

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ФОЛЬГ ИЗ НАНОДВОЙНИКОВАННОЙ МЕДИ С НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ ГРАФЕНА

О.Ю. Курапова^{1,2}, В.Г. Конаков^{1,2,3*}, А.С. Гращенко³, Н.Н. Новик^{1,2},
С. Н. Голубев⁴, А.В. Орлов¹, **И.А. Овидько**^{1,2,3}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Россия

⁴ Научно-технический центр «Стекло и керамика», 9 линия В.О. д. 20, Санкт-Петербург, 199004, Россия

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Аннотация. В работе двухслойные композитные медные фольги были получены электрохимическим осаждением на постоянном токе из суспензий графит-графеновой смеси, стабилизированных неионными поверхностно-активными веществами ПАВ (Pluronic F-127, полиакриловая кислота – ПАК). Методом сканирующей электронной микроскопии изучена микроструктура внешней стороны фольг, а с помощью атомно-силовой микроскопии – микроструктура их обратной стороны. Методом рентгенофазового анализа доказано, что в случае фольг, полученных из суспензий, содержащих Pluronic F-127, осаждение тонкого слоя медной подложки приводит к росту двойникованных кристаллов меди. С помощью Рамановской спектроскопии показано, что осаждение из стабилизированных суспензий позволяет добиться внедрения нановключений графена в структуру всех медных фольг в виде флейков, состоящих из 4-6 слоев, а его количество зависит от типа ПАВ и состава исходной суспензии. Механические свойства внешней и обратной стороны композитных фольг изучены методом наноиндентирования. Микротвердость обратной стороны фольг, полученных из суспензий, содержащих Pluronic F-127, лежит в пределах 2-3 ГПа, а их объемный модуль упругости составляет не менее 100 ГПа.

1. Введение

Создание композитов на основе меди с нановключениями графена [1-3] представляет исключительный интерес для структурных и функциональных приложений. В частности, рост интереса к таким материалам связан с возможностью достижения высоких прочностных характеристик при сохранении высокого уровня электропроводности и теплопроводности таких композитов. Отмечено [4], что использование обычной применяемых добавок (оксидов, карбидов) приводит к улучшению механических характеристик медной матрицы. Однако ввиду низкой электропроводности получаемых материалов, дальнейшее их использование в электронике оказывается невозможно или ограничено.

Графен — двумерный материал, состоящий из атомов углерода, находящихся в sp^2 гибридизации и гексагонально упакованных между собой подобно сотам в

гексагональную решетку, обладает рекордной жесткостью, химической и термической стабильностью [5]. Его несомненным преимуществом перед другими упрочняющими добавками является высокая электропроводность и лучшие термические свойства. Отмечено, что плоская геометрия графена позволяет избежать проблем, связанных с пористостью композитных фольг, возникающих при введении в матрицу меди углеродных нанотрубок или ультрадисперсного углерода [5].

К настоящему моменту показано [3,6], что электрохимическое осаждение является наиболее простым и эффективным методом получения композитных фольг на основе никелевых и медных матриц с включениями графена, характеризующихся улучшенным комплексом механических характеристик. Варьирование режимов осаждения, силы тока, времени осаждения, концентрации и вязкости электролита позволяет получать фольги с требуемой микроструктурой и механическими свойствами. Так, в [7] методом осаждения на постоянном токе были получены композитные медные фольги с добавкой графена обладающие улучшенной термической стабильностью и электрическим сопротивлением ($460 \text{ В/м}\cdot\text{К}$ и $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, соответственно). Недавно, упрочненные фольги Cu-Gr, состоящие из чередующихся слоев меди и монослоев графена с шагом в 70 нм, были получены в [8]. При этом графен оказался однородно распределен в матрице меди. Однако такие методы упрочнения неизбежно приводят к снижению модуля упругости и пластичности получаемых композитов.

В [9-11] отмечается, что возникновение и рост нанодвойникованных структур в процессе осаждения (химического или физического) позволяет добиться требуемого баланса между прочностью, ковкостью и достаточным модулем упругости. Так, наличие нанодвойников Cu в зернах медной фольги, полученной электрохимическим осаждением в импульсном режиме, позволило добиться комбинации достаточной прочности (1 ГПа) и ковкости. В [3] ультра-твердые фольги «медь-графен» ($\sim 2.5 \text{ ГПа}$) с высоким модулем упругости (137 ГПа) были получены осаждением в импульсном режиме с использованием электрохимически расщепленного оксида графена, причем их электрическая проводимость осталась на уровне значений для объемной меди. В ранних работах авторов [12-15] оптимизированы составы электролитов, а также предложены методики осаждения на постоянном токе, приводящие к получению нанодвойникованной меди, а также предложены неионные ПАВ, позволяющие стабилизировать графен в водном растворе. Было отмечено [14, 15], что поверхность композитных фольг характеризуются наличием выраженных структурных элементов – куполов размером $\sim 250 \text{ мкм}$ на поверхности. В [15] было показано, что предварительное осаждение тонкого слоя подложки меди позволяет добиться получения нанодвойникованных фольг с однородной поверхностью. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось исследование микроструктуры и механических характеристик двухслойных композитных фольг из нанодвойникованной меди с нановключениями графена, полученных методом электрохимического осаждения на постоянном токе из суспензий графит-графеновой смеси, стабилизированной добавкой неионных ПАВ.

2. Методика эксперимента

Синтез двухслойных композитных фольг из меди с добавкой графена. Для получения двухслойных композитных фольг из меди с нановключениями графена использовали методику электрохимического осаждения на постоянном токе, разработанную в [12] для осаждения нанодвойникованной меди. Для этого готовили одномолярный водный раствор сульфата меди растворением кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марка х.ч.) в дистиллированной воде при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. К приготовленному раствору добавляли рассчитанное количество этилового спирта для получения

концентрации 37,5 мл/л и, далее, подкисляли серной кислотой до pH=1. В качестве источника графена использовалась коммерчески доступная графит-графеновая смесь производства компании Актив-Нано (Россия), полученная методом низкотемпературного расщепления графита. Для стабилизации графит-графеновой смеси, добавляемого в приготовленный водно-спиртовой раствор сульфата меди, были выбраны неионные ПАВ - полиакриловая кислота и Pluronic F-127. Критериями выбора ПАВ являлись их достаточно большая молекулярная масса, хорошая растворимость в водных растворах и отсутствие мицеллообразования в кислой среде. Для получения суспензии заданной концентрации, графит-графеновую смесь добавляли в подготовленный раствор, содержащий неионный ПАВ. Составы исходных суспензий и нумерация полученных двухслойных образцов, полученных электрохимическим осаждением на постоянном токе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав исходных суспензий графит-графеновой смеси и номера образцов, полученных в ходе электрохимического осаждения.

Номер образца	концентрация графит-графеновой смеси, г/л	Концентрация ПАВ, ppm
ПАВ – Pluronic F-127		
1	0,05	25
2	0,1	25
3	0,1	50
4	0,25	50
5	0,25	100
6	0,5	50
7	0,5	100
ПАВ – полиакриловая кислота, ПАК		
8	0,05	25
9	0,1	25
10	0,1	50
11	0,1	100

Электрохимическая ячейка, использованная в процессе осаждения, подробно описана в работах [12,13]. Электроды изготавливали в виде параллельных пластин из меди и нержавеющей стали для анода и катода, соответственно и располагали на расстоянии 30 мм друг от друга, площадь анода в 16 раз превышала площадь катода. Осаждение слоя подложки нанодвойниковонной меди проводили на постоянном токе 0,25 А в течение 30 минут из подкисленного раствора сульфата меди без добавок ПАВ и графена. По окончании осажденный слой подложки промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего сразу же высушивали. Далее, также на постоянном токе осаждали слой композита ($I= 0,25$ А, 2 часа). Полученный таким образом образец опять промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего высушивали.

Исследование композитных фольг из меди с добавкой графена. Микроструктуру полученных фольг определяли с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Zeiss Supra V-55). Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены изображения обратной стороны фольг (атомно-силовой микроскоп “easyScan”, Nanosurf). Для исследования поверхности фольг Cu использовали бесконтактный режим. У всех образцов сканировалась область

площадью 100 мкм² с разрешением 390 нм (256×256 точек), время сканирования одной строки составляло 2 секунды.

Фазовый состав фольг изучали методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD-6000, Cu-K α излучение $\lambda=1,54$ Å при комнатной температуре). Установление соответствующей аллотропной модификации углерода проводили методом Рамановской спектроскопии (SENTERRA, T64000, длина волны возбуждающего излучения 488 нм, ускоряющее напряжение 40 В). Механические характеристики медных пленок определяли методом наноиндентирования (NanoTest 600 фирмы MicroMaterials с индентором Берковича). Наноиндентирование проводили в циклическом режиме, причем каждый эксперимент состоял из 4 циклов нагрузки-разгрузки с максимальными нагрузками 5, 10, 15, 20 мН и скоростью индентирования 1 мН/с. Твердость и приведенный модуль упругости исследуемых образцов рассчитывали по методике Оливера – Фара [16].

3. Результаты и их обсуждение.

Фазовый состав композитных фольг. На Рис. 1, для примера, приведены дифрактограммы образцов 4 и 10 двухслойных композитных фольг, осажденных из суспензий с добавками Pluronic F-127 и ПАК, соответственно.

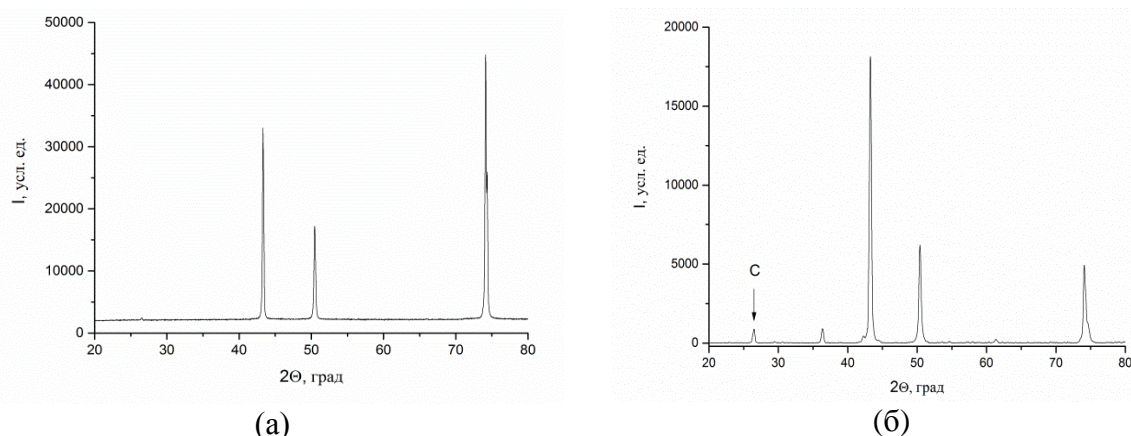


Рис. 1. Данные РФА образцов (а) 4 и (б) 10.

Как видно из Рис. 1а, образец 4 двухслойной композитной фольги, полученной из суспензии с содержанием 50 ppm Pluronic F-127 и 0.25 г/л графит-графеновой смеси, является однофазными. Также на дифрактограмме наблюдается многократное усиление интенсивности рефлексов при $2\theta=51$ и 74° , что свидетельствует о наличии преимущественной ориентации кристаллов меди в фольге, что связано, по всей видимости, с наличием двойникованной меди в структуре образца. Прецизионные исследования структуры, проведенные ранее авторами в [15] методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции отраженных электронов (EBSD) позволили подтвердить это предположение. Было отмечено, что использование Pluronic F-127 позволяет добиться получения микроструктуры с фракцией зерен, обладающих углом разориентировки 60° , т.е. являющимися двойниками, порядка 50 %. Действительно, при образовании двойников сохраняется закономерная ориентировка относительно главных кристаллографических направлений, а в случае медных матриц угол разориентировки составляет 60° . Схожие результаты были получены для всех образцов, синтезированных с использованием суспензий, содержащих Pluronic F-127. Данные об интенсивности рефлексов при $2\theta=51^\circ$ и 74° на дифрактограммах образцов 1-7 по сравнению с интенсивностью рефлексов на дифрактограммах меди без преимущественной ориентации в структуре приведены в таблице 2. Как можно видеть

из таблицы, наибольшее усиление интенсивностей проявляется для образцов 4, 5 и 7 (~10-15 раз).

Таблица 2. Интенсивности рефлексов при $2\Theta=51^\circ$ и 74° на дифрактограммах образцов 1-7 и 10 (без усиления рефлексов), усл. ед.

$2\Theta, ^\circ$ \ № обр.	1	2	3	4	5	6	7	10
51	19212	13824	9422	17120	11634	9442	12468	6232
74	22638	28484	36228	44980	56946	28452	64154	4777

На дифрактограмме образца 10 (см. Рис. 2б, суспензия с добавкой 100 ppm ПАК) проявляется дополнительный рефлекс при $2\Theta = 26^\circ$, соответствующий углероду. По косвенным оценкам, его содержание в композитной фольге составляет не менее 5 вес.%. Схожие данные были получены для всех образцов фольг, полученных из суспензий с добавкой ПАК. Установление наличия графена в образцах 1-7, а также однозначная идентификация аллотропной модификации углерода в образцах 8-11 были проведены методом Рамановской спектроскопии. Для образцов 3, 8 и 11 Рамановские спектры не были получены в связи с высокой люминесценцией. На Рис. 3 приведены рамановские спектры образцов 2 и 10, полученных электрохимическим осаждением суспензий, стабилизированных Pluronic F-127 и ПАК, соответственно.

Как можно видеть из Рис. 2, электрохимическое осаждение из суспензий различного состава, стабилизированных как Pluronic F-127, так и полиакриловой кислотой, сопровождается конверсией графита в графен и его вхождением в медную матрицу. Поскольку интенсивность G пика выше интенсивности 2D пика при 2740 cm^{-1} , то можно сделать вывод о том, что

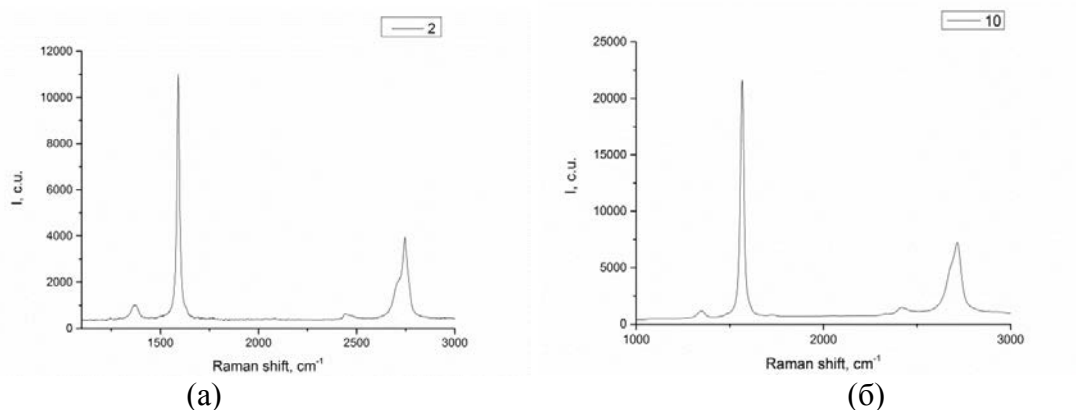


Рис. 2. Рамановские спектры образцов (а) 2 и (б) 10.

значительное количество графена присутствует в фольге виде нановключений т.е. флейков, состоящих из 4-6 слоев. Наличие дополнительных пиков при $\sim 2438 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о разупорядоченной ориентации слоев графена во флейках относительно друг друга. Схожие результаты были получены для всех образцов. Повышение содержания графит-графеной смеси и концентрации ПАВ в суспензии способствует сдвигу интенсивности G пика от 1591 до 1578 cm^{-1} в образцах 3-7, что позволяет судить о повышении содержания графена в виде моно- и бислоев в получаемых композитных фольгах. Сравнение интенсивности пиков на спектрах образцов позволяет оценить содержание графена в получаемых композитных покрытиях. Наибольшее количество графена содержится в образцах 2, 4, 7 и 10 соответственно. Таким образом, в случае использования Pluronic F-127 максимальное

вхождение графена в структуру медной матрицы наблюдалось при соотношении графит-графеновая смесь: ПАВ = 0.1 г/л:25 ppm. В случае ПАК, это соотношение составило 0.1 г/л:100 ppm.

Микроструктура композитных фольг. На Рис. 3 для примера приведены микрофотографии СЭМ поверхности двухслойных композитных фольг, полученных из суспензий с различной концентрацией графит-графеновой смеси и концентрацией Pluronic F-127.

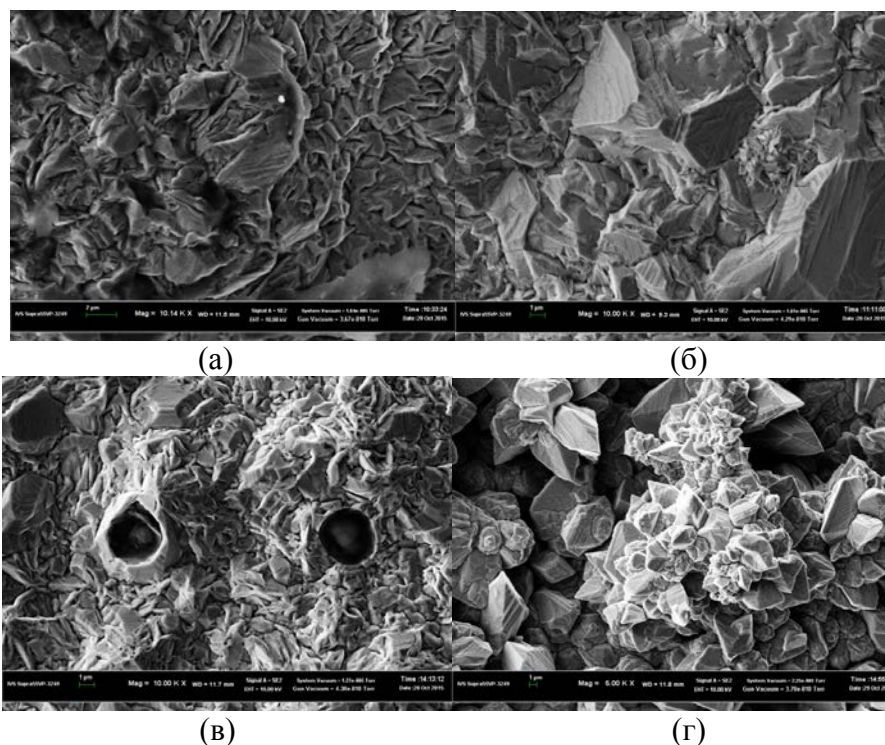


Рис. 3. Данные СЭМ образцов фольг (а)-(в) 1-3 и (г) 6 полученных электрохимическим осаждением из суспензий различного состава с добавкой Pluronic F-127.

Как можно видеть из представленных микрофотографий, поверхность композитных фольг, полученных электрохимическим осаждением из суспензий, содержащих Pluronic F-127, отличается высокой степенью сплошности и однородности. Необходимо отметить отсутствие выраженных сферических элементов – «куполов» и полостей между ними на поверхности композитного покрытия, как это наблюдалось авторами ранее в [14] для композитных фольг «медь-графен», осажденных напрямую на стальной электрод. Предварительное осаждение тонкого слоя меди (подложки) позволяет нивелировать разницу между параметрами кристаллической решетки железа, как основного компонента стали, и меди, которые составляют 2.866 и 3.615 Å, соответственно [17], что, наряду с текстурированностью материала катода, и является причиной возникновения центров особых роста и формирования «куполов». Отсутствие выраженных включений в структуре композитной фольги косвенно свидетельствует о том, что в процессе осаждения не происходит слипания частиц графит-графеновой смеси с образованием крупных агломератов в процессе приготовления или электрохимического осаждения, а также соосаждения Pluronic F-127, графена и меди из суспензии. Микроструктура поверхности двухслойных фольг в значительной степени зависит от состава исходных суспензий.

Добавление небольших количеств графит-графеновой смеси и ПАВ приводит к получению однородной структуры, характеризующейся низкой шероховатостью (Рис. 3а). Pluronic F-127 является неионным ПАВ. Его добавление повышает вязкость

суспензии и, таким образом, позволяет стабилизировать графит-графеновую смесь в растворе сульфата меди. По всей видимости, это способствует замедлению скорости осаждения и появлению большого количества зародышей кристаллической фазы, и их одновременному росту. Повышение концентрации графит-графеновой смеси в два раза при неизменности концентрации ПАВ приводит к формированию отдельных крупных кристаллов меди в структуре фольги, что, вероятно связано с дестабилизацией суспензии, и появлению особых точек – центров роста на поверхности медной подложки. Примечательно, что при последующем увеличении концентрации ПАВ до 50 ppm рост крупных кристаллов меди оказывается элиминирован. Однако сплошность фольги нарушается, что указывает на неоптимальное соотношение графит-графеновой смеси и ПАВ в растворе. Дальнейшее увеличение содержания графит-графеновой смеси приводит к образованию мелкозернистой структуры, состоящей из гексагональных кристаллов меди с линейными размерами 0.5-10 μm . Как видно из Рис. 3г, рост кристаллов происходит по преимущественным кристаллографическим направлениям, что может быть объяснено с позиции двойникования кристаллов меди. В пользу высказанного предположения говорит также тот факт, что обычно медь кристаллизуется с образованием кубической гранецентрированной решетки.

В случае использования полиакриловой кислоты (ПАК) для стабилизации графит-графеновой суспензии, предварительное осаждение слоя чистой меди на катоде также позволяет элиминировать процесс роста куполов на макроуровне. Однако на микроуровне поверхность фольги отличается высокой шероховатостью за счет наличия куполов размером 5-20 μm . Микрофотографии СЭМ для образцов 8-12 композитных фольг, полученных электрохимическим осаждением из суспензий различного состава с добавкой ПАК, представлены на Рис. 4.

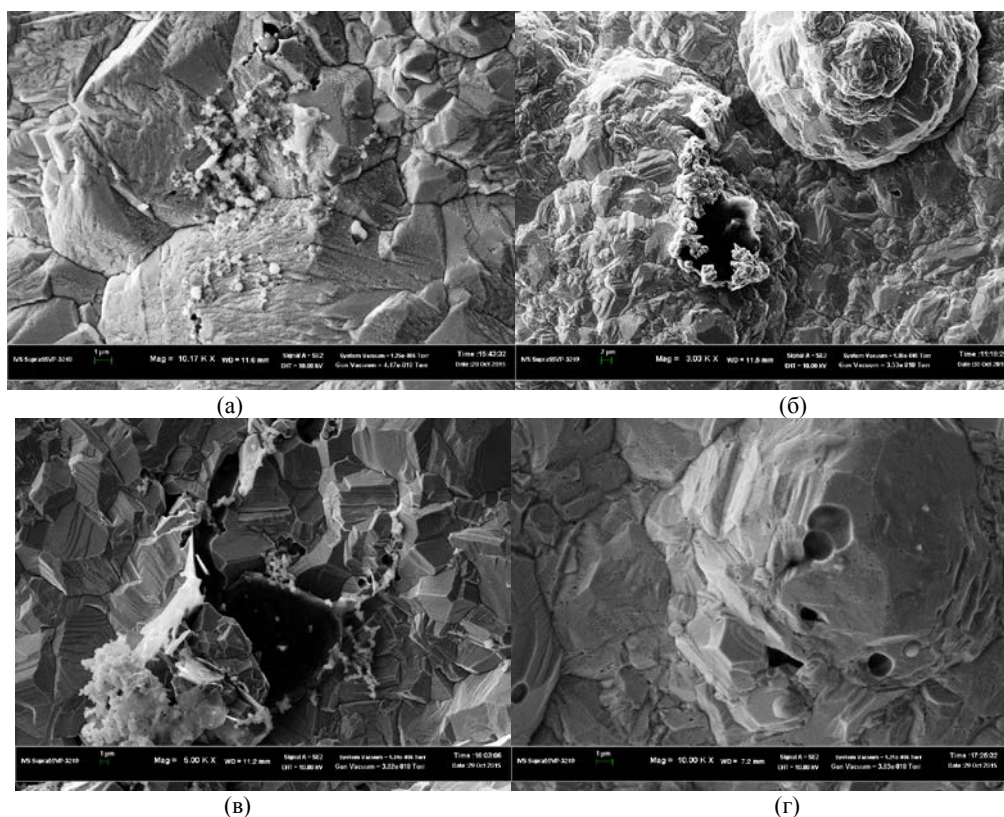


Рис. 4. Данные СЭМ образцов (а)-(г) 8-12, полученных электрохимическим осаждением из суспензий различного состава с добавкой ПАК.

Как можно видеть из рисунка, микроструктура всех образцов, полученных электрохимическим осаждением композитных фольг из меди с нановключениями графена на медную подложку из суспензий, содержащих полиакриловую кислоту, является неравномерной и характеризуется значительным количеством дефектов различной природы. Кроме того, поверхность композитных фольг 8-12 оказывается загрязнена ПАК. Добавка полиакриловой кислоты также повышает вязкость суспензии, но в отличие от Pluronic F-127 электролиз сопровождается захватом ПАВ из суспензии и его осаждением совместно с кристаллами меди и частицами графит-графеновой смеси. Наличие включений ПАВ и дефектов в структуре композита приводит к появлению особых точек роста, случайным образом распределенных по поверхности растущей фольги, что и приводит к неравномерности структуры ее поверхности. Действительно, дальнейшее увеличение концентрации ПАК с 25 до 100 ppm в исходной суспензии приводит к формированию полостей, и далее, пор (Рис. 4б-г) на поверхности композита. Полученные данные СЭМ находятся в соответствии с результатами АСМ, полученными для обратной стороны образцов фольг. На Рис. 5 приведены микрофотографии АСМ обратной стороны образцов 1 и 3.

Из Рис. 5а видно, что микроструктура обратной стороны образца 1, полученного из суспензии с минимальным содержанием графит-графеновой смеси и Pluronic F-127, является однородной, в то время как микроструктура обратной стороны остальных образцов (Рис. 5б) характеризуется наличием приоритетного направления роста кристаллов меди в композитном слое, по всей видимости, обусловленным двойникованием. Осаждение тонкой медной подложки из водно-спиртового раствора сульфата меди позволяет создать буферный слой, позволяющий перейти от объемноцентрированной решетки железа к гранецентрированной решетке меди, и таким образом, снизить дефектность второго композитного слоя на основе меди. Добавка ПАВ (Pluronic F-127) увеличивает вязкость суспензии, снижая, таким образом, скорость осаждения. Однако введение небольшого количества ПАВ (25 ppm) недостаточно для существенного снижения скорости осаждения. При этом ионы меди из раствора не успевают переориентироваться и занять наиболее выгодные позиции на осаждаемой поверхности, что и приводит к получению однородной поверхности, как это наблюдается в случае образца 1. Увеличение концентрации Pluronic F-127 до 50 ppm приводит к снижению скорости осаждения, достаточному для того, чтобы осаждение ионов меди происходило по определенным кристаллографическим направлениям, заданным плоскостью двойникования.

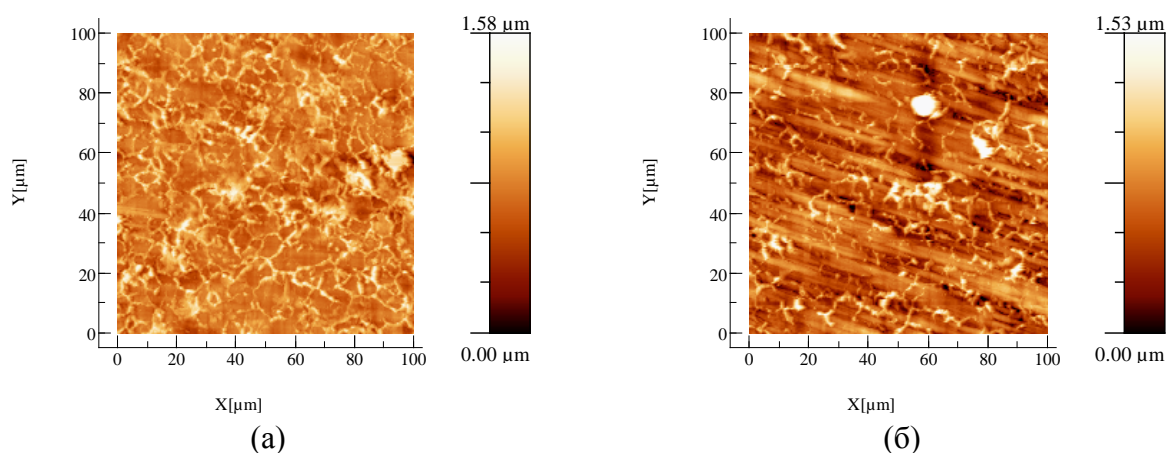


Рис. 5. АСМ изображения обратной стороны двухслойных композитных фольг (а) 1 и (б) 3, полученных из суспензий, стабилизированных Pluronic F-127. Область с разностью потенциалов 0 – 30 мВ выделена черным цветом.

Принципиально иная картина микроструктуры обратной стороны композитов наблюдается для образцов, полученных осаждением из суспензий с добавкой ПАК. На Рис. 6-9 представлены АСМ изображения, а также реконструкции поверхности обратной стороны двухслойных композитных фольг 8-11 и диаграммы распределения высот шероховатости поверхности.

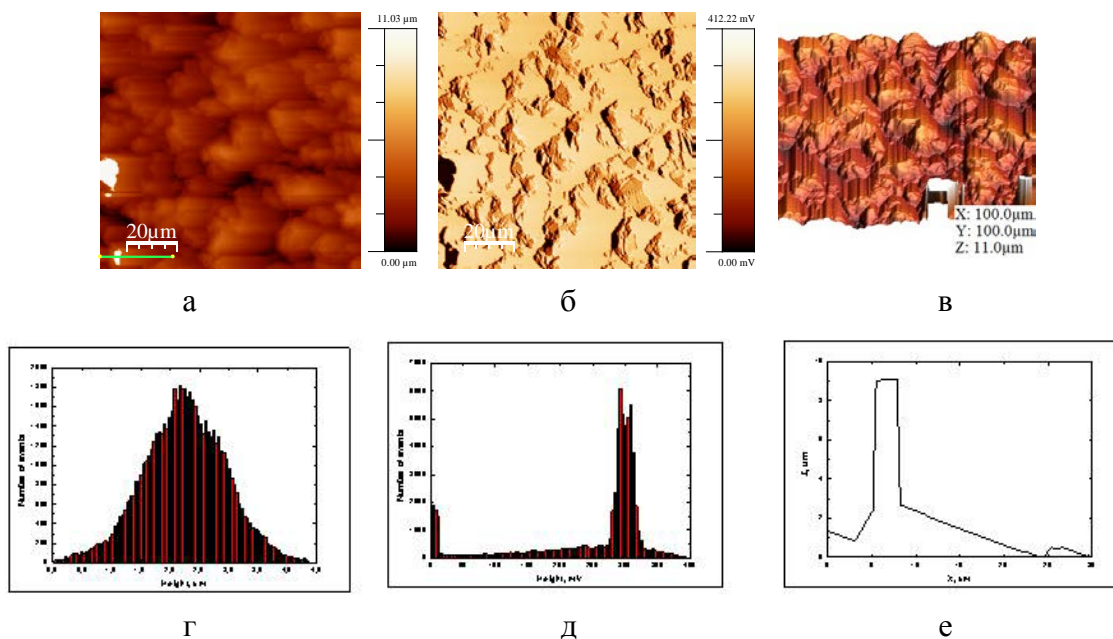


Рис. 6. (а) - (в) АСМ – изображения топографии поверхности и поверхностного потенциала обратной стороны образца 8, (г) - (е) диаграммы распределения высоты и разности потенциалов поверхности фольги. Область с разностью потенциалов 0 – 30 мВ выделена черным цветом.

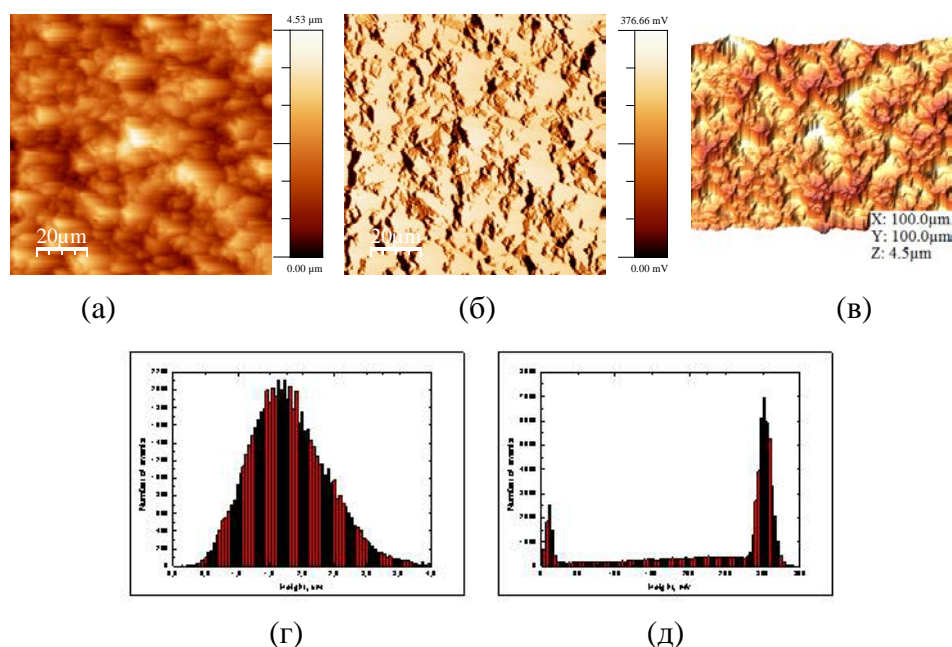


Рис. 7. (а) - (в) АСМ – изображения топографии поверхности и поверхностного потенциала обратной стороны образца 9, (г) диаграммы распределения высоты и (д) разности потенциалов поверхности фольги. Область с разностью потенциалов 0 – 30 мВ выделена черным цветом.

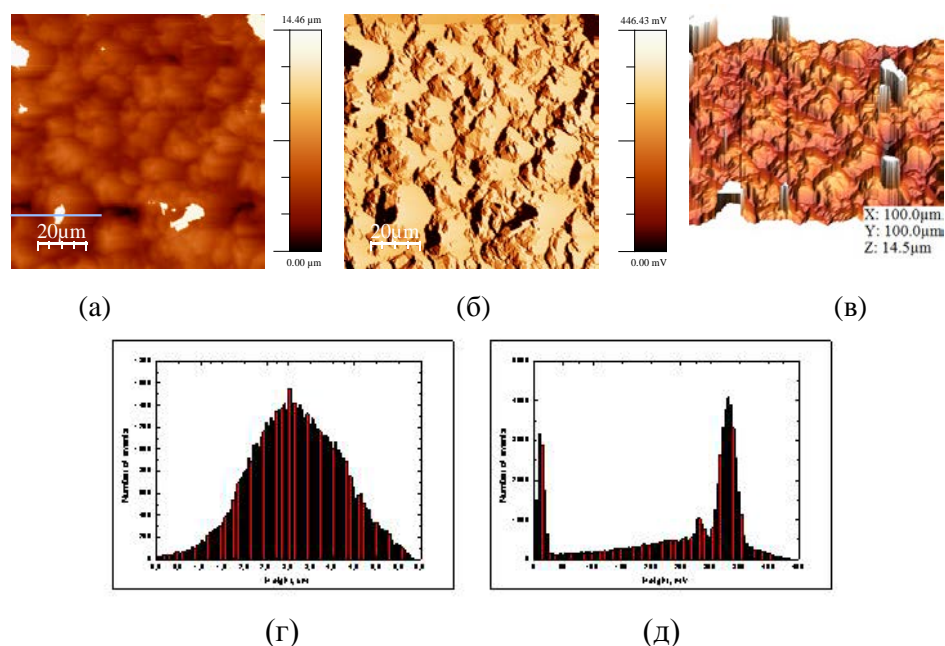


Рис. 8. (а) - (в) АСМ – изображения топографии поверхности и поверхностного потенциала обратной стороны образца 10, (г) диаграммы распределения высоты и (д) разности потенциалов поверхности фольги. Область с разностью потенциалов 0 – 30 мВ выделена черным цветом.

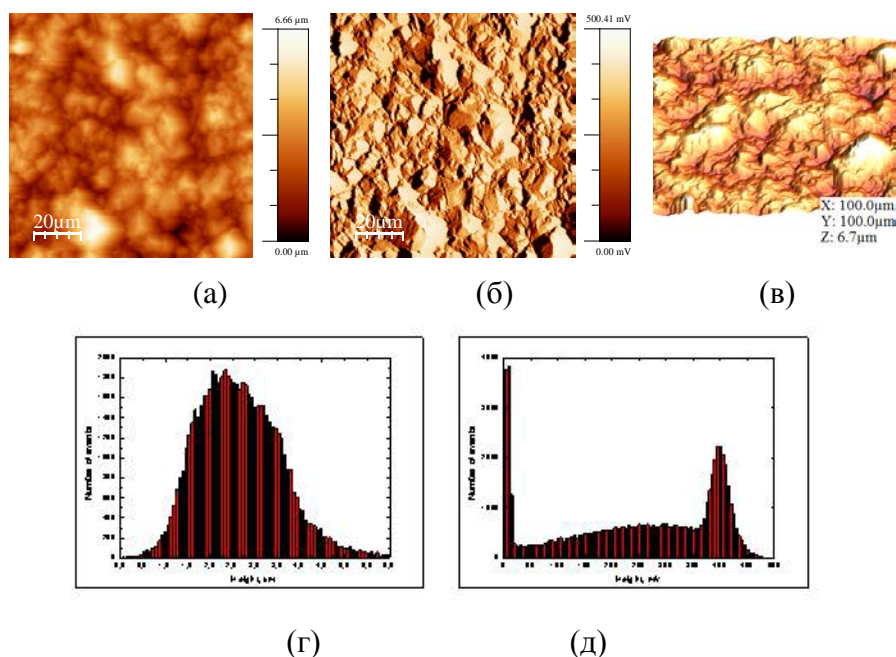


Рис. 9. (а) - (в) АСМ – изображения топографии поверхности и поверхностного потенциала обратной стороны образца 11, (г) диаграммы распределения высоты и (д) разности потенциалов поверхности фольги. Область с разностью потенциалов 0 – 30 мВ выделена черным цветом.

Из представленных данных на Рис. 6(а-в)–9(а-в) видно, что обратная сторона поверхности образцов характеризуется высокой шероховатостью и неравномерностью распределения потенциала. Степень шероховатости возрастает с увеличением содержания ПАК от 8.2 % для покрытия 8, полученного осаждением из суспензии с содержанием 25 ppm до 15.7 % для покрытия 11, полученного осаждением из суспензии

с содержанием 100 ppm. Для всех образцов фольг диаграммы распределения высот структурных элементов имеют форму, сходную с нормальным распределением Гаусса (Рис. 6(д)–9(д)). Их отличие состоит только в средней высоте структурных элементов (663, 442, 1122 и 1138 нм для образцов 8-11, соответственно). В основном неравномерность распределения потенциала обусловлена шероховатостью фольги. На диаграммах распределения разности потенциалов (Рис. 6(е)–9(е)) выделяются две ярко выраженных области, характеризующиеся максимумом потенциала, что, по всей видимости, обусловлено присутствием дефектов различного типа.

Механические свойства лицевой и обратной стороны композитных фольг. Зависимости твердости и приведенного модуля упругости лицевой стороны исследуемых образцов 1-7 от контактной глубины проникновения индентора в образец показаны на Рис. 10, а результаты механических испытаний образцов 1-7 представлены в таблице 2. Погрешность измерений всех образцов составила $\approx 30\%$. Погрешность измерений твердости и приведенного модуля упругости обратной стороны медной фольги для всех образцов составила $\approx 10\%$.

Как можно видеть из Рис. 10а, для всех образцов, полученных из суспензий, содержащих Pluronic F-127, значения микротвердости лежат в пределах 1.3-1.7 ГПа. Полученные данные существенно выше микротвердости фольги из объемной микроразмерной меди и близки к значениям для фольги из двойникованной меди [3,17]. Исключение составляет образец 6, микротвердость которого близка к значению для объемной меди. Необходимо отметить, что помимо наблюдаемого упрочнения образцы фольг 1, 3, 7 обладают значительным модулем упругости, который практически не зависит от глубины индентирования. Для образца 2 модуль упругости уменьшается в ~ 2 раза с увеличением контактной глубины индентирования с 350 до 800 нм. Сопоставление данных РФА, АСМ, Рамановской спектроскопии и механических свойств полученных двухслойных композитных фольг позволяет сделать вывод о том, что для образцов 1, 3 и 7 наблюдаемое упрочнение в сочетании со значительным модулем упругости происходит за счет одновременного вхождения графена в структуру композита и роста двойников. Как отмечается в [18] повышение модуля упругости может быть связано с тем, что рост двойников имеет место в плоскости, перпендикулярной осаждению, что подтверждается данными АСМ. В случае образца 2 упрочнение достигается, по всей видимости, в основном за счет внедрения значительного количества графена в структуру фольги и в меньшей степени за счет двойникования.

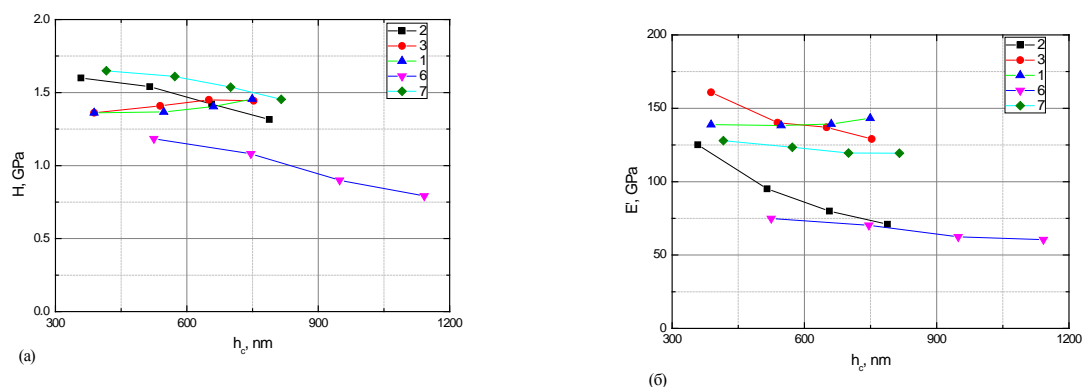


Рис. 10. Зависимость средней микротвердости медных фольг от контактной глубины индентирования (а), зависимость среднего приведенного модуля упругости от контактной глубины индентирования (б).

Зависимость микротвердости обратной стороны медных фольг и приведенного модуля от контактной глубины индентирования приведена на Рис. 11.

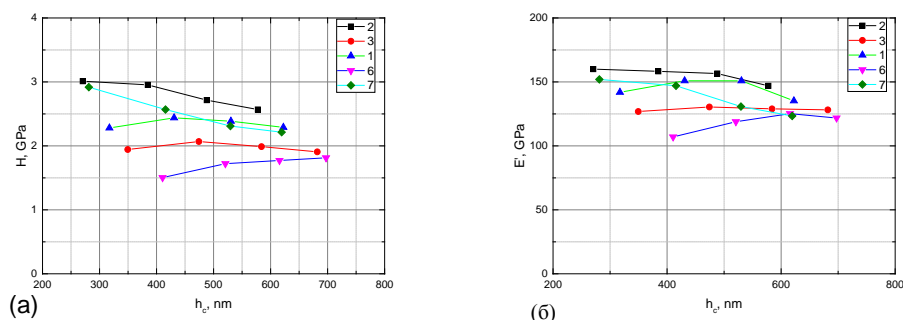


Рис. 11. Зависимость (а) микротвердости обратной стороны композитных фольг из меди 1-7 от контактной глубины индентирования и (б) зависимость приведенного модуля упругости обратной стороны медных фольг от контактной глубины индентирования.

Необходимо отметить высокие значения механических характеристик обратной стороны композитных фольг. Интересно отметить, что микротвердость обратной стороны всех образцов фольг возрастает в 1.5-2 раза.

Таблица 3. Результаты наноиндентирования лицевой стороны исследуемых образцов с минимальным разбросом значений твердости.

Номер образца	Глубина проникновения, нм	Твердость, ГПа	Приведенный модуль упругости, ГПа	Модуль упругости при $\nu=0,32$, ГПа	Контактная жесткость, нм/мН	Параметр упругого восстановления
2	425	1,22	105,7	104,5	3,99	0,0367
	595	1,27	83,6	80,9	3,65	0,0484
	747	1,22	71,7	68,7	3,41	0,0542
	888	1,16	64,4	61,3	3,20	0,0572
3	397	1,38	156,5	162,7	2,87	0,0280
	555	1,42	136,2	138,7	2,37	0,0332
	671	1,46	133,0	135,1	2,01	0,0349
	778	1,45	125,2	126,2	1,84	0,0369
1	401	1,36	134,3	136,5	3,32	0,0323
	565	1,37	133,7	135,9	2,37	0,0325
	683	1,40	134,8	137,1	1,94	0,0332
	774	1,46	138,5	141,4	1,67	0,0334
6	550	0,76	41,1	38,3	8,12	0,0590
	757	0,83	34,0	31,5	7,25	0,0777
	994	0,74	24,8	22,8	7,69	0,0956
	1217	0,66	22,6	20,7	6,88	0,0928
7	379	1,54	135,0	137,4	3,51	0,0362
	536	1,52	150,4	155,4	2,22	0,0321
	637	1,62	150,4	155,4	1,87	0,0342
	774	1,46	135,2	137,6	1,71	0,0343

В случае образцов 1 и 2 эти значения достигают 3 ГПа (с максимальным оцененным содержанием графена). При этом значение модуля упругости образца 2 также оказывается максимальным по сравнению с данными для других образцов. Полученные данные подтверждают высказанное предположение о том, что упрочнение слоя композитной фольги из меди достигается, по всей видимости, в основном за счет

внедрения значительного количества графена в структуру фольги и в меньшей степени за счет двойникового меди. Стоит отметить, что данные по микротвердости композитных фольг из меди, полученные в данной работе превосходят данные [3,7] микротвердости фольг, полученных в импульсном режиме. Таким образом, осаждение тонкого буферного слоя подложки эффективно снижает дефектность структуры медной фольги и при низких скоростях осаждения позволяет инициировать рост двойникованных кристаллов меди. Получение композитной фольги сопровождается дальнейшим ростом двойникованных кристаллов и вхождением графена в межзеренные границы.

Зависимости твердости и приведенного модуля упругости композитных медных фольг 8-11 от глубины погружения приведены на Рис. 12.

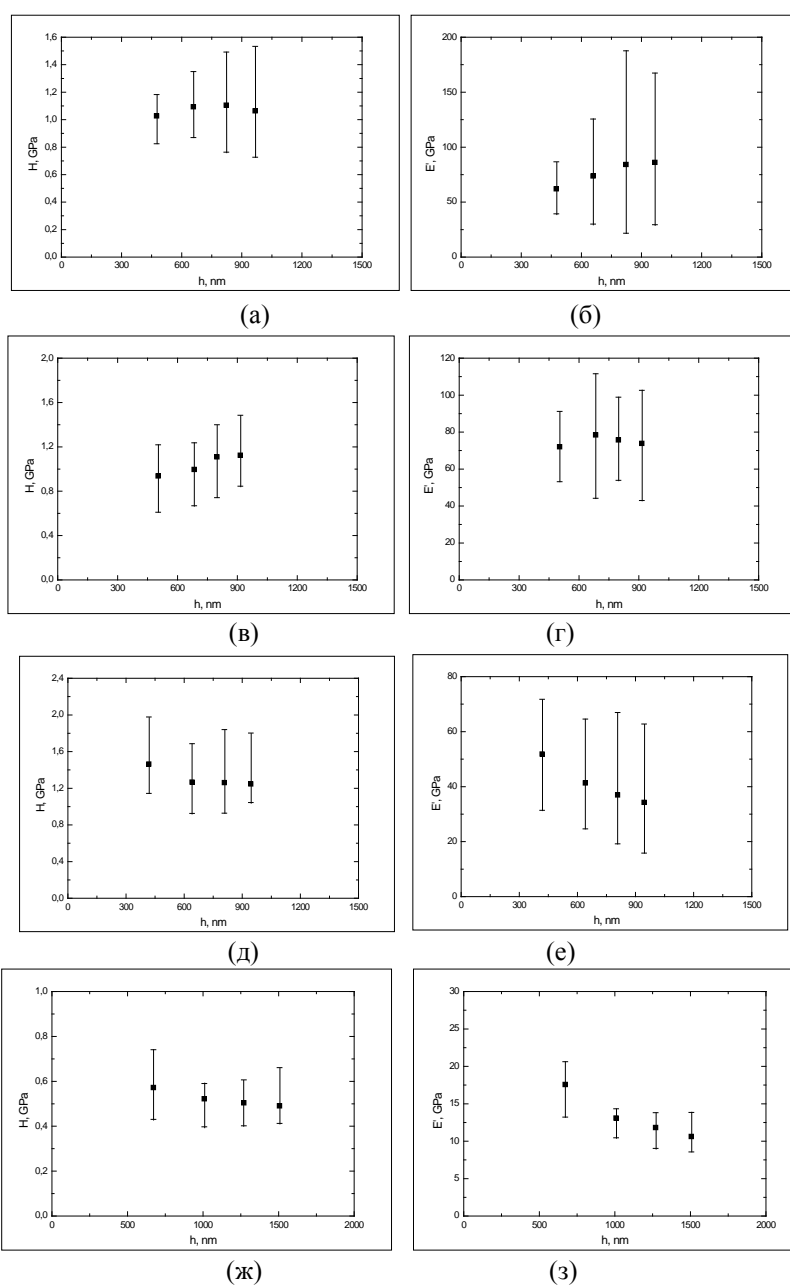


Рис. 12. Столбец слева: (а) – (ж) зависимость микротвердости обратной стороны композитных фольг из меди 8-11 от контактной глубины индентирования; столбец справа (б) – (з) зависимость приведенного модуля упругости обратной стороны композитных медных фольг от контактной глубины индентирования (б).

Как можно видеть из представленных данных механических характеристик композитных фольг, полученных из суспензий с добавкой ПАК ниже, чем при использовании Pluronic F-127. Большой разброс экспериментальных данных связан с высокой шероховатостью поверхности образцов. Максимальные значения микротвердости были получены для фольги 10, характеризующегося по данным Рамановской спектроскопии максимальным вхождением графена в структуру. При этом модуль упругости этого образца оказался довольно низким, что позволяет предположить, что упрочнение происходит за счет внедрения графена в структуру покрытия.

4. Выводы

Показано, что предварительное осаждение медной подложки нивелировать разницу между параметрами решетки растущей медной фольги и материала электрода, что инициирует рост двойников при осаждении из суспензий, содержащих Pluronic F-127. Методом Рамановской спектроскопии доказано, что применение Pluronic F-127 и ПАК способствует эффективному вхождению нановключений графена в структуру меди. Методами РФА, АСМ, Рамановской спектроскопии показано, что наблюдаемое упрочнение двухслойных композитных фольг из меди, полученных из суспензий содержащих Pluronic F-127, в сочетании с высоким модулем упругости происходит за счет одновременного вхождения графена в структуру композита и роста двойников меди.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К). Рамановская спектроскопия проведена с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследований».

Литература

- [1] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semench, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [2] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.
- [3] C.L. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapati, T.N. Rao, G. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [4] Upadhyaya, G.S. Upadhyaya // *Materials & Design* **16** (1995) 41.
- [5] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // *Science* **306** (2004) 666.
- [6] Da Kuang, L. Xua, L. Liua, W. Hua, Y. Wua // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [7] K. Jagannadham // *Metallurgical and Materials Transactions B* **43B** (2012) 316.
- [8] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [9] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu // *Science* **304** (2004) 422.
- [10] Y.F. Shen, L. Lu, Q.H. Lu, Z.H. Jin, K. Lu // *Scripta Materialia* **52** (2005) 989.
- [11] X. Zhang, A. Misra, H. Wang, T.D. Shen, M. Nastasi, T.E. Mitchell // *Acta Materialia* **52** (2004) 995.
- [12] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [13] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, A.S. Graschenko, A.V. Osipov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 61

- [14] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 382
- [15] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov, I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **45** (2016) 1.
- [16] W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research* **7** (1992) 1564.
- [17] PDF database, release 2, 2012.
- [18] Z.S. You, L. Lu, K. Lu // *Acta Materialia* **59** (2011) 6927.

STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF TWO-LAYER FOILS OF NANOTWINNED COPPER WITH GRAPHENE NANOCINCLUSIONS

O.Yu. Kurapova^{1,2}, V.G. Konakov^{1,2,3*}, A.S. Grashchenko³, N.N. Novik^{1,2,4},
S.N. Golubev⁴, A.V. Orlov¹, I.A. Ovid'ko^{1,2,3}

¹Peter the Great St Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia

³Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, 199178, Russia

⁴Scientific and Technical Center "Glass and ceramics", 20 lit. A, 9 linia V.O., St. Petersburg, 199004, Russia
e-mail: glasscer@yandex.ru

Abstract. Two-layer foils of nanotwinned copper with graphene nanoinclusions were fabricated by electrochemical deposition from 1M CuSO₄*6H₂O aqueous solution containing graphene-graphite mixture stabilized by non-ionic surfactants (Pluronic F-127 and Polyacrylic acid - PAC). The microstructure of the outer foils surface was examined by Scanning Electron Microscopy, the microstructure of the inner foils surface was characterized by Atomic Force Microscopy. XRD analysis proved that the deposition of the thin copper layer on the wafer in case of suspension stabilized by Pluronic F-127 surfactant results in the nanotwinned copper growth. Raman Spectroscopy showed that the use of stabilized suspensions provides the graphene insertion into the foils in a form of nanoinclusions i.e. flakes with 4-6 graphene layers. The amount of graphene in the foils depends on the composition of the graphene-graphite suspension and on the surfactant type. Nanoindentation tests were carried out for both inner and outer surfaces of the foils. The microhardness of inner surface of the foils fabricated using the suspension stabilized by Pluronic F-127 surfactant lies in the range of 2 to 3 GPa, while the elastic modulus exceeds 100 GPa.

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie 9.1964.2014/K). Raman spectroscopy was performed at the Research park of St. Petersburg State University Center for Optical and Laser Research.

References

- [1] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semench, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [2] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.

- [3] C.L. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapati, T.N. Rao, G. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [4] Upadhyaya, G.S. Upadhyaya // *Materials & Design* **16** (1995) 41.
- [5] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov // *Science* **306** (2004) 666.
- [6] Da Kuang, L. Xua, L. Liua, W. Hua, Y.Wua // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [7] K. Jagannadham // *Metallurgical and Materials Transactions B* **43B** (2012) 316.
- [8] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [9] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu // *Science* **304** (2004) 422.
- [10] Y.F. Shen, L. Lu, Q.H. Lu, Z.H. Jin, K. Lu // *Scripta Materialia* **52** (2005) 989.
- [11] X. Zhang, A. Misra, H. Wang, T.D. Shen, M. Nastasi, T.E. Mitchell // *Acta Materialia* **52** (2004) 995.
- [12] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [13] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, A.S. Graschenko, A.V. Osipov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 61
- [14] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 382
- [15] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov, I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **45** (2016) 1.
- [16] W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research* **7** (1992) 1564.
- [17] PDF database, release 2, 2012.
- [18] Z.S. You, L. Lu, K. Lu // *Acta Materialia* **59** (2011) 6927.