

05

## Защита Gorilla® Glass от царапин пленкой AlMgB<sub>14</sub>

© В.В. Путролайн<sup>1</sup>, А.М. Гришин<sup>1,2,3</sup>, И.В. Ригоев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Петрозаводский государственный университет,  
Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup> KTH Royal Institute of Technology,  
Stockholm-Kista, Sweden

<sup>3</sup> INMATECH Intelligent Materials Technology,  
Skärholmen, Sweden  
E-mail: vputr@petsu.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2017 г.

Твердые покрытия борида алюминия-магния (ВАМ) получены на стекле Corning® Gorilla® Glass методом высокочастотного магнетронного распыления единой стехиометрической мишени AlMgB<sub>14</sub>. Пленки ВАМ демонстрируют твердость в шкале Виккерса от 10 до 30 GPa и модуль Юнга от 80 до 160 GPa в зависимости от приложенных нагрузок. Нанесенное на стекло упрочняющее покрытие приводит к увеличению критической нагрузки, при которой происходит раскалывание подложки. Величина энергии адгезии пленок ВАМ на стеклянной подложке составляет 6.4 J/m<sup>2</sup>.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.19.45075.16782

Исследования соединений на основе борида алюминия-магния (ВАМ) начались в 70-х годах XX века [1] и были в основном посвящены его кристаллической структуре, определению истинной стехиометрии Al<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.78</sub>B<sub>14</sub> [2], термоэлектрическим, электронным и оптическим свойствам (см. ссылки в [3]). Интерес к AlMgB<sub>14</sub> вновь проявился сначала в 1993 г., а затем в 2000 г., когда была обнаружена высо-

кая твердость кристаллов по шкале Виккерса:  $H = 27.4\text{--}28.3$  GPa [4] и  $32\text{--}35$  GPa [3]. Важный шаг в получении и исследовании ВАМ-материалов был сделан группой из Ames Lab, которая изготовила сверхтвердые самосмазывающиеся пленки твердостью от 45 до 51 GPa методом импульсного лазерного осаждения [5]. К настоящему времени рекордно высокие показатели ВАМ-покрытий были достигнуты в работе [6] с помощью метода высокочастотного (RF) магнетронного распыления единой стехиометрической керамической мишени  $\text{AlMgB}_{14}$ . Гладкие и твердые ВАМ-пленки получались при высокой плотности мощности RF-разряда порядка  $10\text{ W/cm}^2$  на малом (25 mm) расстоянии от мишени. Они демонстрировали высокую твердость  $H = 88$  GPa и модуль упругости  $E = 517$  GPa в поверхностных слоях до 30 nm и  $H = 32\text{--}35$  GPa,  $E = 275$  GPa в толще покрытия. Свойства пленок на основе ВАМ свидетельствуют о серьезных перспективах их широкого применения в качестве защитных износостойких покрытий для различных изделий от режущего и измерительного инструмента до стекол в оптических устройствах и экранах дисплеев.

В настоящей работе получены твердые прозрачные покрытия  $\text{AlMgB}_{14}$  на стекле Corning® Gorilla® Glass (далее GG), используемом для дисплеев мобильных устройств [7]. Пленки ВАМ напылялись в установке AJA Orion 5 методом высокочастотного (13.56 MHz) магнетронного распыления двухдюймовой керамической мишени  $\text{AlMgB}_{14}$ . Мишень была изготовлена путем размола и последующего искрового плазменного спекания порошков Al (99.97%), Mg (99.8%) и B (99%) [8].

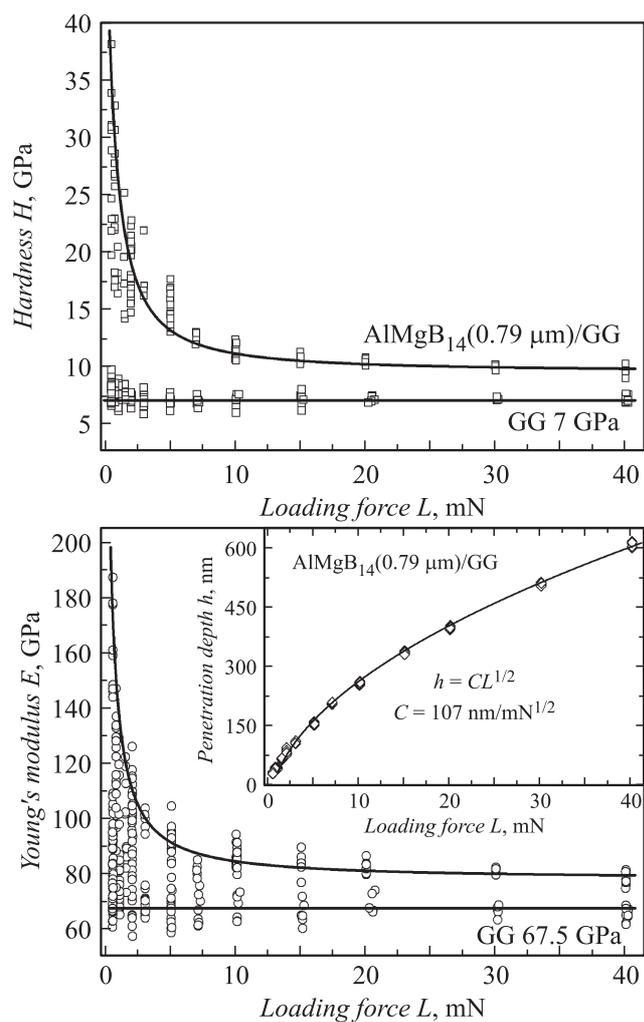
Ранее нами было показано, что на больших расстояниях между подложкой и стехиометрической мишенью  $d = 100\text{--}150$  mm доля бора в получаемых пленках значительно снижалась [9,10]. Поэтому для изготовления стехиометрических покрытий расстояние мишень–подложка снижали вплоть до 15–25 mm, приближая образец вплотную к плазме RF-магнетронного разряда. Давление остаточных паров в рабочей камере составляло не более  $10^{-6}$  Torr. Мощность RF-разряда варьировалась от 60 до 140 W ( $3\text{--}6.5\text{ W/cm}^2$ ). Напыление производилось при давлении аргона 5 mTorr в течение 15 min. В ходе напыления подложка специально не нагревалась, поскольку ее температура определялась мощностью RF-разряда и дистанцией. Температура за счет плазменного разогрева постепенно росла в процессе напыления и при описанных выше параметрах достигала  $250^\circ\text{C}$ . При более высокой мощности разряда 200 W ( $10\text{ W/cm}^2$ ) она доходила до  $350^\circ\text{C}$  и выше. На

**Таблица 1.** Условия получения и механические характеристики ВAM-покрытий (приложенная нагрузка  $L = 2$  mN)

Образец	$d$ , mm	$P$ , W	$t$ , $\mu\text{m}$	$H$ , GPa	$E$ , GPa	$\eta$ , %	$H/E$
Стекло	—	—	—	$6.8 \pm 0.5$	$68 \pm 13$	$77 \pm 6$	0.100
0	15	60	0.57	$8.3 \pm 1.3$	$71 \pm 9$	$67 \pm 5$	0.117
1	15	80	0.83	$10.6 \pm 1.9$	$72 \pm 5$	$76 \pm 7$	0.147
2	15	100	0.79	$19 \pm 3$	$105 \pm 12$	$87 \pm 6$	0.181
3	15	120	0.71	$17 \pm 3$	$99 \pm 8$	$85 \pm 5$	0.172
4	25	120	0.95	$16 \pm 4$	$92 \pm 9$	$85 \pm 9$	0.174
5	25	140	0.95	$14.7 \pm 2.5$	$105 \pm 6$	$83 \pm 8$	0.140

дистанции 25 mm пленки с хорошей адгезией получались при мощности не более 140 W, а на расстояниях 15 mm они отслаивались от стекла при мощности более 120 W. Отсутствие брэгговских дифракционных максимумов свидетельствовало о том, что все полученные пленки были рентгеноаморфными.

Твердость пленок измерялась нанотвердомером TTX-NHT2 S/N 01-05821 (CSM Instruments SA) с алмазной пирамидой Берковича, а расчет проводился по методу Оливера–Фарра. В табл. 1 представлены механические характеристики покрытий, полученные при различных мощностях RF-разряда  $P$  и дистанциях  $d$ : твердость по шкале Виккерса  $H$ , модуль упругости Юнга  $E$ , доля работы упругой деформации при наноиндентировании  $\eta$  и индекс пластичности  $H/E$ , полученные при нагрузке 2 mN. Наибольшую твердость (порядка 20 GPa) показало покрытие на образце № 2, полученное при мощности 100 W и дистанции 15 mm. Данное покрытие также продемонстрировало наиболее высокие значения доли работы упругой деформации  $\eta = 87\%$  и индекса пластичности  $H/E \approx 0.18$ , что выше значений, полученных нами ранее на Si(100) [9,10]. На рис. 1 отображены твердость  $H$  и модуль Юнга  $E$  для образца № 2, измеренные при нагрузках от 0.5 до 40 mN. Обе зависимости демонстрируют большой по величине размерный эффект индентирования (indentation size effect). Твердость  $H$  изменяется незначительно от 9.6 до 11.2 GPa в диапазоне максимальных испытательных нагрузок от 10 до 40 mN и резко возрастает до 28 GPa при дальнейшем уменьшении нагрузки до 0.5 mN. Аналогично ведет себя модуль Юнга  $E$ ,



**Рис. 1.** Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  в пленке ВАМ № 2 на подложке Gorilla Glass в зависимости от приложенной к индентору нагрузки  $L$ . На вставке — зависимость максимальной глубины проникновения индентора  $h$  от приложенной нагрузки  $L$ .

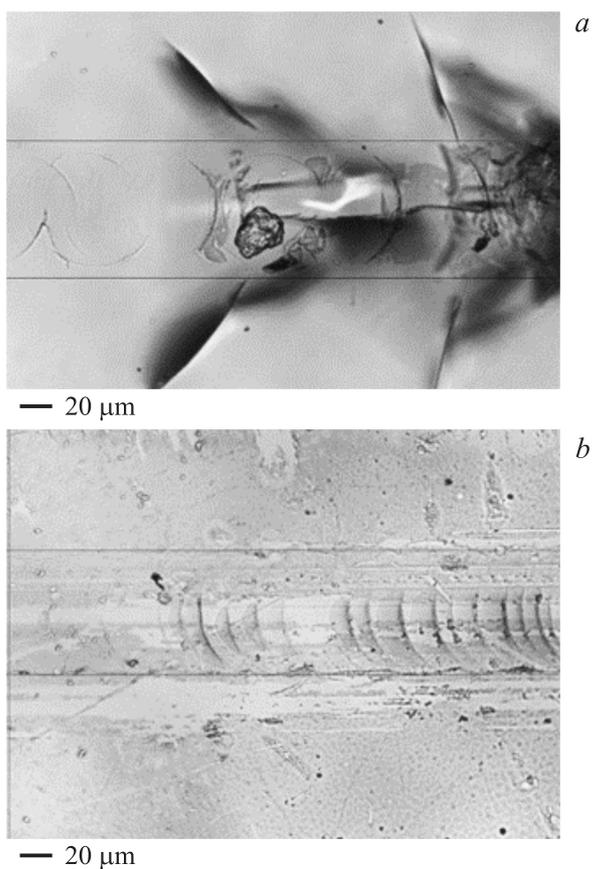
**Таблица 2.** Критические нагрузки при склерометрических испытаниях ВАМ-покрытия

Характеристика	Стекло без покрытия			Пленка ВАМ на образце № 2		
	1	2	3	1	2	3
$L_{c1}$ , N	5.5	3.7	3.4	3.4	3.2	3.6
$L_{c2}$ , N	25	21	20	23	25	25
$L_{c3}$ , N	28	41	34	41	43	39
Коэффициент трения $\mu_{c3}$ (перед разрушением образца)	0.061	0.064	0.062	0.085	0.087	0.083

равный 78–86 GPa при нагрузках 40–10 mN и достигающий 159 GPa при нагрузке 0.5 mN. На чистом стекле во всем диапазоне максимальных испытательных нагрузок твердость индентирования  $H = 6.8–7.6$  GPa, а модуль упругости  $E$  изменяется от 66 до 81 GPa. Таким образом, можно заключить, что если при больших нагрузках твердость ВАМ-покрытия превышает твердость GG в 1.5–2 раза, то при нагрузках менее 10 mN это отношение возрастает до 4.

Для оценки адгезионных свойств покрытия проводились сравнительные склерометрические испытания образца № 2 и стекла без покрытия. Для измерения использован micro-scratch тестер Revetest S/N 01-03079 (CSM Instruments SA) с алмазным индентором Rockwell C с радиусом закругления 200  $\mu\text{m}$ . Пленка на образце № 2 и образец стекла GG были подвергнуты трем испытаниям с использованием прогрессивной линейно возрастающей нагрузки в диапазоне от 1 до 51 N. Скорость нарастания приложенной нагрузки составляла 50 N/min на длине царапины 5 mm. В табл. 2 приведены значения критических нагрузок  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c3}$ . Они характеризуют появление трещин, появление сколов/отслоение и полное разрушение покрытия соответственно.

Одновременно записывались кривые изменения коэффициента трения  $\mu$ , глубины проникновения индентора  $h$  и сигнала акустической эмиссии при увеличении приложенной нагрузки для стекла GG с покрытием и без него. О появлении трещин в скретч-треке



**Рис. 2.** Характер разрушения образцов Gorilla Glass в результате скретч-тестирования при нагрузке около 21 N: *a* — без покрытия, *b* — с покрытием пленкой ВАР толщиной 0.79 μm.

свидетельствует сигнал акустической эмиссии, однако визуально при нагрузках  $L = 3-5$  N на стекле без покрытия они не выявляются. При увеличении нагрузки до 15–24 N на чистом стекле появляются круговые трещины герцевского типа, а при нагрузке 20–25 N возникают боковые трещины и сколы. При достижении нагрузки 28–41 N проис-

ходит катастрофическое разрушение стекла. Вид царапин, полученных в результате скретч-тестирования стекла без покрытия и с покрытием ВАМ, показан на рис. 2.

Для образца № 2 образование трещин в ВАМ-покрытии начинается при нагрузке 3.2–3.6 N, о чем свидетельствует появление сигнала акустической эмиссии. При нагрузках от 13 до 20 N появляются арочные трещины от растягивающих напряжений в следе индентора. При дальнейшем увеличении нагрузки до 23–25 N появляются сколы и наблюдается отслоение покрытия. При достижении нагрузки 39–43 N происходит полное разрушение ВАМ-покрытия, сопровождаемое разрушением подложки из стекла.

Полное разрушение материала для образца № 2 с ВАМ-покрытием происходит в среднем при больших нагрузках  $L_{c3}$ , чем для исходного образца GG, а появление трещин — при меньших  $L_{c1}$ . Нанесенное на стекло жесткое ВАМ-покрытие увеличивает нагрузку, при которой происходит раскалывание подложки, так как оно обладает в 1.5 раза большим, чем в стекле, упругим модулем  $E$  (105 GPa по сравнению с 68 GPa). Однако когезионная прочность ВАМ-покрытия, определяющая величину  $L_{c2} = 25$  N, меньше чем у стекла. Отсутствие значительных боковых отслоений покрытия свидетельствует о хорошей адгезии ВАМ-покрытия к GG-подложке.

Чтобы рассчитать адгезионную прочность ВАМ-пленок, будем следовать Лягеру [11], который ассоциировал энергию адгезии с полной упругой энергией, запасенной в пленке:

$$W = t \frac{E_{\text{ВАМ}}}{2} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2), \quad (1)$$

где  $t$  — толщина пленки, а компоненты тензора деформаций  $\varepsilon_{ik}$  выражаются через компоненты тензора напряжений, выведенные Гамильтоном и Гудманом [12,13]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{L}{2\pi r^2 E_{\text{ВАМ}}} \left[ (1 - 2\nu_{\text{ВАМ}}) - \frac{3\pi}{8} (4 + \nu_{\text{ВАМ}})\mu \right], \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{L}{2\pi r^2 E_{\text{ВАМ}}} \left[ (1 - 2\nu_{\text{ВАМ}}) + \frac{9\pi\nu_{\text{ВАМ}}}{8}\mu \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

В квадратных скобках выражений (2) первое слагаемое соответствует вкладу радиально симметричных упругих напряжений, а второе —

напряжениям, развиваемым силой трения. До тех пор пока пленка прикреплена к подложке, радиус кривизны  $r$  механического контакта может быть определен по формуле Герца [14], учитывающей только упругие деформации:

$$r^3 = \frac{3}{4} LR \left( \frac{1 - \nu_{GG}^2}{E_{GG}} + \frac{1 - \nu_{BAM}^2}{E_{BAM}} \right). \quad (3)$$

Подставляя в эту формулу модули Юнга и коэффициенты Пуассона для пленки (индекс BAM) и стекла (индекс GG)  $E_{BAM} = 78$  ГПа,  $E_{GG} = 68$  ГПа,  $\nu_{BAM} = 0.25$ ,  $\nu_{GG} = 0.22$ , радиус индентора  $R = 200 \mu\text{m}$ , толщину пленки  $t = 0.79 \mu\text{m}$ , критическую нагрузку  $L_{c2} = 25$  Н и коэффициент трения  $\mu_{c2} = 0.05$ , получаем значение  $r_{c2} = 46 \mu\text{m}$  и оценку для энергии адгезии  $W = 6.4 \text{ J/m}^2$ . Эта величина почти втрое меньше значения  $18.4 \text{ J/m}^2$ , полученного ранее для пленки BAM на подложке Si(100) [15].

Следует обратить внимание на то, что из-за очень низкого коэффициента трения (и в стекле, и в пленке BAM) вклад силы трения в выражениях (2) мал по сравнению с радиальным упругим напряжением, развиваемым индентором. Благодаря этому оба компонента тензора упругих напряжений — вдоль ( $\sim \varepsilon_{xx}$ ) и поперек ( $\sim \varepsilon_{yy}$ ) царапины — носят растягивающий характер. Этим объясняется круговая форма первых трещин, появляющихся в чистом и покрытом пленкой BAM стекле (рис. 2).

Полученные в работе защитные BAM-покрытия на стекле обладают твердостью, в 1.5–2 раза превышающей твердость Gorilla Glass при нагрузках более 10 мН и в 4 раза при меньших нагрузках. Они также заметно увеличивают нагрузку, при которой происходит раскалывание подложки при царапании. Защищая стекла от царапания и износа, пленки BAM могут составить конкуренцию алмазоподобным (DLC) покрытиям, так как обладают высоким оптическим коэффициентом пропускания в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах и очень низким коэффициентом трения. Действительно, DLC-покрытия на стекле, описанные в патенте [16], имеют сопоставимые с BAM твердость  $H = 15$  ГПа и модуль Юнга  $E = 72$  ГПа. Однако коэффициент трения  $\mu_c$  вплоть до разрушения наших BAM-покрытий составляет 0.04–0.08 против  $\mu = 0.33$ –0.35 в заявленных DLC-пленках.

## Список литературы

- [1] *Matkovich V.I., Economy J.* // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 616–621.
- [2] *Schmechel R., Werheit H.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 6803–6813.
- [3] *Cook B.A., Harringa J.L., Lewis T.L., Russel A.M.* // Scripta Mater. 2000. V. 42. P. 597–602.
- [4] *Higashi I., Kobayashi M., Okada S., Hamano K., Lundström T.* // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 1113–1119.
- [5] *Tian Y., Bastawros A.F., Lo C.C.H., Constant A.P., Russell A.M., Cook B.A.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. 2781–2783.
- [6] *Grishin A.M., Khartsev S.I., Böhlmark J., Ahlgren M.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 100. С. 766–773.
- [7] [https://www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI\\_Sheets/CGG\\_PI\\_Sheet\\_Gorilla%20Glass%203.pdf](https://www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI_Sheets/CGG_PI_Sheet_Gorilla%20Glass%203.pdf)
- [8] *Roberts D.J., Zhao J., Munir Z.A.* // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 2009. V. 27. P. 556–563.
- [9] *Yuzvyuk M.H., Putrolaynen V.V., Grishin A.M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 769. P. 012039.
- [10] *Grishin A.M., Putrolaynen V.V., Yuzvyuk M.H.* // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. P. 036406.
- [11] *Laugier M.T.* // Thin Solid Films. 1984. V. 117. P. 243–249.
- [12] *Hamilton G.M., Goodman L.E.* // J. Appl. Mech. 1966. V. 33. P. 371–376.
- [13] *Hamilton G.M.* // Proc. Inst. Mech. Eng. C 1983. V. 197C. P. 53–59.
- [14] *Hertz H.* // Gesammelte Werke / Ed. P. Lenard. Leipzig: J.A. Barth, 1895. P. 155–173; *ibid.* P. 174–196.
- [15] *Grishin A.M.* // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. P. 046402.
- [16] *Anderson J., Coates D.* // U.S. patent application 2004/0028906 A1 (12 February 2004).