

УДК: 621.315.592; 539.141:537.868.531

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНOK, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КИСЛОРОДНО-АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГОРЕЛКИ**Е.С. Меркибаев¹, Regina Fuchs², Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова¹, А.К. Кенжегулов¹,
А. Толеген¹, Б.Т. Лесбаев³, Б.А. Алиев¹**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан.²Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany.³Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан.

erik_me@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты экспериментов по синтезу углеродных плёнок на поверхности кремниевых пластин методом кислородно-ацетиленовой горелки. Полученные образцы исследованы методами комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования. Предложенная методика позволяет осаждать с достаточно высокими скоростями спектр углеродных материалов от графито-подобных до стеклоуглерода на поверхности практически любых материалов.

Ключевые слова: углеродные пленки, горение, синтез, кремний

Введение

В последние годы во всём мире интенсивно развивались работы по получению алмазоподобных углеродных плёнок, при этом использовались в основном методы кристаллизации из водород-углеводородных смесей, активируемых ВЧ и СВЧ разрядами, а также при помощи накаливаемой нити из тугоплавкого металла [1-3]. Полученные этими методами углеродные плёнки используются в качестве теплоотводов, жёстких и защитных покрытий. Главными недостатками этих методик остаются проблема стабилизации плазмы, сложность и дороговизна оборудования.

Получение текстурированных и высококристаллических углеродных плёнок позволит использовать в промышленности такие потенциальные возможности как:

- рекордная удельная теплопроводность алмаза (примерно в четыре раза больше, чем у меди, являясь при этом диэлектриком) позиционирует его как материал для теплоотводов;
- широкая полоса пропускания оптического излучения от УФ до ИК, в сочетании с механическими свойствами алмазных плёнок предполагают их использование в качестве защитных поверхностей солнечных элементов;
- высокая твёрдость и износостойкость, низкий коэффициент трения позволят значительно увеличить сроки службы механических узлов и деталей.

К наиболее простым, но эффективным

способам получения алмазоподобных плёнок относится метод кислородно-ацетиленовой горелки, в котором осаждение происходит при атмосферном давлении, т.е. не требует сложной вакуумной и электронной аппаратуры. Кроме того, для этого метода характерны высокие скорости роста от 10 до 200 мкм/ч [4, 5].

В работе представлены результаты исследований структуры, морфологии и механических свойств углеродных плёнок на поверхности кремниевых пластин, полученных методом кислородно-ацетиленовой горелки.

Детали эксперимента

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки для получения алмазоподобных углеродных плёнок в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-20 размерами 1×1 см и ориентацией [100]. Предварительно подложки проходили химическую очистку в 25%-ом растворе азотной кислоты (20 минут) и далее протирались 90%-ым раствором спирта. Для равномерного распределения осаждаемой пленки было предусмотрено вращение держателя подложки. Скорость вращения составляла 100 об/мин.

Отношение концентраций $C_2H_2:O_2 \div 1.15-1.3$, скорость подачи газов ~ 1 л/мин, диаметр сопла – 1.0 мм. Время осаждения составляло 0.5-1 час.

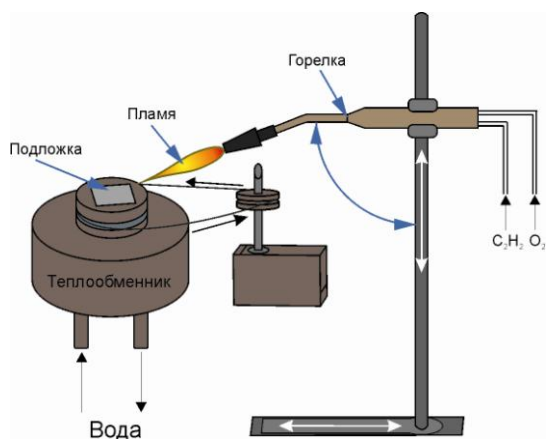


Рис. 1 – Схема проведения эксперимента

Конструкция установки позволяет изменять угол наклона сопла горелки к подложке в диапазоне от 0° до 90° , а так же вертикальное расстояние между ними. Эксперименты проводились с шагом 10° и фиксированной дистанцией в 5 мм.

Для определения температуры подложки в процессе осаждения были проведены предварительные эксперименты, результаты которых представлены в таблице 1. Измерения проводились с шагом 10 минут цифровым термометром Tranceable® Expanded-Range Thermometer с использованием хромель-алюмелевого (NiCr/NiAl) термопарного кабеля типа “К” с диапазоном измерений от -73 до 982°C (кратковременно до 1093°C), диаметром 4.8 мм и погрешностью в пределах $\pm(1^\circ\text{C} + 1\%)$.

Таблица 1 – Температура подложки в зависимости от времени эксперимента

Время, мин.	10	20	30	40	50	60
$T_{\text{подложки}}, ^\circ\text{C}$	710	730	740	765	780	795

Полученные образцы были исследованы методами комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования.

Результаты и обсуждение

Метод комбинационного рассеяния

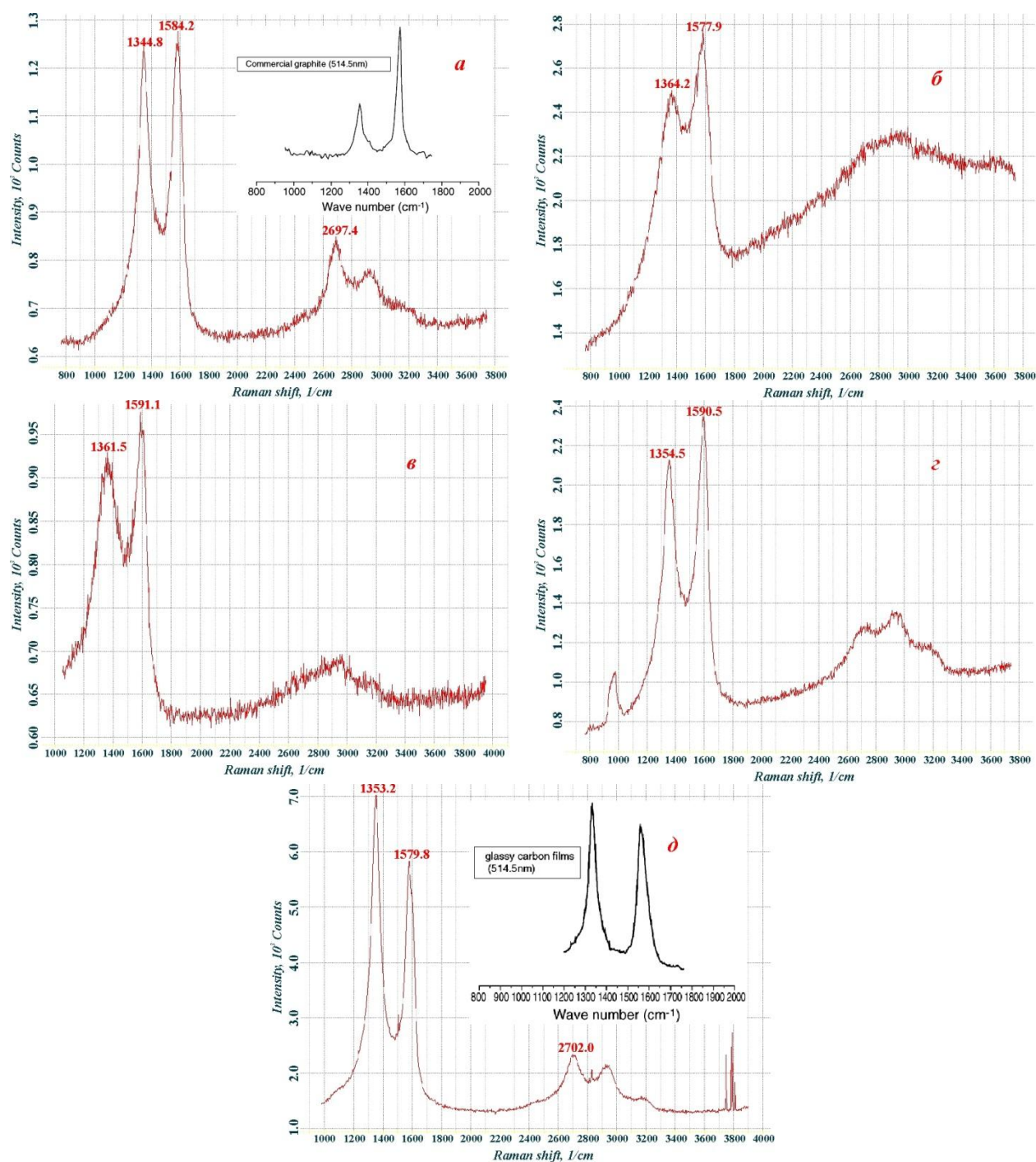
Исследование образцов методом комбинационного рассеяния (КР) проводилось в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа с помощью спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (длина волны лазерного излучения $\lambda = 473$ нм). Результаты измерений приведены на рисунке 2.

Во всех спектрах полученных образцов присутствуют две ярко выраженные интенсивные линии. Первая линия в области -1350 см^{-1} так называемая *D*-линия (disorder, defects), поскольку ее происхождение связывают с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов. Вторую линию в области -1580 см^{-1} обозначают как *G*-линия (graphite). Для идентификации пиков был проведен детальный анализ литературных данных, который привел к следующим выводам.

Спектры 2а-2г идентифицированы как характерные для кристаллического графита, с разной степенью упорядоченности. Спектр 2д отождествляется как стеклоуглерод.

На вставке рисунка 2а представлен типичный для поликристаллического графита рамановский спектр [6]. В работе [7] были произведены измерения в спектрах большого массива образцов графитов различного генезиса, как природных (цейлонский, вьетнамский, завальевский, джезказганский, ботогольский и др.), так и синтетических (более полутора тысяч спектров КР различных графитов). Авторы предложили следующий критерий: с точки зрения спектроскопии КР, углеродный материал можно классифицировать как графит, если в его спектре КР наблюдается линия *G* с частотой в области $1570\text{--}1585\text{ см}^{-1}$ и полушириной $\Delta\nu_{1/2} \sim 12\text{--}25\text{ см}^{-1}$ и линия *D* с частотой $1325 \pm 5\text{ см}^{-1}$ (при возбуждении спектра линией $632,8\text{ нм}$ и $\Delta\nu_{1/2} \sim 40\text{ см}^{-1}$). При этом соотношение интенсивностей линий $I_D/I_G < 1$. Необходимо отметить, что авторы всех фундаментальных работ по КР [6-9] отмечают, что из-за различных длин волн или энергии возбуждения могут возникать отклонения в положении линий *G* и *D*. Как видно из рисунка 2 спектры а-г полностью отвечают этому критерию.

В спектре 2а $I_D/I_G = 0.97$, что говорит о значительном разупорядочении структуры графита. В спектрах 2б и 2в происходит уширение линии *D* (для 2б $\Delta\nu_{1/2} = 35.4\text{ см}^{-1}$, для 2в $\Delta\nu_{1/2} = 54.8\text{ см}^{-1}$), однако нельзя говорить об аморфизации структуры, т.к. значения полуширины линий значительно меньше характерных для аморфных образцов $\sim 120\text{ см}^{-1}$ [8, 9]. Кроме того сохраняется соотношение $I_D/I_G < 1$ (для 2б $I_D/I_G = 0.9$, для 2в $I_D/I_G = 0.95$). Смещение линии *G* в высокочастотную область до 1600 см^{-1} говорит об уменьшении среднего размера кристаллитов [7, 8].



$a - 0^\circ, б - 30^\circ, в - 50^\circ, г - 60^\circ, д - 90^\circ$

Рис. 2 – Спектры рамановского рассеяния для полученных образцов с одинаковым временем осаждения – 30 мин., но различным углом наклона сопла горелки к подложке

Характер спектра 2г идентичен 2а, с той лишь разницей, что соотношение интенсивностей линий $I_D/I_G = 0.91$.

Особый интерес представляет образец, спектр которого представлен на рисунке 2д и где на вставке показан характерный спектр стеклоглерода [6]. Как видно спектр КР стеклоглерода напоминает спектр коммерческого

графита, но интенсивности пиков D и G сильно отличаются $I_D/I_G = 1.21$. Стеклоуглерод представляет собой изотропный газонепроницаемый материал, сочетающий в себе свойства графита и стекла, обладает высокой твердостью, трудно поддается обработке инструментами, поэтому форму и размеры изделиям придают в процессе производства, не прибегая

к механической обработке. Стеклоуглерод химически инертен и в этом отношении превосходит графитированные материалы.

Атомно-силовая микроскопия

Для определения морфологии образцов были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Анализ об-

разцов и измерение шероховатости поверхности проводился в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия), с использованием сканирующего зондового микроскопа XE-100 фирмы PSIA. Результаты измерений приведены на рисунке 3.

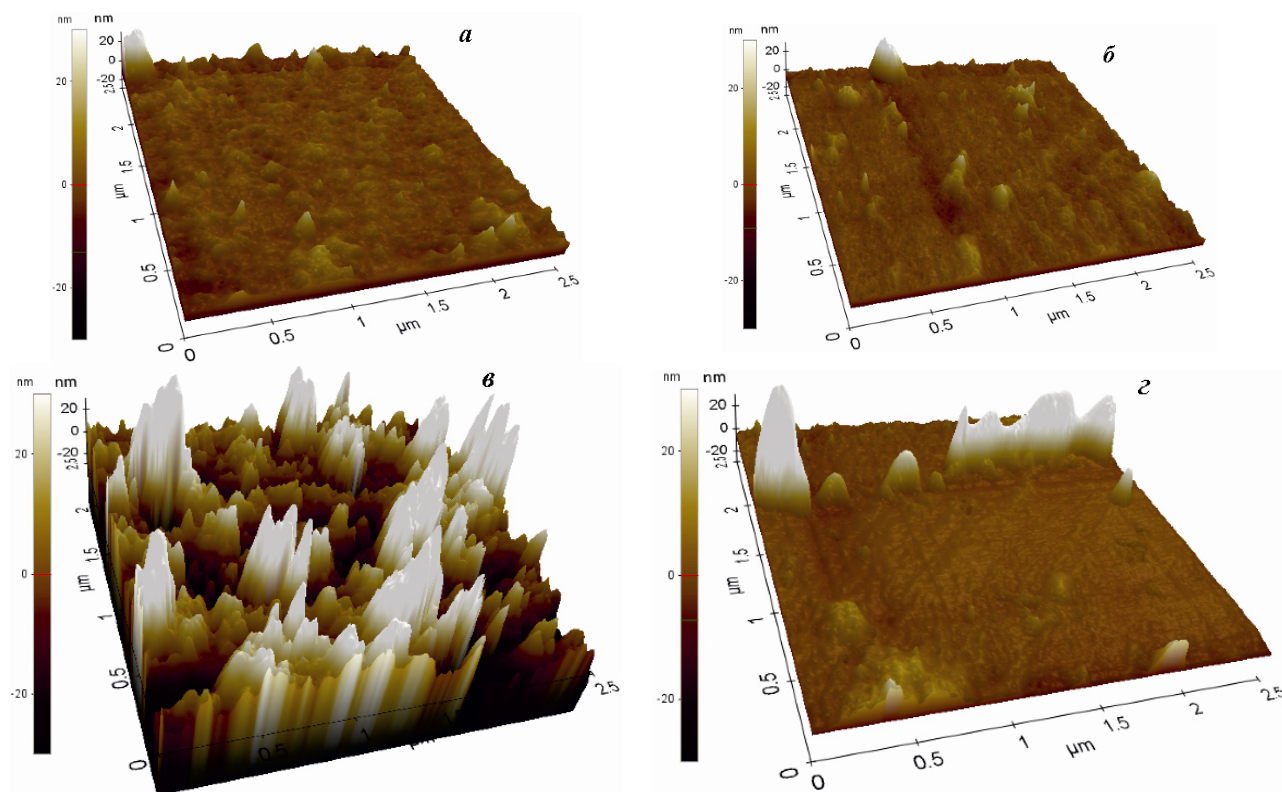


Рис. 3 – Результаты АСМ полученных образцов с одинаковым временем осаждения – 30 мин., но различным углом наклона сопла горелки к подложке: а – 30°, б – 40°, в – 50°, з – 90°.

Как видно из 3D изображений, полученные углеродные покрытия имеют неоднородную структуру с высокой шероховатостью. Это может быть связано с невысокой скоростью вращения держателя подложки.

Для исследования шероховатости покрытий снималась серия кадров с одинаковыми размерами на разных участках поверхности. По каждому кадру рассчитывалась среднеквадратичная шероховатость σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{ij} Z_{ij} - \bar{Z}}^2$$

где: $\bar{Z}$ – средняя высота в кадре,

N – количество точек в строке сканирования.

Далее вычислялось среднее значение $\bar{\sigma}$

по нескольким кадрам.

В таблице 2 представлены результаты измерения шероховатости поверхности на основе анализа АСМ топографии.

Таблица 2 – Среднеквадратичная шероховатость образцов

Образец	$\bar{\sigma}$, нм	Ошибка измерений, нм
30°	3.4	0.3
40°	3.4	0.2
50°	19.6	1.6
90°	9.1	0.9

Наноиндентирование

Исследование механических свойств углеродных покрытий проводилось на наноиндентере TI 950 Triboindenter (с трехгранным пирамидальным индентером Берковича) в От-

деле поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия). Расчет механических характеристик проводился по методике, детально описанной в [10, 11].

Твердость H определяется по отношению максимальной прикладываемой нагрузки P_{max} к площади контакта A индентора с образцом:

$$H = \frac{P_{max}}{A}.$$

Расчет приведенного модуля упругости Юнга (E_r) проводился в соответствии с соотношением, которое зависит от площади контакта:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}}.$$

где $S = dP/dh$ жесткость контакта индентора с поверхностью, который соответствует тангенсу угла наклона кривой разгрузки.

В таблице 3 представлены результаты расчетов приведенного модуля упругости Юнга и твердости образцов.

Таблица 3 – Значения приведенного модуля упругости Юнга и твердости образцов

Образец	E_r , ГПа	Ошибка измерений E_r , ГПа	H , ГПа	Ошибка измерений H , ГПа
30	83.8	2.0	8.1	0.4
40	90.0	4.6	7.9	0.5
50	122.9	14.5	10.2	2.8
90	106.3	8.2	8.1	0.7

Как видно из таблиц 2 и 3, у образца, полученного при угле наклона сопла горелки к подложке – 50° наблюдается согласование между максимумом среднеквадратичной шероховатости и наибольшими значениями приведенного модуля упругости и соответственно твердости. Относительно небольшое значение твердости ~ 10.2 ГПа можно объяснить коротким временем осаждения – 30 мин. и соответственно невысокой толщиной покрытия ~ 100 нм [12].

Заключение

В результате выполнения работы разработана методика и собрана установка для син-

теза углеродных пленок методом кислородно-ацетиленовой горелки. Данная методика позволяет осаждать с достаточно высокими скоростями спектр углеродных материалов от графито-подобных до стеклоуглерода на поверхности практически любых материалов.

Анализ результатов экспериментов показал, что на структуру, морфологию и механические свойства покрытий важное влияние оказывают:

- Расстояние от сопла горелки до подложки;
- Угол наклона фронта пламени к подложке;
- Температура подложки.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение оптимальных сочетаний этих технологических параметров, с целью получения жестких и износостойчивых углеродных покрытий.

Авторы выражают глубокую благодарность директору Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) проф. Ксин Джунан (Xin Jiang) за предоставленную возможность исследования механических свойств образцов.

Литература

1. Diamond thin films: a 21st-century material. P.W. May, Phil.Trans. R. Soc. Lond., A 358, (2000), pp. 473-495.
2. Carbon Materials and Nanotechnology. Anke Krueger, Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31803-2, pp. 475/
3. CVD diamond films: nucleation and growth. S.-Tong Lee, Zhangda Lin, Xin Jiang, Materials Science and Engineering, 25 (1999) 123-154.
4. Nanofriction of diamond coatings obtained by flame process. M. Schmitt, S. Bistac, Journal of Physics: Conference Series 61 (2007) 1027-1031.
5. A technique for large area deposition of diamond via combustion flame synthesis, R.T. Rozbicki, V.K. Sarin. Thin Solid Films 332 (1998) 87-92.
6. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. Paul K. Chu, Liuhe Li. Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 253-277.
7. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. С. С. Букалов и др.

Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, № 1, стр 83-91.

8. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Andrea C. Ferrari. Solid State Communications 143 (2007) 47-57.

9. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Andrea C. Ferrari and John Robertson. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2477-2512.

10. Наноиндентирование и механические

свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках. Ю.И. Головин. Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 12, стр. 2113-2142.

11. Anthony C. Fischer-Cripps. Nanoindentation, Third Edition, Springer 2011, 279 p.

12. Меркибаев Е.С. и др. Синтез углеродных пленок методом кислородно-ацетиленовой горелки. Материалы симпозиума «Горение и плазмохимия», Алматы 18-19 сентября 2013 г., стр. 286-291.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON FILMS OBTAINED BY THE METHOD OF THE OXYGEN-ACETYLENE TORCH

¹E.S. Merkibayev, ²Regina Fuchs, ¹B.Z. Mansurov, ¹B.S. Medyanova, ¹A.K. Kenzhegulov, ¹A. Tolegen, ³B.T. Lesbayev, ¹B.A. Aliyev

¹Al-Farabi Kazakh National University, Physico-Technical Faculty, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan.

²Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany.

³The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan
*erik_me@mail.ru

Abstract

The experimental results on the synthesis of carbon films on the surface of silicon plates prepared by the method of oxygen-acetylene torch are given. The obtained samples were investigated by methods of combinational dispersion of light, atomic-force microscope and a nanoindentation. The offered technique allows to deposit with rather high speeds a range of carbon materials from graphite-like to glassy carbon on a surface of practically any materials.

ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ КӨМІРТЕГІ ПЛЕНКАЛАР МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ КИСЛОРОД-АЦЕТИЛЕН ҚЫЗДЫРҒЫШТАР АЛҒАН

Е.С. Меркибаев¹, Regina Fuchs², Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова¹, А.К. Кенжегулов¹, А. Төлеген¹, Б.Т. Лесбаев³, Б.А. Алиев¹

¹аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет, 050040, аль-Фараби д-лы, 71, Алматы, Қазақстан.

²Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany.

³Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к-сі, 172, Алматы, Қазақстан.
erik_me@mail.ru

Аннотация

Кремнилі пластиналардың бетінде оттекті-ацетиленді оттық әдісімен көміртекті пленкаларды синтездеу тәжірибелерінің нәтижелері келтірілген. Алынған үлгілер жарықты комбинациялық шашырату әдісімен зерттелген. Ұсынған әдістеме көміртекті материалдарды графит тәріздес спектрден шыны көміртекке дейін жеткілікті жоғары жылдамдықпен тұндыра алады.