

## **ИЗМЕРЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО СИЛОВОГО МИКРОСКОПА «НАНОСКАН»**

К. В. Гоголинский, А. С. Усеинов

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия, e-mail: useinov@mail.ru

*В работе предложен метод измерения модуля упругости с помощью сканирующего зондового микроскопа «Наноскан». Данный метод позволяет определять модуль Юнга на масштабе нескольких сот нанометров для широкого диапазона объектов, включая сверхтвердые материалы. Методика основана на измерении зависимости частоты колебаний зонда, находящегося в контакте с поверхностью, от внедрения острия иглы в поверхность. Погрешность измерения модуля Юнга не превышает 10%. Сравнение со стандартным методом наноиндендирования дает соответствие полученных значений в пределах погрешности. Предложенный метод фактически является неразрушающим, так как глубина проникновения острия иглы в поверхность не превышает нескольких нанометров, а площадь контакта при этом составляет несколько десятков нанометров. Поэтому методика позволяет корректно исследовать упругие свойства тонких пленок, а также отдельных составляющих в сложных многофазных структурах.*

### **Введение**

Упругий модуль Юнга является одной из основных характеристик твердых тел. К сверхтвердым относятся материалы, модуль Юнга которых превышает 500 ГПа. Измерение со сверхвысоким разрешением упругих характеристик таких объектов, как правило, сопровождается значительными сложностями.

Для измерения модуля Юнга на субмикронном уровне сегодня применяются акустический и контактный методы. Контактный метод является единственным прямым методом измерения и основан на механическом взаимодействии индентора с поверхностью материала. Преимущество такого метода заключается в возможности определять непосредственную упругую реакцию поверхностного слоя на внешнее механическое воздействие, что позволяет проводить измерения модуля Юнга на наноуровне.

Разработанные на сегодняшний день приборы и методики, основанные на механическом контакте, позволяют осуществлять измерение модуля Юнга в достаточно узком диапазоне абсолютных значений [1-10]. Это связано как с конструктивными особенностями стандартных зондов, так и с относительной мягкостью материалов наконечников. В то же время для объектов, у которых высокая жесткость является основным показателем качества, измерение с помощью имеющихся приборов невозможно. Проблема определения модуля Юнга особенно остро стоит при исследовании многофазных структур, когда возникает необходимость измерения упругого модуля отдельных составляющих, отличающегося от значения, получаемого при макроскопических измерениях.

В работе предложен метод измерения упругого модуля Юнга с помощью сканирующего зондового микроскопа «Наноскан». Метод позволяет измерять модуль Юнга на масштабе нескольких сот нанометров для широкого диапазона объектов, включая сверхтвердые материалы. Метод основан на измерении зависимости частоты колебаний зонда, находящегося в контакте с поверхностью, от внедрения острия иглы в поверхность при нагружении.

### СЗМ «Наноскан»

«Наноскан» – сканирующий зондовый микроскоп для исследования механических свойств поверхности и измерения твердости сверхтвердых материалов и тонких пленок (покрытий) [11]. СЗМ «Наноскан» в течение ряда лет успешно используется при проведении исследований в научных организациях как у нас в стране, так и за рубежом [12-14].

Особенности принципа работы зонда, а также использование кантилевера с высокой изгибной жесткостью ( $k_0 \sim 10^4 - 10^5$  Н/м) позволяет получать изображение рельефа и карт распределения упругих свойств на открытом воздухе, а также проводить измерение твердости материалов с достаточно высокими показателями механических свойств.

При проведении измерений с помощью СЗМ «Наноскан» образцы предварительно подвергаются шлифованию и полировке до шероховатости порядка 10 нм. Собственная резонансная частота  $f_0$  колебаний зонда составляет 12 кГц. В качестве иглы используется трехгранная алмазная пирамида с углом при вершине около  $60^\circ$ , радиус закругления острия составляет порядка 100 нм. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона иглы, используемые при вычислениях, равны соответственно  $E = 1140$  ГПа и  $\nu = 0.07$ .

### Теоретическая модель

Для интерпретации получаемых результатов и обоснования возможности количественных измерений модуля Юнга выбрана модель, описывающая взаимодействие зонда с поверхностью материала (Рис. 1).

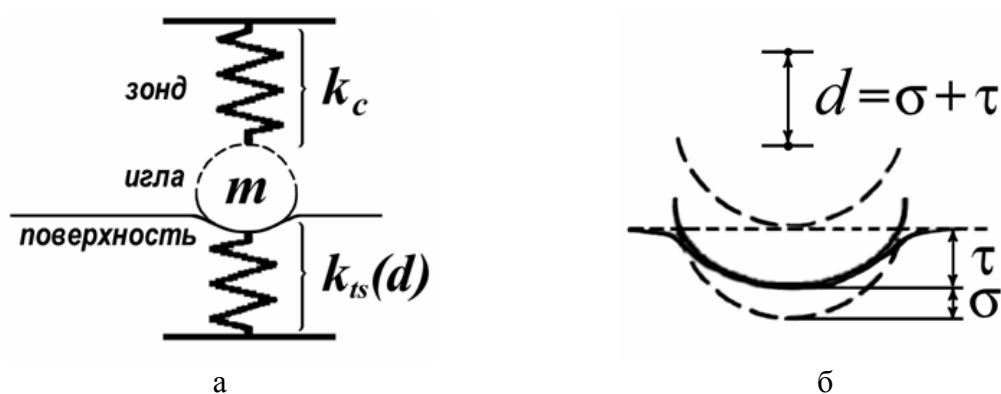


Рис. 1. Механическая модель взаимодействия (а) и модель контакта острия иглы с поверхностью (б). Описание переменных см. в тексте

Механическая модель зонда в контакте с поверхностью (Рис. 1,а) может быть

представлена в виде груза с некоторой эффективной массой  $m$ , совершающего колебания на пружинках, жесткости которых определяются, с одной стороны, изгибной жесткостью зонда  $k_c$  а с другой – упругими свойствами исследуемого материала и иглы.

Влияние поверхности в точке контакта представляется как привнесенная жесткость  $k_{ts}(d)$ , зависящая от величины деформации. Схема контакта острия иглы с поверхностью материала приведена на рис. 2,б. Суммарная деформация  $d$  складывается из деформации образца  $\tau$  и деформации иглы  $\sigma$ . Для описания контакта используется модель Герца [15].

Сопоставление и анализ приведенных моделей позволили получить зависимость изменения резонансной частоты колебаний зонда от перемещения равновесного положения иглы:

$$\Delta f = \frac{f_0 \cdot \sqrt{R}}{k_c} \cdot \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \cdot \sqrt{d}. \quad (1)$$

Здесь  $f_0$  – собственная резонансная частота зонда,  $R$  – «эффективный» радиус закругления иглы,  $k_c$  – постоянная изгибной жесткости зонда,  $d$  – перемещение положения равновесия иглы, совпадающее с величиной деформации  $h$  в предположении абсолютной жесткости зонда. Величины  $E_1$  и  $E_2$  выражаются следующим образом:  $E_1 = E_O / (1 - \nu_O^2)$ ,  $E_2 = E_{II} / (1 - \nu_{II}^2)$ , где  $E_O$ ,  $\nu_O$  и  $E_{II}$ ,  $\nu_{II}$  – модули упругости и коэффициенты Пуассона исследуемого образца и иглы, соответственно.

Соотношение (1) было получено в предположении, что зонд не отклоняется при внедрении иглы в поверхность, т.е. перемещение  $d$  основания кантилевера точно соответствует смещению равновесного положения иглы. Однако экспериментально установлено, что в случае высокомодульных материалов это предположение не выполняется и кантилевер одновременно с внедрением в материал испытывает изгиб. При этом реальный сдвиг резонансной частоты оказывается больше измеренного.

С учетом этого в выражение (1) необходимо ввести поправочный коэффициент, и результирующее выражение для сдвига частоты запишется в следующем виде:

$$\Delta f = \frac{f_0 \cdot \sqrt{R}}{k_c} \cdot \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{C \cdot \sqrt{R} \cdot \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} + 1}} \cdot \sqrt{d}. \quad (2)$$

Предложенный метод позволяет измерять величину  $E = E_{\text{ЮНГА}} / (1 - \nu^2)$ , часто называемую «эффективным модулем упругости» и выраженную через модуль Юнга и коэффициент Пуассона исследуемого материала. Поскольку коэффициент Пуассона для подавляющего большинства материалов лежит в диапазоне от 0 до 0.5, то доминирующую роль в величине  $E$  играет именно модуль Юнга. В случае твердых и сверхтвердых материалов, характеризующихся высокими модулями упругости и малыми коэффициентами Пуассона, разница между значениями  $E$  и  $E_{\text{ЮНГА}}$ , как правило, не превышает 5 %.

## Экспериментальные данные

Суть предложенного метода заключается в следующем. Зонд с закрепленной на конце иглой совершает колебания в направлении нормали к поверхности образца. Одновременно с колебательным движением основание зонда перемещается по направлению к поверхности. В некоторый момент времени происходит касание острия иглы о поверхность. С этого момента взаимодействие иглы с образцом происходит в режиме прерывистого контакта. При дальнейшем вдавливании зонда наступает момент, когда система игла–поверхность совершает колебания в жестком контактном режиме, без отрыва. При этом параметры колебаний зависят от характеристик зонда и иглы, а также от упругих свойств исследуемого материала. Прокалибровав иглу и зонд на образцах с известными значениями модуля упругости, можно проводить измерения абсолютных значений этой величины.

Общий вид кривых нагружения, получаемых с помощью системы «Наноскан», приведен на рис. 2. На участке 1 игла колеблется без контакта с поверхностью образца, поэтому частота ее колебаний не изменяется с расстоянием. Участок 2А соответствует контакту иглы с вязким слоем, адсорбированным на поверхности на открытом воздухе, а также с возможными дефектами на поверхности образца. На участке 2Б игла вступает во взаимодействие непосредственно с поверхностью материала. В начальной стадии взаимодействие происходит в режиме прерывистого контакта. При дальнейшем нагружении амплитуда колебаний уменьшается и с некоторого момента игла совершает колебательное движение без отрыва от поверхности образца, т.е. в жестком контактном режиме (участок 3). Этот участок будем считать «рабочим». В соответствии с предложенной моделью на графике квадратичной зависимости рабочий участок должен иметь вид прямой линии [формулы (7) и (8)]. По нему определяются упругие свойства материала. На участке 4 происходит дальнейшее угасание амплитуды и колебания становятся неустойчивыми. Предположительно, участок 4 может быть связан с началом разрушения или пластической деформации материала, а также с внезапным изменением площади контакта, обусловленным неидеальностью формы иглы. Участок 4 не используется для анализа свойств материала.

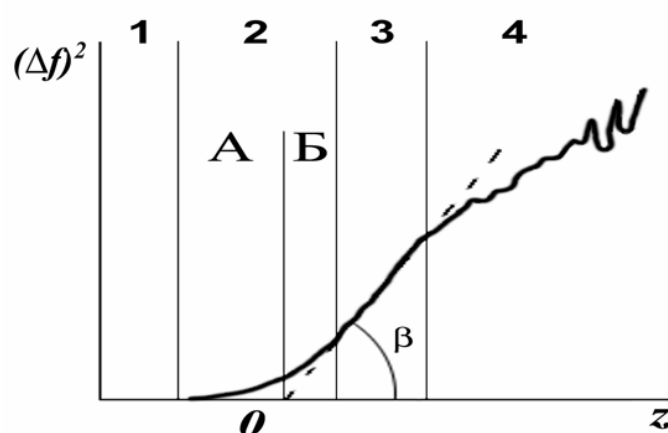


Рис. 2. Общий вид зависимости изменения квадрата сдвига частоты от изгиба зонда

Для экспериментальной проверки метода кривые подвода были измерены для 11 модельных образцов. Список образцов приведен в табл. 1, колонка 2. Выбор

образцов осуществлялся таким образом, чтобы значения их модулей упругости перекрывали диапазон значений, представляющий интерес с точки зрения исследования упругих свойств высокотемпературных полупроводников и других твердых материалов, а именно от 100 до 1100 ГПа. Для всех образцов были измерены кривые подвода (Рис. 3).

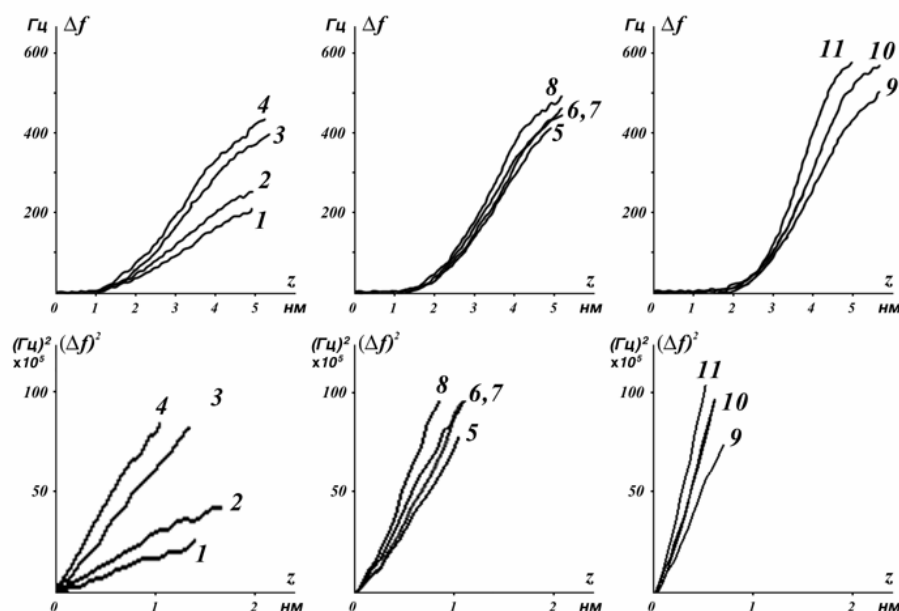


Рис. 3. Экспериментальные зависимости для модельных образцов. Сверху – зависимости изменения частоты от прижима, снизу – рабочие участки зависимостей квадрата изменения частоты от прижима. Цифры на графике указывают номера образцов в соответствии с табл. 1

Таблица 1. Значения модуля упругости для модельных образцов

№	Материал	«НаноСкан»	CSM Instruments		Акустический метод
		Е, ГПа	Н, ГПа	Е, ГПа	Е, ГПа
1	2	3	4	5	6
1	SiO <sub>2</sub> ×PbO	95 ± 5	7 ± 1	86 ± 4	70 ± 7
2	SiO <sub>2</sub> (100)	120 ± 5	13 ± 1	107 ± 5	130 ± 15
3	LiNbO <sub>3</sub> (0001)	225 ± 10	13 ± 1	215 ± 11	160 ± 15
4	Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (110)	270 ± 35	20 ± 2	270 ± 14	225 ± 20
5	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (100)	320 ± 50	20 ± 2	254 ± 13	-
6	ZrO <sub>2</sub> (100)	350 ± 20	25 ± 2	280 ± 14	-
7	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (111)	345 ± 20	29 ± 3	347 ± 17	285 ± 25
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (006)	385 ± 20	33 ± 3	441 ± 22	365 ± 30
9	SiC (001)	395 ± 25	42 ± 4	514 ± 26	-
10	WC + 8% Co	700 ± 70	26 ± 3	545 ± 27	-
11	C (111)	1050 ± 100	-	-	-

Для каждого из модельных образцов с помощью предложенного метода было вычислено значение модуля упругости (табл. 1, колонка 3). Для сравнения взяты следующие значения модуля упругости:

а) значения, полученные методом наноиндентирования с помощью прибора «Nano-Hardness» Tester фирмы CSM Instruments (Швейцария) при глубине погружения около 100 нм (колонка 4 и 5);

б) значения, полученные методом акустической микроскопии (колонка 6).

## Выводы

Как видно из таблицы, полученные результаты дают хорошую корреляцию результатов, полученных разными методами. Несоответствие значений для некоторых образцов объясняется тем, что для этих материалов существует зависимость измеряемых механических свойств от глубины внедрения зонда, о которой ранее сообщали другие авторы. Таким образом, экспериментально подтверждена применимость данного метода для измерения модуля упругости высокотвердых материалов.

Разработанный метод позволяет проводить корректные измерения модуля упругости материалов в диапазоне от 100 до 1000 ГПа в случае использования алмазной иглы. Ограничение снизу обусловлено слишком быстрым наступлением пластической деформации для случая мягких материалов. Ограничение сверху связано с тем, что при близких значениях модуля упругости иглы и образца возникают трудности при аналитическом рассмотрении предложенной модели, поскольку не выполняются некоторые из допущений, принятых при выводе зависимости для сдвига частоты. Возможность количественных измерений в этой области значений модуля упругости требует дополнительных исследований.

Диапазон измеряемых значений может быть расширен, если использовать иглу из ультратвердого фуллерита  $C_{60}$ . Такая игла уже успешно использовалась для измерения твердости алмаза методом склерометрии (нанесения царапин) с помощью ССМ «Наноскан» [16].

Точность вычисления значения модуля упругости определяется разбросом значений угла наклона рабочего участка, который, в свою очередь, зависит от повторяемости кривых нагружения. Повторяемость измерений тем выше, чем лучше качество подготовки поверхности исследуемого образца, т.е. чем меньше шероховатость поверхности. Как правило, погрешность определения модуля упругости предложенным методом не превышает 10% (при значении доверительной вероятности, равном 0,95).

Предложенный метод фактически является неразрушающим, так как глубина проникновения острия иглы в поверхность не превышает нескольких нанометров, а площадь контакта при этом составляет несколько десятков нанометров. Поэтому методика позволяет корректно исследовать упругие свойства тонких пленок, а также отдельных составляющих в сложных многофазных структурах.

## Литература

1. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. № 7. P. 1564.
2. Doerner M.F., Nix W.D. // J. Mater. Res. 1986. № 1. P. 601.
3. Yamanaka K., Nakano S. // Appl. Phys. A. 1998. № 66. P. 313.
4. DeVecchio D., Bhushan B. // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68, N. 12. P. 4498.

5. Heuberger M., Dietler G., Schlapbach L. // *Nanotechnology*. 1994. № 5. P. 12.
6. Gracias D.H., Somorjai G.A. // *Macromolecules*. 1998. № 31. P. 1269.
7. Vairac P., Cretin B. // *Appl. Phys. A*. 1998. № 66. P. 227.
8. Fabre A. et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. Vol. 72, N. 10. P. 3914.
9. Vanlandingham M.R. et al. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. № 16. P. 117.
10. Kageshima M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. № 36. P. 7354.
11. Гоголинский К.В., Решетов В.Н. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1998. Т. 64, № 6. P. 30.
12. Blank V. et al. // *J. Mater. Res.* 1997. № 12. P. 3109.
13. Blank V. et al. // *Diamond and Related Materials*. 1999. № 8. P. 1531.
14. Grudzinskaya S., Kosakovskaya Z.Ya., Reshetov V.N., Chaban A.A. // *Acoustical Physics*. 2001. Vol. 47, N. 5. P. 548.
15. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. *Теория упругости: Пер. с англ.* / Под ред. Г.С. Шапиро. 2-е изд. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы. 1979. P. 560.
16. Blank V. et al. *Diamond and Related Materials*. 1998. № 7. P. 427.