

Mikromehanička svojstva kompozitnih sistema formiranih elektrohemijским taloženjem filmova nikla i bakra na različitim podlogama

Dr Sc. JELENA LAMOVEC, IHTM - CMTM, Beograd

Dr Sc. VESNA JOVIĆ, IHTM - CMTM, Beograd

IVANA MLADENović, IHTM - CMTM, Beograd

Mr Sc. MILOŠ VORKAPIĆ, IHTM - CMTM, Beograd

Dr Sc. VESNA RADOJEVIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Sc. RADOSLAV ALEKSIĆ, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 669.056.9:620.17

Elektrohemijским taloženjem (ET) tankih filmova Ni i Cu na različitim podlogama, monokristalnom silicijumu orijentacija (100) i (111) i masivnom elektrohemijским istaloženom filmu Ni, formirani su kompozitni sistemi tipa "mekog filma na tvrdj podlozi". Sitnozrni talozi Ni i Cu su bili dobijeni iz dva različita elektrolita pod odabranim uslovima elektrolize, Ni iz sulfatnog i Cu iz sulfatnog elektrolita. U cilju određivanja mehaničkih svojstava ovih kompozitnih sistema, i posebno, određivanja svojstava filmova u okviru sistema, izvršena su merenja mikrotvrdoće utiskivanjem po Vickersovoj metodi za različita opterećenja. Izmerena vrednost mikrotvrdoće opisuje kompozitni sistem u celini i naziva se "kompozitnom mikrotvrdoćom". Ona ne predstavlja apsolutnu tvrdoću elektrohemijским istaloženog filma zbog učešća podloge u plastičnoj deformaciji tokom utiskivanja. Model Šiko-Lezaža (Chicot-Lesage) se pokazao odgovarajućim za analizu apsolutne tvrdoće tankih filmova za kompozitne sisteme "mek film na tvrdj podlozi" i primenjen je na eksperimentalne rezultate.

Ključne reči: kompozitna tvrdoća, Vickersov test utiskivanjem, apsolutna tvrdoća elektrohemijским istaloženih filmova

1. UVOD

Jedan od zahteva mikro-elektro-mehaničkih sistema (MEMS) je fabrikacija minijturnih integrisanih sistema koji obuhvataju senzore, aktuatore, električna kola čija je uloga obrada električnih signala pri čemu su dimenzije pojedinih sastavnih delova od nekoliko do nekoliko stotina mikrometara. Ovakvi mikromehanički delovi se izrađuju od odabranih kombinacija različitih materijala i tehnologija i može se smatrati da predstavljaju kompozitne strukture podloga (zapreminskog materijala, najčešće silicijuma) i tankih filmova, odnosno prevlaka. Zbog toga su mehanička svojstva ovakvih pojedinačnih kombinacija materijala (materijalnih kompozita) važan faktor koji ima uticaja na karakteristike i pouzdanost MEM naprava.

Elektrohemijško taloženje (ET) je tehnologija izbora, posebno u fabrikaciji različitih pokretnih stru-

ktura koje su integralni deo pojedinačnih MEM sistema. Važno je da postoji mogućnost fabrikacije pokretnih, odnosno "slobodnih" višeslojnih struktura sa vrlo malim vrednostima rezidualnih naprežanja. Ovo se postiže inženjeringom pojedinačnih materijala iz funkcionalnog kompozita upravljanjem specifičnim karakteristikama, kao što su sastav, kristalografska orijentacija i veličina kristalografskih zrna. U tom smislu, elektrohemijški istaloženi materijali pružaju velike mogućnosti jer je relativno lako promenom parametara elektrohemijškog taloženja menjati i navedena svojstva filmova. Kontrolom veličine zrna i mikrostrukture, metali mogu da budu ojačani sa zanemarljivom ili vrlo malom promenom tegljivosti. Elektrohemijško taloženje je tehnika formiranja tankih filmova koja je kompatibilna sa tehnologijom izrade integralnih kola (IC), ostvarljiva je na relativno niskim temperaturama i brzine taloženja su velike u poređenju sa npr. tehnikama depozicije filmova u vakuumu.

Elektrohemijški istaložene prevlake Ni i Cu su vrlo zastupljene u različitim MEM strukturama. Kon-

Adresa autora: Jelena Lamovec, IHTM – CMTM, Beograd, Njegoševa 12

Rad primljen: 29.11.2011.

vencionalno se smatra da se tanki filmovi krupnozrnog Ni i Cu lakše deformišu nego sitnozrne prevlake. Elektrohemijski istaloženi filmovi Ni i Cu imaju dobra mehanička svojstva, kao što su visoke vrednosti granice razvlačenja i tvrdoće, što su blagotvorne osobine u fabricaciji mikrostrukture sa visokim vrednostima odnosa visine prema širini strukture, tzv. HAR (High Aspect Ratio) strukture. Za MEMS primene je značajna i visoka električna i toplotna provodljivost Ni i Cu [1, 2].

Testovi utiskivanja su poznata i uobičajeno primenjivana tehnika za određivanje mehaničkih svojstava filmova. Izračunavanje apsolutne tvrdoće tankih filmova iz merenja utiskivanjem, za filmove tanje od neke granične vrednosti koja zavisi od materijala filma, nije jednostavan postupak, jer se za tako tanke filmove mora razmatrati i uticaj mehaničkih svojstava podloge na kojoj je film narastan. Izmerena tvrdoća tankog filma se menja kontinualno sa dubinom utiskivanja, debljinom filma i relativnim odnosom tvrdoće filma i podloge. Podloga počinje da utiče na izmerenu tvrdoću pri dubinama utiskivanja reda 0.07-0.20 udela u debljini filma. Iznad neke kritične vrednosti prodiranja utiskivača (~10% debljine filma), izmerena tvrdoća se naziva kompozitnom tvrdoćom i uključuje i komponentu tvrdoće podloge na kojoj je formirana tanka prevlaka.

2. MODELI KOMPOZITNE TVRDOĆE

Postoji potreba da se odredi tvrdoća samog filma iz eksperimentalno određene kompozitne tvrdoće za tanak film na podlozi. Modeli određivanja apsolutne tvrdoće filmova koji se navode u literaturi su formirani na osnovu različitih principa. U ovom radu će biti razmotreni četiri modela koji se nazivaju prema imenima naučnika koji su ih uveli, i to: Jensen-Hogmarkov (Jönsson-Hogmark), Barnet-Rikerbijeve (Burnett-Rickerby), Šiko-Lezažev (Chicot-Lesage) i model Korsunskog (Korsunsky).

Model Jensena i Hogmarka (Jonson-Hogmark) (J-H) [3] se zasniva na jednostavnom geometrijskom pristupu da se mogu razdvojiti doprinosi tvrdoće podloge i tvrdoće tankog filma izmerenoj tvrdoći. Koefficijent a predstavlja odnos površine projekcije deformisane oblasti u filmu ispod utiskivača, A_F , i ukupne projekcije deformisane oblasti, $A = A_F + A_S$, tako da je:

$$a = \frac{A_F}{(A_F + A_S)} = 2C \frac{t}{d} - \left(C \frac{t}{d} \right)^2 \quad (1)$$

gde t označava debljinu prevlake, d je veličina dijagonale i C je konstanta koja zavisi od načina na koji se sam film prilagođava obliku utiskivača. Sami

autori ovog modela su naglasili da bi za krte filmove trebalo uzeti $C = 1$, a za filmove za koje se pretpostavlja da su tegljivi $C = 0.5$. Originalan izraz za opis J-H modela se može izraziti u obliku:

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

Model Barneta i Rikerbija (Burnett-Rickerby), (B-R) [4] se zasniva na pretpostavci da ispod utisnute oblasti postoji polusferna zona plastično deformisanog materijala i da se kompozitna tvrdoća može izraziti zakonom zapreminskih udela smeša pri čemu su, u ovom slučaju, komponente smeše tvrdoća podloge i tvrdoća tankog filma. Udeo filma koji učestvuje u utiskivanju je:

$$a = 3 \left(\frac{H_F}{E_F} \right) \frac{t}{d} \tan^{1/3} \xi, \quad (3)$$

gde je E_F Jungov modul materijala filma. Ovaj model kompozitne tvrdoće (H_C) se može opisati kao:

$$H_C = H_S + 3(H_F - H_S) \left(\frac{H_F}{E_F} \right)^{1/2} \frac{t}{d} \tan^{1/3} \xi, \quad (4)$$

gde je ξ polovina veličine ugla koji obrazuju stranice pravilne četvorostrane piramide u slučaju Vikersovog utiskivača ($\xi = 68^\circ$).

Model koji su predložili Šiko i Lezaž (Chicot - Lesage) (C-L) [5], uvodi veličine koje se mogu odrediti samo iz standardnih merenja: debljinu i izmerenu mikrotvrdoću kombinacije prevlaka/podloga. Na ovaj način ovaj model ne zahteva poznavanje ili izbor bilo kakvih dodatnih parametara. Postavljeni model se bazira na analogiji promene Jungovog modula za ojačane kompozitne materijale u zavisnosti od zapreminskog udela čestica u ojačanom kompozitu, i kompozitne tvrdoće u zavisnosti od tvrdoće podloge i tvrdoće prevlake.

Tvrdoća koja se određuje iz testa utiskivanja nije konstantna, jer je tvrdoća zavisna od opterećenja. Mejerov zakon opisuje promenu veličine utiska u funkciji primenjenog opterećenja P . Za ovaj poseban slučaj tankog filma na podlozi, veza između izmerene dijagonale na utisku i primenjenog opterećenja pri utiskivanju se može izraziti relacijom Mejerovog zakona kao:

$$P = a^* d^{n^*}. \quad (5)$$

Promenljivi deo tvrdoće sa primenjenim napretnjem je prikazan faktorom n^* . Na osnovu ovoga model C-L formira sledeći izraz:

$$f \left(\frac{t}{d} \right) = \left(\frac{t}{d} \right)^m = f \quad \text{where} \quad m = \frac{1}{n^*}. \quad (6)$$

Sada se kompozitna tvrdoća po modelu C-L može izraziti sledećom relacijom:

$$H_C = (1-f) \left(1/H_S + f \cdot \left(\frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \right) + f \cdot (H_S + f \cdot (H_F - H_S)) \quad (7)$$

Tvrdoća prevlake je realno rešenje sledeće kvadratne jednačine:

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

gde koeficijenti imaju sledeće vrednosti:

$$\begin{aligned} A &= f^2 \cdot (f-1) \\ B &= (-2f^3 + 2f^2 - 1) \cdot H_S + (1-f) \cdot H_C \\ C &= f \cdot H_C \cdot H_S + f^2 \cdot (f-1) \cdot H_S^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Vrednost m , Mejerovog indeksa za kompozite, se računa kao linearna regresija primenjena na sve eksperimentalne vrednosti za kombinaciju prevlaka-podloga i izvodi iz sledećeg izraza:

$$\ln d = m \cdot \ln P + b \quad (9)$$

Kada se zna vrednost m , preostaje samo da se izračuna tvrdoća prevlake po opisanom modelu.

Korsunski i saradnici [6] su u analizu podataka za tvrdoću tankih filmova na podlogama, uveli bezdimenzione parametre, što predstavlja različit prilaz od do sada opisanih. Njihov model se može primeniti i na sisteme koji pokazuju plastično ponašanje u ispitivanoj oblasti i na one koji su kruti, pri čemu se opseg meri u odnosu na debljinu prevlaka. Prilaz se sastoji u pretpostavci da se ukupan rad utiskivanja za vreme testa tvrdoće sastoji iz dva dela: rad plastične deformacije u podlozi, W_S , i rad koji je uložen pri deformaciji ili razaranju prevlake, W_F . U slučaju kada se prevlaka plastično deformiše, uloženi rad je:

$$W_F = \frac{\lambda H_F t^2 \delta}{3\kappa} \quad (10)$$

gde je κ parametar koji opisuje geometriju utiskivača. Prema ovom modelu, konstanta a je data kao:

$$a = \frac{1}{1 + k\beta^2} \quad (11)$$

k je bezdimenzioni parametar materijala vezi sa načinom odzivom kompozita na proces utiskivanja, β je relativna dubina utiskivanja ($\beta = d / 7t$). Tvrdoća kompozita, u ovom slučaju kombinacije tankog filma na podlozi, prema ovom modelu je:

$$\begin{aligned} H_C &= H_S + \left[\frac{1}{1 + k'(d^2/t)} \right] (H_F - H_S); \\ k' &= \frac{k}{49t} \end{aligned} \quad (12)$$

Iz jednačine (12) nije moguće izračunati tvrdoću filma za svaki izmereni utisak, pošto vrednost k mora da se simultano odredi iz eksperimentalno izmerenih vrednosti tvrdoće kompozita. Ovaj model ne dozvoljava izračunavanje promene tvrdoće filma sa dijagonalom utiska iz pojedinačnih merenja.

3. OPIS EKSPERIMENTA

Materijali odabrani za eksperimentalna ispitivanja su elektrohemijski istaloženi nanokristalni Ni filmovi na monokristalnoj podlozi Si orijentacija (100) i (111), i elektrohemijski istaloženi filmovi sa sitnozrnatom strukturom Cu na masivnom elektrohemijski istaloženom filmu Ni (50 μm) kao podlozi. Adhezioni i nukleacioni slojevi na Si podlogama dobijeni su spaterovanjem 10 nm Cr i 80 nm Ni. Elektrohemijsko taloženje je izvedeno korišćenjem dc-galvanostatskog moda. Filmovi Ni su taloženi iz sulfamatnog kupatila sledećeg sastava: 300 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 30 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ H_3BO_3 , 1 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ saharina i temperaturi od 50 $^\circ\text{C}$, dok su filmovi Cu taloženi iz sulfatnog kupatila sastava: 240 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 na sobnoj temperaturi. Vrednosti gustine struje su bile 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, što je rezultovalo promenom mikrostrukture i samim tim i mehaničkih svojstava. Vreme taloženja je određivano prema površini predviđenoj za depoziciju i projektovanoj debljini metalnih slojeva (2-50 μm). Debljina elektrohemijski istaloženih slojeva je određivana merenjem visine stepenice na uređaju Taylor-Hobs Talystep model # 223-27.

Mehanička svojstva filmova ispitivana su utiskivačem za određivanje mikrotvrdoće po Vickersu „Leitz, Kleinhartepuffer DURIMET I“, korišćenjem 15 različitih opterećenja u opsegu od 0.049 N do 4.9 N. Za svako opterećenje urađena su po tri utiskivanja i izmereno šest dijagonala, na osnovu kojih je izračunavana tvrdoća. Eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi. Eksperimentalni podaci su fitovani programom GnuPlot, v 4.2 (<http://www.gnuplot.info/>).

Nakon mehaničkog testiranja, uzorci su pripremljeni za ispitivanje na metalografskom mikroskopu (Carl Zeiss mikroskop „Epival Interphako“). Topografski detalji ispitivani su na AFM-u (TM Microscopes-Veeco) u beskontaktnom modu.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Film ET Ni na monokristalnoj podlozi Si

Eksperimenti određivanja mikrotvrdoće izvršeni su Vickersovim dijamantskim utiskivačem na podlogama monokristalnog Si orijentacija (100) i (111) i kompozitnim sistemima koji se sastoje od ET Ni filma na podlozi monokristalnog Si. Testovi mikrotiskivanja izvršeni su na monokristalnom Si pod us-

lovom da dijagonala utiska bude paralelna sa primarnim zaravnjenjem, tj. $\langle 110 \rangle$ pravcem za podloge obe ispitivane orijentacije, iz razloga što mehanička svojstva monokristala zavise od kristalografske orijentacije.

Srednje vrednosti dijagonala utiska d (mm), izračunate su iz nekoliko nezavisnih merenja na svakom uzorku za različita primenjena opterećenja P (kgf). Kompozitna tvrdoća H_C , određena je korišćenjem formule:

$$H_C = 1.8544 \cdot P \cdot d^{-2}, \quad (13)$$

gde je 1.8544 konstanta, geometrijski faktor za Vikersovu piramidu.

Za određivanje tvrdoće Si podloge nezavisne od opterećenja, primenjen je model proporcionalne otpornosti uzorka (PSR) autora Lija i Brata (Li-Bradt) [7], koji se pokazao pogodnim za analizu promene mikrotvrdoće sa opterećenjem.



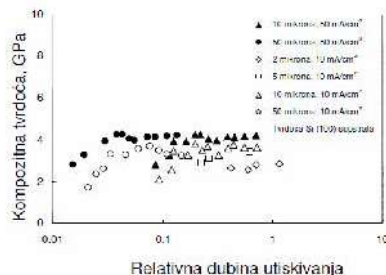
Slika 1 - Fotografija utiska na podlozi Si pri opterećenju od 40 p snimljena na metalografskom mikroskopu. Dijagonala utiskivača je paralelna $\langle 110 \rangle$ pravcu u (100) ravni monokristalnog Si.

Prema ovom modelu, opterećenje pri utiskivanju P , je povezano sa veličinom utiska d na sledeći način:

$$P = a_1 \cdot d + \left(P_c / d_0^2 \right) \cdot d^2 \quad (14)$$

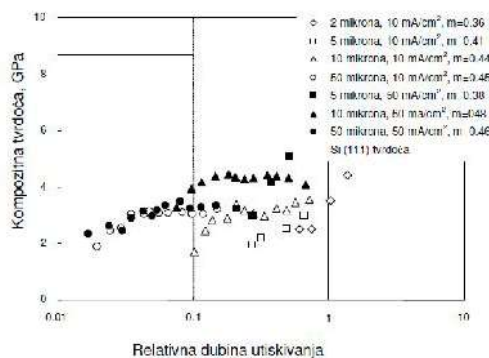
U j-ni (14), P_c je vrednost kritičnog opterećenja pri testiranju, iznad kojeg mikrotvrdoća postaje nezavisna od opterećenja, dok d_0 predstavlja dužinu dijagonale utiska pri kritičnom opterećenju. Grafik $P/d - d$ je prava čiji nagib daje vrednost za izračunavanje mikrotvrdoće nezavisne od opterećenja. Iz eksperimentalnih rezultata [8], izračunate su vrednosti tvrdoće Si podloga: H_S : za Si (100) - 6.49GPa i Si (111) - 8.71GPa.

Promene kompozitne tvrdoće H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja $h \cdot t^{-1}$, za filmove Ni različite debljine (2-50 μm), na Si (100) i Si (111) podlozi, prikazane su na slici 2. i slici 3. Gustine struje elektrohemijskog taloženja su bile $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ i $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nепрекидне linije predstavljaju prethodno određene vrednosti tvrdoće podloge Si (100) i Si (111) [8].



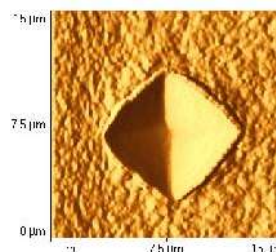
Slika 2 - Promena kompozitne tvrdoće H_C , sa normalizovanom dubinom utiskivanja, $h \cdot t^{-1}$, za film ET Ni na podlozi Si (100).

Za male dubine utiskivanja ($h \cdot t^{-1} < 0.1$), uticaj tvrdoće filma u kompozitnoj tvrdoći je dominantan. Sa povećanjem relativne dubine utiskivanja, uticaj podloge postaje sve veći, da bi postao dominantan za velike dubine utiskivanja ($0.1 \leq h \cdot t^{-1} \leq 1$). Sa slici 2. i slici 3. se može videti da filmovi taloženi pri većoj gustini struje imaju veće vrednosti kompozitne tvrdoće, što se objašnjava promenom u mikrostrukturi filma Ni tj. povećanje gustine struje taloženja dovodi do smanjenja veličine zrna ET filma Ni.



Slika 3 - Promena kompozitne tvrdoće H_C , sa normalizovanom dubinom utiskivanja, $h \cdot t^{-1}$, za film ET Ni na podlozi Si (111).

Otpor pri deformaciji utiskivanjem u 5 μm -ET film Ni, kao mekšeg filma na tvrdoj Si (100) podlozi pri opterećenju od 25 N, prikazan je na slici 4. Za ovakav tip kompozitnog sistema, karakteristično je izdizanje filma oko granica utiska.

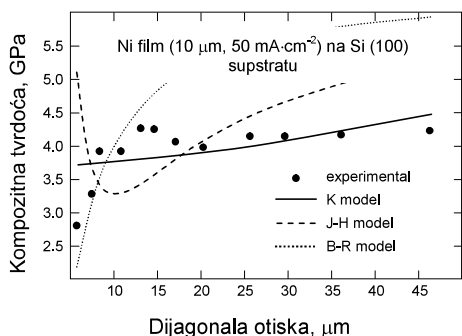


Slika 4 - AFM fotografija utiska Vikersove piramide pri opterećenju od 25 N na ED filmu Ni na Si podlozi.

Promena kompozitne tvrdoće H_C , sa veličinom dijagonale utiska d , za Ni film debljine 10 μm , ele-

ktrohemijski istaloženog pri gustini struje $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, prikazana je na slici 5. Eksperimentalni podaci su fitovani navedenim kompozitnim modelima: Jenson-Hogmarka (J-H), Barnet-Rikerbija (R-B) i Korsunskog (K). Usvojene su vrednosti $C = 1$ u J-H modelu zbog niske vrednosti odnosa H_F/H_S , i vrednost tvrdoće Si(100) podloge 6.49 GPa.

U tabeli 1 dati su rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka prema navedenim modelima. Standardna greška fitovanja pokazuje da navedeni modeli nisu odgovarajući za opisivanje ovog tipa kompozitnih sistema.

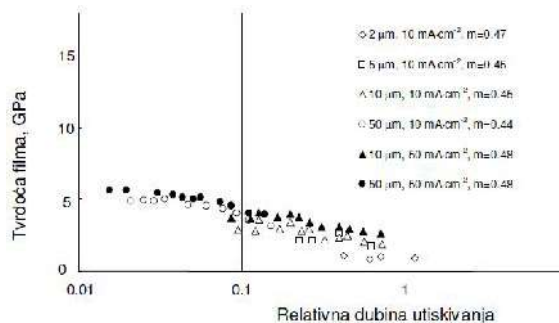


Slika 5 - Eksperimentalne vrednosti kompozitne tvrdoće H_C , kao funkcije dužine dijagonale d , za film debljine $10\ \mu\text{m}$, istaložen pri gustini struje $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eksperimentalni podaci su fitovani različitim kompozitnim modelima, što je prikazano na grafiku

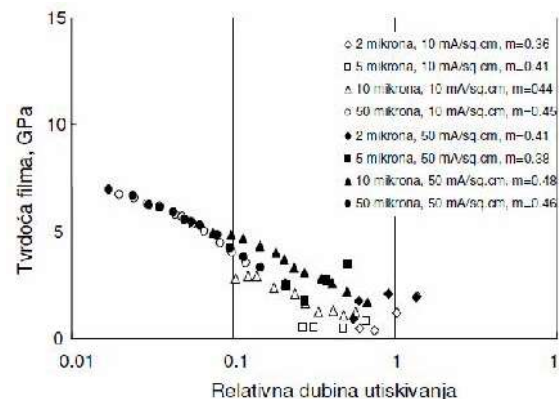
Tabela 1. Vrednosti rezultata fitovanja prema J-H, B-R i K modelima za Ni filmove debljine $10\ \mu\text{m}$ istaložene pri različitim gustinama struje, na Si (100) podlozi.

	J-H model	stand. greška	B-R model	stand. greška	K model	stand. greška
ET Ni film ($10\ \mu\text{m}$, $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 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 %
ET Ni film ($10\ \mu\text{m}$, $50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 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	± 0.00 165.7 %

Pošto primenjeni modeli nisu odgovarajući za opisivanje kompozitnih sistema „mek film na tvrdog podlozi“, primeniće se model Šiko-Lezaža (C-L model), koji se bazira na analogiji sa modelom za ojačane kompozite [5]. Na slici 6 i slici 7 prikazane su promene tvrdoće ET filma Ni na različitim Si podlogama. Vrednosti tvrdoće filma nemaju konstantnu vrednost već zavise od opterećenja.



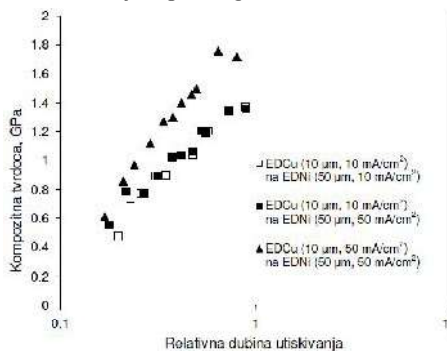
Slika 6 - Promena tvrdoće Ni filma izračunate prema C-L modelu, sa relativnom dubinom utiskivanja za sistem ET filma Ni na podlozi Si (100).



Slika 7 - Promena tvrdoće Ni filma izračunate prema C-L modelu, sa relativnom dubinom utiskivanja za sistem ET filma Ni na podlozi Si(111).

4.2. Film ED Cu na masivnom elektrohemijjski istaloženom filmu Ni

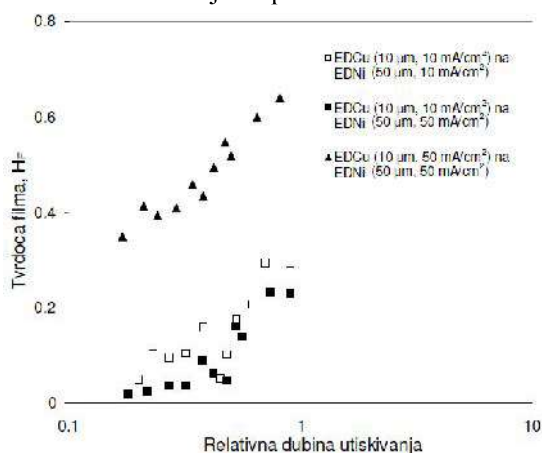
Elektrohemijski istaložen film Cu na masivnom polikristalnom ET filmu Ni kao podlozi, takođe predstavlja sistem „mekog filma na tvrdom supstratu“. Na slici 8. prikazana je promena kompozitne tvrdoće H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja za različite parametre taloženja i podloge i filma.



Slika 8 - Promena kompozitne tvrdoće H_C , sa relativnom dubinom utiskivanja h/t , za film ET Cu na polikristalnoj podlozi ET filma Ni.

Sa slici 8 se vidi da vrednost kompozitne tvrdoće raste sa dubinom utiskivanja, tj. udeo tvrdoće ET filma Ni kao podloge postaje sve veći sa dubinom utiskivanja. Na vrednost kompozitne tvrdoće veći uticaj ima gustina struje kojom se taloži Cu od gustine struje kojom se taloži podloga, tj. film ET Ni. Sistem ima veće vrednosti kompozitne tvrdoće za filmove dobijene korišćenjem viših vrednosti gustine struje ($50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) i u odnosu na ET film Cu i u odnosu na podlogu ET Ni.

Za izračunavanje tvrdoće filma ET Cu iz eksperimentalnih merenja kompozitne tvrdoće, korišćen je model C-L, prema kome je za svako opterećenje tj. dijagonalu utiska, moguće izračunati tvrdoću filma. Rezultati izračunavanja su prikazani na slici 9.



Slika 9 - Promena tvrdoće filma sa relativnom dubinom utiskivanja za sistem ET filma Cu na podlozi ET Ni prema modelu Šiko-Lezaža (C-L).

Za ovaj sistem, vrednosti tvrdoće filma H_F zavise od primenjenog opterećenja i gustine struje i rastu sa relativnom dubinom utiskivanja. Tvrdoća filma ET Cu je veća za veće primenjene gustine struje, ali i kada su film i podloga taloženi istom gustinom struje.

Sa slika 6, 7 i 9 se može uočiti razlika u odgovoru kompozitnih sistema istog tipa "mek film na tvrdoj podlozi" na plastičnu deformaciju izazvanu utiskivanjem. Te razlike potiču od različitih mikrostrukturnih, a samim tim i mehaničkih svojstava filmova i podloga. Kod sistema ET Ni filma na Si podlogama, tvrdoća filma opada sa opterećenjem, dok kod sistema ET Cu filma na podlozi od masivnog ET filma Ni, tvrdoća filma raste sa relativnom dubinom utiskivanja [9].

4. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana tvrdoća elektrohemijski istaloženih (ET) filmova Ni i Cu na različitim podlogama: ET filmova Ni na podlogama Si različite orijentacije (100) i (111) i ED filmova Cu na podlo-

gama od masivnog ET sloja Ni. Elektrohemijsko taloženje Ni je izvedeno iz sulfamatnog kupatila na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$, dok su filmovi Cu taloženi iz sulfatnog kupatila na sobnoj temperaturi. Elektrohemijsko taloženje je vršeno pri gustinama struje $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, što je rezultovalo promenom u mikrostrukтури a samim tim i u mehaničkim svojstvima.

Karakter promene kompozitne tvrdoće H_C , zavisi od tipa kompozitnog sistema: tvrdoće podloge, tvrdoće filma, njihove relativne razlike i debljine istaloženog filma.

Kompozitni sistemi filmova ET Ni na Si podlogama i filmova ET Cu na podlogama masivnog ET Ni sloja, pripadaju sistemima tzv. „mekog filma na tvrdoj podlozi“. Za opisivanje kompozitnih sistema postoje različiti modeli koji su testirani, ali najbolje rezultate daje model Šiko-Lezaž (Chicot-Lesage) (C-L). Model je konstruisan na bazi analogije koja postoji između promene Jungovog modula ojačanih kompozita u funkciji zapreminskog udela čestica i promene vrednosti kompozitne tvrdoće između tvrdoće podloge i tvrdoće filma. Za izračunavanje tvrdoće filma dovoljni su podaci koji se dobijaju direktnim merenjem veličine utiska. Vrednost tvrdoće filma izračunava se za svako zadato opterećenje. Način promene tvrdoće filma sa opterećenjem tj. relativnom dubinom utiskivanja, zavisi od tipa kompozitnog sistema, ali i od pojedinačnih strukturalnih i mehaničkih svojstava filma i podloge. Objašnjenje treba tražiti u različitim fizičkim fenomenima, kao što su efekat veličine utiska, elastični doprinos supstrata pri malim opterećenjima ili lomom filma pri velikim opterećenjima.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je realizovan u okviru projekata TR 32008, TR 34011 i III 45019, podržanih od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Datta M., Landolt D., *Electrochim. Acta* 45, p.2535, 2000.
- [2] Lamovec J. et al., *JMM* 47(1)B, p.53, 2011.
- [3] Jonsson B, Hogmark S., *Thin Solid Films*, 114, p.257, 1984
- [4] P. J. Burnett, D.S. Rickerby, *Thin Solid Films* 148, p.41, 1987.
- [5] J. Lesage, A. Pertuz, E.S. Puchi-Cabrera, D. Chicot, *Thin Solid Films* 497, p.232, 2006.

- [6] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, Surf. Coat. Technol. 99, p.171, 1998.
- [7] H. Li and R. C. Bradt, Mater. Sci. Eng. A142, p.51, 1991.
- [8] J. Lamovec, V. Jovic, D. Randjelovic, R. Aleksic, V. Radojevic, Thin Solid Films, 516p.8646, 2008.
- [9] J. Lamovec, „Mikromehanička i strukturna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama“, doktorska disertacija, TMF-Univerzitet u Beogradu, 2010.

SUMMARY

MICROMECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SYSTEMS CONSISTING OF ELECTRODEPOSITED NICKEL COATINGS ON DIFFERENT SUBSTRATES

Fine-grained nickel and copper thin films were electrodeposited (ED) from self-made sulphamate and sulphate electrolytes, respectively, on different substrates. The substrates were single crystal silicon with two different orientations, namely (100) and (111) and bulk electrodeposited Ni films.

Nickel films on Si substrate and ED Cu films on bulk ED Ni substrate can be thought as composite systems of “soft film on hard substrate” type. The influence of the substrate layer and chosen plating conditions on mechanical properties of these composite structures were investigated by Vickers microhardness testing for different loads. Above a certain critical penetration depth, a measured hardness value is not the hardness of the electrodeposited film, but the so-called “composite hardness”, because the substrate also participates in the plastic deformations during the indentation process.

Composite hardness models of Jonsson-Hogmark (J-H), Burnett-Rickerby (B-R) and Korsunsky (K) do not fit experimental data for this type of composite system well. Chicot-Lesage (C-L) model based on the model for reinforced composites can be applied to experimental data even for the thick coatings (50 μm). Model (C-L) for reinforced composites was chosen for all specimen and the film hardness was calculated, for each indentation diagonal.

The values obtained for the film hardness H_F are influenced by the applied load. In case of the system of ED Ni film on Si substrate, film hardness lines have descending character, but in case of the ED Cu film on bulk ED Ni substrate, the film hardness increases. The variations should be related to physical phenomena such as the indentation size effect, the cracking in the neighborhood of the indent, the elastic contribution of the substrate for the lowest loads, or the crushing of the film for the highest loads.

Key words: *composite microhardness, Vickers microhardness test, absolute hardness of electrodeposited films*