

微米 / 纳米尺度的材料力学性能测试

傅 敏 王会才 洪友士

中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080

摘 要 针对如何定量测定纳米、微米尺度及低维材料的力学性能, 叙述了采用当今先进观测手段, 结合设备特点和力学分析技术来评价材料的硬度、弹性模量、屈服应力、抗蠕变及抗疲劳性等力学性能的测试方法.

关键词 微米 - 纳米尺度、纳米硬度计、力学性能、原子力显微镜

1 引言

纳米科学与技术是一个综合性的多学科交叉的领域, 研究对象的尺寸范围是 0.1~100 nm. 进行纳米材料的研究, 标志着人类改造原子、分子尺度的微观世界的开始, 从而将导致在材料、信息、生物、医疗、机械等领域实现质的飞跃.

就力学性能而言, 许多结构材料存在“尺寸效应”, 即强度随着尺寸的减小而提高, 其中最重要的原因是缺陷存在概率的减小. 因此, 纤维材料的直径越做越细, 晶粒直径的减小引起的材料强度的提高也从和位错堆积及驱动相关联的理论与实践找到了证据. 如果材料的上述尺度进一步减小到纳米量级, 材料的力学性能就不是简单的外推方法能够得出的, 许多材料将呈现特异的性质: 强度、延性极大的提高, 反 Hall-Petch 关系等^[1]. 这些现象期待着传统的微观理论得到发展. 然而, 新的纳观结构机制对应的力学模型首先需建立在大量的观测实践上, 而常规的实验及分析方法显然已经不能满足要求.

自从 1982 年诞生了第一台扫描隧道显微镜 (STM) 后, 对纳米尺度的观测就有了新的手段. 接着 1986 年制造出了原子力显微镜 (AFM), 从而极大推动了纳米尺度下的材料的测试技术, 同时也为在纳米尺度下的力学实验提供了一个有利的武器.

和纳米、微米层次紧密相关联的材料结构形式是所谓低维材料, 包括表面薄膜、层状材料、纤维材料等. 这种结构形式的材料广泛应用于许多高技术领域. 如何评价这些结构的力学性能, 采用怎样的测试设备, 应是力学工作者值得注意和研究的问题.

2 纳米层次材料的力学测试

2.1 AFM/STM 的功能及特点

STM 的工作原理非常简单^[2]: 工作台装配有一个由 Pt-Ir 制作的极其细小的探针, 当该探针尖端和试样存在一定的电压差, 并使尖端足够靠近试样表面达几个纳米尺度时, 由于隧道效

收稿日期: 1998-07-22, 修回日期: 2000-03-10

应, 就会在它们之间产生电流. 如果相对距离变化 0.1 nm, 将使隧道电流产生一个数量级的变化. 针尖在扫描试样表面时, 试样表面高低不平或物理特性的变化将引起隧道电流的变化, 为了维持电流为常值, 反馈系统将调整探针的高度, 并将此高度记录下来. 以此来得到试样表面的物理特征像.

AFM 的基本工作思路和 STM 类似, 其反馈系统调整的不是电流, 而是探头和试样表面的作用力. 一般地, 和探头相联接的是一个悬臂梁结构, 通过光信号对悬臂梁的弯曲作反馈控制, 以此来识别表面的物理特征像. 具体讲, AFM 带有许多的功能模块, 分为接触式和非接触式两大类. 力的表现形式也是多种多样, 可以进行人为的设计. 比如设计涂敷带有极性键涂层的探头以判定试样的分子结构形式; 利用探头和试样表面摩擦力、磁力或弹性等亦可表征试样表面结构特征, 如磁畴、相结构或表面形貌等. 采用上述技术, 还可以对试样的表面进行纳观结构尺度的改造. 比较有前景的应用领域是微电子、微机械和生物技术等领域.

利用 AFM 发展的纳米硬度计技术在力学性能测试方面大有用武之地. 本文将着重从这个方面进行描述.

2.2 压痕法

2.2.1 原理及应用

实验测试中比较关注的力学性能包括: 硬度、杨氏模量、弹-塑性变形、和时间相关的蠕变/松弛效应、断裂韧性、疲劳特性等. 上述大部分性能可以采用硬度实验方法, 以压头压入过程中引起的局域变形来得以体现. 换言之, 用压痕实验法, 可以检测和评定材料的多种力学性能.

压痕实验可以直接检测的量为力(轴向力、切向摩擦力)、压头位移. 如果考虑时间因素, 则有压头高度变化率、力变化率. 压痕的投影面积和压头位移的关系需经标定. 依据压头的形状和材料类型, 一般采用多项式拟合方法给出. 式(1)是采用纳米硬度测试技术(Nano-Indentation), 并使用三角锥形压头的拟合结果^[3]

$$A = 24.5h_c^2 + 793h_c + 4238h_c^{1/2} + 332h_c^{1/4} + 0.059h_c^{1/8} + 0.069h_c^{1/16} + 8.68h_c^{1/32} + 35.4h_c^{1.64} + 36.9h_c^{1/128} \quad (1)$$

其中, A 表示压痕投影面积 (nm^2), h_c 表示峰值力下的压头和试样的接触深度 (nm). 由于存在试样表面围绕压痕的凹陷, 该接触深度 h_c 并不和压头的最大位移相等, 可通过对测定的压头最大位移、压痕剩余高度和力-位移曲线的卸载部分的斜率进行计算^[4]. 式(1)右边第一项表示理想压头形状的关系, 其余则表示尖端钝化等因素引起的和标准几何形状的偏差. 图1反映拟合值和实测值相吻合的情况^[3].

在压头作用于试样表面的压力 P_{\max} 下, 压头和试样产生一接触深度 h_c , 从而由式(1)得出的投影面积 A 代入式(2)可计算试样的硬度 H :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

除按上式直接计算硬度外, 如何将测定的量转换为其他的量, 如弹性模量、等效应力、等效应变等, 一些理论和实践工作已经证实了可行性, 并给出了相应的计算公式^[4~6].

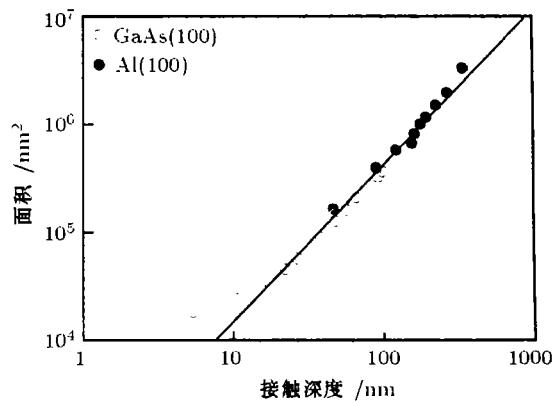


图1 计算接触面积与实测面积对照^[3]

图 2 是采用装载在 AFM 平台上的纳米硬度计压头 (Nano-Indenter) 测定的力 - 位移曲线^[3], 相应的弹性模量可用下式计算

$$\left. \begin{aligned} S &= \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \\ \frac{1}{E_r} &= \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中, S 为压头力 - 位移曲线中卸载部分前三分之一段的斜率; E 和 E_i 分别为试样和压头的弹性模量; E_r 为考虑到压头刚度的影响所得的一个修正参量; ν 和 ν_i 分别是试样和压头的泊松比。通常, 金属材料的泊松比可取 0.3, 金刚石压头的弹性模量取值为 1141 GPa, 其泊松比为 0.07。

文 [7] 根据接触力学理论^[8] 证明了式 (3) 计算材料弹性模量有一定的普适性: 只要压头具有光滑的表面和轴对称性, 则无需考虑压入过程中属于弹性变形或弹塑性变形, 以及是否存在加工硬化和残余应力。事实上, 压坑面积 A 会体现上述因素的影响。对于非常尖锐的压头顶端和棱锥形侧面, 由于压坑存在着应力集中, 式 (3) 的有效性及其误差规律值得进一步研究。

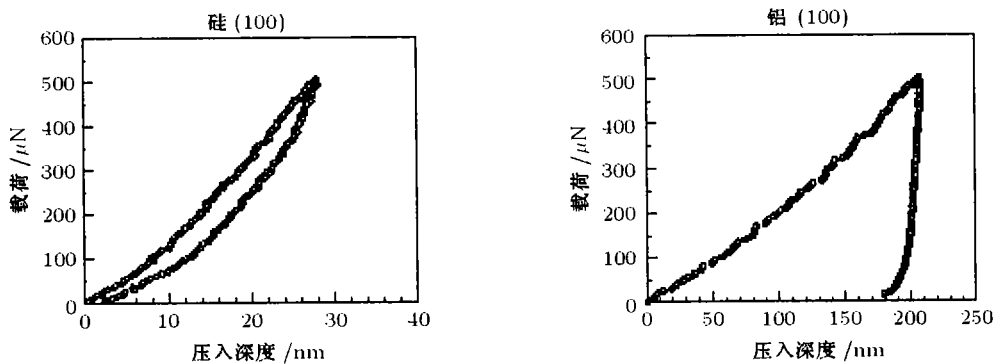


图 2 采用 AFM 技术测定压头在 Si 和 Al 试样表面的力 - 位移曲线^[3]

早在 1951 年 Tabor^[9] 就较好地建立了硬度和压坑塑性流变应力的关系

$$H = C_1 \sigma \quad (4)$$

其中 C_1 为约束因子, 它和试样的弹性模量与屈服应力的比率、压头和试样的摩擦力、压头几何形状相关。

除硬度和弹性模量的研究外, 利用纳米硬度测试技术亦可实现材料蠕变过程的研究。一般地, 蠕变过程中稳定阶段的应变率都可用式 (5) 表达

$$\dot{\epsilon}_s = \tilde{A} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

其中, σ 是应力; \tilde{A} 是结构因子; n 为应力指数, 一般随蠕变机制变化, 取值范围为 1~5。文献 [5] 在进行非晶态硒的压痕蠕变试验时, 得出压头下降率 (式 (6)) 和等效应变率呈式 (7) 的线性关系

$$\dot{\epsilon}_i = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (6)$$

$$\dot{\epsilon} = c_2 \dot{\epsilon}_i \quad (7)$$

文献 [6] 给出了塑性应变率和硬度变化率的线性关系 (见式 (8))

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{\dot{H}}{H} \quad (8)$$

其中 α 是材料常数. 进而, 由式 (9) 得到, 激活能 Q (H_0 为初始加载 t_0 时刻的硬度; β 为结构因子) 在温度高于 $0.5T_m$ 时 (T_m 为相关材料的熔点), 和体扩散激活能非常接近, 符合扩散控制的位错攀移蠕变机理.

$$H^{-3} - H_0^{-3} = \beta(t^{1/3} - t_0^{1/3}) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (9)$$

若依据式 (10a) 的 θ 参数对式 (9) 进行改写, 则可得式 (10b)

$$\theta = t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10a)$$

$$H^{-3} - H_0^{-3} = \beta(\theta^{1/3} - \theta_0^{1/3}) \quad (10b)$$

微分式 (10b), 则有式 (11)

$$-\frac{1}{H} \frac{dH}{d\theta} = FH^3\theta^{-2/3} \quad (11)$$

其中, F 仍为结构因子 ($=\beta/9$), 材料的晶粒大小对其影响很大. 利用 θ 参数, 所有的在不同温度条件下的压痕蠕变曲线将重合在一起 [6] (见图 3). 采用上述分析方法并结合实验结果, 文献 [6] 指出, 纳米材料的位错在晶内难以增殖和运动, 以及蠕变机理为晶界扩散控制的位错攀移机制这一重要结论.

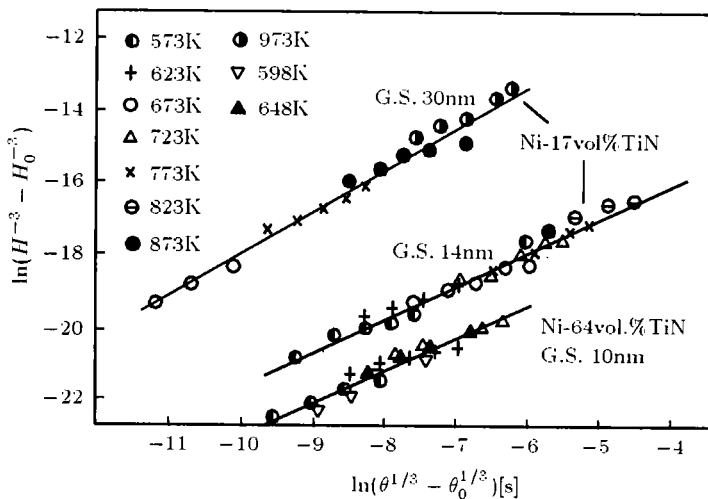


图 3 三种材料不同温度下硬度和 θ 关系 [6]

2.2.2 装置

迄今为止, 纳米尺度下的力学实验一般使用 Nano-Indenter 和 AFM, 或两者相结合的装置. 多数改装的压头系统不仅可以对试样表面进行压痕, 以测量表面硬度, 而且同时可用它对压痕进行“在位”观察、测量压痕的面积. 此外, 它不需要试样具有导电的性质, 而这一性质对于扫描隧道显微镜 (STM) 是必不可少的.

多数现役的 Nano-Indenter 测量精度为: 力约 75 nN、深度分辨约 0.04 nm、空间分辨约 0.4 nm; AFM 则为: 力约 50 nN; 位移约为 0.02 nm. 图 4 和图 5 是分别在文献 [3] 和文献 [10] 上示意的在位压痕法的 AFM 装置. 工作过程均有压痕和晶振触击扫描成像两个分开的过程, 所以这和真正意义上的在位实验稍有差距.

除了在位功能外，图4的装置的设计也比较巧妙：传动装置部分包括有三个驱动片，和压头杆相连的驱动片的上下各有一个驱动片，它们共同构成一个可变电容器，可以测定压头位移；同时上下两个片通过静电力作用于中间驱动片，进而使压头压入试样。

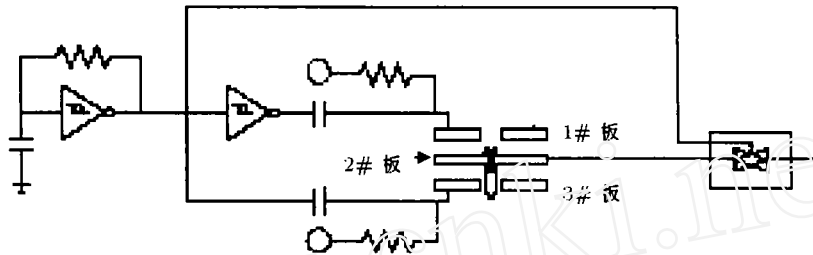


图4 一种改进的 AFM 压头系统 [3]

最新的 Nano-Indenter 产品可使压头在压入过程中还承受某种循环力作用，从而定量地测定压头压入过程中各时刻的弹性模量，即所谓的 CSM (Continuous Stiffness Measurement 连续刚度测量) 技术。

然而，正如文献 [7] 提到的原因，很好地兼顾显微硬度测量精度和在位成像质量遇到了很难排解的困难：精确地测定弹性模量需要较钝的压头和足够刚度的压杆系统；而另一方面，较好的成像却需要尖锐的针尖，甚至要求柔性好的悬臂梁来夹持针尖。所以，虽然一些科研小组 [3,11] 能做到在 Nano-Indenter 平台上实现在位成像，但市场上还没能提供成熟的商品；相反，具有悬臂梁工作模式的 AFM 可以在位成像并测定试样表面硬度，然而，在弹性模量方面，AFM 目前还只能定性用图像方法表征不同局部的模量差异。因而，对于如何同时兼顾弹性模量值的测定和高质量图像的特征方面，值得力学工作者在相关实验技术和力学理论方面作进一步探索。

2.3 悬臂梁法

文献 [11] 介绍了一种采用悬臂梁法，在 AFM 下测定材料的屈服强度和杨氏模量的方法。

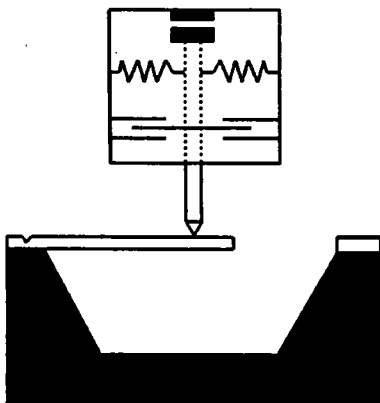


图6 悬臂梁法工作原理示意 [11]

图6是其工作原理示意图。这种测试方法最突出的优点是对试样表面不造成损伤。不过，若待测的样品本身不具备这种悬臂梁结构，就得进行微观构造来制作测试样品。幸好有 AFM 和 STM 技术，从而利用在位刻蚀技术可制出极细小的悬臂梁试样。文献 [12] 介绍了一种制作过程：首先清洗试样表面，如 Si 表面；其次，腐蚀最表面形成氢化层；然后，用涂敷 Ti 的 AFM 压头（具有导电性）以非接触方式扫描成像，并使压头和氢化层放电，形成氧化层，实现了在位刻蚀。在位刻蚀后，最后进行选择性腐蚀，就可以得到氧化硅悬臂梁试样。

通过测定压头的挠度 w ，可按式 (12) 计算

杨氏模量^[11]

$$w = 4Pc^3(1 - \nu^2)/(bt^3E) \quad (12)$$

其中, P 是加载的力, c 为杆长, ν 是泊松比, b 为梁宽, t 为梁厚, E 为杨氏模量.

若力 - 位移曲线呈现在支点处屈服时, 压头的力为 P_y , 则试样屈服强度的计算结果^[11]

$$\sigma_y = 6 \frac{cP_y}{bt^2} \quad (13)$$

3 低维材料性能测试

一般来讲, 低维材料包括纤维、薄片、表面膜. 测定上述形状试样的抗断裂性能, 除了采用上述的实验方法外, 仍可以采用一些改进的常规实验方法.

3.1 Sandwich 法

采用 Sandwich(夹层) 方法来研究薄膜材料的抗断裂性能, 不失为一个好的设想. 这样, 在技术上就存在着裂纹长度怎样测定以及抗撕裂性能如何评价的问题.

文献 [13] 采用紧凑拉伸的夹层方法试验. 文献还介绍了采用这种测试方法所涉及的怎样定量测定夹层薄膜上的裂纹长度问题. 图 7 为试样示意图. 采用三种方法来确定试样的裂纹长度, 分别是裂纹张开位移法、加载端力 - 位移法、背贴应变片法. 实践表明, 裂纹张开位移法精度最高, 误差 < 1%. 其公式表达如下^[13]

$$\left. \begin{aligned} \delta &= \frac{\xi P}{E_1 B} \\ \xi &= \xi(a/w, E'_1/E'_2) = \sum_{i=0}^2 [V_i(\alpha)(a/W)^i] + V_3(\alpha)/(1 - a/W)^2 \\ V_i(\alpha) &= \sum_j C_{ij} \alpha^j \\ E' &= \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad \alpha = \log \left(\frac{E_1}{E_2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

其中, δ 为裂纹张开位移, B 为试样厚度, W 为试样宽度, P 为加载力; ξ 是一个取决于裂纹长度 a 、夹层厚度 h 、模量比参量 α 的常数. C_{ij} 可根据 h/W 值查相应的表得到^[13]. 上述测定方法, 需满足试样的有效性规定, 即

$$\begin{aligned} 0.2 &\leq E'_1/E'_2 \leq 5 \\ 0.25 &\leq a/W \leq 0.75 \\ 0.004 &\leq h/W \leq 0.02. \end{aligned}$$

由于夹层材料和基体的弹性模量等参数不同, 夹层和基体之间必然存在变形的失配, 这将导致层间存在着正应力和剪应力. 界面的这种失配可以用相位角的形式予以表征^[14]

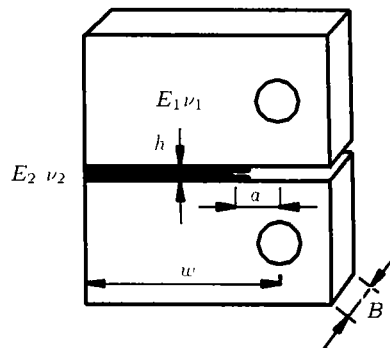


图 7 紧凑拉伸 Sandwich 试样图^[13]

$$\varphi = \operatorname{arctg}\left(\frac{\sigma_{ij}}{\sigma_{ii}}\right) \quad (15)$$

文献 [15] 考虑到层间的不匹配, 得出层间的断裂韧性和裂纹能量释放率的表达式:

$$\left. \begin{aligned} G &= \frac{(1-\lambda^2)}{E^*} |K|^2 \\ K &= \left(\frac{1-\gamma}{1-\lambda^2}\right)^{1/2} K^\infty e^{-i\eta} e^{i\chi} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

其中, $E^* = 2(1/E_1 + 1/E_2)^{-1}$, $K = (K_1 + iK_2)$ 为界面复应力强度因子; K^∞ 为远场应力强度因子; $\lambda, \gamma, \eta, \chi$ 均表示与剪切模量和泊松比相关的不匹配参量, 具体可详见文献 [14].

Shaw^[14] 采用三点弯曲的夹层法, 进一步分析了实验结果, 指出: 若相位角在 $5^\circ \sim 6^\circ$ 左右, 或接近于 0, 并且膜层厚度相对于试样其他几何尺寸小得多时, 就可以忽略膜层材料的存在, 而采用常规的计算方法即可

$$G_c = G_c^\infty = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} \left| \frac{P_{\max}}{B\sqrt{W}} Y_{\min} \right|^2 \quad (17)$$

3.2 纤维材料的一种疲劳测试方法

文献 [16] 介绍了一种纤维材料的疲劳测试方法. 纤维材料首先需要弯曲成一定的圆环形 (图 8), 加载力施加于圆环延伸出来的两端. 根据圆环的曲率半径, 经有限元计算可得位于圆环拱顶的最大应力. 采用这种方法, 得到了纤维材料的 $S-N$ 曲线 (图 9). 这种测试的优点在于可以控制纤维破坏的位置, 但明显的不足是局限于应力比大于 0 的加载条件, 且拱顶的应力需采用有限元计算才能得到.

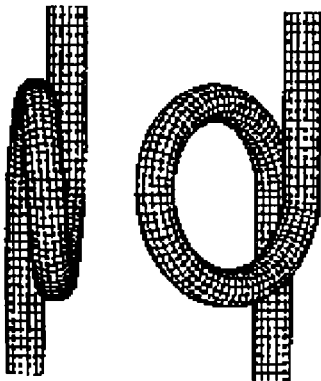


图 8 纤维弯曲形状及分析网格图 [16]

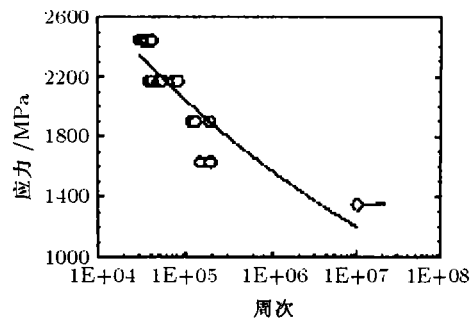


图 9 文献 [16] 测得的 $S-N$ 曲线 ($R = 0.1, f = 10 \text{ Hz}$)

我们认为, 实验过程中, 通过圆环形状的循环改变, 有可能实现应力 (或应变) 比小于 0 的纤维疲劳实验.

另外, 文献 [17, 18] 介绍了采用光学装置结合谐振频率法测量悬臂梁和桥形梁的弹性模量、残余内应力和疲劳性能的方法. 得到了一些重要的实验数据. 例如: 21 天疲劳谐振试验对单晶硅抗疲劳能力的证实, 采用微薄膜形变显微干涉测量系统, 亦可以测量薄膜的弹性模量和残余内应力 [17].

4 结 语

当前,对纳米、微米尺度下材料的力学性能测试,还处在初始发展阶段.采用 AFM 技术,除了能够表征试样的表面形貌、材料相结构外,在材料的制备(微电子器件、微机械、力学试样)以及本文讨论的力学性能(硬度、弹性模量、屈服强度)测试方面亦极具潜力.另外,文献[2]利用 AFM 技术还实现了在位腐蚀断裂试验. AFM 具有多模式转换功能,且压头可以进行主动的设计是这种设备最可取的优点.一般测试方法的延伸亦可以达到测定低维材料抗断裂性能的目的.

随着现代科技的发展,微小型机械将在生物、环境控制、医学、航空航天、数字通讯、传感技术、灵巧武器等领域施展身手.而随着机械结构尺寸的缩小,构件可受到的外载荷和体积力变得次要,而构件间的摩擦力和其它表面力成为影响机械性能的主要因素^[19].因此,双材界面的残余应力、热应力和摩擦力等领域内的理论研究和测试技术将会得到很快的发展.在生物领域,文[20]介绍了一种“Optical Trap”的方法,该方法对于测定某种生化过程对相关分子的作用力非常实用.

涉及到具体的测试方法以及纳米材料本身的纳观结构力学问题还很多,如:测试理论、失效分析及强度准则、应力场和变形场的计算、特定环境下的力学行为、纳观结构图像和力学参量表征等.相信研究纳米尺度下的力学性能,将使力学领域各方面的研究得到更进一步发展的机会.

参 考 文 献

- 1 张立德,牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 128~130
- 2 Komai K, Minoshima K, Itoh M, et al. Nanoscopic evaluation of corrosion damage by means of scanning tunneling and atomic force microscopes. In: Silva Gomes, et al eds. Recent Advances in Experimental Mechanics. Balkema, Rotterdam, 1994. 1181~1186
- 3 Kulkarni A V, Bhushan B. Nanoscale mechanical property measurements using modified atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, 1996, 290-291: 206~210
- 4 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564~1583
- 5 Poisl W H, Oliver W C, Fabes B D. The relationship between indentation and uniaxial creep in amorphous selenium. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(8): 2024~2032
- 6 Ogino Y, Yamasaki T, Shen B L. Indentation creep in nanocrystalline Fe-TiN and Ni-TiN alloys prepared by mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28: 299~306
- 7 Cheng C M, Cheng Y T. On the initial unloading slope in indentation of elastic-plastic solids by an indenter with an axisymmetric smooth profile. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(18): 2623~2625
- 8 Johnson K L. Contact Mechanics. Cambridge: Cambridge University Press, 1985
- 9 Tabor D. The Hardness of Metals. Oxford: Clarendon Press, 1951
- 10 Heuberger M, Dietler G, Schlapbach L. Mapping the local Young's modulus by analysis of the elastic deformations occurring in atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 1994, 5: 12~23
- 11 Weihs T P, Hong S, Bravman J C, Nix W D. Mechanical deflection of cantilever microbeams: a new technique for testing the mechanical properties of thin films. *J Mater Res*, 1988, 3(5): 931~942
- 12 Campbell P M, Snow E S, McMarr P J. Nanofabrication with proximal probes. *Surface Science*, 1996, 361/362: 870~873
- 13 McNaney J M, Havens R, Ritchie R O. Elastic compliance of the compact tension specimen comprising two linear-elastic materials bonded with a thin layer. *Journal of Testing and Evaluation*, 1997, 25(1): 28~35
- 14 Shaw L L. Measurement of the fracture energy of interfaces in composites through sandwich-type chevron-notched specimens. *Journal of Testing and Evaluation*, 1997, 25(4): 391~399
- 15 Suo Z, Hutchison J W. Sandwich test specimens for measuring interface crack toughness. *Materials Science and Engineering A*, 1989, 107: 135~143

- 16 Schmidt P A, Blair R R, Earthman J C. Development of a novel specimen geometry for fatigue testing of fine wire. *Journal of Testing and Evaluation*, 1995, 23(2): 73~79
- 17 叶雄英, 张靖海, 周兆英等. 微型机械构件机械性能测试研究. *中国机械工程*, 1996, 7: 16~18
- 18 Ye X Y, Zhou Z Y, Yang Y, et al. Determination of the mechanical properties of microstructures. *Sensors and Actuators A*, 1996, 54: 750~754
- 19 温诗铸. 微型机械与纳米机械学研究. *现代科学仪器*, 1998, 1-2: 24~27
- 20 Mehta A D, Rief M, Spudich J A, et al. Single-molecule biomechanics with optical methods. *Science*, 1999, 283: 1689~1694

MEASUREMENTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS WITH MICRO/NANO-METER SCALE

Fu Min Wang Huicai Hong Youshi

State Key Lab of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100080, China

Abstract With respect to evaluating the mechanical properties of nano, micro-, low-dimensional materials, this paper introduced several methods for measuring mechanical properties, such as hardness, elastic modulus, yield stress, creep, fatigue parameters, with newly advanced apparatus(AFM/ Nano-Indenter/STM) and mechanical analyses.

Keywords micro-nano scale, nano-indenter, mechanical property, AFM