

文章编号:1001-4888(2007)06-0575-06

# 纳米压痕法研究 PZT 压电薄膜的力学性能<sup>\*</sup>

蒋 锐<sup>1</sup>, 胡小方<sup>1</sup>, 许晓慧<sup>2</sup>, 伍小平<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室; 2. 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)

**摘要:** PZT 压电薄膜的力学性能如弹性模量、硬度等对于 MEMS 器件的结构设计、结构响应特性、服役性能等尤为重要。薄膜材料由于尺寸效应、表面效应等的作用, 力学性能与宏观块体材料有显著差异。本文用纳米压痕法获得了 PZT 压电薄膜的弹性模量和硬度, 考察了基底的影响, 分析了退火时间对于其力学性能的影响, 以及硬度和压入深度之间的压痕尺度效应。

**关键词:** PZT 压电薄膜; 纳米压痕法; 压痕尺度效应

**中图分类号:** O34; O48      **文献标识码:** A

## 0 引言

MEMS 技术的核心是驱动和传感功能, MEMS 技术的发展要求其材料能对外界信号做出灵敏的响应或输出较大的应力和应变。PZT 具有明显的正压电效应和逆压电效应, 在传感应用时具有高灵敏度和低电噪声的优点; 在驱动应用时, 具有很高的响应速度和较大的输出应力, 从而在 MEMS 器件中处于重要地位<sup>[1]</sup>。

薄膜制备方法的不同, 甚至同一种制备方法但不同工艺参数都将对所制备薄膜的机电性能产生很大的影响, 从而使得基于 PZT 的微传感器和微驱动器的可靠性难以保证, 因此, 对 PZT 薄膜的机电性能表征便成了设计和优化基于 PZT 的微传感器和微驱动器的关键问题之一。薄膜材料的特征尺寸一般在微米或亚微米, 由于尺寸效应、表面效应等的作用, 力学性能与宏观块体材料有显著差异, 这就要求必须研究微尺度下的材料力学性能。同时, 传统的拉压、弯曲和鼓膜法等测试方法, 由于加工和夹持微小试样等的困难以及测试精度较低, 不适合于微尺度实验力学研究。

由于硬度试验简单易行, 在微力学测试中备受重视。对显微硬度测试, 卸载后的压针和试样的接触面积通常由测量残余压痕对角线获得。当残余压痕的尺寸在亚微米及以下时, 传统的光学显微镜很难适用, 测试误差过大。近二十年来, 由于微电子机械系统和表面涂层等领域的快速发展, 急需一种简单易行的、标准的微/纳米尺度材料力学性能测试技术, 从而深度传感压入(depth-sensing indentation, DSI) 测试技术应运而生, 发展很快。该技术通过在压针上加特定载荷, 同时记录压入试样的深度, 由加载曲线分析得出样品的模量和硬度等<sup>[2,3]</sup>。由于深度一般控制在微纳米尺度, 要求测试仪器的位移和载荷传感器具有 nm 和 nN 的分辨率, 所以又称为纳米压痕法(nanoindentation)。

传统的测试方法很难精确测定薄膜材料的力学性能, 本文通过纳米压痕技术可以有效地测试所制备的几种退火工艺下的 PZT 薄膜的力学性能, 以期为薄膜的制备技术和 MEMS 器件的设计和优化提供有力的参考依据。

\* 收稿日期: 2007-01-11; 修订日期: 2007-12-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10232030)

通讯作者: 胡小方(1962—), 男, 中国科学技术大学近代力学系教授。E-mail: huxf@ustc.edu.cn

## 1 纳米压痕法的测试原理

假设:试样为各向同性材料;几何尺寸远大于压入深度,表面为无摩擦的平面;不存在与时间相关的变形,即无蠕变和粘弹性;接触深度总是小于压入深度。

在如图1(a)所示的加载过程中,样品首先发生弹性变形,接着发生塑性变形;而卸载曲线反映样品的弹性恢复过程。图1(b)为一加卸载过程中心剖面的示意图。在压头压入样品的过程中,压痕深度为 $h$ ,产生了同压针形状相一致的压痕接触深度 $h_c$ 和接触圆半径 $a$ 。在压针退出过程中,弹性位移恢复,残余深度为 $h_f$ 。

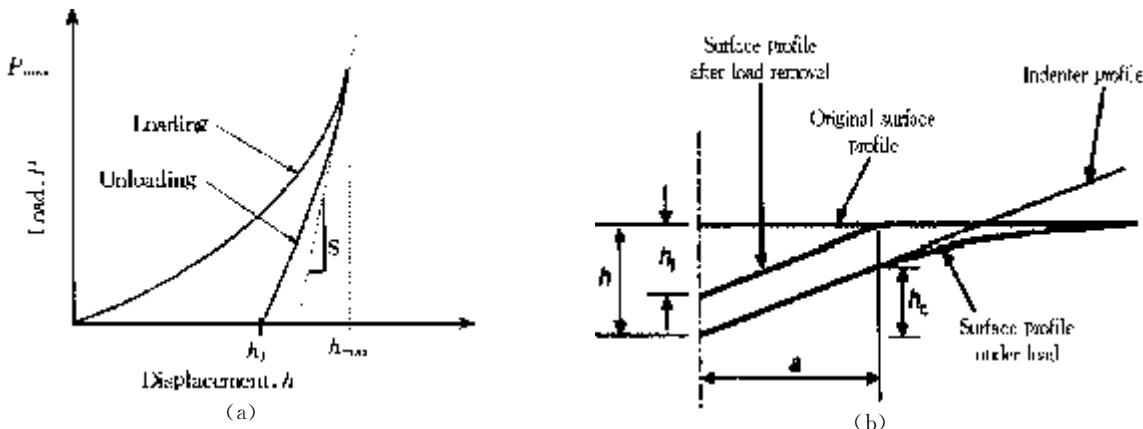


图1 压入示意图:(a) 加卸载曲线;(b)压入剖面

Fig. 1 Schematic representation of indentation: (a) load-depth data during one complete cycle of loading and unloading; (b) a cross-section of an axisymmetric indentation

确定卸载曲线端部的斜率即弹性接触刚度 $S_e$ ,采用如下函数拟合载荷一位移曲线的卸载部分

$$P = B(h - h_f)^m \quad (1)$$

式中,  $P, h$  分别是载荷和压入深度;  $B$  为常数;  $h_f$  为残余深度;  $m$  为拟合的幂指数。

弹性接触刚度便可以根据方程(1)的微分计算出

$$S_e = \left[ \frac{dP}{dh} \right]_{h=h_{\max}} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (2)$$

确定投影接触面积  $A$ 。首先,必须知道接触深度  $h_c$ 。对于弹性接触,接触深度总是小于总的压痕深度  $h$ 。压针的接触深度和总压痕深度之间的关系为

$$h_c = h - \epsilon \frac{P_{\max}}{S_e} \quad (3)$$

式中,  $\epsilon$  为与压针形状有关的常数,对于三棱锥形压针,  $\epsilon=0.75$ 。

对于一个理想的三棱锥压针,投影接触面积  $A=24.56(h_c)^2$ 。但对于实际压针的接触面积一般表示为一个级数

$$A = 24.56h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{1/2^i} \quad (4)$$

式中,  $C_i$  对不同的压针有不同的值,具体由在标准试样上测试拟合得出。

定义硬度  $H$  和复合响应模量

$$H = \frac{P}{A} \quad (5)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_e}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

$\beta$  为与压针形状有关的常数,对于正三棱锥压针,  $\beta=1.034$ 。被测样品的弹性模量可从下式中获得

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (7)$$

式中,  $E, \nu$  分别为被测样品的弹性模量和泊松比;  $E_i, \nu_i$  分别为压针的弹性模量和泊松比。对于金刚石压针,  $E_i=1141\text{GPa}$ ,  $\nu_i=0.07$ 。这里,要计算出  $E$ ,必须还要确定  $\nu$ 。粗略估计一下,对大多数材料  $\nu=0.25\pm0.1$ ,取  $\nu=0.25$ ,  $E$  仅会产生 5% 的误差。

## 2 实验

在可用于 PZT 铁电薄膜制备的多种方法中,溶胶—凝胶方法由于可以准确地控制薄膜的化学成份和微观结构,同时与微机电系统工艺相兼容,因而被广泛采用。

研究表明,底电极的结构会影响 PZT 铁电薄膜的取向和微观结构<sup>[4]</sup>。为了得到高取向的 PZT 铁电薄膜,在  $400\mu\text{m}$  厚的 Si 片上氧化了  $2\mu\text{m}$  厚的  $\text{SiO}_2$  层,在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基片上溅射了  $150\text{nm}$  厚沿(111)晶向强烈取向的 Pt 金属膜作为 PZT 铁电薄膜的底电极,  $50\text{nm}$  厚的 Ti 被用作过渡层以增强  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  与 Pt 之间的粘着力。PZT 薄膜在 100 级超净环境下用旋转镀膜法得到,最终在  $\text{PbO}$  气氛中  $600^\circ\text{C}$  下退火,以得到完全钙钛矿相结构的 PZT 铁电薄膜,薄膜各层成份及厚度如图 2 所示,薄膜的制备详见文献[5]。薄膜的厚度约为  $1\mu\text{m}$ ,晶粒直径约为  $100\text{nm}$ ,沿(100)晶向强烈取向。

A、B、C 三个试样分别为在  $600^\circ\text{C}$  退火 3、4、5 个小时,用以分析退火时间对其力学、介电和铁电性能的影响。测试仪器为 TriboIndenter (Hysitron Inc, Minneapolis, USA),力的分辨率为  $1\text{nN}$ ,深度分辨率为  $0.04\text{nm}$ 。测试点为  $4\times 4$  的正方形阵列,点之间的间距为  $50\mu\text{m}$ 。加载方式为载荷控制,各测试点的最大载荷从  $9000\mu\text{N}$  开始依次递减  $500\mu\text{N}$ ,加卸载速率均为  $500\mu\text{N}/\text{s}$ ,用以获得不同压入深度下的硬度测试值,进而分析硬度和压痕深度之间的尺度效应。所用压针为正三棱锥形的波氏压针(Berkovitch tip)。

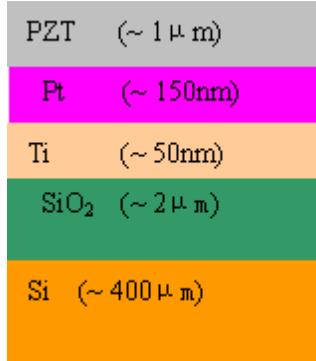


图 2 薄膜各层成份及厚度示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the multilayer films

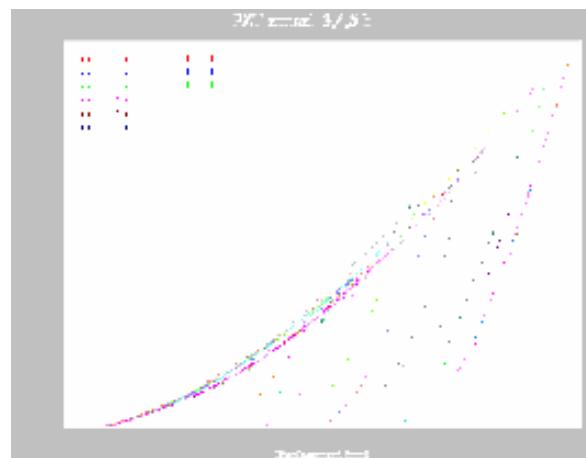


图 3 所有测试点的加卸载曲线

Fig. 3 Load-unload curve of all measured points

## 3 结果与讨论

所有测试点的加卸载曲线见图 3,各测试点的加载段基本重合,说明薄膜的均匀性良好,各点的力学性能无显著差异,实验中所观察到的压痕尺度效应现象和实验结果的分散性无关。压入点的间距远大于压入直径的 20 倍,各测试点不相互影响。图 4(a)、(b)分别为三个试样的弹性模量、硬度与接触深度之间的关系曲线,从图中可以看出:

- (1) 弹性模量为  $140\pm20\text{ GPa}$ ,硬度为  $5\text{GPa}\sim8\text{ GPa}$ 。PZT 块体材料<sup>[6]</sup>的弹性模量为  $60\text{GPa}\sim130\text{GPa}$ ,硬度为  $9\text{GPa}$ 。相对于块体材料,薄膜的弹性模量有显著提高,硬度略有降低。
- (2) 随着退火时间的增加,弹性模量有所提高,而硬度无显著变化。
- (3) 硬度表现出了强烈的压痕尺度效应,即随着压入深度的减小,硬度显著地提高,从  $5\text{GPa}$  增至  $8\text{GPa}$ ;而弹性模量无尺度效应。

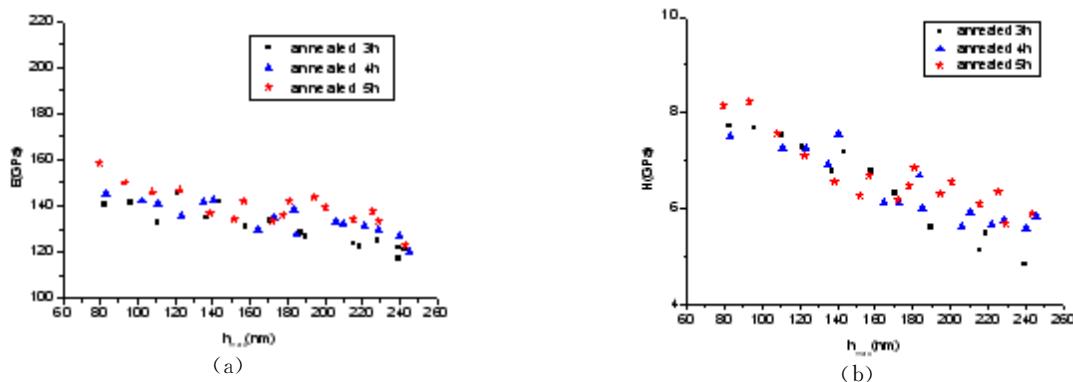


图4 (a) 弹性模量—压入深度曲线; (b) 硬度—压入深度曲线

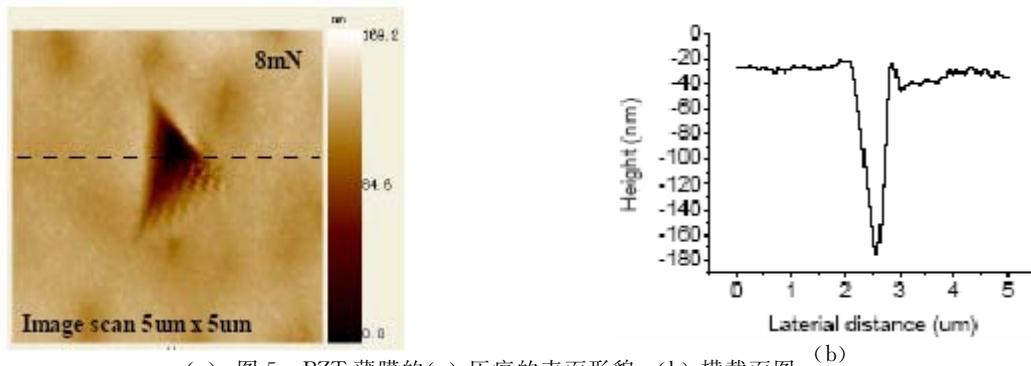
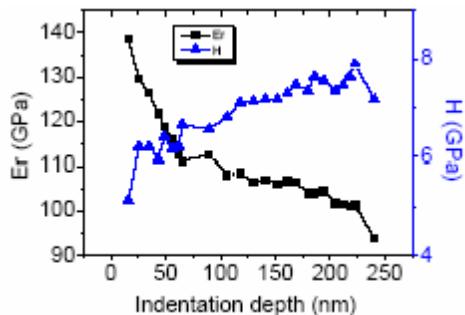
Fig. 4 (a)  $E - h_{\max}$  curve; (b) Hardness— $h_{\max}$  curve

图5 PZT薄膜的(a)压痕的表面形貌; (b) 横截面图

Fig. 5 AFM image of indentation at 8mN: (a) topography image (b) cross-section image

图5为A样品在8mN时压痕的表面形貌和横截面图,表面无明显断裂,压痕无突起或沉陷(pile-up和sink-in),可排除缺陷、突起或沉陷的影响。为进一步考察基底对于薄膜力学性能测试的影响,又测试了不含PZT薄膜的Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基底的力学性能,见图6。由于SiO<sub>2</sub>层比Pt/Ti层硬,硬的基底限制了Pt/Ti层向下变形,只能向上流动,变形模式为突起。从扫描成像(图7)结果可见,较亮区域为突起,横截面图更加清晰地说明了突起变形模式的发生。由于突起变形模式的发生,低估了接触深度,通过式(4)计算的投影接触面积也被低估了,从而高估了硬度值。而PZT薄膜中无突起或沉陷现象,可以认为基底对测试结果的影响可以忽略,测试结果为PZT薄膜的真实的力学性能。

图6 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基底的弹性模量和硬度Fig. 6 Modul and Hardness of the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate

分析薄膜制备的工艺参数对其性能的影响,随着退火时间的增加,弹性模量有所提高,而硬度无显著变化。弹性模量随着退火时间的增加而提高的现象,和Lee等人用悬臂梁方法所得的结果相似<sup>[7]</sup>。研究表明,随着退火时间的增加,(100)晶向取向逐渐增强、薄膜结构更加致密,相对介电常数明显增加,铁电性能显著提高<sup>[5]</sup>。随着退火时间的增加,薄膜结构更加致密,即孔隙率减小,根据薄膜孔隙率与弹性模量之间的关系式(8),可得出弹性模量增大。

$$E = E_0 (1 - 1.9 P + 0.9 P^2) \quad (8)$$

P为孔隙率;0< P < 1,  $E_0$ 为无孔隙材料的弹性模量;E为孔隙材料的弹性模量。

压痕尺度效应现象已被很多实验所观察到<sup>[9~11]</sup>,经典塑性理论不能解释该现象,由于在经典塑性理论中没有可用于表征材料在不同尺度层次表现出不同力学行为的特征参量,如内禀材料长度等。鉴

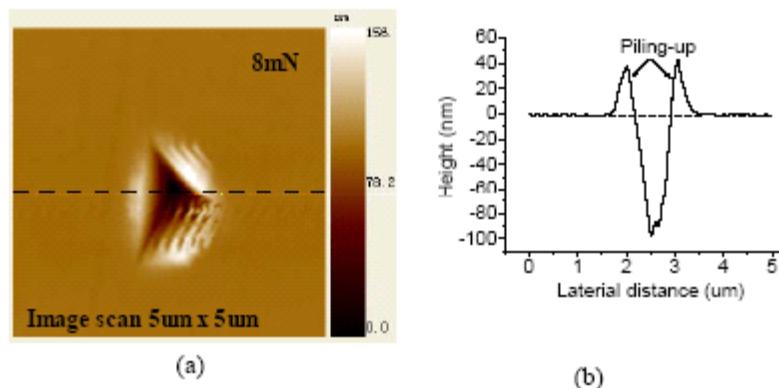


图7 基底的(a)压痕表面形貌;(b)横截面图

Fig. 7 AFM image of indentation at 8mN: (a) topography image (b) cross-section image

于此原因,近年来,人们基于不同方法相继提出了几种应变梯度塑性理论,该理论的突出特点是包含有长度尺度以刻画不同尺度层次材料所表现出的不同力学行为。Nix 和 Gao<sup>[12]</sup>基于 Taylor 位错模型,认为应变梯度效应与材料中的几何必需位错有直接关系,给出了硬度与压痕深度之间的关系

$$H^2 = H_0^2 \left(1 + \frac{h^*}{h}\right) \quad (9)$$

其中  $H_0$  为压入深度为无穷大时的硬度;  $h^*$  为特征深度。如图 8 所示,对于样品 A,拟合得  $H_0 = 4.15$  GPa,  $h^* = 249$  nm。由式(9)可见,当  $h \gg h^*$  时,硬度保持在  $H_0$  不变,尺度效应可以忽略不计;当  $h$  和  $h^*$  在同一量级或更低量级时,随  $h$  的减小,  $H$  急剧增大,尺度效应表现强烈。

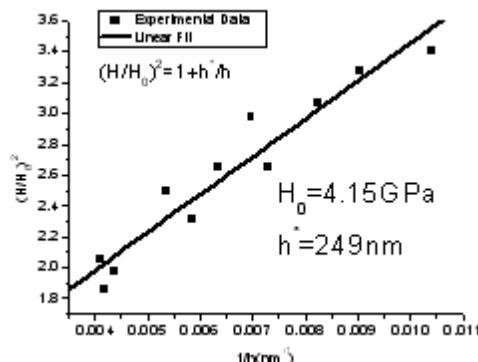
## 4 结论

纳米压痕法由于试样制备安装简单、测试分辨率高、可直接在多层膜上测量,纳米压痕仪极有可能成为检测 MEMS 材料力学性能的标准设备。

本文用纳米压痕法研究了几种退火时间的 PZT 压电薄膜的力学性能,获得了他们的弹性模量和硬度,扫描成像结果说明了该测试结果是 PZT 压电薄膜的真实力学性能。相对于块体材料,薄膜的弹性模量有显著提高,硬度略有降低。实验结果表明,随着退火时间的增加,薄膜结构更加致密、介电和铁电性能显著提高,薄膜的弹性模量有所提高,这些结果为薄膜制备技术和 MEMS 器件的设计和优化提供了有力的参考依据。最后还分析了实验中所观察到的压痕尺度效应现象。

## 参考文献:

- [1] 杨冰,杨银堂,李跃进. PZT 压电薄膜在微传感器中的应用[J]. 传感器技术,2003,22(12):73~77 (YANG Bing, YANG Yin-tang, LI Yue-jin. Applications of PZT piezoelectric thin films in microsensors. Journal of Transducer Technology, 2003, 22(12): 73~77 (in Chinese))
- [2] Oliver W C, Pharr G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiment[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564~1583.
- [3] 张泰华, 影响纳米压入测试结果的因素[J]. 实验力学, 2004, 19(4): 437~442 (Zhang Taihua, Factors Influencing Nanoindentation Test Data. Journal of Experimental Mechanics, 2004, 19(4): 437~442 (in Chinese))
- [4] WILLEMS G J, WOUTERS D J, MAES H E. Influence of the Pt electrode on the properties of sol-gel PZT-films [J]. Microelectronic Engineering, 1995, 29(1-4): 217~220.
- [5] 鲁健, 褚家如. 高取向 PZT 铁电薄膜的溶胶—凝胶法制备[J]. 中国科学技术大学学报, 2002, 36(2): 748~753 (LU

图8  $H/H_0 - 1/h$  曲线Fig. 8  $H/H_0 - 1/h$  curve

- Jian, CHU Jia-ru, Preparation of Strongly (100)-Oriented Pb(Zr0.53, Ti0.47) O<sub>3</sub>(PZT) Film by Sol-Gel Method. JOURNAL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA, 2002, 36(2): 748~753 (in Chinese))
- [6] Bahr D F, et al. Mechanical deformation of PZT thin films for MEMS applications[J]. Materials Science & Engineering A, 1999, 259:126~131.
- [7] Lee C K, Itoh T, Maeda R, Suga T. Characterization of micromachined piezoelectric PZT force sensors for dynamic scanning force microscopy[J]. Rev. Sci. Instrum, 1997, 68:2091~2100.
- [8] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics[M]. Wiley, New York, 1976:755.
- [9] Nix W D. Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nano-indentation techniques[J]. Mater. Sci. Eng., 1997, A234-236:37~44.
- [10] Suresh S, Neih T G, Choi B W. Nano-indentation of copper thin films on silicon substrates[J]. Scripta Mater., 1999, 41:951~957.
- [11] McElhaney K W, Vlassak J J, Nix W D. Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments[J]. J. Mater. Res., 1998, 13:1300~1306.
- [12] Nix W D, Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity[J]. J. Mech. Phys. Solids, 1998, 46:411~425.

## Study of Mechanical Properties of PZT Piezoelectric Film by Nano-indentation Technique

JIANG Rui<sup>1</sup>, HU Xiao-fang<sup>1</sup>, XU Xiao-hui<sup>2</sup>, WU Xiao-ping<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Material, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China; 2. Department of Precision machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China)

**Abstract:** The mechanical properties of Lead zirconate titanate (PZT) piezoelectric film, including elastic modulus and hardness, are of great importance to structure design, structural response characteristics and service capability in micro-electro-mechanical systems (MEMS). Due to size effect and surface effect, the mechanical properties of PZT piezoelectric film are remarkably different from that of bulk materials. In this paper, elastic modulus and hardness of PZT piezoelectric films were measured by nano-indentation technique and fundus influence was reviewed. The influences of anneal duration on its mechanical properties and the indentation size effects on relation between hardness and indentation depth were analyzed.

**Keywords:** PZT piezoelectric films; nano-indentation technique; indentation size effect