

Влияние покрытия из аморфного гидрогенизированного углерода на прочность и трещиностойкость стекла в высокопрочном состоянии

© В.П. Пух, Л.Г. Байкова, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, В.Н. Князевский, М.Ф. Киреенко, Т.П. Казанникова, Л.В. Тихонова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pukh@sglass.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 августа 2000 г.)

Проведено исследование прочности листового стекла, упрочненного травлением в плавиковой кислоте, после нанесения покрытия аморфного гидрогенизированного углерода толщиной 50 нм методом ионного магнетронного распыления мишени из химически чистого графита. Показано, что прочность стекла после нанесения покрытия сохраняется на уровне 2.4 ГПа. Выщелачивание поверхностного слоя стекла при выдержке в воде при температуре 96 °С перед нанесением покрытия увеличивает прочность на 12%.

Проведено исследование трещиностойкости стекла при микроиндентировании. Показано, что нанесение покрытия увеличивает нагрузку, соответствующую образованию 50% трещин (P_c), в 3 раза, а при предварительном выщелачивании поверхности стекла величина P_c возрастает в 15 раз. Сделано предположение, что предварительное выщелачивание поверхности стекла значительно улучшает адгезию пленки гидрогенизированного углерода к поверхности стекла и тем самым улучшает ее защитные свойства.

Покрытия из аморфного гидрогенизированного углерода, или алмазоподобные покрытия, привлекают в последнее время пристальное внимание исследователей в связи с их уникальными свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость, химическая устойчивость, прозрачность и др. [1]. Это позволяет использовать такие покрытия в качестве защитных путем напыления их на различные материалы.

Структура алмазоподобных пленок, представляющая собой аморфный гидрогенизированный углерод ($a\text{-C:H}$), подробно исследована [1–3]. Показано, что она зависит от условий получения и может меняться в широких пределах от структуры, близкой к алмазу, до графитоподобной структуры. Как правило, структура пленок $a\text{-C:H}$ представляет собой смесь наноразмерных структур с углеродом, находящимся в состояниях sp^3 - и sp^2 -гибридизации. От доли той или иной структуры и от содержания водорода зависят такие свойства, как плотность, твердость, ширина запрещенной зоны и др. [4–6].

Помимо этого, защитные свойства пленки в большой степени зависят от ее адгезии к материалу, на который она наносится. Высокие напряжения на границе пленка–подложка могут приводить к отслоению пленки и ее разрушению [7]. Это наблюдается, например, в случае напыления на силицидообразующие металлы. Напротив, при напылении на карбидообразующие металлы наблюдается хорошая адгезия пленок углерода к подложке. Поэтому в некоторых случаях для улучшения адгезии применяют промежуточные слои, например из кремния [7].

Представляло интерес исследовать возможность нанесения покрытий из аморфного гидрогенизированного углерода на стекло, упрочненное химической полировкой в плавиковой кислоте. Известно, что листовое стекло промышленного производства после удаления поверхностного дефектного слоя путем травления в плавиковой

кислоте имеет высокую прочность, по порядку величины близкую к теоретической [8,9]. С другой стороны, известна и чрезвычайно высокая чувствительность стекла в высокопрочном состоянии к механическим контактам с твердыми телами. Это связано с тем, что неорганические стекла могут при внедрении индентора претерпевать пластическую деформацию без разрушения лишь в очень ограниченном объеме [10]. Поэтому, как правило, любой контакт с твердым телом, особенно если в область контакта попадают острые твердые частицы пыли, приводит к возникновению микротрещин и снижению прочности.

Основная проблема сохранения высокой прочности стекла состоит в том, чтобы предотвратить образование на поверхности стекла новых дефектов, которые могут служить концентраторами напряжений.

Частично эта задача может решаться либо путем пластификации поверхностного слоя стекла [11,12], либо путем создания в нем сжимающих напряжений [13–15]. Другой способ, который может быть использован в сочетании с первыми двумя, — создание на поверхности стекла защитных покрытий.

Задачей настоящей работы является изучить влияние тонких покрытий из аморфного гидрогенизированного углерода ($a\text{-C:H}$) на прочность и трещиностойкость (сопротивление образованию трещин) стекла, упрочненного химической полировкой.

1. Методика эксперимента

Нанесение покрытия $a\text{-C:H}$ производилось в вакуумной камере с помощью метода ионного магнетронного распыления мишени из химически чистого графита. В таких распылительных системах электроны, эмитируемые с мишени, захватываются магнитным полем, что предотвращает бомбардировку ими подложек и разогрев

до высоких температур [16]. Камера предварительно откачивалась до давления 10^{-5} – 10^{-6} Торр, после чего в нее напускали рабочий газ, содержащий 80% аргона и 20% водорода. Давление рабочего газа доводилось до $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Торр, при этом напряжение разряда составляло 370–400 В, сила тока поддерживалась равной 0.5 А. Образец в виде пластинки стекла закрепляли на металлическом диске, который располагался над мишенью-катодом на расстоянии 130 мм. Во время процесса распыления мишени диск совершал вращательные движения вокруг собственной оси и по периметру камеры, что обеспечивало равномерность нанесения покрытия. На диск подавался отрицательный потенциал 24 В.

Толщину наносимой пленки определяли методом эллипсометрии с использованием прибора ЛЭФ-3м, работающего в геометрии на отражение на длине волны He–Ne-лазера. При указанном выше режиме нанесения покрытия и времени напыления — 30 минут — толщина покрытия составляла ~ 50 нм.

Измерение спектра оптического поглощения пленок, полученных при указанном режиме напыления, с помощью спектрофотометра Hitachi U-3410 показало, что ширина оптической запрещенной зоны таких пленок составляет ~ 2 eV, что характерно для пленок аморфного гидрогенизированного углерода, построенного на основе наноструктур с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией электронных оболочек атомов углерода [3].

Пленки аморфного гидрогенизированного углерода наносили на пластины стекла размером $1.4 \times 120 \times 120$ мм, которые вырезались из листового известковонатриевосиликатного стекла промышленного производства, полученного методом вертикального вытягивания. Для получения высокой прочности образцы стекла указанного размера подвергали химической полировке (травлению на глубину 0.05 мм) в водном растворе плавиковой кислоты с соблюдением условий, исключая повреждение их рабочих поверхностей [8]. Часть образцов после травления подвергали дополнительной обработке — выдержке в воде при температуре 96°C в течение 1 часа. После нанесения покрытия каждую пластину разрезали на четыре части и получившиеся образцы размером $1.3 \times 60 \times 60$ мм испытывали на прочность.

Прочность определяли методом центрального симметричного изгиба: диаметр кольцевой опоры был равен 40 мм, диаметр нагружающего кольца — 8.5 мм. Формулы расчета напряжений для жесткой пластины [9] в данном случае не могли быть использованы, поскольку прогиб образцов с прочностью выше 0.5 ГПа превосходил половину толщины образца. Поэтому расчет прочности производился по тарировочной кривой, полученной с помощью расчетных таблиц для гибких пластин, приведенных в [17]. Точность определения прочности составляла $\sim 5\%$. В каждом случае испытывалось по 25–40 образцов.

Задача изучения сопротивления упрочненного стекла образованию трещин (трещиностойкость) при контакте

с твердыми телами решалась методом микроиндентирования — внедрения в стекло стандартной алмазной пирамидки Виккерса с углом при вершине 136°. С помощью прибора ПМТ-3 для измерения микротвердости наносили по 20 отпечатков при каждой нагрузке и определяли количество радиальных трещин, исходящих из углов отпечатка, после разгрузки индентора. За 100% принимался случай, когда на каждом отпечатке из четырех углов исходили четыре трещины. Отпечатки наносили при нагрузках от 0.5 до 10.2 Н. Трещины могут возникать сразу после разгрузки индентора или спустя некоторое время. Поэтому, чтобы уменьшить разброс данных, измерения производились через 30 мин после разгрузки индентора.

Кривые вероятности появления радиальных трещин (число трещин, выраженное в %) в функции от нагрузки на индентор являются характеристиками трещиностойкости стекла до и после нанесения покрытия.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты измерения прочности до и после нанесения покрытия представлены в таблице. Среднее значение прочности стекла, упрочненного травлением в плавиковой кислоте, составляет 2.4 ГПа с коэффициентом вариации 10%, что близко к полученным ранее данным по измерению прочности методом центрального симметричного изгиба жесткой пластины [9].

Нанесение покрытия может приводить как к повышению прочности стекла за счет уменьшения действия

Результаты измерения прочности стекла, упрочненного травлением в плавиковой кислоте, до и после нанесения покрытия $a-C:H$

Условия обработки поверхности стекла	Средняя прочность σ , GPa	Число образцов	Коэффициент вариации γ , %
Травление в плавиковой кислоте	2.4	42	10
То же с последующим нанесением покрытия $a-C:H$ при стандартном режиме ¹	2.4 1.1 ²	29 11	15 50
То же, но при разрядном напряжении 430 В	0.7	18	60
Травление в плавиковой кислоте с последующей обработкой в воде при 96°C	2.7	24	14
То же с последующим нанесением покрытия $a-C:H$ при стандартном режиме ¹	2.7 1.4 ²	26 18	10 50

¹ Стандартный режим нанесения покрытия: давление рабочего газа $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, напряжение 370–400 В, ионный ток 0.5 А, отрицательное смещение на подложке –24 В, время 30 мин, толщина покрытия 50 нм.
² Возможная нестабильность в виде всплесков ионного тока при бомбардировке мишени.

среды, так и к ее снижению, если нанесение покрытия по тем или иным причинам вызывает появление на поверхности новых дефектов.

Результаты измерения прочности стекла после нанесения покрытия a -C:H представлены в таблице в виде двух групп. В одной группе среднее значение прочности равно 2.4 GPa, коэффициент вариации 15%, что практически равно прочности стекла без покрытия. В другой группе опытов, которые проводились при тех же заданных параметрах нанесения покрытия, наблюдается значительное снижение прочности (до 1 GPa) при увеличении коэффициента вариации до 50%, т.е. наряду с высокими значениями прочности (выше 2 GPa) в этой группе опытов имеются и очень низкие значения ~ 0.5 GPa.

Образование пленки аморфного гидрогенизированного углерода происходит в результате осаждения углерода на поверхность стекла в условиях аргоноводородной плазмы. Как было показано нами ранее [18], бомбардировка поверхности стекла ионами аргона приводит к снижению прочности стекла при напряжении выше 400 V и давлении газа 10^{-1} Torr. При более низком давлении, 10^{-2} Torr, прочность практически не снижается. Там же показано, что присутствие водорода в плазме также не вызывает существенного снижения прочности.

Поскольку нанесение покрытия a -C:H происходило при давлении 10^{-3} – 10^{-2} Torr и напряжении 360–400 V, присутствие ионов аргона и водорода в плазме не должно было оказывать существенного отрицательного влияния на прочность.

Как правило, снижение прочности наблюдалось в тех случаях, когда возникала нестабильность газового разряда, которая проявлялась в виде кратковременных всплесков ионного тока. Число опытов, в которых проявлялась нестабильность процесса напыления покрытия, составляла $\sim 30\%$.

При увеличении разрядного напряжения выше 400 V и соответственно увеличении интенсивности процесса распыления мишени также происходило снижение прочности стекла после нанесения покрытия.

В таблице представлены данные по прочности образцов, которые после травления подвергались выдержке в воде при температуре 96°C . Эта обработка приводила к повышению прочности до 2.7 GPa, т.е. на 12%. Этот же уровень прочности наблюдался и после нанесения покрытия a -C:H. Отметим, что и в этом случае имела место группа опытов ($\sim 30\%$), в которых наблюдалась нестабильность процесса распыления мишени, и происходило снижение прочности.

Таким образом, из представленных данных следует, что само по себе покрытие аморфного гидрогенизированного углерода не приводит к снижению прочности стекла (рис. 1). Однако использованный здесь метод нанесения покрытия путем распыления твердой мишени сопряжен, по-видимому, с некоторой нестабильностью, связанной и со структурой материала мишени, и с всплесками интенсивности потока частиц, бомбардирующих мишень.

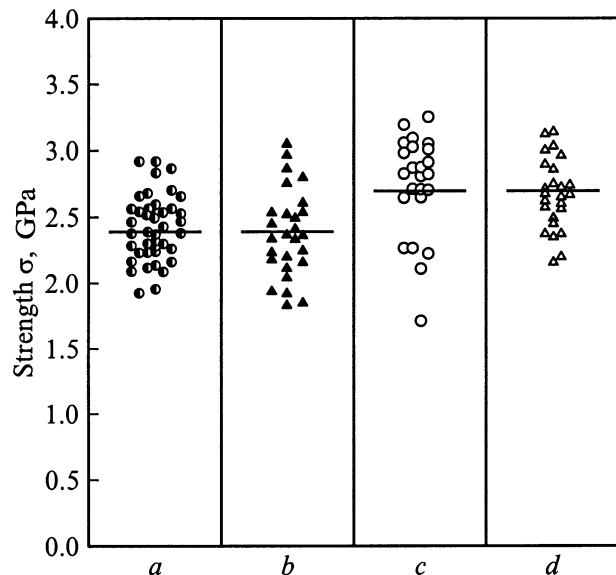


Рис. 1. Прочность листового стекла, упрочненного травлением в плавиковой кислоте (*a*), с последующим нанесением покрытия a -C:H толщиной 50 nm (*b*); прочность стекла, подвергнутого после травления обработке в воде при 96°C в течение 1 h (*c*) и с последующим нанесением покрытия (*d*). Горизонтальными линиями показаны средние значения прочности.

Возможно, что при определенных условиях из мишени могут выбиваться не только отдельные ионы или атомы, но и целые комплексы, которые, осаждаясь на поверхность стекла (подложку), могут приводить к локальному разогреву поверхности, вызывая образование микродефектов.

Следующая часть работы относится к исследованию защитной функции покрытия. Задача этой части работы — ответить на вопрос, в какой степени тонкая пленка аморфного гидрогенизированного углерода (толщиной ~ 50 nm) способна повысить трещиностойкость стекла, т.е. сопротивление стекла образованию трещин при контакте с твердыми телами.

На рис. 2 показана зависимость числа трещин, образующихся при вдавливании алмазной пирамиды, от нагрузки на индентор. Обычно за характеристику трещиностойкости материала принимают нагрузку P_c , которая соответствует образованию 50% трещин.

Как видно из рисунка, для стекла, упрочненного травлением в плавиковой кислоте, эта величина равна ~ 0.5 N (кривая 1). После нанесения покрытия a -C:H кривая трещиностойкости (2) сдвигается вправо, и величина P_c возрастает до 1.7 N.

Еще большее увеличение трещиностойкости происходит, если перед нанесением покрытия травленное стекло подвергается обработке в воде при 96°C в течение часа. Величина P_c в этом случае увеличивается до 7.5 N, т.е. возрастает в 15 раз по сравнению с величиной P_c для стекла без покрытия.

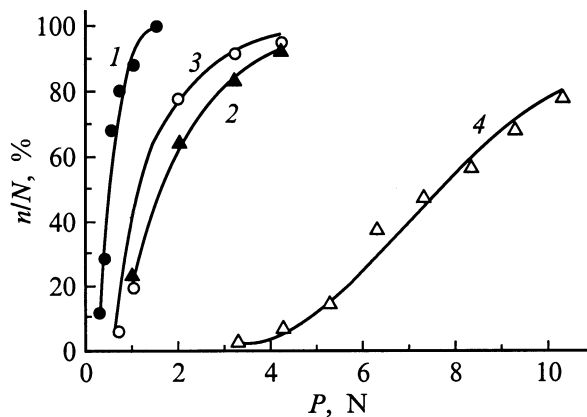


Рис. 2. Относительное число трещин (n/N), образующихся после внедрения алмазной пирамидки Виккерса в стекло с разной обработкой поверхности в зависимости от нагрузки на индентор: травление в плавиковой кислоте (1), с последующим нанесением покрытия a -C:H толщиной 50 нм (2); травление в плавиковой кислоте, выдержка в воде при 96°C в течение 1 ч (3), и с последующим нанесением покрытия a -C:H толщиной 50 нм (4).

Таким образом, выдержка стекла в воде при повышенной температуре, что, как известно, приводит к выщелачиванию поверхностного слоя стекла [19], оказывает сильное влияние на защитные свойства пленки. Процесс выщелачивания стекла в воде заключается в том, что ионы щелочного металла выходят из поверхностного слоя стекла, а ионы водорода входят в стекло, т. е. происходит процесс ионного обмена. Например, при выдержке в кипящей воде в течение одного часа концентрация ионов водорода в поверхностном слое возрастает в 2–3 раза, а концентрация ионов натрия в такой же степени уменьшается [20]. В результате этого процесса происходит модификация структуры поверхностного слоя стекла: вместо достаточно сильного кулоновского катион-кислородного взаимодействия возникает значительно более слабое взаимодействие между силанольными группами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, обусловленное водородными связями. Это приводит к увеличению молекулярной подвижности структуры поверхностного слоя, повышению его релаксационной способности [11,12].

Действительно, как показано на рис. 1, после обработки в воде кривая, характеризующая трещиностойкость стекла без покрытия, сдвигается вправо, т. е. происходит увеличение сопротивления трещинообразованию почти в 2.5 раза ($P_c = 1.2\text{N}$). Однако, как показано выше, наибольший эффект увеличения трещиностойкости наблюдается в случае, когда на стекло, подвергавшееся выщелачиванию, наносится тонкий слой ($\sim 50\text{nm}$) покрытия a -C:H.

Известно, что радиальные трещины образуются под действием растягивающих остаточных напряжений, возникающих на поверхности стекла, после разгрузки индентора. Показано, что появление радиальных трещин

в большой степени зависит от воздействия внешней среды: ускоряется при воздействии агрессивной среды и замедляется или исключается в нейтральной среде [21].

В связи с этим мы полагаем, что защитное действие очень тонкого слоя аморфного гидрогенизированного углерода обусловлено уменьшением действия среды, а именно паров воды, на поверхность стекла в момент внедрения индентора и после его разгрузки. Защитное действие покрытия может проявляться тем в большей степени, чем выше его адгезия к поверхности стекла. В случае недостаточной адгезии происходит отслоение пленки на границах отпечатка или в прилегающей области, и молекулы воды проникают к напряженным связям, что приводит к возникновению микротрещин.

Обработка стекла в воде перед нанесением покрытия, по-видимому, увеличивает адгезию пленки гидрогенизированного углерода к стеклу за счет удаления с поверхности стекла ионов натрия. Электрические поля катионов щелочного металла могут мешать хорошей адгезии атомов углерода, осаждаемых на поверхность стекла. Увеличение же содержания водорода в поверхностном слое стекла, напротив, может оказать благоприятное воздействие на формирование комплексов гидрогенизированного углерода.

Суммируя результаты работы, можно сделать следующие выводы. Нанесение покрытий аморфного гидрогенизированного углерода на стекло в высокопрочном состоянии не снижает его прочность. Однако использованная в работе методика распыления графитовой мишени не всегда обеспечивает стабильность процесса нанесения покрытия, что приводит в отдельных случаях к снижению прочности стекла.

Защитные свойства покрытия аморфного гидрогенизированного углерода зависят от адгезии пленки к поверхности стекла. Предварительное выщелачивание поверхности стекла путем выдержки его в воде при температуре, близкой к температуре кипения, значительно улучшает защитные свойства пленки a -C:H, что увеличивает сопротивление стекла трещинообразованию при механических контактах.

Список литературы

- [1] Alfred Grill, Bernard S. Meyerson. In: Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology / Ed. by De Karl E. Spear, John P. Dismukes. John Wiley and Sons Inc. N.Y. (1994). P. 91.
- [2] X.L. Peng, T.W. Clyne. Thin Solid Films **312**, 207 (1998).
- [3] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmatchev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. Phil. Mag. **B76**, 6, 973 (1997).
- [4] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl. J. Appl. Phys. **54**, 8, 4590 (1983).
- [5] S. Kaplan, F. Jansen, M. Machonkin. Appl. Phys. Lett. **47**, 7, 750 (1985).
- [6] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler. J. Appl. Phys. **65**, 10, 3914 (1989).

- [7] A. Grill, V. Meyerson, V. Patel. *J. Mater. Res.* **3**, 214 (1988).
- [8] Л.Г. Байкова, Ф.Ф. Витман, Г.С. Пугачев, В.П. Пух. *ДАН СССР* **163**, 3, 617 (1965).
- [9] В. Пух. *Прочность и разрушение стекла*. Наука, Л. (1973). 156 с.
- [10] Л.Г. Байкова, Ф.Ф. Витман, Т.Г. Дмитриева, В.П. Пух. *ФТТ* **9**, 2, 480 (1967).
- [11] Л.Г. Байкова, В.А. Берштейн, Ф.Ф. Витман, Л.Д. Воловец, Г.С. Пугачев, В.П. Пух. *ФТТ* **10**, 5, 1315 (1968).
- [12] В.А. Берштейн, И.В. Древаль, В.А. Степанов, В.Г. Чисто-сердов. *ДАН СССР* **213**, 1, 77 (1973).
- [13] Ф.Ф. Витман, И.А. Богуславский, В.П. Пух. *ФТТ* **4**, 8, 2160 (1962).
- [14] B.R. Lawn, D.B. Marshall, S.M. Wiederhorn. *J. Amer. Cer. Soc.* **62**, 1-2, 71 (1979).
- [15] R. Dal Maschio, C.D. Soraru, G. Scarinci, T. Toninato, J.E. Ritter. *Phys. and Chem. of Glasses* **30**, 2, 59 (1989).
- [16] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. *Магнетронные распылительные системы*. Радио и связь, М. (1982). 72 с.
- [17] М.С. Корнишин, Ф.С. Исанбаева. *Гибкие пластины и панели*. Наука, М. (1968). 260 с.
- [18] В.П. Пух, Л.Г. Байкова, В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева. *Физика и химия стекла* **24**, 5, 648 (1998).
- [19] А.А. Белостин. *Физика и химия стекла* **7**, 3, 257 (1981).
- [20] G. Soraru, R. Dal Maschio, G. Della Mea. *Glass Technology* **27**, 2, 69 (1986).
- [21] Ch.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, M.M. Chaudhri. *J. Amer. Ceram. Soc.* **78**, 3, 737 (1995).