ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО НАНОТВЕРДОМЕРА "НАНОСКАН-4D"

STUDY OF PROPERTIES OF THIN FILMS IN DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS MODE USING NANOSCAN-4D SCANNING NANO-HARDNESS TESTER

А.Усеинов[1], В.Решетов[1], И.Масленников[1], А.Русаков[1], Е.Гладких[1], В.Беспалов[2], Б.Логинов[2] / useinov@mail.ru
A.Useinov[1], V.Reshetov[1], I.Maslenikov[1], A.Rusakov[1], E.Gladkih[1], V.Bespalov[2], B.Loginov[2]

Основным преимуществом нанотвердомеров при исследовании механических свойств динамическими методами является возможность получения дополнительных данных для образцов малых размеров, а также работа с отдельными фазами гетерогенных и композитных материалов, поскольку при индентировании глубина внедрения осциллирующего алмазного острия может составлять менее 100 нм. При этом за один цикл измерений определяются зависимости твердости, модуля упругости и величины вязких потерь от глубины погружения индентора, что особенно важно при исследовании тонких функциональных покрытий. Режим динамического механического анализа реализован в сканирующем нанотвердомере "НаноСкан-4D". В статье показано применение данного метода для исследования свойств тонких пленок и приведены экспериментальные данные о возможности построения рельефа поверхности в режиме резонансного возбуждения системы подвеса индентора.

The main advantage of nano-hardness tester in the study of the mechanical properties using dynamic methods is the possibility of obtaining additional data for samples of small size, as well as investigation of the certain phases of heterogeneous and composite materials, because during indentation, the depth of penetration of the oscillating diamond tip may be less than 100 nm. Thus, one cycle of measurement is enough to determine the dependencies of hardness, elastic modulus and viscous losses on the indentation depth, which is especially important in the study of thin film coatings. Dynamic stiffness measurement is implemented in the NanoScan-4D scanning nano-hardness tester. The article describes the application of this method to study the properties of thin films and presents the experimental results of the surface topography measurement in the mode of resonant excitation of the indenter suspension system.

Механические испытания материалов – область технического материаловедения, задачей которого является контроль свойств изделий в ходе их изготовления и эксплуатации. Динамический механический анализ (англ. Dynamic mechanical analysis, DMA), как вид испытаний, прочно занял место в ряду методик измерения твердости, а также действительной и мнимой части модулей упругости, вязкости и ползучести материала. За годы развития таких методов испытаний было разработано множество модификаций приборов, работающих с объемными образцами специальной формы, закрепляемыми в особых держателях. Динамические методы, реализованные в технике инструментального индентирования, позволяют отказаться от формирования специализированных тестовых образцов.

1 Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) / Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials.
2 Национальный исследовательский университет "МИЭТ" / National Research University of Electronic Technology "MIET".

В основе таких методов лежит контроль с высокой точностью различных характеристик взаимодействия между твердым острым наконечником (индентором) и поверхностью исследуемого образца. Основными параметрами, по которым производится определение механических свойств, являются нормальная нагрузка, приложенная к индентору при контакте с образцом, и перемещение индентора в процессе выполнения измерений. Кроме того, современные приборы позволяют контролировать ряд дополнительных характеристик, таких как акустическая эмиссия, электрический ток и латеральная нагрузка.

Методы измерения механических свойств, основанные на вдавливании индентора, можно разделить на статические и динамические. Наиболее популярным методом статического вдавливания является инструментальное индентирование, при котором индентор внедряется в поверхность материала с некоторой скоростью, с последующим монотонным снятием нагрузки. Характерная скорость внедрения индентора лежит в диапазоне от нескольких десятков нанометров до десятков микрометров в секунду. В процессе нагружения и разгружения записываются величины нормальной нагрузки на индентор и его перемещения (внедрения в поверхность образца). Далее производится анализ такой диаграммы по методике, описанной в стандартах ГОСТ Р 8.748-2011 [1] и ISO 14577 [2–4], и рассчитываются значения твердости, модуля упругости и ряда других характеристик для заданной нагрузки или глубины.

В динамических методах на монотонное внедрение индентора накладывается колебательное движение с некоторой амплитудой и частотой. Если исследуемый материал обладает вязкоупругими свойствами, то в единой колебательной системе "индентор-образец" возникают эффекты, приводящие к изменению амплитуды отклика и разности фаз между задающим колебания сигналом и реальным перемещением индентора. Анализ амплитуды и фазы вынужденных колебаний позволяет определить упругие и вязкие свойства исследуемого образца в зависимости от нагрузки, частоты колебаний или других параметров, например температуры.

При получении информации о зависимости свойств материала от глубины индентирования для большинства образцов однократное испытание динамическим методом эффективнее нескольких циклов индентирования или множественного укола с частичной разгрузкой. При динамическом индентировании амплитуда колебаний индентора может составлять всего несколько нанометров, поэтому этот метод позволяет измерять свойства в очень малом приповерхностном объеме материала, что невозможно в случае дискретных разгрузочных циклов [5].

Используя нагрузочные циклы синусоидальной формы на высокой частоте, можно также исследовать образование трещин в наномасштабе через отслеживание величины контактной жесткости, изменения которой свидетельствуют об образовании микроповреждений материала [6].

Mechanical testing of materials is an area of engineering materials science, whose task is to control the properties of the products during their manufacture and use. Dynamic mechanical analysis (DMA) as a kind of testing has firmly taken place among methods of measuring of hardness and real and imaginary parts of the elastic moduli, viscosity and creep of the material. Over the years many modifications of the devices for such methods, which operate with three-dimensional samples of special shape, mounted in special holders, have been developed. Dynamic methods of instrumental indentation, do not require the specialized test samples.

The basis of these methods is highly precise control of various characteristics of the interaction between the solid sharp tip (indenter) and the sample surface. The main parameters, which are used for determining the mechanical properties, are normal load applied to the indenter in contact with sample and the displacement of the indenter in the process of measurement. In addition, modern devices allow to control a number of additional characteristics, such as acoustic emission, electric current and lateral load.

Methods of measurement of mechanical properties based on the indentation, can be divided into static and dynamic. The most popular method of the static loading

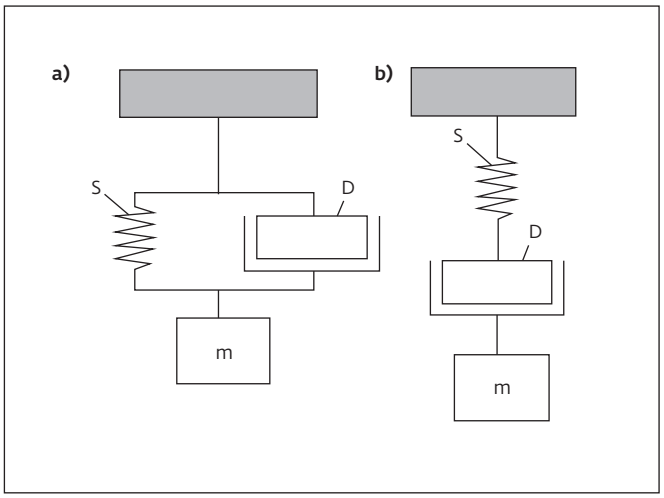

Рис.1. Динамические механические модели вязкоупругого образца, включающие груз массой (m) на пружине жесткостью (S) и поршень с коэффициентом вязкого трения (D): a) модель Фойгта; b) модель Максвелла

Fig.1. Dynamic mechanical models of a viscoelastic sample, which include the load of mass (m) on a spring of stiffness (S) and the piston of viscous friction coefficient (D): a) Kelvin–Voigt model, b) Maxwell model

Из данных об изменении глубины внедрения индентора в ходе восстановления профиля поверхности материала можно получить информацию о ползучести, точность которой при динамическом методе выше, поскольку он менее чувствителен к термодрейфу, чем стандартное инструментальное индентирование.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Суть метода динамического измерения заключается в приложении синусоидальной силы к индентору при его вдавливании в поверхность образца и последующем измерении деформационного отклика, позволяющего определить комплексный модуль упругости материала.

Различные материалы могут сопротивляться прикладываемой нагрузке как упругие или вязкие субстанции. Первые запасают энергию при деформации и возвращаются в исходное состояние при снятии нагрузки. Вторые, остающиеся сжатыми после снятия нагрузки, всю работу по их деформации рассеивают в виде тепла.

При использовании динамического метода деформация тела ε зависит от частоты ω прикладываемой силы следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(t\omega). \quad (1)$$

Для чисто упругого тела справедлив закон Гука, и напряжение σ пропорционально (с коэффициентом E – модулем Юнга) деформации:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2)$$

следовательно, нагрузка и деформация синфазны. В вязком материале, где нет упругой деформации, напряжение задается законом Ньютона: $\sigma = \eta\varepsilon$ и напряжение, возникающее в ответ на нагрузку, отличается от нее по фазе на $\delta = 90°$ [5]:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta). \quad (3)$$

Однако в природе не существует абсолютно упругих и абсолютно неупругих тел. Из выражений (2) и (3) получаем, что мнимая и действи-

is the instrumental indentation, where indenter penetrates into the surface of the material with some speed, with followed monotonic unloading. The rate of penetration of the indenter is in the range from several tens of nanometers to tens of micrometers per second. During loading and unloading the values of normal load on the indenter and its displacement (introduction to the sample surface) are recorded. Next is the analysis of this diagrams using the methodology described in the standards GOST R 8.748-2011 [1] and ISO 14577 [2–4], and values of hardness, elastic modulus and other characteristics for the specified load or depth are calculated.

In dynamic method an oscillatory motion with a certain amplitude and frequency is superimposed on monotone implementation of the indenter. If the material has viscoelastic properties, then in the oscillatory system of "indenter-sample" effects arise that leading to change of the response amplitude and the phase difference between signal, which sets the oscillations, and the actual displacement of the indenter. Analysis of the amplitude and phase of forced oscillations allows to determine the elastic and viscous properties of the investigated sample depending on load, oscillation frequency and other parameters, such as temperature.

To determine the dependence of material properties on indentation depth, for most samples a single test using the dynamic method is more effective than multiple indentation cycles or multiple shots with partial unloading. During dynamic indentation the amplitude of oscillations of the indenter may

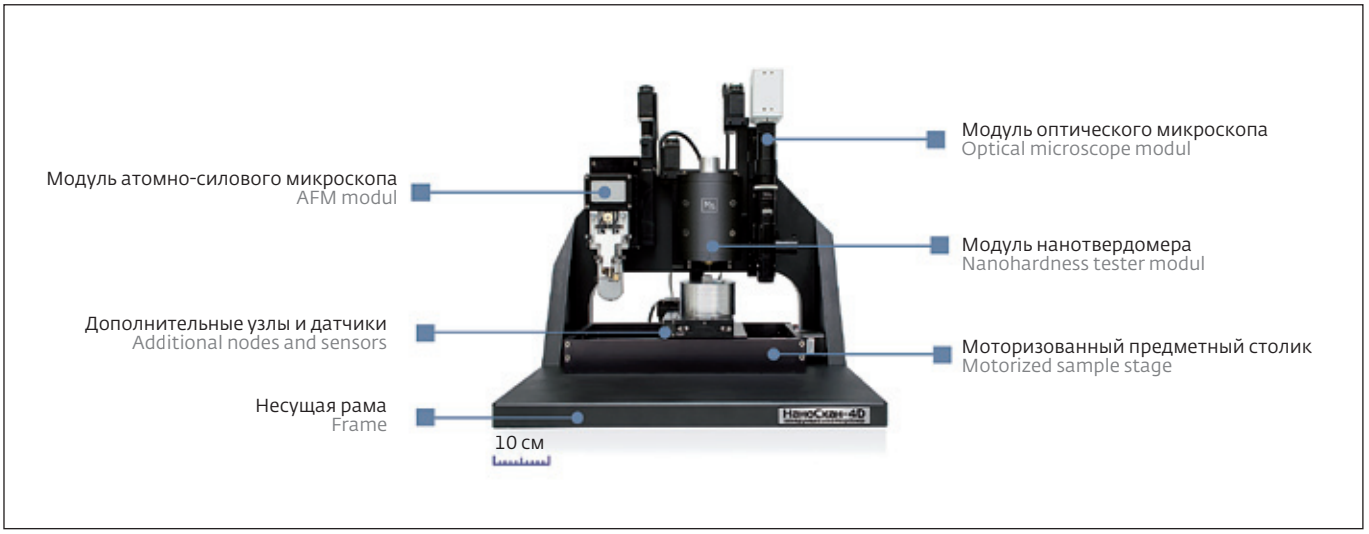

Рис.2. Нанотвердомер "НаноСкан-4D"
Fig.2. Scanning nano-hardness tester "NanoScan-4D "

тельная компоненты модуля Юнга $E^* = E' + iE''$ имеют вид:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta, \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta. \qquad (4)$$

Для описания поведения вязкоупругого образца с жесткостью S и коэффициентом демпфирования (затухания) D обычно применяются две базовые модели, представленные на рис.1:

- модель Фойгта с расположенными параллельно пружинкой (с коэффициентом жесткости S) и поршнем (с коэффициентом вязкого трения D);
- модель Максвелла с последовательно соединенными элементами S и D.

В действительности, только используя множество соединенных в сложную схему элементов, моделирующих жесткость и демпфирование, можно приблизиться к описанию поведения реального вязкоупругого материала под нагрузкой.

Материалами с ярко выраженными вязкоупругими свойствами являются полимеры. Механические характеристики полимеров зависят от микроструктуры и морфологии. По сравнению с металлами и керамикой при изме-

be only a few nanometers, so this method allows to measure the properties of a very small near-surface volume of the material, which is impossible in the case of discrete unloading cycles [5].

Using load cycles of a sine wave at a high frequency, it is also possible to investigate the formation of cracks at the nanoscale by measuring of the contact stiffness, which changes indicate the micro-damages of the material [6].

Information about changing of the indentation depth during the recovery of the surface profile of the material allows to estimate the creep, the accuracy of which is higher when using the dynamic method because it is less sensitive to thermal drift than a standard instrumental indentation.

DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

A method of dynamic measurement presupposes the application of a sinusoidal force to the indenter during the indentation in the sample surface with subsequent measurement of the deformation response, which allows to determine the complex modulus of elasticity of the material.

Various materials can resist the applied load, as elastic or ductile substances. The former one store energy during the deformation and return to its original state when the load is removed. The latter remaining compressed after removal of the load and dissipate all the work of deformation as heat.

When using the dynamic method, the deformation ε depends on the frequency ω of the applied forces as follows:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(t\omega). \qquad (1)$$

For a purely elastic body the Hooke's law is fair, and stress

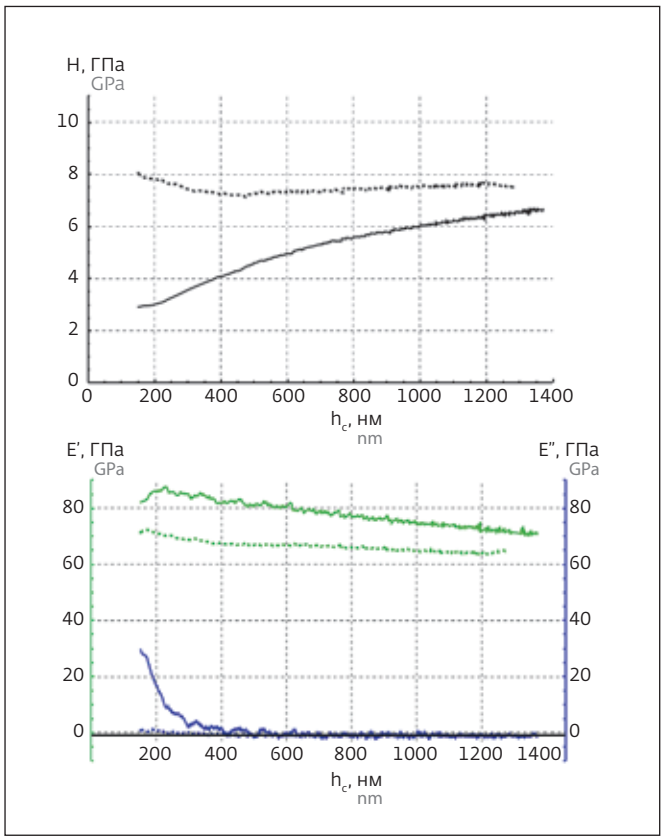

Рис.3. Зависимость твердости (a) и модулей упругости и потерь (b) от контактной глубины для чистой стеклянной поверхности (пунктирные линии) и тонкого слоя серебра на ней (сплошные линии)

Fig.3. Dependence of hardness (a), elastic and loss modulus (b) on the contact depth for a clean glass surface (dotted lines) and thin silver film on it (solid line)

нении температуры и времени приложения нагрузки пластические, вязкие и упругие свойства полимеров меняются в широком диапазоне. Такие свойства полимеров в твердой фазе могут быть успешно исследованы с помощью динамического механического анализа [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Режим динамического механического анализа реализован и экспериментально апробирован в сканирующем нанотвердомере "НаноСкан-4D" (ФГБНУ "ТИСНУМ", Россия). Нанотвердомер "НаноСкан-4D" является единственным отечественным серийным измерительным прибором, позволяющим проводить комплексные исследования физико-механических свойств материалов при субмикрометровом и нанометровом масштабе линейных размеров [8–11]. В нанотвердомере реализовано более 30 различных измерительных методик, охватывающих все известные виды испытаний механических свойств. Области применения приборов семейства "НаноСкан" включают исследование тонких пленок, покрытий и наноструктурированных материалов в широком диапазоне от мягких полимеров до сверхтвердых кристаллов и сплавов. Общий вид прибора приведен на рис.2.

Частоты, на которых осуществляется колебание индентора в режиме DMA, как правило, изменяются от десятых долей до сотен герц. При этом типичная амплитуда колебаний лежит в диапазоне от единиц до сотен нанометров.

σ is proportional to the deformation (factor E is a Young's modulus):

$$\sigma = E\varepsilon, \qquad (2)$$

therefore, the load and deformation are cophased. In the viscous material, where there is no elastic deformation, the stress is given by Newton's law: $\sigma = \eta\varepsilon$ and the stress arising in response to the load, differs from it in phase by $\delta = 90°$ [5]:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta). \qquad (3)$$

However, there are no absolutely elastic and absolutely inelastic bodies in nature. From the expressions (2) and (3), we obtain that the real and imaginary components of the Young's modulus $E^*=E'+iE''$ are of the form:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta, \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta\ . \qquad (4)$$

To describe the behavior of viscoelastic sample with stiffness S and damping ratio D two basic models presented in Fig.1 are usually applied:

- Kelvin–Voigt model with spring (with stiffness coefficient S) and piston (with coefficient of viscous friction D) that are arranged in parallel;
- Maxwell model with series-connected S- and D-elements.

In fact, only using a complex circuit with many connected components, which simulate the stiffness and damping, it is possible to describe the behavior of real viscoelastic material under load.

The polymers are materials with pronounced viscoelastic properties. The mechanical characteristics of the polymers depend on the microstructure and morphology. Compared with metals and ceramics, plastic, viscous and elastic properties of polymers vary within a wide range while changing the temperature and time of load. Such

Прикладываемая к образцу нагрузка зависит от исследуемого материала и составляет от нескольких сотен микроньютон до десятков миллиньютон и даже одного ньютона.

Выбор частоты возбуждающей силы в динамическом режиме индентирования определяется возможностями прибора и редко существенно превышает резонансную частоту подвеса индентора.

В ходе проведения испытаний на стандартном образце плавленого кварца было показано, что для однородного материала, деформация которого не зависит от скорости нагружения, динамический метод дает постоянное значение твердости вне зависимости от глубины внедрения индентора. В пределах погрешности значение твердости совпадает с тем, что получается при статическом индентировании.

Для демонстрации возможностей метода был выбран образец с пленкой серебра толщиной 180 нм на подложке из стекла. Изменение твердости (a), а также действительной и мнимой части модуля упругости (b) для стеклянной подложки (пунктир) и серебряной пленки на подложке в зависимости от контактной глубины иллюстрирует рис.3. На полученных зависимостях хорошо видно падение модуля Юнга и рост твердости с увеличением глубины внедрения. Такое поведение типично для мягких металлических пленок на поверхности стекла, поскольку у металлов модуль упругости выше, чем у стекла, а твердость ниже. Вполне типична

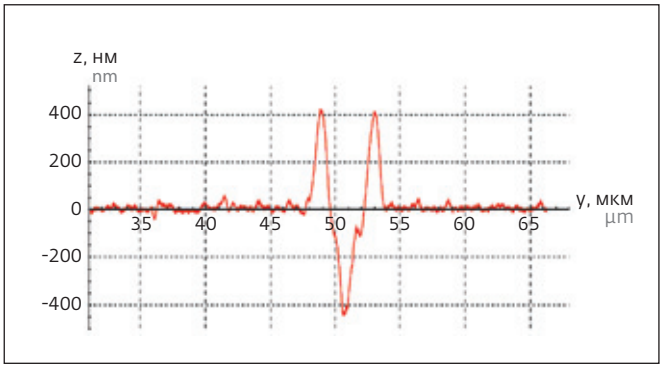

Рис.4. Профиль царапины, сделанной с нормальным усилием 100 мН по тонкому слою серебра на стекле

Fig.4. Profile of the scratches made with a normal force of 100 mN in a thin silver film on glass

близкая к нулю величина комплексной составляющей модуля упругости, поскольку известно, что данным материалам не свойственно вязкое поведение при деформации.

Естественным применением динамического режима работы прибора является получение изображения рельефа поверхности образца. Для повышения чувствительности и быстродействия прибора в таком случае целесообразно возбуждать колебания на резонансной частоте системы подвеса. На рис.4 приведен пример профилограммы царапины, нанесенной на поверхность пленки серебра при нагрузке 100 мН. Следует отметить, что нанесение царапины и последующее профилирование сде-

properties of polymers in the solid phase can be successfully investigated using dynamic mechanical analysis [7].

EXPERIMENTAL TESTING

The mode of dynamic mechanical analysis (DMA) is implemented and experimentally tested in the scanning nanohardness tester "NanoScan-4D" (TISNCM, Russia). Nanohardness tester "NanoScan-4D" is the only Russian measuring instrument, which allows to carry out complex studies of physical-mechanical properties of materials at submicron and nanometer scale of linear dimensions [8–11]. In the nano-hardness tester more than 30 various measuring techniques covering all known types of tests of mechanical properties are implemented. The field of application of NanoScan devices includes the studies of thin films, coatings and nanostructured materials ranging from soft polymers to superhard crystals and alloys. General view of the device is shown in Fig.2.

The oscillation frequency of the indenter in DMA mode typically vary from tenths to hundreds of hertz, while a typical amplitude is in the range from units to hundreds of nanometers. The applied load depends on the studied material and varies from several hundred of micronewton to tens of millinewton and even one of newton.

The frequency of the exciting force in a dynamic indentation mode is determined by the capabilities of the device and rarely is significantly higher than the resonance frequency of the suspension of indenter.

During the tests, using a standard sample of fused quartz, it was shown that for a

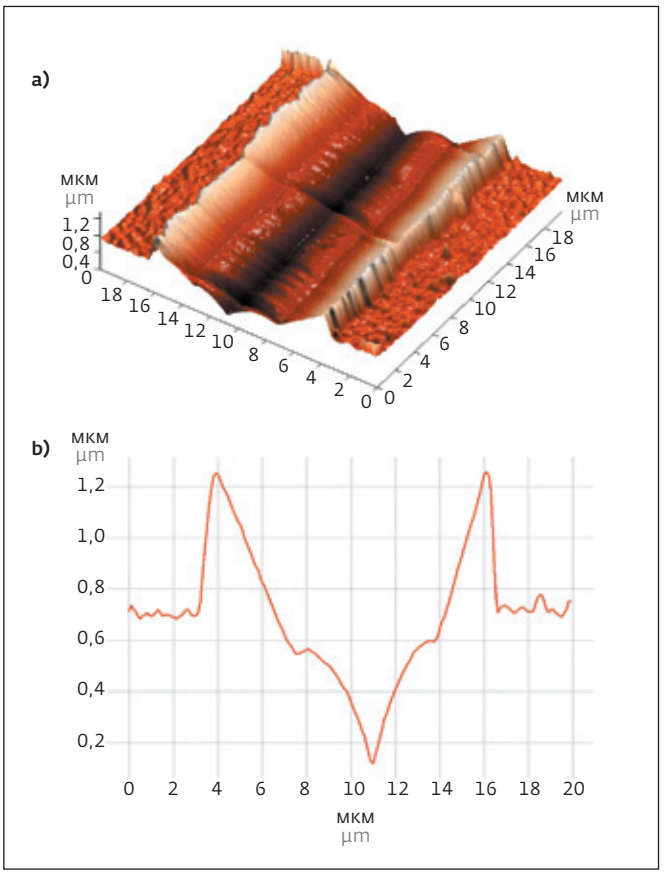

Рис.5. Трехмерное изображение рельефа царапины (a) и профиль его сечения (b), полученные с использованием атомно-силового микроскопа

Fig.5. Three-dimensional topography image of the scratch (a) and the profile of cross section (b), obtained using atomic force microscope

ланы одним и тем же алмазным индентором с помощью сканирующего нанотвердомера "НаноСкан-4D".

Для сравнения на рис.5 приведено изображение той же царапины, полученное методом атомно-силовой микроскопии с использованием зондовой нанолаборатории "Интегра Прима" (НТ-МДТ, Россия). На обоих изображениях отлично видны характерные навалы, возникающие при царапании металлов.

Визуализация исследуемой поверхности с нанометровым пространственным разрешением позволяет оценить уровень шероховатости с целью выбора оптимальных параметров механических испытаний, а также, при необходимости, для точного позиционирования индентора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамический механический анализ является мощным исследовательским инструментом для многих задач. Он особенно интересен при изучении механических свойств слоистых материалов и многослойных структур, поскольку позволяет определять изменения контактной жесткости, модуля упругости, твердости и вязких потерь как функций глубины внедрения индентора. Кроме того, методика непрерывного динамического индентирования может быть использована для измерения вязких свойств, а также определения условий перехода от упругой деформации к пластической. Не вызывает сомнений перспективность динамического

homogeneous material, deformation of which does not depend on the loading rate, the dynamic method gives a constant value of hardness regardless of the embedding depth of the indenter. Within the error the hardness value coincides with the results of the static indentation.

To demonstrate the capabilities of the method a sample with a film of silver of a thickness of 180 nm on a glass substrate has been chosen. Fig.3 illustrates the change of hardness (a) and of real and imaginary part of elastic modulus (b) for the glass substrate (dotted line) and for silver film on the substrate depending on the contact depth. The obtained dependences show the decrease of Young's modulus and the increase of the hardness with increase of depth of embedding. Such behavior is typical for soft metal films on the glass surface, because the modulus of elasticity of metals is higher than that of glass, and the hardness is lower. Typical is the closeness to zero of the integrated component of the modulus of elasticity, since it is known that these materials are not viscous under deformation.

Natural application of a dynamic mode is obtaining images of the surface topography of the sample. To increase the sensitivity and performance of the device in this case, it is reasonable to excite oscillations at the resonant frequency of the suspension system. Fig.4 shows an example of profilograms of scratches on the surface of silver film at a load of 100 mn. It should be noted that the scratching and subsequent profiling are done with the same diamond indenter using scanning nanohardness tester "NanoScan-4D".

For comparison Fig.5 shows an image of the same scratches, obtained by the atomic force

метода для получения трехмерных изображений исследуемых материалов, его большая информативность по сравнению с многоцикловым индентированием и нанесением серий уколов. Дальнейшее развитие метода DMA будет связано с его применением для пространственного объемного картографирования (построения томограмм) механических, упругих и вязких свойств приповерхностных объемов материалов. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0088 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0088).

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
2. ISO 14577-1:2015 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method.
3. ISO 14577-2:2015 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 2: Verification and calibration of testing machines.
4. ISO 14577-3:2015 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 3: Calibration of reference blocks.
5. **Li X., Bhushan B.** A review of nanoindentation continuous measurement technique and its applications // Materials Characterization. 2002. Vol. 48. P. 11–36.
6. **Joan R., Whiteoak D.** Shell Bitumen Handbook / ed. Hunter R.N. – London: Thomas Telford Ltd, 2003. 464 p.
7. **Ebewele R.O.** Polymer science and technology // CRC Press. 1996. P. 355–360.
8. **Useinov A.S., Useinov S.S.** Scratch hardness evaluation with in-situ pile-up effect estimation // Philosophical Magazine. 2012. Vol. 92. Issue 25–27. PP. 3188–3198.
9. **Кравчук К.С., Торская Е.В., Усеинов А.С., Фролов Н.Н.** Экспериментально-теоретическое исследование причин скалывания покрытий на основе многокомпонентных оксидов при фрикционном нагружении // Известия РАН. Механика твердого тела.2015. № 1. С. 64–74.
10. **Масленников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С.** Построение карт модуля упругости поверхности сканирующим зондовым микроскопом "НаноСкан 3D" // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 5. С. 136–142.
11. **Усеинов А.С., Кравчук К.С., Масленников И.И., Решетов В.Н., Фомкина М.Г.** Исследование прочности микрообъектов с помощью сканирующего нанотвердомера "НаноСкан" // Наноиндустрия. 2015. № 4. С. 54–60.

microscopy using multifunctional device NTEGRA Prima (NT-MDT, Russia). In both images the characteristic piles arising during the scratching of metals are perfectly visible.

The possibility of imaging of the sample surface with nanometer spatial resolution enables to assess the level of roughness for choosing optimal parameters of mechanical test and, if necessary, for precise positioning of the indenter.

CONCLUSION

Dynamic mechanical analysis is a powerful research tool for many tasks. It is of particular interest in the study of mechanical properties of layered materials and multilayer structures because it allows to determine changes in the contact stiffness, elastic modulus, hardness and viscous losses as functions of the indentation depth. In addition, the continuous dynamic indentation can be used to measure the viscous properties and to determine conditions of the transition from elastic to plastic deformation. There is no doubt that the dynamic method is promising for obtaining three-dimensional images of the studied materials, and is more informative compared to the multi-cyclic indentation and to applying of series of pricks. Further development of the DMA will be associated with its use for spatial volumetric mapping (tomograms) of mechanical, elastic and viscous properties of near-surface volumes of materials. ■

The project was implemented with the financial support of the Ministry of education and science of the Russian Federation under the agreement No.14.577.21.0088 (unique identifier of project RFMEFI57714X0088).