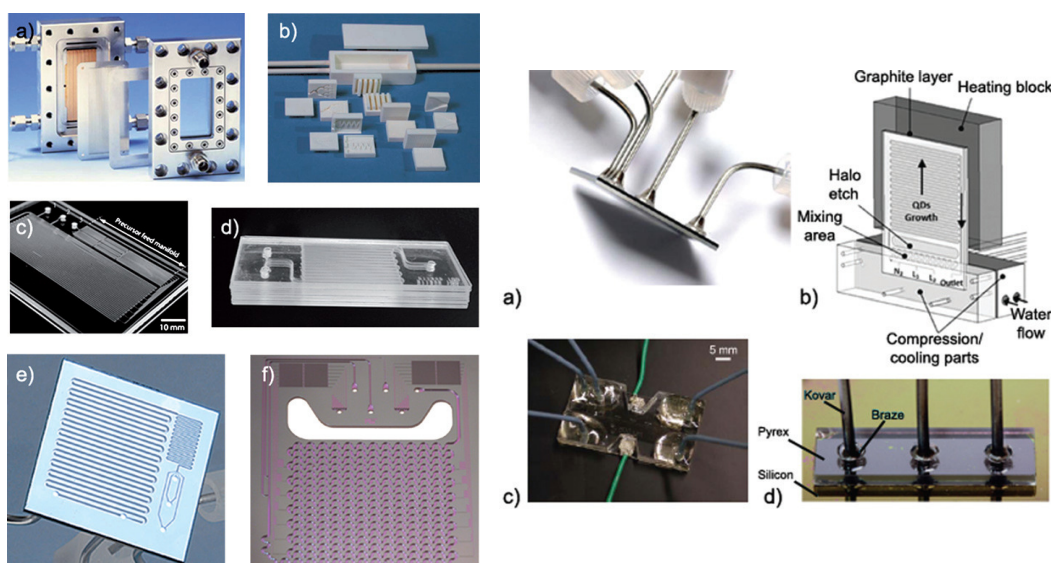
U osmom delu je, na osnovu analize eksperimentalnih rezultata, izveden zaključak o svojstvima formiranih kompozitnih sistema tj. vezi između procesa sinteze (elektrohemijska depozicija), mikrostrukture deponovanih filmova i njihovih mehaničkih svojstava. Ovo će omogućiti da se za potencijalnu izradu MEM strukture, naprave filmovi sa željenim mehaničkim svojstvima što se tiče tvrdoće, granice popuštanja, duktilnosti...

Konačno, u devetom i desetom poglavlju navedena je korišćena literatura i dat spisak ilustracija i tabela u radu, respektivno.

2. MEMS TEHNOLOGIJE I SVOJSTVA ODABRANIH MATERIJALA KOJI SE KORISTE U IZRADI MEMS STRUKTURA

Mikroelektromehanički sistemi (MEMS) su integrisane mikrostrukture koje imaju i električno-elektronske i mehaničke komponente. Svaka mikroelektromehanička struktura, projektovana prema unapred zadanoj funkciji, predstavlja složen kompozitni sistem različitih materijala, dobijenih različitim tehnologijama koje se primenjuju u mikroelektronici. Svojstva različitih materijala (mehanička, električna, magnetna, optička, toplotna, hemijska) kao i procesi kojima se ti materijali deponuju i oblikuju su međusobno zavisni, tako da se pre izrade mora napraviti detaljna tehnološka šema izrade mikroelektromehaničke strukture.

Proces izrade mikrosistema se zasniva na poznavanju i primeni postojećih, i razvoju novih mikroelektronskih tehnika, tehnologija i materijala [4], što uključuje litografiju, difuziju, jonsku implantaciju, depoziciju tankih filmova metala, poluprovodnika i dielektrika, nagrizanje, itd. Na Sl.1. prikazane su neke od mikroelektromehaničkih struktura i navedeni materijali čijim su korišćenjem one formirane.



Slika 1. Materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora (levo): (a) metal, (b) keramika, (c) polimer, (d) stakla, (e,f) silicijum, tehnologije i dodatni materijali uz pomoć kojih mikrostrukture postaje mikroreaktor (desno) [5].

2.1. Tehnologije MEMS-a

Mikroelektronske tehnologije predstavljaju skup detaljno utvrđenih tehnoloških operacija i procedura, čijom se selekcijom i kombinacijom izrađuje željena mikroelektromehanička struktura. Procesi fabrikacije u MEMS-u se mogu podeliti u nekoliko grupa [6]:

1. Litografija - obuhvata tehnike kojima se prenose željeni oblici struktura na maskirajući materijal (npr. fotosenzitivni polimer u slučaju fotolitografije) i kasnijim nagrivanjem i obradom projektovani oblik biva prenet na Si podlogu (wafer).
2. Tehnike suvog nagrivanja (dry etching) – obuhvata familiju metoda i postupaka kojima se čvrsta površina uzorka nagriza u gasnoj fazi, modifikuje fizičkim bombardovanjem, hemijskom reakcijom površine sa hemijskim reagensima ili kombinovanim fizičko-hemijskim mehanizmima.
3. Tehnike formiranja različitih slojeva - oksidacija Si, PVD (fizička depozicija iz parne faze), CVD (hemijska depozicija iz parne faze), epitaksija, elektrohemijska depozicija itd.
4. Zapreminsko mikromašinstvo u supstratu gde se strukture formiraju u masivnom materijalu (bulk-u) silicijuma, SiC, kvarca, GaAs, Ge, i stakla itd, izotropnim i anizotropnim nagrivanjem.
5. Površinsko mikromašinstvo - ova tehnologija omogućava formiranje struktura sukcesivnom depozicijom slojeva na površini supstrata (najčešće Si) i njihovom sukcesivnom obradom različitim tehnikama izotropnog i anizotropnog nagrivanja.
6. Tehnike inkapsulacije i formiranja električne i fizičke veze MEMS komponente i sredine u kojoj ona funkcioniše.

2.2. Elektrohemijska depozicija kao MEMS tehnologija

Sa trendom minijaturizacije, elektrohemijska depozicija (ED) sve više postaje tehnologija izbora, zahvaljujući velikoj brzini procesa, visokoj rezoluciji, visokoj tačnosti postizanja oblika i dobroj kompatibilnosti sa već postojećim mikroelektronskim tehnologijama. Elektrohemijski dobijeni depoziti nalaze svoju primenu najčešće u obliku tankih filmova (do 10 μm), ali se koriste i za izradu debljih trodimenzionalnih struktura u mikronapravama. Značajna mehanička svojstva koja karakterišu elektrodeponovane filmove jesu veća otpornost prema koroziji, povećana otpornost na habanje, visoka mikrotvrdoća i jačina. Zbog toga se koriste kao materijali za izradu ploča sa štampanim kolima, mikromehaničkih naprava, senzora, aktuatora, žrtvujućih slojeve za mikrofabrikaciju, funkcionalne prevlake, električne kontakte, apsorbere x-zraka itd.

Jedna od značajnih osobina ove tehnologije je dobra kontrola deponovanja materijala, što je postalo naročito važno za fabrikaciju HARMS struktura. One se mogu napraviti od različitih materijala kao što su metali, keramika i polimeri. Velika površina ovih struktura omogućava primenu u različitim oblastima na pr. prenosu toplote,

mehanici fluida, kompozitnim materijalima, katalitičkim sistemima [1].

U cilju fabrikacije naprava koje su mikronskih veličina i koje se mogu smatrati kompozitnim sistemima, struktura materijala od koga je naprava izrađena je obično nanodimenzija na nivou zrna polikristala. Fabrikacija i kontrola nanostrukturnih materijala se relativno lako ostvaruje elektrohemijском deposicijom.

Strukturni materijali koji se danas koriste, pokazuju dva glavna nedostatka sa stanovišta mehaničkih svojstava i to su gubitak jačine na povišenim temperaturama i relativno nizak modul elastičnosti. Način da se reše ovi problemi je ojačavanje materijala ubacivanjem čestica ili vlakana, velike jačine i visokih vrednosti modula elastičnosti, u metalnu matricu. Metode kao što su metalurgija praha, spajanje pod visokim pritiskom, unutrašnja oksidacija i infiltracija imaju svoje nedostatke usled primenjenih visokih temperatura i pritisaka. U elektrodepoziciji ne postoji potreba za tako visokim temperaturama koje mogu oštetiti čestice ili vlakna.

Za primene u MEMS-u, elektrohemijска deposicija ima sledeće prednosti nad tehnikama deponovanja u vakuumu:

- proces se odvija na nižim temperaturama, bliskim sobnoj, što smanjuje problem sa termalnim naprezanjima,
- mala cena opreme, bez potrebe za radom u vakuumskom okruženju,
- velika brzina deposicije
- formiranje željenih višeslojnih struktura
- deposicija kroz maske rezista
- mogućnost realizacije struktura sa velikom vrednošću odnosa dimenzija visine i dužine (HAR – High Aspect Ratio) mikrostrukture (MS) i mogućnost postizanja različitih željenih oblika struktura.
- IC kompatibilna tehnologija

Elektrodepozicija dozvoljava preciznu kontrolu fizičko-hemijских svojstava materijala, uključujući sastav, kristalografsku strukturu, teksturu i veličinu zrna, itd. [7].

2.3. Odabrani materijali koji se koriste u MEMS-u

Pravilan izbor materijala za izradu željene MEMS strukture predstavlja prvi i jedan od najvažnijih koraka u inženjerskom projektovanju. Za izradu MEMS struktura tehnologijama mikromašinstva na raspolaganju je veliki broj materijala. Mogu se koristiti kao masivni (*bulk*) materijali-supstrati, ili se mogu deponovati u vidu tankih filmova ili prevlaka.

Tehnologije dobijanja i procesiranja masivnih materijala i tankih filmova se razlikuju. Strukture se u supstratima formiraju zapreminskim mikromašinstvom, a u tankim filmovima površinskim mikromašinstvom.

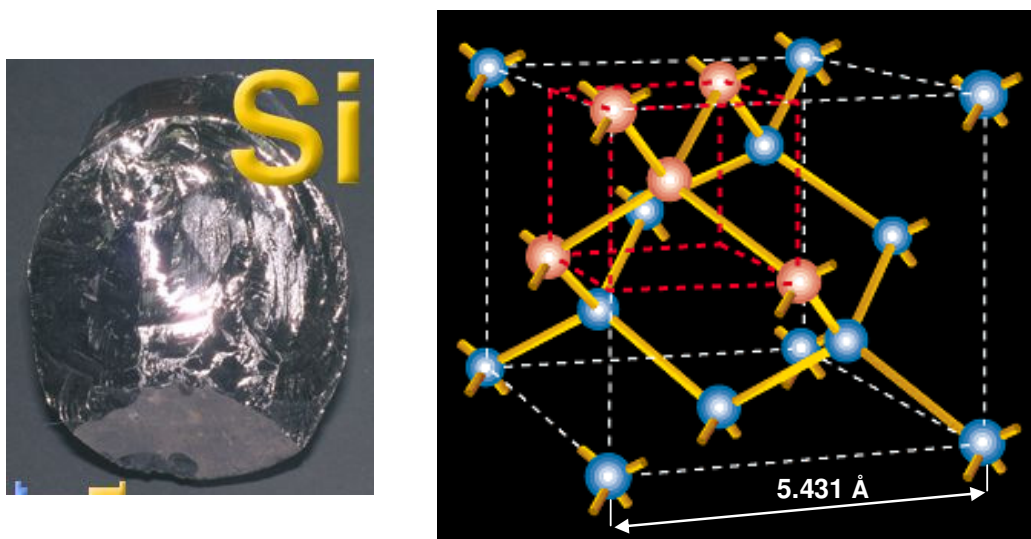
Najčešće korišćeni materijali kao supstrati jesu Si, Ge, III-V poluprovodnici (GaAs, InP, i dr.), stakla, metali, keramika i polimeri. Za materijale koji se deponuju u vidu

tankih filmova obično se koriste monokristalni Si, polikristalni Si, amorfni Si, SiN, SiC, dopirani i nedopirani, SiO₂, metali (Au, Al, Ni, Cu i dr.) i legure metala, polimeri (poliimidi, epoksidi), keramike (Al₂O₃), itd.

2.3.1. Silicijum

Kristalna struktura Si

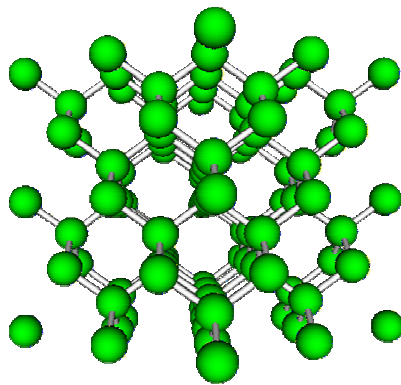
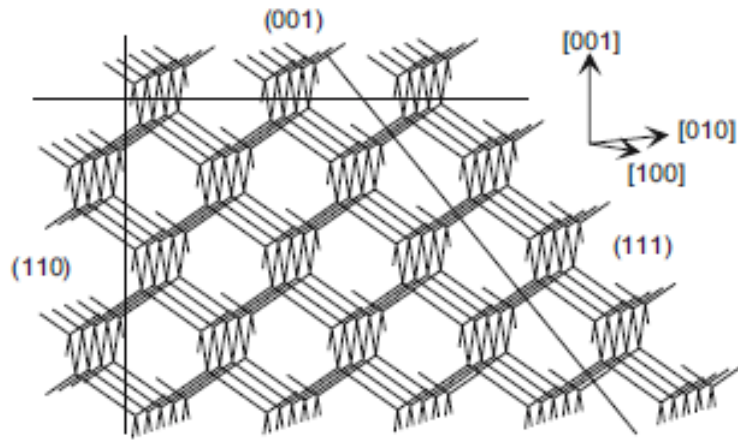
Silicijum ima dijamantsku strukturu gde je svaki atom Si povezan kovalentnom hemijskom vezom sa četiri najbliža atoma, suseda, koji su razmešten po rogljevima tetraedra u čijem je on centru. Ugao veze je 109° 28', a jedinična ćelija sadrži 8 atoma Si. Dijamantski tip strukture se se može predstaviti dvema površinski centriranim kubnim rešetkama (PCK) (*FCC – face centered cubic*) koje su pomerene jedna u odnosu na drugu za četvrtinu telesne dijagonale, Sl. 2. Na ovoj slici je označena i veličina konstante rešetke Si (5.431 Å) [8]. Struktura Si je vrlo “otvorena”: gustina pakovanja je 34 %, poredeći sa 74 % za regularnu FCK rešetku.



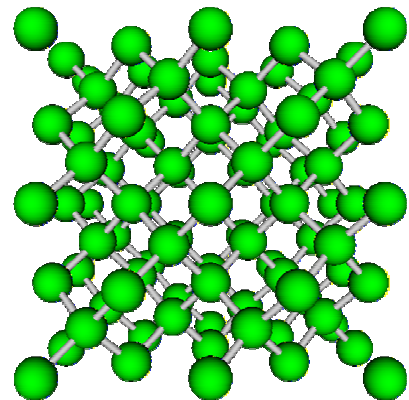
Slika 2. Silicijum i njegova kristalografska struktura [8].

Na Sl.3 prikazan je šematski prikaz preseka kroz kristalnu rešetku silicijuma.

Međusobni odnosi uglova vektora najznačajnijih ravni u kubnoj rešetki, na pločicama različitih orijentacija, prikazani su na sledećoj slici, Sl.4.

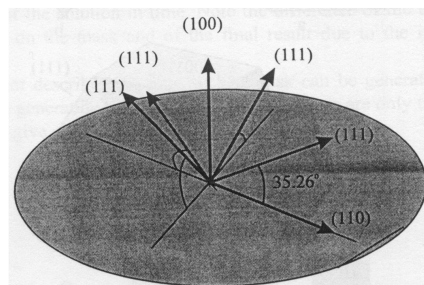


Pogled u $\langle 100 \rangle$ pravcu

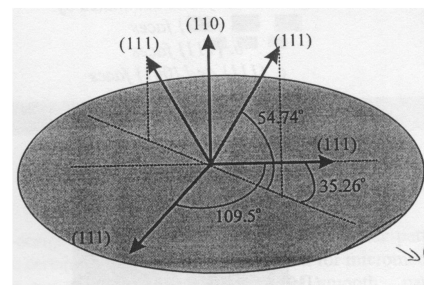


Pogled u $\langle 110 \rangle$ pravcu

Slika 3. Šematski prikaz preseka kroz kristalnu rešetku Si (gornja slika). Atomi su locirani u centrima tetraedarskih konfiguracija koje obrazuju kovalentne Si – Si veze. Donje dve slike predstavljaju atomski raspored u $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ pravcima, odnosno $\{100\}$ i $\{110\}$ kristalografskim ravnima. Ovo su orijentacije Si supstrata koje su i najzastupljenije u izradi MEM komponenti i sistema.



a.



b.

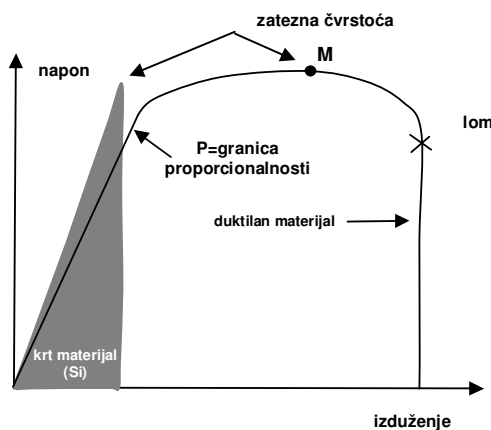
Slika 4. Položaj (111) ravni u odnosu na (100) orijentisanu pločicu Si (a.) i (110) orijentisanu pločicu Si [9].

Mehanička svojstva monokristalnog silicijuma

Usled postojanja usmerenih kovalentnih veza u kristalnoj rešetki, monokristalni silicijum predstavlja anizotropan materijal. Zbog toga i strukture formirane u monokristalnom silicijumu imaju različite mehaničke osobine koje zavise od njihove kristalografske orijentacije. Jungov modul elastičnosti, Poasonov odnos i modul smicanja su konstante materijala koje opisuju mehaničke karakteristike, i mogu imati različite vrednosti u odnosu na kristalografsku orijentaciju. Ove konstante materijala su transversalno i vertikalno izotropne samo za Si (111), dok se značajno menjaju za Si (100) i Si (110). Za Si(100) i (110), Jungov modul elastičnosti varira od 130.2 GPa do 187.5 GPa, Poasonov odnos varira od 0.064 do 0.361, i modul smicanja varira od 50.92 GPa do 79.4 GPa. Za Si (111), Jungov modul je transversalno izotropan i iznosi 168.9 GPa, nezavisno od kristalografske orijentacije. Poasonov odnos ima konstantnu vrednost i iznosi $\nu_{//} = 0.262$ za ravni paralelne sa (111) i konstantnu vrednost $\nu_{\perp} = 0.182$ za ravni vertikalne na (111). Modul smicanja je takođe konstantan na vrednosti $G_{//} = 66.9$ GPa za ravni paralelne sa (111) i $G_{\perp} = 57.8$ GPa za ravni vertikalne na (111) [10].

Za razliku od metala, koji imaju relativno niske energije formiranja i kretanja dislokacija, kretanje dislokacija pri deformaciji silicijuma je otežano.

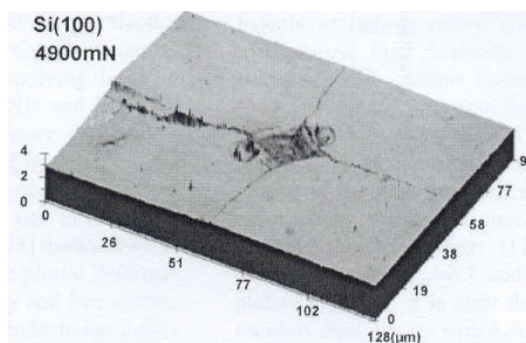
Klizanje kod Si je slično kao kod kristala koji obrazuju PCK sistem i dešava se na {111} ravnima klizanja. Duktilni materijali se lako plastično deformišu, dok silicijum spada u krte materijale. Na sobnoj temperaturi silicijum može biti samo elastično deformisan tj. nema mehaničkog histerezisa (Sl. 5).



Slika 5. Šematski prikaz krive napon-izduženje. Zatezna čvrstoća metala predstavljena je maksimalnom vrednošću napona na ovom grafiku. Nagli krti lom materijala, kao što je Si, sa visokim modulom elastičnosti bez oblasti plastične deformacije je takođe prikazan [6].

Monokristalni silicijum se može dobiti skoro bez defekata. Za procenu i određivanje anizotropnosti tvrdoće i čvrstoće loma (fracture toughness) kod monokristala obično se koristi test utiskivanja pod malim opterećenjem. Materijali koji pripadaju istoj klasi kristalne strukture i imaju jedinstvene sisteme klizanja obično pokazuju i sličnu anizotropiju tvrdoće.

Prilikom opterećenja uzorka bezdislokacionog monokristalnog silicijuma (kakav se danas najčešće koristi), nema dislokacija koje se mogu kretati pa formiranje dislokacija pod dejstvom mehaničkog napreznja dovodi do nastajanja prskotina u materijalu kao što je pokazano na Sl. 6.



Slika 6. Trodimenzionalni prikaz otiska na Si (100). Nastajanje pukotina je povezano sa elastičnim oporavkom materijala koji uvodi napone na istezanje u okolini zone plastične deformacije [11].

Neka od važnih mehaničkih svojstava monokristalnog silicijuma u odnosu na druge materijale dati su u T. 1. [12].

Silicijum je zahvaljujući svojoj relativno maloj ceni i dobro utvrđenim procedurama za formiranje struktura u njemu, kao i nanošenje prevlaka na njemu kao supstratu, ostao materijal prvog izbora za izradu mikroelektromehaničkih struktura. Jedan je od retkih materijala čija je proizvodnja u vidu monokristalnih supstrata ekonomski opravdana. Priroda njegovih kristala obezbeđuje značajne električne i mehaničke prednosti. Dopiranje primesama radi precizne modulacije električne provodnosti čini jezgro funkcionisanja elektronskih poluprovodničkih naprava. Mehanički, Si je elastičan i izdržljiv materijal. Zbog svih tih osobina, evidentno je da je pogodan kao supstrat za integraciju elektronskih, mehaničkih, toplotnih, optičkih funkcija.

Tabela 1. Uporedna mehanička svojstva silicijuma i drugih materijala.

	Napon tečenja (GPa)	Knupova tvrdoća (kg/mm ²)	Jungov modul (GPa)	Gustina (1000 kg/m ³)	Koef. term. širenja (10 ⁻⁶ /°K)
Dijamant	53	7000	10.35	3.5	1.0
SiC	21	2480	7.0	3.2	3.3
Si ₃ N ₄	14	3486	3.85	3.1	0.8
Si	7	850	1.9	2.3	2.33
Nerdajući čelik	2.1	660	2.0	7.9	17.3
Al	0.17	130	0.7	2.7	25

Silicijum je dobar toplotni provodnik. U kompleksnim integrisanim sistemima, Si supstrat može biti korišćen kao efikasan prenosnik toplotne energije. Za Si se takođe zna da zadržava mehanički integritet na temperaturama do 500 °C. Na višim temperaturama Si приметно omekšava i nastupa plastična deformacija. Si se smatra stabilnim i otpornim prema mnogim hemijskim jedinjenjima koja su bitna za primenu u MEMS-u. Eksperimenti su pokazali da Si ostaje neaktivan u prisustvu gasova freona i korozivnih fluida. Si je takođe dobar materijal za primene koje uključuju distribuciju gasova visoke čistoće. Istraživanja se sprovode i u medicini na izradi dugotrajnih medicinskih implanata, zbog dobrog podnošenja Si u telu u kontaktu sa telesnim fluidima.

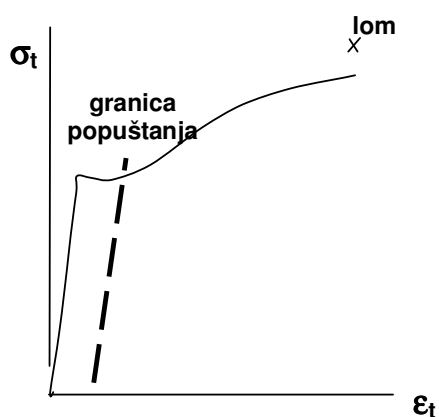
Polikristalni silicijum je vrlo važan i atraktivan materijal u MEMS-u. Površinsko mikromašinstvo bazirano na polisilicijumu je danas usavršena tehnologija za formiranje tankih i planarnih naprava (integracija električnih međukontaktata, termoparova, dioda sa p-n spojem i dr.). Mehaničke osobine polikristalnog i amorfno Si se menjaju sa uslovima depozicije. Oba oblika imaju relativno visoke nivoe unutrašnjih naprezanja koja zahtevaju odgrevanje na povišenim temperaturama (> 900 °C).

Si je tako uspešan materijal jer ima stabilan oksid koji je električno neprovodan za razliku od Ge čiji je oksid rastvorljiv u vodi. Različite forme Si oksida (SiO_2 , SiO_x , silikatno staklo) se široko koriste u mikromašinstvu zbog svojih odličnih izolatorskih električnih i toplotnih osobina. Takođe se koriste i kao žrtvujući slojevi u procesima površinskog mikromašinstva zbog mogućnosti selektivnog nagrivanja u odnosu na Si. Termički oksid se dobija oksidacijom Si, dok se drugi oblici oksida i silikatnog stakla deponuju različitim tehnikama. Za oksidne i slojeve stakla je poznato da omekšavaju i teku kada su izloženi temperaturama preko 700 °C. Nedostatak Si oksida su relativno velika unutrašnja naprezanja koja je teško kontrolisati ili termički odgrejati. Ovo ograničava njihovu upotrebu kao materijale za MEM strukture tipa relativno velikih gredica ili membrana.

Si nitridi (Si_xN_y) se koristi kao izolacioni tanki film i efikasan je kao barijera za difuziju pokretnih jona [12, 13].

2.3.2. Metali

Metali se koriste u MEMSu kao električni provodnici ali i kao strukturni materijali. Većina metala koji se koriste u MEMSu je duktilna. To znači da dolazi do plastične deformacije nakon što naprezanje pređe granicu popuštanja materijala. Plastična deformacija se nastavlja i nakon prestanka daljeg naprezanja, što se registruje kao promena (pomeraj) na krivoj napon-izduženje, koja je šematski za metale na Sl. 7.



Slika 7. Kriva napon-izduženje za duktilan materijal. Jasno se vidi granica popuštanja nakon koje dolazi do plastične deformacije. Ako se materijal napregne preko te granice i tada rastereti, kriva ima drugu putanju koja je paralelna sa delom krive elastične deformacije, što je ilustrovano isprekidanom linijom. [12].

2.3.2.1. Nikl (Ni)

Nikl je vrlo korišćen i relativno dobro ispitan metal. Monokristalni nikl zbog svojih mehaničkih svojstava ne predstavlja materijal koji se može koristiti u izradi MEM struktura. Odlikuje ga mala sposobnost odupiranja deformaciji (malo deformaciono ojačavanje) i smatra se mekim materijalom. Vrednost napona tečenja monokristalnog Ni iznosi 5 MPa (za savršeni monokristal Ni iznosi 3.9 MPa).

Konvencionalni polikristalni Ni ima veličinu zrna u rasponu od 10 do 1000 μm . Napon tečenja polikristalnog nikla je u rasponu od 100-621 MPa, što je višestruko veća vrednost u odnosu na monokristalni Ni, zbog ojačanja usled postojanja granica zrna (*grainboundary hardening*). Neka od svojstava konvencionalnog Ni prikazana su u T. 2.

Tehnikom elektrohemijske depozicije moguće je dobiti nanostrukturne materijale sa dimenzijom zrna manjom od 100 nm. Zbog velike razlike u odnosu površina-zapremina, ovi materijali pokazuju jedinstvene i nove osobine. Pored odličnih mehaničkih osobina pokazuju i dobru otpornost prema koroziji.

Nanostrukturni nikl dobijen elektrodepozicijom ima dobra mehanička svojstva kao što su visoke vrednosti napona tečenja i tvrdoće što je dragoceno u HARMS (*High Aspect Ratio MicroStructure*) komponentama.

Veličina i raspodela zrna značajno utiču na tvrdoću i elastične osobine Ni. Ni sa izuzetno sitnozrnatom strukturom (< 50 nm) poseduju tvrdoću koja je najmanje tri puta veća u odnosu na zapreminski nikl. Nanostrukturni nikl pokazuje niže koeficijente trenja (*friction coefficient*) i brzine habanja (*wear ratings*) u odnosu na masivni nikl. Nanostrukturni nikl pokazuje fino abrazivno habanje za razliku od nikla sa standardnom veličinom zrna gde je evidentan lom sa gubitkom dela materijala.

Tabela 2. Odabrane osobine konvencionalnog polikristalnog Ni [12].

osobina	vrednost	jedinice
atomski broj	28	
atomska težina	58.69	u
kristalna struktura	fcc	
konstanta rešetke	0.3524	nm
tačka topljenja, T_m	1453	°C
gustina, ρ	8908	kg/m ³
Jungov modul, E	210	GPa
Modul smicanja, G	152	GPa
Napon tečenja, σ_y	100-620	MPa
Zatezna jačina, σ_{ts}	310-760	MPa
Poasonov koef., ν	0.31	
Izduženje istezanjem	50	%
Vikersova tvrdoća	140	kg/mm ²
Žilavost	100-1000	kJm ²
Koef. term. ekspanzije	13×10^{-6}	K ⁻¹
Jačina loma, K_w	100-350	MPa√m

2.3.2.2. Bakar (Cu)

Bakar poseduje fizičko-hemijska svojstva (T. 3.) koja su dragocena za primenu u integrisanim MEMS i IC napravama na pojedinačnom čipu.

Bakar je mehanički jači materijal od čistog Al. Slabije korišćenje je rezultat loše adhezije na Si što dovodi do ljuštenja filmova. Bakar je odličan toplotni provodnik što je izuzetno važno u mnogim primenama.

Glavni razlog većeg investiranja u razvoj i primenu Cu u MEMS-u i IC-u je u većoj provodnosti bakra u odnosu na Au i Al. To znači da će se generisati manje toplotne energije i trošiti manje snage pa se time povećava efikasnost naprave.

Tabela 3. Odabrana svojstva bakra [12].

Osobina	vrednost
Gustina	8.89 g/m ³
Tačka topljenja	1083 °C
Specifična toplota	0.39 J/g°C
Jungov modul (bulk vrednost)	115 GPa
Poasonov odnos	0.36
Zatezna jačina	220 MPa
Smicajna jačina	150 MPa
Napon tečenja	100 MPa
Termička provodnost	3.98 W/cm°C
Koef.termičke ekspanzije	16.6 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Otpornost	1.72 x 10 ⁻⁶ Ωcm

3. ELEKTROHEMIJSKA DEPOZICIJA SA STANOVIŠTA PRIMENE U MEMS-u

Mikrosistemske tehnologije zahtevaju razvoj pouzdanih tehnika za kontrolisan rast različitih slojeva, a posebno metalnih i magnetnih slojeva. Jedna od sve zastupljenijih tehnika depozicija u ove svrhe je elektrohemijaska depozicija (ED). U odnosu na takođe vrlo korišćene tehnologije kao što su fizička (PVD) i hemijska depozicija iz parne faze (CVD), spaterovanje, epitaksiju iz molekularnog snopa (MBE), elektrohemijaska depozicija (ED) ima sledeće prednosti: visoke brzine depozicije, dobra adhezija filmova, mogućnost narastanja debljih filmova, laka i pouzdana kontrola debljine i sastava slojeva, dobijanje neporoznih slojeva, mogućnost depozicije na kompleksnim oblicima površina sa neplanarnom morfologijom i mala cena realizovanja eksperimentalnog istraživanja [14].

Različite tehnike elektrohemijaska depozicije i/ili različiti sastavi elektrolita (aditivi, pH, temperatura itd.) dovode do nastajanja depozita sa različitim fizičkim i mehaničkim svojstvima. Istraživanja u ovoj oblasti idu u pravcu detaljnijeg ispitivanja uticaja parametara elektrodepozicije, primenjenog strujnog režima i gustine struje na mehanička svojstva ED filmova, da bi se pronašli najbolji uslovi za specifične primene i da bi se povezala tvrdoća i vrednosti drugih mehaničkih svojstava sa strukturom i morfologijom depozita. Mehanička svojstva materijala direktno zavise od njegove strukture. Pod strukturom se podrazumevaju ne samo veličina i granica zrna, već i preferentna orijentacija depozita koja zavisi od parametara elektrodepozicije i vrste supstrata na kojem se deponuje film.

Skorija istraživanja su pokazala da je elektrohemijaska depozicija vrlo dragocena tehnologija za dobijanje metalnih višeslojnih struktura metala i legura. Višeslojne strukture Ni/Cu su zbog svoje velike jačine i tvrdoće u odnosu na jednoslojne filmove istih metala našle primenu u izradi mikroaktuatora, izradu kalupa (*nanomold*) za litografiju formiranjem otisaka u nano-oblasti (*nanoimprint* litografija) i različitih magnetnih naprava [15,16].

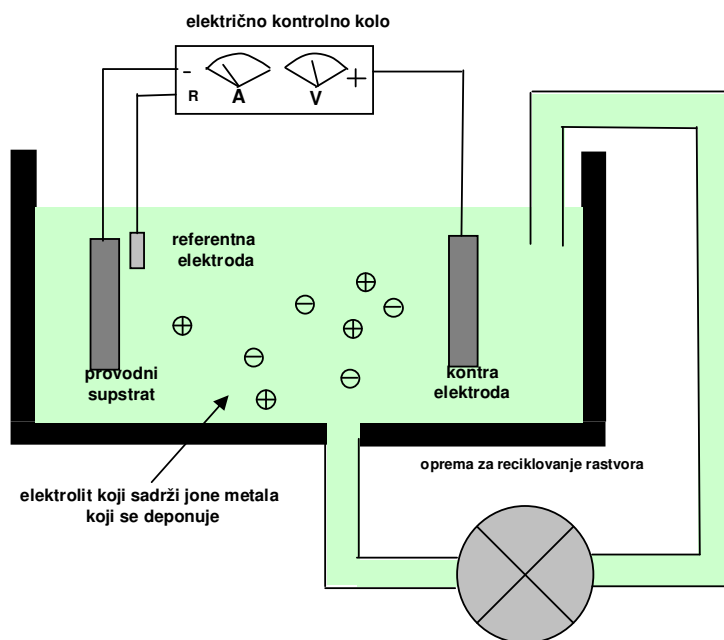
3.1. Opis procesa

U toku procesa elektrodepozicije metalnih filmova, joni metala prisutni u rastvoru tj. elektrolitu, redukuju se na površini elektrode i formiraju sloj tog metala. Ovaj proces suštinski obuhvata:

- električno provodan supstrat; na izolatorima ili supstratima sa velikom otpornošću, tanak film metala (nekoliko desetina nanometara) se prvo mora naneti npr. tehnikom spaterovanja;
- rastvor elektrolita koji sadrži jone metala koji će biti deponovan u obliku soli (recimo CuSO_4 ili $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$) i različite aditive koji utiču na karakteristike deponovanog filma;
- kontra-elektrodu koja se sastoji ili od nerastvorljivog metala (najčešće Pt, ali i nerđajući čelik se može koristiti za neke primene) ili od rastvorljivog metala sa sastavom sličnim deponovanom materijalu;
- naponski ili izvor električne struje za kontrolu depozicije
- dopunska oprema za mešanje, grejanje rastvora i povezivanje elektroda itd.

Proces elektrodepozicije i najvažnije komponente su šematski prikazane na Sl. 8.

Efikasnost procesa depozicije može biti definisana kao odnos struje koja je iskorišćena za redukciju jona željenog depozita prema ukupnoj struji protekloj kroz elektrohemijsku ćeliju. Iz termodinamike sledi da samo bakar i plemenitiji metali mogu biti deponovani sa 100 % efikasnosti iz vodenih rastvora elektrolita. Za druge elemente, jedan deo struje se utroši na formiranje gasovitog vodonika. Cilj je da se ovaj efekat redukcije vodonika iz vodenih rastvora na katodi minimizira, ne samo zbog povećanja efikasnosti depozicije već i zbog teškog uklanjanja gasnih mehurova sa površine uzorka koji mogu da lokalno zaustave dalju depoziciju ili da promene strukturu depozita. Osim toga, ugradnja vodonika u sloj koji se deponuje može promeniti osobine sloja. Većina praktičnih sistema za elektrodepoziciju radi sa efikasnošću od 90 % ili više, mada u nekim slučajevima ona može biti vrlo niska (20 %).



Slika 8. Šematski prikaz aparature za elektrohemijisku depoziciju [17].

Masa deponovanog materijala, odnosno brzina elektrohemijske depozicije, može se odrediti iz Faradejevih zakona elektrolize [18]:

$$m = \alpha \frac{I t M}{n F} \quad (1)$$

$$\frac{h}{t} = \alpha \frac{I M}{n F A \rho} = \alpha \frac{i M}{n F \rho} \quad (2)$$

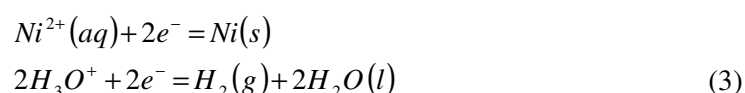
gde je m masa deponovanog materijala, α je efikasnost iskorišćenja struje definisana ranije, I je ukupna struja, t trajanje procesa depozicije, n naelektrisanje jona koji se deponuju, F je Faradejeva konstanta, h i A su debljina i površina depozita, ρ je gustina deponovanog materijala, M je molarna masa dok je i gustina struje. Za depoziciju metala, pod tipičnim radnim uslovima, brzina depozicije je reda $1 \mu\text{m min}^{-1}$.

3.2. Elektrohemijska depozicija Ni

Prevlake Ni mogu se taložiti iz sulfatnih, hloridnih, tetrafluoroboratnih i sulfamatskih kupatila. U vodenim rastvorima, Ni daje stabilan nikal (II) jon, Ni^{2+} (aq).

Osnovne komponente kupatila za depoziciju Ni su: soli Ni, koje imaju zadatak da ostvare potrebnu koncentraciju nikel (II) jona, nikel-hlorid čiji je zadatak da spreči pojavu pasiviranja anode, kada je ona od nikla, i borna kiselina koja služi kao puferska supstanca sa zadatkom sprečavanja nagle promene pH vrednosti kupatila.

Pošto je standardni elektrodni potencijal nikla negativniji od istog za vodonik, pored taloženja nikla na katodi dolazi i do izdvajanja vodonika koji se pojavljuje u obliku sitnih mehurića, pa se mogu napisati elektrohemijske reakcije koje se odvijaju na katodi:



Usled razelektrisanja hidratisanog vodoničnog jona pri katodni sloj rastvora naglo osiromašuje u ovim jonima i brzo raste pH-vrednost. Kada pri katodni sloj postane alkalni, dolazi do taloženja baznih soli Ni ili hidroksida što je nepoželjno sa stanovišta formiranja metalnih prevlaka nikla. Borni kiselina koja disocira, kao puferska supstanca, održava konstantnim pH-vrednost kupatila i njena minimalna koncentracija u elektrolitu iznosi 40 g/l.

Osim osnovnih reaktanata u elektrolitu, radi postizanja željenih osobina depozita, mogu se dodati i neki specifični dodaci: za bolje kvašenje (sulfati normalnih primarnih alkohola, recimo natrijum lauril sulfat), za veliku duktilnost (vodonik peroksid), dodaci za sjaj i poravnanje prevlake (kumarin, saharin, za koje se zna da smanjuju veličinu zrna prevlake) [18, 19, 20].

U tabeli T.4. navedene su koncentracije reaktanata i radni uslovi za kupatila za niklovanje.

Tabela 4. Kupatila za specijalne postupke niklovanja [18]

SASTAV I RADNI USLOVI				
Sastav kupatila, gL ⁻¹	I	II	III	IV
Nikal-sulfat heptahidrat, NiSO ₄ ·7H ₂ O			350	160
Nikal-hlorid heksahidrat, NiCl ₂ ·6H ₂ O	3.3	30	45	45
Nikal-sulfamat, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	450	300		
Borna kiselina, H ₃ BO ₃	30	30	30	
Fosforna kiselina, H ₃ PO ₄				50
Fosforasta kiselina, H ₃ PO ₃			0.2-2	40
Dodaci				
- za smanjenje unutrašnjih naprezanja	da	da		
- antipiting	0.4		0.15	
Sastav po analizi, gL ⁻¹				
Nikal (kao Ni ²⁺)	106	78	84	45
<i>Radni uslovi</i>				
Temperatura, °C	40-60	25-70	60-65	75-95
pH-vrednost	3.0-5.0	3.5-4.2	1.7-3.0	0.5-1.0
Gustina struje, Adm-2	5.5-32	2-15	2-5.5	2-5.5
Katodno iskorišćenje struje, %	98-100	95-100		
Odnos površina, anoda:katoda	1:1	1:1	1:1	1:1
- kod visokih gustina struje	3:1	2:1		
Anoda	depolarizovani nikl	valjani nikl	ugljenični nikl	ugljenični nikl
Napon, V	6-12			
Mešanje	Pokretanjem katoda. Ukoliko se ne koriste sredstva za kvašenje – vazdušno.			
NAPOMENE				
Filtriranje	Neprekidno (1-4 časa za celu zapreminu kupatila)			
Namena	Kupatila I i II za dobijanje tvrdih prevlaka sa niskim unutrašnjim napreznjima Kupatila III i IV za tvrde prevlake sa sadržajem fosfora od 2-3% (III), odnosno 12-15% (IV).			
Primena	Za tehničke svrhe, obično kada je neophodna određena tvrdoća prevlaka			

Pri elektrohemijskoj depoziciji Ni iz sulfamatnih kupatila moguće je koristiti visoke vrednosti gustina struje i dobiti nanokristalnu strukturu depozita sa niskim vrednostima unutrašnjeg napreznja. TEM snimanjem je potvrđen epitaksijalni rast u blizini supstrata a XRD merenja pokazuju da je uticaj supstrata na mikrostrukturu moguć i do

debljine sloja od 100 mikrona. Pošto mikrostruktura zavisi od supstrata, ona će se menjati sa debljinom depozita.

Tokom elektrodepozicije nikla formiraju se stubičasta zrna (*columnar grains*). Potvrđena je velika gustina granica zrna malog ugla i relativno izražena tekstura u <100> kristalografskom pravcu sloja. Kodepozicija vodonika koji se izdvaja tokom elektrodepozicije pospešuje rast zrna (100) orijentacije. Zato je bitno mešanje rastvora koje sprečava adheziju vodonika na katodi i pojačava kvašenje elektrolitom.

Promenom temperature depozicije može se uticati na jačinu sjaja depozita, duktilnost, tvrdoću i unutrašnja naprezanja. Odgrevanjem depozita se uklanja vodonik iz depozita i dolazi do smanjenja unutrašnjih naprezanja ali i tvrdoće. Elektrodeponovani Ni sa nanokristalnom strukturom ima malu termičku stabilnost.

Nikl se karakteriše visokom energijom grešaka pakovanja (*stacking fault energy*) i zbog toga je njegova brzina ojačavanja deformacijom relativno temperaturno neosetljiva. Povećanje jačine i tvrdoće se ostvaruje smanjenjem veličine zrna. Literaturni je podatak da sa zrnima nikla veličine od 35 do 100 nm napon tečenja ne pokazuje jaku temperaturnu zavisnost, već zavisi od veličine zrna u depozitu [21,22].

3.3. Elektrohemijska depozicija Cu

Za taloženje prevlaka bakra koriste se kupatila na bazi različitih soli bakra, koja se uopšteno mogu podeliti na kisela i bazna. Pozitivne vrednosti standardnih elektrodnih potencijala kazuju da će se iz kiselih rastvora bakra, na katodi taložiti bakar bez paralelnog izdvajanja vodonika. Prevlake bakra imaju dobro svojstvo adhezije na supstratima drugih metala i zato služe kao međusloj za nanošenje filmova drugih materijala. Kisela kupatila koja se koriste su sulfatna, tetrafluoroboratna i sulfamatska dok su bazna cijanidna i pirofosfatna.

Sulfatna kupatila

Osnovni sastojak kiselih kupatila za elektrohemijsku depoziciju bakra je bakar(II) so odgovarajuće kiseline. Najčešće korišćen elektrolit je na bazi sulfata, tj. osnovna komponenta je bakar (II) sulfat (CuSO_4). Ovo kupatilo je jeftino, postojano i dozvoljava upotrebu većih gustina struje, a iskorišćenje struje je skoro 100%.

Reakcije na elektrodama u kiselim kupatilima su:

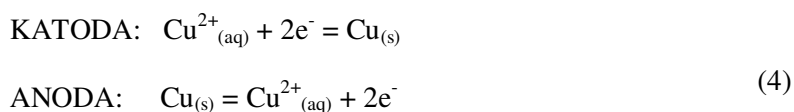
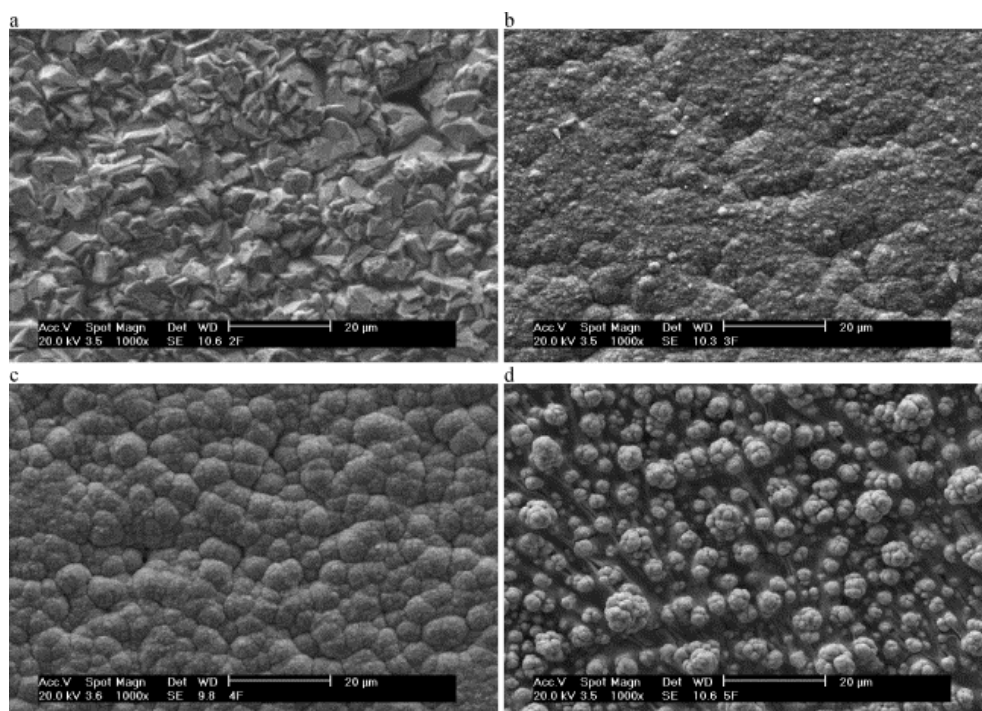


Tabela 5. Sastav i radni uslovi za Cu sulfatna kupatila [18]

SASTAV I RADNI USLOVI	
<i>Sastav kupatila, g/l</i>	
Bakar(II)-sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200-250
Sumporna kiselina (koncentrovana) H_2SO_4	35-75
<i>Sastav po analizi, g/l</i>	
Bakar	50-64
Sumporna kiselina	35-75
<i>Radni uslovi</i>	
Temperatura, °C	18-50
Gustina struje, Adm^{-2}	2.0-10.0
Katodno iskorišćenje struje, %	95-100
Napon, V	< 6
Odnos površina anoda:katoda	1:1
Anoda	bakar
Mešanje	vazduhom ili katodom (rotacijom, pokretanjem. katode)
NAPOMENE	
Filtriranje	Najbolje neprekidno, naročito kod debelih prevlaka
Primena	- međusloj kod Ni-Cr prevlaka - za dobijanje galvanostereotipa - za elektroformiranje itd.

U procesu elektrohemijske depozicije Cu, ispitivanjem i poređenjem režima sa jednosmernom strujom (DC) i drugih strujnih režima, došlo se do zaključka da se primenom DC moda mogu dobiti depoziti sa najboljom morfologijom tj. vrlo fine kompaktne strukture sa malom veličinom zrna. Zavisnost morfologije depozita od primenjene gustine struje depozicije je prikazana na Sl.9 [23].



Slika 9. SEM fotografije slojeva Cu elektrodeponovanih različitim gustinama struje (a) 6 mA/cm^2 , (b) 120 mA/cm^2 , (c) 240 mA/cm^2 , (d) 500 mA/cm^2 [23].

Pri malim gustinama struje, formiraju se veliki kristaliti i neuniformna površina depozita. Sa povećanjem gustine struje dolazi do smanjenja veličine zrna i konačno do formiranja agregata sa nodularnim zrnima veličine oko 5 μm za vrlo visoke gustine struje.

Bez obzira na strukturu depozita tj. da li se radi o mikrokristalnoj ili nanokristalnoj strukturi, bakar pokazuje mnogo veću temperaturnu osetljivost tvrdoće u odnosu na nikl. Bakar, u odnosu na nikl ima mnogo nižu energiju stvaranja grešaka pakovanja ($\gamma_{\text{Ni}} = 125 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{\text{Cu}} = 45 \text{ mJ/m}^2$) i zbog toga je njegova tvrdoća, koja zavisi od brzine ojačavanja deformacijom, temperaturno osetljivija.

3.4. Elektrohemijska depozicija višeslojnih filmova Ni/Cu

Koncept korišćenja višeslojnih prevlaka nije nov. Ako analiziramo dosadašnju upotrebu različitih postupaka za obradu i zaštitu površina, jasno je da su mnoge prevlake višeslojne po svojoj strukturi. Jedan od primera je nanošenje podslojeva ispod završnog sloja: bakar se tradicionalno deponuje pre nikla, pre svega zbog poboljšanja adhezije. Na sličan način se koristi nikl za slojeve srebra i zlata. Slične sisteme srećemo kod završnih slojeva pri bojenju i lakiranju. Dekorativni slojevi hroma su primer

višeslojnih sistema: početni sloj bakra, dupli sloj nikla za korozionu otpornost i gornji tanki sloj hroma kao dekorativni sloj.

U literaturi se koristi različita terminologija za tanke višeslojne strukture različitih materijala. Nazivaju se tankim višeslojnim prevlakama modulisanim po sastavu (*CMMC-Compositionally modulated multilayer coatings*), laminatnim nanokompozitima, nanostrukturnim višeslojnim prevlakama, višeslojnim tankim filmovima [24-28]. Ove strukture su od velikog interesa u oblasti površinskog inženjerstva, bilo da se koriste kao završni sloj zbog povećane otpornosti na habanje ili kao zaštitni sloj za uređaje koji rade u korozivnim okruženjima. Ono po čemu se nanolaminatne kompozitne prevlake razlikuju od vrsta prevlaka do sada korišćenih u ove svrhe je broj pojedinačnih slojeva materijala, pa shodno tome i njihova relativno mala debljina. Debljine pojedinačnih slojeva su često nanometarskih dimenzija, što predstavlja ograničavajući faktor za izbor tehnika depozicije za ovaj tip prevlaka. U ove svrhe se u literaturi navode tri glavne metode koje se mogu primeniti: hemijska i fizička depozicija iz parne faze (CVD i PVD) i elektrohemijska depozicija (ED). Svaka od ove tri metode ima svoje prednosti i nedostatke, ali mnogo istraživača daje prednost elektrodepoziciji kao najjednostavnijoj i najfleksibilnoj u odnosu na navedene tehnike.

3.4.1. Elektrohemijska depozicija kao metoda za formiranje nanolaminatnih kompozitnih struktura

Fabrikacija nanolaminatnih kompozitnih filmova se elektrohemijskom depozicijom može izvesti na dva načina:

- tehnikom iz dva kupatila (*the dual bath technique, DBT*)
- tehnikom iz jednog kupatila (*the single bath technique, SBT*)

U prvoj tehnici (DBT), supstrat se sa ponavljanjem premešta između elektrolita, u kojima se nanosi jedan po jedan sloj depozita metala ili legure. ED iz dva kupatila je fizički kompleksniji proces zbog prenošenja supstrata između dva elektrolita, sa odgovarajućim ispiranjem između depozicija. Ispiranje uključuje normalno ispiranje u vodi i nakon toga u elektrolitu u kojem se odvija sledeća faza depozicije. Ovaj postupak ispiranja je važan zbog moguće kontaminacije elektrolita kao i moguće pasivizacije upravo deponovanog sloja metala. DBT tehnika je relativno jednostavna i dozvoljava depoziciju naizmeničnih slojeva čistih metala, što je tehnikom iz jednog elektrolita teško ostvariti.

Tehnika depozicije iz jednog kupatila (SBT) je jednostavnija za izvođenje, ali je kompleksnija po pitanju hemije rastvora i kontrole parametara procesa elektrodepozicije da bi se dobio depozit zahtevanih svojstava. Primena SBT tehnike podrazumeva da supstrat ostaje u elektrolitu sve vreme, pod potencijalom potrebnim za formiranje različitih slojeva. U ovom slučaju ne postoje problemi usled pasivizacije slojeva. Glavni nedostatak ove tehnike jesu teškoće vezane za dobijanje čistih metalnih slojeva i posledica toga je potreba za finom kontrolom gustine struje ili potencijala koja se ostvaruje potenciostatom/galvanostatom ili kontrolisanom pulsnom elektrodepozicijom.

Na Sl.10. prikazana je struktura višeslojnog filma formirana od dva različita metala.



Slika 10. Šematski prikaz strukture višeslojnog filma

Metali A i B se razlikuju po sastavu. To mogu biti čisti metali ali i dva različita sastava iste legure. Višeslojne kompozitne filmove odlikuje periodičnost u strukturi tj. periodičnim nazivamo rastojanje koje je jednako debljini dva različita susedna sloja (sloj metala A + sloj metala B). Debljine pojedinačnih slojeva u višeslojnim kompozitnim filmovima su u oblasti od nekoliko nanometara do nekoliko desetina mikrona. Ove vrednosti zavise od odabranog tipa prevlake i njene krajnje primene.

Višeslojne kompozitne strukture koje su od posebnog interesa imaju veliki broj pojedinačnih slojeva sa malim debljinama. Početak istraživanja ovih struktura se obično pripisuje Keleru [29], teorijskom fizičaru koji se bavio teorijom dislokacija, i koji je pokazao da niz tankih slojeva može proizvesti filmove poboljšanih mehaničkih svojstava kao što su veća granica popuštanja materijala, visoke vrednosti tvrdoće, manji zamor materijala, velika otpornost na habanje. Postavio je kriterijume koje bi trebalo da zadovolje materijali koji će biti upotrebljeni za formiranje kompozitnih sistema i to su dole navedeni:

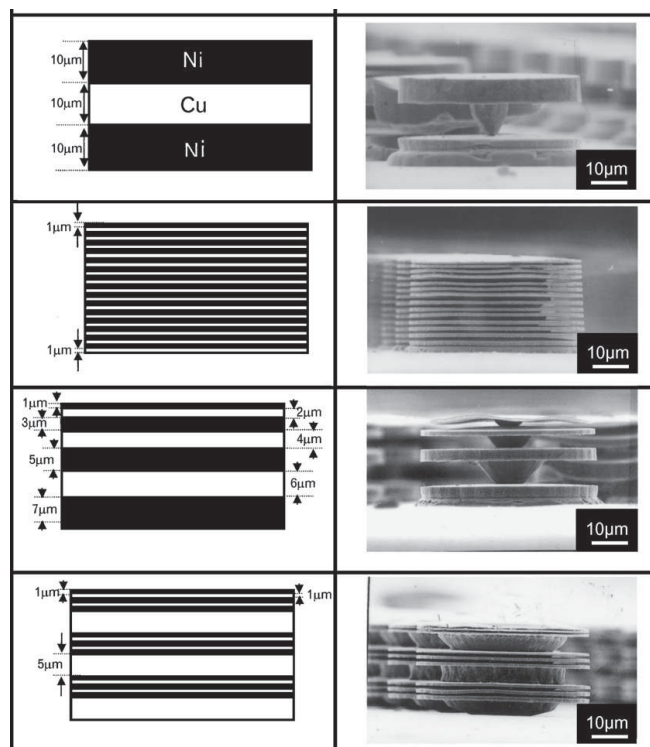
- slični parametri rešetke
- slični koeficijenti termalne ekspanzije
- vrlo različite elastične konstante
- jačina veze između različitih atoma metala bi trebalo da bude velika ali istog reda kao jačina veze istih atoma
- debljina slojeva bi trebalo da bude mala, tipično manja od 100 atomskih debljina.

Keler je istraživao i predložio neke od metalnih parova koji ispunjavaju ove kriterijume i to su: Ni-Cu, Rh-Pd, Pt-Ir i W-Ta.

3.4.2. Višeslojni nanokompozitni sistemi Ni/Cu

U literaturi postoji dosta radova koji se bave ispitivanjem Ni/Cu kompozitnih sistema [14,16,25,27,28,30-34]. Ovaj sistem se može relativno lako formirati elektrohemijском deposicijom i to primenom obe tehnike, tj. SBT ili DBT. Istraživači nalaze da je u ovom sistemu vrlo zahvalno ispitivati potencijalna svojstva višeslojnih kompozitnih sistema, pre svega različite elektrodepozicione metode, promenu parametara ED kao i mogućnost smanjivanja debljine pojedinačnih slojeva na manje od 5 nm. Ovakve strukture pokazuju izuzetna mehanička ali i magnetna svojstva (velika magnetna otpornost Ni/Cu filmova).

Selektivnim nagrivanjem slojeva Cu u kompozitnom filmu Cu-Ni moguće je formirati različite 3D strukture koje se koriste u MEMS-u (gređice, mostove itd.). Na Sl.11 je prikazano formiranje i korišćenje višeslojnih ED filmova Ni/Cu u površinskom mikromašinstvu.



Slika 11. Višeslojna struktura elektrodeponovanih slojeva Cu i Ni (kolona levo) i primena selektivnog nagrivanja ED Cu – formiranje 3D struktura postupkom vlažnog nagrivanja (kolona desno) [25].

4. RAZLIKE U MEHANIČKIM SVOJSTVIMA MASIVNIH MATERIJALA I TANKIH FILMOVA

4.1. Mehanička svojstva masivnog nanostrukturnog materijala

Nanostrukturnim materijalima se smatraju oni čija je struktura ili deo strukture u oblasti nanodimenzija. Nanokristalnim (nk, *nc-nanocrystalline*) materijalima se smatraju oni kod kojih je srednja vrednost veličine zrna kao i celokupna oblast veličina granica zrna oko 100 nm; ultrafini kristalni materijali (*ufc-ultrafine-crystalline*) su definisani kao oni koji imaju veličine zrna u opsegu 100 nm do 1 μm i mikrokristalni materijali (*mc*) sa veličinom zrna većom od 1 μm . Kada je jedna ili više srednjih vrednosti dimenzija manjih od 100 nm, materijal se često definiše kao nanostrukturni (*ns-nanostructured*) materijal [35].

Veliki interes za istraživanje nanostrukturnih materijala potiče iz njihovih mehaničkih svojstava koja su prvo primećena:

- niži moduli elastičnosti u odnosu na materijale sa konvencionalnom veličinom zrna za 30-50%. Objašnjenje za ovu pojavu je prisustvo defekata tj. pora i pukotina, koje nastaju dobijanjem materijala određenim tehnikama. Primenom tehnika koje omogućavaju dobijanje maloporoznih (na pr. elektrodepozicijom) ili neporoznih materijala, smanjenje modula elastičnosti nije potvrđeno.
- vrlo visoke vrednosti tvrdoće i jačine – vrednosti tvrdoće za nanokristalne čiste metale ($d < 100 \text{ nm}$) su 2 do 7 puta veće od vrednosti tvrdoće za krupnozrne metale ($d > 1 \mu\text{m}$).

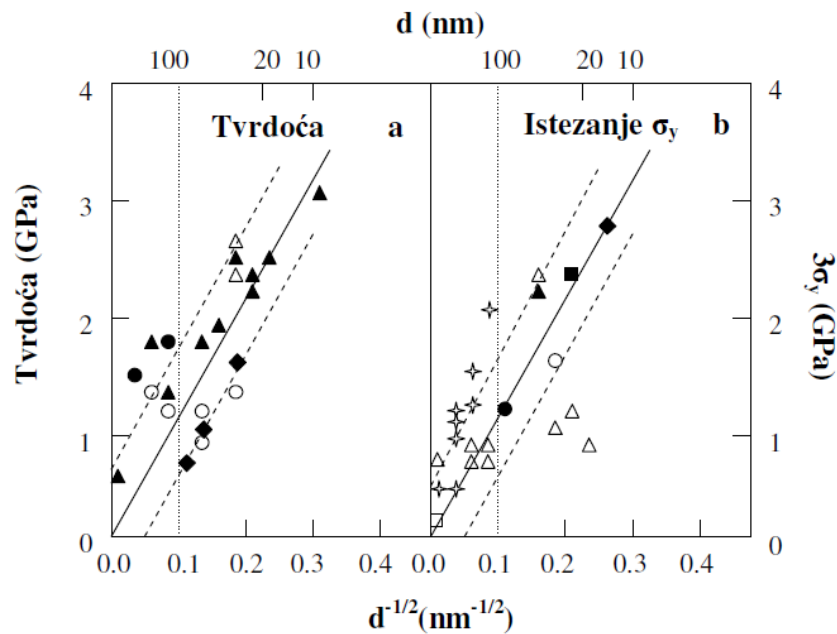
Tvrdoća i čvrstoća materijala sa konvencionalnom veličinom zrna ($d > 1 \mu\text{m}$) su funkcija veličine zrna (d , prečnik zrna). Veza između veličine kristalnog zrna i granice popuštanja polikristalnih materijala data je Hol-Pečovom (*H-P*, Hall-Petch) jednačinom:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-0.5} \quad (5)$$

gde je σ_y granica popuštanja (razvlačenja, tečenja) materijala, σ_0 je naprezanje potrebno za pokretanje dislokacija (za savladavanje trenja koje se suprotstavlja kretanju dislokacija), k je konstanta koja se obično definiše kao mera doprinosa granica zrna čvrstoći i d je prečnik zrna. Sa smanjenjem veličine prečnika kristalnog zrna, vrednost granice popuštanja materijala raste. Recimo, tvrdoća nanokristalnog Cu sa srednjom veličinom zrna od 10 nm može biti i do 3 GPa, što odgovara granici popuštanja od oko 1 GPa, što je mnogo više u odnosu na granicu popuštanja krupnozrnog Cu ($\sigma_y \approx 50 \text{ MPa}$). Da bi se objasnila ova empirijska zapažanja, predloženo je nekoliko modela, koji uključuju ili nagomilavanje dislokacija na granicama zrna ili umrežavanja dislokacija na granicama zrna kao dislokacionih izvora. U svim slučajevima Hol-Pečov efekat potiče iz kretanja/stvaranja dislokacija u materijalima koji su podvrgnuti plastičnoj deformaciji.

- inverzna Hol-Pečova relacija tj. smanjenje tvrdoće sa smanjenjem veličine zrna do određene kritične veličine (obično $< 10 \text{ nm}$).

Eksperimentalni rezultati merenja tvrdoće pokazuju različito ponašanje materijala u zavisnosti od veličine zrna kada su ona manja od 20 nm: (a) važenje Hol-Pečove relacije, (b) nezavisnost jačine od veličine zrna i (c) inverznu Hol-Pečovu relaciju. Većina podataka o negativnoj H-P relaciji za najmanju vrednost veličine zrna potiče od nanokristalnih uzoraka koji su bili odgrevani radi povećanja njihove veličine zrna. Predočeno je da termička obrada nanofaznih uzoraka može rezultovati u promenama strukture i to faznim transformacijama, promenom poroznosti uzorka, oslobađanjem naprezanja, što može dati negativnu vrednost nagiba H-P krive. Za nanokristalne tanke filmove takođe su navedeni primeri inverzne H-P relacije. Zbog toga što se ova pojava u mnogo slučajeva može pripisati pripremi uzorka za merenje, činjenica je da konvencionalna teorija o defomaciji bazirana na stvaranju i kretanju dislokacija nije zadovoljavajuća za vrednosti malih veličina zrna ($< 30 \text{ nm}$). Za ove veličine zrna, kretanje dislokacija je otežano, što je potvrđeno i *in situ* TEM eksperimentima deformacije uzoraka. Kada je veličina zrna ekstremno mala, procesi na granicama zrna postaju dominantni u kontroli plastične deformacije. Na Sl.12 prikazane su H-P relacije za različite literaturne vrednosti tvrdoće i granice popuštanja bakra u zavisnosti od veličine zrna [36].



Slika 12.(a) Eksperimentalni podaci iz literature o jačini uzoraka Cu od veličine zrna ($d^{-1/2}$). Literaturni podaci o tvrdoći prikazani punim simbolima, i granice popuštanja (pomnožene sa 3) iz testova na kompresiju prikazane praznim simbolima, su na delu slike označene sa (a), dok su literaturni podaci o granici popuštanja pri testu na izduženje prikazani pod (b). Prave linije predstavljaju H-P relaciju ekstrapolisano iz rezultata za mikrokristalni (mc) Cu. Može se primetiti da većina ultrafinih kristalnih (ufc) Cu uzoraka (sa $d < 1 \mu\text{m}$) pokazuje veće vrednosti tvrdoće i granice popuštanja u odnosu na H-P relaciju [36].

- duktilnost metala se obično definiše kao sposobnost da se plastično deformišu bez otkaza tj. loma pod naprežanjem na istezanje. Dodatno, visokoj zateznoj čvrstoći, koja je željena i očekivana dobit od procesiranja nanostrukturnih materijala, dobra duktilnost (izduženje na istezanje 10 % i više) je drugo svojstvo koje se potrebno da bude ispunjeno da bi nanokristalni materijali bili u prednosti kao novi strukturni materijali.

Pri dobijanju nanokristalnih materijala se mora izvršiti optimizacija zahteva, jer je visoku čvrstoću sa visokom duktilnošću teško ostvariti. Pravilnim izborom tehnologije dobijanja nanokristalnih materijala (na pr. ED sa kontrolisanim dodatkom aditiva), i uslova testiranja (testiranje istezanja na debljim slojevima), može se ostvariti da nanokristalni metali imaju i veliku tvrdoću i dobru duktilnost.

Cilj inženjerstva materijala je dobijanje visoko kvalitetnih nanokristalnih materijala, pre svega nanokristalnih metala, sa poboljšanim mehaničkim svojstvima. Jasno je da nanokristalne materijale odlikuju izuzetna mehanička svojstva kao što su velika jačina, dobra duktilnost, otpornost materijala na zamor, habanje i lom.

Mogućnost kontrole struktura nanodimenzija je otvorila nove horizonte u smislu suštinskog razumevanja ponašanja materijala pri deformaciji u zavisnosti od njegove strukture.

4.1.1. Procesiranje nanostrukturnih materijala

U dobijanju i optimizaciji nanostrukturnih (ns) ili nanokristalnih (nc) materijala, osnovni problem je kontrolisati defekte u strukturi. Raspodela veličina zrna, procesi na graničnim površinama, zaostala naprezanja i unutrašnja naprezanja su među najvažnim karakteristikama koje utiču na mehanička svojstva struktura. Treba podvući da je kontrola raspodele veličine zrna izuzetno važna u eksperimentalnom dizajnu nanokristalnih materijala.

Nekoliko glavnih procesnih tehnika se uspešno primenjuje u fabrikaciji nanokristalnih materijala: kondenzacija iz inertnog gasa (*inert gas condensation*), mehaničko mlevenje/legiranje, sol-gel tehnika, elektrohemijaska depozicija, kristalizacija iz amorfni materijala, izražena plastična deformacija masivnih materijala. Metodama površinskog inženjerstva kao što su fizička i hemijska depozicija iz parne faze i tretiranje npr. laserom visoke snage mogu se sintetizovati nanokompozitni (metalni) materijali.

Metod elektrohemijske depozicije je dobro poznata tehnika i našao je svoje mesto i u dobijanju nanostrukturnih materijala. Smanjenje veličine zrna do nanodimenzija se može ostvariti na razne načine kojima je moguće kontrolisati strukturu deponovanih filmova. Veličina zrna zavisi od primenjene gustine struje. Korišćenjem pulsne umesto DC elektrodepozicije, mogu se postići vrlo visoke gustine struje. Smanjenje veličine zrna se može postići i korišćenjem različitih aditiva u elektrolitu. Molekuli aditiva se adsorbuju na aktivnim mestima na elektrodi ubrzavajući nukleaciju zrna i redukujući rast kristalita. Treće, veličina zrna se može kontrolisati i temperaturom kupatila, pošto je na nižim temperaturama manja površinska difuzija atoma što uzrokuje smanjenje rasta zrna. Na kraju, elektrohemijaskom depozicijom se mogu dobiti neporozni nc materijali sa relativno kontrolisanom oblasti veličina zrna [37].

4.1.2. Tribološka svojstva nanostrukturnih materijala

Tvrdoća (H) se smatra primarnim svojstvom materijala kojim se može opisati otpornost materijala na habanje. Međutim, mogu se formirati i drugi parametri koji će takođe biti dobri indikatori otpornosti materijala na plastičnu deformaciju. To su odnos H/E , gde je E je Jungov modul elastičnosti i odnos H^3/E^2 koji predstavlja dobar indikator otpornosti plastičnoj deformaciji pri kontaktnom opterećivanju (recimo utiskivanju).

Iz odnosa ovih parametara proističe da se otpornost na lom može povećati kada je niska vrednost modula elastičnosti i visok kritičan napon na lom, što podrazumeva potrebu za visokom vrednosti tvrdoće. To je razlog što se fokus u istraživanju pomera sa jednodimenzionalnih nanokristalnih materijala na nanokompozitne materijale gde su nanokristalne tvrde metalne ili nemetalne čestice ugrađene u metalnu matricu koja ih dobro prihvata (na pr. nano-čestice Cr ugrađene u Cu matricu). Kontrolom veličine i zapreminskog udela nanokristalnih faza, svojstva nanokompozitnih prevlaka se mogu projektovati u širokoj oblasti, balansiranjem između vrednosti tvrdoće i modula elastičnosti, sa težnjom da se modul elastičnosti što više približi modulu elastičnosti

supstrata. Na taj način se može ostvariti velika otpornost materijala, što je značajno za one primene kada se materijal izlaže velikom opterećenju i velikom zamoru [38].

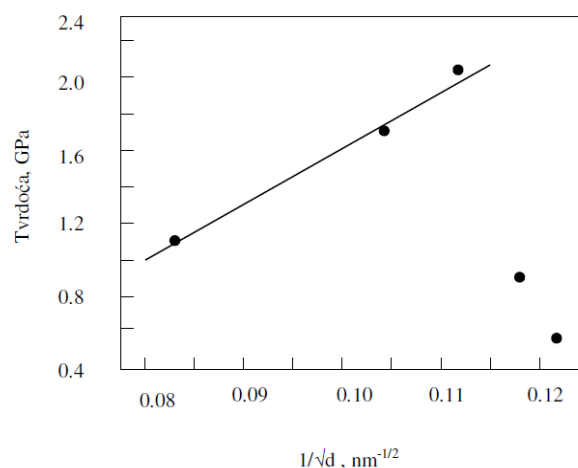
4.1.3. Nanostrukturni bakar

Bakar je materijal koji se često koristi u industriji i koji se može lako fabrikovati u nanostrukturnom obliku. Tehnike kojima se može procesirati kao nanostrukturni jesu elektrohemijska depozicija, *electroless* depozicija i različite tehnike fizičke i hemijske depozicije iz parne faze [23].

Rezultati testiranja na testove deformisanja razvlačenjem, ukazali su da kod nanostrukturnog bakra dolazi do povećanje granice popuštanja sa malim gubitkom duktilnosti. Povećanje tvrdoće je u odnosu na povećanje vrednosti granice popuštanja bilo značajno, što ukazuje da se kroz odgovarajući izbor parametara mogu dobiti izuzetno jake strukture bakra.

Veliki višak energije koji prati postojanje velikog broja granica zrna u nanokristalnim materijalima čini ih nestabilnim i dolazi do promene veličine nanokristalnih zrna. Testiranjem nanostrukturnog bakra na zamor, zaključeno je da dolazi do povećanja veličine zrna za oko 30% nakon nekoliko stotina hiljada ciklusa ispitivanja.

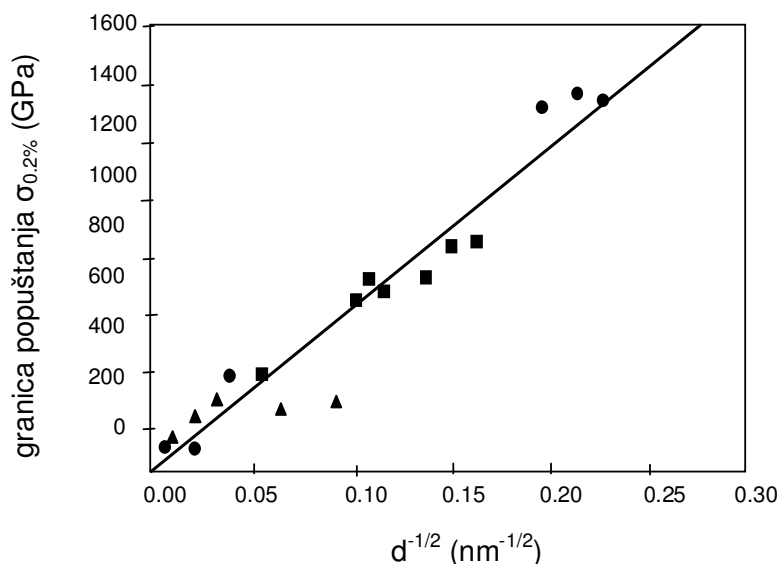
Ekspirimenti utiskivanjem na nanokristalnom Cu su pokazali da tvrdoća brzo opada sa produženjem vremena utiskivanja. Pri merenju tvrdoće je takođe primećen rast zrna i to je nesumnjivo primarni razlog smanjenja tvrdoće. Pitanje je da li povećanje veličine zrna i smanjenje tvrdoće vremenom dostižu određenu vrednost kada ulaze u zasićenje? Fenomen rasta zrna kod nanokristalnih metala usled naprezanja ima fundamentalan značaj iz brojnih razloga jer rast zrna smanjuje željena poboljšana mehanička svojstva metala. Ovaj fenomen nije primećen samo kod izuzetno malih zrna, 20 nm, već i kod metala sa većim zrnima 50-60 nm [36,38].



Slika 13. Hol-Pečova relacija između mikrotvrdoće i veličine zrna za ED Cu [23].

4.1.4. Nanostrukturni nikl

Nikl je jedan od najčešće korišćenih materijala koji se koristi u izradi MEM struktura. On se u nanostrukturnom obliku lako može fabrikovati elektrohemijском depozicijom. Izborom parametara depozicije (gustina struje, temperatura, dodatak aditiva, tip elektrolita), može se uticati na dobijanje željene nanostrukture. Literaturni je podatak da uzorci deponovani gustinama struje iznad 10 mA/cm^2 , prate Hol-Pečovu relaciju. H-P relacija zavisnosti granice popuštanja od veličine zrna prikazana je na Sl.14.



Slika 14. Zavisnost granice popuštanja $\sigma_{0.2\%}$ nikla u zavisnosti od veličine zrna.

Različiti simboli označavaju rezultate različitih autora [38].

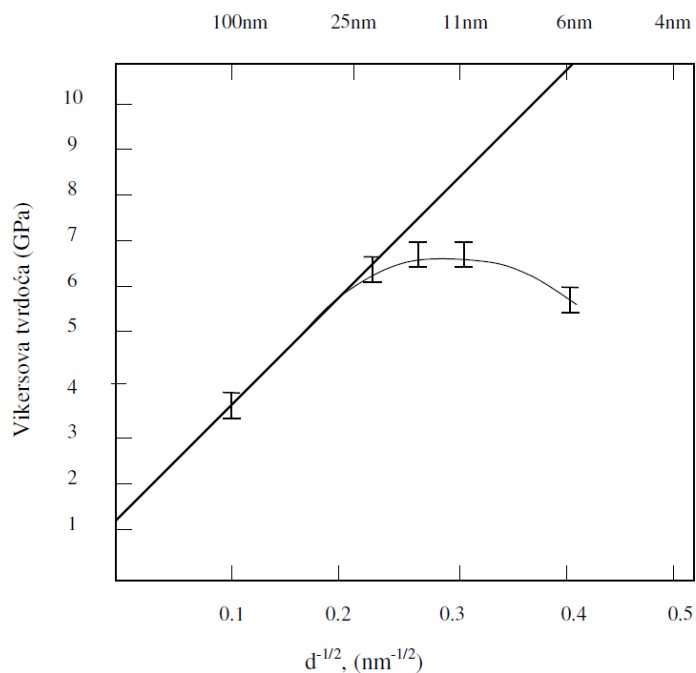
Uzorci deponovani gustinom struje $\leq 10 \text{ mA/cm}^2$ imaju morfologiju površine koja se karakteriše postojanjem dubokih pukotina među manjim podstrukturama. Jedna od nepovoljnosti elektrohemijske depozicije je i dobijanje materijala sa visoko razvijenom teksturom, što sugeriše anizotropnost svojstava depozita. Preferentna orijentacija ED nikla je duž (100) ravni u odnosu na pravac rasta. Kodepozicija vodonika pojačava jačinu (100) stubičaste strukture zbog smanjenja površinske energije (100) ravni.

Neka svojstva elektrodeponovanog nanokristalnog nikla koja jako zavise od veličine zrna, prikazana su u T.6.

Tabela 6. Svojstva elektrodeponovanih Ni nanokristala koja jako zavise od veličine zrna

Svojstvo	Zapažanje
Rastvorljivost	Jako pojačana
Rastvorljivost vodonika	Jako pojačana
Otpornost prema koroziji	Izuzetna
Struktura defekata u pasivnom sloju	Velika gustina defekata
Termalna stabilnost	Jako redukovana
Difuzivnost vodonika	Jako pojačana
Koeficijent trenja	Redukovan 2x
Otpornost na habanje	Povećana 170x
Jačina	Povećana 3 do 10x
Duktilnost	Jako redukovana
Tvrdoća	Povećana i do 5x
Električna otpornost	Povećana do 3x

Na Sl.15. prikazana je H-P zavisnost Vickersove tvrdoće od veličine zrna za masivne elektrodeposite Ni . Relacija je važeća za uzorke sa veličinom zrna do ~ 25 nm i sa daljim smanjenjem veličine zrna relacija prestaje da važi.



Slika 15. H-P relacija za masivni Ni elektrodepozit [37].

4.2. Struktura i mehanička svojstva jednoslojnih i višeslojnih tankih filmova

Deponovani tanki filmovi različiti po svojoj strukturi i svojstvima, predstavljaju ključnu komponentu u modernim mikroelektronskim i fotonskim uređajima. Provodni filmovi formiraju međukontaktne slojeve na čipovima, dok dielektrični filmovi obezbeđuju električnu izolaciju. Sa silicijumom na izolatoru (SOI) i napregnutim silicijumom, poluprovodnički filmovi nalaze sve veću primenu u dizajnu mikrokomponenti.

Termin tanki film se obično odnosi na slojeve materijala koji su deponovani iz pare (CVD ili PVD) ili elektrohemijском deposicijom (ED), sa debljinama koje su suviše male da bi dozvolile karakterizaciju konvencionalnim mehaničkim testovima koji se primenjuju na masivne materijale, kao što je opisano na pr. ASTM standardima. Gornja granica za nazivanje filma tankim je postavljena na oko 20 μm . Kako za tanke filmove, tako i za slojeve formirane drugim specifičnim procesima (npr. SOI supstrati), važi da se ne mogu karakterisati konvencionalnim mehaničkim metodama karakterizacije.

Dimenzije filmova koji se uobičajeno koriste u mikrosistemskim tehnologijama su, zahtevima za daljom minijaturizacijom, već duboko ušle u oblast nanodimenzija. Fabrikacija strukturalnih elemenata proizvoda koji su dimenzija ispod 1 μm predstavlja izazov, i ukazuje na potrebu za ulaganjem napora u oblasti daljeg razvoja metoda za mehaničku karakterizaciju tankih filmova.

Postojanje tankih filmova pretpostavlja postojanje supstrata na kome je deponovan tanki film. Razlika u mikrostrukturi i svojstvima između supstrata i filma je osnov razumevanja stanja naprezanja u supstratu i u filmu, od čega zavisi i način realizacije komponente. U tabeli T.7. navedene su vrednosti mehaničkih svojstava različitih materijala koji se koriste kao supstrati ili kao filmovi. U tabeli su date prosečne vrednosti za materijale u vidu supstrata (zapreminske vrednosti).

Tabela 7. Odabrana svojstva nekih materijala na sobnoj temperaturi [39]

Materijal	Kristalna struktura	Parametar rešetke, Å	Jungov modul, GPa	Biaksijalni modul, GPa	Koeficijent termičkog širenja, $10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Silicijum	Dijamantska kubna	5.431	162.8	209.4	2.6
Germanijum	Dijamantska kubna	5.658	131.6	166.0	5.8
Galijum arsenid	Cinkblenda (kubna)	5.653	116.2	153.1	5.74
Indijum arsenid	Cinkblenda (kubna)	6.058	76.6	108.4	5.0
Kvarcno staklo	Amorfna	NA	73.06	87.2	0.49
Bakar	FCC	3.615	128.2	195.4	16.8
Nikl	FCC	3.524	210	243	13.4
Aluminijum	FCC	4.050	70.0	107.3	23.6

Tanki filmovi za korišćenje u MEMS-u moraju zadovoljiti niz zahteva u pogledu strukturnih, hemijskih, električnih i optičkih svojstava. Sastav i debljina filmova moraju biti strogo kontrolisani zbog naknadnog formiranja submikronskih struktura nagrizanjem. Zahtevaju se osobine kao što su dobra adhezija, mala unutrašnja naprezanja i odgovarajuća moć pokrivanja profilisanih supstrata.

Materijal u obliku tankog filma može pokazivati različita svojstva u odnosu na zapreminski (masivan) materijal. Jedan od razloga je da su svojstva tankog filma pod uticajem osobina površine filma i međugranice film-supstrat, što nije slučaj sa masivnim materijalom za koji se ovi uticaji mogu zanemariti. Tanki film, po svojoj definiciji, ima izrazito veliki odnos površine prema zapremini. Način dobijanja filma i izbor supstrata uslovljavaju strukturu tankog filma a time i njegova mehanička, električna, magnetna i druga svojstva.

Tanki filmovi obično imaju manja zrna u odnosu na zapreminski materijale dobijene uobičajenim načinima kristalizacije. Veličina zrna je funkcija uslova depozicije i temperature naknadne termičke obrade (tzv. odgrevanja). Veća zrna su obično karakteristična za veće debljine filmova, sa efektom povećanja veličine zrna sa povišenjem temperature depozicije, zbog povećane površinske pokretljivosti.

Površinska hrapavost filmova nastaje kao rezultat nasumičnog ugrađivanja jedinica rasta u procesu depozicije. U stvarnosti, filmovi uvek pokazuju površinsku hrapavost, iako je to više energetsko stanje nego stanje savršeno ravnog filma. Depozicije na visokim temperaturama vode manjoj površinskoj hrapavosti. Na niskim temperaturama, površinska hrapavost se povećava sa povećanjem debljine filma.

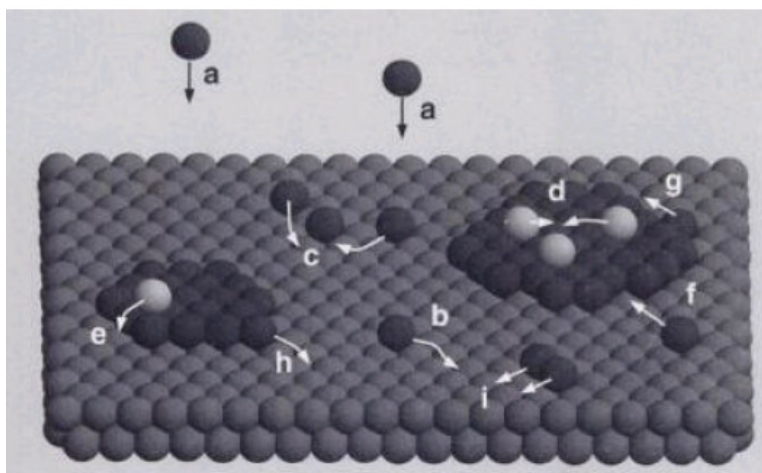
Gustina tankog filma daje informacije o njegovoj fizičkoj strukturi. Gustina se obično određuje merenjem mase i zapremine filma. Film dobijen depozicijom obično ima manju gustinu od masivnog (bulk) materijala.

Kristalografska struktura tankih filmova zavisi od pokretljivosti adsorbovanih atoma, i može varirati od visoko neuređenog (amornog) stanja, do vrlo uređenog (monokristalnog) stanja kao pri epitaksijalni rast na monokristalnom supstratu. Amorfne strukture se često sreću kod deponovanih dielektrika kao što su SiO_2 , SiO i Si_3N_4 , dok su filmovi većine deponovanih metala polikristalne strukture. Najzastupljeniji materijal u MEMS-u, silicijum, se može dobiti kao amorfni, polikristalni ili monokristalni film, što zavisi, osim od tehnike depozicije, i od parametara depozicije (temperature i brzine depozicije) i tipa supstrata [13,40]

4.2.1. Epitaksijalni rast filma

Dve drevne grčke reči: epi ($\epsilon\pi$), što znači narastanje na podlozi, i taksis ($\tau\alpha\chi\iota\varsigma$) – uređeno, opisuju izuzetno važan fenomen karakterističan za tanke filmove. Termin "epitaksijalan" se odnosi na film koji narasta na površini kristalnog supstrata na uređen način, tako da se u toku rasta nastavlja razvoj kristalografske strukture supstrata. Već mnogo godina fenomen epitaksije pri rastu filmova metala je u žiži interesovanja naučnika i istraživača, naročito u oblastima koje se bave tehnologijama vakuumskog naparavanja, spaterovanja i elektrohemijske depozicije.

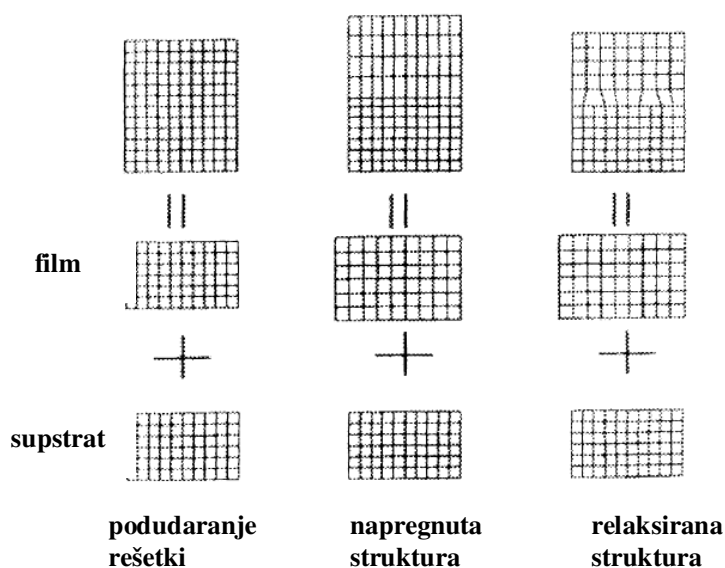
Različiti parametri utiču na režim epitaksijalnog rasta. Najvažniji među njima su termodinamička pogonska sila i neslaganje kristalografskih rešetki supstrata i sloja. Režim rasta filma karakterišu faza nukleacije i faza rasta filma. Postoji direktna veza između režima rasta i morfologije filma, što utiče na strukturalna svojstva kao što su savršenost, uravnjenost površine i neprekidnost površine slojeva. To je određeno kinetikom procesa transporta i difuzije na površini. Različiti atomski procesi na nivou osnovnih jedinica rasta se dešavaju na površini supstrata i filma tokom rasta: depozicija jedinica rasta, difuzija na terasama, nukleacija na ostrvima, nukleacija na ostrvima slojeva, difuzija ka nižim terasama, difuzija duž ivica sloja, pripajanje ostrvima, difuzija dimera, odvajanje od ostrva itd. Ovi procesi prikazani su šematski na Sl. 16. [41].



Slika 16. Atomski procesi tokom epitaksijalnog rasta: (a) depozicija, (b) difuzija na terasama, (c) nukleacija na ostrvima, (d) nukleacija na ostrvima drugog sloja, (e) difuzija ka nižim terasama, (f) pripajanje ostrvu, (g) difuzija duž ivice sloja, (h) odvajanje sa ostrva, (i) difuzija dimera.

Možemo razlikovati dva tipa epitaksije: homoepitaksiju, kada su supstrat i film od istog materijala, i heteroepitaksiju, kada su supstrat i film od različitog materijala. Epitaksijalna depozicija filma silicijuma na Si supstratu predstavlja komercijalno najpoznatiji i najznačajniji primer homoepitaksije. Dobijeni epitaksijalni film je čistiji od supstrata i ima vrlo malo defekata.

Razlike između dva osnovna tipa epitaksije su prikazane na Sl.17.



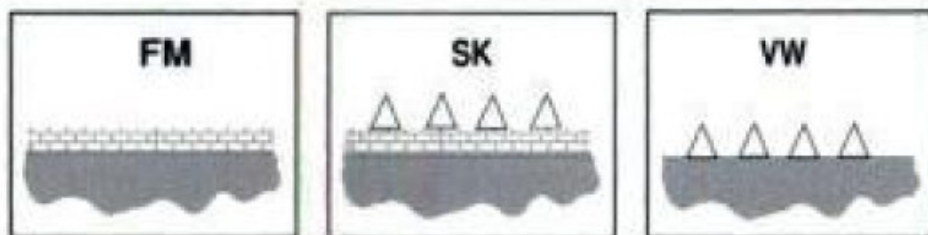
Slika 17. Šematski prikaz struktura kod kojih se parametri rešetke podudaraju (levo), kada je struktura napregnuta (u sredini) i kada je struktura relaksirana (desno). Homoepitaksija je strukturno vrlo slična heteroepitaksiji sa podudaranjem parametara rešetki [40].

Kada su epitaksijalni film i supstrat identičnog sastava (homoepitaksija), tada se parametri rešetke savršeno slažu i ne postoji naprezanje u međupovršinskim vezama. U heteroepitaksiji, parametri rešetke se ne podudaraju i u zavisnosti od stepena nepodudaranja rešetke, možemo razlikovati tri osnovna epitaksijalna režima.

Ako je nepodudaranje parametara kristalne rešetke vrlo malo, tada je struktura međupopovršine spoja supstrat – film suštinski nalik na homoepitaksijalnu. Međutim, razlike u hemijskom sastavu filma i supstrata, kao i u koeficijentima termalne ekspanzije mogu imati jak uticaj na elektronske osobine i savršenost spoja filma i supstrata. Malo nepodudaranje rešetki filma i supstrata je nekad poželjno i koristi se u brojnim važnim aplikacijama kroz kontrolu sastava materijala koji se kombinuju. Dovoljno malo nepodudaranje u veličini parametra kristalografske rešetke, omogućava da film kristališe sa parametrom rešetke koja je jednaka parametru rešetke supstrata (pseudomorfnu rast). U ovom slučaju elastične osobine materijala filma su takve da film može da „izdrži“ rast u napregnutom stanju (bilo na istezanje u slučaju kada je parametar rešetke supstrata veći od parametra rešetke filma, ili na sabijanje kada je parametar rešetke supstrata manji od parametra rešetke filma) bez pojave plastične deformacije u vidu obrazovanja tzv. dislokacija nepodudaranja kojima se uklanja naprezanje i film raste u rešetki sa parametrom koji je za njega karakterističan.

Kada se parametre rešetke filma i supstrata izrazito razlikuju, ili će se formirati defekti u vidu ivičnih dislokacija, ili će se dve rešetke napregnuti u okviru svojih elastičnih osobina radi akomodacije kristalografskih razlika. U prvim fazama rasta film najčešće „prati“ podlogu. Tokom daljeg rasta filma na podlozi dolazi do relaksacije filma uvođenjem dislokacija nepodudaranja, bez obzira na kristalografsku strukturu ili razliku u parametrima rešetke.

Istraživanja su pokazala da postoje tri osnovna režima epitaksijalnog narastanja tankih filmova na površini supstrata (Sl. 18.): režim rasta „ostrva“ ili Volmer-Weber (VW) epitaksijalni rast (desno), režim slojevitog rasta (Frank-van der Merv, FM) (levo), i režim rasta „sloj i ostrvo“ ili Stranski-Krastanov (SK) epitaksijalni rast (u sredini slike).



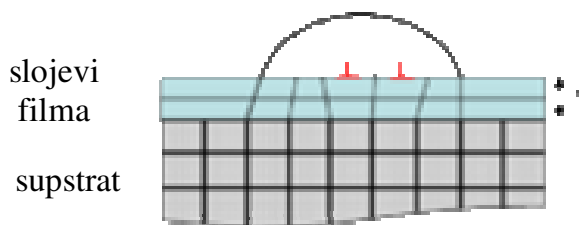
Slika 18. Tri osnovna režime epitaksijalnog rasta: slojeviti ili FM rast (levo), sloj-i-ostrvo rast ili SK rast (u sredini), i ostrvski ili VW rast (desno).

Rast u režimu „ostrva“ (VW) se dešava kada najmanje stabilne nakupine nukleisu na supstratu i rastu u tri dimenzije formirajući ostrva. Do ovoga dolazi kada su atomi ili molekuli u depozitu čvršće vezani jedni za druge nego za supstrat. Mnogi sistemi metala na izolatorima, kristali alkalnih halogenida, grafit i liskun supstrati rastu u ovom režimu.

Potpuno suprotnih karakteristika je narastanje filmova u režimu slojevitog rasta (FM). Ovde se razrastanje najmanjih stabilnih nukleusa dešava u dve dimenzije što dovodi do formiranja planarnih filmova. U ovom načinu rasta, atomi su čvršće vezani za supstrat nego jedni za druge. Tada je prvi kompletno popunjen monosloj pokriven sa nešto manje čvrsto povezanim drugim slojem. Smanjenje energije veze je kontinualno do dostizanja vrednosti energije veze masivnog kristala (*bulk*), kada se rast sloja zaustavlja. Najvažniji primer ovog načina rasta uključuje epitaksijalni rast monokristalnih poluprovodničkih filmova na podlogama istog tipa.

Stranski –Krastanov epitaksijalni rast (SK) je poznat i kao „sloj-plus-ostrvski rast“ i odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju rasta filma na supstratu raste kontinualan film koji prati supstrat. S obzirom da postoji razlika u parametrima rešetke, supstrata i filma, rast filma uvodi naprezanje na međupovršini rasta. Kako debljina filma raste, povećava se i veličina uskladištene energije naprezanja. U momentu kada film dostigne kritičnu debljinu, označenu sa h_c na Sl. 19, dešava se formiranje ostrva na naraslom filmu. Da bi se film debljine veće od kritične oslobodio unutrašnjih naprezanja, koja su posledica nejednakosti parametara rešetke filma i supstrata, odnosno da bi se relaksirao u sledećoj fazi rasta se formiraju ostrva. Obrazovanje ostrva se može odvijati na koherentan način kada formirana ostrva ne sadrže defekte a stornirana energija u ostrvcima je manja od one u sloju kritične debljine. Drugi efikasniji način za uklanjanje uskladištene energije u sloju koji je postao deblji od kritičnog, je formiranje ostrvaca sa dislokacijama. U ovom slučaju elastična deformacija kritičnog sloja, odnosno naprezanje u njemu se uklanja stvaranjem međupovršinskih dislokacija nepodudaranja (*interfacial misfit dislocations*). Smanjenje energije naprezanja uvođenjem dislokacija je generalno gledano veće nego u slučaju stvaranja koherentnih ostrvaca, gde se nagomilana energija delimično smanjuje povećanjem površinske energije novoformiranog ostrvca, odnosno nakupine (*cluster*). Na Sl. 19. je prikazan slučaj obrazovanja dislokacija nepodudaranja koje su označene crvenom bojom i nastaju na međupovršini rasta sloja kritične debljine i formiranog

ostrvceta (nakupine).. Vrednost h_c se kreće od submonoslojeva do nekoliko monoslojeva i najviše zavisi od stepena neslaganja parametara rešetke supstrata i filma.



Slika 19. Stranski-Krastanov epitaksijalni rast, narastanje dva sloja filma na supstratu, gde film i supstrat imaju različite konstante kristalne rešetke.

Prelaz iz dvodimenzionalnog u trodimenzionalni rast nije u potpunosti objašnjen, ali bilo koji faktor koji kvari funkciju monotonog opadanja energije veze pri rastu sloja može biti uzrok. Na primer, zbog nepodudaranja kristalne rešetke, energija napreznja se akumulira u narastajućem filmu. Kada se oslobodi, visoka energija na površini depozit- nastajući sloj može biti okidač za formiranje ostrva. Ovaj mehanizam rasta se obično uočava kod sistema metal-metal i metal-poluprovodnik.

Mehanizam rasta filmova na supstratima je predmet intenzivnih istraživanja, ne samo da bi se razumela složena termodinamika i kinetika formiranja tankih filmova, nego i da bi se ovaj mehanizam bolje izučio i primenio u pravljenju složenih višeslojnih struktura.

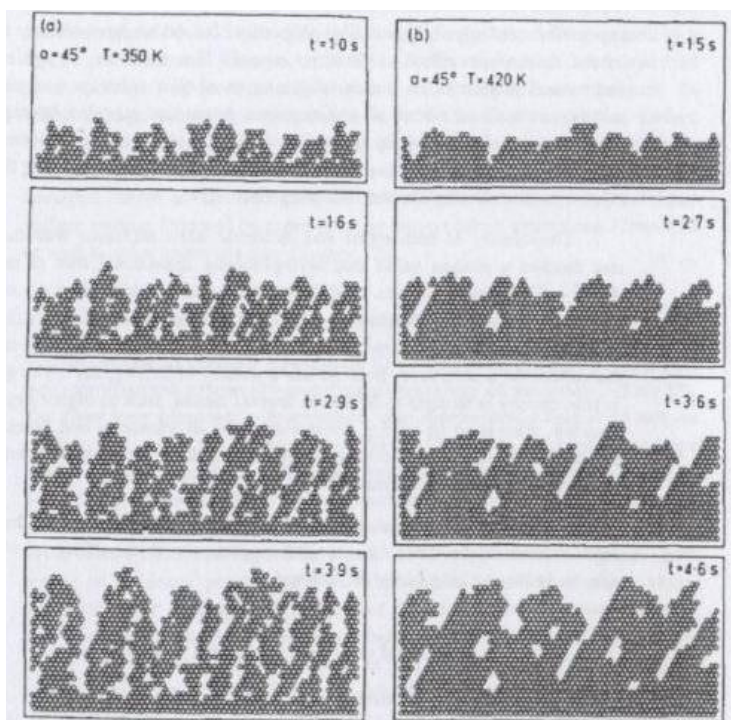
4.2.2. Stubičasta struktura zrna

Kod polikristalnih filmova i prevlaka, sa napredovanjem njihovog narastanja, dolazi do promena u strukturi povezanih sa morfologijom kristalnih zrna. Ova spoljašnja struktura zrna zajedno sa unutrašnjim defektima, prazninama ili distribucijom poroznosti u filmu, značajno određuje mnoge inženjerske osobine filmova. Na primer, stubičaste strukture koje se formiraju u polikristalnim ali i u amorfnim filmovima (domeni uredenosti), određuju i imaju najveći uticaj na magnetna, optička, električna i mehanička svojstva tih materijala. Zato je jako bitno kako se različite morfologije zrna i depozita razvijaju kao funkcija promenljivih parametara depozicije, i kako se može ostvariti određena kontrola strukture.

Stubičaste strukture nastaju kad je pokretljivost deponovanih atoma ograničena, pa je njihovo nastajanje svuda prisutno. Mikrostruktura se karakteriše oblastima materijala male gustine koje okružuju oblasti paralelnih stubića materijala veće gustine. Nastajanje stubičaste morfologije objašnjava se tzv. geometrijskim zaklanjanjem (*geometric shadowing*).

Kompjuterska simulacija je mnogo doprinela razumevanju porekla nastajanja stubičastih struktura i uloge geometrijskog zaklanjanja. Simulacijom serijskog napanjanja atoma, (za model atoma je usvojena tvrda sfera), na narastajući film, pod određenim uglom, ovaj fenomen je donekle razjašnjen. Sferama je dozvoljena relaksacija nakon udaranja u najbližu trougaonu formaciju od tri prethodno deponovana atoma, tako da je moguće ostvariti maksimalnu gustinu atomskog pakovanja. Takođe, simulacija pokazuje da ograničena atomska pokretljivost, zadana programski, tokom niskotemperaturne depozicije reprodukuje strukturne oblike koji su zapaženi

eksperimentalno. Gustina filma se smanjuje sa povećanjem ugla pod kojim se atomi deponuju na narastajući film ali se povećava i sa povišenjem temperature supstrata, zbog veće pokretljivosti atoma. Na Sl.20. prikazana je kompjuterska simulacija razvoja stubičaste mikrostrukture filma Ni na supstratu pri depoziciji na različitim temperaturama.

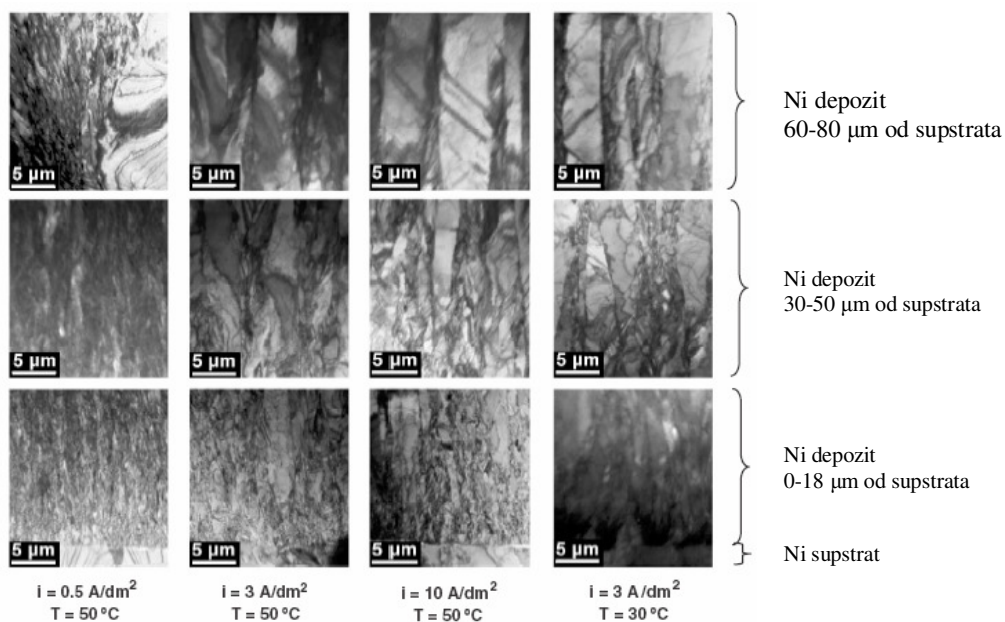


Slika 20. Simulacija razvoja mikrostrukture Ni filma tokom depozicije u različitim vremenskim intervalima i temperaturama supstrata (a) 350 K i (b) 420 K. Ugao depozicije iz parne faze je 45° . [40].

4.2.3. Tanki filmovi nikla dobijeni elektrohemijom depozicijom

Za slojeve deponovane iz sulfamatnih kupatila je utvrđeno da imaju nanokristalnu strukturu sa izraženom teksturom tj. stepenom razvijenosti određene orijentacije kristala. Kada se vlaknasta struktura razvija na površinskom sloju, postoji preferentni pravac kristala u pravcu narastanja filma, dok je orijentacija kristala u pravcu normalnom na pravac rasta slučajna. Obično je vlaknasta tekstura praćena stubičastom morfologijom zrna u prevlakama, kao što se može uočiti na fotografijama sa transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) koje su snimljene na različitim udaljenostima od supstrata duž poprečnog preseka kroz deponovani film Ni. Rast ED filma Ni prikazan je na Sl.21. Zbog toga se deponovani filmovi Ni ne mogu smatrati izotropnim materijalom.

Istraživanja su pokazala da postoji veza između mikrostrukture deponovanog Ni i mikrostrukture supstrata. Različiti supstrati mogu dovesti do različite teksture deponovanog materijala. Korišćenjem određenih agenasa u elektrolitu za depoziciju i smanjenjem zrna depozita, ovaj efekat se može umanjiti pa i eliminisati [22,42].



Slika 21. TEM slike poprečnog preseka Ni slojeva deponovanih na supstratu krupnozrnog zapreminskog nikla [22].

4.2.4. Dislokacije nepodudaranja

Tanki metalni filmovi koji epitaksijalno narastaju na metalnim supstratima su predmet mnogih istraživanja zbog svojih vrlo neobičnih hemijskih, elektronskih i magnetnih svojstava koja se razlikuju od svojstava njihovih masivnih struktura. Polazna osnova za takva istraživanja leži u činjenici da supstrat i film imaju različite parametre rešetke. Kao rezultat toga, javlja se nepodudaranje rešetki na granici supstrat / film i uvode se unutrašnja naprezanja u sistem. Režim epitaksijalnog rasta je pod uticajem odgovarajuće energije naprezanja koja se uvodi atomskim neslaganjem u sistemu film-supstrat.

Kada je tanki epitaksijalni film deponovan na supstratu različitog parametra rešetke od supstrata, nepodudaranja parametara se može prilagoditi na dva načina: film se može elastično napregnuti u cilju usklađivanja sa parametrom rešetke supstrata i/ili se neslaganje može prevazići uvođenjem dislokacija nepodudaranja na graničnoj površini supstrat-film.

Za opisivanje pojava vezanih za nepodudaranje parametara rešetki supstrata i filma uvedeni su koncepti naprezanja usled nepodudaranja, dislokacija nepodudaranja, kritičnog nepodudaranja i kritične debljine [40]. Kritično nepodudaranje f_c , je granični stepen neslaganja do koga se film može napregnuti radi usklađivanja sa parametrom supstrata [43]. Kritična debljina je kritična debljina sloja iznad koje granična površina sa postojećim nepodudaranjem gubi usklađenost uvođenjem dislokacija nepodudaranja. Nastajanje dislokacija nepodudaranja se dešava u najvećem broju epitaksijalno narastajućih filmova. Sa porastom naprezanja, energija filma raste i naprezanje u filmu se relaksira formiranjem dislokacija. Kada je naprezanje u filmu potpuno relaksirano

dislokacijama nepodudaranja, energija na granici film-supstrat je uglavnom energija tih dislokacija. Ako dosegne vrednost koja je veća od energije nekoherentne granice film-supstrat, granica je kompletno nekoherentna. Prema tome, mora da postoji kritično atomsko nepodudaranje za sistem film-supstrat, f_c , za epitaksijalan rast. Kada je nepodudaranje veće od te kritične vrednosti, ne može se ostvariti epitaksijalan rast.

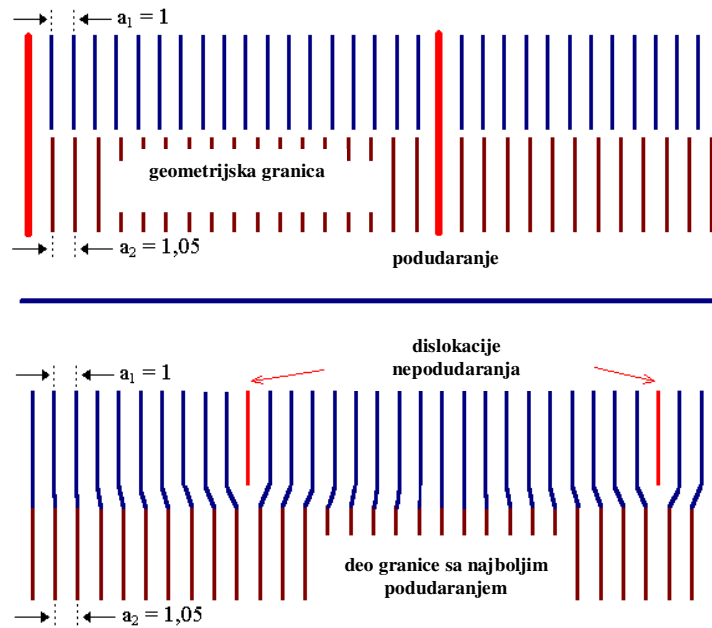
Nepodudaranje rešetki filma i supstrata (*lattice misfit*), f , se definiše kao:

$$f = (a_0(s) - a_0(f)) / a_0(f) = \Delta a_0 / a_0 \quad (6)$$

gde se $a_0(f)$ i $a_0(s)$ odnose na parametre rešetke filma i supstrata u nenapregnutom stanju („bulk“ materijal), respektivno. Pozitivna vrednost f ukazuje da su početni slojevi epitaksijalnog filma napregnuti na istezanje, dok negativna vrednost ukazuje na naprezanje na sabijanje (kompresiju).

Osnovnu teoriju koja razmatra elastično-plastične promene koje nastaju pri epitaksijalnom rastu u dvoslojnom sistemu postavili su Frank i van der Merv [44]. Teorija predviđa da će bilo koji epitaksijalni sloj čije je nepodudaranje rešetke sa supstratom manje od ~9% rasti pseudomorfno, tj. depozit će biti elastično napregnut do istog međuatomskog rastojanja kao u supstratu (za vrlo tanak film). Granična površina će u tom slučaju biti koherentna. Sa porastom debljine filma, raste ukupna elastična energija naprezanja dok ne postigne vrednost energije relaksirane strukture koja se sastoji iz niza tzv. dislokacija nepodudaranja i oblasti sa relativno dobrim podudaranjem rešetki. U ovoj tački, u početno napregnutom filmu dolazi do raslojavanja tj. nastale dislokacije ublažavaju deo nepodudaranja. Kako film nastavlja da raste, više se dislokacija nepodudaranja uvodi, do konačne debljine kada je elastično naprezanje potpuno eliminisano. U slučaju epitaksijalnog rasta bez međudifuzije, pseudomorfizam postoji samo do neke kritične debljine filma t_c , iznad koje se uvode dislokacije nepodudaranja. Dislokacije nepodudaranja leže u ravnima paralelnim graničnoj površini i mogu se zapaziti transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM).

Na Sl.22. prikazan je nastanak dislokacija nepodudaranja.



Slika 22. Nastajanje dislokacija nepodudaranja

Prema Metjuovoj teoriji [45], izraz za kritičnu debljinu sloja pre nastajanja dislokacija nepodudaranja, t_c , se može izvesti minimiziranjem zbira energija elastičnog naprezanja E_ϵ (po jedinici površine) i energije dislokacija E_d (po jedinici površine) u odnosu na deformaciju filma ϵ_f . Ako usvojimo da su moduli smicanja filma i supstrata jednaki, dobijamo aproksimativne izraze za E_ϵ i E_d :

$$E_\epsilon = \frac{2 \cdot \mu \cdot (1 + \nu)}{1 - \nu} \cdot \epsilon_f^2 \cdot t \quad (7)$$

$$E_d = \frac{\mu \cdot b \cdot (f - \epsilon_f)}{2 \cdot \pi \cdot (1 - \nu)} \ln\left(\frac{R_0}{b} + 1\right) \quad (8)$$

gde je t debljina filma, ν je Poasonov odnos, b je Burgersov vektor dislokacija i R_0 je radijus oko dislokacije gde se završava polje naprezanja. Fizički ove jednačine ukazuju na to da je energija naprezanja zapreminska energija koja linearno raste sa debljinom filma. Suprotno tome, energija dislokacija je skoro konstantna sa vrlo slabim uticajem debljine filma, t , u odnosu na R_0 . Prema tome, pri nekoj vrednosti t favorizovan je nastanak dislokacija. Izvodom $(E_\epsilon + E_d)$ u odnosu na ϵ_f i izjednačavanjem sa nulom, dobija se vrednost kritičnog naprezanja:

$$\epsilon_f^* = \frac{b}{8 \cdot \pi \cdot (1 + \nu) \cdot t} \ln\left(\frac{R_0}{b} + 1\right) \quad (9)$$

Najveća moguća vrednost za ε_f^* je f . Ako je vrednost ε_f^* predviđena prethodnom jednačinom veća od f , tada će se film napregnuti radi slaganja sa supstratom i u tom slučaju je ε_f^* jednako f i E_d će biti nula. Ako je $\varepsilon_f^* < f$, udeo nepodudaranja koji je jednak $(f - \varepsilon_f^*)$ će biti akomodiran dislokacijama nepodudaranja. Usvajanjem $\varepsilon_f^* \sim f$ za $t = t_c$ i pri $R_0 \sim t_c$, kritična vrednost debljine filma kada počinje formiranje dislokacija nepodudaranja je izražena sa:

$$t_c = \frac{b}{8 \cdot \pi \cdot (1 + \nu) \cdot f} \cdot \ln\left(\frac{t_c}{b} + 1\right) \quad (10)$$

U oblasti kada je t_c aproksimativno nekoliko hiljada angstrema ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), može se usvojiti da je $t_c \approx b/2f$. To znači da će film biti pseudomorfan dok nagomilano nepodudaranje $t_c \cdot f$ ne pređe vrednost polovine dimenzije jedinične ćelije ili $b/2$.

4.3. Mehanička svojstva tankih filmova

Za zapreminske kristalne materijale relacija između mikrostrukture i mehaničkih svojstava je dobro ispitana. Međutim, mehanička svojstva tankih filmova se razlikuju od svojstava istog ali masivnog materijala. U sistemu tanki film-supstrat, koji nazivamo kompozitnim, film ima specifična, pre svega, mehanička i termička svojstva u odnosu na supstrat, čak i kad su istog hemijskog sastava. Ona su pod direktnim uticajem strukture i svojstava supstrata.

Ispitivanje mehaničkih svojstava kompozitnih sistema film-supstrat obuhvata ispitivanje adhezije filma na supstratu, izračunavanje zaostalih napreznja u tankim filmovima na supstratu i ispitivanje tvrdoće jednog takvog kompozitnog sistema.

4.3.1. Adhezija

Jedan od glavnih zahteva za uspešnu realizaciju MEMS strukture je dobra adhezija deponovanih filmova (odmah nakon depozicije kao i nakon naknadnih procesa obrade). Ako se filmovi oljušte sa supstrata, dalje formiranje strukture je nemoguće, tako da slaba adhezija predstavlja potencijalni problem realizacije bilo koje strukture.

Energija adhezije između filma i supstrata može se meriti i kreće se u rasponu od nekoliko desetih delova elektronvolta do 10 eV ili više, što zavisi od tipa veze između filma i supstrata (Van der Valsove sile, apsorpcija, hemisorpcija, legiranje).

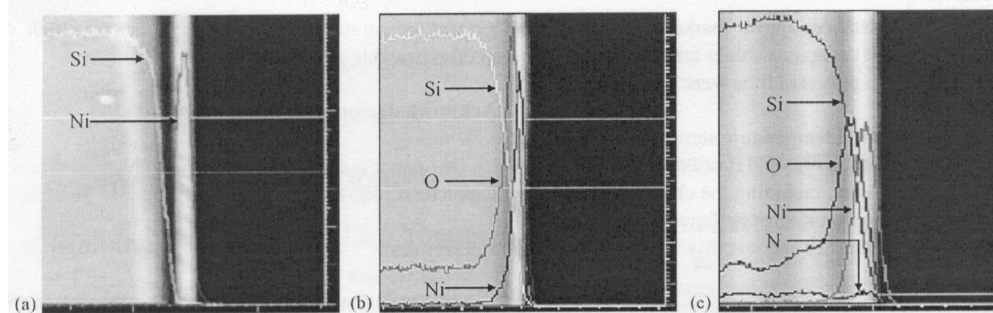
Na adheziju jako utiče čistoća supstrata. Kontaminacija rezultuje u smanjenoj adheziji, kao i postojanje adsorbovanog sloja gasa. Detaljna priprema supstrata pre depozicije je važna da bi se obezbedila dobra adhezija filmova.

Hrapavost površine supstrata takođe utiče na adheziju. Povećana hrapavost u izvesnoj meri može poboljšati adheziju jer je:

- a) veća površina supstrata izložena u procesu depozicije i
- b) pojava uspostavljanja mehaničkog vezivanja između filma i supstrata po većoj površini kontakta.

Izražena hrapavost, s druge strane, može rezultovati defektima u prevlakama i učiniti da adhezija bude još gora [13].

Jedan od načina merenja adhezije tankog filma na supstratu u MEMS-u je uz pomoć EPMA (*Electron Probe Micro-analyzer*) uređaja. Analizira se sastav poprečnog preseka uzorka na graničnoj površini sa supstratom. Na Sl.23. je dat primer analize adhezije spaterovanog filma Ni na različitim supstratima: Ni / Si, Ni / SiO₂ / Si i Ni / Si₃N₄ / SiO₂ / Si.



Slika 23. EPMA fotografije tankog filma Ni na različitim supstratima: a. Ni na Si, b. Ni na SiO₂, (c) Ni na Si₃N₄ [46]

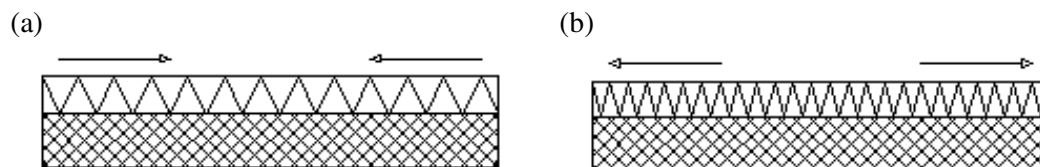
Na Sl. 23.a. se vidi da između Ni i Si postoji fizička adhezija, koja je mnogo slabija od hemijske, pa zbog toga lakše dolazi do odvajanja (ljuštenja) filma sa supstrata Si. Kod sistema Ni / SiO₂ / Si, pikovi elemenata Ni, Si i O se preklapaju, što govori o formiranju čvrstog rastvora i samim tim jačoj, tj. hemijskoj adheziji. Takav slučaj je i sa trećim sistemom (c), gde takođe možemo da govorimo o dobroj hemijskoj adheziji.

Adhezija predstavlja vrlo važnu tribološku osobinu o kojoj treba voditi računa pri izboru materijala za izradu mikroelektromehaničkih struktura.

4.3.2. Naprezanje u tankim filmovima

U zavisnosti od načina dobijanja, svi filmovi poseduju određeni nivo unutrašnjeg naprezanja. Naprezanja mogu biti na sabijanje (kompresiju) ili istezanje (tenziju).

Filmovi napregnuti na istezanje imaju težnju ka skupljanju paralelno površini supstrata (Sl.24.a.), dok filmovi napregnuti na sabijanje teže istezanju paralelno površini supstrata (Sl.24.b.).



Slika 24. Film napregnut na istezanje "pokušava" da se sabije u odnosu na supstrat (a) i film napregnut na sabijanje ima tendenciju ka širenju u odnosu na supstrat (b)

Visoko napregnuti filmovi su nepoželjni u izradi MEMS struktura iz nekoliko razloga:

- a) evidentna je slaba adhezija takvih filmova na supstratu;
- b) podložniji su koroziji;
- c) krti filmovi, kao što su neorganski dielektrici, mogu podleći pucanju pod naprezanjem na istezanje;
- d) električna otpornost napregnutih metalnih filmova je veća od uzoraka istog tipa kojima je termičkom obradom smanjeno unutrašnje naprezanje.

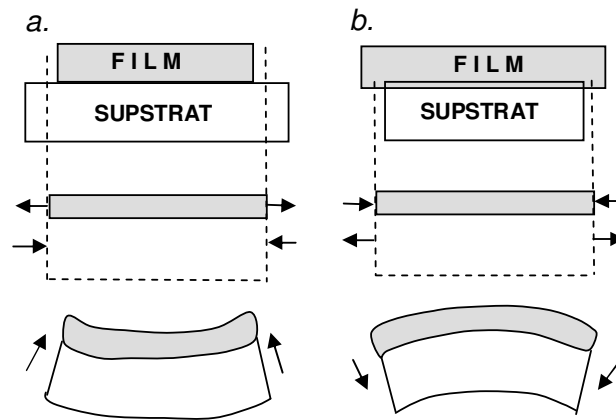
Ukupno naprezanje σ , u filmu, zavisi od nekoliko činilaca: a) postojanje spoljašnjeg naprezanja, σ_{ext} , na filmu, (zbog mogućeg postojanja drugog filma); b) termalno naprezanje σ_{th} , i unutrašnje naprezanje, σ_{int} . Ukupno naprezanje možemo napisati kao:

$$\sigma = \sigma_{ext} + \sigma_{th} + \sigma_{int} \quad (11)$$

Termalno naprezanje je rezultat razlike u koeficijentima termičkog širenja između filma i supstrata i može se izraziti sledećom jednačinom:

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (\Delta T) \cdot E \quad (12)$$

gde su: α_f i α_s srednje vrednosti koeficijenata termičkog širenja za film i supstrat, respektivno; ΔT je razlika temperature narastanja (depozicije) filma i temperature merenja; E je Jungov modul elastičnosti filma. Predznak za σ_{th} može biti pozitivan (istezanje) ili negativan (sabijanje), u zavisnosti od relativnih vrednosti α_f i α_s . Na primer, rast ili depozicija SiO_2 na Si na povišenim temperaturama će imati komponentu naprezanja na sabijanje kao dela ukupnog naprezanja, zbog toga što je $\alpha_{Si} > \alpha_{\text{SiO}_2}$. Postoji velika razlika termičkih koeficijenata širenja Si i SiO_2 , tako da hlađenje sa temperature rasta oksida (800 – 1200 °C) uvodi dodatna naprezanja u oksid.



Slika 25. Naprezanja u tankim filmovima: a. film pod zaostalim naprezanjem na istežanje, b. film pod zaostalim naprezanjem na sabijanje [40].

Unutrašnje naprezanje je rezultat razlika u strukturi narastajućih filmova. Primećeno je da unutrašnje naprezanje u filmu zavisi od debljine filma, brzine depozicije, temperature depozicije, okolnog pritiska, metode dobijanja filma i vrste supstrata koji se koristi.

Na niskim temperaturama supstrata, metalni filmovi pokazuju naprezanje na istežanje. Ono se smanjuje sa porastom temperature supstrata (često na linearan način), konačno prolazi nulti nivo naprezanja i čak prelazi u naprezanje na sabijanje. Prelaz u naprezanje na sabijanje je primećeno na niskim temperaturama kod metala sa niskim temperaturama topljenja.

Poznato je da se naprezanje u tankom filmu menja sa debljinom filma. To može biti manifestacija promene strukture filma po dubini filma.

Razvijeno je nekoliko modela radi opisivanja mogućih izvora unutrašnjih naprezanja. Oni se baziraju na sledećim mehanizmima:

- a) neslaganje kristalnih rešetki filma i supstrata;
- b) brzi rast filma (mnogo defekata);
- c) uključivanje nečistoća u film.

Metoda za merenje naprezanja u filmu je direktna metoda bazirana na merenju deformacije uzorka određenim metodama. Procedura je bazirana na fenomenu da naprezanja u filmu koji je deponovan na dovoljno tankom supstratu dovode do savijanja supstrata. Ranije se merenje vršilo interferometrijskim metodama, dok se danas može direktno meriti defleksija merenjem pomeraja reflektovanog laserskog zraka sa površine filma u toku njegovog narastanja ili kapacitivnom metodom pri čemu je film je jedna od ploča kondenzatora.

Naprezanje na istežanje u filmu savijaju supstrat da postaje konkavan, dok naprezanje na sabijanje čini supstrat konveksno deformisanim. Po metodi diska, film se deponuje na jednoj strani, dok se naprezanje određuje merenjem defleksije u centru diska podloge. Korišćenjem laserske opreme moguće je direktno merenje defleksije diska [13, 39,40,47].

Merenje zakrivljenosti supstrata je jedan od najčešće korišćenih tehnika za određivanje unutrašnjih naprezanja u tankim filmovima koji su rasli na supstratu. Ovom tehnikom se meri promena zakrivljenosti supstrata koja je posledica depozicije tankog filma. Unutrašnje naprezanje filma ne zavisi od elastičnih osobina filma (E_f i ν_f), već samo od elastičnih karakteristika supstrata [41, 45,47].

4.3.3. Ispitivanje tvrdoće

Jedna od vrlo važnih i najčešće korišćenih metoda za testiranje kompozitnih sistema film-supstrat je metod utiskivanja (indentation method). Veličina opterećenja koja se koristi za utiskivanje, osobin i debljina filma kao i osobine supstrata, određuju svojstva materijala koja se mogu analizirati. Korišćenjem vrlo malih opterećenja može se odrediti površinska tvrdoća vrlo tankih filmova (nanotvrdoća). Sa povećanjem opterećenja, uticaj supstrata u izmerenoj vrednosti tvrdoće se mora uzeti u obzir. Za dovoljno velika opterećenja (podela na mala i velika opterećenja zavisi od vrste sistema), utiskivanjem se može proučavati pojava loma i ponašanje sistema film-supstrat pri takvoj deformaciji. Različiti vrste loma filma koji u okruženju otiska javljaju se kao rezultat polja naprezanja. Ispitivanje loma može služiti kao početna osnova za analizu adhezije sistema film-supstrat ili kohezivnih osobina samog filma [48].

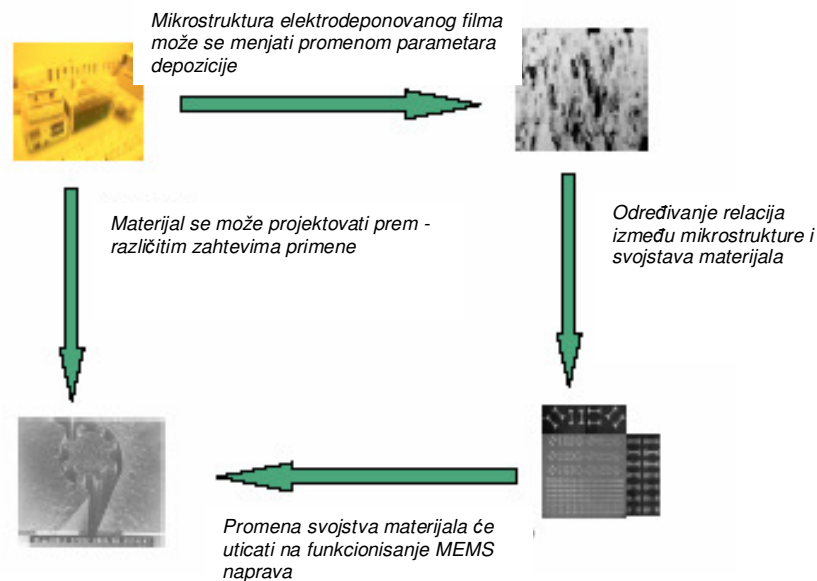
4.4. Mehanička svojstva nanostrukturnih filmova dobijenih elektrohemijском depozicijom

Projektovanje MEMS komponenti zahteva temeljno razumevanje relacija proces depozicije – mikrostruktura – svojstva, za materijale koji se primenjuju u izradi [38].

Ako je kao proces depozicije ~~rečimo~~ odabrana elektrohemijска depozicija, male promene parametara depozicije, kao što su gustina struje, kiselost elektrolita, temperatura, sastav, itd, mogu dovesti do značajnih promena u mehaničkim svojstvima elektrodeponovanog sloja. Zato je neophodno razviti sistem za izučavanje i određivanje parametara procesa radi prilagođavanja različitim potrebama primene metalnih filmova.

Da bi smo dobili željena mehanička svojstva filma i sistema (film-supstrat), koja pre svega zavise od njihove mikrostrukture, možemo primeniti sledeći šemu sistema izučavanja:

1. odabiranje radnih parametara prema željenoj aplikaciji
2. zavisnost mikrostrukture elektrodeponovanog filma od odabranih parametara
3. evaluacija odnosa između mikrostrukture i osobina materijala
4. promene u osobinama materijala utiču na izradu MEMS naprava



Slika 26. Međusobna uslovljenost procesa elektrodepozicije i potrebnih mehaničkih svojstava MEM naprava [38]

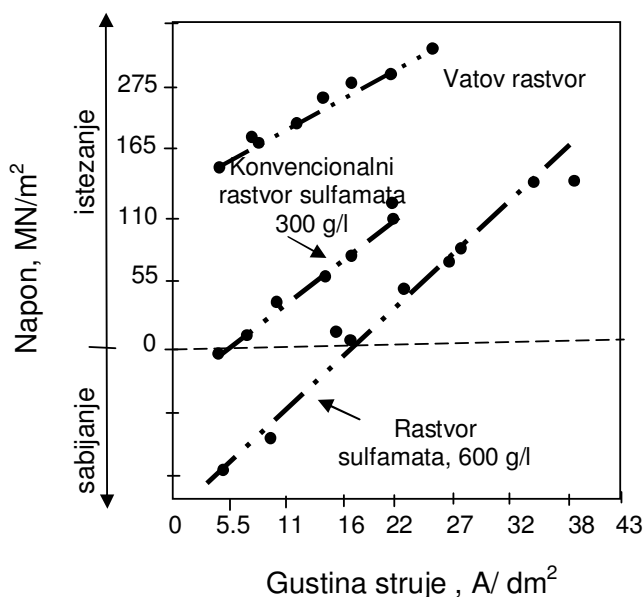
4.4.1. Mehanička svojstva nanostrukturnog filma Ni

Elektrodeponovani nanostrukturni slojevi Ni imaju dobra mehanička svojstva kao što su visoka granica popuštanja i velika tvrdoća. Poznato je da se mehaničke osobine poboljšavaju sa smanjenjem veličine zrna. Veza između veličine zrna i napona tečenja kod polikristalnih materijala opisana je relacijom poznatom kao Hol-Pečova (H-P relacija, j-na (5)). Mnoga istraživanja su pokazala da se i u oblasti nanodimenzija promena tvrdoće može opisati ovom jednačinom. Međutim, pokazano je da ispod određene vrednosti veličine zrna (10nm), počinje da važi inverzna Hol-Pečova jednačina, tj. vrednosti H-P nagiba počinju da se smanjuju i čak postaju i negativni.

Rezultati dosadašnjih istraživanja pokazuju da slojevi Ni elektrodeponovani gustinama struje od 10 mA/cm^2 i većim, zadovoljavaju Hol-Pečovu relaciju [22, 38].

Preovlađujući mehanizam koji određuje tvrdoću nanostrukturnih slojeva Ni, najviše odgovara ojačavanju usled postojanja velikog broja granica zrna – očvršćavanje na granicama zrna. Utvrđeno je da mikrostruktura Ni slojeva jako zavisi i od tipa supstrata na kojem se deponuju slojevi, pa se može zaključiti da se tvrdoća menja i sa debljinom sloja. Ova činjenica se može objasniti ako se ima na umu da pri nukleaciji elektrodeponovanog filma dolazi do epitaksijalnog rasta na podlozi. U zavisnosti od mehaničkih osobina materijala filma, pre ili kasnije svojstva filma bivaju određena samom strukturom filma i nukleacijom i rastom na površini depozita gde se uticaj supstrata više ne ispoljava.

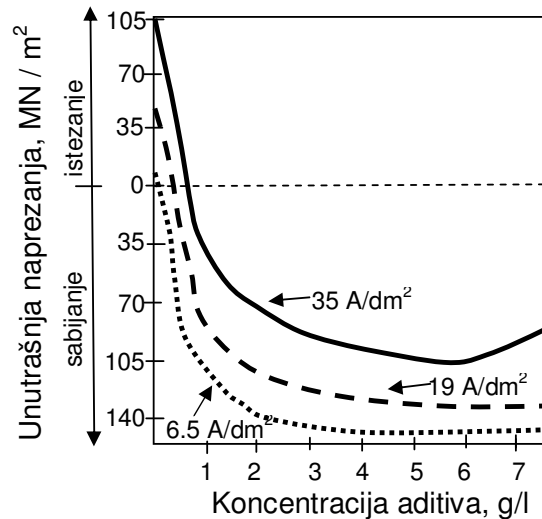
Naprezanje u filmu elektrodeponovanog Ni može varirati u širokom opsegu što zavisi od sastava elektrolita i radnih uslova. Uopšteno, Vatova kupatila bez aditiva će dati prevlake napregnute na istezanje sa vrednostima od 125-185 MPa, pod tipičnim radnim uslovima. Niži nivoi naprezanja mogu se ostvariti u rastvorima Ni sulfamata [19, 20].



Slika 27. Promena srednje vrednosti naprezanja u deponovanom filmu Ni sa gustinom struje depozicije. Deponovan sloj je imao debljinu od 25 μm , a depozicija se odvijala na 60 °C [19,20].

Depoziti Ni napregnuti na sabijanje mogu se dobiti korišćenjem organskih aditiva koji u sabi sadrže sumpor kao što je recimo saharin.

Saharin se dodaje u rastvor elektrolita radi smanjenja naprezanja koji nastaju tokom elektrodepozicije u sloju. Ovaj dodati reagens smanjuje napone na istezanje i u dovoljno visokoj koncentraciji može ih učiniti kompresivnim. Na Sl. 28. prikazana je promena unutrašnjeg naprezanja u zavisnosti od koncentracije saharina u rastvoru i gustine struje.

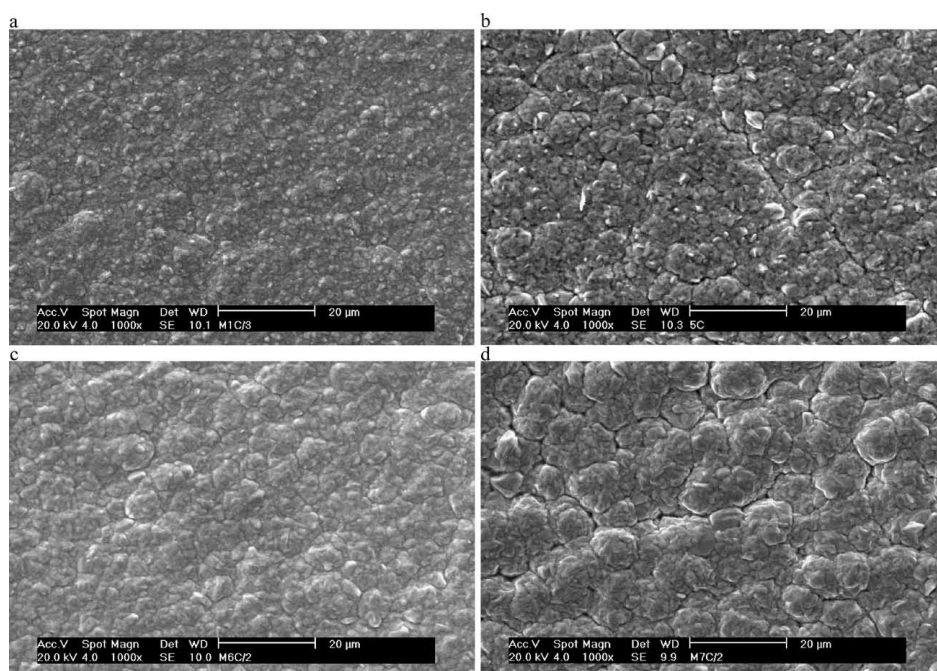


Slika 28. Efekat saharina na srednju vrednost unutrašnjeg naprezanja u depositima iz nikl sulfamatnih kupatila [19, 20].

4.4.2 . Mehanička svojstva nanostrukturnog filma Cu

Elektrodeponovani filmovi bakra su predmet mnogih istraživanja, pre svega zbog svojih morfoloških karakteristika, mehaničkih i električnih svojstava i otporu prema koroziji. Kontrolisanjem parametara procesa kao što su gustina struje, primenjen strujni signal, temperatura, sastav kupatila, mogu se dobiti filmovi različitih karakteristika, što dozvoljava projektovanje mehaničkih svojstava prevlaka Cu za specifične primene.

Dobro je poznato da je jedan od načina kontrolisanja strukture elektrodepozita prilagođavanje gustine struje tokom dc elektrodepozicije ili primenom naizmeničnog strujnog signala. U prvom slučaju, mogu se dobiti depoziti sa različitom veličinom zrna, čak i do nanometarskih dimenzija, sa primenom odgovarajućih gustina struje. Ovi nanostrukturni materijali privlače veliku pažnju zbog poboljšanja osobina, prvenstveno mehaničkih (veća jačina, otpornost na habanje). Na Sl. 29. prikazane su različite morfologije depozita koje se dobijaju primenom različitih strujnih režima i signala.



Sl.29. SEM fotografije elektrodepozita bakra (a) DC, (b) pravougaoni, (c) kvadratni, (d) trougaoni talasni oblik [23]

Za elektrodepoziciju bakra iz sulfatnog elektrolita bez aditiva, pri različitim režimima struje, dobijaju se različite vrednosti veličina zrna. U T.8. navedene su izračunate vrednosti veličina zrna.

Tabela 8. Izračunata veličina zrna u filmovima bakra dobijenih pri različitim strujnim režimima [23]

Karakteristike uzorka	d (nm)
Jednosmerna struja	91
Pravougaona pulsna	89
Kvadratna pulsna	85
Trougaoni talasni oblik	105
0.6 A/dm ²	146
6 A/dm ²	91
12 A/dm ²	80
24 A/dm ²	72
50 A/dm ²	68

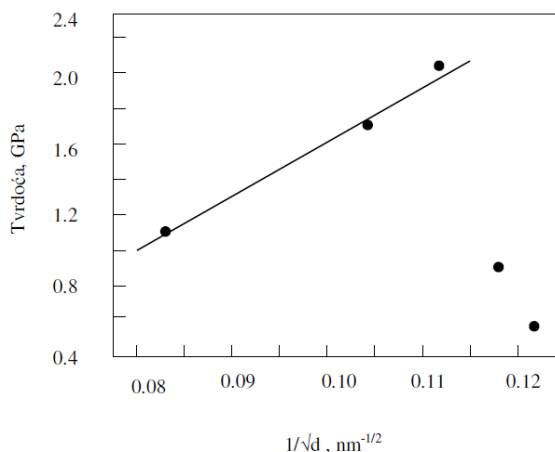
Veličina zrna direktno utiče na mehanička svojstva ovih depozita, što se može videti u tabeli T.9. Povećanje gustine struje (koje promoviše stvaranje nukleusa umesto rasta kristala), dovodi do smanjenja veličine zrna i povećanja tvrdoće.

Kada se smanji veličina zrna do nanometarskih dimenzija, veliki je zapreminski udeo granica zrna, što dovodi do dodatnog ojačavanja materijala, tj. povećanja otpornosti prema plastičnoj deformaciji. Ovo ojačavanje nastaje usled smanjene mogućnosti kretanja dislokacija kroz granice zrna klizanjem.

Tabela 9. Mehanički parametri elektrodeponovanih filmova bakra iz sulfatnog kupatila bez aditiva kao funkcija primenjenog strujnog režima i gustine struje (H_U -univerzalna mikrotvrdoća, njena plastična komponenta- H_U plast., E-Jungov modul, W_c – elastična komponenta).

Karakteristike uzorka	H_U (GPa)	E (GPa)	W_c (%)	$H_{U\text{plastično}}$ (GPa)
Jednosmerna struja	1.74 ± 0.04	188 ± 36	9.1 ± 1.5	1.83 ± 0.03
Pravougaona pulsna	1.50 ± 0.02	92 ± 18	14.0 ± 1.8	1.70 ± 0.06
Kvadratna pulsna	1.49 ± 0.05	131 ± 7	11.0 ± 0.6	1.61 ± 0.06
Trougaona talasna forma	1.17 ± 0.1	191 ± 14	6.6 ± 0.2	1.20 ± 0.1
dc 0.6 A/dm ²	1.11 ± 0.09	57 ± 3	16.5 ± 1.2	1.29 ± 0.1
dc 6 A/dm ²	1.74 ± 0.04	188 ± 36	9.1 ± 1.5	1.84 ± 0.03
dc 12 A/dm ²	2.02 ± 0.1	201 ± 15	9.6 ± 1.2	2.15 ± 0.1
dc 24 A/dm ²	0.93 ± 0.04	23 ± 0.9	33 ± 0.7	1.38 ± 0.08
dc 50 A/dm ²	0.56 ± 0.01	87 ± 0.5	8.4 ± 0.3	0.57 $\pm 0.00.01$

Ojačavanje usled smanjenja veličine zrna prema H-P relaciji (j-na 5) se dešava do neke kritične vrednosti veličine zrna. Ona je za sulfatna kupatila bez aditiva procenjena na oko 80 nm. Zavisnost mikrotvrdoće od veličine zrna prikazana je na Sl.30. Nakon daljeg smanjenja veličine zrna na vrednosti ispod 80 nm, dolazi do smanjenja tvrdoće tj. važi inverzna H-P relacija.



Slika 30. H-P relacija između mikrotvrdoće i veličine zrna za ED film Cu

4.4.3. Mehanička svojstva tankih laminatnih kompozitnih filmova

Napredak u procesiranju materijala korišćenjem tehnika depozicije iz parne faze ili elektrohemijske depozicije, doveo je do mogućnosti formiranja laminata sa debljinama pojedinačnih slojeva reda nanometara (nazvanih nanolaminatima). Eksperimentalna istraživanja su pokazala da su nanolaminati strukture sa povećanom čvrstoćom, gde dolazi do povećanja jačine sa smanjenjem debljine slojeva. Od posebnog je interesa klasa metalnih nanokompozitnih materijala, koju odlikuje visoka vrednost granice popuštanja (tečenja), visoka duktilnost, morfološka stabilnost, otpornost prema oštećenju usled radijacije, vrlo visoke vrednosti otpornosti prema zamoru, što ih čini zaista jedinstvenim višefunkcionalnim materijalima.

Nanolaminatni metalni kompoziti se prema fizičkom objašnjenju ojačavanja usled prisustva međufaznih granica, i mogu se podeliti u tri grupe: koherentni, inkoharentni i hibridni nanolaminatni sistemi.

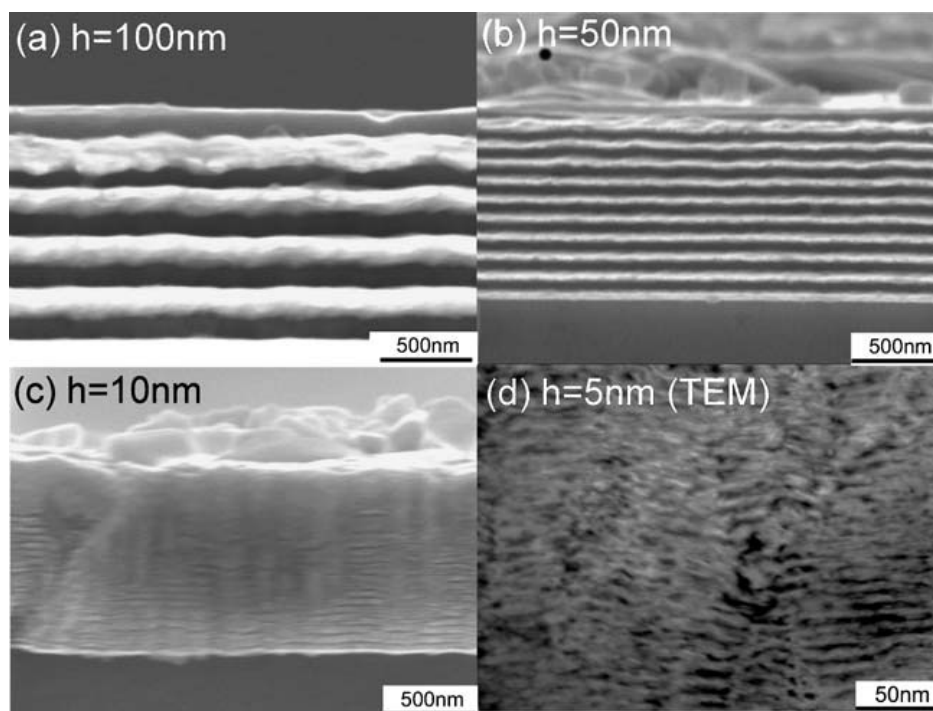
U koherentnim sistemima, dva metala imaju istu kristalnu strukturu i tako su epitaksijalno orijentisani da su vektori klizanja i ravni klizanja kontinualni na graničnim površinama (tipična konfiguracija kod fcc/fcc Cu/Ni višeslojnih kompozita). U ovakvim sistemima dva sloja su tako napregnuta da ne dolazi lako do stvaranja dislokacija neslaganja, što bi oslobodilo sistem rezidualnih naprezanja usled nepodudaranja rešetki. Ovo rezultuje razvojem velikih naprezanja duž granične površine (koherentno naprezanje).

U nekoherentnim sistemima, sistemi klizanja nisu kontinualni usled razlika u strukturi rešetaka i/ili nepodudaranja parametara rešetke (fcc/bcc Cu/Nb sistem). Dok su nekoherentni sistemi obično veće jačine, koherentni sistemi su duktilniji. Jačina koherentnih sistema je ograničena konačnim popuštanjem granične površine kao barijere klizanju i prolasku dislokacija kroz granične površine nasuprot ostajanju ograničenim u svojim slojevima. Nekoherentne granične površine zaustavljaju prolaz dislokacija, što dovodi do deformacije smicanjem granične površine. Kada se nalazi na svojoj granici mogućnosti da apsorbuje dislokacije iz matrice, nekoherentna granična površina trpi lom.

Hibridni sistemi su nova vrsta sistema koja se sastoji iz oba prethodno spomenuta sistema tj. i koherentnog i nekoherentnog. Ovi sistemi predstavljaju trimetalne nanoslojne laminatne kompozite sastavljene od dva sloja fcc metala (na pr. Cu i Ni) i jednog sloja bcc metala (na pr. Nb), tako kombinujući prednosti oba sistema. Rezultujući materijal je jači od fcc/fcc i duktilniji od fcc/bcc sistema. Ovo ponašanje se pripisuje prisustvu kombinacije koherentnih i nekoherentnih graničnih površina [49].

Dve važne dimenzije u analizi mikrostrukture višeslojnih filmova jesu debljina pojedinačnog sloja i veličina zrna. Smanjivanje ovih dimenzija do submikronskih vrednosti ima značajne efekte na mehanička svojstva filmova. Pretpostavimo da dva susedna sloja imaju različite kristalne strukture. Otežano je kretanje dislokacija kroz graničnu površinu usled nekompatibilnosti u sistemima klizanja upotrebljenih materijala. Hol-Pečova relacija, koja je bazirana na nagomilavanju dislokacija na graničnim površinama, može biti upotrebljena za objašnjenje povećanja tvrdoće i granice popuštanja do koga dolazi kada se smanji debljina sloja (u mnogo slučajeva, povećanje tvrdoće kod metalnih višeslojnih filmova je mnogo veće kada slojevi imaju različite kristalne strukture, nego kada slojevi imaju istu kristalnu strukturu), [50].

Sa smanjenjem veličine zrna do nanometarskih dimenzija, deformacija unutar zrna koja se dešava mehanizmom kretanja dislokacija postaje otežana, tako da se makroskopska deformacija dešava mehanizmom klizanja i separacija duž granica zrna. Iz fizičkih eksperimenata i atomskih simulacija prikazanih u literaturi [33], jasno je da fenomen klizanja i separacije duž granica zrna počinje da igra važnu ulogu u ukupnom neelastičnom odgovoru polikristalnih materijala, kada se veličina zrna smanji do prečnika ispod ~ 100 nm, i aktivnost dislokacija u unutrašnjosti zrna postane otežana. Kod nanokristalnih materijala su mehanizam deformacije unutar zrna i mehanizam deformacije na granicama zrna međusobno konkurentni. U tim materijalima, unutrašnjost zrna je praktično bez dislokacija, dok su granice zrna mogući izvori dislokacija.



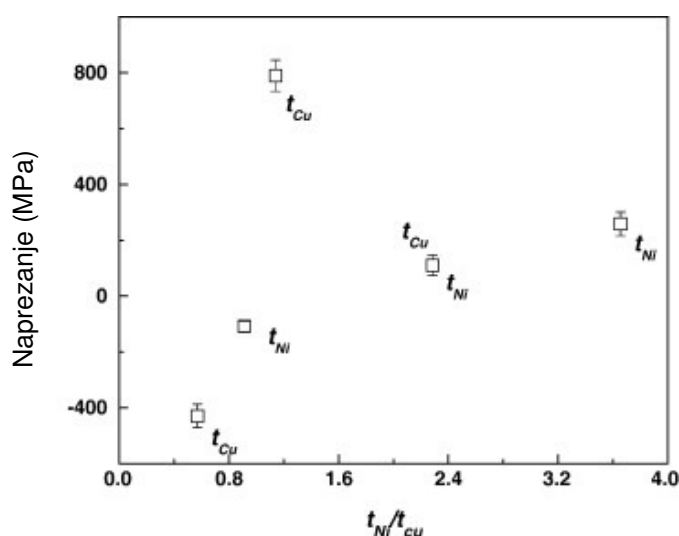
Slika 31. SEM/TEM slike koje pokazuju poprečne preseke Ni/Cu višeslojnih struktura [33]

Laminatne strukture koje se sastoje od dva ili više metala mogu pokazivati vrlo visoku jačinu kada se vrednosti debljine smanje do nanodimenzija (≤ 100 nm). Među ovakvim sistemima, Ni/Cu sistem zavređuje značajnu pažnju. Bakar i nikel imaju sličnu kristalnu strukturu (fcc) i mali stepen nepodudaranja rešetki $\sim 2.6\%$ ($a_{Cu}=0.361$ nm, $a_{Ni}=0.352$ nm), što dozvoljava rast koherentnih i semikoherentnih epitaksijalnih slojeva. Relativno velika razlika u modulima elastičnosti ($G_{Cu}=48$ GPa, $G_{Ni}=76$ GPa) uvodi ograničenje kretanju dislokacija u blizini granične površine (*image forces*) i doprinosi ukupnoj jačini strukture.

Strukture koje se sastoje od magnetnih i nemagnetnih slojeva, kao što su Ni i Cu, pokazuju fenomen džinovske magnetootpornosti, što proširuje oblasti njihove primene za izradu magnetnih senzora, mikroaktuatora ili za monitoring pozicije mašinskih komponenti.

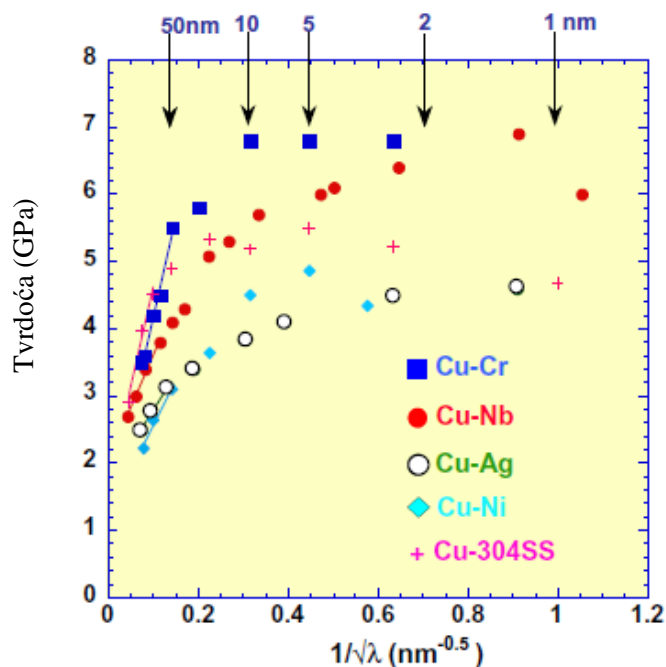
Sa smanjenjem debljine dvosloja Ni/Cu, očekuje se da granična površina slojeva postane koherentnija (više podudarna) i da sadrži manji broj dislokacija na graničnoj površini. Povećanje koherentnog naprezanja će učiniti deformaciju sloja bakra koji je napregnut na kompresiju, mnogo težim. Sa druge strane, smanjenje gustine međugraničnih dislokacija je razlog za lakšu transmisiju dislokacija iz jednog sloja u drugi. Visoko-energetska granica, mada je dobra barijera kretanju dislokacija, je takođe i bolji izvor dislokacija. To znači da je lako pokrenuti dislokaciju do koherentne granične površine, ali da je teško pomeriti je sa nje.

Prisustvo rezidualnih naprezanja u elektrodeponovanim prevlakama se uvek mora uzeti u obzir. Naprezanja na kompresiju povećavaju tvrdoću. Tanki slojevi bakra na niklu su napregnuti na kompresiju i u tankom sloju se ne relaksiraju. Zato se povećava vrednost tvrdoće kompozitnog filma sa smanjenjem debljine Cu u filmu. Filmovi Ni na Cu su napregnuti na istezanje. Sa povećanjem debljine Cu, dolazi do relaksacije i smanjenja tvrdoće. Rezidualna naprezanja mogu dovesti do smanjenja adhezije filma na supstratu i smanjenja otpornosti filma prema mehaničkom naprezanju.



Slika 32. Rezidualna naprezanja u zavisnosti od odnosa t_{Ni}/t_{Cu} . t_{Ni} i t_{Cu} pokazuju varijacije u naprezanju sa debljinama slojeva Ni i Cu održavanim na konstantnim vrednostima $t_{Cu} = 1.97$ nm i $t_{Ni} = 4.5$ nm, respektivno [30].

Jedno od važnih pitanja je kako su granične površine u mogućnosti da se ponašaju kao barijere za kretanje dislokacija i da li je moguće ili ne, manipulirati time, tj. pojačati dejstvo kroz kontrolu vrste tipa materijala filma, debljine slojeva ili drugih faktora. Na Sl.33. prikazano je pet kompozitnih sistema različitih kristalnih struktura i samim tim i različitih tipova graničnih površina.



Slika 33. Rezultati merenja tvrdoće različitih kompozitnih filmova u zavisnosti od debljine dva susedna sloja (λ). Za veće debljine sloja, tvrdoća je aproksimativno linearna sa debljonom dvosloja λ [51].

U sistemima Cu/Ni i Cu/Ag, ravni i pravci klizanja su skoro kontinualni preko graničnih površina. Postoji mala promena u pravcu i ravni klizanja na graničnim površinama, ali pružaju vrlo mali otpor klizanju u odnosu na nivo ojačavanja ostvarljiv u ovim materijalima. Zbog kontinuiteta klizanja preko graničnih površina, te granične površine nazivamo transparentnim.

Uprkos kontinuitetu klizanja, dislokacije se ne mogu lako pokretati iz jednog u drugi sloj, zbog nekoliko faktora, gde je najvažniji promena koherentnog naprezanja u ravni od kompresivnog do naprezanja na istezanje. Ova koherentna naprezanja omogućavaju slaganje parametara rešetke u dve susedne rešetke. Koherentna naprezanja koja variraju periodično su elastična i kada se uporede sa elastičnim naprezanjem u tački tečenja konvencionalnih masivnih formi konstituenata, su tipično mnogo veća. Drugi faktori koji utiču na prinudu i pokretljivost dislokacija klizanjem su naprezanja usled nepodudaranja modula elastičnosti (Kelerova sila), stvaranje stepenica na prelazu graničnih površina i presecanje dislokacija nepodudaranja koje su na graničnoj površini. Za materijale koji su sa sličnim fizičkim svojstvima kao navedenim na Sl.33., najvažniji uticaj na jačinu imaju koherentna naprezanja. Ovaj zaključak se može proširiti i na višeslojne sisteme gde se duge oblasti sa koherentnim naprezanjima relaksiraju stvaranjem mreže dislokacija na graničnoj površini, što ublažava nepodudaranje rešetki.

U koherentnim sistemima, koherentno naprezanje pruža dominantan otpor prenošenju dislokacija klizanjem preko graničnih površina. Ove granične površine se nazivaju transparentnim zato što su ravni i vektori klizanja skoro kontinualni. Zbog toga je gornja granična vrednost jačine aproksimativno jednaka koherentnom naprezanju i to je rezultat koji omogućava lako izračunavanje efekta naprezanja usled neslaganja parametara rešetke na jačinu.

Granične površine slojeva sa različitom kristalnom strukturom su nekoherentne i slojevi sadrže malo ili ni malo koherentnog naprezanja, i klizanje je uopšteno diskontinualno preko granične površine. Granične površine mogu imati ograničenu jačinu na smicanje, što je karakteristika koja favorizuje razvoj velike otpornosti prema prenosu deformacije klizanjem.

Deformacioni procesi koji su od značaja za tanke laminatne filmove mogu se klasifikovati u tri kategorije: ojačavanje usled otpora graničnih površina kretanju dislokacionih petlji unutar slojeva, Kelerovo ojačavanje prouzrokovano prinudom nad dislokacijama usled razlike modula preko granične površine i Hol-Pečovo ojačavanje usled otpora granica zrna tranzitu dislokacija. Ostale pojave koje utiču na deformaciju u laminatima su različit sastav laminatnih materijala, koherentna i termalna naprezanja.

Pokretljivost dislokacija se može kontrolisati izborom debljine slojeva, šeme depozicije slojeva različitih materijala, njihovih modula i kristalne orijentacije [51].

5. ISPITIVANJE TVRDOĆE MATERIJALA

Primena inženjerskih materijala zavisi u velikoj meri od njihovih mehaničkih svojstava kao što su tvrdoća, granica popuštanja materijala, žilavost, duktilnost itd. Numeričke vrednosti koje karakterišu ove osobine mogu se dobiti na osnovu propisanih standardnih ispitivanja.

U oblasti MEMSa, strukture su reda mikrona do nekoliko milimetara i odnos površine strukture prema njenoj zapremini je veliki. Veliki broj struktura se formira depozicijom tankih filmova pa je uticaj površinskih pojava veliki, što nekada čini vrednosti mehaničkih svojstava koje su određene za masivne uzorke neprimenljivim.

Tvrdoća materijala se definiše kao otpor koji materijal pruža prodiranju utiskivača. Za metale, ovo svojstvo je mera njihovog otpora prema stalnoj tj. plastičnoj deformaciji.

Utiskivači su obično lopta, piramida ili konus izrađeni uvek od znatno tvrđeg materijala nego što je materijal koji se ispituje. Materijal koji se obično upotrebljava za utiskivač je kaljeni čelik, sinterovani volframkarbid, dijamant. U najvećem broju standardnih ispitivanja pritisak se vrši ravnomernim sporim porastom opterećenja na utiskivač pod pravim uglom u odnosu na površinu materijala koji se ispituje, u određenom vremenskom trajanju. Empirijska vrednost tvrdoće može biti izračunata na osnovu dobijenih podataka o veličini primenjenog opterećenja, površine otiska ili dubine otiska. Ova ispitivanja se nikad ne izvode blizu ivice uzorka ili ne bliže od trostruke veličine prečnika (dijagonale) otiska u odnosu na postojeći otisak.

Većina postupka određivanja tvrdoće prouzrokuje plastičnu deformaciju na materijalu koji se ispituje; poznato je da sve promenljive koje utiču na plastičnu deformaciju utiču i na tvrdoću. Kod materijala koji usled mehaničkog rada ojačavaju, postoji dobra korelacija između tvrdoće i zatezne čvrstoće.

Tvrdoća je mera brzine stvaranja dislokacija i sposobnosti njihovog kretanja kroz materijal pod primenjenim opterećenjem. Tvrdoća materijala je tako određena kombinacijom dva faktora; prvi, koliki otpor pružaju hemijske veze u materijalu i ogleđa se u veličini energije stvaranja dislokacija i drugo, kolika je energija potrebna da bi se dislokacije pokrenule i kretale mehanizmom koji je svojstven svakom sistemu. Tvrdoća materijala nije u potpunosti data elektronskom strukturom, što je dostupno izračunavanjem preko funkcionalne teorije gustine, već, deformacijom veza u materijalu, što se može modelovati teorijski izračunavanjem elastičnih konstanti materijala. Zato se upozorava da zapreminski moduli elastične deformacije, koji se često smatraju merom tvrdoće, ne sadrži punu informaciju o tvrdoći materijala.

Osnovna mehanička svojstva materijala koja je potrebno znati za dizajn MEMS naprave jesu modul elastičnosti, granica popuštanja materijala i tvrdoća.

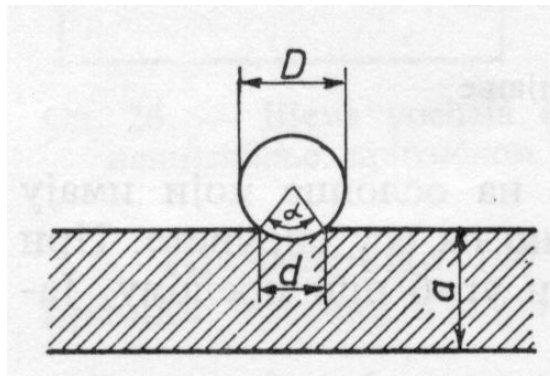
Postoje tri osnovna tipa merenja tvrdoće koja zavise od načina na koji se test izvodi. To su:

- "scratch" tvrdoća tj. ispitivanje zarezivanjem, važna u minerologiji (Moova skala),
- statičke metode određivanja tvrdoće – utiskivanje (indentacija), važna za određivanje osobina metala (po Brinelu, Mejeru, Vickersu, Rokvelu)
- dinamičke metode određivanja tvrdoće – otpor materijala (metala) pri udaru, tvrdoća izražena kao energija udara (skleroskopska metoda po Šoru) [48].

5.1. METODE ISPITIVANJA TVRDOĆE

5.1.1. Brinelov test tvrdoće

Test tvrdoće po Brinelu se izvodi utiskivanjem površine metala čeličnom kuglicom prečnika 10mm. Opterećenje od 4.9 kN-29.4 kN se primenjuje u trajanju od 30 s, nakon čega se očitava prečnik otiska .



Slika 34. Šematski prikaz merenja tvrdoće po Brinelu [48].

Brinelov broj tvrdoće (BHN) se izražava kao opterećenje P , podeljeno površinom otiska:

$$BHN = \frac{P}{(\pi D/2)(D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{P}{\pi D h} \quad (13)$$

gde je:

P - primenjeno opterećenje, N

D - prečnik loptice, mm

d - prečnik otiska, mm

h - dubina otiska, mm

BHN se izražava u MPa.

5.1.2. Mejerov test tvrdoće

Srednja vrednost pritiska između površine utiskivača i otiska je jednaka opterećenju podeljenom projektovanom površinom utiskivanja. Mejer je predložio da se ova srednja vrednost pritiska može smatrati merom tvrdoće.

Mejerova tvrdoća se izražava u MPa. Tvrdoća određena na ovaj način je manje osetljiva na primenjeno opterećenje od tvrdoće prema Brinelovoj metodi. Za materijale obrađene na hladno, Mejerova tvrdoća je konstantna i nezavisna od opterećenja.

Za odgrejane metale, Mejerova tvrdoća kontinualno raste sa opterećenjem zbog ojačavanja deformacijom izazvanoj utiskivanjem.

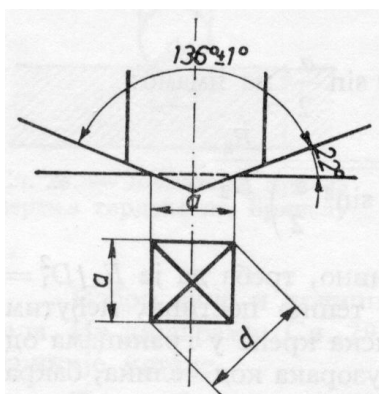
Mejer je predložio empirijsku relaciju između opterećenja P i veličine otiska d koja se naziva Mejerovim zakonom (j-na 14):

$$P = k d^n \quad (14)$$

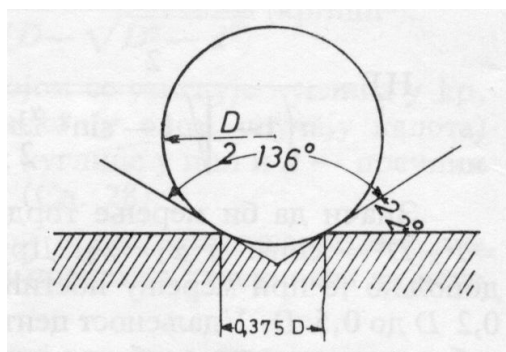
Parametar n' predstavlja nagib prave koja se dobija crtanjem zavisnosti $\log P$ - $\log d$, i k je vrednost P za $d = 1$. Sasvim odgrejani metali imaju vrednost n' oko 2.5, dok je $n' = 2$ za metale potpuno ojačane deformacijom. Ovaj parametar je grubo povezan sa koeficijentom deformacionog ojačavanja n u eksponencijalnoj jednačini za krivu stvarni napon - stvarno izduženje. EkspONENT u Mejerovom zakonu, n' , je aproksimativno jednak $(n + 2)$, gde je n koeficijent deformacionog ojačavanja.

5.1.3. Vickersov test tvrdoće

Kao utiskivač, kod ove metode, upotrebljava se dijamantski vrh u obliku pravilne četverostrane piramide, kod koje naspramne strane zaklapaju ugao od $136^\circ \pm 1^\circ$ (Sl.35.) Ovo obezbeđuje da su visine naspramnih strana utiskivača tangente na zamišljenu kalotu koja bi se dobila utiskivanjem Brinelove kuglice prečnika D . Zato su rezultati Brinelove i Vickersove metode približno isti (Sl.36).



Slika 35. Šema dijamantskog utiskivača za određivanje tvrdoće po Vickersu.



Slika 36. Šematski poređenja merenja tvrdoće po Brinelu i Vickersu [48].

Vickersova metoda (Vickersov broj tvrdoće VHN) definiše tvrdoću kao odnos između opterećenja upotrebljenog za utiskivanje i površine otiska. Geometrijski površina otiska predstavlja omotač pravilne četverostrane piramide, pa imamo:

$$VHN = \frac{2P \sin(\theta/2)}{d^2} = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \quad (15)$$

gde je:

P – primenjeno opterećenje, kgf

d – srednja dužina dijagonala, mm

θ – ugao između suprotnih strana piramide = 136°

Prema uobičajenoj praksi, VHN se izražava u $\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($1000 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2} = 9.81 \text{ GPa}$).

Test određivanja tvrdoće po Vickersu je široko prihvaćen u istraživačkom radu zbog toga što omogućava neprekidna merenja tvrdoće za dato opterećenje, od vrlo mekih metala sa $VHN = 5$, do ekstremno tvrdih materijala sa $VHN = 1500$. Vickersov test tvrdoće je opisan ASTM standardom E92-72.

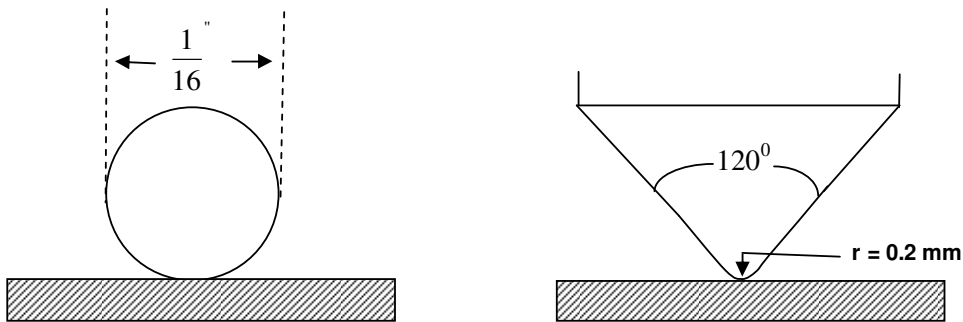
Upotrebljavanjem sila vrlo malih veličina ova metoda daje mogućnost određivanja tvrdoće tankih limova, cementiranih i nitrovanih površina, zaštitnih prevlaka, pa čak i određivanje tvrdoće pojedinih zrna u polikristalnom materijalu. Kada se radi sa ovako malim silama, ova metoda se zove mikro-Vickers.

Tabela 10. Skale tvrdoće po Vickersu i odgovarajuća opterećenja.

Mikro-tvrdoća, Hv	Opterećenje F, N
0.01	0.09807
0.015	0.1471
0.02	0.1961
0.025	0.2452
0.05	0.04903
0.1	0.9807
Tvrdoća niskih opterećenja	Opterećenje F, N
0.2	1.961
0.3	2.942
0.5	4.903
1	9.807
2	19.61
3	29.42
Makro-tvrdoća	Opterećenje F, N
5	49.03
10	98.07
20	196.1
30	294.2
50	490.3
100	980.7

5.1.4. Rokvelov test tvrdoće

Najviše korišćen test tvrdoće je Rokvelov test tvrdoće. Tvrdoća po Rokvelu definiše se kao dubina utiskivanja izražena na poseban način – u Rokvelovim jedinicama i obeležava se slovima latinice A, B i C u zavisnosti od načina utvrđivanja tvrdoća. Kao utiskivač koristi se čelična kuglica ili dijamantski konus. Ako se koristi čelična kuglica, ona obično ima prečnik $1/16''$, a mogu se koristiti i kuglice od $1/8''$, $1/4''$ i $1/2''$. Dijamantski utiskivač ima oblik konusa sa uglom na vrhu $120^\circ \pm 0.5^\circ$ i završava se sferom poluprečnika 0.2 mm.



Slika 37. Utiskivači za merenje tvrdoće po Rokvelu B i C.

Određivanje tvrdoće po Rokvelu je vrlo jednostavno, jer se vrednosti za tvrdoću čitaju za samu skalu instrumenta bez ikakvog proračunavanja [48].

5.2. ISPITIVANJE MIKROMEHANIČKIH SVOJSTAVA MATERIJALA: MIKRO- I NANOTVRDOĆA

Testovi utiskivanja pod vrlo malim opterećenjem (mikro- i nano-utiskivanja) imaju vrlo značajnu ulogu u evaluaciji mehaničkog odgovora kompozitnih sistema supstrat-film na kontaktna naprezanja, što ih čini vrlo korisnim alatom u procesu selekcije i optimizacije prevlaka za određene primene. Međutim, tumačenje rezultata testova utiskivanja za ove sisteme je vrlo kompleksno. Prvo, odgovor sistema značajno zavisi od dimenzija kontaktne površine. Za male kontaktne površine u odnosu na debljinu filma, dominira uticaj tvrdoće filma, dok za velike kontaktne površine dominira uticaj supstrata. Drugo, zapažanje da površinske (apsolutne) tvrdoće supstrata i filma mogu takođe zavisiti od dimenzije kontaktne površine i pojave efekta veličine otiska (ISE) u oba materijala.

5.2.1. Testovi mikrotvrdoće

Ponekad je za ispitivanje osobina materijala neophodno određivanje tvrdoće na vrlo malim površinama (određivanje gradijenta tvrdoće, određivanje tvrdoće pojedinačnih konstituenata mikrostrukture, ispitivanje tvrdoće sitnih osetljivih delova). U odnosu na test grebanjem, test utiskivanjem se pokazao mnogo korisnijim. Najčešće korišćene metode određivanja mikro-tvrdoće jesu Vickersova i Knupova metoda [48].

Knup-ov utiskivač je dijamant oblikovan u piramidu tako da su duže i kraće dijagonale aproksimativno u odnosu 7:1. Knupov broj tvrdoće (KHN) predstavlja odnos primenjenog opterećenja i projektovane površine utiskivanja. Prednost ove metode u odnosu na Vickersovu je što za datu dužu dijagonalu, dubina i površina otiska predstavljaju oko 15 % vrednosti koja bi se dobila za Vickersovu metodu sa istom dužinom dijagonale.

Kada se koristi Vickersova tehnika određivanja mikrotvrdoće tankih prevlaka, postoje sledeći problemi:

- a) Debljine filmova se obično kreću između 2000 Å za jon-implantirane supstrate do 20 μm za tvrde zaštitne prevlake. Da bi se dobila vrednost tvrdoće samo filma (koja se na neki način može porediti sa tvrdoćom masivnog materijala), neophodno je zadovoljiti uslov da debljina filma mora biti deset puta veća od dubine indentacije. Kako je dubina indentacije jednaka $h = d/7$, tvrdoća supstrata utiče na izmerene vrednosti i dobijene vrednosti su reprezentativne za kompozitni sistem koji se sastoji od materijala filma deponovanom na supstratu.
- b) U opsegu opterećenja koje se obično koristi u karakterizaciji mikrotvrdoće (tipično 5 - 1000 gf tj. 49 mN do 9.81 N), vrednost (broj) tvrdoće se menja sa primenjenim opterećenjem. Ova promena tvrdoće sa primenjenim opterećenjem se naziva efektom veličine otiska (ISE) [52,53,54,55].

5.2.2. Efekat veličine otiska (ISE – Indentation size effect)

Uprkos vrlo raširenoj praktičnoj i naučnoj primeni metode utiskivanja, mehanički i fizički procesi koji prate deformaciju utiskivanjem još nisu potpuno objašnjeni. Jedan od tih fenomena je i efekat veličine otiska (ISE) tj. povećanje tvrdoće sa smanjenjem veličine otiska (ili opterećenja) za dubine utiskivanja koje ne prelaze 10 μm . Efekat veličine otiska se povezuje sa površinskim pojavama, postojanjem deformacionog gradijenta, strukturnom neuniformnošću deformisane zapremine, promenom u doprinosu elastične i plastične deformacije pri utiskivanju, trenju između utiskivača i uzorka, itd. ISE je zabeležen, osim u monokristalima, i kod polikristala nezavisno od veličine zrna, nanokristalnih materijala, amorfni čvrstih tela i polimera.

ISE se obično modeluje na dva načina. Prvi način je empirijski i odgovara stepenoj funkciji:

$$P = a \cdot d^n \quad (16)$$

Ova jednačina se naziva Mejerovim zakonom [52]. Logaritmovanjem ove jednačine moguće je dobiti vrednost Mejerovog indeksa n' , kao vrednost nagiba prave $\log P$ - $\log d$:

$$\log P = \log A + n' \cdot \log d \quad (17)$$

Iz kombinacije Mejerovog zakona i Vickersove izraza za tvrdoću (j-na 15), dobijamo izraz:

$$VHN = B \cdot d^{n'-2} \quad (18)$$

Promena tvrdoće se može kompletno definisati poznavanjem Mejerovog indeksa n' i vrednosti tvrdoće za poznatu veličinu otiska. Kada je $n' = 2$, nema efekta veličine otiska na tvrdoću; za $n' < 2$, tvrdoća raste sa smanjenjem veličine otiska; za $n' > 2$ tvrdoća se smanjuje sa veličinom otiska. Većina keramičkih materijala (i mnogi metali) imaju ISE indekse u oblasti 1.6 – 1.9.

Drugi način, opisan modelom proporcionalnog otpora uzorka, autora Li i Brada [53] pretpostavlja linearnu zavisnost između tvrdoće i recipročne vrednosti dužine dijagonale otiska:

5.2.3. Model proporcionalnog otpora uzorka (PSR – Proportional Specimen Resistance model)

Prema ovom modelu [53], postoje dva faktora koji utiču na opadanje mikrotvrdoće sa povećanjem opterećenja:

1. postojanje sile trenja između uzorka i utiskivača
2. elastični otpor materijala koji se testira

Prema PSR modelu, mikrotvrdoća se opisuje na dva načina:

- a) tvrdoća koja zavisi od primenjenog opterećenja i za koji važi ISE režim
- b) tvrdoća koja ne zavisi od primenjenog opterećenja

$$P = a_1 d + a_2 d^2 = a_1 d + \left(P_c / d_0^2 \right) d^2 \quad (19)$$

Preuređenjem jednačine dobijamo:

$$P/d = a_1 + \left(P_c / d_0^2 \right) d = a_1 + a_2 d \quad (20)$$

gde su a_1 i a_2 ($a_2 = H_0$), koeficijenti koji se odnose na tvrdoću pod a) i b) respektivno, P_c je kritično opterećenje iznad kojeg mikrotvrdoća prestaje da zavisi od opterećenja. Tvrdoća se preko ove relacije može izraziti kao:

$$VHN = H_0 + B / d \quad (21)$$

gde je $a_2 = H_0$ i $B = 1.8544 a_1$.

5.2.4. Tvrdoća i granica popuštanja materijala

Relacija između tvrdoće i granice popuštanja materijala je uspostavljena na bazi pretpostavke da se raspodela naprezanja ispod koničnog utiskivača može aproksimirati sferičnom ili cilindričnom šupljinom. Korišćenjem poznatih rešenja iz teorije plastičnosti za sferične i cilindrične šupljine, Bišop i saradnici [56] su ustanovili relaciju između srednjeg pritiska ispod utiskivača, Jungovog modula i granice popuštanja materijala σ , kao i ponašanja materijala usled ojačavanja naprezanjem. Za elastična-idealno plastična tela, pritisak p pri kojem se šupljina širi zavisi od odnosa Jungovog modula prema granici popuštanja σ i Poasonovog koeficijenta ν prema:

$$\frac{p}{\sigma} = \frac{2}{3} \left(1 + \ln \frac{E}{3(1-\nu) \cdot \sigma} \right) \quad (22)$$

U seriji eksperimenata sa različitim materijalima, Marš [57] je pronašao da vrednosti tvrdoće koje je izmerio prate prethodnu relaciju vrlo dobro osim što su konstante drugačije u zavisnosti od slučaja. Proširenje modela za sferične šupljine dao je Džonson [58]. Naglašeno je da se radialno pomeranje materijala koji leži na elastično-plastičnoj granici mora prilagoditi zapremini materijala koja je pomerena utiskivačem tokom utiskivanja. Izveo je jednačinu za konične utiskivače sa polovinom ugla θ i Poasonovim odnosom 0.5:

$$\frac{p}{\sigma} = \frac{2}{3} \left(1 + \ln \frac{E \cot \theta}{3 \cdot \sigma} \right) \quad (23)$$

Ova jednačina se često koristi za aproksimativni, analitički opis utiskivanja koničnim utiskivačem u elastično-idealno plastičnim čvrstim telima (expanding cavity model), mada postoje pitanja validnosti modela zbog pojednostavljenja polja napreznja i zanemarivanja efekata izdizanja ili uvlačenja ivica otiska.

Tabor [59] je na bazi rešenja po modelu teorije polja linija klizanja za rigidno-plastična čvrsta tela pri utiskivanju, bez trenja utiskivača, i eksperimentalnih zapažanja pri utiskivanju metala sa elastičnim-idealno plastičnim ponašanjem, ustanovio relaciju između tvrdoće H i granice popuštanja σ :

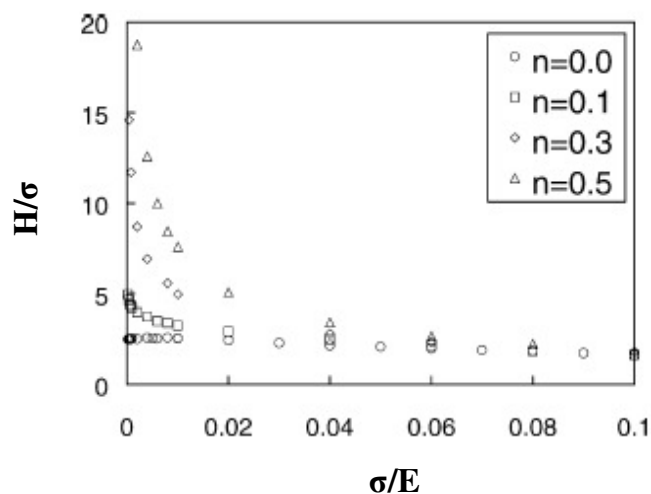
$$H = 3 \cdot \sigma \quad (24)$$

Za većinu metala koji podležu ojačavanju usled deformacije, sam proces utiskivanja dovodi do povećanja granice popuštanja u materijalima. Step en plastične deformacije će se menjati u oblasti deformacije, tako da će se i ojačavanje usled deformacije menjati od tačke do tačke. Mada je distribucija napreznja pod utiskivačem kompleksna, Tabor je sugerisao da postoji "reprezentativna stvarna" ili "srednja efektivna" deformacija, takva da je tvrdoća pri utiskivanju jednaka

$$H = 3 \cdot \sigma_0 \quad (25)$$

gde je σ_0 vrednost uniaksijalne granice popuštanja pri nekoj efektivnoj vrednosti deformacije ε . Za Vickersov utiskivač, ova efektivna deformacija je između 0.08 i 0.1 i tada je tvrdoća pri utiskivanju trostruko veća od granice popuštanja materijala za tu vrednost napreznja.

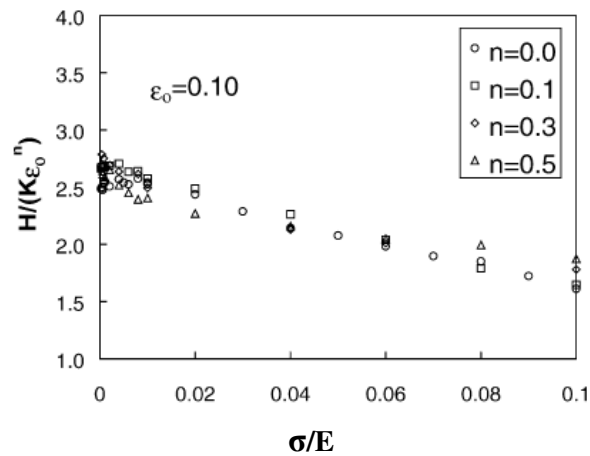
Simulacija metodom konačnih elemenata dozvoljava sistematičnu analizu relacija između tvrdoće H i parametara σ/E , ν , n i θ . Na Sl.38. prikazan je odnos H/σ prema σ/E za vrednosti parametara $\theta = 68^\circ$ i $\nu = 0.3$.



Slika 38. Skalirana veza između H/σ i σ/E za nekoliko vrednosti indeksa ojačavanja deformacijom n [60].

Jasno je da u relevantnoj oblasti vrednosti σ/E , odnos H/σ nije konstanta. Tvrdoća H , zavisi od E , σ i n . Kao što je očekivano, ojačavanje deformacijom ima veći efekat na vrednosti tvrdoće H za male vrednosti σ/E . Za velike vrednosti σ/E , vrednosti tvrdoće dostižu 1.7 puta veću vrednost početne granice popuštanja σ , i nezavisna je od n . Za male vrednosti odnosa σ/E , vrednost tvrdoće H može biti jednaka mnogostrukoj vrednosti početne granice popuštanja materijala, σ .

Prateći Taborovu ideju o reprezentativnoj, stvarnoj deformaciji, izračunat je odnos H/σ_0 , gde je $\sigma_0 = K \cdot \varepsilon_0^n$, stvarna granica popuštanja za stvarnu deformaciju ε_0 . Na Sl.39. prikazana je zavisnost $H/(K \cdot \varepsilon_0^n)$, kada je deformacija $\varepsilon = 10\%$ tj. 0.1.

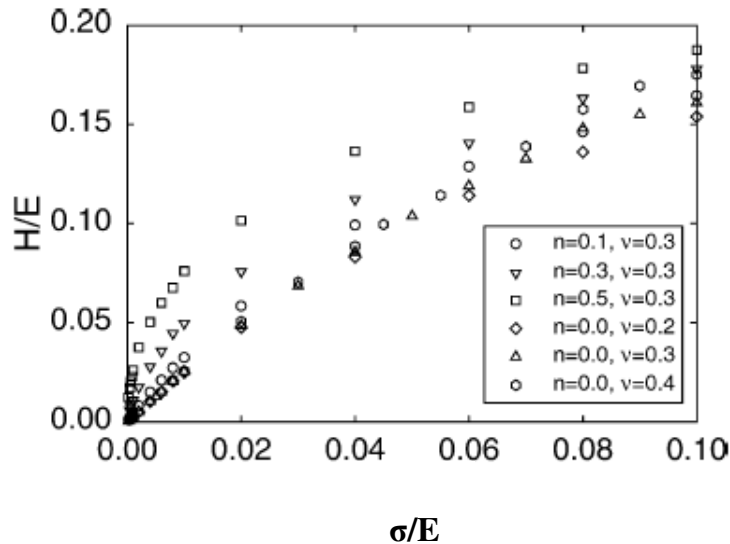


Slika 39. Skalirana veza između $H/(K \cdot \varepsilon_0^n)$ i σ/E , za $\varepsilon_0 = 10\%$ [60].

Sve tačke prikazane na Sl.39 leže aproksimativno na jednoj krivoj. Zbog toga pretpostavka o postojanju reprezentativne deformacije ima svoje uporište. Takođe se može videti da je H/σ_0 funkcija σ/E i prema tome nije konstantna u široj oblasti odnosa σ/E . Za $\sigma/E < 0.02$, H/σ_0 je oko 2.4 do 2.8, što je konzistentno sa Taborovom relacijom. Za vrednosti $\sigma/E > 0.06$, međutim, H/σ se približava vrednosti 1.7. Zbog toga se Taborova relacija može modifikovati kao:

$$\begin{aligned}
 H &= 2.8 \cdot \sigma_0, \text{ gde je } \sigma_0 \text{ granica popuštanja za 10\% deformacije, za } \sigma/E \rightarrow 0.0 \\
 H &= 1.7 \cdot \sigma, \text{ za } \sigma/E \rightarrow 0.1
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

Takođe je interesantno ispitati zavisnost H/E prema σ/E , što je prikazano na Sl.40. Ova zavisnost pokazuje da za zadate vrednosti E i v , postoje višestruki izbori σ i n , koji će dati istu vrednost tvrdoće H .



Slika 40. Skalirajuća relacija između H/E i σ/E , koja pokazuje da za zadate vrednosti E i ν , postoji više vrednosti σ i n , koje odgovaraju istoj vrednosti tvrdoće [60].

Prema tome, tvrdoća je višestruka funkcija mehaničkih svojstava materijala. To praktično znači da se može ostvariti željena vrednost tvrdoće pravilnim izborom materijala sa određenim vrednostima E , σ i n , kao i da se mora voditi računa o tome da tvrdoća zavisi i od izbora utiskivača [60].

5.2.5. Mogućnost određivanja elastičnih svojstava filmova iz testova utiskivanja

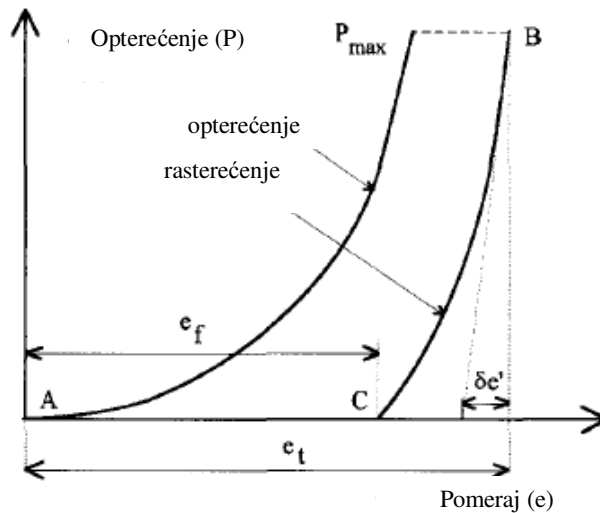
Određivanje elastičnih svojstava prevlaka i filmova nije direktno moguće, za razliku od merenja elastičnih osobina supstrata. Takođe, nije moguće ni izračunavanje modula elastičnosti iz poznatih vrednosti za isti ali masivan materijal, zato što u zavisnosti od uslova depozicije, prirode i svojstava supstrata, dobijeni film može imati nehomogenosti, poroznost i/ili anizotropna svojstva.

Šiko i saradnici [61] su postavili model za određivanje Jungovog modula na bazi pretpostavke da je nakon rasterećenja uzorka, deformacija na stranama otiska je direktno povezana sa elastičnim oporavkom materijala. Za materijale koji su se analizirali, razlikovala su se dva slučaja u zavisnosti od toga da li dolazi do izdizanja materijala na ivicama otiska ili ne.

5.2.5.1. Elastične deformacije prouzrokovane Vickersovim utiskivanjem

Tipična merenja tvrdoće ne uzimaju u obzir elastični fenomen koji se pojavljuje tokom utiskivanja, zbog toga što se mere dijagonale piramidalnog otiska, nakon uklanjanja opterećenja. U stvari, nakon rasterećenja, oblik otiska ne ostaje konstantan i različite deformacije se mogu primetiti na ravnima otiska usled elastičnih svojstava materijala.

Kontinualnim utiskivanjem se dobija kriva zavisnosti pomeraja pri procesu opterećenja i rasterećenja, prikazana na Sl.41.



Slika 41. Šematski prikaz dijagrama opterećenje – pomeraj [61]

Tačka A odgovara prvom kontaktu utiskivača sa uzorkom, dok tačka B odgovara maksimalnom primenjenom opterećenju. Ispitivanje krive rasterećenja (BC) dozvoljava izračunavanje elastičnog modula materijala zbog toga što je nagib krive rasterećenja u tački B: dP/de (ili $P_{max}/\delta e'$) proporcionalan kvadratnom korenu kontaktne površine A_c i redukovano modula elastičnosti E_r :

$$\frac{dP}{de} = \frac{P_{max}}{\delta e'} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (27)$$

gde je E_r funkcija od E , ν , E_i i ν_i , i to su respektivno elastični moduli i Poasonovi koeficijenti materijala i utiskivača i e je pomeraj utiskivača.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (28)$$

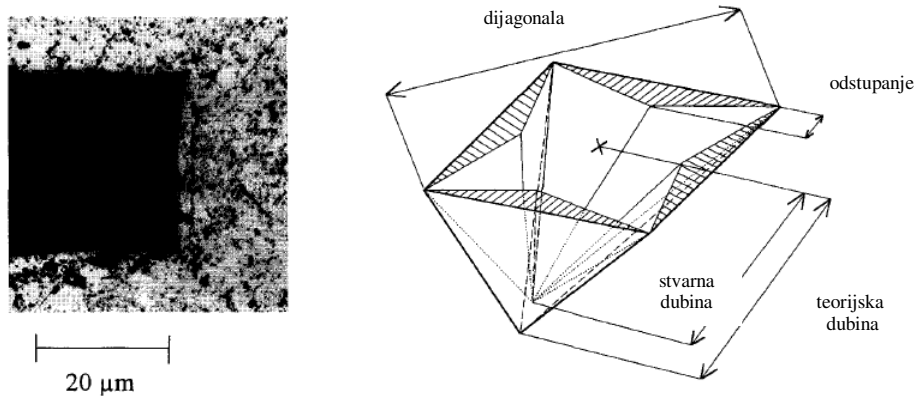
Tačno izračunavanje modula elastičnosti zavisi od određivanja nagiba u tački B. Prethodne relacije dozvoljavaju izračunavanje elastičnog modula iz analize elastičnog oporavka materijala.

Lebovije [62] je prethodne relacije pojednostavio ignorišući deformaciju utiskivača:

$$P_{max} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \cdot d\delta e' \quad (29)$$

Ovde je P_{max} maksimalno primenjeno opterećenje, E i ν su elastične konstante testiranog materijala i d je dijagonala Vickersovog otiska.

Dok se materijal nalazi pod maksimalnim opterećenjem, zapremina otiska odgovara zapremini četvororstrane piramide sa kvadratnom osnovom visine D_{th} . Nakon uklanjanja opterećenja, mikroskopske slike pokazuju da dolazi do deformacije tj. savijanja strana piramide ka unutrašnjosti otiska (Sl.42).



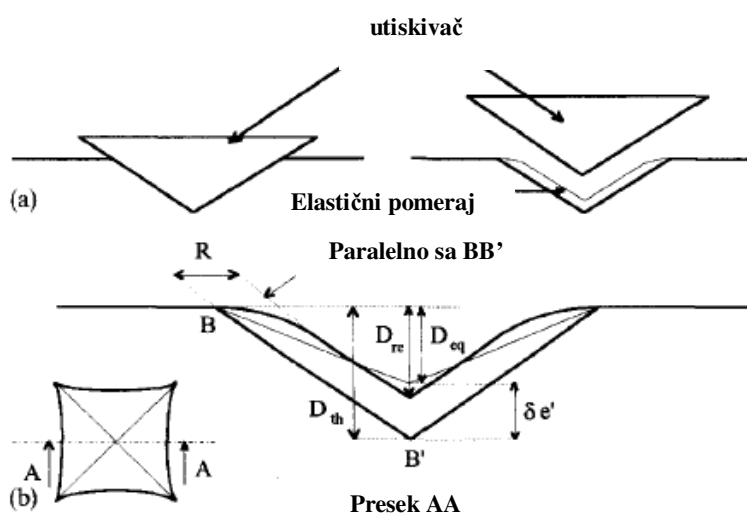
Slika 42. Fotografija i šematski prikaz deformisanog Vickersovog otiska na hrom-karbidnom filmu ($P=1\text{kgf}$) [61].

Tako deformisanom otisku odgovara dubina D_{re} . Vrednost $\delta e'$ se ne može jednostavno usvojiti kao razlika ($D_{th}-D_{re}$), jer bi tada bile zanemarene elastične deformacije strana otiska. Zbog toga je konstruisana ekvivalentna piramida iste zapremine i iste dijagonale. Pod ovim uslovima, $\delta e'$ je rastojanje između vrha teorijskog i ekvivalentnog otiska.

$$\delta e' = \Delta D = D_{th} - D_{eq} \quad (30)$$

5.2.5.2. Utiskivanje bez izdizanja materijala na ivicama otiska

Poprečni presek otiska na materijalu bez izdizanja ivica prikazan je na Sl.43.



Slika 43. (a) Elastični pomeraj zapažen na ravnima otiska. (b) Definicija geometrijskih podataka [61].

Geometrijski podaci potrebni za određivanje $\delta e'$ su : D_{th}, teorijska dubina, D_{re}, eksperimentalno izmerena dubina, R, maksimalni elastični pomeraj strane otiska. Veza između dubine D_{th} i dijagonale otiska d je sledeća:

$$D_{th} = \frac{d}{2 \operatorname{tg} \xi} = \frac{d}{7} \quad (31)$$

Nakon uklanjanja utiskivača, otisak se deformiše kao na Sl. 43 (b). Zapremina takvog otiska je:

$$V_{re} = \frac{1}{3} B D_{re} \quad (32)$$

gde je B površina baze koja se izračunava kao funkcija dijagonale otiska i pomeraja R:

$$B = \frac{d^2}{2} - 4R \frac{a}{2} = \frac{d^2}{2} - R d \sqrt{2} \quad (33)$$

gde je $a = d/\sqrt{2}$, dužina ivice otiska. V_{re} je zapremina jednaka ekvivalentnoj zapremini piramide iste dijagonale i dubine D_{eq} :

$$V_{re} = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2}{2} - R d \sqrt{2} \right) D_{re} = V_{eq} = \frac{1}{6} d^2 D_{eq} \quad (34)$$

Sada se može izračunati D_{eq} :

$$D_{eq} = D_{re} \left(1 - \frac{2R\sqrt{2}}{d} \right) \quad (35)$$

I konačno dedukcijom dolazimo do:

$$\delta e' = \Delta D = \frac{d}{7} - \frac{D_{re}}{d} (d - 2R\sqrt{2}) \quad (36)$$

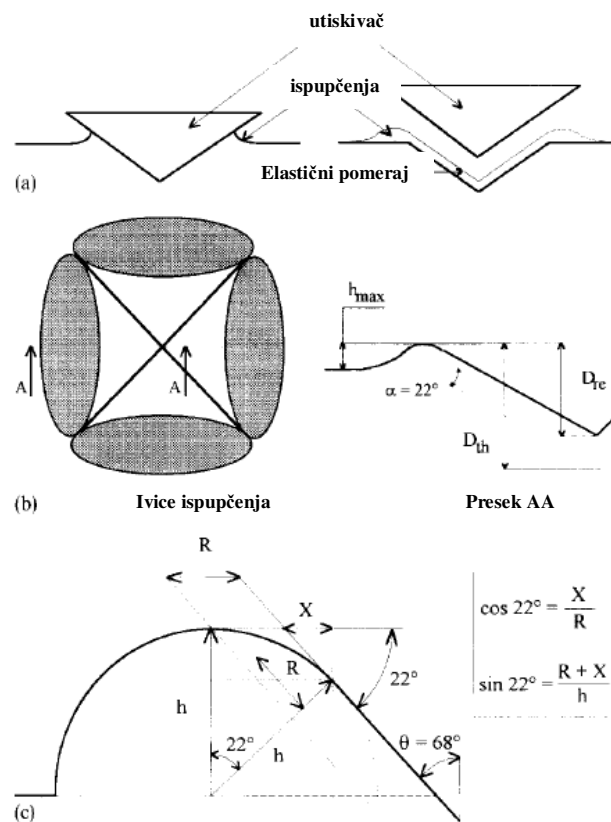
Pod ovim uslovima, elastična svojstva materijala se mogu izračunati prema sledećoj relaciji:

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{P}{d^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{7} - \frac{D_{re}}{d} \left(1 - \frac{2R\sqrt{2}}{d} \right)} \quad (37)$$

5.2.5.3. Utiskivanje sa izdizanjem materijala na ivicama otiska

Kod materijala kod kojih dolazi do izdizanja ivica, fenomen izdizanja se javlja još dok traje kontakt utiskivača sa površinom materijala. Sa uklanjanjem utiskivača, elastični oporavak materijala doprinosi ovom fenomenu.

Geometrijski oblik ispupčenja koja su analizirana su polu-eipsoidalna. Međutim, zajednička karakteristika im je da je maksimalna visina ispupčenja h_{max} izmerena na sredini ispupčenja, što je prikazano na Sl.44.



Slika 44. (a) Elastični pomeraj zapažen na stranama otiska, (b) Geometrijski aspekt ispupčenih ivica. (c) Geometrijska relacija između dimenzija R i h [61].

Za izvođenje modela za ovaj slučaj ponašanja materijala pri utiskivanju usvojeno je da se ispupčenja mogu posmatrati kao polucilindri za koje je površina dužinskog poprečnog preseka jednaka:

$$S_{pravougaonik} = S_{poluelipsada} \rightarrow h \cdot a = \frac{\pi}{4} h_{max} \cdot a \quad ; \quad h = \frac{\pi}{4} h_{max} \quad (38)$$

Slika 44.(c) specificira geometrijske podatke korišćene za izračunavanje parametra R potrebnog za određivanje $\delta e'$. Određivanjem vrednosti h_{max} , moguće je izračunati h i R koristeći geometrijsku relaciju:

$$R = h \left(\frac{\sin 22^\circ}{1 + \cos 22^\circ} \right) \quad (39)$$

Koristeći prethodne dve relacije dobijamo $R \approx 0.153 h_{max}$. Tada se za izračunavanje Jungovog modula može koristiti izraz:

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{P}{d^2} \frac{1}{\frac{1}{7} - \frac{D_{re}}{d} \left(1 - \frac{h_{max}}{\sqrt{2} \cdot d} \right)} \quad (40)$$

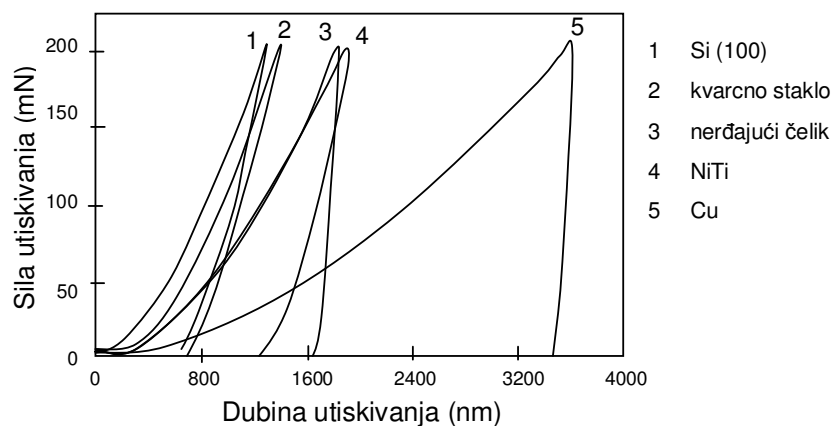
Model je primenljiv kako za masivne materijale tako i za filmove na supstratima. Uslov koji treba da bude ispunjen da bi model važio je $d < e$, tj. da je dijagonala otiska manja od debljine filma.

5.2.6. Nanoutiskivanje i nanotvrdoća

Nedostatak konvencionalnih metoda utiskivanja (utiskivanja pod većim opterećenjima) je postojanje ograničenja u tehničkim mogućnostima fotografisanja rezidualnog otiska i njegovo precizno merenje.

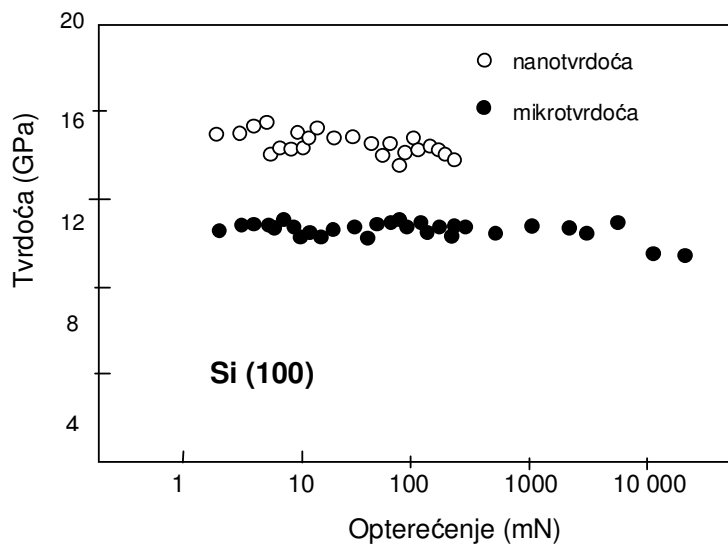
Nanoutiskivanje prevazilazi ovo ograničenje jer omogućava kontinualno merenje opterećenja i dubine (*depth-sensing indentation technique*). Ovom metodom je moguće određivati mehanička svojstva materijala kao što su modul elastičnosti i tvrdoća, u maloj zapremini materijala, što je vrlo bitno kod tankih filmova.

U toku ispitivanja nanoutiskivanjem, možemo razlikovati dve faze: fazu opterećenja koja se sastoji u primeni opterećenja (utiskivanju) i fazu rasterećivanja, pri čemu se sve vreme beleži pomeraj (relativna deformacija) u funkciji primenjenog opterećenja. Sa ovakve krive opterećenje-dubina, mogu se analizirati i odrediti tvrdoća i Jungov modul kao i informacije o razvoju deformacije (sa krive opterećenja) tj. razvoju plastične deformacije, faznoj transformaciji ili lomu.



Slika 45. Tipična kriva utiskivanja: opterećenje (sila) - dubina utiskivanja za različite uzorke [63].

Poređenjem vrednosti mikro- i nanotvrdoće može se zaključiti da su vrednosti nanotvrdoće 30% veće od izmerene vrednosti mikrotvrdoće za dati materijal, čak i kada dva tipa tvrdoće pokazuju slične efekte pri opterećenju tj. između 2 i 200mN, što se objašnjava jako izraženim ISE efektom pri nanoutiskivanju [63].



Slika 46. Poređenje testova mikro- i nanoutiskivanja za uzorak Si (100) [63].

5.3. MODELI KOMPOZITNE MIKROTVRDOĆE

Da bi se dobila vrednost apsolutne tvrdoće filma (vrednost tvrdoće filma koja je nezavisna od opterećenja i tvrdoće supstrata), neophodno je da debljina filma bude nekoliko puta veća (po pravilu deset puta veća) u odnosu na dubinu utiskivanja.

Modeli mikrotvrdoće kompozitnih sistema se mogu podeliti na dve klase:

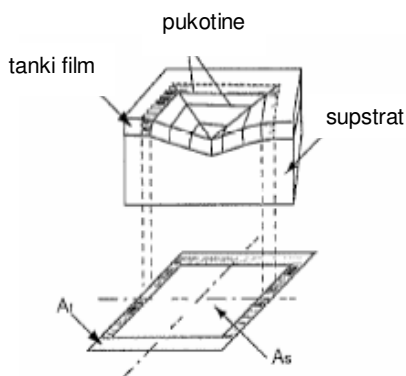
- **sistemski modeli** koji razdvajaju izmerene doprinose pri kontaktu u doprinose sa strane filma i doprinose sa strane supstrata, bez detaljnog razmatranja mehanizama deformacije u svakom od njih;
- **mehanistički modeli** koji razmatraju efekat mehanizma deformacije na izmereni kontaktni odgovor.

Sistemski modeli postaju nepouzdati kada se dese velike promene u načinu deformacije (kada dođe do loma filma) što protivreči pretpostavkama na kojima su modeli zasnovani.

Mehanistički modeli imaju značajne nedostatke kada se koriste za fitovanje eksperimentalnih podataka koji potiču iz sistema koji pokazuju i druge oblike deformacije. Uopšteno, većina kompozitnih sistema pokazuje kombinovane oblike deformacije [65].

5.3.1. Model Jensonsona i Hohmarka (Jönsson – Hogmark)

Model Jenson-Hohmarka, J-H model, koristi jednostavan geometrijski pristup (prikazan na Sl.47.), radi razdvajanja doprinosa supstrata i filma izmerenoj tvrdoći [64]. Model je baziran na fizičkoj hipotezi da film ne postaje tanji tokom procesa utiskivanja i da je utrošena energija plastične deformacije u sloju, ovim načinom deformacije skoncentrisana u okolini otiska po površini filma koja je veća od plastično deformisane površine u podlozi. Plastično deformisan film duž linija loma biva "utisnut" u deformisan supstrat kao što je šematski prikazano na Sl. 47. Praktično, samo film biva deformisan duž osenčene koncentrične površine na pomenutoj slici ($A_F - A_S$), dok su i film i supstrat deformisani pod dejstvom primenjenog naprezanja u okviru površine A_S .



Slika 47. Šematski prikaz deformacionih linija koji se koristi u kompozitnom modelu površinskog pravila mešanja.

Relativni doprinosi kompozitnoj tvrdoći H_C , izvedeni su iz relativnih veličina površina koje podnose opterećenje u supstratu (A_S , površinski doprinos supstrata) i na filmu (A_F , površinski doprinos filma). Korišćenjem pravila smeše, primenjenog na pomenute površine, dobija se izraz za doprinos tvrdoće filma (H_F) i tvrdoće supstrata (H_S) kompozitnoj tvrdoći sistema (H_C):

$$H_C = \frac{A_F}{A} H_F + \frac{A_S}{A} H_S \quad (41)$$

A_F je površina na kojoj deluje srednji pritisak i povezana je sa tvrdoćom filma H_F , A_S je površina supstrata na kojoj deluje srednji pritisak i povezana je sa tvrdoćom supstrata H_S , i A je ukupna projektovana kontaktna površina ($A = A_F + A_S$). Iz geometrijske analize projektovanih površina otiska u filmu i supstratu, razvijene su sledeće relacije:

$$\frac{A_F}{A} = 2C \frac{t}{d} - C^2 \left(\frac{t}{d} \right)^2 \quad (42)$$

$$\frac{A_S}{A} = 1 - \frac{A_F}{A} \quad (43)$$

$$H_C = H_S + \left[2C \left(\frac{t}{d} \right) - C^2 \left(\frac{t}{d} \right)^2 \right] (H_F - H_S) \quad (44)$$

gde je t , debljina filma, d je dijagonala otiska, C je geometrijska konstanta koja se odabira prema relativnom odnosu tvrdoća supstrata i filma ($C = 0.5$ za tvrde prevlake na vrlo mekim supstratima ($6.3 < H_F/H_S < 12.9$) ili $C = 1$ kada su tvrdoće supstrata i filma sličnih vrednosti ($1.8 < H_F/H_S < 2.3$) [64, 65, 66]. Model je primenljiv za velike dubine utiskivanja tj. za $h > t$. Sa h je označena dubina utiskivanja, a t se odnosi na debljinu filma, kao što je već označeno. Model je slabo primenljiv u slučajevima kada nema loma filma ili kada je dubina utiskivanja mala u odnosu na debljinu filma. Fitovanje eksperimentalnih podataka se može poboljšati ako se izdvoji deo rezultata utiskivanja iz oblasti u kojoj dominira supstrat ($h t^{-1} \geq 1$), i u njoj primeni model, mada se i tada dobijaju nerealno visoke vrednosti za tvrdoću prevlake.

5.3.2. Model Barneta i Rikerbija (Burnett-Rickerby), B-R model

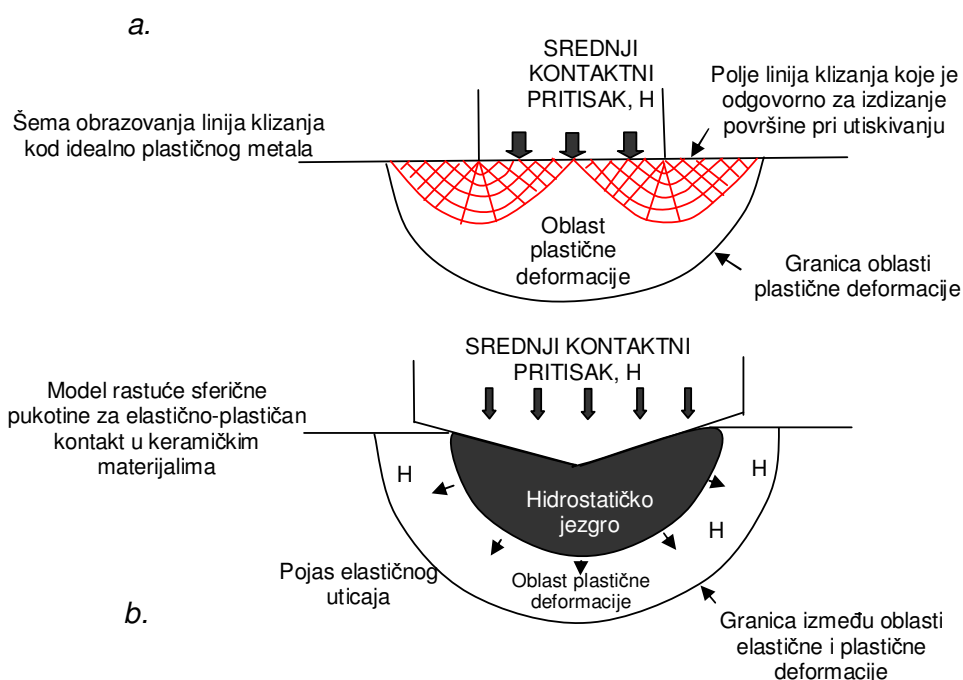
Plastična deformacija pod utiskivačem

Plastičnu deformaciju pri testovima određivanja tvrdoće je moguće izvesti u skoro svakoj klasi materijala, uključujući i one koji se smatraju potpuno krtnim (generalno keramike i stakla). Obrazovanje takvog plastičnog otiska ukazuje da pod određenim uslovima čak i ovi materijali podležu plastičnoj deformaciji, mada u ograničenoj meri.

Dva glavna načina deformacije pod utiskivačem se mogu prepoznati. Prvi (slika pod Sl. 48.a) je primenljiv na materijale sa niskim vrednostima σ/E , gde je σ vrednost granice popuštanja pri sabijanju a E vrednost Jungovog modula elastičnosti. Ovo se odnosi na većinu deformaciono neojačanih metala.

Ovaj način deformacije prati rezultate teorije polja linija klizanja (slip line field theory) za materijale koji se plastično deformišu klizanjem. Važna karakteristika je pojava akumulacije materijala (piled-up) oko strana utiskivača. U ovom slučaju potvrđeno je da je tvrdoća, H , povezana sa granicom popuštanja, σ , preko relacije:

$$H / \sigma \approx 3 \quad (45)$$



Slika 48. Dva načina deformacije koja se sreću tokom utiskivanja.

a. Taborov model za materijale sa niskim odnosom σ/E , kakvi su metali koji se idealno plastično deformišu [59].

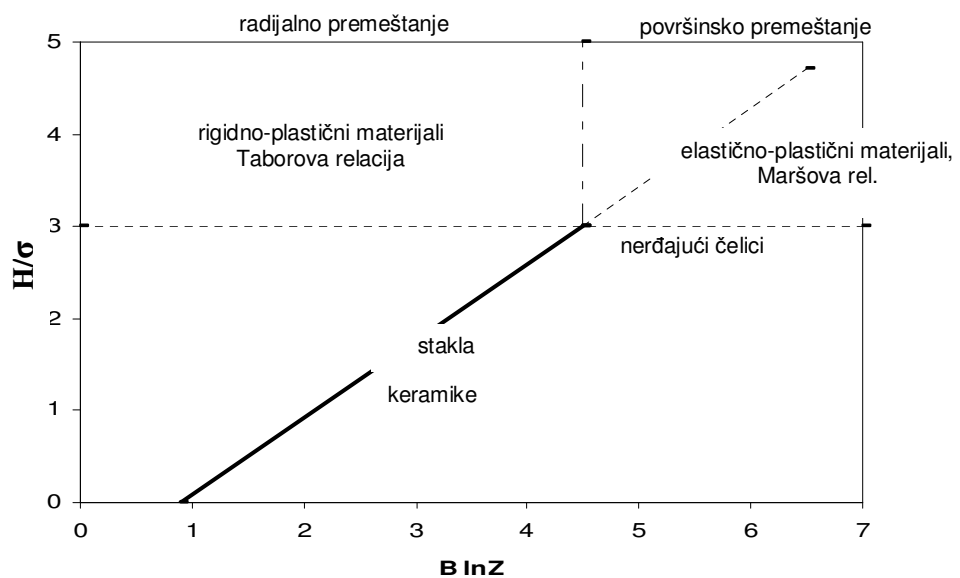
b. Modifikacija modela širećeg sferičnog polja naprezanja (deformacije) za materijale sa višim vrednostima odnosa σ/E , kakvi su materijali koji se elastično-plastično deformišu pri utiskivanju [57].

Međutim, j-na (45), ne važi za materijale sa većim σ/E vrednostima. Za ove materijale (koji uključuju deformaciono-ojačane materijale, keramike i stakla) ne pojavljuje se površinsko pomeranje materijala, već se materijal uklonjen utiskivanjem prilagođava radijalnim premeštanjem (Sl. 48.b.). Korišćenjem rezultata za model širećeg sferičnog polja naprezanja, Marš [57] je predložio da se veza između tvrdoće, H , i napona tečenja, σ , u ovim slučajevima može izraziti sa:

$$\frac{H}{\sigma} \approx 0.28 + 0.6 \left\{ \frac{3}{3-\lambda} \ln \left(\frac{3}{\lambda+3\mu-\lambda\mu} \right) \right\} \quad (46)$$

$$= A + B \ln Z$$

gde je $\lambda = (1-2\nu)\sigma/E$, $\mu = (1+\nu)\sigma/E$, i ν je Poasonov odnos. Crtanjem zavisnosti H/σ prema $B \cdot \ln Z$, pokazano je da veliki broj materijala zadovoljava ovu jednačinu.



Slika 49. Grafik zavisnosti H/Y od $B \ln Z$ na kojem su indikovane oblasti u kojima su primenljivi Taborov model i model sferičnog polja naprezanja (Maršova relacija). Takođe su naznačene i vrednosti H/Y za izabrane materijala koje se često koriste.

Usvojeno je da zona plastične deformacije ima hemisferičan oblik i da je veličina hemisferične plastične zone povezana sa veličinom otisaka pri Vickersovoj indentaciji. Sledeći rezultat proistekao iz analize modela sferičnog polja naprezanja, povezan je sa veličinom Vickersovog otiska prema jednačini:

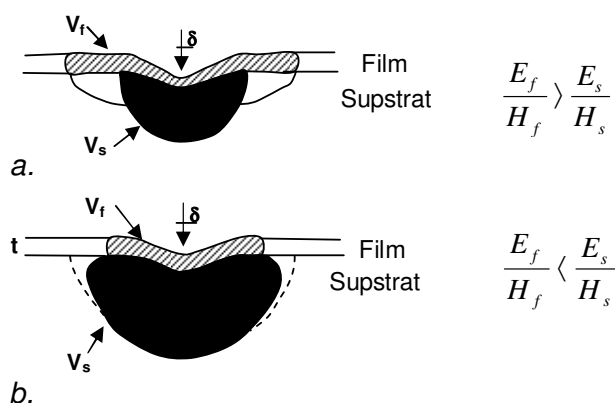
$$\frac{b}{a} = c \left(\frac{E_F}{H_F} \right)^{1/2} \cot^{1/3} \phi \quad (47)$$

gde je a vrednost polovine dijagonale otiska, b je poluprečnik plastične zone, c je konstanta aproksimativno jednaka jedinici i ϕ je jednak polovini ugla utiskivača (74°). H_F i E_F su vrednosti tvrdoće i Jungovog modula elastičnosti za film.

Ovaj rezultat se primenjuje u modelu Barneta i Rikerbija, B-R model [66], koji se izražava jednačinom:

$$H_C = H_S + 3(H_F - H_S) \left(\frac{H_F}{E_F} \right)^{1/2} \frac{t}{d} \tan^{1/3} \phi \quad (48)$$

Usvojen je prilaz koji uzima u obzir relativnu veličinu plastičnih zona i njihov relativni udeo u plastičnoj deformaciji. Plastično deformisana zona ispod utiskivača u kompozitnom sistemu prevlaka- supstrat se može posmatrati kao skup elemenata sistema (supstrat i film), u kojem se svaki element deformiše do stepena određenog jednačinom (48). Ovo je šematski prikazano na Sl. 50.a i b.



Slika 50. Predloženi oblici i relativne veličine plastičnih zona pri utiskivanju po Vikersu, kompozitnog sistema sa međupovršinom bez trenja.

Eksperimentalno je utvrđeno da se veoma tvrde (u odnosu na supstrat) prevlake deformišu i bivaju potisnute nadole pri indentaciji, dok se mekše prevlake (u odnosu na supstrat) najčešće stanjuju i bivaju istisnute ispod utiskivača. Međutim, jednom kada se materijal deformiše (obično nastajanjem pukotine u otisku), on više ne učestvuje u definisanju izmerene tvrdoće. Ove pojave su razumljive, jer pošto granica popuštanja tvrdog filma prelazi granicu popuštanja supstrata, prevlaka koja se nalazi između utiskivača i supstrata će se ponašati kao kruti, rigidni međusloj, koji prenosi silu utiskivača do supstrata, što rezultuje radijalnim premeštanjem naprezanja.

U realnom procesu, postoji adhezija između supstrata i filma, pa se naponi smicanja prenose kroz međupovršinu i tako utiču na oblik plastične zone. Barnett i Rikerbi (B-R) su predložili novi oblik modela kompozitne tvrdoće [66] baziran na pravilu zapreminskih smeša tj.zapreminskim udelima deformisanih zona ispod utiskivača. Kada je adhezija u sistemu dobra (nema razdvajanja filma i supstrata tokom utiskivanja) uzimajući u obzir interakciju između prevlake i supstrata, može se primeniti ovaj model koji uvodi korekcionni faktor nazvan "parametrom kontaktne površine". Ovaj korekcionni faktor uključuje efekat veličine otiska (ISE) u kompozitnu (izmerenu) tvrdoću i odnos veličina plastičnih zona (j-na za b/a):

$$H_C = \frac{V_F}{V} H_F + \frac{V_S}{V} \chi^3 H_S \quad \text{za } H_S < H_F \quad (49)$$

$$H_C = \frac{V_S}{V} H_S + \frac{V_F}{V} \chi^3 H_F \quad \text{za } H_F < H_S \quad (50)$$

H_S i H_F su tvrdoće supstrata i filma, respektivno, V je ukupna zapremina deformisanih materijala i V_S i V_F su zapremine deformisanog materijala supstrata i filma prikazane na prethodnoj Sl.50, i izračunate prema j-ni za a/b. Parametar χ se naziva faktorom kontaktne površine deformisanih zapremina tj.faktor kojim se efektivno menja poluprečnik plastične zone a χ^3 je faktor kojim se menja deformisana zapremina. Faktor kontaktne površine, χ , najviše zavisi od neslaganja između poluprečnika plastičnih zona definisanih j-nom a/b i može se predstaviti stepenom funkcijom:

$$\chi \propto \left(\frac{E_F H_S'}{E_S H_F'} \right)^{n/2} \quad (51)$$

gde su E_F i E_S , Jungovi moduli prevlake i supstrata, H_F' i H_S' karakteristične vrednosti tvrdoće prevlake i supstrata (na pr. $H_{10\mu m}$ označava tvrdoću pri dubini utiskivanja od 10 μm). Primena ovog modela na bazi zapreminskog pravila smeša, pokazalo se veoma uspešnim u odvajanju tvrdoće prevlake iz izmerene kompozitne tvrdoće u slučaju kada dominira plastična deformacija (nema loma kao u slučaju metalne prevlake na metalnom supstratu) ili u slučajevima kada je dubina utiskivanja vrlo mala i nije još došlo do nastanka loma. Za veće dubine utiskivanja, model ne daje zadovoljavajuće rezultate naročito ako lom ima značajniju ulogu pri indentaciji. Uspešno korišćenje ovog modela zahteva nekoliko kompleksnih operacija fitovanja radi uračunavanja svih različitih konstanti kao i potrebu preciznog izračunavanja deformisanih zapremina supstrata i filma.

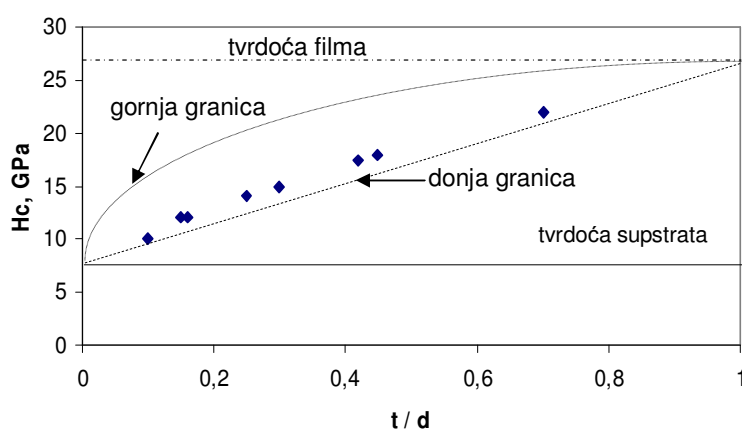
5.3.3. Model Šiko-Lezaž (Chicot-Lesage), C-L model

Osnovna ideja na kojoj je se zasniva ovaj model [67, 68,69], bazira na analogiji između varijacije Jungovog modula za ojačane kompozite sa zapreminskim udelom čestica i varijacije kompozitne tvrdoće između tvrdoće supstrata i tvrdoće filma [70]. Model pretpostavlja poznavanje samo onih podatak koji se mogu dobiti iz testova mikroindentacije.

Većina modela dostupnih u literaturi izražava kompozitnu tvrdoću H_C , u obliku linearnog aditivnog zakona u funkciji tvrdoće filma (H_F) i tvrdoće supstrata(H_S). Takva aditivna relacija se može posmatrati kao "redna veza" tvrdoća (analogija sa strujom i naponom u električnim kolima). Relacija koju predlažu autori Šiko i Lezaž zasnovana je na "paralelnoj vezi" tvrdoća supstrata, H_S , i filma, H_F :

$$\frac{1}{H_C} = \frac{1}{H_S} + \left(\frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \quad (52)$$

Slične relacije izvedene su iz vrlo jednostavnih reoloških modela za predstavljanje gornje i donje granice unutar kojih se nalaze vrednosti modula elastičnosti ojačanih kompozita u funkciji zapreminskog udela čestica. Tipična promena kompozitne tvrdoće, H_C , u funkciji odnosa između debljine filma, t , i veličine dijagonale otiska, d , (t/d) prikazana je na slici 51.



Slika 51. Predstavljanje tipične promene kompozitne tvrdoće u funkciji odnosa debljine filma i veličine dijagonale otiska, t/d , analogno promeni modula elastičnosti ojačanih kompozita u funkciji zapreminskog udela čestica.

Promena kompozitne tvrdoće odgovara promeni parametra t/d između vrednosti 0 i 1 (za veliki broj sistema film-supstrat). Za velika opterećenja pri utiskivanju, d je veliko, t/d teži nuli i kompozitna tvrdoća teži vrednosti tvrdoće supstrata (donja granica). Nasuprot tome, kada su opterećenja manja, t/d teži jedinici i kompozitna tvrdoća teži vrednosti koja odgovara tvrdoći filma (gornja granica).

Po analogiji sa izrazima za određivanje elastičnog modula ojačanih kompozita, mogu se napisati dve jednostavne relacije za gornju (H_{CU}) i donju granicu (H_{CL}) kompozitne tvrdoće, gde je koeficijent a izražen kao funkcija t/d :

$$H_{CU} = H_S + f\left(\frac{t}{d}\right) \cdot (H_F - H_S) \quad (53)$$

$$\frac{1}{H_{CL}} = \frac{1}{H_S} + f\left(\frac{t}{d}\right) \cdot \left(\frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \quad (54)$$

Prva jednačina odgovara oblasti gde tvrdoća filma ima dominantan uticaj u kompozitnoj tvrdoći, za male vrednosti t/d . Druga jednačina odgovara dominantnom ponašanju supstrata, za veće vrednosti t/d . Izraz kojim se može opisati i prelaz između te dve oblasti, dobija se kombinacijom jednačina (53) i (54).

$$H_c = H_{CL} + f\left(\frac{t}{d}\right) \cdot (H_{CU} - H_{CL}) \quad (55)$$

Do funkcije $f(t/d)$ došlo se analogijom sa Mejerovim zakonom [52], koji izražava promenu veličine otiska d sa promenom opterećenja P .

$$P = a \cdot d^{n'} \quad (56)$$

U ovoj jednačini, n' se naziva Mejerovim indeksom. Kada je $n' = 2$, vrednost tvrdoće je konstantna. To se može videti zamenom P sa ad^2 u izrazu za Vickersov broj tvrdoće, VHN, jed. (15):

$$HV = \alpha \cdot a \cdot \left(\frac{d^2}{d^2}\right) = \alpha \cdot a = HV_0 = Cste \quad (57)$$

U slučajevima kada se n' razlikuje od 2, i vrednost tvrdoće više nije konstantna već zavisi od primenjenog opterećenja preko relacije:

$$HV = \alpha' \left(\frac{1}{d}\right)^{2-n'} \quad (58)$$

U jednačinama (57) i (58) sa HV su označene Vickersove tvrdoće koje odgovaraju specifičnim opterećenjima kao što je objašnjeno.

Za sistem film-supstrat, može se napisati izraz analogan Mejerovom:

$$P = a^* \cdot d^{n^*} \quad (59)$$

Uvođenjem prethodne jednačine (59) u izraz za Vickersovu tvrdoću, jed. (15), dobijamo za kompozitnu tvrdoću sledeći izraz:

$$H_c = \alpha \cdot \frac{P}{d^2} = \alpha \cdot a^* \cdot d^{n^*-2} \quad (60)$$

Množenjem prethodne jednačine (60) vrednošću debljine filma t , dobija se:

$$H_c = \alpha' \cdot \left(\frac{t}{d}\right)^{2-n^*} \quad sa \quad \alpha' = \alpha \cdot a^* / t^{2-n^*} \quad (61)$$

U ovoj jednačini, faktor n^* , karakteriše način na koji se tvrdoća menja sa opterećenjem. U cilju istraživanja kompozitne tvrdoće, izbor funkcije $f(t/d)$ bi trebalo da uključi faktor n^* . Trebalo bi da funkcija bude u istim granicama kao i odnos debljine filma i veličine dijagonale otiska, t/d , (0 i 1) i da asimptotski teži nuli za najveća opterećenja. Autori su dali predlog vrlo jednostavne funkcije:

$$F\left(\frac{t}{d}\right) = \left(\frac{t}{d}\right)^m = f, \text{ gde je } m = \frac{1}{n^*} \quad (62)$$

Pod ovim uslovima, kompozitna tvrdoća može biti izražena opštom relacijom oblika:

$$H_C = (1-f) \left/ \left(\frac{1}{H_S} + f \cdot \left(\frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \right) \right. + f \cdot (H_S + f \cdot (H_F - H_S)) \quad (63)$$

Preuređenje ove relacije kao polinoma po članu H_F , dozvoljava izračunavanje tvrdoće filma, koja je prema tome jednaka vrednosti pozitivnog korena jednačine:

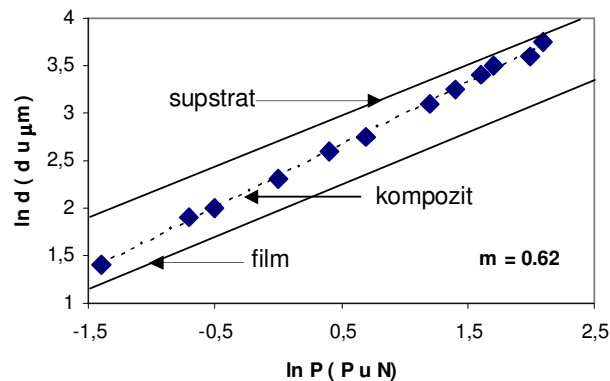
$$A \cdot H_F^2 + B \cdot H_F + C = 0,$$

sa

$$\begin{cases} A = f^2 \cdot (f-1) \\ B = (-2f^3 + 2f^2 - 1) \cdot H_S + (1-f) \cdot H_C \\ C = f \cdot H_C \cdot H_S + f^2 \cdot (f-1) \cdot H_S^2 \end{cases} \quad (64)$$

Vrednost m se dobija direktno, linearnom regresijom izvedenom nad eksperimentalnim tačkama za dati sistem film-supstrat (Sl. 52.):

$$\ln d = m \cdot \ln P + b \quad (65)$$



Slika 52. Primer relacije između dijagonale otiska, d , i primenjenog opterećenja P , u bilogarithamskim koordinatama (TiN film na M-2 čeliku, $t = 3.25 \mu\text{m}$ [67,68,70]).

Osnovna prednost C-L modela je što za proračun tvrdoće filma nije potrebno poznavanje pojedinačnih osobina filma i supstrata.

5.3.4. Model Korsunskog (Korsunsky), K model

Poznato je da se kompozitna tvrdoća menja u zavisnosti od primenjenog opterećenja i/ili dubine utiskivanja. U modelu Korsunskog [65,72], kompozitna tvrdoća se posmatra ka jednostavna funkcija relativne dubine utiskivanja β (dubina utiskivanja normalizovana u odnosu na debljinu filma) i tvrdoće supstrata i filma. Funkcija sadrži poseban parametar fitovanja k koji obuhvata i opisuje široku oblast osobina kompozita (filma i supstrata) i utiskivača kao što su krtost prevlake, jačina kontaktne površine (adhezija film-supstrat), geometriju utiskivača, itd.

U eksperimentu indentacije oštrim piramidalnim ili konusnim utiskivačem, maksimalna dubina utiskivanja se meri nakon uklanjanja opterećenja i prema tome nakon elastičnog oporavka bilo koje površinske deformacije. Pri tome se zanemaruje i mali elastični oporavak same dubine indentacije. U ovom slučaju najveće primenjeno opterećenje P je povezano sa maksimalnom dubinom utiskivanja, δ preko relacije:

$$P = \frac{H \delta^2}{\kappa} \quad (66)$$

gde je H izmerena tvrdoća, a κ parametar koji opisuje geometriju indentera. Za Vickersov utiskivač važi odnos $\delta = d / 7$, gde je d dijagonala indenta. Slični izrazi se mogu izvesti i za druge geometrije utiskivača. Ukupna energija potrebna za izvođenje utiskivanja na dubini δ je definisana sa:

$$W_{tot} = \int_0^\delta P dx = \frac{H \delta^3}{3\kappa} \quad (67)$$

W_{tot} je nazvano "radom indentacije" i može se odrediti tehnikom kontinualnog praćenja indentacije (tzv. CRIT - continuous recording indentation techniques), radi definisanja efektivne vrednosti tvrdoće H kao mere otpornosti deformaciji do dubine δ . Tvrdoća H se prema tome može izraziti kao:

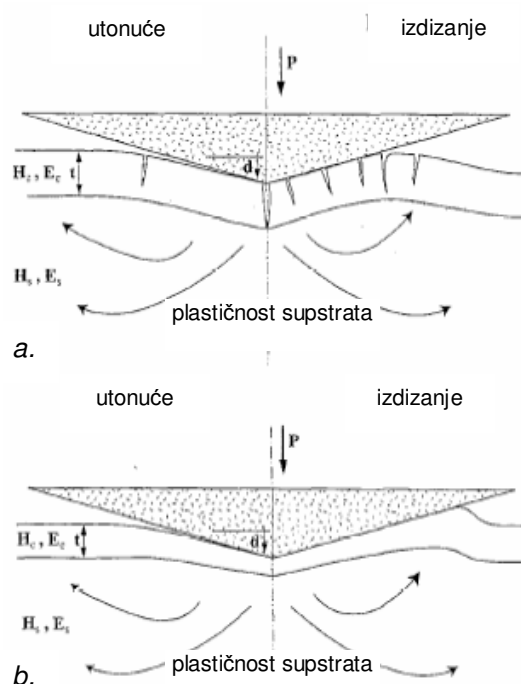
$$H = \frac{3\kappa W_{tot}}{\delta^3} \quad (68)$$

Može se primetiti da izraz ne sadrži informaciju o načinu na koji je energija (rad) utrošena. To znači da se izraz može primeniti i u slučaju kompozitnog sistema i u slučaju samog supstrata.

Ukupna energija utrošena na deformaciju kompozita sadrži doprinose i supstrata i filma. Međutim, udeli energije utrošene za deformaciju filma, odnosno supstrata, će se menjati u zavisnosti od opterećenja tj. dubine indentacije. Stoga će se i ukupna utrošena energija sastojati iz dva dela: plastičnog rada deformacije u supstratu (W_S) i deformacije i energije loma u filmu (W_F) tj.

$$W_{tot} = W_S + W_F \quad (69)$$

Postoji mnogo eksperimentalnih rezultata utiskivanja u sistemima sa filmovima koji su tvrdi u odnosu na supstrat. Autori su pregledali mnoštvo eksperimentalnih radova tražeći sličnosti između deformacije i načina loma za mnoge materijale korišćene za supstrate i prevlake u širokom rasponu debljina filma i tehnika depozicije. Analize ukazuju da, pošto se plastična deformacija obično dešava i u filmu i u supstratu (Sl. 53.b.), koja je prvenstveno odgovorna za permanentni otisak usled dejstva utiskivača – do loma takođe dolazi pri većim opterećenjima i dubinama utiskivanja (tipično, na dubinama preko jedne desetine debljine prevlake, kada deformacija supstrata počinje da se smatra značajnom). Sličnosti takođe postoje za sve sisteme sa tvrdim prevlakama na mekim supstratima. U slučaju ovih parova film/supstrat, u deformaciji filma najčešće dominira pucanje filma, koje se dešava na vrhu otiska, duž ivica utiskivača piramide i u obliku kružnih pukotina na obodu otiska (Sl. 53.a). Pri malim opterećenjima, lom je lokalizovan duž ivica utiskivača sa mogućim prisustvom jedne ili više pukotina. Sa povećanjem opterećenja, višestrano prskanje počinje da dominira, proizvodeći koncentričnu mrežastu strukturu u okruženju vrha šiljka. Plastičnost i lom se moraju analizirati posebno, mada rezultujući modeli pokazuju izvesnu konvergenciju i mogu se kombinovati u jedinstvenu formulu.



Slika 53. Šematski prikaz procesa koji se dešavaju prilikom testova utiskivanja na tvrdim i mekim prevlakama. U zavisnosti od mehanizma deformacije supstrata, materijal se može izdignuti (pile-up) ili utonuti (sink-in) u okolini otiska. U slučaju izdizanja materijala, lom tvrdih prevlaka na mekom supstratu je daleko najčešći vid deformacije.

Ako dođe do loma prevlake pri deformaciji utiskivanjem, na dubinama indentacije manjim ili jednakim debljini prevlake, relacija između površine obuhvaćene lomom i dijagonale indenta (koja je za datu geometriju utiskivača dimenzija istih kao dubina indentacije) je aproksimativno linearna. Pod ovim uslovima, doprinos ukupnoj energiji usled loma prevlake može biti aproksimativno izražen u obliku:

$$W_F = \lambda_1 G_c t \delta \quad (70)$$

gde G_c označava otpornost prevlake, po njenoj debljini, prema lomu i λ_1 je parametar koji opisuje geometriju pukotine, dubinu i dijagonalu otiska, osobine ojačavanja supstrata deformacijom, međupovršinsku adheziju itd.

U slučaju kada dominira plastična deformacija kao odgovor filma na utiskivanje, za utrošak energije se može smatrati da je proporcionalan plastično deformisanoj zapremini. Pošto se smatra da je plastično tečenje lokalizovano u okolini ivica utiskivača, u pojasevima debljine linearno zavisne od debljine prevlake, energija može biti napisana :

$$W_F = \frac{\lambda_2 H_F t^2 \delta}{3 \kappa} \quad (71)$$

Korišćenjem rezultata za doprinos energije prevlake W_F ukupnom radu utrošenom pri utiskivanju W_{tot} , može se preurediti izraz za kompozitnu tvrdoću H_C u obliku:

$$H_C = H_s + \frac{\alpha \cdot \Delta H}{\beta^2 \cdot t} \quad (72)$$

gde $\beta = \delta/t$, označava dubinu utiskivanja normalizovanu u odnosu na debljinu filma i naziva se relativnom dubinom utiskivanja, *RID* (Relative Indentation Depth), i ΔH , što izražava povećanje tvrdoće usled prisustva prevlake. Vrednosti $\beta > 1$ označavaju da je utiskivač duboko utisnut u prevlaku i da je dostigao sloj supstrata ispod prevlake. Odgovor sistema je tada uslovljen osobinama supstrata i nepromenljiv sa daljim povećanjem opterećenja. Sa druge strane, kada je $\beta < 0.1$, uticaj supstrata na deformaciju je mali, i za ovu i manje dubine utiskivanja značajan je samo odziv filma. Oblast relativne dubine utiskivanja između 0.1 i 1 je najznačajnija sa stanovišta mehanike i mehanizma procesa utiskivanja.

U slučaju loma filma usled primenjenog opterećenja utiskivanja, oblik jednačine je:

$$\alpha \cdot \Delta H = 3 \kappa \lambda_1 G_c \quad (73)$$

dok je za plastično-deformisane prevlake,

$$\alpha \cdot \Delta H = \lambda_2 H_F t \quad (74)$$

ΔH ima dimenziju naprezanja (tvrdoće), dok parametar α ima dimenziju dužine.

Prethodna formula se može primeniti u slučajevima relativno velikih dubina penetracije, tj. $\beta > 0.1$.

Međutim, u ovom obliku, jed. (74), K-model očigledno ne odgovara za male dubine utiskivanja, gde je deformacija ograničena na film do čijeg loma još nije došlo, i supstrat jedva da učestvuje u procesu. U nameri da se razvije univerzalna formula primenljiva do granica i vrlo velikih i vrlo malih β , asimptotsko ponašanje tvrdoće u ova dva ekstremna slučaja mora biti kombinovano. Problem je formulisan na sledeći način:

Naći funkciju $H_C = f(H_S, H_F, t, \beta, itd.)$ tako da:

$$H_C = H_S + \frac{\alpha \Delta H}{\beta^2 t} \quad \text{kada } \beta \rightarrow \infty \quad (75)$$

i

$$H_C = H_F \quad \text{kada } \beta \rightarrow 0 \quad (76)$$

Svi navedeni zahtevi mogu biti zadovoljeni sledećim izrazom:

$$H_C = H_S + \frac{H_F - H_S}{1 + \beta^2 \frac{t}{\alpha}} \quad (77)$$

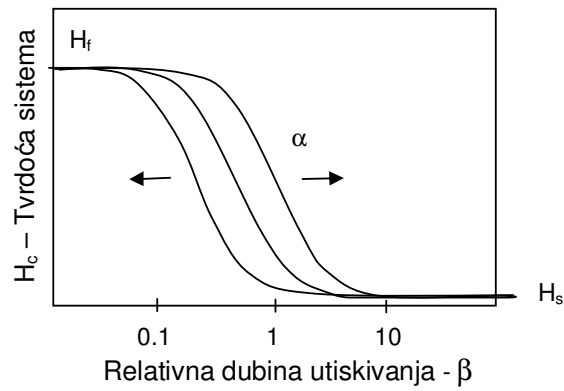
Ova formula pokazuje da kompozitne tvrdoća H_C , ne zavisi samo od razlike tvrdoća između supstrata i filma, već je ograničena i parametrima α , β i t . Parametar α , koji ima dimenziju dužine, zavisi prvenstveno od odnosa G_C / H_S za slučajeve kada dominira lom filma, i proporcionalan je debljini filma, t , za plastično deformisane prevlake.

Promena u ponašanju iz oblasti dominacije osobina filma u oblast dominacije osobina supstrata je prikazana načinom na koji se prelazni region pomera sa parametrom α . Prema tome, kako α raste, krive se pomeraju udesno, i obrnuto. U slučajevima gde dominira lom filma, α primarno zavisi od kombinacije G_C / H_S (i prema tome visoke vrednosti α su povezane ili sa prevlakama visoke energije loma ili sa supstratima male tvrdoće), dok u slučajevima u kojima dominira plastičnost, α prvenstveno zavisi od odnosa H_F / H_S i debljine prevlake t .

Radi lakšeg korišćenja pri fitovanju eksperimentalnih podataka, jednačina je napisana u obliku:

$$H_C = H_S + \frac{H_F - H_S}{1 + k \beta^2} \quad (78)$$

gde se parametri fitovanja H_S , $H_F - H_S$ i $k (= t / \alpha)$ određuju fitovanjem eksperimentalno određene promene H_C sa β . Bezdimenzioni parametar k se naziva parametrom "podele tvrdoće" (hardness partitioning parameter). Parametar k zavisi od odabranog sistema i njegovih osobina. U slučaju loma filma, konstanta k bi trebalo da je proporcionalna debljini filma, t , dok u slučaju plastično deformisanog filma, konstanta k malo zavisi od debljine filma ($\alpha \propto t$), (Sl. 54.)



Slika 54. Šematski prikaz zavisnosti kompozitne tvrdoće H_C , od relativne dubine indentacije β , koji pokazuje skalirajući efekat parametra α . Tvrdoća kompozitnog sistema varira između H_F , tj.oblasti gde dominiraju osobine filma, do H_S tj. oblasti dominacije tvrdoće supstrata.

6. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

6.1. Supstrati

Materijali, odabrani i upotrebljeni kao supstrati u ovoj disertaciji, se jako razlikuju po svojim strukturnim i mehaničkim svojstvima. Zajedno sa tankim filmovima koji su deponovani na njima čine kompozitne sisteme, tako da njihova svojstva utiču na svojstva sistema. Za supstrate su odabrani hladno valjani polikristalni bakar, monokristalni silicijum različitih orijentacija (100) i (111) i čelična folija AISI : 319L (Sl. 55.).



Slika 55. Uzorci polikristalnog bakra (levo), monokristalnog Si (u sredini) i čelične folije (desno), korišćeni kao supstrati

Uzorci Cu supstrata dimenzija 10 x 40 mm su, pre elektrohemijske depozicije hemijski polirani u rastvoru $\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 4:11:5$, vol%. Adhezija elektrodeponovanih slojeva Ni i Cu je na ovom supstratu dobra i nije potrebno postojanje adhezionog i nukleacionog sloja. Deo površine uzorka na kome se htela onemogućiti elektrohemijska depozicija štice je piceinskim voskom.

Pločice monokristalnog Si, odabrane za supstrate u istraživanju, su sledećih karakteristika:

- a) Si, orijentacije (100), n-tip, P-dopiran, 3-5 Ωcm
- b) Si, orijentacije (111), p-tip, B-dopiran, 5000 Ωcm

Adhezija Ni i Cu na neprovodnim supstratima Si je slaba, pa je neophodno pre elektrohemijske depozicije naneti adhezione i nukleacione slojeve. Tehnologijom spaterovanja na supstrate Si naneti su adhezioni slojevi Cr debljine 100 Å i nukleacionih slojeva Ni debljine 1000 Å.

Za ispitivanje mehaničkih svojstava filmova Ni i Cu bez prisustva supstrata, korišćena je čelična folija oznake AISI: 319L. Da bi se obezbedila slaba adhezija i filmovi mogli da oljušte sa supstrata, folija je prethodno oksidisana u peći na temperaturi od 300°C.

6.2. Izbor kupatila za elektrohemijsku depoziciju Ni i Cu

Elektrohemijska depozicija Ni je vršena iz dva elektrolita: laboratorijski napravljenog sulfamatnog i komercijalnog sulfatnog kupatila za visoko sjajno niklovanje, pod imenom Slotonik 20. Radi ispitivanja uticaja supstrata na mehanička svojstva kompozitnih sistema, iz sulfamatnog kupatila su deponovani filmovi Ni na supstratima Cu, Si(100) i Si(111), dok je uticaj elektrolita na mikrostrukturu deponovanih slojeva i mehanička svojstva kompozitnih sistema, ispitivan na supstratu Cu iz sulfatnog i sulfamatnog kupatila.

Sastav laboratorijski napravljenog Ni-sulfamatnog kupatila (tzv. Ni-300) je sledeći:

- 300 g/l $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l H_3BO_3
- 1 g/l saharina

Komercijalno sulfatno kupatilo naziva "Slotonik 20", proizvod je nemačkog proizvođača "Schlötter" (Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH&Co.KG, Fabrik für Galvanotechnik). Prevlake iz ovog kupatila su visokog i jasnog sjaja, izuzetnog poravnjanja već kod tankih prevlaka i visoke duktilnosti.

Elektrohemijska depozicija Cu je vršena iz laboratorijski napravljenog sulfatnog kupatila sastava:

- 240 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 60 g/l H_2SO_4

6.3. Uslovi elektrohemijske depozicije nikla i bakra

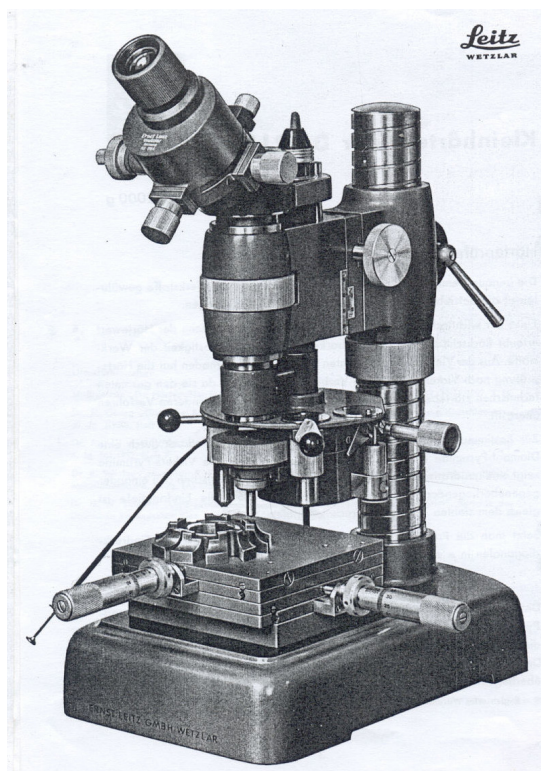
Elektrohemijska depozicija je izvedena tehnikom iz dva kupatila (*dual bath technique, DBT*) u DC galvanostatskom režimu. Vrednost pH i temperature procesa su održavane na 4.00 i 50 °C za ED Ni i 0.30 i 25 °C za ED Cu, respektivno. Kontrola pH vrednosti je vršena posle svakog ciklusa eksperimenata (pri promeni gustine struje i tipa supstrata). Podešavanje pH vrednosti ostvareno je 0.1M rastvorom NaOH radi podizanja pH vrednosti i 0.1 M HCl radi smanjivanja pH vrednosti. Odabrane vrednosti gustine struje bile su $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vreme depozicije određivano je na osnovu izmerene površine za depoziciju i projektovane debljine depozita (od 2 do 70 μm). Rastojanje između katode i anode je iznosilo 5cm. Pre i nakon svake depozicije uzorci su mereni na analitičkoj vagi ($\pm 1\cdot 10^{-4}$ g) radi izračunavanja koeficijenta katodne efikasnosti (*CCE-cathodic current efficiency*). Za elektrohemijsku depoziciju višeslojnih filmova Cu/Ni, projektovane debljine slojeva Cu i Ni su vremenski kontrolisane.



Slika 56. Laboratorijska aparatura za elektrodepoziciju Ni i Cu slojeva

6.4. Merenje mikrotvrdoće

Mehanička svojstva kompozitnih sistema elektrodeponovan (ED) Ni - supstrat, elektrodeponovani Cu - supstrat i elektrodeponovane višeslojne strukture Cu/Ni, analizirane su korišćenjem uređaja za mikrotiskivanje po Vickersu "Leitz, Kleinhartepuffer DURIMET I", sa opterećenjem u opsegu od 0.049 N do 4.9 N. Tri utiskivanja su vršena pri svakom opterećenju što je omogućilo merenje šest dijagonala i izračunavanje srednje vrednosti tvrdoće. Utiskivanja su obavljena na sobnoj temperaturi.



Slika 57. Uređaj za mikroindentaciju "Leitz, Kleinhartepuffer DURIMET I".

Najpre su određivane apsolutne (površinske) tvrdoće samih supstrata, a zatim i kompozitne tvrdoće sistema. Eksperimentalni podaci su obrađeni primenom kompozitnih modela i fitovani programom GnuPlot, v4.0 (<http://www.gnuplot.info/>).

6.5. Mikroskopska ispitivanja

Analiza površine supstrata i depozita Ni i Cu, ispitivanje oblika i veličine otiska na supstratima Si i Cu izvršena je metalografskom mikroskopijom (Carl Zeiss mikroskop "Epival Interphako") i AFM (Atomic Force) mikroskopom "TM Microscopes - Veeco" u beskontaktnom modu.

Ispitivanja mikrostrukture tj. oblika i veličine zrna depozita Ni i Cu na supstratima vršena su AFM mikroskopijom i na SEM-u (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-T20). Uzorci sa filmom Ni su radi otkrivanja granica zrna nagrizeni u rastvoru: 25ml H₂O, 25ml glac.CH₃COOH, 50ml HNO₃ u trajanju od 120 s. Filmovi Cu deponovani na supstratu krupnozrnog Cu nagrizeni su u rastvoru sastava: 2g K₂Cr₂O₇, 5ml NaCl (sat.), 8ml H₂SO₄ i 100ml H₂O, u trajanju od 60 s do 4 min [72].

7. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA

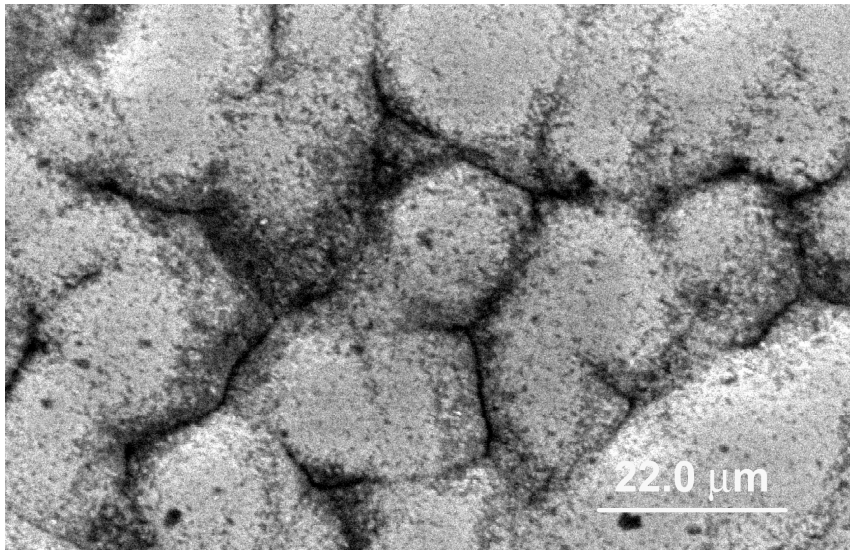
Eksperimentalna ispitivanja i rezultati se mogu podeliti u nekoliko celina:

- ispitivanje morfologije površine elektrodeponovanih filmova Ni i Cu
- ispitivanje tvrdoće supstrata odabranih za elektrohemijsku depoziciju
- ispitivanje tvrdoće kompozitnih sistema tvrdog filma na mekom supstratu (film ED Ni na Cu supstratu i film ED Cu na Cu supstratu)
- ispitivanje tvrdoće kompozitnih sistema mekog filma na tvrdom supstratu (film ED Ni na Si supstratima i film ED Cu na masivnom filmu ED Ni)
- ispitivanje tvrdoće kompozitnih sistema višeslojnih filmova Cu/Ni na Cu supstratu

7.1. Morfologija površine i struktura elektrodeponovanih filmova Ni i Cu

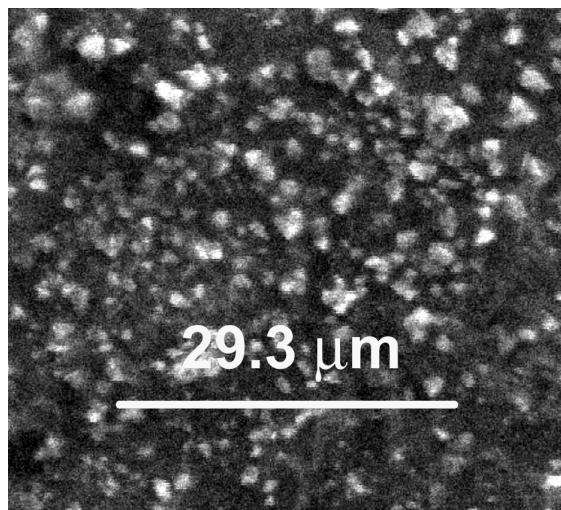
Struktura elektrodeponovanih filmova Ni i Cu zavisi od parametara elektrodepozicije kao što su: vrsta elektrolita, gustina struje, pH vrednost elektrolita i temperatura.

Na Sl.58. prikazan je izgled površine elektrodeponovanog filma Ni gustinom struje od 10 mA/cm^2 na supstratu Si. Može se zapaziti postojanje malih podstrukture koje se nazivaju "kolonije" i dubokih, širokih pukotina između njih. Te podstrukture se mogu definisati kao serije vrlo finih zrna koje imaju tendenciju ka grupisanju [73].



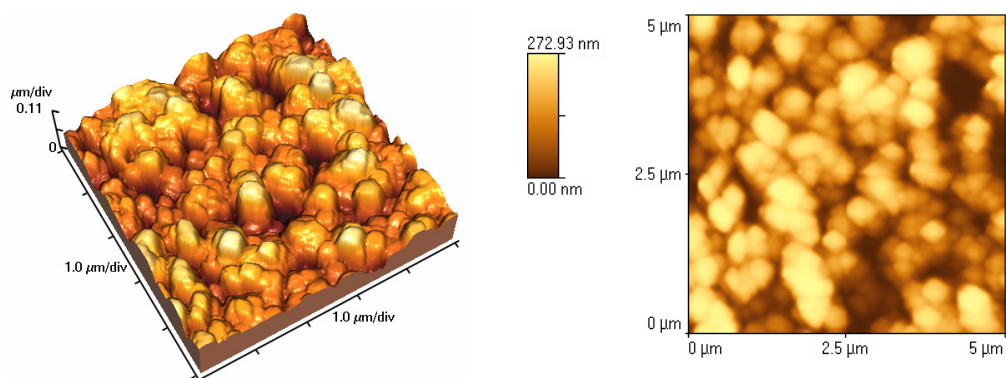
Slika 58. SEM prikaz morfologije površine elektrodepozita Ni dobijenog sa gustinom struje od $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; može se videti struktura kolonija zrna sa dubokim pukotinama između njih.

Nakon nagrivanja elektrodeponovanog filma Ni, može se primetiti smanjenje veličine struktura sa povećanjem dubine u sloju (Sl.59.) Veličina ovih struktura je u opsegu od 0.5 do 3 μm . Sa ove fotografije nije moguće odrediti da li su zapažene strukture granice zrna ili kolonije. Granica kolonije može biti granica zrna, ali granica zrna ne mora biti striktno definisana granicom kolonije, koja može sadržati više sitnijih zrna.



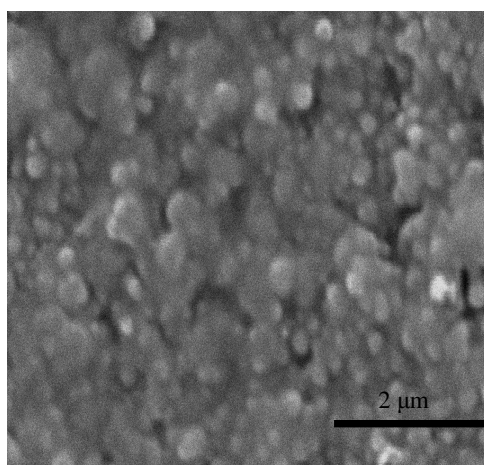
Slika 59. SEM prikaz površine filma Ni ($10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) nagrivanja 60 s.

Kolonije, koje imaju strukturu stubičastih zrna, sa dubokim pukotinama među njima mogu se jasno videti na Sl.60, na nagriženoj površini elektrodeponovanog filma Ni ($10 \mu\text{m}$, 10 mA/cm^2).



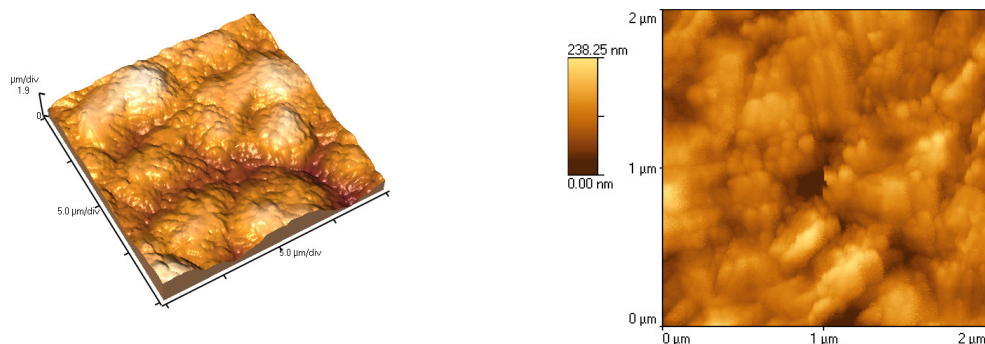
Slika 60. AFM topografija elektrodeponovanog filma Ni ($10 \mu\text{m}$, 10 mA/cm^2), hemijski nagrižanog u rastvoru za otkrivanje granica zrna u trajanju od 60 s, pokazuje strukturu stubičastih zrna.

Na Sl.61. prikazana je struktura filma Cu elektrodeponovanog gustom struje od 10 mA/cm^2 na supstratu Cu, nagrižanog radi otkrivanja granica zrna. Takođe se zapaža postojanje strukture stubičastih zrna, dimenzija od $0.5\text{-}1 \mu\text{m}$.

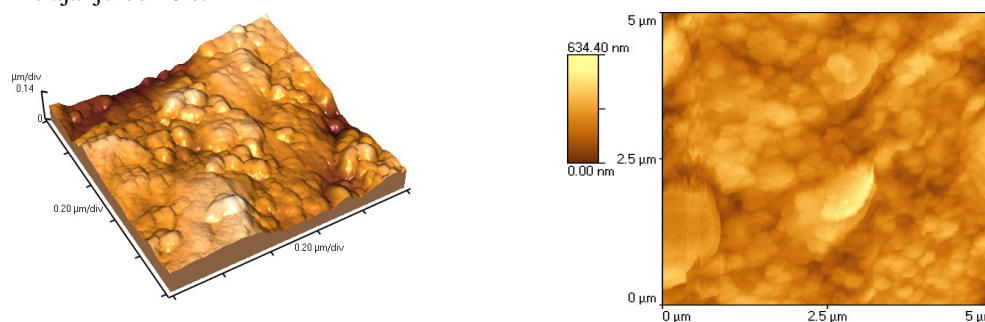


Slika 61. SEM prikaz površine filma Cu ($10 \mu\text{m}$, 10 mA/cm^2) nagrižane 180 s.

Slika 62. pokazuje morfologiju površine filma ED Cu ($10 \mu\text{m}$, 50 mA/cm^2), deponovanog na oksidisanjoj čeličnoj foliji. Film je nakon skidanja sa folije nagrizen u sredstvu za izazivanje granica zrna sa obe strane, tj. i sa strane sloja (a) i sa strane supstrata (b).



(a) AFM slika deponovanog (levo) i nagrizenog (desno) filma ED Cu ($10 \mu\text{m}$, 50 mA/cm^2), u trajanju od 20 s.

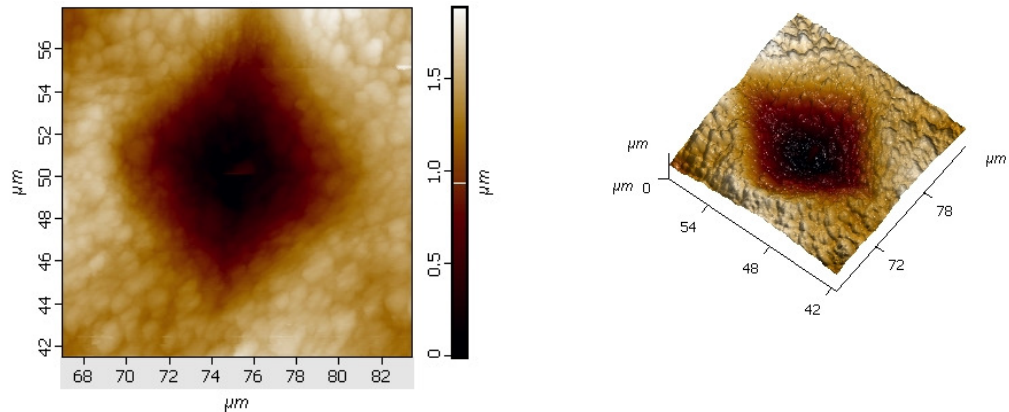


(b) AFM slika nagrizenog filma ED Cu ($10 \mu\text{m}$, 50 mA/cm^2), u trajanju od 20 s.

Slika 62. Morfologija površine nagrizenog ED Cu filma sa strane sloja (a) i sa strane supstrata (b)

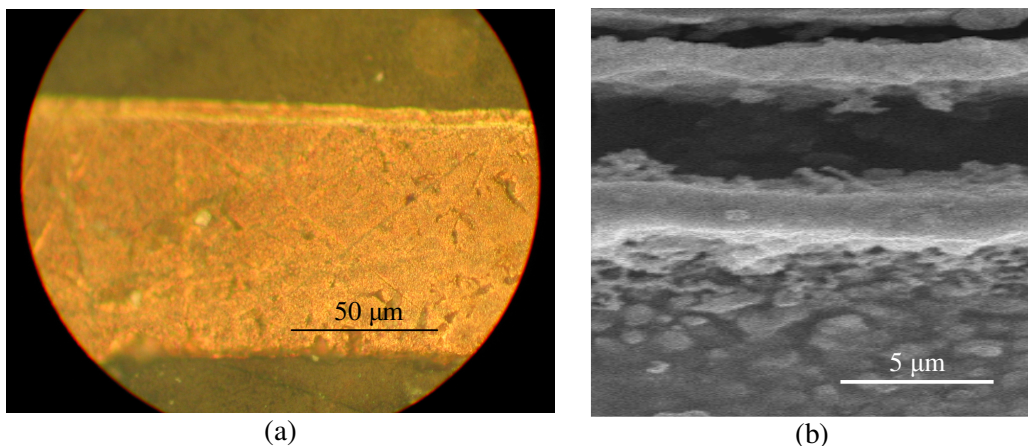
Sa AFM slika se može primetiti postojanje manjih zrna unutar kolonija, procenjenih dimenzija na oko 100 nm , pa materijal pripada klasi nanokristalnih materijala.

Na Sl.63. i Sl.64. prikazane su mikrostruktura i morfologija poprečnog preseka višeslojnih filmova Ni/Cu. AFM slika otiska na nagriženom poslednjem sloju Cu višeslojnog filma Ni/Cu (Sl.63), potvrđuje stubičastu strukturu zrna dimenzija od 0.5-1.5 μm .



Slika 63. AFM slika otiska na nagriženom sloju Cu, višeslojnog filma Ni/Cu (debljina sloja 300nm, debljina filma 5 μm), potvrđuje stubičastu strukturu depozita.

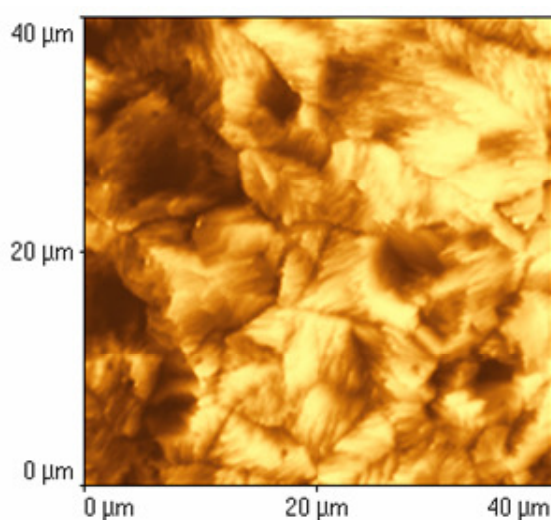
Na Sl.64.a. prikazan je poprečni presek višeslojne strukture Ni/Cu/Ni (2 μm /5 μm /2 μm) na Cu supstratu. Sloj ED Cu je selektivno nagrižen i slojevi Ni se jasno vide kao svetli slojevi na Sl.64.b.



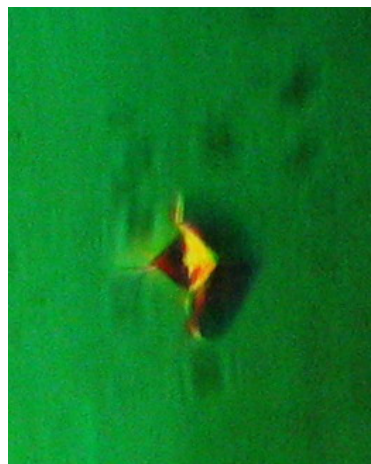
Slika 64. Fotografija poprečnog preseka kompozitnog sistema Ni/Cu/Ni (2 μm /5 μm /2 μm) na Cu supstratu sa optičkog mikroskopa u reflektovanoj svetlosti (a). SEM prikaz dela poprečnog preseka istog sistema. Elektrodeponovani sloj Cu i supstrat Cu su selektivno nagrizani u odnosu na ED Ni u kiselom rastvoru tiouree na 40°C (b).

7.2. Određivanje apsolutne tvrdoće supstrata

Testovi utiskivanja na svim uzorcima (supstratima i kompozitnim sistemima film-supstrat) su izvedeni Vickersovom dijamantskom piramidom. Odabrani supstrati su po svojoj kristalnoj strukturi veoma različiti. Kod utiskivanja na polikristalnom Cu supstratu, ne mora se voditi računa o orijentaciji utiskivača, dok se utiskivanje na monokristalnim supstratima Si mora izvoditi pod određenim pravilima. Mehaničke osobine monokristala zavise od kristalografske orijentacije i orijentacija utiskivača je odabrana tako da dijagonala otiska bude paralelna sa primarnim zaravnjenjem (*flat*) za obe orijentacije Si (tj. dijagonale su paralelne sa $\langle 110 \rangle$ pravcem [74]).



Hladno valjani polikristalni Cu supstrat, nagrižen



Otisak na monokristalnom Si (100)

Slika 65. Uzorci Cu i Si korišćeni kao supstrati

Srednja vrednosti dijagonale otiska (d u μm), je izračunata iz nekoliko nezavisnih merenja na svakom uzorku pri različitim opterećenjima, P (izraženo u kgf). Kompozitna tvrdoća, H_C , izražena u VHN (Vickersov broj tvrdoće), izračunava se korišćenjem formule:

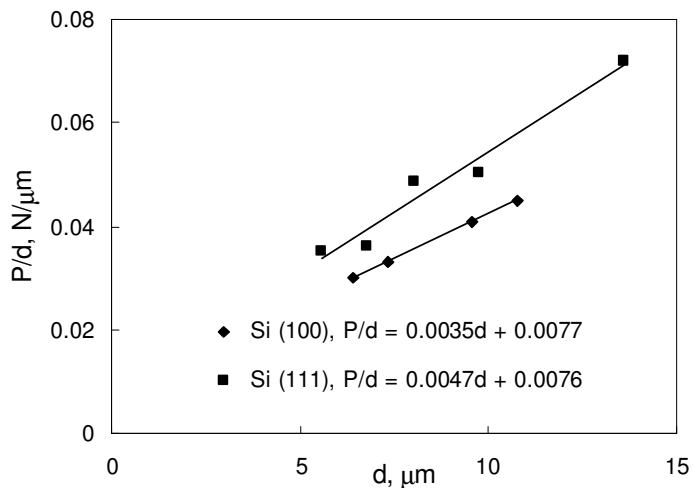
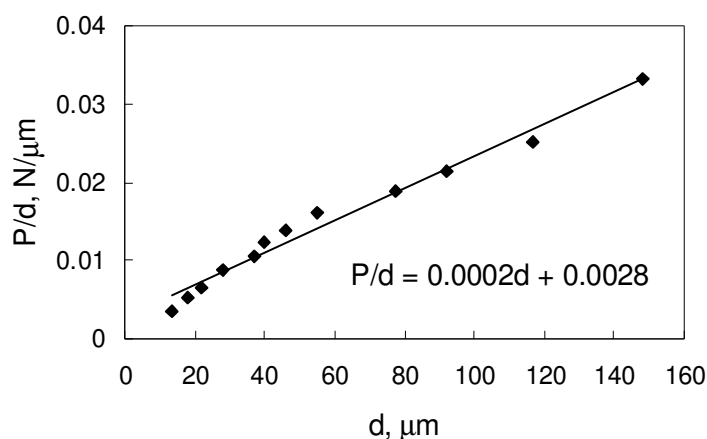
$$H_C = 1.8544 P \cdot d^{-2} \quad (79)$$

gde je broj 1.8544 geometrijska konstanta za Vickersov tip utiskivača.

Klasičan Mejerov zakon, j-na (14) se pokazao nedovoljnim za analizu eksperimentalnih podataka dobijenih merenjem mikrotvrdoće. Prema literaturi [53], model proporcionalnog otpora uzorka (PSR), autora Li i Bradta, je pogodan za opisivanje varijacije mikrotvrdoće sa opterećenjem. Prema PSR modelu, opterećenje P je povezano sa veličinom otiska d na sledeći način:

$$P = a_1 d + (P_c / d_0^2) d^2 \quad (80)$$

U ovoj jednačini P_c predstavlja kritično primenjeno opterećenje iznad kojeg mikrotvrdoća postaje nezavisna od opterećenja, i d je odgovarajuća dužina dijagonale otiska. Grafik zavisnosti P/d od d predstavlja pravu liniju čiji nagib daje vrednost potrebnu za izračunavanje mikrotvrdoće nezavisne od opterećenja.



Slika 66. Zavisnost P/d od d za različite supstrate prema modelu proporcionalne otpornosti uzorka (PSR model) [53].

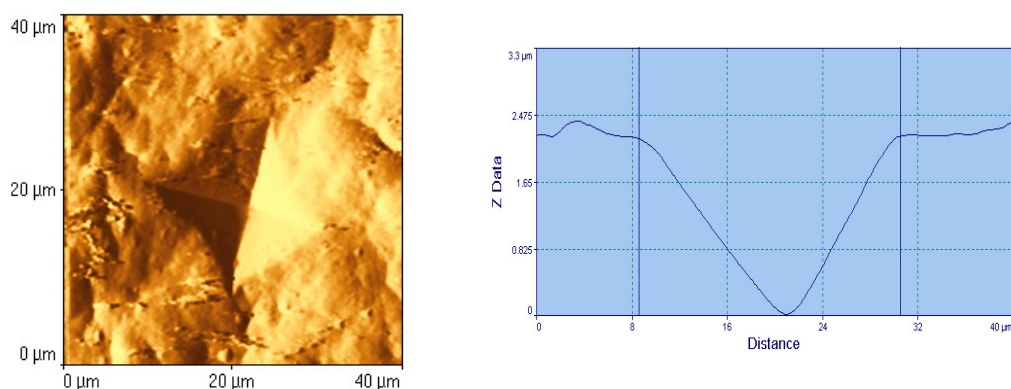
Na Sl. 66. prikazane su zavisnosti P/d od d za tri odabrana supstrata: polikristalni hladno valjani Cu (Sl. 66.a), i monokristalni Si orijentacija (100) i (111), (Sl. 66.b). Linearna zavisnost je potvrđena za sva tri supstrata. Nagib prave daje vrednost P_c / d_0^2 , koja kada se pomnoži sa geometrijskim faktorom 1.8544, prema j-ni (80), daje vrednost mikrotvrdoće supstrata koja je nezavisna od opterećenja, H_S .

7.3. KOMPOZITNA TVRDOĆA I TVRDOĆA FILMA

7.3.1. Kompozitni sistemi tvrdog filma na mekom supstratu

7.3.1.1. Film ED Ni na polikristalnom Cu supstratu

ED film Ni na polikristalnom supstratu Cu je tip kompozitnog sistema tvrdog filma na mekom supstratu. Odziv celokupnog sistema na testiranje utiskivanjem, pa prema tome i odziv filma, zavisi od načina deformisanja supstrata. U slučaju deformacije mekog metalnog supstrata Cu, karakteristična je pojava uvlačenja filma u supstrat (*sink-in*), što se može videti na Sl.67. Opterećenje pri utiskivanju za film prikazan na ovoj slici je bilo dovoljno veliko da su plastično deformisani i film i supstrat.

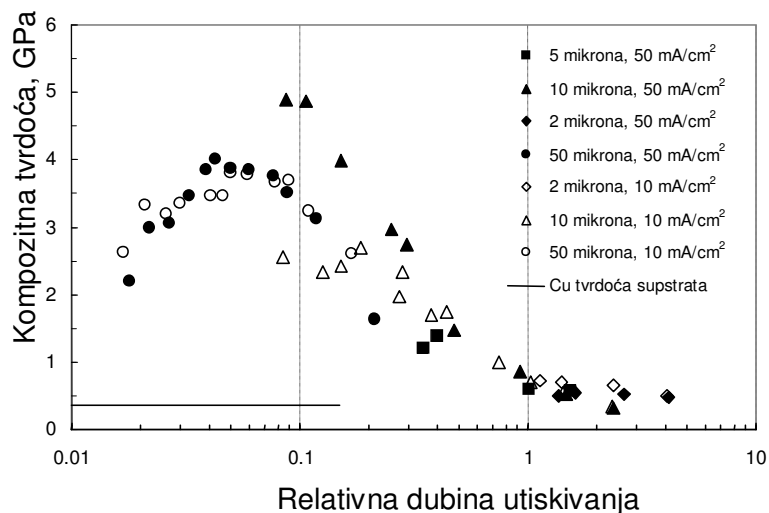


Slika 67. AFM topografija indenta za kompozitni sistem ED Ni ($10 \mu\text{m}$, 50 mA/cm^2) supstrat Cu. Primenjeno opterećenje je 0.90 N (slika levo). Na slici desno prikazan je odnos dijagonale i dubine otiska koji iznosi $h \sim d/7$ (length / Z_{max}).

Analizirana je zavisnost kompozitne tvrdoće sistema prevlake Ni na supstratu Cu od vrste elektrolita za depoziciju, gustine struje i debljine filma Ni.

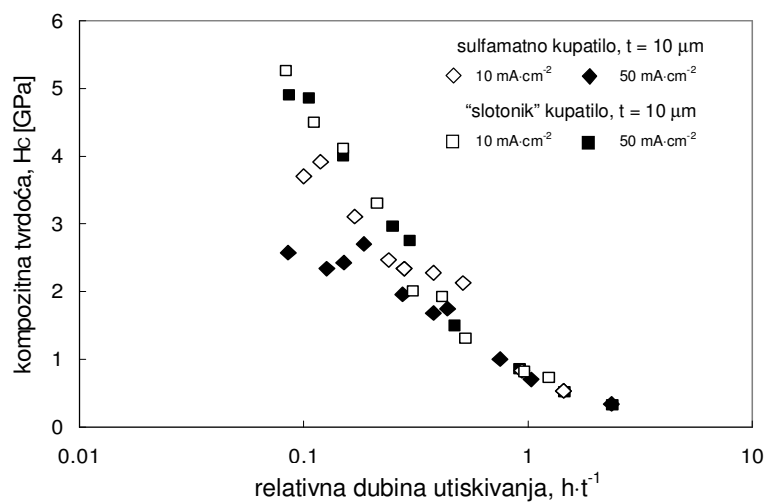
Promena kompozitne tvrdoće H_c , sa relativnom dubinom utiskivanja, koja se izražava kao dubina utiskivanja (h) podeljena debljinom filma (t), h/t , za Ni filmove iz sulfamatnog kupatila prikazana je na Sl. 68. Filmovi su debljina od 2 do $50 \mu\text{m}$ i deponovani su različitim gustinama struje: 10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2 .

Za male dubine utiskivanja ($h/t \leq 0.1$), pretpostavlja se dominantan uticaj filma u odgovoru na deformaciju. Tvrdoća filma se povećava do određene relativne dubine utiskivanja (< 0.1) što se objašnjava deformacionim ojačavanjem filma. Filmovi deponovani sa većom gustinom struje (50 mA/cm^2) pokazuju veće vrednosti tvrdoće u odnosu na filmove deponovane gustinom struje od 10 mA/cm^2 . Sa povećanjem dubine utiskivanja ($h/t > 0.1$), kompozitna tvrdoća se smanjuje do dostizanja vrednosti tvrdoće supstrata ($H_s = 0.37 \text{ GPa}$), što je prikazano neprekidnom linijom na Sl. 68.



Slika 68. Promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom indentacije za slojeve Ni različite debljine dobijene iz sulfamatnog kupatila na Cu supstratu.

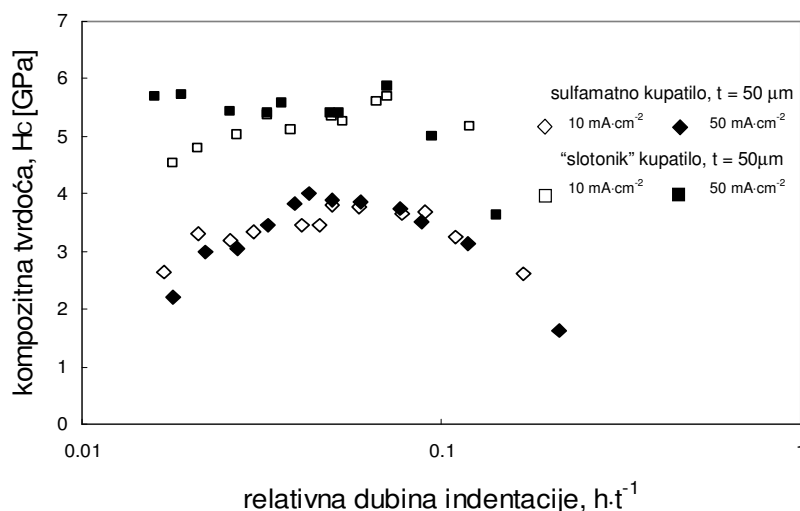
Na Sl. 69. je grafički prikazana promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja, za filmove debljine 10 μm koji su deponovani iz različitih kupatila, tj. sulfamatnog i sulfatnog (Slotonik 20), za dve različite gustine struje: 10 mA/cm² i 50 mA/cm².



Slika 69. Zavisnost kompozitne tvrdoće od relativne dubine utiskivanja za filmove Ni na Cu supstratu. Ni je deponovan iz sulfamatnog i sulfatnog kupatila, "Slotonik 20".

Sa Sl. 69. se može videti da u svim slučajevima, kompozitna tvrdoća, H_C , opada sa relativnom dubinom utiskivanja h/t , što je karakteristika ovog tipa sistema tj. načina plastične deformacije supstrata i male debljine filma. Sistem sa filmom deponovanim iz komercijalnog sulfatnog kupatila Slotonik 20 pokazuje veću vrednost kompozitne tvrdoće, što se može objasniti odabranom kombinacijom dodatih aditiva za dobijanje filmova visoke tvrdoće.

Promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja pod istim uslovima, ali sada za filmove debljine 50 μm , prikazana je na Sl. 70.



Slika 70. Zavisnost H_c od relativne dubine utiskivanja za filmove Ni debljine 50 μm na Cu podlozi, deponovane iz sulfatnog i "Slotonik 20" kupatila.

Oblast kompozitne tvrdoće, gde relativna dubina utiskivanja ima vrednost manju od 0.1, je oblast gde dominira uticaj filma. Sa Sl. 70. se može videti da sistem sa filmom iz Slotonik 20 kupatila ima veće vrednosti kompozitne tvrdoće u odnosu na film iz sulfatnog kupatila. U ovoj oblasti je karakteristično povećanje kompozitne tvrdoće sa opterećenjem do izvesne vrednosti relativne dubine utiskivanja, što se objašnjava pojavom ojačavanja deformacijom. Postojanje prevoja, koje je mnogo izraženije za filmove iz sulfatnog kupatila, govori o graničnoj vrednosti relativne dubine utiskivanja, iznad koje se za sledeća veća opterećenja, mora uvažiti uticaj supstrata u određivanje tvrdoće.

Povećanje gustine struje u kupatilu, dovodi do smanjenja veličine zrna u filmu, što se manifestuje povećanjem vrednosti tvrdoće. Filmovi dobijeni sa gustinom struje od 50 mA/cm^2 , imaju veću tvrdoću u odnosu na filmove dobijene sa gustinom struje od 10 mA/cm^2 .

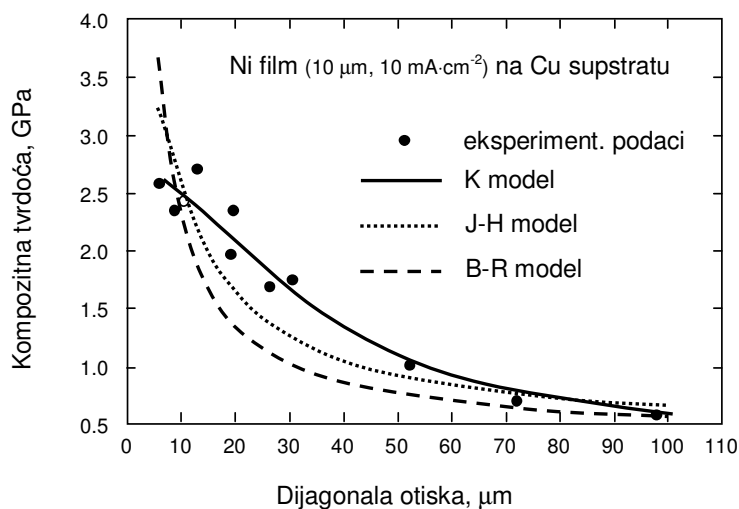
Zapaženo je da slojevi Ni iz sulfatnog kupatila debljina većih od 50 μm ostaju kontinualni i imaju dobru adheziju na Cu podlozi. Sa druge strane, filmovi Ni deponovani iz Slotonik kupatila, sa debljinama većim od 50 μm , počinju da se ljušte stvaranjem ispupčenih ostrvaca.

Ovo ukazuje da u filmovima Ni deponovanim iz Slotonik kupatila postoji značajno unutrašnje naprezanje na sabijanje. Rezidualno naprezanje u slojevima Ni deponovanim iz sulfatnog kupatila je značajno manje. Jedan od mogućih razloga zašto je tvrdoća prevlaka dobijenih iz Slotonik kupatila veća, je i taj što uskladištena energija unutrašnjeg naprezanja ojačava prevlake.

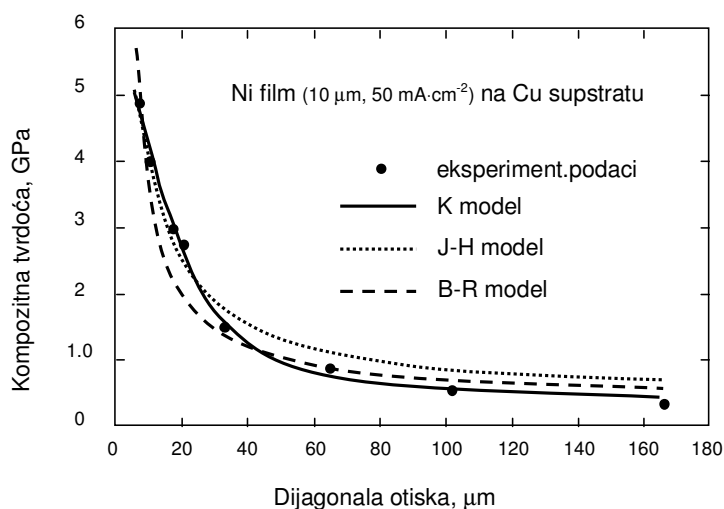
Primena kompozitnih modela tvrdoće

Promena kompozitne tvrdoće H_c sa dijagonalom otiska, d , za filmove Ni, debljine $10\ \mu\text{m}$, elektrohemijski deponovane sa gustinama struje $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ i $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$, prikazana je na Sl. 71. Eksperimentalni podaci za ove sisteme fitovani su prema različitim kompozitnim modelima: Jenson-Hogmarka (J-H), Barnet-Rikerbija (B-R) i modelu Korsunskog (K). Zbog visoke vrednosti odnosa H_F/H_S usvojeno je $C = 0.5$, u prameni J-H modela.

Tvrdoća bakarnog supstrata je prethodno određena i ona iznosi $0.37\ \text{GPa}$.



a.



b.

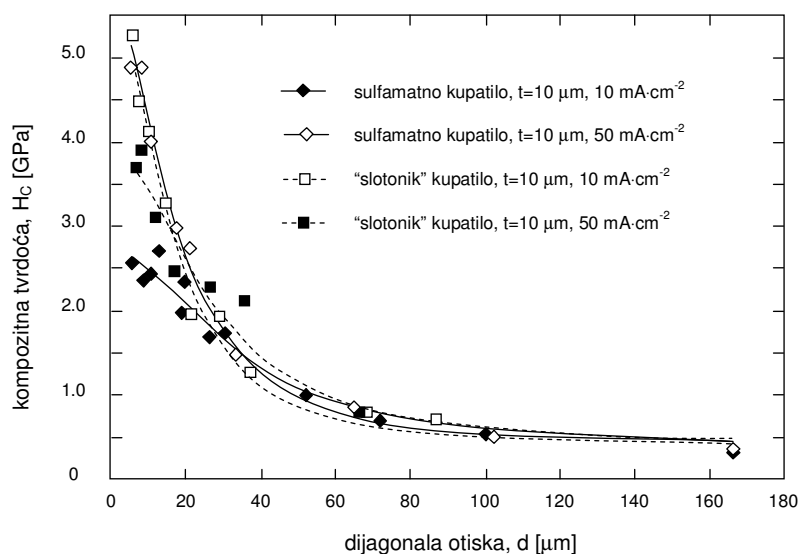
Slika 71. Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće, H_c , kao funkcije dužine dijagonale indenta, d , za dva različita filma Ni na hladno valjanom Cu supstratu. Filmovi imaju istu debljinu od $10\ \mu\text{m}$ ali su deponovani različitim gustinama struje: $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a.) i $50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b.) Teorijski opisi (linije) prema različitim kompozitnim modelima tvrdoće su takođe prikazani na slikama.

Kao što se može videti sa Sl. 71, model Korsunskog daje najbolje rezultate u odnosu na sve kompozitne modele. U T.11. prikazani su rezultati fitovanja prema različitim modelima za dva ED filma. Standardna greška fitovanja, data u istoj tabeli, takođe ukazuje na K-model kao model koji najbolje opisuje ovaj kompozitni sistem.

Tabela 11. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za ED film Ni na Cu supstratu prema odabranim modelima.

	J-H model	Standardna greška merenja	B-R model	Standardna greška merenja	K model	Standardna greška merenja
elektrodeponovani Ni film (10 μm , 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) na Cu supstratu						
$H_F(\text{GPa})$	3.29	± 0.23 (7.1%)	3.06	± 0.24 (7.9%)	2.68	± 0.11 (4.1%)
C	0.5	-	-	-	-	-
k'	-	-	-	-	0.0087	± 0.0017 (20%)
elektrodeponovani Ni film(10 μm , 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) na Cu supstratu						
$H_F(\text{GPa})$	5.25	± 0.15 (2.8%)	4.18	± 0.17 (4.1 %)	5.4	± 0.12 (4.1%)
C	0.5	-	-	-	-	-
k'	-	-	-	-	0.029	± 0.002 (8,2%)

Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_C , u funkciji veličine dijagonale otiska, d , za elektrodeponovane filmove iz sulfamatnog i kupatila Slotonik 20, date su na Sl. 72. Filmovi su debljine 10 μm , dobijeni različitim gustinama struje: 10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2 .



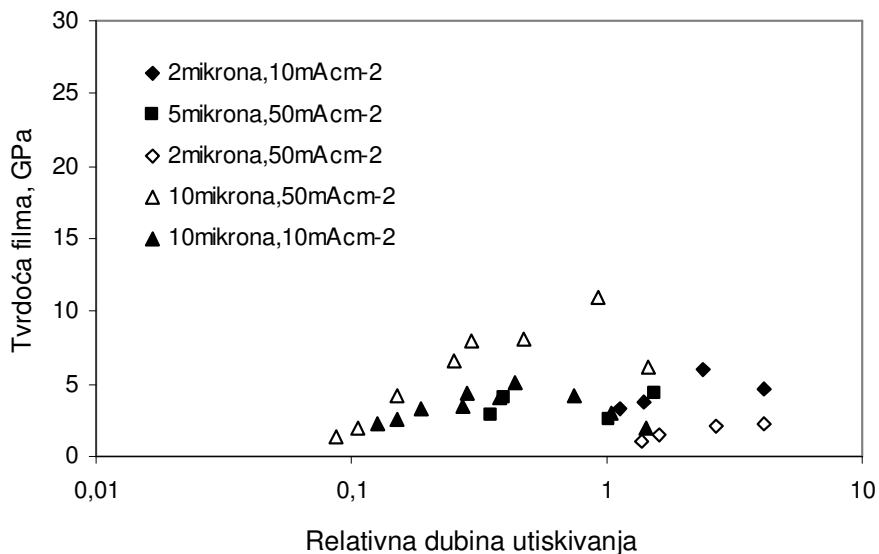
Slika 72. Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_C kao funkcije dijagonale indenta, d , za elektrodeponovani Ni film na supstratu Cu. Filmovi imaju istu debljinu 10 μm , ali su deponovani iz različitih elektrolita sa raznim gustinama struje kao što je naznačeno na grafiku.

Eksperimentalni rezultati su fitovani prema modelu Korsunskog, koji je opisan j-nom (78). Dobijene vrednosti apsolutne tvrdoće filma, H_F su prikazane u T. 12.

Tabela 12. Vrednosti tvrdoće Ni filma i parametra k' dobijene fitovanjem eksperimentalnih rezultata prema modelu Korsunskog za oba tipa elektrolita. Data je i vrednost standardne greške fitovanja.

sulfamatno kupatilo, $t = 10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		
H_F	2.68	$\pm 1.1 \cdot 10^{-1}$ (4.1%)
k'	0.0087	$\pm 1.7 \cdot 10^{-3}$ (20%)
sulfamatno kupatilo, $t = 10 \mu\text{m}$, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		
H_F	5.40	$\pm 1.2 \cdot 10^{-1}$ (4.1%)
k'	0.0290	$\pm 2.0 \cdot 10^{-3}$ (8.2%)
"Slotonik 20" kupatilo, $t = 10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		
H_F	3.88	$\pm 2.5 \cdot 10^{-1}$ (6.6%)
k'	0.013	$\pm 3.8 \cdot 10^{-3}$ (27.7%)
"Slotonik 20" kupatilo, $t = 10 \mu\text{m}$, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		
H_F	5.69	$\pm 2.5 \cdot 10^{-1}$ (4.4%)
k'	0.038	$\pm 5.7 \cdot 10^{-3}$ (15%)

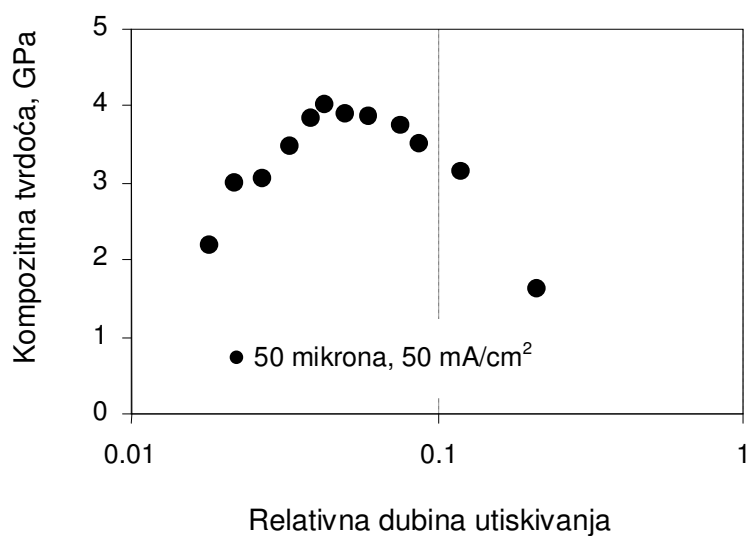
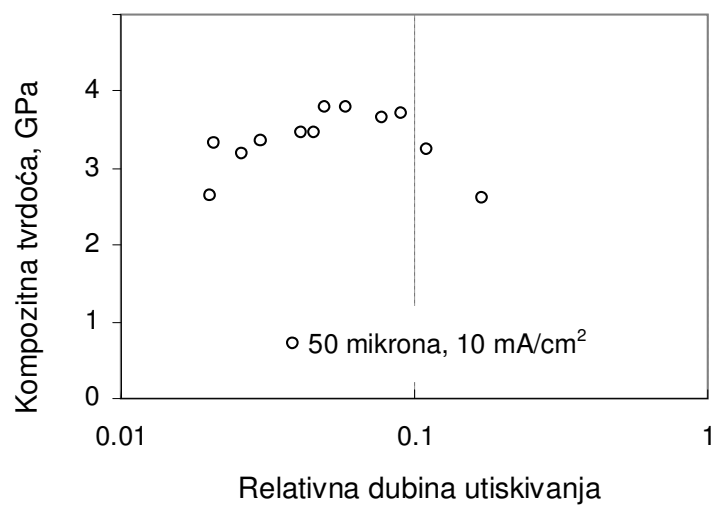
Prema modelu Chicot-Lesage, koji je opisan j-nom (63), moguće je izračunati tvrdoću filma samo iz rezultata testova mikrotvrdoće (tj. iz određivanja veličine dijagonale otiska). Za sistem ED Ni – Cu supstrat (tvrda prevlaka na mekom supstratu), prema ovom modelu, granica uticaja supstrata je zadata uslovom $t/d = 1$. Zato je u ovom slučaju model primenljiv za filmove debljine do $10 \mu\text{m}$. Zavisnost izračunate tvrdoće filma, H_F , prema C-L modelu, od relativne dubine utiskivanja, h/t , za različite debljine filmova, t , različita primenjena opterećenja i različite gustine struje elektrodepozicije je prikazana na Sl. 73.



Slika 73. Izračunate vrednosti tvrdoće filma elektrodeponovanog Ni na Cu supstratu prema modelu Chicot-Lesage [66,67]. Filmovi različitih debljina su elektrodeponovani različitim gustinama struje (10 mA/cm² i 50 mA/cm²) kao što je navedeno na dijagramu.

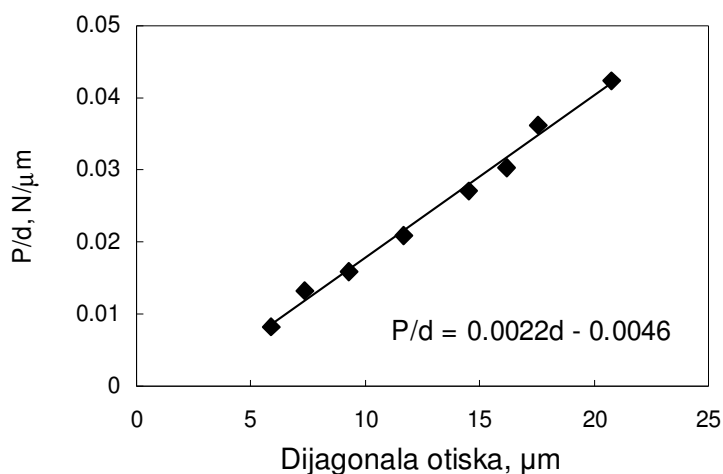
Vrednosti dobijene kao rezultati za tvrdoću filma H_F , nisu konstantne, već zavise od primenjenog opterećenja. Prema autorima modela C-L, varijacije tvrdoće filma sa opterećenjem mogu se povezati sa fizičkim fenomenima kao što su efekat veličine otiska, pucanje filma u okruženju otiska, elastični doprinos supstrata za najmanja opterećenja ili lom filma pri najvećim opterećenjima.

Karakter promene kompozitne tvrdoće za deblje filmove ($t = 50 \mu\text{m}$) elektrodeponovanog Ni na hladno valjanom Cu supstratu se potpuno razlikuje od karaktera promene tvrdoće za tanke filmove ($t \leq 10 \mu\text{m}$), što je prikazano na Sl.74. Prethodno navedeni kompozitni modeli tvrdoće ne mogu se primeniti za izračunavanje tvrdoće filma.

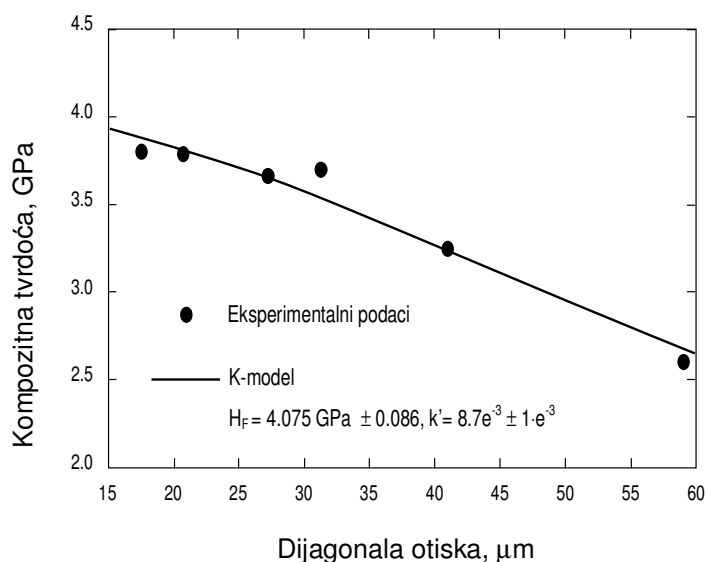


Slika 74. Promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja za elektrodeponovane filmove veće debljine (50 μm) na Cu supstratu. Filmovi su deponovani dvema gustinama struje: 10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2 , kao što je naznačeno na dijagramima.

Karakter promene kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja omogućava razdvajanje dve oblasti kompozitne tvrdoće iz eksperimentalnih podataka: oblast dominantnog uticaja filma za male dubine utiskivanja (< 0.1) i oblast uticaja kompozita na većim dubinama utiskivanja, do supstrata.



a. PSR model za male dubine utiskivanja, $h < 0.08t$.



b. Model Korsunskog za veće dubine utiskivanja, $h > 0.08t$.

Slika 75. Određivanje tvrdoće filma Ni veće debljine ($50 \mu\text{m}$) na Cu supstratu. Film je deponovan pri gustini struje od $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Sl. 74. pokazuje promenu kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja za dva filma elektrodeponovanog Ni veće debljine ($50 \mu\text{m}$). Filmovi su deponovani pod uslovima različite gustine struje: $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ i $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Na oba grafika se može zapaziti postojanje prevojne tačke, koje ukazuje na promenu karaktera kompozitne tvrdoće, odnosno kompozitnog sistema. Za male dubine utiskivanja, u kompozitnoj tvrdoći dominira uticaj filma, do prevojne tačke (primeniće se PSR model [53]). Ostale eksperimentalne tačke, koje pripadaju regionu većih dubina indentacije i rastućeg uticaja supstrata u kompozitnoj tvrdoći biće fitovane modelom Korsunskog koji za ovaj sistem daje najbolje rezultate). Grafici koji pokazuju određivanje tvrdoće filma za deblje elektrodeponovane filmove Ni na Cu supstratu, su prikazani na sledećoj Sl. 75., za filmove dobijene pri gustini struje od $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Na osnovu karaktera promene kompozitne tvrdoće sa primenjenim opterećenjem tj. preko veličine dijagonale otiska, mogu se odabrati dve oblasti za analizu gde je granica oblasti uočena prevojna tačka:

- oblast pri površini filma za koju je dubina utiskivanja manja od 8 % od ukupne dubine indentacije ($h < 0.08t$)
- i druga oblast za veće dubine utiskivanja tj. deo filma bliži kontaktnoj površini film-supstrat.

Na Sl. 75.a. je grafik prema PSR modelu za male dubine utiskivanja tj. za oblast u blizini površine filma. Iz primenjenog modela i dobijenih rezultata sa Sl.75.a, može se odrediti apsolutna tvrdoća filma u ovom regionu prema $P_c/d_0^2 = 0.0022 \text{ N}/\mu\text{m}^2$, i iz toga sledi da je tvrdoća filma $H_F = 4.08 \text{ GPa}$. Na drugoj Sl. 75.b. izvršeno je fitovanje ostalih eksperimentalnih tačaka za veće dubine utiskivanja prema modelu Korsunskog tj. za deo filma u oblasti bližoj supstratu. Iz primenjenog modela dobija se vrednost tvrdoće filma $H_F = 4.075 \text{ GPa} \pm 0.086$, i vrednost parametra k' od $8.7 \text{ e}^{-3} \pm 1 \text{ e}^{-1}$. Može se zaključiti da postoji dobro slaganje rezultata za tvrdoću filma u oba analizirana regiona debljine filma što ukazuje na valjanost primenjene procedure na elektrodeponovane filmove Ni većih debljina na mekom supstratu Cu.

Za debeo film Ni ($50\mu\text{m}$) elektrodeponovan većom gustinom struje od $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, primenjena je ista procedura za izračunavanje tvrdoće filma. Rezultati su kao što sledi:

- za male dubine utiskivanja ($h < 0.08t$), vrednost P_c/d_0^2 iznosi $0.0025 \text{ N}/\mu\text{m}^2$ i prema tome tvrdoća filma je $H_F = 4.63 \text{ GPa}$.
- Za veće dubine utiskivanja ($h > 0.08t$) primenom K-modela, dobija se $H_F = 4.31 \text{ GPa} \pm 0.12$ i $k' = 8.7 \text{ e}^{-3} \pm 1 \text{ e}^{-1}$.

Slaganje između ove dve vrednosti za tvrdoću filma ukazuje na dobar pristup u analiziranju eksperimentalnih podataka mikrotvrdoće za debele filmove elektrodeponovanog Ni na Cu supstratu.

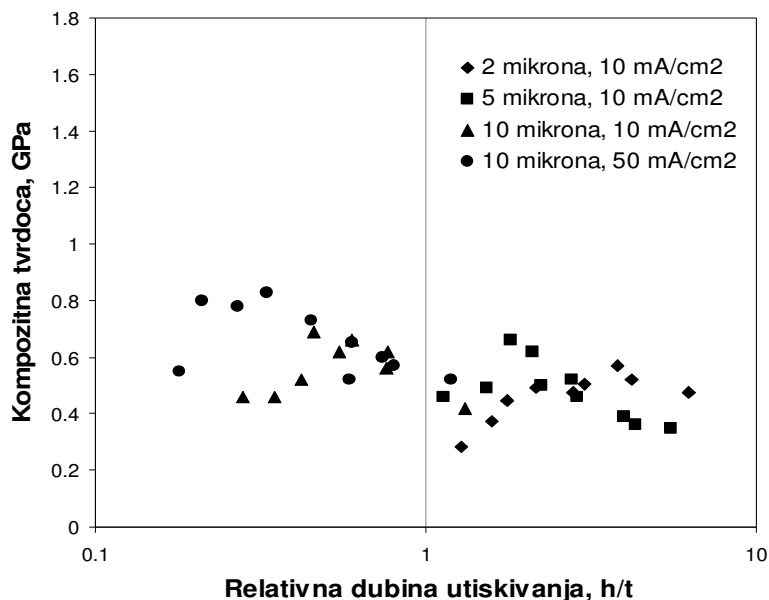
Ovim pristupom analizi eksperimentalnih podataka mikrotiskivanja za debeo sloj elektrodeponovanog Ni na Cu supstratu pokazuje da supstrat doprinosi kompozitnoj tvrdoći na relativnoj dubini utiskivanja od aproksimativno $0.08 t$. Lebouvier et al. [75], su koristeći dvodimenzioni kinematički metod za potpuno plastičnu deformaciju utiskivanjem, utvrdili da je pravilo $0.1 \cdot t$ (pravilo jedne desetine debljine), vrednost dubine u filmu za koju je doprinos supstrata zanemarljiv, dobra aproksimacija kada je $\sigma_C / \sigma_S > 10$, gde su σ_C i σ_S granice popuštanja materijala filma i supstrata respektivno. Kada je $\sigma_C / \sigma_S < 10$, primena pravila $0.1 \cdot t$ je diskutabilna. Prema literaturi [38,75,76], sistem ED Ni-Cu supstrat ima $\sigma_C / \sigma_S < 10$, pa prema tome, supstrat učestvuje u kompozitnoj tvrdoći ranije tj. pre nego dubina indentacije dostigne $0.1 \cdot t$.

7.3.1.2. Film ED Cu na polikristalnom Cu supstratu

Sistem elektrodeponovanog Cu na polikristalnom Cu supstratu takođe predstavlja tip sistema tvrdog filma na mekom supstratu zbog strukture ED filma Cu koja je nanokristalna (prema Hol-Pečovoj relaciji, j-na (5), sa smanjenjem veličine zrna, povećavaju se granica popuštanja i tvrdoća materijala).

Analizirana je zavisnost kompozitne tvrdoće sistema filma Cu na supstratu Cu od debljine filma Cu, gustine struje i temperature pri kojoj se odvijala elektrohemijaska depozicija.

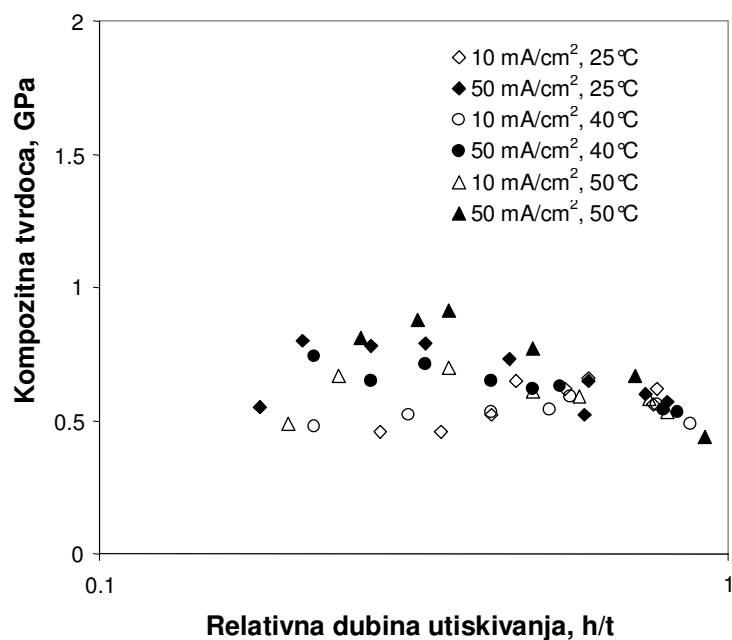
Na Sl.76. prikazana je promena kompozitne tvrdoće, H_c , sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , za filmove ED Cu na Cu supstratu debljina od 2 do 10 μm , gde su filmovi debljine 10 μm deponovani sa dve gustine struje 10 i 50 mA/cm^2 .



Slika 76. Promena kompozitne tvrdoće ED filma Cu na Cu supstratu za različite debljine filma i gustinu struje

Za male dubine utiskivanja ($h/t \leq 0.1$), pretpostavlja se dominantan uticaj filma u odgovoru na deformaciju. Film elektrodeponovanog Cu ima niže vrednosti tvrdoće u odnosu na film elektrodeponovanog Ni što zaključujemo iz vrednosti kompozitne tvrdoće, gde za filmove debljine do 10 μm , ne ulazimo u oblast preovlađujućeg uticaja filma. Dominantan uticaj supstrata ($h/t \geq 1$) je izmeren za filmove ED Cu debljine 2 i 5 μm .

Ispitivanje uticaja temperature i gustine struje pri elektrohemijaskoj depoziciji na mehaničko svojstvo tvrdoće ED filma Cu, izvršeno je na filmovima debljine od 10 μm , za temperature 25, 40 i 50°C i gustine struje 10 i 50 mA/cm^2 , kao što se može videti na Sl.77.



Slika 77. Ispitivanje kompozitne tvrdoće ED filma Cu za različite vrednosti gustine struje (10 i 50 mA/cm²) i temperature pri kojima je vršena elektrohemijaska depozicija (25°C, 40°C, 50°C)

Sa Sl.77. se može zaključiti da se sa povećanjem gustine struje povećava kompozitna tvrdoća, što ukazuje na promenu mikrostrukture filma tj. smanjenje veličine zrna i povećanje tvrdoće filma. Promena temperature sa 25°C do 50°C ne utiče mnogo na vrednost kompozitne tvrdoće. Može se reći da sa porastom temperature u ovom opsegu, dolazi do malog povećanja kompozitne tvrdoće.

Fitovanjem eksperimentalnih rezultata prema modelu Korsunskog (K model) dobijaju se vrednosti tvrdoće filmova debljine 10 µm deponovanih gustinama struje 10 i 50 mA/cm², kao u tabeli 13.

Tabela 13. Rezultati fitovanja prema K modelu za Cu film debljine 10 µm pri gustinama struje 10 i 50 mAcm⁻² na Cu supstratu.

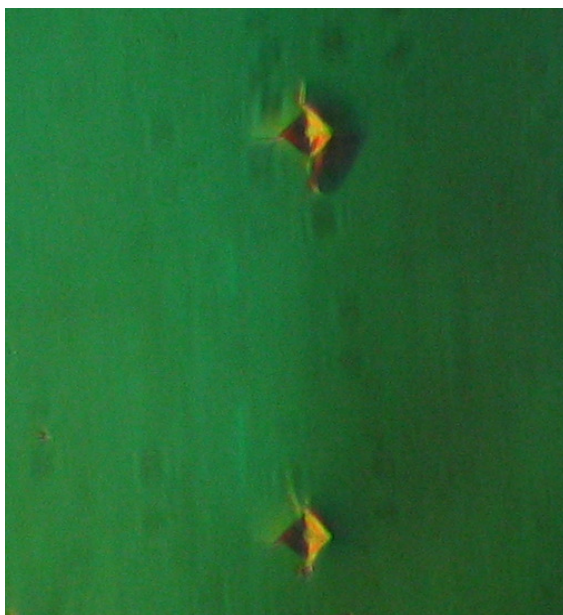
	K model	standardna greška
Elektrodeponovani Cu film (10 µm, 10mA·cm ⁻²) na Cu supstratu		
H _F (GPa)	0.58	±0.057 (9.48%)
k'	5.5e-4	±0.0013 (245.9%)
Elektrodeponovani Cu film (10 µm, 50mA·cm ⁻²) na Cu supstratu		
H _F (GPa)	0.86	±0.025 (2.9%)
k'	3.6e-3	±6.5e-4 (18.12%)

7.3.2. Kompozitni sistemi mekog filma na tvrdom supstratu

7.3.2.1. Film ED Ni na monokristalnom supstratu Si

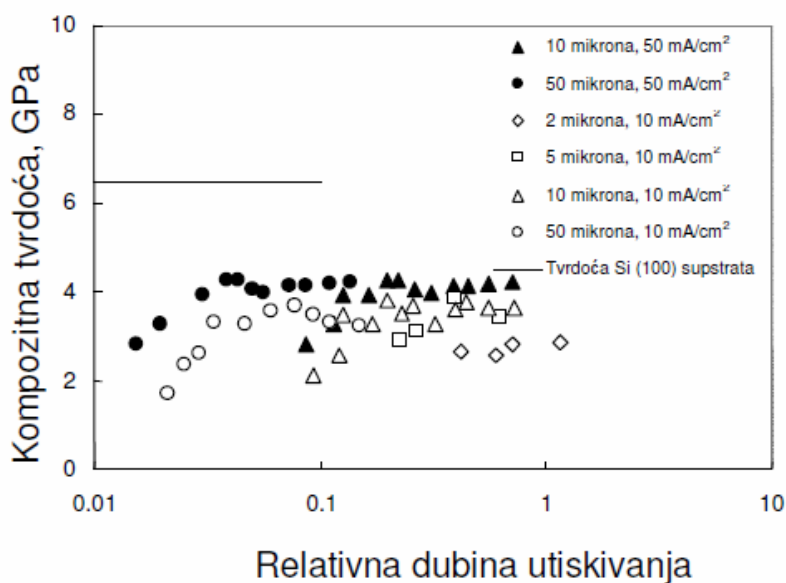
Eksperimenti određivanja mikrotvrdoće izvršeni su Vickersovim dijamantskim utiskivačem na supstratima monokristalnog Si orijentacija (100) ili (111) i kompozitnim sistemima koji se sastoje od elektrodeponovanog Ni filma na supstratu monokristalnog Si.

Testovi mikrotiskivanja izvršeni su na monokristalnom Si pod uslovom da dijagonala otiska bude paralelna sa primarnim zaravnjenjem, tj. dijagonale su paralelne $\langle 110 \rangle$ pravcu za supstrate obe ispitivane orijentacije. Ovo je iz razloga što mehaničke osobine monokristala zavise od kristalografske orijentacije i tokom eksperimenata o ovome se striktno vodilo računa [74].



Slika 78. Fotografija otiska nakon utiskivanja na Si (100) pri opterećenju od 40 p, sa metalografskog mikroskopa (uvećanje 500x). Dijagonala utiskivača je paralelna $\langle 110 \rangle$ pravcu u (100) ravni monokristalnog Si.

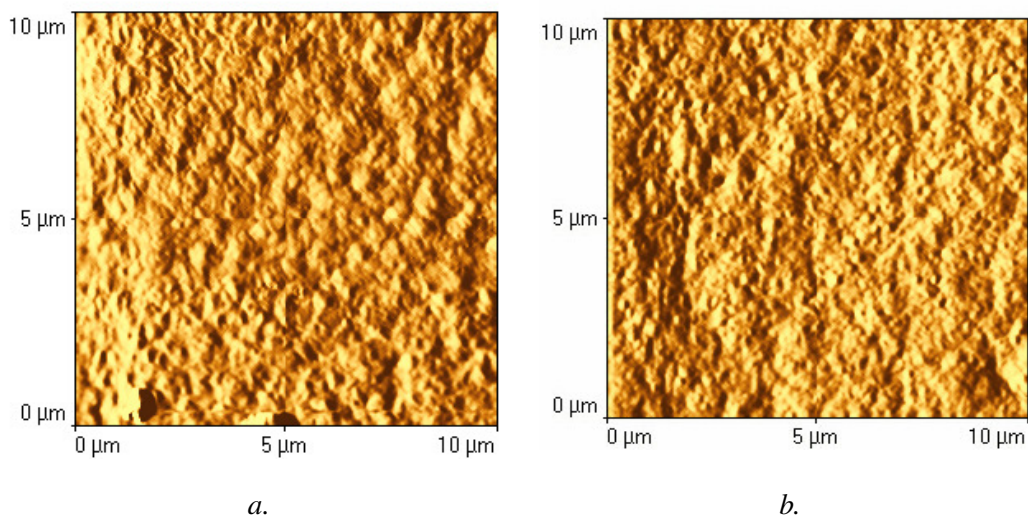
Promena kompozitne tvrdoće H_c , sa relativnom dubinom utiskivanja h/t , za filmove Ni različite debljine (2-50 μm), na Si(100) supstratu, prikazana je na Sl. 79. Filmovi su deponovani dvema gustinama struje, 10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2 , kao što je naznačeno na dijagramu. Neprekidna linija predstavlja vrednost tvrdoće supstrata Si(100) koja iznosi 6.49 GPa.



Slika 79. Promena kompozitne tvrdoće, H_c , sa normalizovanom dubinom utiskivanja, $h \cdot t^{-1}$, za film elektrodeponovanog Ni na supstratu Si (100).

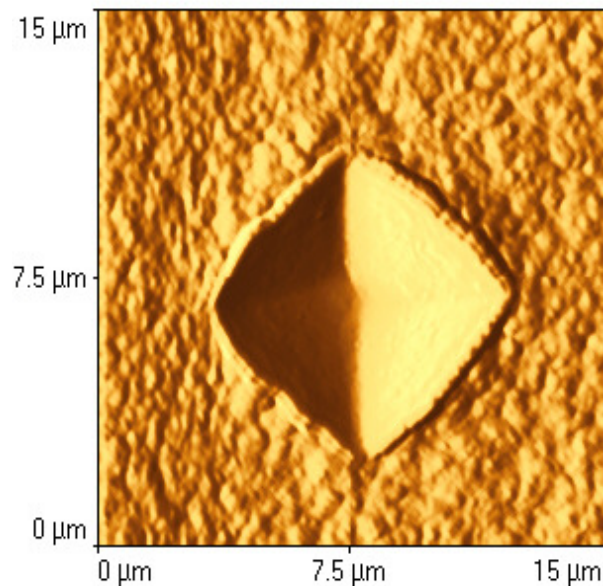
Za male dubine utiskivanja ($h/t < 0.1$), uticaj tvrdoće filma u kompozitnoj tvrdoći je dominantan. Sa povećanjem relativne dubine indentacije, uticaj supstrata postaje sve veći da bi postao dominantan za velike dubine utiskivanja ($0.1 \leq h/t \leq 1$).

Sa grafika na Sl. 79. se može videti da filmovi deponovani sa većom gustinom struje, imaju veće vrednosti kompozitne tvrdoće. Sa povećanjem gustine struje deponovanja, veličina zrna u filmu se smanjuje (Sl. 80.b.). Sa smanjenjem veličine zrna, povećava se tvrdoća elektrodeponovanog Ni što sve utiče i na povećanje kompozitne tvrdoće ovog sistema.



Slika 80. AFM slike dva deponovana sloja Ni na Si(100) supstratu. Filmovi Ni su debljine 50 μm i deponovani su različitim gustinama struje: *a.* 10 mA/cm^2 ; *b.* 50 mA/cm^2 .

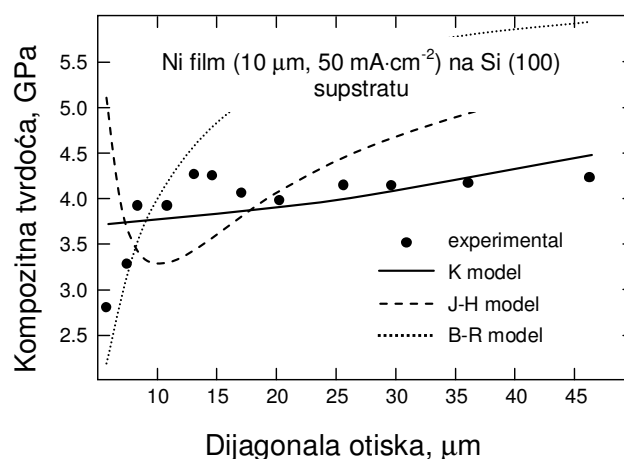
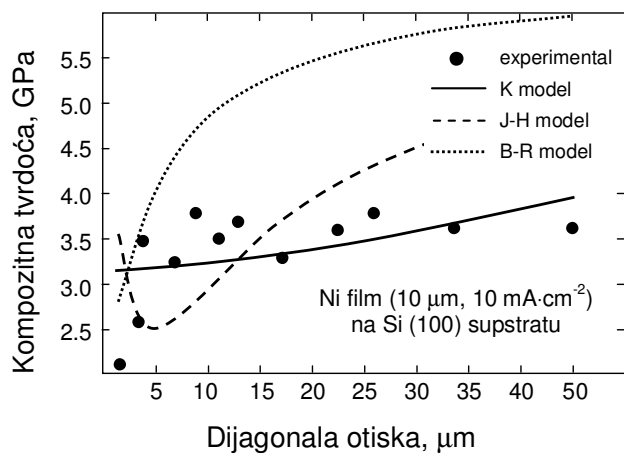
Na Sl. 81. prikazan je otisak pri utiskivanju opterećenjem od 0.25 N na kompozitnom sistemu elektrodeponovani film Ni na Si supstratu (100) orijentacije. Debljina sloja Ni deponovanog gustinom struje od 10 mA/cm^2 iznosi 5 μm . Može se primetiti izdizanje filma Ni oko otiska zbog relativne mekoće deponovanog filma u odnosu na tvrdi supstrat Si.



Slika 81. AFM topografija Vickersovog otiska pri opterećenju od 0.25 N na elektrodeponovanom filmu Ni na Si supstratu.

Promena kompozitne tvrdoće H_c , sa veličinom dijagonalom indenta d , za Ni filmove debljine 10 μm , elektrohemijski deponovane gustinama struje 10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2 , na monokristalnom Si(100) je prikazana na Sl. 82.

Ovo su kompozitni sistemi mekog filma na tvrdoj podlozi. Eksperimentalni podaci za ove sisteme fitovani su različitim kompozitnim modelima: Jenson-Hogmarka (J-H), Barnet-Rikerbija (B-R), i Korsunskog (K). Usvojena je vrednost $C = 1$. u J-H modelu zbog niske vrednosti odnosa H_f/H_s . Izmerena tvrdoća supstrata Si(100) iznosi 6.49 GPa.



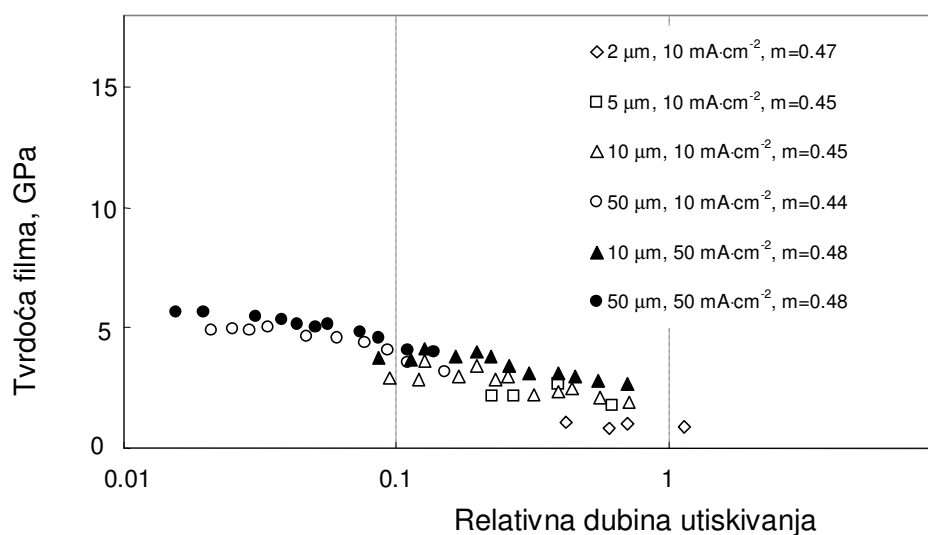
Slika 82. Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_c , kao funkcija dužine dijagonale otiska d , za dva različita Ni filma na Si (100) supstratu. Filmovi imaju istu debljinu od 10 μm ali su deponovani različitim gustinama struje. Eksperimentalni podaci su fitovani različitim kompozitnim modelima što je prikazano linijama na dijagramu.

U T. 14. dati su rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka prema navedenim modelima, za ova dva elektrodeponovana filma. Standardna greška fitovanja pokazuje da navedeni modeli nisu odgovarajući za opisivanje ovog tipa kompozitnog sistema.

Tabela 14. Vrednosti rezultata fitovanja prema J-H, B-R i K modelima za Ni filmove debljine 10 μm na Si (100) supstratu.

	J-H model	standardna greška	B-R model	standardna greška	K model	standardna greška
elektrodeponovani Ni film (10 μm , 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) na Si(100) supstratu						
H_F (GPa)	2.51	± 0.331 (13.18%)	2.16	± 103.5 (4.7e3%)	3.12	± 0.2 (6.52%)
C	1.0	-	-	-	-	-
k'	-	-	-	-	1e-3	$\pm 9e-4$ (71%)
elektrodeponovani Ni film(10 μm , 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) na Si(100) supstratu						
H_F (GPa)	3.27	± 0.348 (10.64%)	2.17	± 63.7 (2e3 %)	3.71	± 0.17 (4.6%)
C	1.0	-	-	-	-	-
k'	-	-	-	-	0.0017	± 0.001 (65.7%)

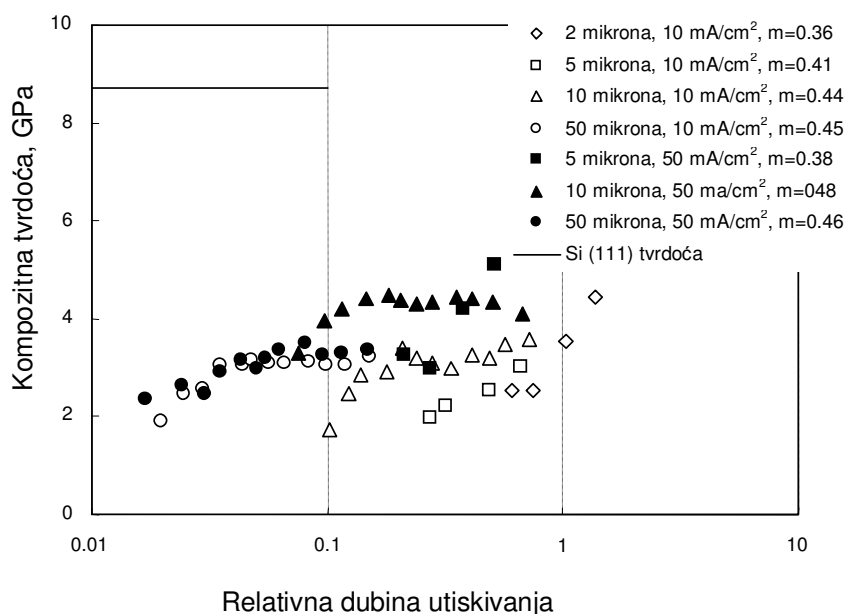
Pošto navedeni modeli nisu odgovarajući za opisivanje ovog tipa kompozitnog sistema, primeniće se model Šiko-Lezaž-a (C-L model), koji se bazira na analogiji sa modelom za ojačane kompozite j-na (63).



Slika 83. Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom indentacije za sistem elektrodeponovanog filma Ni na supstratu Si(100).

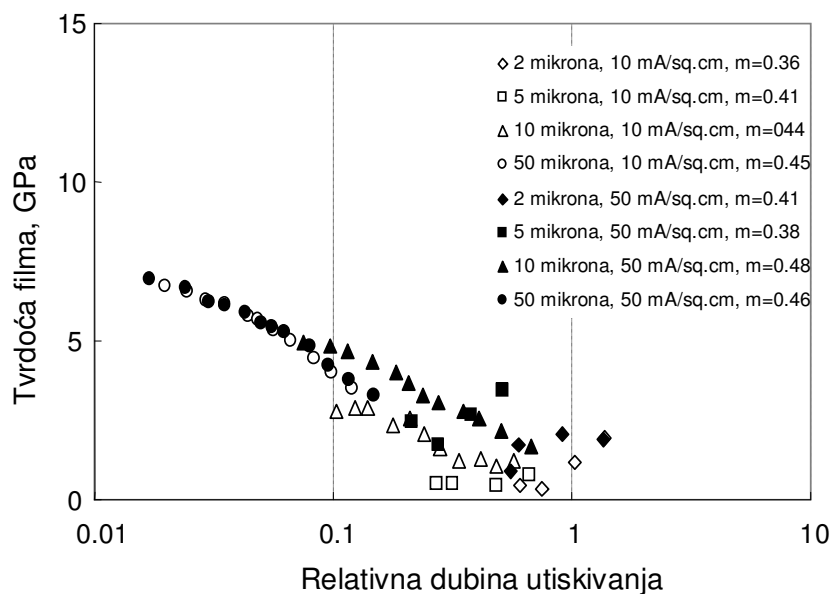
Na Sl. 83, prikazan je grafik sa rezultatima primene modela C-L na kompozitni sistem elektrodeponovani Ni film na Si monokristalnom supstratu (100) orijentacije, za filmove različitih debljina koji su deponovani različitim gustinama struje. I u ovom slučaju, tvrdoća filma nema konstantnu vrednost, već zavisi od primenjenog opterećenja, što se ispituje i objašnjava fizičkim fenomenima kao što su efekat veličine otiska, elastični doprinos supstrata za najmanja opterećenja ili pucanje filma u okruženju otiska za najveća opterećenja [67,68].

Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa relativnom dubinom indentacije, h/t , za elektrodeponovane filmove Ni na Si (111) supstratu, prikazana je na Sl. 84. Filmovi su različite debljine, od 2 do 50 μm , deponovani sa dve gustine struje (10 mA/cm^2 i 50 mA/cm^2). Neprekidna linija na ovom dijagramu predstavlja tvrdoću supstrata monokristalnog Si (111) orijentacije i iznosi 8.71 GPa.



Slika 84. Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa normalizovanom dubinom utiskivanja, $h \cdot t^{-1}$, za film elektrodeponovanog Ni na supstratu Si (111).

Na sličan način opisan za prethodni sistem ED Ni na supstratu Si (100) orijentacije, korišćen je model C-L, za izračunavanje tvrdoće filma u zavisnosti od opterećenja, debljine filma i gustine struje. Promena tvrdoće filma Ni sa relativnom dubinom indentacije, prikazana je na Sl. 85.

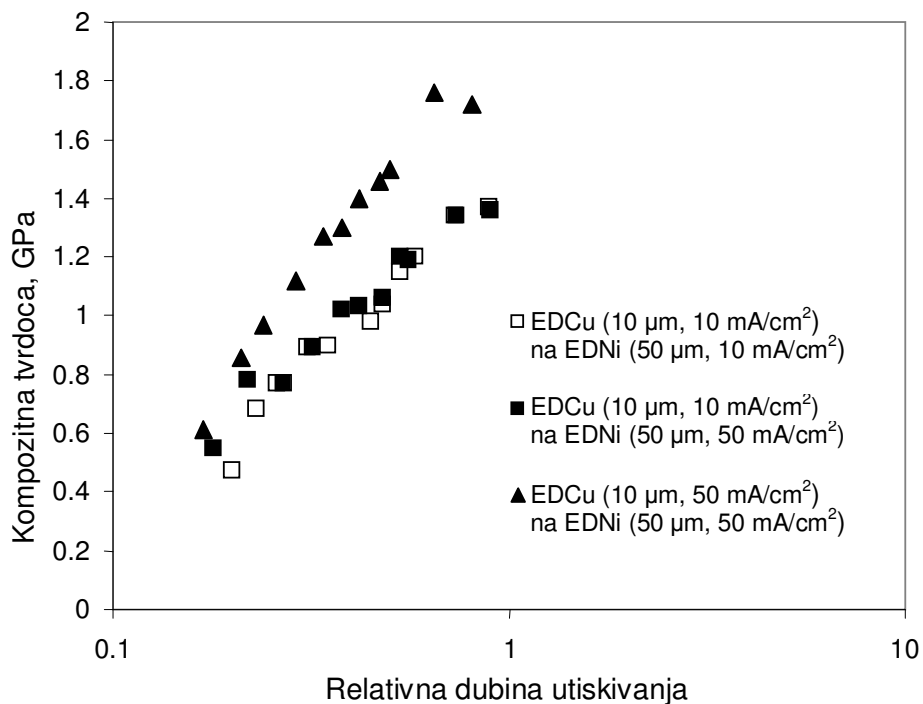


Slika 85. Promena tvrdoće elektrodeponovanog filma Ni na monokristalnom supstratu Si (111)orijentacije, sa relativnom dubinom indentacije.

Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom indentacije u sistemu ED Ni-supstrat Si(111), ima isti karakter kao u prethodnom slučaju tj. sistemu ED Ni-supstrat Si(100).

7.3.2.2. Film ED Cu na masivnom elektrodeponovanom filmu Ni

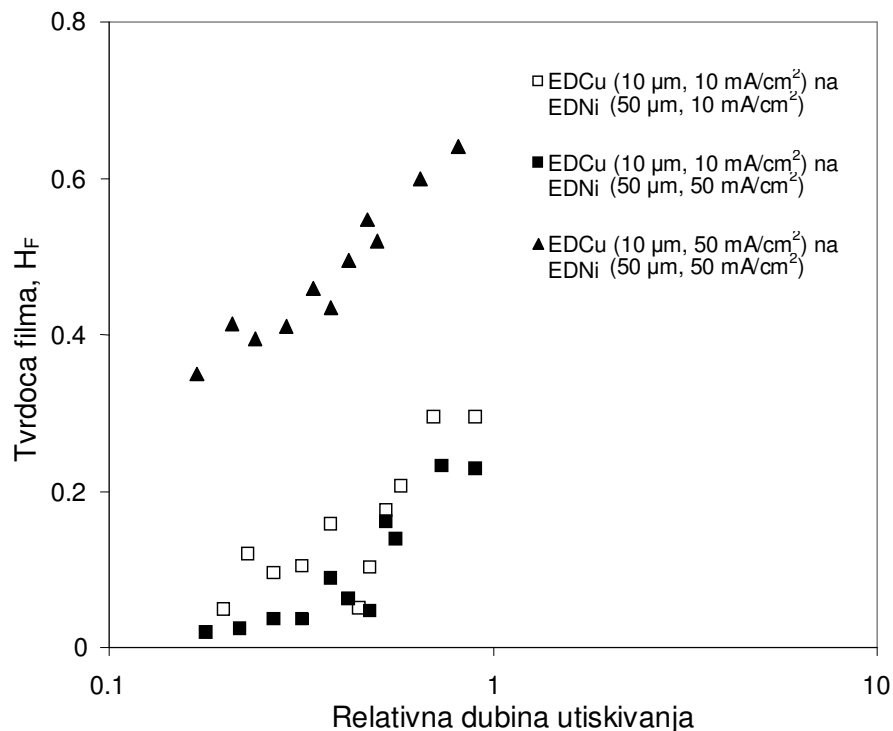
Elektrodeponovani film Cu na masivnom sloju ED Ni predstavlja sistem mekog filma na tvrdom supstratu. Na Sl.86. prikazana je promena kompozitne tvrdoće H_C za različite parametre depozicije supstrata i filma.



Slika 86. Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja, za film elektrodeponovanog Cu na supstratu ED Ni.

Sa Sl.86. može se videti da vrednost kompozitne tvrdoće raste sa dubinom utiskivanja, tj. udeo tvrdoće elektrodeponovanog filma Ni kao supstrata postaje sve veći sa dubinom utiskivanja. Na vrednost kompozitne tvrdoće veći uticaj ima gustina struje kojom se deponuje Cu od gustine struje kojom se deponuje (mikrostrukture) Ni kao supstrata. Sistem ima veće vrednosti kompozitne tvrdoće za depozite sa većom gustinom struje (50 mA/cm^2) i u odnosu na film ED Cu i u odnosu na supstrat ED Ni.

Model Korsunskog nije primenljiv za obradu eksperimentalnih rezultata utiskivanja na sistemu mekog filma ED Cu na tvrdom supstratu ED Ni. Zbog toga je primenjen model Šiko-Lezaža, j-na (63), prema kome je za svako opterećenje tj. dijagonalu otiska, moguće izračunati tvrdoću filma. Rezultati izračunavanja su prikazani na Sl.87.



Slika 87. Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom indentacije za sistem ED filma Cu na supstratu ED Ni prema modelu Chicot-Lesage [66,67,68,70].

Za ovaj sistem (S1.87.), vrednosti tvrdoće filma H_F zavise od primenjenog opterećenja i gustine struje i rastu sa relativnom dubinom utiskivanja. Tvrdoća filma ED Cu je veća pri većoj gustini struje ali i kada su film i supstrat deponovani istom gustinom struje. Karakter promene tvrdoće filma sa opterećenjem se povezuje sa fizičkim fenomenima kao što su efekat veličine otiska odnosno vrednost opterećenja, pucanje filma u okolini otiska pri većim opterećenjima ili elastični doprinos supstrata za mala opterećenja [68]. To se može primetiti na slikama S1.85. i S1.87. za promenu tvrdoće filma sa relativnom dubinom utiskivanja za ED Ni na Si i ED Cu na ED Ni, gde su supstrati različiti i po strukturi i po svojstvima pa je i odziv na utiskivanje kod ovih sistema različit tj. kod sistema ED Ni na Si tvrdoće filma opada sa približavanjem supstratu Si, dok kod sistema ED Cu na ED Ni, tvrdoća filma raste sa dubinom utiskivanja tj. deformacija polikristalnog supstrata ED Ni doprinosi povećavanju tvrdoće filma ED Cu.

7.3.3. Poređenje i analiza parametra $(t/d)^m$

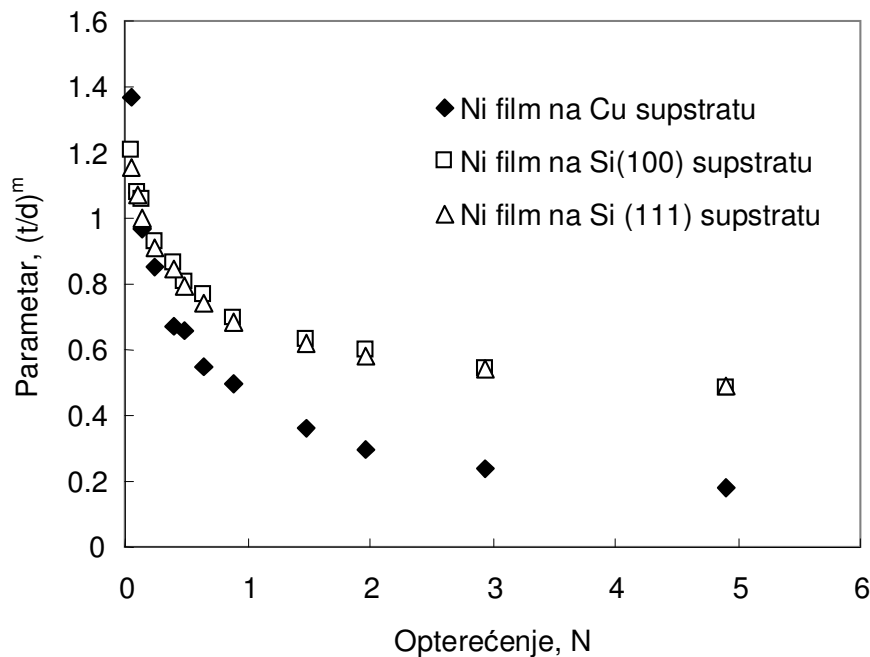
Prema Mejerovom zakonu (j-na 14.) koji opisuje promenu tvrdoće sa opterećenjem (ojačavanje deformacijom), n^* se naziva Mejerovim indeksom ili eksponentom. Analogno tome, model Šiko -Lezaža (C-L) uvodi parametar m , koji je nazvan kompozitnim Mejerovim indeksom [66,67]. Kompozitni Mejerov indeks je parametar koji opisuje način na koji se kompozitna tvrdoća menja sa opterećenjem.

Tabela T.15. sadrži rezultate izračunavanja Mejerovog kompozitnog indeksa za kompozitne sisteme elektrodeponovanog filma Ni na Cu i Si supstratima. Kompozitni Mejerov indeks ima najveću vrednost za sistem ED Ni - Cu supstrat, tj. u sistemu tvrd film na mekom supstratu, a najnižu u sistemu sa najvećom tvrdoćom supstrata tj. u kompozitnom sistemu koji se sastoji od filma elektrodeponovanog Ni na monokristalnom supstratu Si (111) orijentacije.

Tabela 15. Poređenje kompozitnog Mejerovog indeksa izračunatog prema modelu Chicot-Lesage, za različite supstrate i ED-filmove Ni različitih debljina deponovane različitim gustinama struje.

Ni film na hladno valjanom Cu supstratu	m	Ni film na (100) Si supstratu	m	Ni film na (111) Si supstratu	m
10 mA·cm ⁻² , 2 μm	0.58	10 mA·cm ⁻² , 2 μm	0.47	10 mA·cm ⁻² , 2 μm	0.36
50 mA·cm ⁻² , 5 μm	0.71	10 mA·cm ⁻² , 5 μm	0.45	10 mA·cm ⁻² , 5 μm	0.41
50 mA·cm ⁻² , 2 μm	0.51	10 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.45	10 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.44
50 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.86	10 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.44	10 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.45
10 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.61	50 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.46	50 mA·cm ⁻² , 2 μm	0.41
		50 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.48	50 mA·cm ⁻² , 5 μm	0.38
				50 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.48
				50 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.46

Na Sl.88. je pokazano da parametar $(t/d)^m$ izražava razliku u tendenciji kompozitne tvrdoće sa opterećenjem za različite kompozitne sisteme.



Slika 88. Poređenje promene parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem P, izraženim u N, za elektrodeponovane slojeve Ni na različitim supstratima: hladno valjanom polikristalnom Cu i monokristalnim supstratima Si različite orijentacije (100) ili (111). Filmovi Ni debljine 10 μm deponovani su gustinom struje od 10 mA/cm^2 .

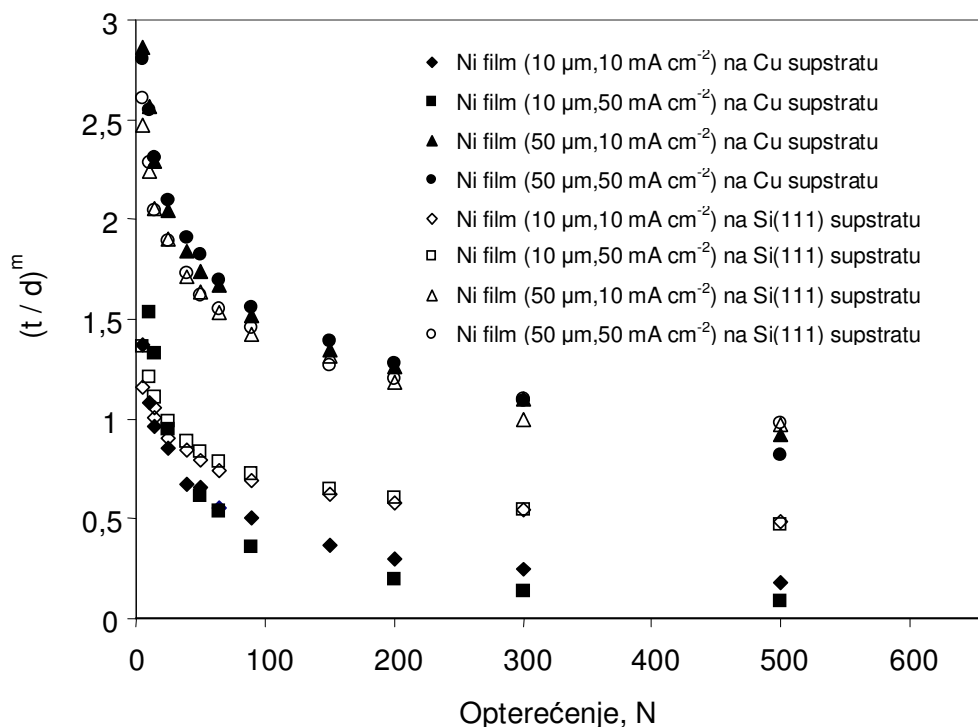
Za mala opterećenja, kompozitna tvrdoća teži tvrdoći filma, i parametar $(t/d)^m$ je nezavisan od tipa supstrata. Sa povećanjem opterećenja, uticaj supstrata postaje dominantan i parametar $(t/d)^m$ najviše zavisi od vrste supstrata tj. vrste kompozitnog sistema.

Potrebno je bilo ispitati da li i za deblje filmove (50 μm) postoji osetljivost parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem. U tabeli T.16. navedene su vrednosti kompozitnog Mejerovog indeksa za filmove Ni debljina 10 i 50 μm , dobijene pri različitim gustinama struje 10 i 50 mA/cm^2 , elektrodeponovane na supstratima Cu i Si(111).

Tabela 16. Poređenje kompozitnog Mejerovog indeksa m , izračunatog prema C-L modelu za različite supstrate i elektrodeponovane filmove dobijene pri različitim gustinama struje i različitim debljina. Debljina Ni filma i gustina struje navedeni su za svaki pojedinačni slučaj.

Ni filmovi na Cu supstratu	m	Ni filmovi na Si(111) supstratu	m
10 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.61	10 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.44
10 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.49	10 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.45
50 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.86	50 mA·cm ⁻² , 10 μm	0.48
50 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.50	50 mA·cm ⁻² , 50 μm	0.46

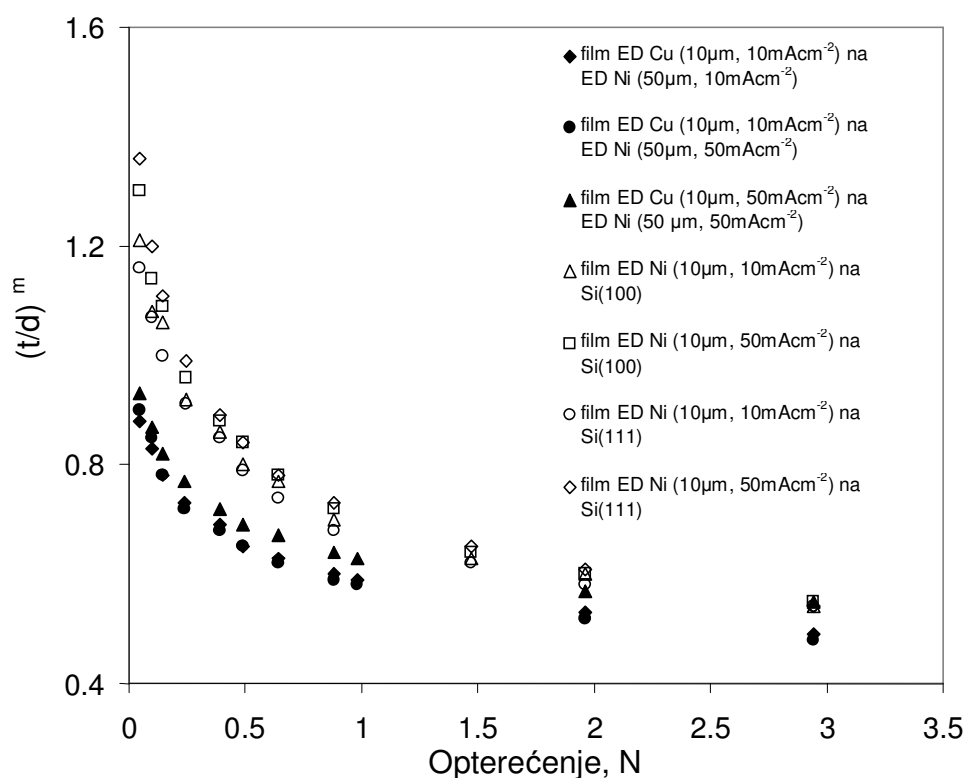
Sa slike 89. se može videti da sa povećanjem debljine filma do neke kritične debljine (u ovom slučaju debljina filma od 50 μm), parametar $(t/d)^m$ postaje neosetljiv na promene tipa supstrata. Pri malim opterećenjima, kada je dominantan uticaj filma, vrednost parametra $(t/d)^m$ je veća za veće vrednosti gustine struje (50 mA/cm²). Pri većim opterećenjima do izražaja dolazi uticaj tvrdoće supstrata i menja se karakter promene parametra $(t/d)^m$.



Slika 89. Poređenje parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem P , za elektrodeponovane Ni filmove na polikristalnom supstratu Cu i monokristalnom supstratu Si(111). Filmovi Ni debljina 10 i 50 μm deponovani su gustinama struje 10 i 50 mA/cm².

Sa smanjenjem debljine filma, kompozitni karakter sistema film-supstrat tj. uticaj i supstrata i filma u mehaničkim svojstvima sistema je sve izraženiji. Promena parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem opisuje tip sistema, njegov kompozitni karakter i uticaj pojedinih parametara na kompozitni karakter sistema.

Na Sl. 90. prikazana je zavisnost parametra $(t/d)^m$ za dva različita kompozitna sistema koja pripadaju istom tipu sistema (mek film na tvrdom supstratu).

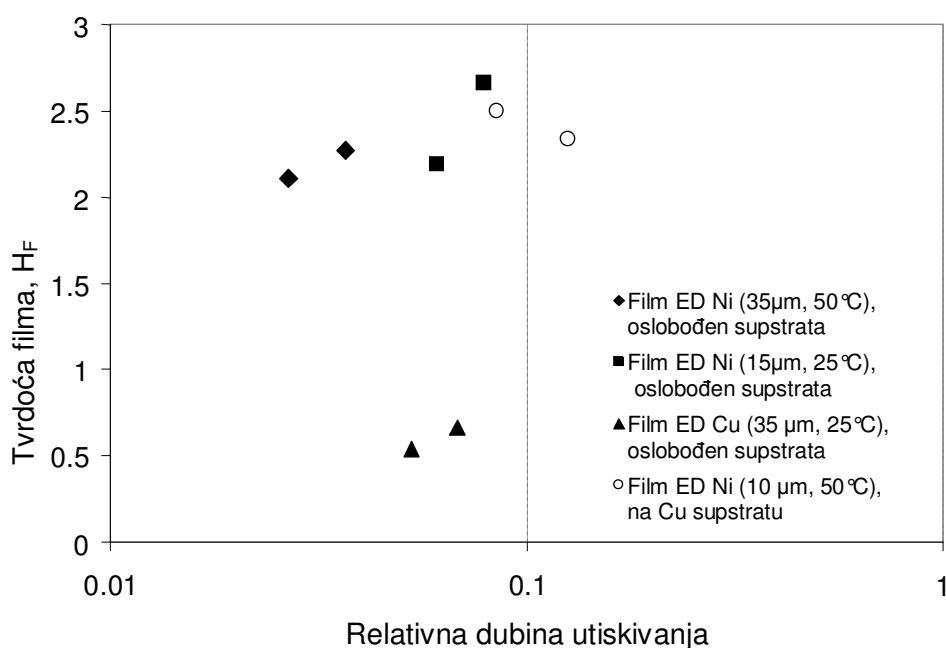


Slika 90. Promena parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem za dva različita kompozitna sistema istog tipa (mek film na tvrdom supstratu). Kompozitni sistemi su formirani elektrodepozicijom filmova Ni na Si(100) i Si(111) supstratu i filmova Cu na masivnom ED filmu Ni.

Možemo primetiti da parametar $(t/d)^m$ za različite sisteme istog tipa pokazuje najveću osetljivost u oblasti malih opterećenja (do 50% debljine filma) i da zavisi od mikrostrukture i mehaničkih svojstava konstituenata kompozitnog sistema (vrste filma i supstrata).

7.3.4. Karakter promene tvrdoće filmova EDCu i EDNi oslobođenih supstrata

Na oksidisanjoj čeličnoj foliji oznake AISI : 319L elektrodeponovani su filmovi Cu i Ni na različitim temperaturama, pri istoj gustini struje od 10 mA/cm^2 . Filmovi su, zbog slabe adhezije, lako odvojeni sa supstrata. Rezultati izmerene tvrdoće filma pri malim opterećenjima (relativna dubina utiskivanja je manja od 10% ukupne debljine filma) su prikazani na Sl.91.

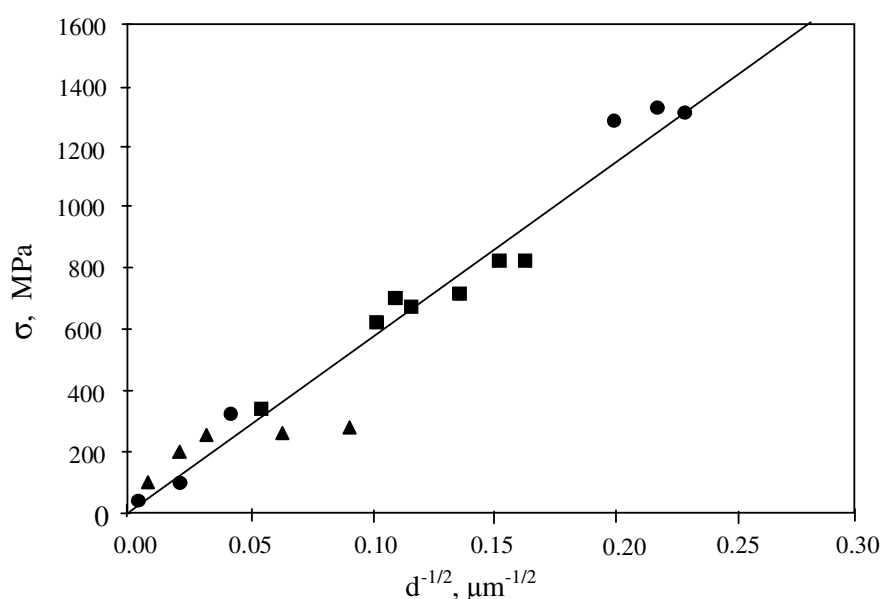


Slika 91. Zavisnost tvrdoće filma od relativne dubine utiskivanja za filmove EDNi i EDCu oslobođenih supstrata, pri različitoj temperaturi depozicije i različitim debljinama filmova.

Zbog malih opterećenja pri utiskivanju, može se smatrati da izmerene vrednosti tvrdoće odgovaraju vrednostima površinske tvrdoće filmova. Film ED Ni deponovan pri sobnoj temperaturi, ima veću vrednost tvrdoće jer sadrži veća unutrašnja naprezanja od filma deponovanog na 50°C . Izmerene vrednosti tvrdoće filmova bez supstrata ($H_F(\text{ED Ni}, 50^{\circ}\text{C}) = 2.2 \text{ GPa}$, i $H_F(\text{ED Cu}, 25^{\circ}\text{C}) = 0.6 \text{ GPa}$) su u dobrom slaganju sa fitovanim vrednostima tvrdoće prema modelu Korsunskog (T.12 i T.13). Tvrdoća filmova raste sa porastom opterećenja usled ojačavanja deformacijom. Tvrdoća filma ED Ni na Cu supstratu, koji je i najmanje debljine, ima drugačiji karakter promene tvrdoće zbog prisustva supstrata. Ona se smanjuje sa relativnom dubinom utiskivanja, jer ulazi u oblast $h/t > 0.1$, tj. u oblast kompozitne tvrdoće i učešća supstrata.

7.3.5. Tvrdoća i granica popuštanja materijala

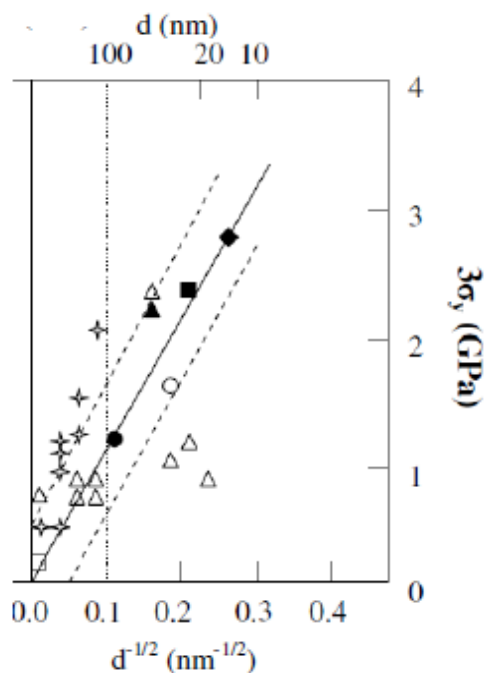
Prema literaturi [38], za filmove ED Ni važi da uzorci deponovani gustinom struje 10 mA/cm^2 ili većom, prate Hol-Pečovu relaciju zavisnosti granice popuštanja materijala od veličine zrna. Na Sl.92. prikazana je zavisnost granice popuštanja od veličine zrna za elektrodeponovani nikl iz eksperimentalnih istraživanja, pri uslovima depozicije koji odgovaraju uslovima u ovom radu (različiti simboli označavaju različita istraživanja).



Slika 92. Granica popuštanja ED filma Ni u zavisnosti od veličine zrna [38]

Sa rezultatima tvrdoće filmova dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka prema modelu Korsunskog (T.13. i T.14.), vrednosti granice popuštanja su izračunate prema j-ni (24). Za $10\text{-}\mu\text{m}$ filmove Ni na Cu i Si(111) supstratima, deponovane gustinom struje 10mAcm^{-2} , granice popuštanja su iznosile 0.893 i 0.903 GPa , respektivno. Ove vrednosti, prema grafiku na Sl.92. odgovaraju nanokristalnom niklu sa srednjom veličinom zrna od 30 nm .

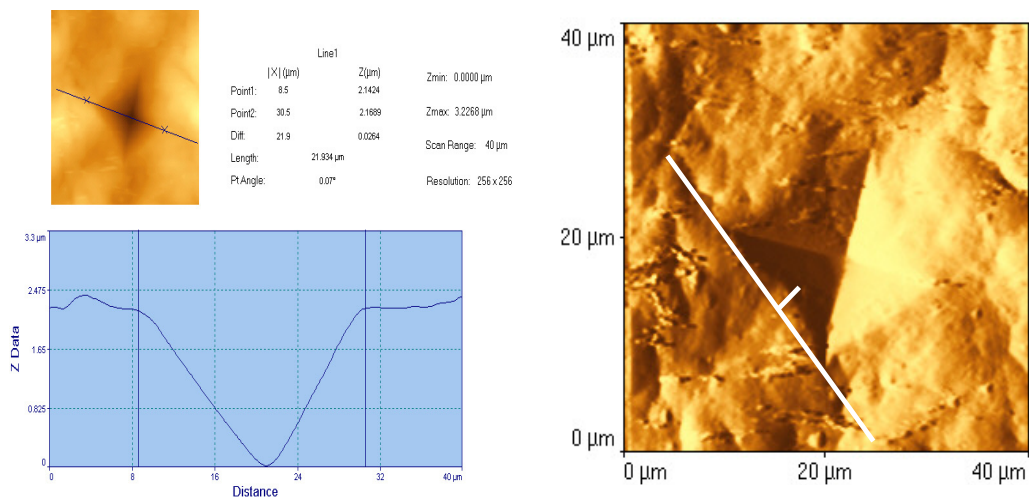
Literaturni podaci o zavisnosti granice popuštanja od veličine zrna za uzorke elektrodeponovanog Cu prikazani su na S1.93.[36].



Slika 93. Eksperimentalni podaci iz literature za zavisnost granice popuštanja Cu od veličine zrna. Puna linija predstavlja jednačinu Hol-Peča, ekstrapolisanu iz rezultata za mikrokristalni Cu.

Sistem ED Cu na Cu supstratu pripada klasi kompozitnih sistema „tvrd film na mekom supstratu“. Zbog toga je za izračunavanje tvrdoće elektrodeponovanog Cu filma primenjen model Korsunskog. Na osnovu grafika sa S1.93. i rezultata prikazanih u tabeli T.13., možemo proceniti veličinu zrna u različitim Cu elektrodeponovanim filmovima. Za vrednost tvrdoće filma ED Cu ($10 \mu\text{m}$, 10mAcm^{-2}), $H_F = 0.58 \text{ GPa}$, ona je ispod 200 nm , dok je za film ED Cu ($10 \mu\text{m}$, 50mAcm^{-2}) čija je tvrdoća $H_F = 0.86 \text{ GPa}$, ispod 140 nm .

7.3.6. Određivanje elastičnih svojstava kompozitnog filma pri merenju tvrdoće utiskivanjem



Slika 94. Određivanje veličina potrebnih za izračunavanje elastičnih svojstava filma ED Ni na Cu supstratu ($10 \mu\text{m}$, 50 mA/cm^2)

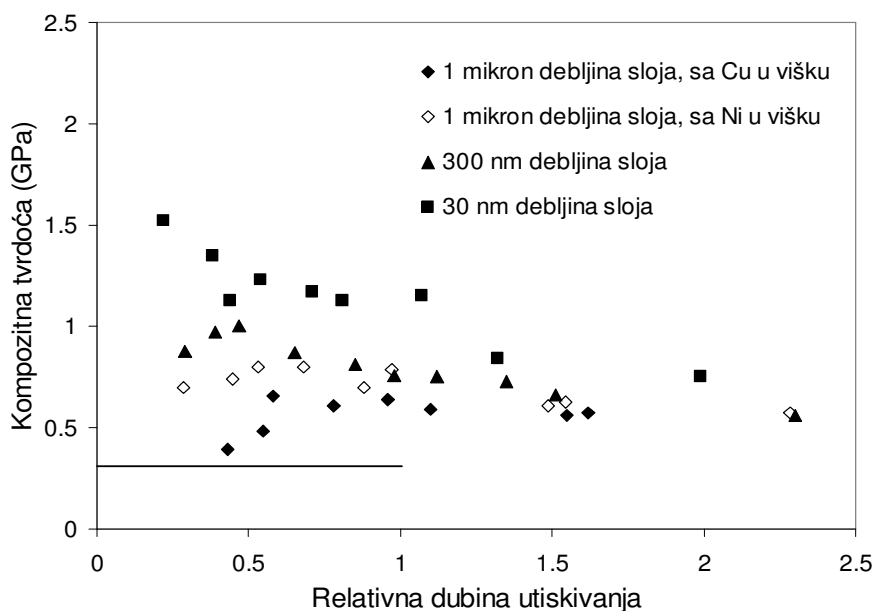
Na Sl.94. prikazan je otisak pri merenju tvrdoće elektrodeponovanog filma Ni na Cu supstratu. Ovaj sistem pripada klasi kompozitnih sistema „tvrd film na mekom supstratu“. Nakon uklanjanja utiskivača može se primetiti da je usled elastičnih svojstava materijala, došlo do delimičnog povlačenja strana otiska. Na osnovu modela Šiko-Lezaža, prema j-ni (37), moguće je izračunati modul elastičnosti ED Ni filma. Za primenjeno opterećenje od 0.90 N, izmerena je dijagonala otiska $d = 33 \mu\text{m}$. Teorijska dubina otiska izračunata prema dijagonali iznosi $4.75 \mu\text{m}$, dok je eksperimentalno izmerena AFM-om $3.22 \mu\text{m}$, što znači da je došlo do povlačenje otiska usled elastičnosti materijala. Maksimalno elastično pomeranje ivice otiska izmereno sa slike iznosi $R=1.72 \mu\text{m}$. Poasonov koeficijent za ED Ni film iznosi 0.31. Sa ovim vrednostima, može se izračunati modul elastičnosti i on iznosi $E = 157.5 \text{ GPa}$.

7.4. Višeslojni ED Ni/Cu filmovi na supstratu polikristalnog Cu

Višeslojni filmovi fine granulacije formirani su elektrodepozicijom Cu i Ni na polikristalnom Cu supstratu, tehnikom iz dva kupatila (*dual-bath technique*). Za analizu mehaničkih svojstava višeslojnih kompozitnih sistema, odabrano je nekoliko parametara: zavisnost Vickersove kompozitne mikrotvrdoće od debljine pojedinačnog sloja, zavisnost mikrotvrdoće od odnosa debljine slojeva Ni/Cu u filmu i zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od ukupne debljine filma.

7.4.1. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od debljine pojedinačnog sloja Ni i Cu u filmu

Promena kompozitne mikrotvrdoće H_c filma Ni/Cu na Cu supstratu sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , prikazana je na S1.95. Filmovi, ukupne debljine $5\ \mu\text{m}$, sa različitim debljinama pojedinačnog sloja Ni i Cu (od $30\ \text{nm}$ do $1\ \mu\text{m}$), deponovani su gustinom struje $10\ \text{mA/cm}^2$.



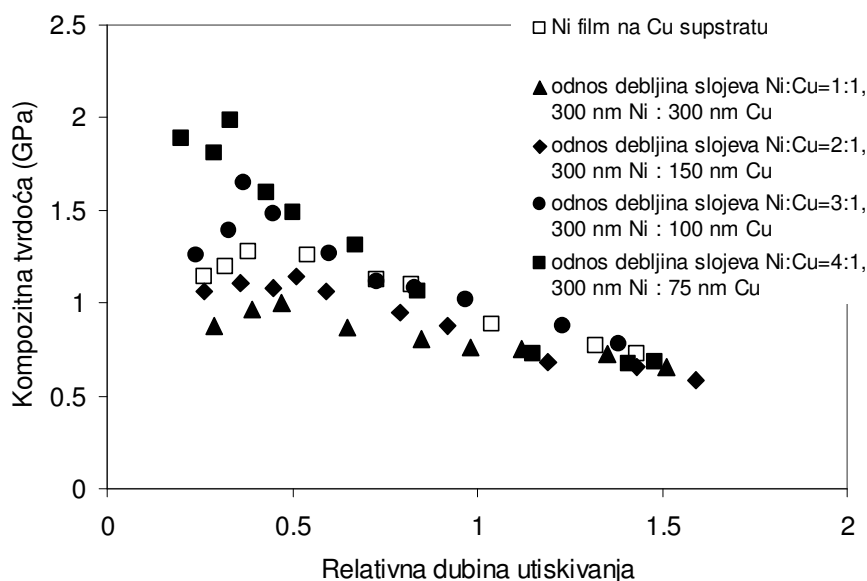
Slika 95. Varijacija kompozitne mikrotvrdoće H_c , sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , za Ni/Cu filmove debljine $5\ \mu\text{m}$ na Cu supstratu. Debeli linija predstavlja tvrdoću Cu supstrata $H_s = 0.37\text{Pa}$.

Sa smanjenjem debljine pojedinačnog sloja od $1\ \mu\text{m}$ do $30\ \text{nm}$, kompozitna mikrotvrdoća sistema raste (povećava se broj kontaktnih površina slojeva). Tvrdoća ED Cu filмова je niža od tvrdoće ED Ni (veličina zrna je veća), i kompozitni sistem sa Cu u višku i istom debljinom sloja, ima nižu vrednost kompozitne tvrdoće od sistema sa Ni u višku.

Za male dubine utiskivanja ($h/t \leq 0.1$), dominantan je uticaj filma, pa se može smatrati da odziv sistema odgovara odzivu filma. Sa povećanjem relativne dubine utiskivanja, kompozitna tvrdoća se smanjuje do dostizanja apsolutne tvrdoće supstrata, koja je prikazana na Sl. 95. neprekidnom debljom linijom.

7.4.2. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od odnosa debljine slojeva Ni/Cu u filmu

Promena kompozitne tvrdoće H_c , sistema kompozitnog Ni/Cu filma na Cu supstratu sa relativnom dubinom utiskivanja h/t , za različite odnose debljina slojeva Ni/Cu, prikazana je na Sl.96 i Sl.97. Na Sl.96. debljina sloja ED Ni je održavana konstantnom (300 nm), dok je debljina sloja ED Cu smanjivana do 75 nm. Na Sl.97. debljina sloja ED Cu je bila konstantna sa postepenim smanjivanjem udela ED Ni do debljine od 75 nm.

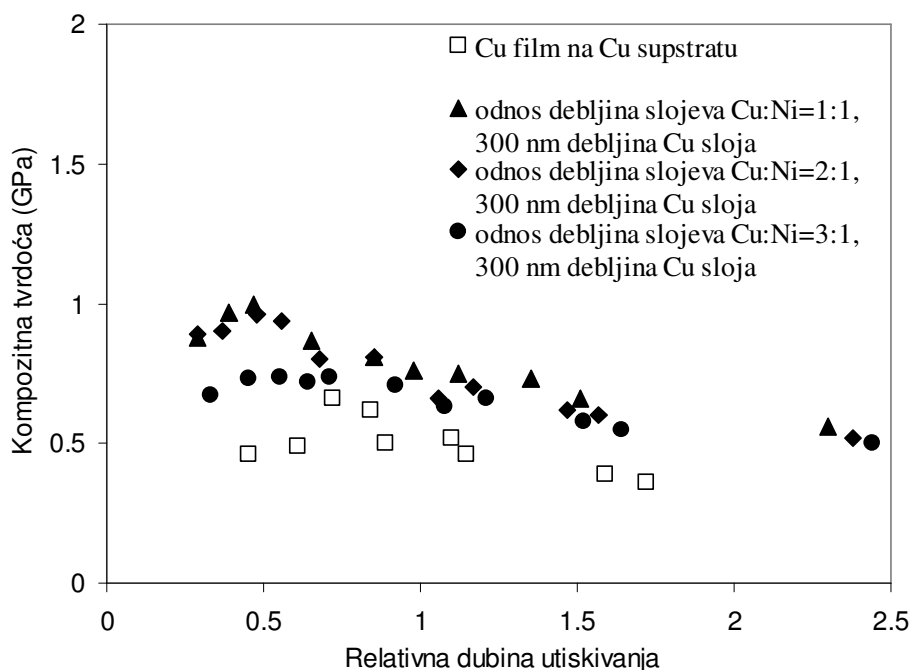


Slika 96. Zavisnost kompozitne tvrdoće sistema Ni/Cu na Cu supstratu za različite odnose debljina slojeva ED Ni : ED Cu u filmu. Film je ukupne debljine $5\mu\text{m}$. Gustina struje depozicije Ni i Cu je ista i iznosi 10 mA/cm^2 . Punim simbolima označene su vrednosti kompozitne tvrdoće različitih sistema za različita opterećenja, dok prazni simboli pripadaju jednoslojnom filmu Ni na Cu supstratu.

Sa povećanjem odnosa debljine slojeva Ni:Cu (300 nm debljina sloja Ni i 300 nm, 150 nm, 100 nm i 75 nm debljina sloja Cu), tvrdoća kompozitnog sistema raste i postaje veća od tvrdoće kompozitnog sistema jednoslojnog filma Ni na Cu supstratu pri istim uslovima ($5\mu\text{m}$, 10 mA/cm^2 , 1.58 GPa) za odnose debljina slojeva Ni:Cu =3:1 i 4:1.

Sa povećanjem odnosa debljina slojeva Ni i Cu, povećava se broj granica slojeva tj. kontaktnih površina koje služe kao barijere kretanju dislokacija i dovode do povećanja tvrdoće. Filmovi ED Ni imaju finiju strukturu i manju vrednost srednje veličine zrna u

odnosu na ED Cu što takođe doprinosi smanjenom kretanju dislokacija pri plastičnoj deformaciji i do povećanja ukupne tvrdoće sistema.

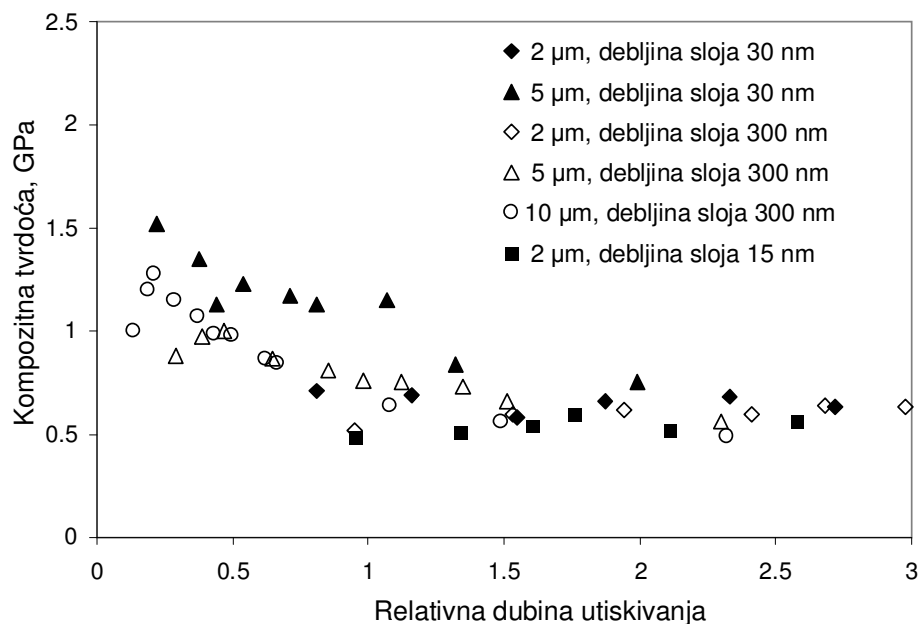


Slika 97. Promena kompozitne tvrdoće sistema Ni/Cu na Cu supstratu za različite odnose debljina slojeva ED Cu : ED Ni u filmu. Film je ukupne debljine $5\mu\text{m}$. Gustina struje depozicije Ni i Cu je ista i iznosi 10 mA/cm^2 . Punim simbolima označeni su kompozitni sistemi. Praznim simbolima označene su vrednosti kompozitne tvrdoće jednoslojnog filma Cu na Cu supstratu pri istim uslovima depozicije ($5\mu\text{m}$, 10 mA/cm^2 , $H_F = 0.58\text{ GPa}$).

Suprotno prethodnom slučaju, sa povećanjem odnosa debljina sloja sa Cu u višku, (300 nm debljina sloja Cu i 300 nm, 150 nm, 100 nm i 75 nm debljine slojeva Ni), kompozitna tvrdoća se smanjuje, ali je u svim slučajevima veća od tvrdoće jednoslojnog filma Cu na Cu supstratu. Pri istim odnosima debljina slojeva Ni i Cu, broj kontaktnih površina Ni/Cu je isti, što dovodi do zaključka da su mikrostruktura i mehanička svojstva pojedinačnih komponenti, presudna za sveukupan odgovor kompozitnog sistema. ED filmovi Cu imaju veću vrednost srednje veličine zrna (150 nm) u odnosu na ED Ni (30 nm), pa je formiranje i kretanje dislokacija pri deformaciji lakše i zbog toga vrednost kompozitne tvrdoće pada sa povećanjem udela Cu u filmu.

7.4.3. Zavisnost kompozitne mikrotvrdoće od ukupne debljine višeslojnog Ni/Cu filma na Cu supstratu

Promena kompozitne mikrotvrdoće H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , za različite ukupne debljine višeslojnih Ni/Cu filmova, je prikazana na Sl.98.



Slika 98. Promena kompozitne mikrotvrdoće H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , za Ni/Cu filmove različite ukupne debljine (2 μm ÷ 10 μm) i različitih debljina slojeva Ni i Cu (15 nm ÷ 300 nm), na Cu supstratu.

Kompozitna mikrotvrdoća se povećava sa povećanjem ukupne debljine filma, ali je njena vrednost vrlo osetljiva na parametar debljine pojedinačnog sloja. Sa smanjenjem debljine sloja, vrednost mikrotvrdoće se povećava, pa je film debljine 10 μm sa debljinom sloja od 300 nm mekši od filma ukupne debljine 5 μm i debljine sloja 30 nm.

Ispod određene kritične vrednosti debljine sloja (u ovom slučaju ispitana je vrednost mikrotvrdoće za debljinu sloja od 15 nm), vrednost kompozitne mikrotvrdoće se smanjuje. Prema literaturi, to se objašnjava smanjenjem mogućnosti granica slojeva da spreče širenje deformacije.

Eksperimentalni podaci za odabrane višeslojne sisteme Ni/Cu na Cu supstratu (tvrd film na mekom supstratu) su fitovani prema modelu Korsunskog. Izračunata vrednost površinske tvrdoće Cu supstrata iz obavljenih merenja je 0.37 GPa. Rezultati fitovanja su prikazani u tabeli T.17.

Tabela 17. Rezultati fitovanja prema modelu Korsunskog za odabrane Ni/Cu filmove ukupne debljine 5 μm . Prikazani su filmovi su sa različitom debljinom slojeva i različitim odnosom Ni i Cu slojeva.

	K model	Standardna greška merenja
ED Ni/Cu film (5 μm , 10 mA/cm^2), sublayer thickness 300 nm		
H_F / GPa	0.97	± 0.03 (3%)
k'	0.0018	± 0.0004 (21.2%)
ED Ni/Cu film (5 μm , 10 mA/cm^2), sublayer thickness 30 nm		
H_F / GPa	1.39	± 0.068 (4.9%)
k'	0.002	± 0.0006 (31.1%)
ED Ni/Cu film (5 μm , 10 mA/cm^2), 300 nm Ni : 100 nm Cu		
H_F / GPa	1.61	± 0.071 (4.4%)
k'	0.0042	± 0.0008 (20.8%)
ED Ni/Cu film (5 μm , 10 mA/cm^2), 300 nm Ni : 75 nm Cu		
H_F / GPa	2.12	± 0.008 (3.75%)
k'	0.0089	± 0.001 (14.8%)

Iz T.17. se može zaključiti da se tvrdoća višeslojnog Ni/Cu filma povećava sa smanjenjem debljine sloja Cu, tj. u ovom sistemu veći uticaj ima mikrostruktura Ni i Cu slojeva (veličina zrna depozita), od uvođenja većeg broja granica kao barijera kretanju dislokacija.

ZAKLJUČAK

8. ZAKLJUČAK

Tema disertacije je ispitivanje mikromehaničkih svojstava različitih mikro - i nanokompozitnih sistema. Oni su formirani elektrohemijском depozicijom pojedinačnih filmova Ni i Cu, kao i višeslojnih filmova Ni/Cu na supstratima mekog polikristalnog hladno valjanog bakra i tvrdog monokristalnog silicijuma dve različite orijentacije, Si(100) i Si(111). Za ispitivanje mehaničkih svojstava filmova bez supstrata, kao supstrat je korišćena oksidisana čelična folija sa koje su filmovi mogli da budu lako odvojeni.

Elektrohemijска depozicija je izvedena tehnikom iz različitih odvojenih elektrolita, korišćenjem dc-galvanostatskog moda. Kupatila korišćena za elektrohemijску depoziciju Ni su laboratorijski napravljeno Ni 300-sulfamatno i komercijalno Ni-sulfatno kupatilo Slotonik 20 na temperaturi od 50°C. Elektrohemijска depozicija Cu je vršena na sobnoj temperaturi iz laboratorijski napravljenog Cu-sulfatnog elektrolita. Vreme depozicije je određivano prema izmerenoj izloženoj površini za depoziciju i projektovanoj debljini depozita (od 2 do 50 μm).

Odabrane vrednosti radnih gustina struje održavane su na 10 mA/cm² i 50 mA/cm², što je rezultovalo promenama u mikrostrukтури i prema tome i mehaničkim svojstvima filma i kompozitnih sistema. Morfologija elektrodeponovanih površina pre i nakon nagrizanja radi otkrivanja granica zrna u depozitu snimana je optičkim mikroskopom, AFM-om i SEM tehnikom. Merenje mikrotvrdoće je obavljeno utiskivanjem Vickersovom piramidom i to, kako samih supstrata radi određivanja njihove apsolutne tvrdoće, tako i formiranih kompozitnih sistema.

Sa AFM slika elektrodeponovanih filmova Ni i Cu se može primetiti postojanje stubičastih zrna tzv. "kolonija". One se sastoje iz malih podstrukтура i dubokih, velikih kanala među njima. Kolonije se definišu kao serije vrlo finih zrna koje imaju tendenciju ka grupisanju. Veličina ovih strukтура u našem istraživanju je bila u opsegu od 0.5 do 3 μm . Sa povećanjem dubine nagrizanja, veličina zrna se smanjuje.

Prikazana je slika poprečnog preseka troslojne strukuture Ni/Cu/Ni na Cu supstratu sa optičkog mikroskopa i SEM-a. Mogu se videti jasne granice između slojeva u filmu što je omogućilo primenu selektivnog nagrizanja Cu i formiranja trodimenzionalnih strukтура, što je i prikazano.

Na početku analize kompozitne mikrotvrdoće, bilo je neophodno odrediti apsolutne vrednosti supstrata korišćenih za depoziciju. Odabran je model proporcionalnog otpora

uzorka (PSR) i izračunate su apsolutne vrednosti tvrdoće supstrata $H_s(\text{Cu})=0.37\text{GPa}$, $H_s(\text{Si}(100))=6.49\text{GPa}$ i $H_s(\text{Si}(111))=8.71\text{GPa}$.

Pokazano je da mikrotvrdoća kompozitnih sistema prvenstveno zavisi od tipa kompozitnog sistema, tvrdoće supstrata, tvrdoće filma i njihove međusobne razlike, kao i od debljine filma.

Prvo su formirani i ispitivani sistemi koji pripadaju klasi tzv. „tvrđog filma na mekom supstratu”. To su sistemi elektrodeponovanog filma Ni i Cu na supstratu mikrokristalnog hladno valjanog Cu supstrata.

Filmovi Ni deponovani su iz dva različita elektrolita: laboratorijski napravljenog sulfamatnog i komercijalnog sulfatnog kupatila "Slotonik 20" firme "Schloetter", Germany. Deponovani su filmovi debljina 2-50 μm gustinama struje 10 i 50 mA/cm^2 .

Pri utiskivanju filma dolazi do uvlačenja filma ka unutrašnjosti otiska usled prisustva mekog Cu supstrata. Sa povećanjem gustine struje povećava se kompozitna tvrdoća. Kompozitna tvrdoća u ovom sistemu raste sa opterećenjem do određene relativne dubine utiskivanja i zatim sa veći udelom uticaja supstrata, opada.

Različiti modeli su primenjeni na eksperimentalne podatke za filmove debljine do 10 μm (tanki filmovi): model J-H, model B-R i model Korsunskog i saradnika. Model Korsunskog je dao najbolji rezultat pri fitovanju eksperimentalnih podataka za sistem Ni-Cu. Kvalitet fitovanja zavisi od mogućnosti dobijanja eksperimentalnih vrednosti tvrdoće u širokom opsegu vrednosti relativne dubine utiskivanja tj. odnosa dubine utiskivanja prema ukupnoj debljini filma i za bolje rezultate mora da uključi i test nanoutiskivanjem. Model Šiko-Lezaž je takođe primenljiv na ovaj sistem, ali uz uslov da je $t/d=1$, gde je t debljina filma a d dijagonala otiska. Vrednosti tvrdoće filma prema ovom modelu nisu konstantne već se menjaju sa opterećenjem.

Cilj eksperimenata sa debljim filmovima Ni (50 μm) bio je određivanje relativne dubine utiskivanja na kojoj supstrat počinje da doprinosi kompozitnoj tvrdoći. U cilju određivanja tvrdoće Ni filmova, dva regiona se mogu uočiti: region dominantnog uticaja filma, gde su eksperimentalni podaci obrađeni modelom PSR, i oblast dominacije supstrata gde je primenjen model Korsunskog. Dobijene vrednosti tvrdoće filma se dobro slažu. Određene vrednosti kritične dubine utiskivanja su: $h/t = 0.08$ za slojeve iz sulfamatnog i $h/t = 0.1$ za slojeve iz kupatila Slotonik 20.

Pokazalo se da filmovi dobijeni elektrodepozicijom iz oba kupatila imaju veće vrednosti tvrdoće u odnosu na masivni polikristalni nikel. Vrednosti tvrdoće filma iz Slotonik kupatila su veće jer filmovi u sebi sadrže veća naprezanja. To se pokazalo pri deponovanju debljih filmova iz Slotonika kada je došlo do ljuštenja filmova usled velikih naprezanja i loše adhezije.

Drugi ispitivani sistem u ovoj klasi bio je sistem elektrodeponovanog filma Cu na Cu supstratu. Filmovi debljine 2, 5 i 10 μm deponovani su gustinama struje 10 i 50 mA/cm^2 . Kompozitna tvrdoća ovih sistema se smanjuje sa povećanjem opterećenja tj., sa povećanjem relativne dubine utiskivanja. Filmovi ED Cu imaju niže vrednosti tvrdoće od ED filmova Ni zbog svoje strukture koja jeste nanokristalna, ali je veličina zrna veća u odnosu na ED Ni. Za filmove ED Cu ispitivana je zavisnost kompozitne tvrdoće od temperature pri kojoj se vrši depozicija. Odabrane su vrednosti temperatura 25, 40 i 50 $^{\circ}\text{C}$. Tvrdoća ovih filmova pokazala je malu osetljivost u ovoj temperaturnoj oblasti, i to kao neznatno povećanje tvrdoće sa porastom temperature depozicije. Sa povećanjem gustine struje depozicije, dolazi do promene u mikrostrukturi filmova, zrna postaju manja i beleži se porast tvrdoće. Fitovanjem eksperimentalnih podataka prema modelu Korsunskog, koji se pokazao kao najbolji za opisivanje kompozitnih sistema

"tvrdog filma na mekom supstratu", dobijene su sledeće vrednosti tvrdoće 10- μ m filmova: $H_F(10\mu\text{m}, 10\text{mA}/\text{cm}^2)=0.58\text{GPa}$ i $H_F(10\mu\text{m}, 50\text{mA}/\text{cm}^2)=0.86$.

Sledeći kompozitni sistemi sistemi pripadaju tipu kompozitnog sistema "mek film na tvrdom supstratu". Ispitivani su sistemi ED Ni na Si supstratima različite orijentacije (100) i (111) i sistemi ED Cu na masivnim ED Ni supstratima.

Testovi na Si supstratu izvedeni su pod uslovom da je dijagonala otiska bila paralelna $\langle 110 \rangle$ pravcu, jer mehanička svojstva Si supstrata zavise od kristalografske orijentacije. Karakter promene kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja ovog sistema se razlikuje od karaktera promene kompozitne tvrdoće sistema ED Ni/Cu supstrat. Kompozitne tvrdoće raste sa relativnom dubinom utiskivanja, a zatim pri većim dubinama utiskivanja, kada je dominantan uticaj Si supstrata, dostiže ravnotežnu vrednost. Izračunata apsolutna vrednost Si(100) supstrata iznosi 6.49 GPa. Usled veće tvrdoće Su supstrata u odnosu na ED Ni film, dolazi do izdizanja ivice otiska.

Sa povećanjem gustine struje pri elektrodepoziciji Ni filma, dolazi do smanjenja veličine zrna i povećanja kompozitne tvrdoće. Za fitovanje eksperimentalnih rezultata utiskivanja najpre su testirani modeli Jenson-Hogmarka, Barnet-Rikerbija i Korsunskog. Najbolji rezultati su ostvareni K-modelom, ali ni jedan model nije bio dovoljno dobar za opisivanje celokupne oblasti korišćenih opterećenja. Model Šiko-Lezaža (C-L), koji je analogan modelu za ojačane kompozite, se može primeniti na ovaj tip sistema i izračunati vrednost tvrdoće filma za svako pojedinačno opterećenje. Izračunata vrednost tvrdoće filma nije konstanta već opada sa povećanjem relativne dubine utiskivanja. Varijacija vrednosti tvrdoće filma se može objasniti fizičkim fenomenima kao što su efekat veličine otiska, postojanje pukotina u okolini otiska, elastični doprinos supstrata pri primeni najmanjih opterećenja ili lom filma pri primeni najvećih opterećenja.

Film ED Cu na masivnom ED filmu Ni takođe pripada sistemu mekog filma na tvrdom supstratu. U ovom sistemu karakteristično je da kompozitna tvrdoća monotono raste sa povećanjem relativne dubine utiskivanja. Supstrat je nanokristalan ED film Ni sa debljinom od 50 μ m, čija se plastična deformacija suštinski razlikuje od deformacije krtoeg Si supstrata u prethodno spomenutom sistemu. Sa povećanjem gustine struje, raste kompozitna tvrdoća sistema, ali takođe i tvrdoća filma ED Cu, izračunata prema modelu Šiko-Lezaža.

Prema modelu Šiko-Lezaža, osnovni parametar za analizu različitih tipova kompozitnih sistema je kompozitni Mejerov indeks, $(t/d)^m$. Ovaj parametar izražava razliku u tendenciji kompozitne tvrdoće sa opterećenjem. Za mala opterećenja i male debljine filmova, kada je kompozitna tvrdoća jednaka tvrdoći filma, ovaj parametar je nezavisan od tipa supstrata. Takođe, i zaveće debljine filmova (50 μ m), ovaj parametar je neosetljiv na promene tipa supstrata. Najveću vrednost kompozitnog Mejerovog indeksa ima sistem ED Ni na Cu supstratu.

Promena parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem opisuje tip sistema, njegov kompozitni karakter i uticaj drugih parametara (gustina struje) na kompozitni karakter sistema. Parametar $(t/d)^m$ za različite sisteme istog tipa kompozita pokazuje najveću osetljivost u oblasti malih opterećenja (do 50% debljine filma) i zavisi od mehaničkih svojstava konstituenata kompozitnog sistema.

Na oksidisanj čeličnoj foliji deponovani su Cu i Ni filmovi na različitim temperaturama pri gustini struje 10 mA/cm² i oljušteni su. Izvršeno je poređenje njihove tvrdoće sa tvrdoćom ED Ni filma na Cu supstratu. Film ED Ni deponovan na sobnoj T ima veću vrednost tvrdoće zbog većih unutrašnjih naprezanja. Izmerene vrednosti

tvrdće filmova bez supstrata su $H_F(\text{EDNi}, 50^\circ\text{C})=2.2\text{GPa}$, $H_F(\text{EDCu}, 25^\circ\text{C})=0.6\text{GPa}$ su u dobrom slaganju sa fitovanim rezultatima prema K-modelu.

Na osnovu izmerenih vrednosti tvrdoće i literaturnih podataka o zavisnosti granice popuštanja od veličine zrna, moguće je bilo proceniti veličinu zrna ED Ni i ED Cu. Za 10- μm filmove Ni na Cu i Si(111) supstratima, deponovane gustom struje 10 mA/cm², određena srednja vrednost veličine zrna iznosila je 30nm. Za ED Cu je procenjena veličina zrna 140-200 nm za depozite dobijene pri gustini struje 50 odnosno 10mA/cm². AFM topografijom potvrđena je stubičasta struktura zrna fine strukture Ni i Cu slojeva.

Na osnovu AFM slike otiska moguće je izračunati Jungov modul elastičnosti prema modelu Šiko-Lezaža. Odabrana je slika ED Ni/Cu supstrat sa otiskom pri opterećenju 0.9N i na otisku izmerene potrebne dimenzije za izračunavanje. Vrednost Jungovog modula elastičnosti prema ovom modelu iznosila je 157.5 GPa, što je u skladu sa podacima iz literature.

Sa podacima o ponašanju i mehaničkim svojstvima jednoslojnih filmova Ni i Cu na različitim supstratima, formirani su sistemi višeslojnih filmova Ni/Cu na Cu supstratu. Za analizu tvrdoće višeslojnih kompozitnih sistema, odabrana su tri parametra : debljina sloja, odnos debljina susednih slojeva i ukupna debljina filma.

Sa smanjenjem debljine sloja od 1 μm to 30 nm, povećava se kompozitna tvrdoća sistema više od dva puta, zbog uvođenja većeg broja granica slojeva, koje se ponašaju kao barijere plastičnoj deformaciji.

Varijacije u odnosu debljina slojeva Ni i Cu otkrila su zavisnost kompozitne tvrdoće od mikrostrukture i mehaničkih svojstava svake pojedinačne komponente, tj. svakog materijala koji učestvuje u formiranju filma (u ovom slučaju Ni i Cu), pri istom broju međugraničnih površina. Moguće je ostvariti visoke vrednosti jačine sistema sa povoljno odabranim odnosom debljina pojedinačnih slojeva. Za sisteme sa održavanom konstantnom debljinom Ni sloja na 300nm, pri odnosu debljina slojeva Ni:Cu = 4:1 i 3:1, kompozitna tvrdoća je veća od tvrdoće jednoslojnog ED filma Ni na Cu supstratu. ED film Ni ima finiju strukturu tj. manja je veličina zrna u odnosu na ED Cu, pa se tvrdoća povećava. Sa povećanjem odnosa Cu:Ni sa 1:1 na 4:1, sa održavanom konstantnom debljinom Cu sloja na 300 nm, kompozitna tvrdoća sistema opada sa relativnom dubinoim utiskivanja, ali u svim slučajevima ostaje veća od tvrdoće jednoslojnog filma Cu na Cu supstratu.

Povećavanje ukupne debljine filma vodi povećanju kompozitne tvrdoće. Može se reći da su debljina pojedinačnog sloja u filmu i odnos debljina susednih slojeva Ni i Cu važni parametri koji su odgovorni za donošenje odluke o ukupnoj debljini deponovanog filma. To znači da se sa pažljivo odabranim parametrima debljine sloja i odnosa debljine slojeva u višeslojnim filmovima, može ostvariti veća tvrdoća i čvrstina filma i sa manjom ukupnom debljinom filma, tj. svojstva elektrodeponovanih filmova mogu se donekle "krojiti" prema unapred postavljenim zahtevima za željenim mehaničkim svojstvima.

LITERATURA

9. LITERATURA

- [1] L. Morales, "Electrodeposited metal matrix nanocomposites as thin films and high aspect ratio microstructures for MEMS", PhD.Thesis, Louisiana State University, LA, 2006.
- [2] A.Tajik, "An experimental technique for the study of the mechanical behavior of thin film materials at micro- and nano-scale" PhD.Thesis, University of Waterloo, Ontario,Canada, 2008.
- [3] H. Söderberg, "Microstructural characterization and hardening behavior of reactive magnetron sputtered TiN/Si₃N₄ multilayer thin films", Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Sweden, 2004.
- [4] S.E. Lyshevski, "Nano- and microelectromechanical systems: Fundamentals of nano- and microengineering", CRC Press LLC, New York, NY, 2001.
- [5] R.L.Hartman, K.F.Jensen, "Microchemical systems for continuous-flow synthesis", Lab Chip, 2495-2507, 2009.
- [6] M.J.Madou,"Fundamentals of microfabrication", CRC Press LCC, 2000.
- [7] M.Datta, D.Landolt, "Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication", Electrochimica Acta 45 (2000) 2535.
- [8] K.E.Petersen "Silicon as a Mechanical Material", Proceedings of the IEEE, 70 (1982) 420
- [9] M. Elwenspoek, "Etching Technologz, A course on Microszstems", 2-nd revised edition, UETP-MEMS, FSRM, Switzerland, 1995.
- [10] J. Kim, D.D.Cho, R.S.Muller, "Whz is (111) silicon a better mechanical material for MEMS", Proc.Transducers, Munich, Germany, June 10-14, 2001.
- [11] L.Qian, M.Li, Z.Zhou, H.Yang, X.Shi, "Comparison of nanoindentation hardness to microhardness", Surf.&Coat.Technology 195(2005)264-271.
- [12] B. Stark, "Material Properties", Chapter IV
- [13] S. Wolf, R.N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI era", vol.1: "Process Technology", Lattice Press, 1986.

- [14] C.Serre, N. Yaakoubi, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, J. Esteve, J. Montserrat, "Electrochemical deposition of Cu and Ni/Cu multilayers in Si Microsystem Technologies, Sensors and Actuators A, 2005, vol. 123-124, pp. 633-639
- [15] A. Ibanez, E. Fatas, "Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters", Surf.&Coat. Techn. 191 (2005), pp.7-16
- [16] A.Tokarz, T.Fraczek, Z.Balaga, Z.Nitkiewicz, "Structure, hardness and thermal stability of electrodeposited Cu/Ni nanostructured multilayers", Rev.Adv.Mater.Sci. 15 (2007) 247-252
- [17] W. Ruythooren, K. Attenborough, S.Beerten, P.Merken, J.Fransaer, E.Beyne, C.V.Hoof, J.D.Boeck, J.P.Celis, "Electrodeposition for the synthesis of microsystems", J.Micromech.Microeng.10(2000)101-107.
- [18] S.Đorđević, M.Maksimović, M.Pavlović, K.Popov, "Galvanotehnika", Tehnička knjiga, Beograd, 1997.
- [19] S.A. Watson, "Nickel sulphamate solutions", Nickel Development Institute, 1989
- [20] S.A.Watson, "Additions to sulphamate nickel solutions", Nickel Development Institute, 1989.
- [21] F.Ebrahimi, G.R.Bourne, M.S.Kelly, T.E.Matthews, "Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition", Nanostructured materials, vol.11, no.3, pp.343-350, 1999.
- [22] A. A. Rasmussen et al. "Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte", Surf. & Coat. Technol. 200 (2006) 6037-6046
- [23] A.Ibanez, E.Fatas, "Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters", Surf.&Coat.Tech. 191 (2005),pp. 7-16
- [24] G.D.Wilcox, "Surface Modification With Compositionally Modulated Multilayer Coatings", JCSE, vol.6, no.52, 2004.
- [25] S.Arai, T.Hasegava, N.Kaneko, "Fabrication of threedimensional Cu/Ni multilayered microstructure by wet process", Electrochim.Acta, vol.49, pp.945-950, 2004.
- [26] S.Martinez, N.Yaakoubi, A.P.Rodriguez, C.Serre, P.Gorostiza, J.R.Morante, J.Esteve, "Electrochemical deposition of metal layers and structures for Si-based microsystems", Sensors and Actuators, A 99 (2002) 41-44
- [27] R.R. Oberle, R.C.Cammarata, Dependence of hardness on modulation amplitude in electrodeposited Cu-Ni compositionally modulated thin films, Scripta Metallurgica et Materialia, vol.32, No.4,pp583-588,1995.
- [28] F.Ebrahimi,D.Kong, Effect of microstructure on strength and fracture of electrodeposited Cu/Ni layered nano-composites, Scripta Materialia, vol.40, No.5,pp.609-616,1999.
- [29] J.S. Koehler, Attempt to design a strong solid, *Phys Rev B* 2 (1970) (2), pp. 547–551.

- [30] S.K.Ghosh, P.K.Limaye, B.P. Swain, N.L. Soni, R.G. Agrawal, R.O.Dusane, A.K.Grover, Tribological behaviour and residual stress of electrodeposited Ni/Cu multilayer films on stainless steel substrate, *Surf.&Coat.* 201 (2007)4609-4618.
- [31] J.B.Oliveira, M.A.Sa, J.M.Machado da Silva, G.Wouters, J.P.Celis, Determination of diffusion in electrodeposited Cu-Ni compositionally modulated multilayers based on magnetic measurements, *Journal of Alloys and Compounds* 239 (1996) 41-45.
- [32] S.Singh, S.Basu, S.K.Ghosh, Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM, *Applied Surface Science* 255(2009)5910-5916.
- [33] Y.Kaneko, Y.Mizuta, Y.Nishijima, S.Hashimoto, Vickers hardness and deformation of Ni/Cu nano-multilayers electrodeposited on copper substrates, *Journal of material science* 40(2005)3231-3236.
- [34] S.K.Ghosh, P.K.Limaye, S.Bhattacharya, N.L.Soni, A.K.Grover, Effect of Ni sublayer thickness on sliding wear characteristics of electrodeposited Ni/Cu multilayer coatings, *Surf.&Coat.* 201(2007)7441-7448.
- [35] C.Koch, Bulk behavior of nanostructured materials, WTEC Panel on nanoparticles, nanostructured materials and nanodevices, Chapter 6, September 1999.
- [36] M. Dao et.al, "Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals", M.Dao, L.LU, R.J. Asaro, J.M.T. De Hosson, E.Ma, *Acta Materialia* 55(2007)4041-4065
- [37] U.Erb Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications, *Nanostructured Materials*, Vol.6, pp.533-538, 1995.
- [38] D.J.Guidry Tribological behavior of nanostructured nickel, MSc thesis, B.S., Louisiana State University, 1999.
- [39] D.T.Read, A.A.Volinsky, "Thin Films for Microelectronics and Photonics:Physics, Mechanics, Characterization and Reliability", *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures*, Springer US, Part I, pp.135-180.2007.
- [40] M.Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, 1992.
- [41] J. Palisaitis, R. Vasiliuskas, "Epitaxial growth of thin films", *Physics of advanced materials*, Winter school, Linköping University, Sweden, 2008.
- [42] T.Fritz, W.Mokwa, U.Schnakenberg, "Material characterisation of electroplated nickel structures for microsystem technology", *Electrochemica Acta* 47, 2001, 55-60.
- [43] J.-C. Li, W.Liu, Q.Jiang, "Critical misfit of epitaxial growth metallic thin films", *Trans.Nonferrous Met.Soc.China*, vol.15, no.2, pp.419-422., 2005
- [44] F.C.Frank, J.H.van der Merwe, "One-Dimensional Dislocations I.Static Theory", *Proc.Roy.Soc. A*189, 205 (1949)
- [45] J.W.Matthews, *Epitaxial Growth*, ed.J.W.Matthews, Academic Press, NY (1975)
- [46] W. Yan, H. Li, Y. Kuang, L. Du, J. Guo, "Nickel membrane temperature sensor in micro-flow measurement", *Journal of Alloys and Compounds*, article in press, 2007.

- [47] J.Vlassak, "Thin Film Mechanics", DEAS, Harvard University, AP 298r, 2004
- [48] M. Arsenijević, A. Valčić, M.Brekić, "Fizičko-mehanička ispitivanje materijala", Građevinska knjiga, Beograd, 1972.
- [49] I.N. Mastorakos, N.Abdolrahim, H.M.Zbib, "Deformation mechanisms in composite nano-layered metallic and nanowire structures", International Journal of Mechanics Sciences
- [50] R.C.Cammarata, "Mechanical properties of nanocomposite thin films", Thin solid films, 240 (1994) 82-87
- [51] R.G.Hoagland, R.J.Kurtz, C.H.Henager Jr., "Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites", Scripta materialia, 50(2004) 775-779
- [52] E.Meyer, "Untersuchen über Prüfung und Härte", Z. Dtsch. Ing., 52 (1908) 645
- [53] H.Li, R.C. Bradt, "The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals", J. Mater. Sci., 28 (1993) 917.
- [54] S. Mukerji, T. Kar, "Vickers Microhardness Studies of L-arginine Hydrobromide Monohydrate Crystals (LAHBr)", Cryst. Res. Technol.34 (1999) 1323
- [55] I. Manika, J. Maniks, "Size effects in micro- and nanoscale indentation", Acta Materialia 54 (2006) 2049.
- [56] R.F.Bishop, R. Hill, N.F.Mott, "The Theory of indentation and hardness tests", Proc.Phys.Soc.vol.57, no.3, pp.147,1945
- [57] D.M.Marsh, Proc.R.Soc.London,Ser.A, 279 (1964) 420.
- [58] K.L.Johnson, J.Mech.Phys.Solids 18(1970)115 B. Jonsson, S. Hogmark, "Hardness measurements of thin films", Thin Solid Films, 114 (1984) 257-269
- [59] D.Tabor, "The Hardness of Metals", Oxford University Press, London, U.K, 1951
- [60] Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng, "Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements", Materials Science and Engineering R 44, pp.91-149, 2004
- [61] D.Chicot, I.Hage, P.Demarecaux, J.Lesage, "Elastic properties determination from indentation tests", Surf.&Coat.Techn.81(1996)269-274
- [62] D.Lebouvier, These de doctorat, ENS Mines de Paris, 1987
- [63] L. Qian, M. Li, Z. Zhou, H. Yang, X. Shi. "Comparison of nano-indentation hardness to microhardness", Surf.and.Coat. Technology 195 (2005) 264-271
- [64] B. Jonsson, S. Hogmark, Thin Solid Films 114 (1984) 257.
- [65] A.M.Korsunsky, M.R.McGurk, S.J.Bull, T.F.Page, "On the hardness of coated systems", Surf.& Coat.Technol. 99 (1998) 171-183
- [66] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, "The mechanical properties of wear-resistant coatings I: Modelling of hardness behaviour ", Thin solid films, 148 (1987) 41-50.
- [67] D.Chicot, J. Lesage, "Absolute hardness of films and coatings", Thin Solid Films 254 (1995) 123-130

- [68] J. Lesage, A.Pertuz, D.Chicot, "A new Method for the Hardness determination of Thin Films", *Revista Materia*, v.9, n.1, pp.12-19, 2004
- [69] J. Lesage, D.Chicot et al., "A model for hardness determination of thin coatings from standard micro-indentation tests", *Surf.& Coat.Technol.* 200 (2005) 886-889
- [70] W.D. Callister Jr., "Materials Science and Engineering, An introduction", Fifth edition, John Wiley and Sons, Inc, 1999, p. 523
- [71] J. Lesage, A.Pertuz, E.S. Puchi-Cabrera, D.Chicot, "A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests", *Thin Solid Films* 497 (2006) 232.
- [72] J.R.Tuck, A.M.Korsunsky et al., "Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates", *Surf.& Coat.Technol.* 127 (2000) 1-8.
- [73] G.F. Vander Voort, *Metallography and Microstructures*, vol. 9, ASM Handbook, Materials Park, OH, 2004
- [74] S.W.Banovic, K.Barmak, A.R.Marder, "Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath", *J. of Materials science* 33 (1998) 639.
- [75] M.Tanaka, K.Higashida, H.Nakashima, H. Takagi and M. Fujiwara, "Materials Transactions", 44 (2003) 681
- [76] D.Lebouvier, P.Gilormini, E.Felder, "A kinematic model for plastic indentation of a bilayer", *Thin solid films*, 172 (1989) 227

SPIŠAK ILUSTRACIJA I TABELA

10.1. SPISAK ILUSTRACIJA

- Slika 1.* Materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora (levo): (a) metal, (b) keramika, (c) polimera, (d) stakla, (e,f) silicijuma i tehnologije i pomoćni materijali uz pomoć kojih mikrostruktura postaje mikroreaktor (desno) [5].
- Slika 2.* Silicijum i njegova dijamantska struktura [8]
- Slika 3.* Familija ravni AFEG (100), ABC (111) i ABDF (110) u kubnoj rešetki [9]
- Slika 4.* Položaj (111) ravni u odnosu na (100) orijentisanu pločicu Si (a.) i (110) orijentisanu pločicu Si [9].
- Slika 5.* Šematski prikaz krive napon-deformacija. Zatezna jačina metala predstavljena je maksimalnom vrednošću napona na ovom grafiku. Nagli krta lom materijala, kao što je Si, sa visokim modulom elastičnosti bez oblasti plastične deformacije je takođe prikazan
- Slika 6.* Trodimenzionalni prikaz otiska na Si (100). Nastajanje pukotina je povezano sa elastičnim oporavkom materijala koji uvodi napone na istezanje u okolini zone plastične deformacije
- Slika 7.* Kriva napon-deformacija za duktilan materijal. Jasno se vidi granica tečenja nakon koje dolazi do plastične deformacije. Ako se materijal napregne preko te granice i tada rastereti, kriva ima drugu putanju koja je paralelna sa delom krive elastične deformacije, što je ilustrovano isprekidanom linijom
- Slika 8.* Šematski prikaz aparature za elektrohemijisku depoziciju
- Slika 9.* SEM fotografije slojeva Cu elektrodeponovanih različitim gustinama struje (a) 6 mA/cm^2 , (b) 120 mA/cm^2 , (c) 240 mA/cm^2 , (d) 500 mA/cm^2 .
- Slika 10.* Šematski prikaz strukture višeslojnog filma
- Slika 11.* Višeslojna struktura elektrodeponovanih slojeva Cu i Ni (kolona levo) i primena selektivnog nagrivanja ED Cu – formiranje 3D struktura postupkom vlažnog nagrivanja (kolona desno)
- Slika 12.* (a) Eksperimentalni podaci iz literature o jačini uzoraka Cu od veličine zrna ($d^{1/2}$). Literaturni podaci o tvrdoći prikazani punim simbolima i granice popuštanja (pomnožene sa 3) iz testova na kompresiju prikazane praznim simbolima, su na delu slike označene sa (a), dok su literaturni podaci o granici popuštanja pri testu na izduženje prikazani pod (b). Prave linije predstavljaju H-P relaciju ekstrapolisano iz rezultata za mikrokristalni (mc) Cu. Može se primetiti da većina ultrafinih kristalnih (ufc) Cu uzoraka (sa $d < 1 \mu\text{m}$) pokazuje veće vrednosti tvrdoće i granice popuštanja u odnosu na H-P relaciju
- Slika 13.* Hol-Pečova relacija između mikrotvrdoće i veličine zrna za ED Cu [23]
- Slika 14.* Zavisnost granice popuštanja nikla u zavisnosti od veličine zrna
- Slika 15.* H-P relacija za masivni Ni elektrodepozit

- Slika 16.* Atomski procesi tokom epitaksijalnog rasta: (a) depozicija, (b) difuzija na terasama, (c) nukleacija na ostrvima, (d) nukleacija na ostrvima drugog sloja, (e) difuzija ka nižim terasama, (f) pripajanje ostrvu, (g) difuzija duž ivice sloja, (h) odvajanje sa ostrva, (i) difuzija dimera
- Slika 17.* Šematski prikaz struktura kod kojih se parametri rešetke podudaraju (levo), kada je struktura napregnuta (u sredini) i kada je struktura relaksirana (desno). Homoepitaksija je strukturno vrlo slična heteroepitaksiji sa podudaranjem parametara rešetki
- Slika 18.* Tri osnovna režime epitaksijalnog rasta: slojeviti ili FM rast (levo), sloj-i-ostrvo rast ili SK rast (u sredini), i ostrvski ili VW rast (desno)
- Slika 19.* Stranski-Krastanov epitaksijalni rast, narastanje dva sloja različitih konstanti kristalne rešetke na substratu
- Slika 20.* Simulacija razvoja mikrostrukture Ni filma tokom depozicije u različitim vremenskim intervalima i temperaturama supstrata (a) 350 K i (b) 420 K. Ugao depozicije iz parne faze je 45° .
- Slika 21.* TEM slike poprečnog preseka Ni slojeva deponovanih na supstratu krupnozrnog zapreminskog nikla
- Slika 22.* Nastajanje dislokacija nepodudaranja
- Slika 23.* EPMA fotografije tankog filma Ni na različitim supstratima: a. Ni na Si, b. Ni na SiO_2 , (c) Ni na Si_3N_4
- Slika 24.* Film napregnut na istezanje "pokušava" da se sabije u odnosu na supstrat (a) i film napregnut na sabijanje ima tendenciju ka širenju u odnosu na supstrat (b)
- Slika 25.* Naprezanja u tankim filmovima: a. film pod zaostalim naprežanjem na istezanje, b. film pod zaostalim naprežanjem na sabijanje
- Slika 26.* Međusobna uslovljenost procesa elektrodepozicije i potrebnih mehaničkih svojstava MEM naprava
- Slika 27.* Promena srednje vrednosti naprežanja u deponovanom filmu Ni sa gustinom struje depozicije. Deponovan sloj je imao debljinu od 25 μm , a depozicija se odvijala na 60°C
- Slika 28.* Efekat saharina na srednju vrednost unutrašnjeg naprežanja u depozitima iz nikel sulfamatnih kupatila
- Sl.29.* SEM fotografije elektrodepozita bakra (a) DC, (b) pravougaoni, (c) kvadratni, (d) trougaoni talasni oblik
- Slika 30.* H-P relacija između mikrotvrdoće i veličine zrna za ED film Cu
- Slika 31.* SEM/TEM slike koje pokazuju poprečne preseke Ni/Cu višeslojnih struktura
- Slika 32.* Rezidualna naprežanja u zavisnosti od odnosa $t_{\text{Ni}}/t_{\text{Cu}}$. t_{Ni} i t_{Cu} pokazuju varijacije u naprežanju sa debljinama slojeva Ni i Cu održanim na konstantnim vrednostima $t_{\text{Cu}} = 1.97 \text{ nm}$ i $t_{\text{Ni}} = 4.5 \text{ nm}$, respektivno
- Slika 33.* Rezultati merenja tvrdoće različitih kompozitnih filmova u zavisnosti od debljine dva susedna sloja (λ). Za veće debljine sloja, tvrdoća je aproksimativno linearna sa debljinom dvosloja λ

- Slika 34.* Šematski prikaz merenja tvrdoće po Brinelu
- Slika 35.* Šema dijamantskog utiskivača za određivanje tvrdoće po Vikersu
- Slika 36.* Šematski poređenja merenja tvrdoće po Brinelu i Vikersu
- Slika 37.* Utiskivači za merenje tvrdoće po Rokvelu B i C
- Slika 38.* Skalirana veza između H/Y i Y/E za nekoliko vrednosti indeksa n
- Slika 39.* Skalirana veza između $H/(K \cdot \epsilon_0^n)$ i Y/E , za $\epsilon = 10\%$ [60].
- Slika 40.* Skalirajuća relacija između H/E i Y/E , koja pokazuje da za zadate vrednosti E i ν , postoji više vrednosti Y i n , koje odgovaraju istoj vrednosti tvrdoće [
- Slika 41.* Šematski prikaz dijagrama opterećenje – pomeraj
- Slika 42.* Fotografija i šematski prikaz deformisanog Vikersovog otiska na hrom-karbidnom filmu ($P=1\text{kgf}$) [
- Slika 43.* (a) Elastični pomeraj zapažen na ravnima otiska. (b) Definicija geometrijskih podataka
- Slika 44.* (a) Elastični pomeraj zapažen na stranama otiska, (b) Geometrijski aspekt ispučenih ivica. (c) Geometrijska relacija između dimenzija R i h
- Slika 45.* Tipična kriva utiskivanja: opterećenje (sila) - dubina utiskivanja za različite uzorke
- Slika 46.* Poređenje testova mikro- i nanoutiskivanja za uzorak Si (100)
- Slika 47.* Šematski prikaz deformacionih linija koji se koristi u kompozitnom modelu površinskog pravila mešanja
- Slika 48.* Dva načina deformacije koja se sreću tokom utiskivanja.
- a.* Taborov model za materijale sa niskim odnosom Y/E , kakvi su metali koji se idealno plastično deformišu [59].
- b.* Modifikacija modela širećeg sferičnog polja naprezanja (deformacije) za materijale sa višim vrednostima odnosa Y/E , kakvi su materijali koji se elastično-plastično deformišu pri utiskivanju
- Slika 49.* Grafik zavisnosti H/Y od $\ln Z$ na kojem su indikovane oblasti u kojima su primenljivi Taborov model i model sferičnog polja naprezanja (Maršova relacija). Takođe su naznačene i vrednosti H/Y za izabrane materijala koje se često koriste.
- Slika 50.* Predloženi oblici i relativne veličine plastičnih zona pri Vikersovoj indentaciji kompozitnog sistema sa međupovršinom bez trenja
- Slika 51.* Predstavljanje tipične promene kompozitne tvrdoće u funkciji odnosa debljine filma i veličine dijagonale otiska, t/d , analogno promeni modula elastičnosti ojačanih kompozita u funkciji zapreminskog udela čestica
- Slika 52.* Primer relacije između dijagonale otiska, d , i primenjenog opterećenja P , u bilogaritamskim koordinatama (TiN film na M-2 čeliku, $t=3.25\mu\text{m}$).

- Slika 53.* Šematski prikaz procesa koji se dešavaju prilikom testova utiskivanja na tvrdim i mekim prevlakama. U zavisnosti od mehanizma deformacije supstrata, materijal se može izdignuti (pile-up) ili utonuti (sink-in) u okolini otiska. U slučaju izdizanja materijala, lom tvrdih prevlaka na mekom supstratu je daleko najčešći vid deformacije
- Slika 54.* Šematski prikaz zavisnosti kompozitne tvrdoće H_C , od relativne dubine indentacije β ($\beta = \delta/t$), koji pokazuje skalirajući efekat parametra α . Tvrdoća kompozitnog sistema varira između H_F , tj. oblasti gde dominiraju osobine filma, do H_S tj. oblasti dominacije tvrdoće supstrata
- Slika 55.* Uzorci polikristalnog bakra (levo), monokristalnog Si (u sredini) i čelične folije (desno), korišćeni kao supstrati
- Slika 56.* Laboratorijska aparatura za elektrodepoziciju Ni i Cu slojeva
- Slika 57.* Uređaj za mikroindentaciju "Leitz, Kleinhartepreifer DURIMET I"
- Slika 58.* SEM prikaz morfologije površine elektrodepozita Ni dobijenog sa gustinom struje od $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; može se videti struktura kolonija zrna sa dubokim pukotinama između njih
- Slika 59.* SEM prikaz površine filma Ni ($10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) nagrizenane 60 s
- Slika 60.* AFM topografija elektrodeponovanog filma Ni ($10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$), hemijski nagrizenog u rastvoru za otkrivanje granica zrna u trajanju od 60 s, pokazuje strukturu stubičastih zrna
- Slika 61.* SEM prikaz površine filma Cu ($10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) nagrizenane 180 s
- Slika 62.* Morfologija površine nagrizenog ED Cu filma sa strane sloja (a) i sa strane supstrata (b)
- Slika 63.* AFM slika otiska na poslednjem sloju Cu, višeslojnog filma Ni/Cu (debljina sloja 300nm, debljina filma $5 \mu\text{m}$), potvrđuje stubičastu strukturu depozita
- Slika 64.* Fotografija poprečnog preseka kompozitnog sistema Ni/Cu/Ni ($2\mu\text{m}/5\mu\text{m}/2\mu\text{m}$) na Cu supstratu sa optičkog mikroskopa u reflektovanoj svetlosti (a). SEM prikaz dela poprečnog preseka istog sistema. Elektrodeponovani sloj Cu i supstrat Cu su selektivno nagrizeni u odnosu na ED Ni u kiselom rastvoru tiouree na 40°C (b).
- Slika 65.* Uzorci Cu i Si korišćeni kao supstrati
- Slika 66.* Zavisnost P/d od d za različite supstrate prema modelu proporcionalne otpornosti uzorka (PSR model)
- Slika 67.* AFM topografija indenta za kompozitni sistem ED Ni ($10 \mu\text{m}$, $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$) supstrat Cu. Primenjeno opterećenje je 0.90 N (slika levo). Na slici desno prikazan je odnos dijagonale i dubine otiska koji iznosi $h \sim d/7$ ($\text{length} / Z_{\text{max}}$)
- Slika 68.* Promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom indentacije za slojeve Ni različite debljine dobijene iz sulfamatnog kupatila na Cu supstratu
- Slika 69.* Zavisnost kompozitne tvrdoće od relativne dubine indentacije za filmove Ni na Cu supstratu. Ni je deponovan iz sulfamatnog i sulfatnog kupatila, "Slotonik 20"

- Slika 70.* Zavisnost H_c od relativne dubine utiskivanja za filmove Ni debljine $50\ \mu\text{m}$ na Cu podlozi, deponovane iz sulfamatnog i "Slotonik 20" kupatila
- Slika 71.* Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće, H_C , kao funkcije dužine dijagonale indenta, d , za dva različita filma Ni na hladno valjanom Cu supstratu. Filmovi imaju istu debljinu od $10\ \mu\text{m}$ ali su deponovani različitim gustinama struje: $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a.) i $50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b.) Teorijski opisi (linije) prema različitim kompozitnim modelima tvrdoće su takođe prikazani na slikama.
- Slika 72.* Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_c kao funkcije dijagonale indenta, d , za elektrodeponovani Ni film na supstratu Cu. Filmovi imaju istu debljinu $10\ \mu\text{m}$, ali su deponovani iz različitih elektrolita sa raznim gustinama struje kao što je naznačeno na grafiku
- Slika 73.* Izračunate vrednosti tvrdoće filma elektrodeponovanog Ni na Cu supstratu prema modelu Chicot-Lesage [66,67]. Filmovi različitih debljina su elektrodeponovani različitim gustinama struje ($10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ i $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$) kao što je navedeno na dijagramu
- Slika 74.* Promena kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja za elektrodeponovane filmove veće debljine ($50\ \mu\text{m}$) na Cu supstratu. Filmovi su deponovani dvema gustinama struje: $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ i $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$, kao što je naznačeno na dijagramima
- Slika 75.* Određivanje tvrdoće filma Ni veće debljine ($50\ \mu\text{m}$) na Cu supstratu. Film je deponovan pri gustini struje od $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$
- Slika 76.* Promena kompozitne tvrdoće ED filma Cu na Cu supstratu za različite debljine filma i gustinu struje
- Slika 77.* Ispitivanje kompozitne tvrdoće ED filma Cu za različite vrednosti gustine struje (10 i $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$) i temperature pri kojima je vršena elektrohemijska depozicija (25°C , 40°C , 50°C)
- Slika 78.* Fotografija otiska nakon utiskivanja na Si (100) pri opterećenju od $40\ \text{p}$, sa metalografskog mikroskopa (uvećanje $500\times$). Dijagonala utiskivača je paralelna $\langle 110 \rangle$ pravcu u (100) ravni monokristalnog Si
- Slika 79.* Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa normalizovanom dubinom indentacije, $h\cdot t^{-1}$, za film elektrodeponovanog Ni na supstratu Si (100)
- Slika 80.* AFM slike dva deponovana sloja Ni na Si(100) supstratu. Filmovi Ni su debljine $50\ \mu\text{m}$ i deponovani su različitim gustinama struje: a. $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$; b. $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$
- Slika 81.* AFM topografija Vickersovog otiska pri opterećenju od $0.25\ \text{N}$ na elektrodeponovanom filmu Ni na Si supstratu
- Slika 82.* Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_c , kao funkcija dužine dijagonale otiska d , za dva različita Ni filma na Si (100) supstratu. Filmovi imaju istu debljinu od $10\ \mu\text{m}$ ali su deponovani različitim gustinama struje. Eksperimentalni podaci su fitovani različitim kompozitnim modelima što je prikazano linijama na dijagramu

- Slika 83.* Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom indentacije za sistem elektrodeponovanog filma Ni na supstratu Si(100)
- Slika 84.* Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa normalizovanom dubinom indentacije, $h \cdot t^{-1}$, za film elektrodeponovanog Ni na supstratu Si (111).
- Slika 85.* Promena tvrdoće elektrodeponovanog filma Ni na monokristalnom supstratu Si (111)orijentacije, sa relativnom dubinom indentacije
- Slika 86.* Promena kompozitne tvrdoće, H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja, za film elektrodeponovanog Cu na supstratu ED Ni
- Slika 87.* Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom indentacije za sistem ED filma Cu na supstratu ED Ni prema modelu Chicot-Lesage [66,67,68,7
- Slika 88.* Poređenje promene parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem P, izraženim u N, za elektrodeponovane slojeve Ni na različitim supstratima: hladno valjanom polikristalnom Cu i monokristalnim supstratima Si različitih orijentacija (100) ili (111). Filmovi Ni debljine 10 μm deponovani su gustinom struje od 10 mA/cm^2 .
- Slika 89.* Poređenje parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem P, za elektrodeponovane Ni filmove na polikristalnom supstratu Cu i monokristalnom supstratu Si(111). Filmovi Ni debljina 10 i 50 μm deponovani su gustinama struje 10 i 50 mA/cm^2 .
- Slika 90.* Promena parametra $(t/d)^m$ sa opterećenjem za dva različita kompozitna sistema istog tipa (mek film na tvrdom supstratu). Kompozitni sistemi su formirani elektrodepozicijom filmova Ni na Si(100) i Si(111) supstratu i filmova Cu na masivnom ED filmu Ni
- Slika 91.* Zavisnost tvrdoće filma od relativne dubine utiskivanja za filmove EDNi i EDCu oslobođenih supstrata, pri različitoj temperaturi depozicije i različitim debljinama filmova
- Slika 92.* Granica popuštanja ED filma Ni u zavisnosti od veličine zrna [38
- Slika 93.* Eksperimentalni podaci iz literature za zavisnost tvrdoće i granice popuštanja Cu od veličine zrna. Puna linija predstavlja jednačinu Hol-Peča, ekstrapolisano iz rezultata za mikrokristalni Cu. Može se videti da je za jako sitna zrna tvrdoća veća od ekstrapolisane vrednosti
- Slika 94.* Određivanje veličina potrebnih za izračunavanje elastičnih svojstava filma ED Ni na Cu supstratu (10 μm , 50 mA/cm^2)
- Slika 95.* Varijacija kompozitne mikrotvrdoće H_c , sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t , za Ni/Cu filmove debljine 5 μm na Cu supstratu. Debela linija predstavlja tvrdoću Cu supstrata $H_s = 0.37\text{Pa}$)
- Slika 96.* Zavisnost kompozitne tvrdoće sistema Ni/Cu na Cu supstratu za različite odnose debljina slojeva ED Ni : ED Cu u filmu. Film je ukupne debljine 5 μm . Gustina struje depozicije Ni i Cu je ista i iznosi 10 mA/cm^2 . Punim simbolima označene su vrednosti kompozitne tvrdoće različitih sistema za različita opterećenja, dok prazni simboli pripadaju jednoslojnom filmu Ni na Cu supstratu.

Slika 97. Promena kompozitne tvrdoće sistema Ni/Cu na Cu supstratu za različite odnose debljina slojeva ED Cu : ED Ni u filmu. Film je ukupne debljine 5 μ m. Gustina struje depozicije Ni i Cu je ista i iznosi 10 mA/cm². Punim simbolima označeni su kompozitni sistemi. Praznim simbolima označene su vrednosti kompozitne tvrdoće jednoslojnog filma Cu na Cu supstratu pri istim uslovima depozicije (5 μ m, 10 mA/cm², H_F = 0.58 GPa).

Slika 98. Promena kompozitne mikrotvrdoće H_C, sa relativnom dubinom utiskivanja, h/t, za Ni/Cu filmove različite ukupne debljine (2 μ m ÷ 10 μ m) i različitih debljina slojeva Ni i Cu (15 nm ÷ 300 nm), na Cu supstratu

10.2. SPISAK TABELA

Tabela 1. Usporedna mehanička svojstva silicijuma i drugih materijala

Tabela 2. Odabrane osobine konvencionalnog polikristalnog Ni

Tabela 3. Odabrana svojstva bakra

Tabela 4. Kupatila za specijalne postupke niklovanja

Tabela 5. Sastav radni uslovi za Cu sulfatna kupatila

Tabela 6. Svojstva elektrodeponovanih Ni nanokristala koja jako zavise od veličine zrna

Tabela 7. Odabrana svojstva nekih materijala na sobnoj temperaturi

Tabela 8 Izračunata veličina zrna u filmovima bakra dobijenih pri različitim strujnim režimima

Tabela 9. Mehanički parametri elektrodeponovanih filmova bakra iz sulfatnog kupatila bez aditiva kao funkcija primenjenog strujnog režima i gustine struje (H_U - univerzalna mikrotvrdoća, njena plastična komponenta- H_U plast., E-Jungov modul, W_e – elastična komponenta)

Tabela 10. Skale tvrdoće po Vickersu i odgovarajuća opterećenja

Tabela 11. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za ED film Ni na Cu supstratu prema odabranim modelima

Tabela 12. Vrednosti tvrdoće Ni filma i parametra k' dobijene fitovanjem eksperimentalnih rezultata prema modelu Korsunskog za oba tipa elektrolita. Data je i vrednost standardne greške fitovanja

Tabela 13. Rezultati fitovanja prema K modelu za Cu film debljine 10 μm pri gustinama struje 10 i 50 mAcm^{-2} na Cu supstratu.

Tabela 14. Vrednosti rezultata fitovanja prema J-H, B-R i K modelima za Ni filmove debljine 10 μm na Si (100) supstratu

Tabela 15. Poređenje kompozitnog Mejerovog indeksa izračunatog prema modelu Chicot-Lesage, za različite supstrate i ED-filmove Ni različitih debljina deponovane različitim gustinama struje

Tabela 16. Poređenje kompozitnog Mejerovog indeksa m , izračunatog prema C-L modelu za različite supstrate i elektrodeponovane filmove dobijene pri različitim gustinama struje i različitih debljina. Debljina Ni filma i gustina struje navedeni su za svaki pojedinačni slučaj

Tabela 17. Rezultati fitovanja prema modelu Korsunskog za odabrane Ni/Cu filmove ukupne debljine 5 μm . Prikazani su filmovi sa različitom debljinom slojeva i različitim odnosom Ni i Cu slojeva

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ламовец, Јелена С.

Изјављујем

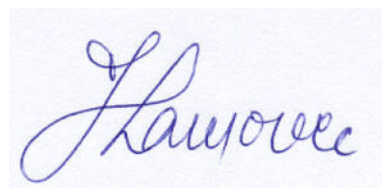
да је докторска дисертација под насловом

Микромеханичка и структурна својства ламинатних композитних материјала са применом у микроелектромеханичким технологијама

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 17.3.2014.

Handwritten signature in blue ink, reading "Ламовец".

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Микромеханичка и структурна својства ламинатних композитних материјала са применом у микроелектромеханичким технологијама

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

① Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 17.3.2014.

