

УДК 538.91;539.531

## **МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ-АЛЮМИНИЙ**

**©2020г. Л.В. Баран**

*Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь*

*e-mail: [brlv@mail.ru](mailto:brlv@mail.ru)*

Поступила в редакцию \_\_\_\_ г.

После доработки \_\_\_\_ г.

Принята к публикации \_\_\_\_ г.

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и наноиндентирования исследованы морфология поверхности, элементный состав и нанотвердость тонких пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла. Пленки получены методом резистивного испарения в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов Al и молекул C<sub>60</sub> на подложках монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Установлено, что при осаждении на неподогретые подложки формируется нанокристаллическая структура пленок с атомной долей металла 20, 25 и 35% со средним размером структурных элементов 10, 15 и 25 нм соответственно, при этом в пленках возникают внутренние механические напряжения, релаксация которых приводит к отслаиванию отдельных участков пленки. При осаждении пленок на подогретые до  $T = 420$  К подложки формируются пленки со средним размером структурных элементов 50-100 нм без отслаиваний, но при этом нанотвердость пленок уменьшается по сравнению с пленками, полученными на неподогретых подложках.

**Ключевые слова:** пленки фуллерит-алюминий, атомно-силовая микроскопия, внутренние механические напряжения, морфология поверхности, наноиндентирование, фазовый состав, отслаивание пленок.

## ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы нашли широкое применение в различных областях науки и техники: космической и авиационной отрасли, приборостроении, машиностроении и других. Для улучшения физико-механических свойств композитных материалов на основе алюминия в матрицу металла вводятся легирующие добавки углеродных фаз [1-8]. Так, в ряде работ установлено [2-6], что добавление фуллеренов в алюминий приводит к уменьшению размера зерен, повышению микротвердости композита за счет образования ковалентных связей и зернограницного упрочнения, снижению плотности по сравнению с чистым алюминием вследствие низкой плотности фуллеритовой фазы ( $1.72 \text{ г/см}^3$ ). В работах [9-12] синтезированные при высоком давлении композитные материалы фуллерит-алюминий также показали улучшенные механические характеристики. Авторами работы [13] исследована электропроводность нанофрагментированного алюминия, модифицированного различными массовыми долями фуллерена  $\text{C}_{60}$ , и показана возможность оптимизации его электрических и механических свойств. Предложенная оболочечная модель структуры позволила оценить электропроводность такого материала.

Усовершенствование существующих и разработка новых материалов на основе алюминия по-прежнему является актуальной задачей современного материаловедения. В работах [14, 15] установлено, что допирование фуллерита атомами алюминия до 10% приводит к улучшению физико-механических свойств композитов.

Целью настоящей работы является исследование морфологии поверхности, элементного состава и нанотвердости пленок фуллерит-алюминий с высоким содержанием металла ( $\geq 20 \text{ ат. \%}$ ).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке «ВУП-5М». Из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки  $C_{60}$ -Al осаждались на неподогретые и подогретые до  $T = 420$  К подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Атомная доля металла в пленках составила 20, 25 и 35 %, толщина пленок 600 нм.

Исследования структуры и элементного состава проводились с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия). Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (NT-MDT, Россия) в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы [16]. Использовались кремниевые зонды с радиусом кривизны кончика иглы 1-3 нм. Нанотвердость образцов определялась методом наноиндентирования [17] с помощью ультрамикротвердомера Shimadzu DUN-202. Использовался трехгранный индентор Берковича. На каждом образце наносились десять отпечатков на расстоянии не менее 50 мкм друг от друга при нагрузке на индентор 5 мН. Погрешность измерений нанотвердости не превышала 10 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении пленок фуллерит–алюминий с разной атомной долей металла как на неподогретые, так и подогретые до  $T = 420$  К подложки формируется нанокристаллическая структура. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при увеличении атомной доли алюминия размер структурных элементов в пленках, осажденных на неподогретую подложку, увеличивается и составляет 10, 15, 25 нм в пленках фуллерит–алюминий с атомной долей металла 20, 25, 35 % соответственно (рис. 1 а, в,

д). При осаждении пленок на подогретые подложки размер структурных элементов также зависит от атомной доли алюминия и составляет 50, 65 и 100 нм в пленках фуллерит-алюминий с атомной долей металла 20, 25, 35 % соответственно (рис. 1 б, г, е). Увеличение размера структурных элементов при увеличении концентрации алюминия обусловлено увеличением времени осаждения пленок. Для получения пленок одинаковой толщины и равномерного распределения алюминия по толщине пленки скорость поступления атомов металла для всех концентраций поддерживалась постоянной, соответственно увеличивалось время осаждения пленки с большим содержанием Al, что способствовало укрупнению зародышей. Осаждение пленок на подогретую подложку увеличивает подвижность поступающих на подложку молекул  $C_{60}$  и атомов Al, что также приводит к росту крупных частиц.

Методом рентгеноспектрального микроанализа выявлено, что алюминий равномерно распределен в пленках фуллерита при всех исследуемых концентрациях металла (рис. 2).

Рис. 2

Анализ морфологии поверхности пленок фуллерит-алюминий, осажденных на неподогретые подложки, показал наличие отдельных отслоившихся участков в виде вспученных зигзагообразных форм. Степень отслаивания зависит от атомной доли металла. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации алюминия в пленках фуллерита приводит к росту площади отслоившихся участков. Наличие вспученных участков свидетельствует о релаксации сжимающих внутренних механических напряжений в пленках, обусловленных несоответствием параметров гранецентрированной кубической решетки алюминия ( $a = 0,40494$  нм) и гексагональной плотноупакованной решетки фуллерита ( $a = 1,002$  нм,  $c = 1,638$  нм), структурными дефектами, а также внедрением атомов алюминия в решетку фуллерита и образованием зародышей новых фаз. Формирование гетерофазных структур в пленках фуллерит-металл было установлено и при

Рис. 3

совместном осаждении молекул  $C_{60}$  и атомов олова, висмута в работах [18, 19].

При конденсации пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла на подогретые до  $T = 420$  К подложки формируется нанокристаллическая структура без отслоения. Нагрев подложки способствует увеличению адгезии пленки к подложке и уменьшению структурных дефектов.

Методом наноиндентирования установлено, что нанотвердость пленок фуллерит-алюминий, полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на неподогретых подложках из окисленного монокристаллического кремния, практически не изменяется при изменении атомной доли алюминия в пленках от 20 до 35 % (рис. 4), и составляет в среднем 1.45 ГПа, что значительно превосходит значения нанотвердости для чистых пленок фуллерита (0.86 ГПа) и алюминия (0.32 ГПа). Зернограничное упрочнение связано с малым размером зерна исследуемых материалов, а также внутренними механическими напряжениями, возникающими на границе раздела слоев. При осаждении пленок на подогретые подложки нанотвердость образцов уменьшается почти на 40 %, что можно объяснить увеличением размера структурных элементов и частичной релаксацией внутренних механических напряжений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках фуллерит-алюминий с атомной долей металла 20, 25 и 35 ат.%, полученных в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов металла и молекул  $C_{60}$  на подложках из окисленного монокристаллического кремния, формируется нанокристаллическая структура со средним размером структурных элементов 20-100 нм и повышенной нанотвердостью по сравнению с чистыми пленками фуллерита и алюминия. При осаждении пленок на неподогретые подложки в пленках возникают сжимающие внутренние

механические напряжения, релаксация которых приводит к отслаиванию отдельных участков пленки. Осаждение пленок на подогретые до  $T = 420$  К подложки приводит к формированию пленки без отслаиваний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hou J.G., Li Y., Wang Y., Xu W., Zuo J., Zhang Y.H.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1997. V. 163. P. 403.
2. *Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenonkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., and Zaitsev V.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 9. P. 094317. Doi: 10.1063/1.3505757.
3. *Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E., Keller B.A., Gasser P., Vaucher S.* // *Acta Materialia.* 2003. V. 51. P. 4575. Doi: 10.1016/S1359-6454(03)00294-5.
4. *Hamed Asgharzadeh, Hamid Faraghi, Hyoungh Seop Kim.* // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 2017. V. 30. № 10. P. 973. Doi: 10.1007/s40195-017-0629-9.
5. *Jaehyuck Shin, Kwangmin Choi, Serge Shiko, Hyunjoo Choi, Donghyun Bae.* // *Composites. Part B: Engineering.* 2015. V. 77. P. 194. Doi: 10.1016/j.compositesb.2015.03.006.
6. *Nishinaga Jiro, Aihara Tomoyuki, Yamagata Hiroshi and Horikoshi Yoshiji.* 2005. V. 278. № 1-4. P. 633. Doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.083.
7. *Borisovaa P.A., Blanterb M.S., and Somenkov V.A.* // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics.* 2014. V. 78. №. 11. P. 1205. Doi: 10.3103/S1062873814110069.
8. *Golovin Yu.I., Vasyukov V.M., Isaeva E.Yu., Kolmakov A.V., Stolyarov R.A., Tikhomirova K.V., Tkachev A.G., and Shuklinov A.V.* // *Russian Metallurgy (Metally).* 2011. №. 4. P. 334. Doi: 10.1134/S0036029511040069.
9. *Asgharzadeh H., Joo S.-H., and Kim H.S.* // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science.* 2015. V. 46. № 5. P. 1838. Doi: 10.1007/s11661-015-2804-9.
10. *Aeran Roh, Ho Yong Um, Daeyoung Kim, Seungjin Nam, Hyoungh Seop Kim, and Hyunjoo Choi.* // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 11988. Doi: 10.1007/s10853-017-1230-3.
11. *Tokunaga T., Kaneko K., Sato K., Horita Z.* // *Scripta Materialia.* 2008. V. 58. № 9. P. 735. Doi: 10.1016/j.scriptamat. 2007.12.010.

12. Евдокимов И.А., Пивоваров Г.И., Бланк В.Д., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Ваганов В.Е. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 58.
13. Замешин А.А., Попов М.Ю., Медведев В.В., Перфилов С.А., Ломакин Р.Л., Буга С.Г., Денисов В.Н., Кириченко, А.Н., Татьянин Е.В., Аксененков В.В., Бланк В.Д. // Труды Московского физико-технического института. 2012. Т. 4. № 3. С. 74.
14. Баран Л.В. // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 51.
15. Baran L.V. // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 9–10. P. 641. Doi: 10.1134/S1995078016050037.
16. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва: Техносфера, 2004. 144 с.
17. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. Москва: Машиностроение, 1990. 224 с.
18. Baran L.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4. № 4. P. 691. Doi: 10.1134/S1027451010040294.
19. Baran L.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 4. P. 695. Doi: 10.1134/S1027451019040219.



# **SURFACE MORPHOLOGY AND NANOINDENTATION OF FULLERITE-ALUMINUM FILMS**

© 2020 L.V. Baran

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

*e-mail:* [brlv@mail.ru](mailto:brlv@mail.ru)

The surface morphology, elemental composition, and nanohardness of thin fullerite-aluminum films with different atomic fractions of metal have been investigated by scanning electron and atomic force microscopy, X-ray spectral microanalysis and nanoindentation. The films were obtained by the method of resistive evaporation in vacuum from a combined atomic-molecular flux of Al atoms and C<sub>60</sub> molecules on single-crystal silicon substrates with a surface orientation (111). It was established that during deposition on unheated substrates, a nanocrystalline structure of films with an atomic fraction of metal of 20, 25 and 35%, with an average size of structural elements of 10, 15 and 25 nm respectively is formed. At the same time, internal mechanical stresses arise in the films, the relaxation of which leads to the exfoliation of significant sections of the film. During the deposition of films on substrates heated to 420 K, films with an average size of structural elements of 50-100 nm without exfoliation areas are formed, but in this case the nanohardness of the films decreases compared to the films obtained on unheated substrates.

**Keywords:** fullerite-aluminum films, atomic force microscopy, internal mechanical stresses, surface morphology, nanoindentation, phase composition, exfoliation of films.

## ПЕРЕЧЕНЬ ПОДПИСЕЙ К РИСУНКАМ

Рис. 1. АСМ-изображения пленок  $C_{60}$ -Al с различной атомной долей металла, осажденные на неподогретые (а, в, г) и подогретые до  $T = 420$  К (б, г, е) подложки:

а), б) 20 ат.% Al; в), г) 25 ат.% Al; д), е) 35 ат.% Al

Рис. 2. РЭМ-изображение пленки  $C_{60}$ +35 ат.%Al (а) и распределение интенсивности характеристического излучения элементов (б) при сканировании электронным лучом вдоль заданной линии

Рис. 3. Морфология пленок  $C_{60}$ -Al с различной атомной долей металла, осажденных на неподогретые подложки:

а) 20 ат.% Al; б) 25 ат.% Al; в) 35 ат.% Al

Рис. 4. Зависимость нанотвердости пленок фуллерит-алюминий от атомной доли металла: 1 – осажденных на неподогретые подложки; 2 – осажденных на подогретые до  $T = 420$  К подложки

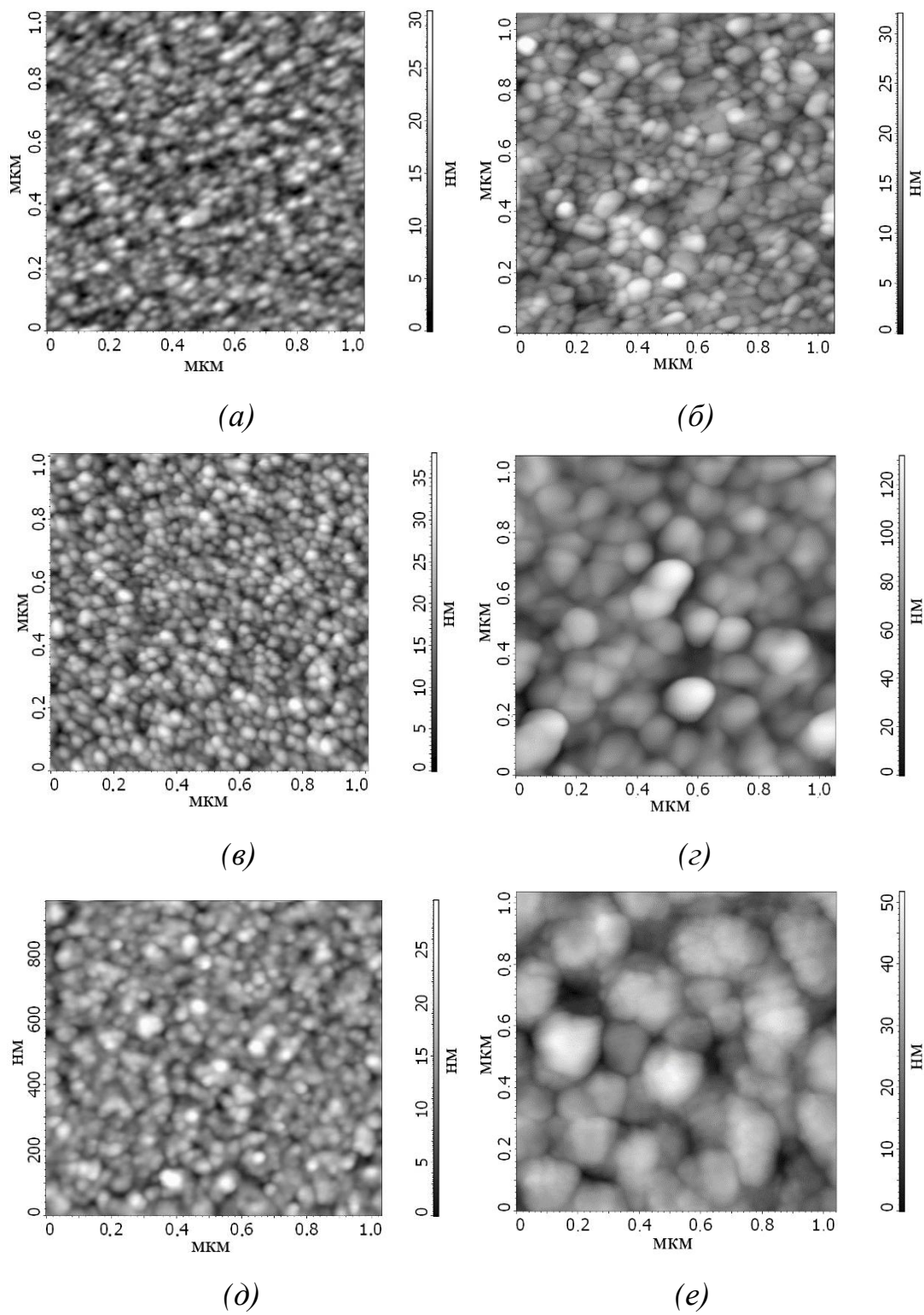


Рис. 1. Баран Л.В. Поверхность.

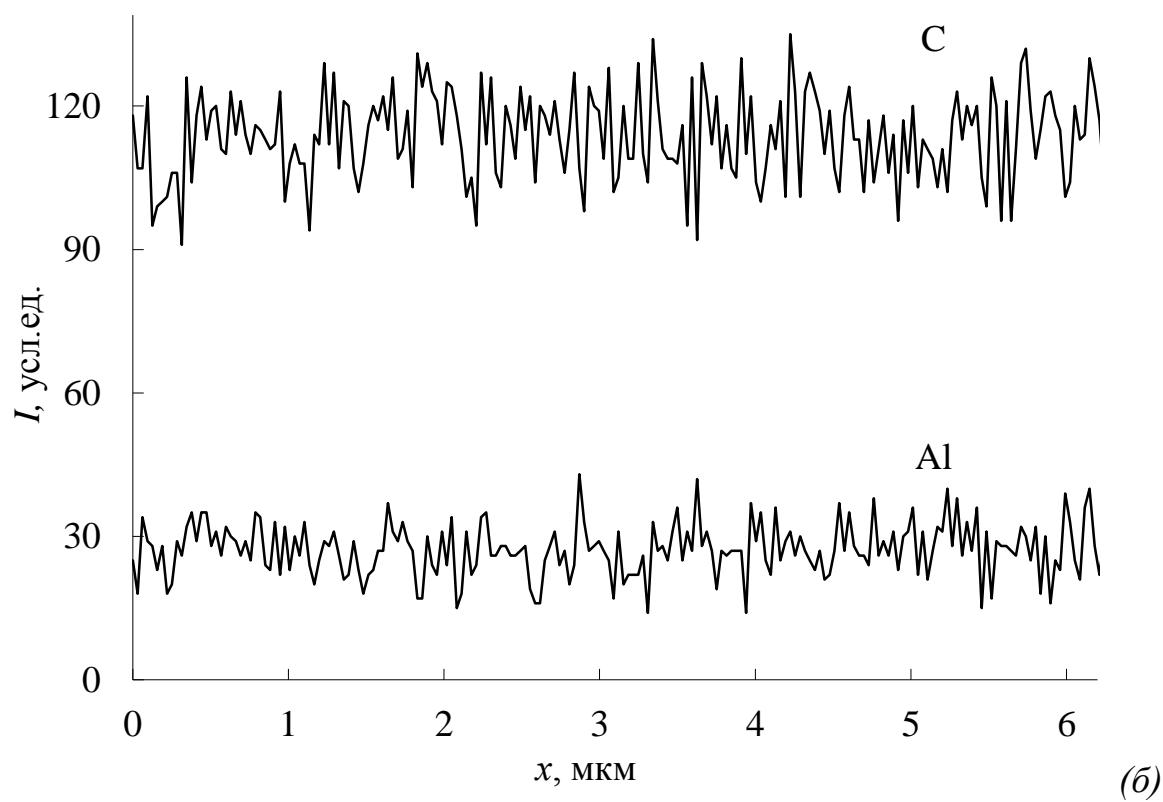
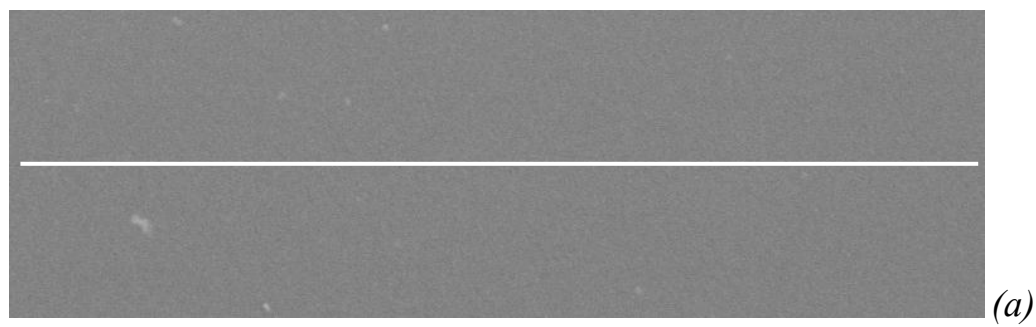
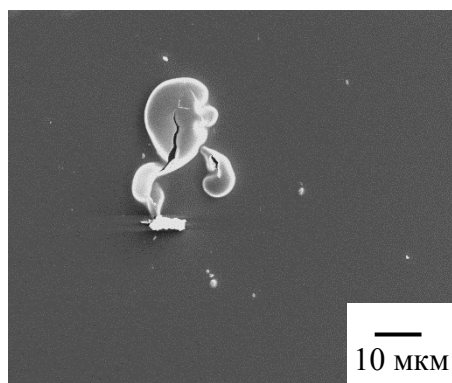
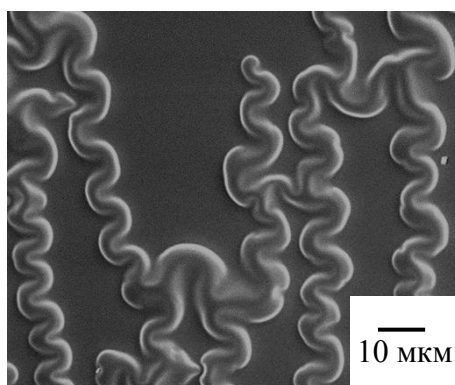


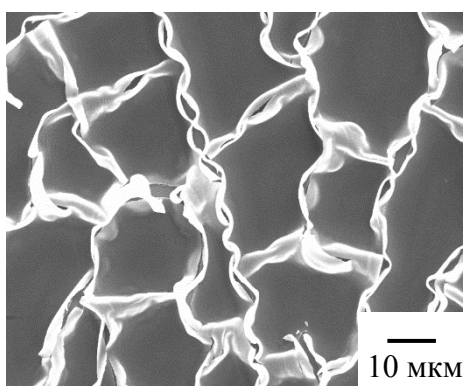
Рис. 2. Баран Л.В. Поверхность.



(a)



(б)



(в)

Рис. 3. Баран Л.В. Поверхность.

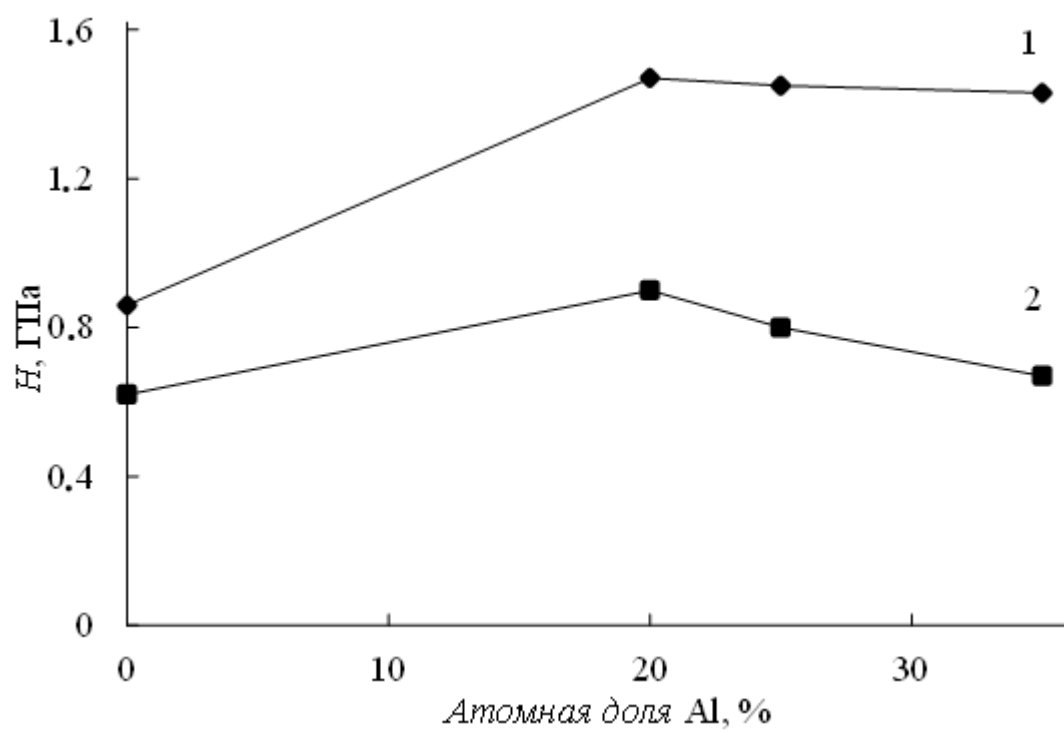


Рис. 4. Баран Л.В. Поверхность.