

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ

© 2020 г. А. Н. Виноградов¹, И. Г. Дьячкова^{2,*}, А. В. Мамонтов¹, И. С. Монахов^{1,3},
С. Ю. Шахбазов¹, М. Л. Шупегин^{1,4}

¹ Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Москва, Россия

*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Исследовано влияние легирования ванадием на механические свойства нанокompозитных пленок, нанесенных на кремниевые подложки. Установлено, что испытуемый материал скорее хрупкий, чем пластичный, а твердость и модуль упругости нелегированной пленки несколько выше, чем пленок с ванадием. При повышении коэффициента Пуассона с 0.2 до 0.3 твердость H_{IT} нелегированного образца возрастает на 14%, а модуль упругости E_{IT} снижается на 3.5%. Легирование пленки ванадием приводит к монотонному уменьшению модуля упругости E_{IT} . Концентрационная зависимость микротвердости H_{IT} демонстрирует более сложное поведение: при 8.8 ат. % V наблюдается минимум микротвердости. Установлено, что параметр относительной упругой энергии деформации при индентировании η_{IT} исследованных образцов практически не зависит от коэффициента Пуассона пленки.

DOI: 10.31857/S0023476120060363

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозиты на основе алмазоподобных кремний-углеродных пленок являются перспективными материалами для функциональных покрытий различного назначения благодаря возможности задавать их электрические и механические свойства в широких пределах с помощью введения в пленки различных металлов, концентрация которых может лежать в диапазоне от нуля до десятков процентов [1, 2].

Установлено, что при увеличении концентрации вольфрама в пленке нанокompозита до 35 ат. % происходит монотонный рост нанотвердости от 18 до 26 ГПа и модуля упругости от 135 до 350 ГПа [3, 4]. Возрастание содержания молибдена в пленке приводит к немонотонному изменению механических свойств: на концентрационных зависимостях нанотвердости и модуля упругости наблюдается минимум при 8 ат. % Mo [4]. Такой характер концентрационных зависимостей пленок, содержащих Mo и W, можно объяснить существенным различием размеров наночастиц карбидов металлов, которые составляют 2.5 и 1 нм соответственно при содержании металла 20 ат. %, а также разницей расстояний между ними. Снижение меха-

нических свойств пленок с ростом содержания молибдена объясняется тем, что вклад более крупных наночастиц карбида молибдена при больших расстояниях между ними в механические свойства нанокompозита ниже, чем у пленок с вольфрамом. Последующий рост концентрации металла в пленке приводит к увеличению влияния нанокристаллической фазы на механические свойства.

Перспективы применения нанокompозитных кремний-углеродных пленок в технике требуют дополнительных исследований их структуры и свойств. В отличие от пленок с молибденом и вольфрамом механические свойства нанокompозитов, содержащих ванадий, исследованы недостаточно подробно. Целью настоящей работы являлось определение нанотвердости и модуля упругости ванадийсодержащих нанокompозитных пленок.

МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Для проведения механических испытаний были получены нанокompозитные пленки на основе чистого полифенилметилсилоксана (ПФМС) и

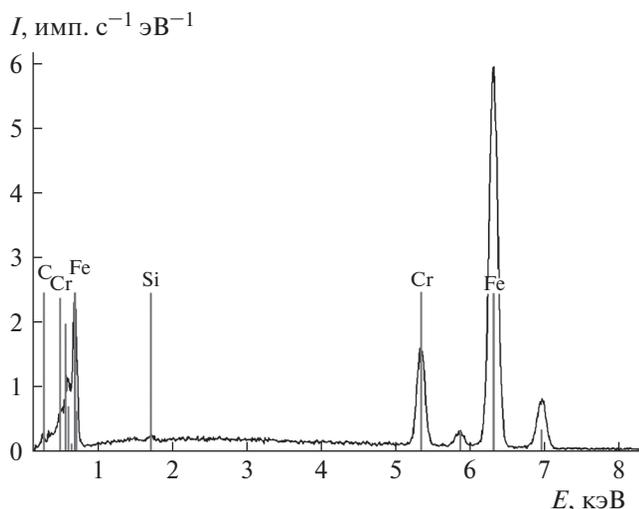


Рис. 1. Протокол измерений элементного состава эталонного стального образца методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

алмазоподобные кремний-углеродные пленки, легированные ванадием. Пленки металлосодержащих нанокompозитов выращивали в процессе одновременного осаждения углеродсодержащей матрицы из плазмы и магнетронного распыления металла [5]. Формирование кремний-углеродных пленок происходило в плазме полимеров ПФМС вблизи поверхности подложек. Исходным веществом для получения матрицы служил ПФМС – жидкое кремнийорганическое соединение $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ с температурой кипения в диапазоне $130\text{--}140^\circ\text{C}$. При осаждении пленки молекулы ПФМС в плазме образуют кремний-углеродные полимеры с последующим структурированием их на поверхности подложек [6]. Подачу паров ПФМС и распыление V осуществляли одновременно и независимо друг от друга. Варьирование содержания металлической нанofазы достигалось расположением подложек на различных расстояниях от плазмотрона и магнетрона. Чем ближе подложка расположена к магнетрону и чем дальше от плазмотрона, тем выше концентрация металла в полученной пленке, и наоборот.

Для определения содержания металла в составе полученных нанокompозитов использовали метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Измерения проводили на установке Lab Center XRF-1800 [7]. При проведении количественного анализа в качестве эталонов использовали металлические пленки. Расчеты концентраций элементов выполняли автоматически с использованием программного обеспечения (ПО) установки. Толщину исследуемых пленок измеряли профилографом-профилометром с точностью до $0.01\ \mu\text{м}$.

Для проведения механических испытаний были изготовлены образцы пленок нанокompози-

тов, нанесенных на кремниевые подложки. В качестве эталонных образцов при настройке оборудования применяли металлические подложки. Элементный состав подложек определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке Lab Center XRF-1800 (протокол измерений стального образца (эталона) представлен на рис. 1).

Для определения микротвердости H_{IT} и модуля упругости E_{IT} испытывали следующие образцы алмазоподобных пленок (АПП) на кремниевых подложках толщиной $0.40\ \text{мм}$ (h – толщина пленки):

- АПП50/1, АПП без металла, $h = 2\ \mu\text{м}$;
- АПП62/1, АПП с V (9.8 ат. %), $h = 4\ \mu\text{м}$;
- АПП64/1, АПП с V (8.8 ат. %), $h = 4.4\ \mu\text{м}$.

Испытания проводили методом инструментального индентирования по ГОСТ Р 8.748–2011 [8] с учетом ISO 14577-1:2002 [9]. При этом использовали ультрамикротвердомер Shimadzu DUN-211S [10].

Испытания проведены при следующих условиях:

- индентор – четырехгранная алмазная пирамида Виккерса;
- аксиальная глубина внедрения h_{max} не более $0.1h$;
- максимальная нагрузка F_{max} от 5 до 20 мН (предварительно определяется заданной глубиной);
- время цикла испытания от 25 до 45 с;
- выдержка под нагрузкой 10 с;
- количество испытаний каждого образца от 4 до 6;
- температура окружающей среды $22\text{--}25^\circ\text{C}$;
- методика расчета Оливера–Фарра [11] реализована в ПО прибора DUN-S.

Разрешающая способность прибора DUN-211S составляет:

- по величине силы, прикладываемой к индентору – $0.2\ \text{мкН}$ ($\sim 0.02\ \text{мгс}$) в диапазоне $0\text{--}1961\ \text{мН}$ ($0\text{--}200\ \text{гс}$);
- по измерению хода индентора – $1\ \text{нм}$ в диапазоне $0\text{--}10\ \mu\text{м}$.

На рис. 2 показан общий вид сечения образца и индентора в зоне индентирования пирамидальным наконечником Виккерса [8, 9]. Здесь h_p – глубина восстановленного отпечатка, h_{max} – глубина невосстановленного отпечатка, h_0 – высота зоны контакта с диагональю восстановленного отпечатка.

Метод непрерывного индентирования позволяет оценить микротвердость не только по остаточной пластической деформации (как в классическом методе, где измеряют диагонали восстановленного отпечатка), но и с учетом упругих свойств материала.

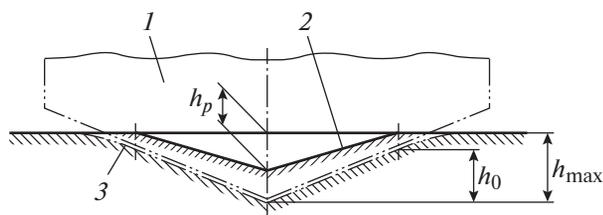


Рис. 2. Схема продольного сечения зоны индентирования: 1 – наконечник индентора, 2 – поверхность восстановленного отпечатка в образце после полной разгрузки, 3 – поверхность контакта при h_{\max} и F_{\max} .

Для интегральной оценки соотношения упругих и пластических деформаций используется работа W_0 на суммарных перемещениях при возрастании нагрузки индентирования и ветвь обратного хода, представляющая собой упругие силы, восстанавливающие отпечаток работой W_y . Внешняя сила при этом отсутствует. Соответствующие работы определяются, как известно, интегрированием функций силы по перемещению:

$$W_0 = \int_0^{h_{\max}} F_1(h) dh, \quad W_y = - \int_{h_{\max}}^h F_2(h) dh. \quad (1)$$

Примеры зависимостей $F_1(h)$ и $F_2(h)$ показаны на рис. 3а. В расчетах использовали численные методы интегрирования, реализованные в ПО прибора Шимадзу DUN-211S. Отношение $\eta_{IT} = W_y/W_0$ характеризует долю работы на упругих перемещениях. На диаграмме индентирования работа W_y равна площади под кривой $F_2(h)$ обратного хода индентора, а общая работа W_0 упругих и пластических деформаций определяется площадью под графиком $F_1(h)$. Работу на пластических деформациях $W_{пл} = W_0 - W_y$ показывает площадь между кривыми $F_1(h)$ и $F_2(h)$.

Микротвердость по невосстановленному отпечатку пирамиды Виккерса (HV^*) под нагрузкой связана с твердостью индентирования (H_{IT}) (МПа): $HV^* = 0.0945 \cdot H_{IT}$ (кгс/мм²).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты испытаний по определению микротвердости и упругих параметров пленок АПП представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что твердость и модуль упругости нелегированной пленки (АПП50/1) заметно выше, чем пленок с ванадием.

На рис. 3а приведена зависимость между глубиной внедрения h и нагрузкой F на индентор для одного из шести испытаний образца АПП 50/1. Для остальных образцов аналогичные зависимости имеют такой же вид.

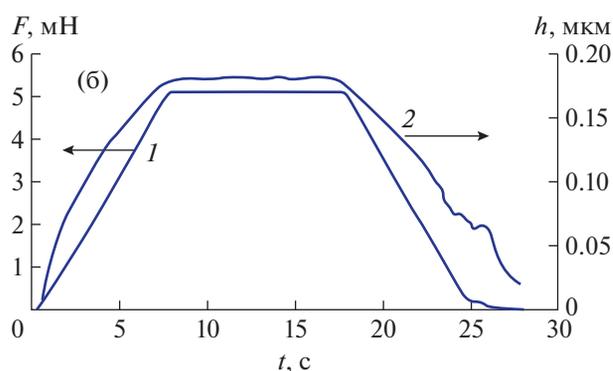
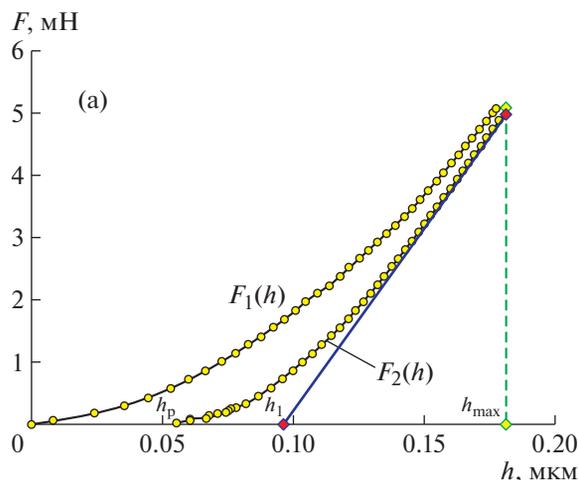


Рис. 3. Диаграмма индентирования образца АПП 50/1 (а) и зависимости нагрузки (1) и глубины внедрения индентора (2) от времени индентирования образца АПП 50/1 (б).

На рис. 3б кривая 1 – циклограмма “нагрузка–выдержка–разгрузка” с общим временем 28 с. Фаза выдержки под постоянной нагрузкой длится около 10 с. Фазам нагружения и разгрузки соответствуют линейные участки кривой 1, свидетельствующие о постоянной скорости изменения нагрузки в заданном интервале 0–5.1 МН.

На рис. 3б кривая 2 – зависимость внедрения (хода) индентора от времени испытания с остановкой на 10 с, при которой могла бы проявиться релаксация. Но ни нагрузка, ни глубина заметно не изменились.

На рис. 4 приведены итоговые зависимости основных механических характеристик АПП от концентрации ванадия в них в пределах 0–9.8 ат. %. Зависимости модуля упругости E_{IT} и твердости H_{IT} построены для двух значений коэффициента Пуассона $\nu = 0.2$ и $\nu = 0.3$. Из рис. 4 видно, что после 8.8 ат. % V твердость пленки начинает возрастать, приближаясь к значению для пленки без металла. Минимум, проявляющийся на зависимости твердости пленки от концентрации V (рис. 4), обусловлен сочетанием двух разнонаправленных

Таблица 1. Основные результаты испытаний АПП на приборе DUN-211S

Характеристика	Образец		
	АПП 50/1 Без металла	АПП 64/1 с V = 8.8 ат. %	АПП 62/1 с V = 9.8 ат. %
Толщина пленки, h , мкм	2.0	4.4	4.0
Нагрузка, F_{\max} , мН	5.09	19.74	18.65
Глубина индентирования, h_{\max} , мкм	0.185	0.405	0.387
	0.179	0.398	0.384
Микротвердость индентирования, H_{IT} , ГПа (средние значения)	12.98	9.29	11.62
	14.87	9.69	11.86
Среднеквадратичное отклонение, СКО(H_{IT}), ГПа	1.349		0.1953
	0.592	1.411	0.3427
Коэффициент вариации, $CV = \text{СКО}(H_{IT})/H_{IT} \times 100$, (%)	10.32		1.68
	3.983	14.56	2.89
Модуль упругости при индентировании, E_{IT} , ГПа (средние значения)	97.56	82.05	76.41
	94.26	78.42	73.72
Среднеквадратичное отклонение СКО (E_{IT}), ГПа	3.687		1.014
	2.372	5.422	1.036
Коэффициент вариации, $CV = \text{СКО}(E_{IT})/E_{IT} \times 100$, (%)	3.780		1.328
	2.516	6.914	1.405
Приведенный модуль упругости, E^* , ГПа	93.35	79.54	74.43
	95.00	80.15	75.66
Доля работы упругой деформации, η_{IT} , %	69.99	64.02	68.19
	70.68	64.10	68.20
Диагональ сечения пирамиды под нагрузкой, $L_m = 7h_m$, мкм	1.292		2.709
	1.253	2.835	2.687
Площадь квадратного отпечатка, A , мкм ²	0.285		1.333
	0.256	1.106	1.080

Примечание. $1/E^* = (1 - \nu^2)/E_{IT} + (1 - \nu_i^2)/E_i$; $E^* = 1/[(1 - \nu^2)/E_{IT} + (1 - \nu_i^2)/E_i]$. Для пленки АПП коэффициент Пуассона $\nu = 0.2$ (верхнее значение) и $\nu = 0.3$ (нижнее значение). Для алмазного индентора $\nu_i = 0.07$; $E_i = 1.14 \times 10^6$ МПа. Подложка – пластина Si толщиной $h_0 = 0.40$ мм. Число испытаний каждого образца – от 6 до 11.

факторов: улучшением механических свойств в результате роста содержания карбидной фазы при одновременном ухудшении механических свойств кремний-углеродной матрицы вследствие снижения концентрации углерода в ней.

На рис. 5 представлены аналогичные графики механических свойств эталонного стального образца в зависимости от максимальной нагрузки на индентор. Микротвердость эталона находится на уровне $H_{IT} = 10$ ГПа ($HV^* = 945$ кгс/мм²) и практически не зависит от силы внедрения. Относительная доля упругих деформаций при увеличении нагрузки с 0.5 до 2 Н немного возрастает с 35 до 39%. Модуль упругости E_{IT} с ростом нагрузки в тех же пределах уменьшается на 30%. Классическая величина модуля упругости на растяжение данного материала (инструментальной

стали) составляет $E = 200$ ГПа. Кроме того, на этом примере видно, что E_{IT} имеет величину на 20% ниже номинальной. Эта проблема известна [11]. Поэтому полученные результаты по АПП данным методом хороши для сравнительного анализа. Чтобы получить абсолютные величины, нужны более тщательные эксперименты с поправочными коэффициентами.

На рис. 6 показаны графические зависимости нагрузки на индентор F от глубины внедрения h образца АПП 64/1 для пяти опытов с максимальной заданной силой $F_{\max} = 19.74$ мН. Как можно видеть, максимальная глубина в среднем составляет чуть больше 0.4 мкм, а остаточная деформация – около 0.15 мкм, что отвечает диагонали отпечатка 1.05 мкм.

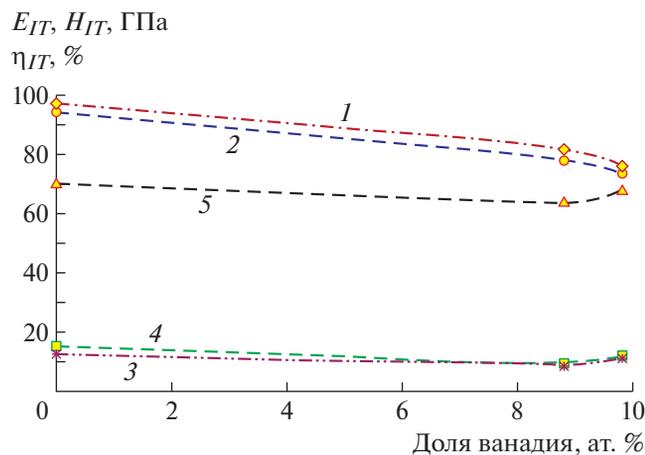


Рис. 4. Зависимости механических свойств пленок, легированных ванадием, от его атомарного содержания: E_{IT} – модуль упругости ($1 - \nu = 0.2$, $2 - \nu = 0.3$); H_{IT} – микротвердость ($3 - \nu = 0.2$, $4 - \nu = 0.3$); 5 – доля работы упругой деформации $\eta_{IT} (W_y/W_0)$.

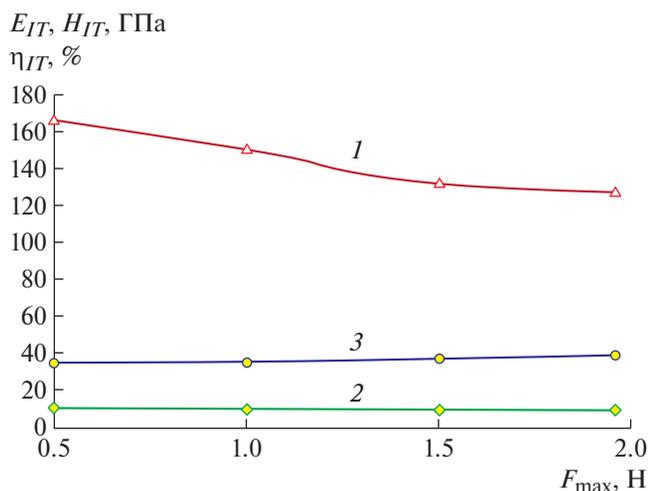


Рис. 5. Зависимости механических свойств стального эталонного образца от силы индентирования: 1 – модуль упругости E_{IT} ; 2 – микротвердость H_{IT} ; 3 – доля работы упругой деформации $\eta_{IT} (W_y/W_0)$.

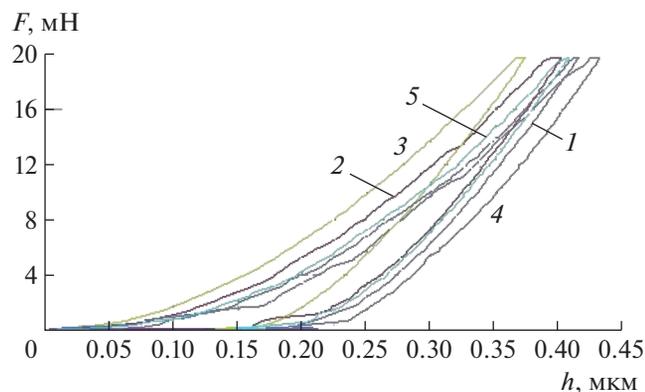


Рис. 6. Диаграммы индентирования образца АПП 64/1 в пяти опытах.

На всех полученных диаграммах площадь, соответствующая упругой работе, значительно больше площади, соответствующей пластической. Следовательно, испытуемый материал скорее хрупкий, чем пластический.

Индентирование с заданным коэффициентом Пуассона $\nu = 0.2$ и $\nu = 0.3$ для испытуемого материала не показало существенной разницы в результатах. Так, твердость H_{IT} и модуль упругости E_{IT} различаются не более чем на 4%. Вместе с тем прослеживается устойчивая закономерность: при повышении коэффициента ν с 0.2 до 0.3 твердость H_{IT} растет: например, для образца АПП 62/1 – с 11.6 до 11.8 ГПа (на 1.9%), а модуль упругости E_{IT} падает с 76.4 до 73.7 ГПа (на 3.64%). Наибольшее различие (14.6%) наблюдается в величине микротвердости у образца без металла АПП 50/1.

При этом сравнивали результаты испытаний с отклонениями от средних значений, не превышающими 1.5% для E_{IT} и 5% для H_{IT} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования по определению микротвердости и упругопластических характеристик формируемых нанокompозитных пленок показали, что испытуемый материал скорее хрупкий, чем пластичный: доля работы упругих деформаций при индентировании составила 65–70%, а пластических – около 30%. Индентирование испытуемого материала с заданным коэффициентом Пуассона ν показало, что при повышении коэффициента ν от 0.2 до 0.3 твердость H_{IT} незначительно возрастает, а модуль упругости E_{IT} – уменьшается. Величина изменения этих характеристик не превышает 4%.

Установлено, что твердость и модуль упругости АПП50/1 заметно выше, чем пленок с ванадием. Этот факт, по всей видимости, можно объяснить одновременным протеканием двух конкурирующих процессов в ванадийсодержащих пленках: возрастанием величин, характеризующих механические свойства металлсодержащих пленок в результате увеличения содержания карбидной фазы, и ухудшением механических свойств второй фазы, кремний-углеродной матрицы, из-за изъятия атомов углерода из нее на образование карбида металла. При этом вклад наночастиц в механические свойства нанокompозита ниже, чем матрицы. Однако дальнейшее увеличение содержания металла в пленке приводит к росту влияния нанокристаллической фазы. В результате ранее проведенных исследований ванадийсодержащих пленок методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что при концентрации ванадия, равной 12 ат. %, размер нанокластеров VC лежит в диапазоне от 1 до 2 нм [12]. По-видимому, при концентрации $V \approx 8.8$ ат. % начинают формироваться кластеры

карбидной фазы. Из рис. 4 видно, что после 8.8 ат. % V твердость пленки начинает возрастать, приближаясь к значению для пленки без металла. Таким образом, при концентрациях металла 8.8 ат. % вклад карбидной нанопазы в механические свойства пленки становится более существенным, чем вклад кремний-углеродной матрицы. Отметим, что модуль упругости пленки монотонно уменьшается с ростом концентрации ванадия, однако с 8.8 ат. % V начинает возрастать доля работы упругих деформаций. Можно предположить, что концентрационная зависимость механических свойств ванадийсодержащих нанокompозитных пленок аналогична по характеру зависимости для молибденсодержащих пленок, поэтому необходимы дальнейшие исследования с большим количеством образцов различных концентраций.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “рентгенофлуоресцентной спектроскопии и исследования дефектов на поверхности образцов” и Государственному заданию Минобрнауки России по проекту № FNER-2019-0001 в части “механических испытаний”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зибров М.С.* // Успехи прикл. физики. 2013. Т. 1. № 2. С. 167.
2. *Пресняков М.Ю.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 59.
3. *Zavedeev E.V., Zilova O.S., Shupegin M.L. et al.* // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. № 11. P. 1.
4. *Varinov A.D., Popov A.I., Presnyakov M.Yu.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 7. P. 690.
5. *Понов А.И., Шупегин М.Л.* // Тр. V Всеросс. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Диагностика наноматериалов и наноструктур”, Рязань, РГРТУ, 2012. Т. 2. С. 154.
6. *Божко А.Д., Шупегин М.Л.* // Тр. XI Межнац. совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 2001. С. 377.
7. <http://www.shimadzu.com/an/elemental/wdxf/xrf1800/xrf.html>
8. ГОСТ Р 8.748–2011. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. 31 с.
9. ISO14577–1 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
10. Руководство пользователя DУН-211/DУН-211S Ультрамикротестер Shimadzu для динамических испытаний твердости материалов. 125 с.
11. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. № 7(6). P. 1564.
12. *Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Пименов С.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 778.