

УДК @@@

ИЗМЕРЕНИЕ МОДУЛЯ ЮНГА СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА “НАНОСКАН”

© 2003 г. А.С. Усеинов

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Россия, 142190, Троицк Московской обл., ул. Центральная, 7а

E-mail: nanoscan@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 10.07.2003 г.

Предложена методика измерения модуля Юнга с помощью сканирующего зондового микроскопа “НаноСкан”. Методика основана на измерении зависимости частоты колебаний зонда, находящегося в контакте с поверхностью, от степени прижима зонда к поверхности и позволяет определять модуль Юнга на масштабе несколько сотен нанометров для многих объектов, включая сверхтвердые материалы. Погрешность измерения модуля Юнга не превышает 10%. Сравнение со стандартным методом наноиндентирования показало соответствие полученных значений в пределах погрешности. Предложенный метод фактически является неразрушающим (глубина проникновения острия иглы в поверхность не превышает нескольких нанометров, а диаметр области контакта при этом составляет несколько десятков нанометров), поэтому позволяет корректно исследовать упругие свойства тонких пленок, а также отдельных составляющих в сложных многофазных структурах

ВВЕДЕНИЕ

Модуль Юнга является одной из основных характеристик твердых тел. Материалы, модуль Юнга которых превышает 500 ГПа, относятся к сверхтвердым. Измерение упругих характеристик таких материалов со сверхвысоким пространственным разрешением, как правило, довольно сложно.

Для измерения модуля Юнга с субмикронным пространственным разрешением в настоящее время применяются несколько методов: акустический, оптический и контактный. Контактный метод является единственным среди них прямым методом измерения. Он основан на механическом взаимодействии индентора с поверхностью материала. Преимущество такого метода заключается в возможности определения непосредственной упругой реакции поверхностного слоя на внешнее механическое воздействие, что позволяет измерять модуль Юнга с нанометровым пространственным разрешением.

Разработанные на сегодняшний день приборы и методики, использующие методы сканирующей зондовой микроскопии, основанные на механическом контакте, позволяют измерять модуль Юнга для весьма ограниченного круга материалов в узком диапазоне абсолютных значений [1–10], что связано как с конструктивными особенностями стандартных зондов, так и с относительной мягкостью материалов наконечников. Для объектов, у которых высокая упругость является основным

показателем качества, измерение модуля Юнга с помощью таких приборов невозможно. Особенно остро эта проблема встает при исследовании многофазных структур, поскольку измеренное значение модуля упругости отдельных составляющих не совпадает со значением, получаемым при макроскопических измерениях.

В работе предложена методика измерения модуля Юнга с помощью сканирующего зондового микроскопа (с.з.м.) “НаноСкан”. Методика основана на измерении зависимости частоты колебаний зонда, находящегося в контакте с поверхностью, от степени прижима зонда к поверхности и позволяет измерять модуль Юнга на масштабе несколько сотен нанометров для многих объектов, включая сверхтвердые материалы.

СКАНИРУЮЩИЙ ЗОНДОВЫЙ МИКРОСКОП “НАНОСКАН”

“НаноСкан” предназначен для исследования механических свойств поверхности и измерения твердости сверхтвердых материалов и тонких пленок (покрытий) [11]. В течение ряда лет он успешно используется при проведении научных исследований [12–14].

Особенности принципа работы зонда, а также использование упругого элемента – кантилевера – с высокой изгибной жесткостью ($k_0 \sim 10^4\text{--}10^5$ Н/м) позволяют получать изображение рельефа и карту распределения упругих свойств на открытом воздухе, а также измерять твердость материалов

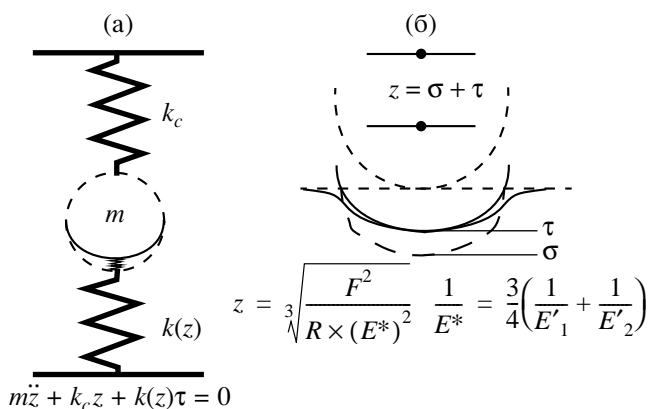


Рис. 1. Механическая модель зонда (а) и модель контакта острия иглы с поверхностью (б) при измерении кривых подвода с помощью с.з.м. “НаноСкан”. Обозначения переменных приведены в тексте.

с достаточно высокими показателями механических свойств.

При проведении измерений с помощью с.з.м. “НаноСкан” образцы предварительно шлифуются и полируются до уровня шероховатости ~ 10 нм. Собственная резонансная частота f_0 колебаний зонда составляет 12 кГц. В качестве иглы используется трехгранная алмазная пирамида с углом при вершине $\sim 60^\circ$, радиус закругления острия составляет ~ 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 полученных результатов и обоснования количественных измерений модуля Юнга была рассмотрена модель взаимодействия иглы с.з.м. с поверхностью материала.

Механическая модель зонда в контакте с поверхностью может быть представлена в виде груза, совершающего колебания на двух пружинках (рис. 1а). Жесткости пружин определяются изгибной жесткостью кантилевера, с одной стороны, и упругими свойствами исследуемого материала – с другой. Влияние поверхности в точке контакта представляется как привнесенная упругость, зависящая от величины деформации.

Для описания контакта острия иглы с поверхностью используется модель Герца [15] (рис. 1б).

В результате анализа получена зависимость изменения частоты колебаний зонда от степени прижима зонда к поверхности:

$$\Delta f = \frac{f_0 \sqrt{R}}{k_c} E'_1 \left(\frac{E'_2}{E'_1 + E'_2} \right)^2 \sqrt{z}. \quad (1)$$

Здесь f_0 – собственная резонансная частота зонда; R – радиус закругления иглы; k_c – постоянная изгибной жесткости кантилевера; z – расстояние до поверхности (величина прижима); $E'_{1,2} = E_{1,2} / (1 - \nu_{1,2}^2)$, где $E_{1,2}$ и $\nu_{1,2}$ – модули Юнга и коэффициенты Пуассона для иглы и исследуемого материала соответственно.

Предложенная методика, как и большинство контактных методов, позволяет измерять величину $E' = E / (1 - \nu^2)$. 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 составляет 1–2%. На основе предположения о величине коэффициента Пуассона для исследуемого материала или воспользовавшись табличным значением можно ввести поправку для уточнения измеренного значения модуля Юнга.

Описанная модель взаимодействия позволяет учесть деформацию иглы с.з.м. при проведении измерений, что дает возможность определять модуль Юнга сверхтвердых материалов, когда модуль упругости исследуемого образца сопоставим с модулем упругости иглы.

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 с поверхностью, после чего взаимодействие иглы с образцом происходит в режиме прерывистого контакта. При дальнейшем вдавливании зонда наступает момент, когда система игла–поверхность совершает колебания в жестком контактом 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 измерять абсолютные значения этой величины.

Кривые нагружения были измерены для 12 образцов (таблица). Выбор образцов осуществлялся таким образом, чтобы значения их модулей упругости перекрывали диапазон, представляющий интерес с точки зрения исследования высокопрочных наноматериалов, модуль Юнга которых лежит в диапазоне $E = 100$ – 1100 ГПа.

Модуль Юнга материалов, измеренный с помощью прибора CSM Instruments Nano-Hardness Tester при глубине погружения около 30 нм и с помощью с.з.м. “НаноСкан”

№	Материал	E, ГПа	
		CSM Instruments	С.з.м. НаноСкан
1	SiO ₂ · CaO (стекло)	86	74
2	SiO ₂ (100) (кварц)	106	129
3	LiNbO ₃ (0001) (ниобат лития)	215	222
4	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (110) (гадолиний-галиевый гранат)	270	261
5	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (100) (иттриево-алюминиевый гранат)	277	284
6	ZrO ₂ (100) (циркон)	280	319
7	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (111) (иттриево-алюминиевый гранат)	322	330
8	Al ₂ O ₃ (сапфир)	370	375
9	SiC (001) (α-карбид кремния)	446	404
10	WC + 8% Co (карбид вольфрама)	650 (табличное значение для WC)	631
11	WC + 6% Co (ОМ) (карбид вольфрама (особо мелкий))	650 (табличное значение для WC)	631
12	C (алмаз, тип II A)	1140 (табличное значение)	–

В качестве опорных значений модуля упругости взяты результаты измерений, полученные методом наноиндентирования с помощью прибора CSM Instruments Nano-Hardness Tester. Для твердых сплавов на основе карбида вольфрама и алмаза использованы табличные значения.

Общий вид кривых нагружения, полученных с помощью системы “НаноСкан”, приведен на рис. 2. На кривой можно выделить четыре участка. На участке 1 игла колеблется вне контакта с поверхностью, поэтому частота колебаний не меняется с расстоянием. Участок 2 соответствует контакту острия иглы с вязким слоем, адсорбированным на поверхности образца на открытом воздухе. На участке 3 игла вступает во взаимодействие непосредственно с атомами поверхности. Этот участок делится на две части. Сразу после контакта амплитуда колебаний иглы еще достаточно велика, а основание зонда удалено от поверхности, поэтому на отрезке 3–3' взаимодействие происходит в режиме прерывистого контакта. При дальнейшем нагружении амплитуда уменьшается, а основание зонда приближается к поверхности достаточно близко. В некоторый момент времени игла и поверхность начинают колебаться без отрыва, т.е. в жестком контактном режиме. Участок 3–3" (на котором это происходит) считается рабочим участком кривой. По нему определяются упругие свойства исследуемого материала. Участок 4 соответствует срыву колебаний зонда и/или пластической деформации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 в одном масштабе представлены измеренные зависимости для всех модельных образцов. В соответствии с предложенной моделью в качестве рабочего был выбран участок квадратичной зависимости, максимально приближенный к прямой линии. Угол наклона рабочего уча-

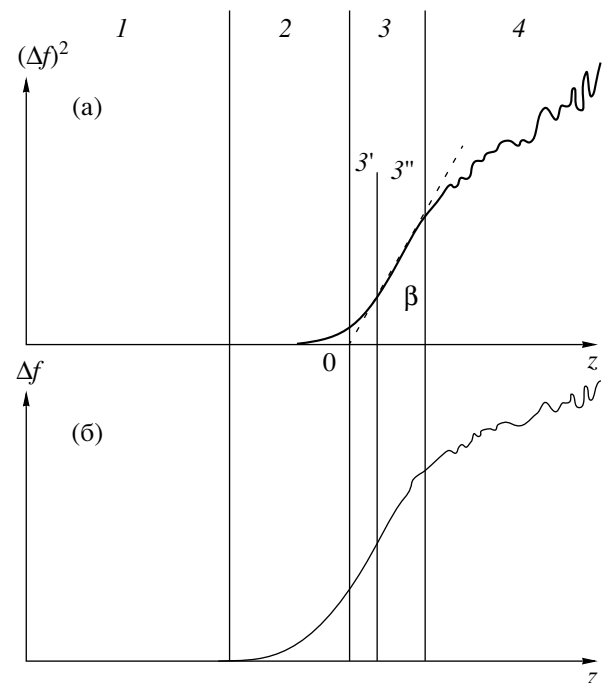


Рис. 2. Общий вид кривой подвода. Цифрами 1–4 обозначены характерные участки кривой (см. текст).

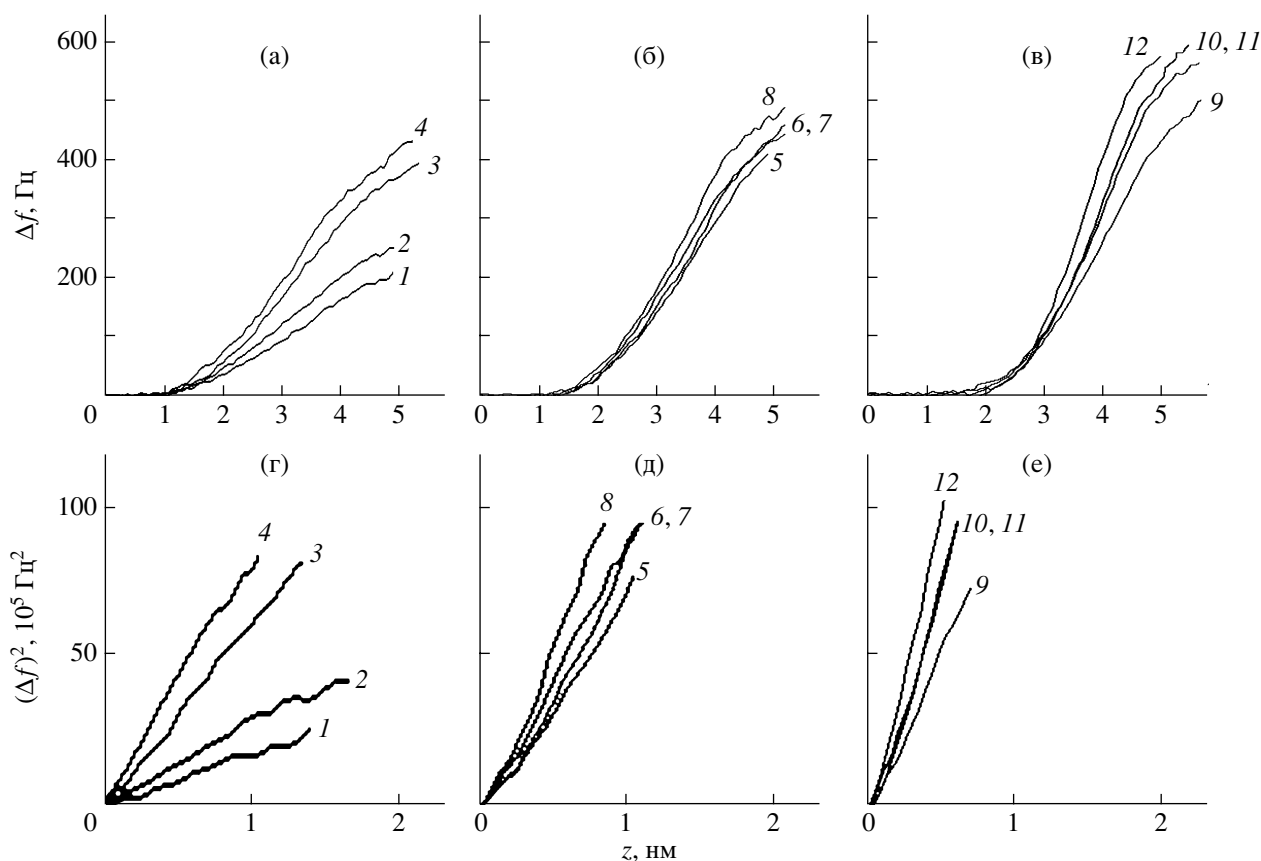


Рис. 3. Экспериментальные зависимости для модельных образцов. а, б, в – зависимости сдвига частоты от прижима; г, д, е – рабочие участки зависимостей квадрата сдвига частоты от прижима. Обозначения кривых соответствует номерам образцов в таблице.

стка к оси z определяется упругостью материала: чем более упругим является материал, тем больше угол наклона.

Для каждого из модельных образцов с помощью разработанной методики было вычислено

значение модуля Юнга (см. таблицу). По данным таблицы был построен график (рис. 4) зависимости измеренного значения от опорного значения. Как видно из графика, результаты, полученные разными методами, совпадают в пределах погрешности.

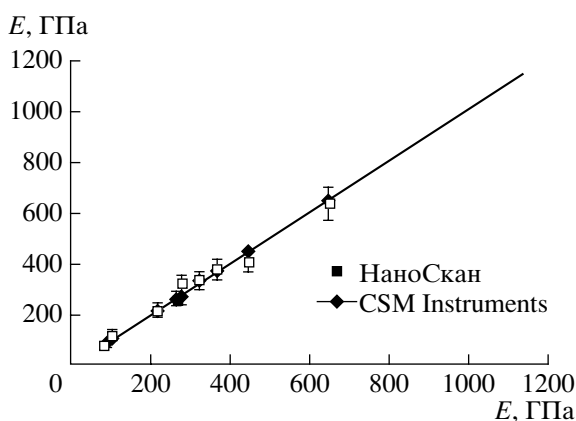


Рис. 4. Значения модуля упругости, измеренные методом наноиндентирования (CSM Instruments NanoHardness Tester) и полученные с помощью разработанного метода (с.з.м. НаноСкан).

Точность измерения модуля упругости определяется погрешностью вычисления угла наклона рабочего участка, которая в свою очередь зависит от повторяемости кривых нагружения. Повторяемость измерений тем выше, чем лучше качество подготовки поверхности исследуемого образца. Как показали многочисленные эксперименты, погрешность измерения упругого модуля не превышает 10%.

Взаимодействие иглы с поверхностью образца, при котором правомерно говорить об измерении упругих свойств, должно происходить без пластической деформации. Поэтому для достаточно мягких материалов данная методика может оказаться неприменимой. Однако для всех модельных образцов при повторном сканировании в области индентирования видимой пластической деформации не обнаружено.

Максимальное значение модуля упругости, которое может быть измерено с помощью описанного метода, определяется видом зависимости для сдвига частоты и ограничено модулем упругости иглы, используемой для измерения кривых нагружения.

ВЫВОДЫ

Разработанная методика позволяет проводить корректные измерения модуля Юнга материалов в широком диапазоне абсолютных значений. Погрешность измерений составляет 10%. Сравнение со стандартным методом наноиндентирования показало, что полученные значения совпадают в пределах погрешности.

С помощью данной методики для новых сверхтвердых материалов были измерены углы наклона кривых нагружения, величины которых превышают соответствующие значения для материала иглы. Это позволяет сделать предположение о применимости метода для материалов, модуль Юнга которых превосходит модуль иглы.

Диапазон измеряемых значений модуля Юнга может быть также расширен за счет использования иглы из ультратвердого фуллерита C₆₀. Такая игла уже успешно применялась для измерения твердости алмаза методом склерометрии (нанесения царапин) с помощью с.з.м. "НаноСкан" [16].

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

Автор выражает искреннюю благодарность В.Д. Бланку и К.В. Гоголинскому, принимавшим

активное участие в обсуждениях полученных результатов, а также М.И. Петржику, оказавшему содействие при проведении измерений опорных значений модуля упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564.
2. *Doerner M.F., Nix W.D.* // J. Mater. Res. 1986. V. 1. P. 601.
3. *Yamanaka K., Nakano S.* // Appl. Phys. 1998. V. A 66. P. S313.
4. *DeVecchio D., Bhushan B.* // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68. № 12. P. 4498.
5. *Heuberger M., Dietler G., Schlapbach L.* // Nanotechnology. 1994. V. 5. P. 12.
6. *Gracias D.H., Somorjai G.A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1269.
7. *Vairac P., Cretin B.* // Appl. Phys. v V. A 66. P. S227.
8. *Fabre A. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2001. Vol. 72. № 10. P. 3914.
9. *Vanlandingham M.R. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 16. P. 117.
10. *Kageshima M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P.7354.
11. *Гоголинский К.В., Решетов В.Н.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998.Т. 64. № 6. С. 30 .
12. *Blank V. et al.* // J. Mater. Res. 1997. V. 12. P. 3109.
13. *Blank V. et al.* // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 1531.
14. *Grudzinskaya S., Kosakovskaya Z.Ya., Reshetov V.N., Chaban A.A.* // Acoustical Physics. 2001. V. 47. № 5. P. 548.
15. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. Пер. с англ. / Под ред. Г.С. Шапиро. 2-е изд. М.: Наука, 1979.
16. *Blank V. et al.* // Diamond and Related Materials. 1998 V. 7. P. 427.