

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ

А.Я. Колпаков\*, Н.В. Камышанченко, М.Е. Галкина

Россия, Белгородский государственный университет  
308015, Белгород, ул. Победы, 85

Азотсодержащие углеродные пленки толщиной порядка 1,0 мкм получены импульсным вакуумно-дуговым распылением графитового катода при напуске азота в вакуумную камеру до давления 0,01 Па и 0,1 Па и температурах подложки 50 °С, 100 °С и 150 °С. Проводили отжиг тестовых образцов в атмосфере воздуха в диапазоне температур 150 - 475° С. Величины внутренних напряжений определяли по величинам прогиба образцов с покрытием по формуле Стоуни. Установлено, что зависимости изменения внутренних напряжений при отжиге имеют сильную корреляционную связь с параметрами процесса формирования пленок. Предложено объяснение влияния азота, температуры подложки и последующего отжига на изменение величины внутренних напряжений сжатия.

### ВВЕДЕНИЕ.

Отжиг углеродных покрытий, полученных в термодинамически неравновесных условиях, а именно при низких температурах подложки, а также в условиях ионной бомбардировки растущего конденсата, позволяет снизить величину внутренних напряжений сжатия и, кроме того, получить информацию о влиянии параметров осаждения конденсатов на его физико-механические свойства [1].

Синтез азотсодержащих тонких пленок углерода привлекает внимание многих исследователей, начиная с теоретического предположения о том, что при азотировании аморфного углерода происходит образование сверхтвердой структуры  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, которая является одной из модификаций нитрида углерода и структура ее подобна  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [2]. Азотсодержащие пленки углерода характеризуются эластичностью и хорошими трибологическими свойствами [3]. Используют различные методы для получения азотсодержащих углеродных пленок, такие как распыление, ионно-лучевое осаждение, имплантация ионов азота, вакуумно-дуговое осаждение и лазерная абляция. Методом импульсного вакуумно-дугового осаждения с фильтрацией плазменного потока от макрочастиц получены азотсодержащие тетраэдральные аморфные пленки (ta-C:N) [4]. Авторы пришли к выводу, что сжимающие напряжения в пленках уменьшаются при увеличении содержания азота.

Внутренние напряжения в углеродных покрытиях имеют структурный характер, и их возникновение связывают с процессами генерации и эволюции радиационных дефектов в конденсате в результате ионной бомбардировки. Температура подложки является основным параметром, влияющим на отжиг дефектов в процессе формирования покрытия.

В данной работе представлены результаты исследования отжига углеродных покрытий, полученных при различных температурах подложки и давлениях азота в вакуумной камере.

### ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Азотсодержащие углеродные покрытия были получены с помощью импульсного вакуумно-дугового источника углеродной плазмы с графитовым катодом при напуске в камеру азота. Емкостной накопитель с общей емкостью 2000 мкФ заряжали до напряжения 300 В. Частоту следования импульсов разряда регулировали в пределах от 0,5 Гц до 10 Гц для поддержания температуры подложки на заданном уровне.

---

\* kolpakov@bsu.edu.ru

Давление азота составляло 0,01 Па и 0,1 Па.

Температуру подложки измеряли с помощью термопары.

Для исследования влияния отжига на величину внутренних напряжений в азотсодержащих пленках углерода использовали полоски из нержавеющей стали толщиной 0,09 мм, шириной 7 мм и длиной 37 мм, на которые наносили азотсодержащие пленки углерода толщиной порядка 1 мкм.

В дальнейшем образцы подвергали отжигу в муфельной печи МП-2УМ в интервале температур от 150 °С до 475 °С с шагом изменения температуры 25 °С. При каждой температуре образец выдерживали в течение 1 часа. Температуру измеряли термопарой.

Методика определения внутренних напряжений подробно описана в работе [5]. Величину внутренних напряжений определяли по величине прогиба образцов, который измеряли с помощью оптического микроскопа.

Толщину пленки определяли измерением величины искусственно создаваемой «ступени» между пленкой и подложкой с использованием сканирующего зондового микроскопа «Smena-A».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

На рис. 1 приведены зависимости изменения величины внутренних напряжений в углеродных конденсатах, полученных при давлении азота в вакуумной камере 0,01 Па и 0,1 Па, от температуры отжига. Температура подложки 50 °С, частота следования импульсов 0,5 Гц.

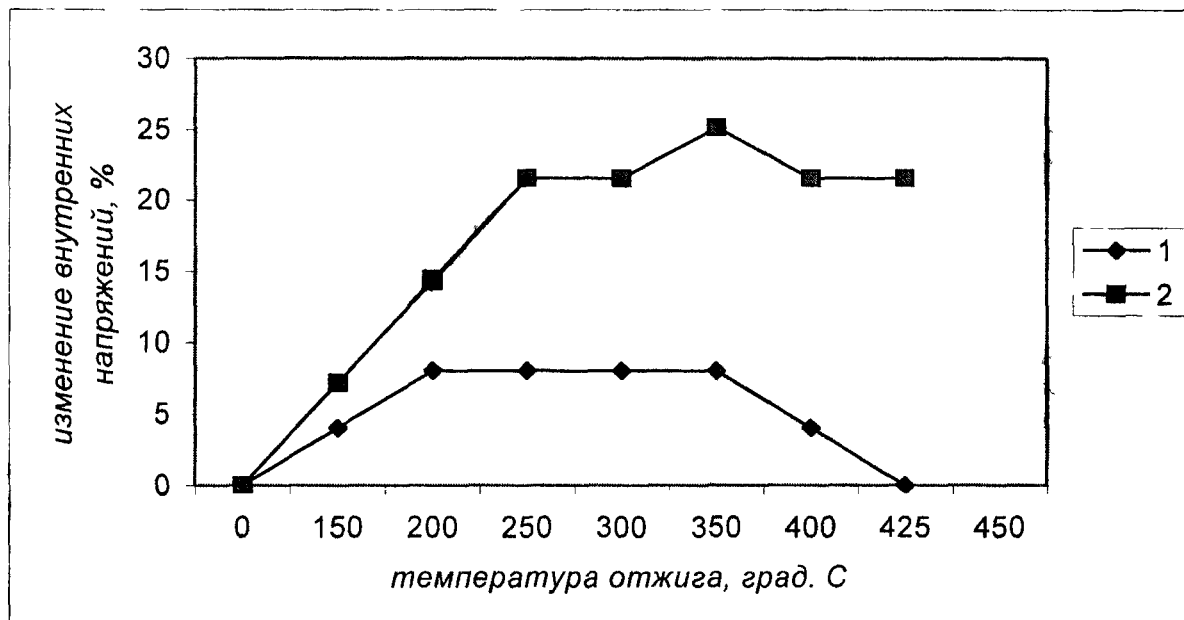


Рис. 1. Зависимости изменения величины внутренних напряжений в углеродных конденсатах, полученных при давлении азота 0,01 Па (1) и 0,1 Па (2), от температуры отжига.

Исходные величины внутренних напряжений сжатия составляли 4,2 ГПа (давление азота 0,1 Па) и 4,7 ГПа (давление азота 0,01 Па). Уменьшение величины внутренних напряжений для азотсодержащих пленок, полученных при давлении азота 0,1 Па, составляет 12 % от исходной величины внутренних напряжений. Соответствующее уменьшение величины внутренних напряжений для пленок, полученных при давлении азота 0,01 Па, составило 28%.

Известно [6], что углеродные покрытия с высоким содержанием  $sp^3$ -фазы ( $ta$ -С покрытия) характеризуются большими значениями внутренних напряжений сжатия. Можно предположить, что уменьшение величины внутренних напряжений при увеличении содержания азота, связано с интенсификацией процесса взаимодействия азота и ионов углерода, приходящих на подложку, что приводит к преобладанию  $sp^2$ -фазы в формируемом конденсате. Количество одинарных С-N связей и беспорядочно разориентированных С-С связей уменьшается по мере повышения давления азота в вакуумной камере, т.е. структура становится более упорядоченной и термически стабильной.

На рис. 2 приведена зависимость изменения величины внутренних напряжений от температуры отжига в азотсодержащих углеродных пленках, полученных при различных температурах подложки. Давление азота составляло при этом 0,1 Па.

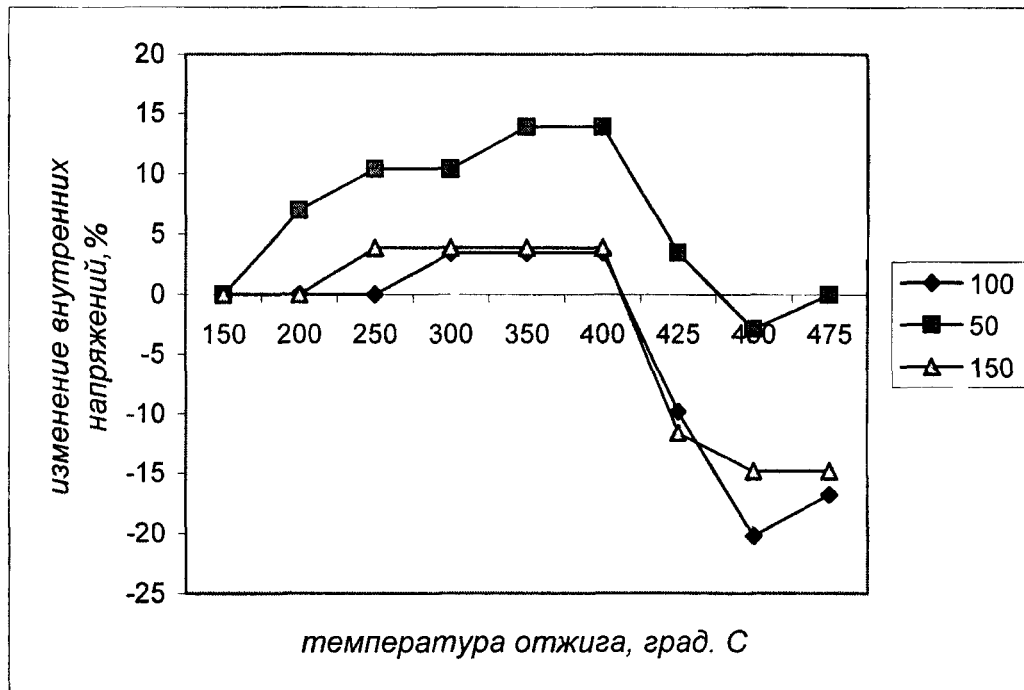


Рис. 2. Зависимость изменения величины внутренних напряжений от температуры отжига в азотсодержащих углеродных пленках, полученных при температурах подложки 50 °C, 100 °C и 150 °C

Исходные величины внутренних напряжений составляли 5 ГПа, 4 ГПа и 3,6 ГПа для азотсодержащих углеродных пленок, сформированных при температуре подложки 50 °C, 100 °C и 150 °C, соответственно. Уменьшение величины внутренних напряжений для азотсодержащих пленок, полученных при температурах подложки 100 °C и 150 °C, составило 4% от исходной величины внутренних напряжений. Соответствующее уменьшение величины внутренних напряжений для покрытия, полученного при температуре 50 °C, составило 14%. Уменьшение величины внутренних напряжений для покрытий, полученных при более высоких температурах, связано с отжигом радиационных дефектов в процессе их формирования. Характерной особенностью зависимостей, приведенных на рис. 2, является точка перегиба при 400 °C, соответствующая началу процесса повышения величины внутренних напряжений в пленках, что может быть связано со структурными изменениями в углеродных конденсатах с различным содержанием азота при их отжиге. По данным работы [7], при отжиге углеродных пленок, наблюдается образование нового типа углерод-азотных нанокластеров.

## ВЫВОДЫ.

- Характер изменения внутренних напряжений сжатия в азотсодержащих углеродных покрытиях при отжиге зависит от условий их формирования (температуры подложки и давления азота), что может быть использовано для их идентификации и экспресс-контроля свойств.
- Увеличение температуры подложки до 100 °С, напуск азота и последующий отжиг при температуре 350 °С – 400 °С позволяют снизить величину внутренних напряжений сжатия в углеродных конденсатах на 40 – 50%.
- Уменьшение внутренних напряжений сжатия связано с уменьшением количества точечных дефектов при повышении температуры подложки, напуске газа и последующем отжиге конденсата.

## Список литературы

1. *V.N. Inkin, A.Y. Kolpakov, S.I. Oukhanov, M.E. Galkina, I.U. Goncharov.* Correlation between parameters of deposition process of carbon superhard condensates and change of internal stress in them in process of annealing // Abstract book 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides&Silicon Carbide, Salzburg, Austria, 2003.
2. *Y. Liu, M.L. Cohen:* Science 245, 841(1989)
3. *Zhang X.W., N.Ke, W.Y.Cheung and S.P.Wong.* Synthesis and structure of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon thin films prepared by a pulsed filtered vacuum arc deposition // Diamond and Related, Vol.12, № 1, 2003, p.1-8.
4. *Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, J.C. Chen., Z.N. Sun, C.S. Xie* Micromechanical properties of carbon nitride films deposited by radio-frequency-assisted filtered cathodic vacuum arc // Appl.Phys. A 75, 375-380(2002).
5. *Никитин В.М., Колпаков А.Я., Галкина М.Е.* Зависимость внутренних напряжений в углеродном алмазоподобном покрытии от энергетических характеристик плазменного потока углерода // Научные ведомости, БелГУ, №2(15), 2001.
6. *Y. Lifshitz,* Diamond and Related materials, 8 (1999) 1659.
7. *Файзрахманов И.А. и др.* Синтез новых углерод-азотных нанокластеров при термическом отжиге в атмосфере азота алмазоподобных пленок углерода // Физика и техника полупроводников, 2003, том 37, вып. 2, С. 230-234

## INFLUENCE OF ANNEALING ON CHANGE OF INTERNAL STRESSES IN NITROGEN-CONTAINING CARBON FILMS

A.Y. Kolpakov, N.V. Kamyshanchenko, M.E. Galkina

Belgorod State University, Belgorod, Russia

**Abstract.** Nitrogen-containing carbon films thickness about 1,0  $\mu\text{m}$  are obtained by an impulse vacuum-arc sputtering of a graphite cathode at lap of nitrogen in vacuum chamber at pressure 0,01 Pa and 0,1 Pa and temperatures of a substrate 50 °С, 100 °С and 150 °С. A process of annealing of test samples was carried in an atmosphere of air over the range temperatures 150 – 475 °С. Values of internal stresses determined on values of a sag is samples coated by the formula of Stony. It is established, that associations of a modification of internal stresses at annealing have the strong correlation with parameters of process of shaping of films. The explanation of the mechanism influence of nitrogen, temperatures of a substrate and the subsequent annealing on a modification of value of internal compressive stresses.

**Key words:** carbon nitride, pulse cathodic vacuum arc; stress, annealing.