

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 539.612

Адгезия аморфных ультратонких углеродных плёнок на сапфире: скретч-тестирование***В. В. Илясов, Б. Ч. Месхи, А. А. Рыжкин, И. В. Ершов**

(Донской государственный технический университет)

Изложены результаты изучения адгезионных свойств ультратонких углеродных плёнок на сапфире с помощью метода склерометрии. Определены параметры скретч-тестирования и адгезионная прочность сцепления аморфной углеродной плёнки с сапфиром. Силы адгезии составили величину порядка $F_2 = 1,58$ мН при толщине углеродной плёнки $h \approx 217$ нм. Адгезионная прочность сцепления пары а-С/сапфир составила величину порядка $H_{12} = 9,48 \cdot 10^{-20}$ Дж. Таким образом, величина прочности сцепления пары углеродная плёнка/сапфир оказывается в 1,8 раз меньше, чем, например, у пары Au/SiO₂. Выполнены оценки твёрдости аморфной углеродной плёнки а-С на сапфире. Величина твёрдости составила $H_{SCR} = 0,016$ ГПа, что оказалось значительно меньше твёрдости углеродных плёнок, полученных методом магнетронного распыления в вакууме. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности сканов углеродной плёнки. Выполнена оценка шероховатости поверхности скана углеродной плёнки, которая составила 60 нм.

Ключевые слова: углеродные плёнки, сапфир, адгезия покрытия, скретч-тест

Введение. Интерес к аморфному углероду не ослабевает и обусловлен его уникальными свойствами (высокой механической прочностью, химической стойкостью и прозрачностью в широкой области спектра, низким порогом полевой эмиссии и др.) [1–3]. Широкий спектр свойств углеродных материалов обусловлен полиморфизмом структурных конфигураций углерода, как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях [2]. Плёнки аморфного углерода а – С состоят из встроенных друг в друга фаз — алмазоподобной (sp^3 -конфигурация) и графитоподобной (sp^2 -конфигурация). Последняя фаза состоит из фрагментов графитовых плоскостей и искажённых фрагментов молекулы фуллерена [3].

В последние годы возрос интерес к адгезионным свойствам углеродных материалов [4, 5]. В частности, показано, что величина удельной адгезии массива углеродных нанотрубок (УНТ), размещённых на подложке с плотностью около $5 \cdot 10^{10}$ см⁻², может достигать значений 900 Н/м², что оказывается почти в 200 раз больше, чем у лапок геккона [5]. Ящерица геккон, как известно, способна перемещаться по стенам и потолкам, так как её конечности обладают высокими адгезионными свойствами [6]. С другой стороны, одной из важнейших характеристик покрытий является прочность их сцепления с подложкой, а одним из основных методов, применяемым для определения адгезии, является метод царапания (склерометрии) [7].

Задачей настоящей работы является изучение адгезионной прочности ультратонких углеродных плёнок на сапфире.

Методика эксперимента. Объектом исследования служили аморфные ультратонкие углеродные плёнки а – С, осаждённые методом лазерной абляции на подложку из сапфира. Использовано излучение импульсного Nd-YAG-лазера с длиной волны 1,06 мкм. Лазерная абляция осуществля-

* Статья подготовлена в ходе работ по государственному контракту на выполнение научно-исследовательских работ от 29 апреля 2011 г. № 16.552.11.7027 с Минобрнауки России.

лась на оборудовании южного регионального центра коллективного пользования «Лазерные и оптические технологии» при ДГТУ. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности нанокарбона при частоте генерации около 1000 Гц составляла величину порядка $\sim 2 \cdot 10^3$ Вт/см². Осаждение углеродных нанокластеров осуществлялось на подложку при температуре 300 К. Время осаждения составляло около 2 минут. Детали синтеза ультратонких углеродных плёнок описаны в работе [8].

Изучение адгезии углеродного покрытия осуществлялось методом скретч-тестирования (склерометрии) с использованием установки Nanotest 600 (фирмы Micromaterials), на оборудовании межкафедрального ресурсного центра коллективного пользования ДГТУ. На рис. 1 представлена микрофотография поверхности исследуемых углеродных плёнок *a – C*, на которой видны четыре типовые борозды, получаемые при царапании алмазным индентором.

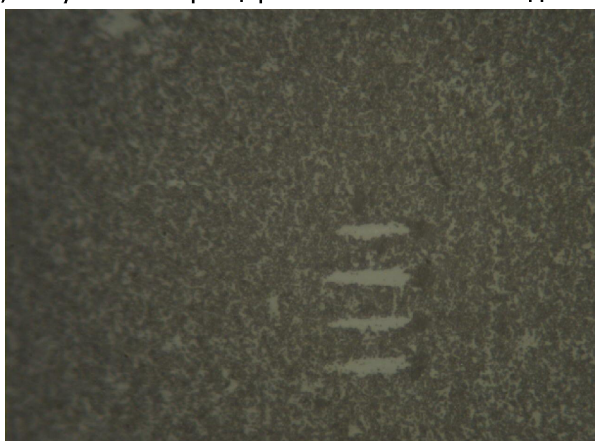


Рис. 1. Микрофотография поверхности углеродных плёнок со следами склерометрирования (увеличение, $\times 1000$)

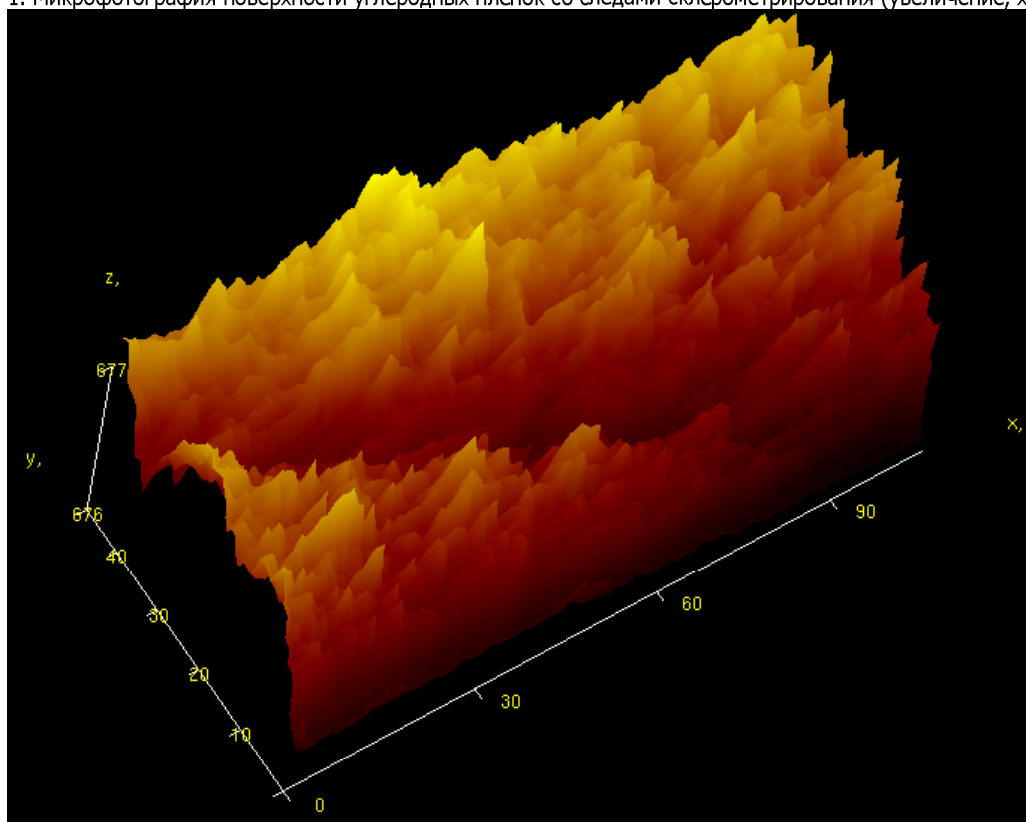


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности углеродной ультратонкой плёнки для скана 50×100 мкм²

Изучаемые плёнки в основном представлены углеродными нанокластерами и характеризуются высокой шероховатостью и развитой поверхностью. Типовая морфология поверхности углеродных плёнок представлена на рис. 2.

Использованные режимы: скорость и длина сканирования составляли 1 мкм/с и 30 мкм соответственно; скорость возрастания нагрузки на инденторе составляла 0,20 мН/с (при минимальной и максимальной нагрузке 0,10 мН и 5 мН соответственно). Использован конический алмазный индентор с радиусом при вершине $R = 10$ мкм. В процессе царапания углеродной плёнки индентором фиксировалась шероховатость поверхности на пути 5 мкм без приложения нагрузки и далее на пути 25 мкм определялись размеры борозды при возрастающей вертикальной нагрузке (рис. 3). На углеродных плёнках было сделано более 15 царапин, параметры которых после измерения и статистической обработки (для уровня достоверности $\alpha = 0,9$) явились основой для последующего анализа.

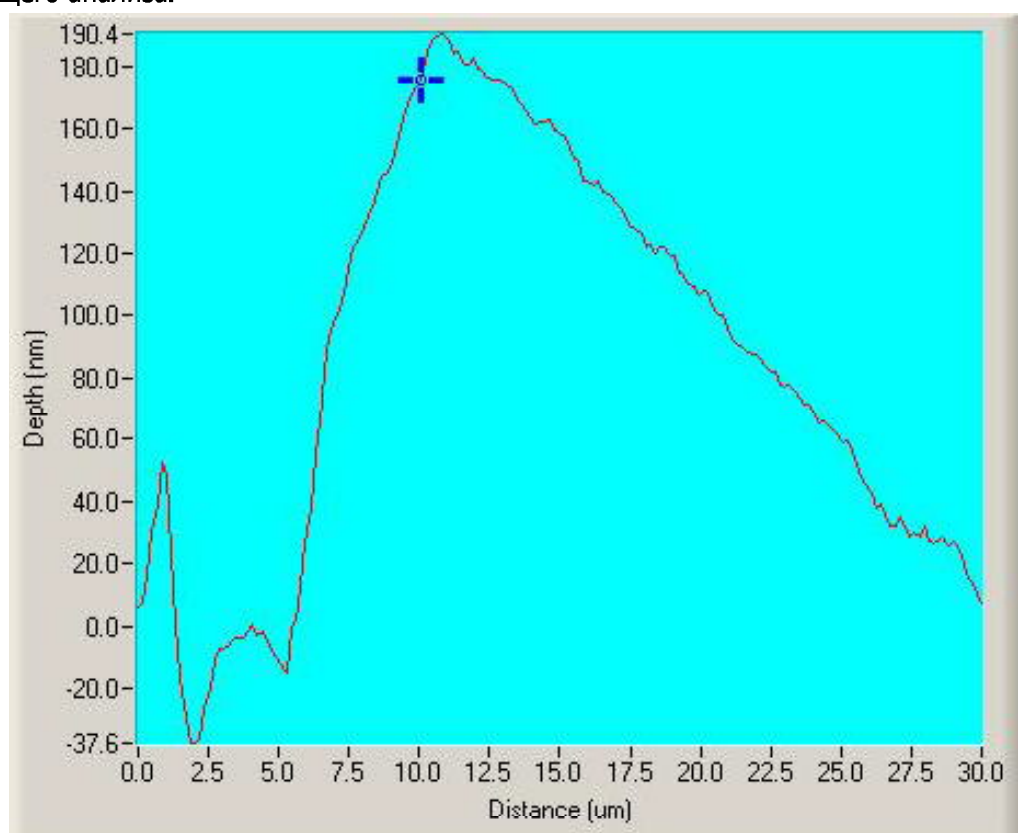


Рис. 3. Типовая диаграмма зависимости «глубина борозды — путь индентора»

Результаты и их обсуждение. Как правило, прочность сцепления плёнок с подложкой характеризуют величиной вертикальной (критической) нагрузки на острие индентора, при котором происходит отрыв адгезива (плёнки) от подложки [7]. В процессе царапания измерялась горизонтальная сила F при такой вертикальной нагрузке, когда на следе от индентора оставалась чистая подложка (сапфир). Предполагалось, что горизонтальная сила F состоит из двух составляющих. Первая составляющая F_1 — сила, возникающая при царапании плёнки на начальном участке пути (длиной 5 мкм), вторая F_2 — затрачивается на полное сцарапывание плёнки до подложки (сила адгезии)

$$F = F_1 + F_2. \quad (1)$$

Типовые значения параметров скретч-теста ультратонких углеродных плёнок на подложке из сапфира, полученных методом лазерной абляции на воздухе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры скретч-тестирования и сила адгезии

№ царапин	Глубина внедрения индентора h , нм	Критическая нагрузка F , мН	F_1 , мН	Сила адгезии F_2 , мН	Ширина царапин b , мкм	Нагрузка P , мН
5	173	1,61	0,23	1,38	5,0÷5,2	10
6	209	1,94	0,23	1,71	5,0÷5,2	10
7	270	2,07	0,22	1,86	3,7÷4,5	5
8	216	1,60	0,20	1,40	3,7÷4,5	5
9	228	1,33	0,22	1,12	3,7÷4,5	5
10	205	2,26	0,25	2,01	3,7÷4,5	5
$\langle A \rangle$	217±26	1,80±0,28	0,23±0,01	1,58±0,30		

Таким образом, выполненные оценки силы адгезии дают величину порядка $F_2 = 1,58$ мН при толщине углеродной плёнки $h \approx 217$ нм и ширине царапины $b = 3,7 \div 5,2$ мкм. В рамках теории Джонсона — Кендала — Робертсона сила адгезии может быть представлена соотношением

$$F = H_{12} \frac{R^2}{6d^3}, \quad (2)$$

где F — сила адгезии, $R = 10$ мкм — радиус контакта (индентора), d — радиус действия молекулярных сил, $H_{12} = (H_1 \cdot H_2)^{1/2}$ — коэффициент Хамейкера для рассматриваемой пары материалов характеризует адгезионную прочность сцепления [5]. Полагаем, что радиус действия молекулярных сил составляет $d \approx 10^{-9}$ м. Тогда, оценка коэффициента Хамейкера на основе соотношения (2) и экспериментальных значений силы адгезии $F = 1,58$ мН даёт для адгезионной прочности сцепления аморфного углерода с сапфиром величину порядка $H_{12} = 9,48 \cdot 10^{-20}$ Дж. Итак, адгезионная прочность сцепления аморфной углеродной плёнки с сапфиром оказывается в 1,8 раз меньше, чем, например, у пары Au/SiO₂ [5].

Представляет интерес оценка твёрдости углеродной плёнки $a - C$. Как известно [9], измерение твёрдости методом склерометрии заключается в анализе профиля царапин и использовании соотношения вида

$$H_{SCR} = k \cdot \frac{P}{b^2}, \quad (3)$$

где H_{SCR} — твёрдость на наноуровне; P — нормальное усилие, Н; b — среднеарифметическое значение ширины царапины, м; k — коэффициент формы индентора может быть найден опытным путём с использованием наноиндентирования. В работе [10] для аналитического определения коэффициента формы индентора предлагается эмпирическая оценка $k = 0,687c \operatorname{tg} \alpha$ (где α — угол между осью и гранью торца индентора). В этом случае величина твёрдости H_{SCR} , измеренная методом склерометрии, (при $\alpha = 80$ градусов) составит величину порядка $H_{SCR} = 0,016$ ГПа. Полученная оценка в сопоставлении с известными результатами (см. табл. 2) позволяет характеризовать низкие механические свойства полученных методом лазерной абляции углеродных плёнок. Сравнение с углеродными алмазоподобными (diamond-like carbon — DLC) и плёнками гидрогенизированного аморфного углерода (a-C-H) подтверждает сделанное нами предварительное заключение об аморфности изучаемых здесь углеродных плёнок.

Таблица 2

Основные характеристики углеродных плёнок осаждаемых разными методами

Образец	Шероховатость, нм	Толщина плёнки, нм	Твёрдость H_{SCR} , ГПа	Глубина внедрения индентора, нм	Метод нанесения
a-C	60	200÷950	0,016	217±26	Лазерная абляция
DLC-3 [9]	43	890±30	20±2	60	Дуговой разряд
a-C-H [11]	0,35	20	8,84±0,08	—	Магнетронное напыление

Заключение. Таким образом, в работе изучены адгезионные и механические свойства аморфных ультратонких углеродных плёнок на сапфире, осаждаемых методом лазерной абляции при использовании плазмы импульсного 1,06 мкм Nd-YAG лазера. Адгезионная прочность сцепления пары a-C/сапфир и твёрдость аморфной углеродной плёнки a-C составили величины порядка $H_{12} = 9,48 \cdot 10^{-20}$ Дж и $H_{SCR} = 0,016$ ГПа соответственно.

Библиографический список

1. Investigation of carbon thin films by pulsed laser deposition at different temperatures / R. Qindeel et al. // Journal of Non-Oxide Glasses. — 2010. — Vol. 1. — No. 4. — P. 191—197.
2. Свойства низкорелактивных плёнок, полученных по методу близкого переноса при сублимации графита в квазизамкнутом объёме / Н. В. Сопинский и др. // Журнал технической физики. — 2011. — Т. 81, вып. 11. — С. 125—129.
3. Иванов-Омский, В. И. Сканирующие туннельные микроскопия и спектроскопия аморфного углерода. Обзор / В. И. Иванов-Омский, А. Б. Лодыгин, С. Г. Ястребов // Физика и техника полупроводников. — 2000. — Т. 34, вып. 12. — С. 1409—1416.
4. Friction and adhesion properties of nanotube arrays and floro-nanodiamond films / H. Lu et al. // Carbon. — 2008. — V. 46. — P. 1294—1301.
5. Maeno, Y. Adhesive behavior of single carbon nanotubes / Y. Maeno, A. Ishikawa, Y. Nakayama // Appl. Phys. Express. — 2010. — Vol. 3. — P. 65102—65103.
6. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair / A. K. Geim et al. // Nature Materials. — 2003. — Vol. 2. — P. 461—463.
7. Лунёв, В. М. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В. М. Лунёв, О. В. Немашкало // Физическая инженерия поверхности. — 2010. — Т. 8, № 1. — С. 64—71.
8. Ультратонкие углеродные плёнки на сапфире, выращенные методом лазерной абляции: синтез и АСМ-исследование / В. В. Илясов и др. // Вестник ДГТУ. — 2012. — № 1. — С. 31—35.
9. Усеинов, С. С. Измерение твёрдости конструкционных материалов методами индентирования и склерометрии на субмикронном и нанометровом масштабах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / С. С. Усеинов. — Москва: ФГУ ТИСУМ, 2010. — 21 с.
10. Особенности использования величины работы при автоматическом индентировании для определения механических свойств материалов [Электрон. ресурс] / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский // Наукова періодика України. — Режим доступа: http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/emipm/2009_16/pdfs/09fsamcm.pdf (дата обращения 21.10.12).
11. Sobolev, A. A. Elipsometric studies of thin silver films deposited by DC magnetron sputtering / A. A. Sobolev, N. S. Sochgov, K. V. Oskanov // Изв. вузов. Физика. — 2006. — № 8. Приложение. — С. 488—490.

Материал поступил в редакцию 01.02.2012.

References

1. Qindeel, R., et al. Investigation of carbon thin films by pulsed laser deposition at different temperatures. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 191–197.
2. Sopinskiy, N.V., et al. *Svoystva nizkorefraktivnykh plenok, poluchennykh po metodu blizkogo perenosa pri sublimatsii grafita v kfazizamknutom obyeme*. [Properties of low-refractive films obtained by close-spaced vapor transport technique under carbon sublimation in quasiclosed space.] *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2011, vol. 81, iss. 11, pp. 125–129 (in Russian).
3. Ivanov-Omskiy, V.I., Lodygin, A.B., Yastrebov, S.G. *Skaniruyushchiye tunnelnyye mikroskopiya i spektroskopiya amorfnogo ugleroda. Obzor*. [Scanning tunnel microscopy and spectroscopy of amorphous carbon. Overview.] *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2000, vol. 34, iss. 12, pp. 1409–1416 (in Russian).
4. Lu, H., et al. Friction and adhesion properties of nanotube arrays and floro-nanodiamond films. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 1294–1301.
5. Maeno, Y., Ishikawa, A., Nakayama, Y. Adhesive behavior of single carbon nanotubes. *Appl. Phys. Express.*, 2010, vol. 3, pp. 65102–65103.
6. Geim, A.K., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Novoselov, K.S., Zhukov, A.A., Shapoval, S.Yu. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*, 2003, vol. 2, pp. 461–463.
7. Lunev, V.M., Nemashkalo, O.V. *Adgezionnyye kharakteristiki pokrytiy i metody ikh izmereniya*. [Adhesive coating behavior and its measuring techniques.] *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti*, 2010, vol. 8, no. 1, pp. 64–71 (in Russian).
8. Ilyasov, V.V., et al. *Ultratonkiye uglerodnyye plenki na sapfire, vyrashchennyye metodom lazernoy ablyatsii: sintez i ASM-issledovaniye*. [Ultrafine carbon laser ablation-grown films on sapphire: synthesis and AFM investigation.] *Vestnik of Don State Tech. University*, 2012, no. 1, pp. 31–35 (in Russian).
9. Useinov, S.S. *Izmereniye tverdosti konstruktsionnykh materialov metodami indentirovaniya i sklerometrii na submikronnom i nanometrovom masshtabakh*. [Engineering material hardness test through indentation and sclerometry in submicron and nanometer length scales.] Cand. physics and maths. sci. diss., author's abstract. Moscow, 2010, 21 p.
10. Firstov, S.A., Gorban, V.F., Pechkovskiy, E.P. *Osobennosti ispolzovaniya velichiny raboty pri avtomaticheskoy indentirovanii dlya opredeleniya mekhanicheskikh svoystv materialov*. [Usage pattern of work operation amount under automatic indentation for material mechanical test.] *Naukova periodyka Ukrayiny*. Available at: http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/emipm/2009_16/pdfs/09fsamcm.pdf/ (accessed 21.10.12).
11. Sobolev, A.A., Sochgov, N.S., Oskanov, K.V. Elipsometric studies of thin silver films deposited by DC magnetron sputtering. *Izv. vuzov. Fizika*, 2006, no. 8. Annex, pp. 488–490.

ADHESION OF AMORPHOUS ULTRAFINE CARBON FILMS ON SAPPHIRE: SCRATCH TESTING

V. V. Ilyasov, B. C. Meskhi, A. A. Ryzhkin, I. V. Yershov
(Don State Technical University)

The research results of the adhesive properties of ultrathin carbon films on sapphire by the sclerometry technique are presented. Both scratch testing parameters and adhesion strength of bond between the amorphous carbon film and sapphire are determined. Adhesion forces have amounted to the value of $F_2 = 1.58$ mN by the carbon film thickness of $h \approx 217$ nm. The adhesion bond strength of a-C/sapphire couple has amounted to the value of $H_{12} = 9,48 \cdot 10^{-20}$ J. Thus, the adhesion strength value of carbon film/sapphire has turned out 1.8 times less than, for example, of Au/SiO₂ couple. Scleroscopic tests for the a-C amorphous carbon film on sapphire are performed. Hardness value has amounted to $H_{SCR} = 0.016$ hPa which appears far less than hardness of the carbon films obtained by the magnetron sputtering in vacuum. The surface morphology of carbon film scans is investigated by the atomic force microscopy. The carbon film scan roughness is estimated, it amounts to 60 nm.

Keywords: carbon films, sapphire, adherence of coating, scratch test.