



УДК 537.9

## ВЛИЯНИЕ ДАЛЕНИЯ АЗОТА НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ, МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

И.В. Суджанская, А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский, И.Ю. Гончаров

Белгородский государственный университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: [sudzanskaya@bsu.edu.ru](mailto:sudzanskaya@bsu.edu.ru)

**Аннотация.** Углеродные покрытия, легированные азотом толщиной до 100 нм получены на подложках монокристаллического кремния импульсным вакуумно-дуговым методом при напуске азота в вакуумную камеру. Исследованы зависимости величины внутренних напряжений, степени шероховатости, механических свойств наноразмерных углеродных покрытий от давления азота. Установлено, что увеличение давления азота в вакуумной камере приводит к снижению внутренних напряжений сжатия в покрытии, увеличению степени шероховатости и снижению механических свойств, что связано с уменьшением доли фазы с  $sp^3$  – гибридизацией валентных электронов.

**Ключевые слова:** наноразмерные углеродные покрытия, легирование азотом, внутренние напряжения, микротвердость, трещиностойкость, морфология поверхности.

**1. Введение.** Алмазоподобные углеродные плёнки применяются в качестве защитных функциональных покрытий, так как обладают высокими механическими свойствами и трибологическими характеристиками, что обусловлено высоким содержанием фазы углерода с  $sp^3$ -гибридизацией валентных электронов (до 80%) в них [1]. Одной из эффективных областей применения этих покрытий является повышение эксплуатационных характеристик микрозондов (кантилеверов), используемых в сканирующей зондовой микроскопии. Однако высокий уровень внутренних напряжений сжатия в покрытиях ( $> 10$  ГПа) может приводить к деформации балки микрозонда [2], толщина которой не превышает 2 мкм. Для уменьшения величины внутренних напряжений сжатия в углеродных покрытиях используют термический отжиг и легирование. В качестве легирующего элемента используют азот, так как легирование углеродных пленок азотом приводит к формированию покрытий с электропроводностью, характерной для полупроводников, что является важным при использовании этих покрытий на кантилеверах, применяемых для нанолитографии [3]. С другой стороны, легирование углеродных покрытий азотом приводит к увеличению доли фазы с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электронов [4], что может приводить к увеличению степени шероховатости и ухудшению механических свойств покрытий.

Задачей данной работы являлось исследование влияния давления азота на величину внутренних напряжений, морфологию поверхности и механические свойства наноразмерных углеродных покрытий.

**1. Материалы и оборудование.** Углеродные покрытия, легированные азотом толщиной до 100 нм были получены на подложке из монокристаллического кремния КЭФ

4,5 импульсным вакуумно-дуговым методом с использованием импульсного источника углеродной плазмы, подробно описанного в [5]. Предварительно вакуумную камеру откачивали до давления не выше 0,001 Па, образцы подвергали ионному травлению ионами азота с использованием ионного источника ИИ-4-0,15 в течение 10 минут при напряжении разряда 2,0 кВ, токе разряда 80 мА и давлении 0,1 Па. Ёмкостной накопитель с общей емкостью 1000 мкФ заряжали до напряжения 300 В. Величину внутренних напряжений определяли по методике, описанной в работе [6]. Для исследования морфологии поверхности использовали сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA AURA компании NT-MDT. Микроиндентирование, а также измерение длин трещин, образующихся при микроиндентировании образцов, производили на микротвёрдомере ДМ-8, оснащённом пирамидой Виккерса, при нагрузках 0,1 Н, 0,25 Н, 0,5 Н при комнатной температуре. Время внедрения индентора в поверхность материала составляло 15 секунд.

**2. Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлена зависимость величины внутренних напряжений сжатия наноразмерных углеродных покрытий от давления азота (PN).

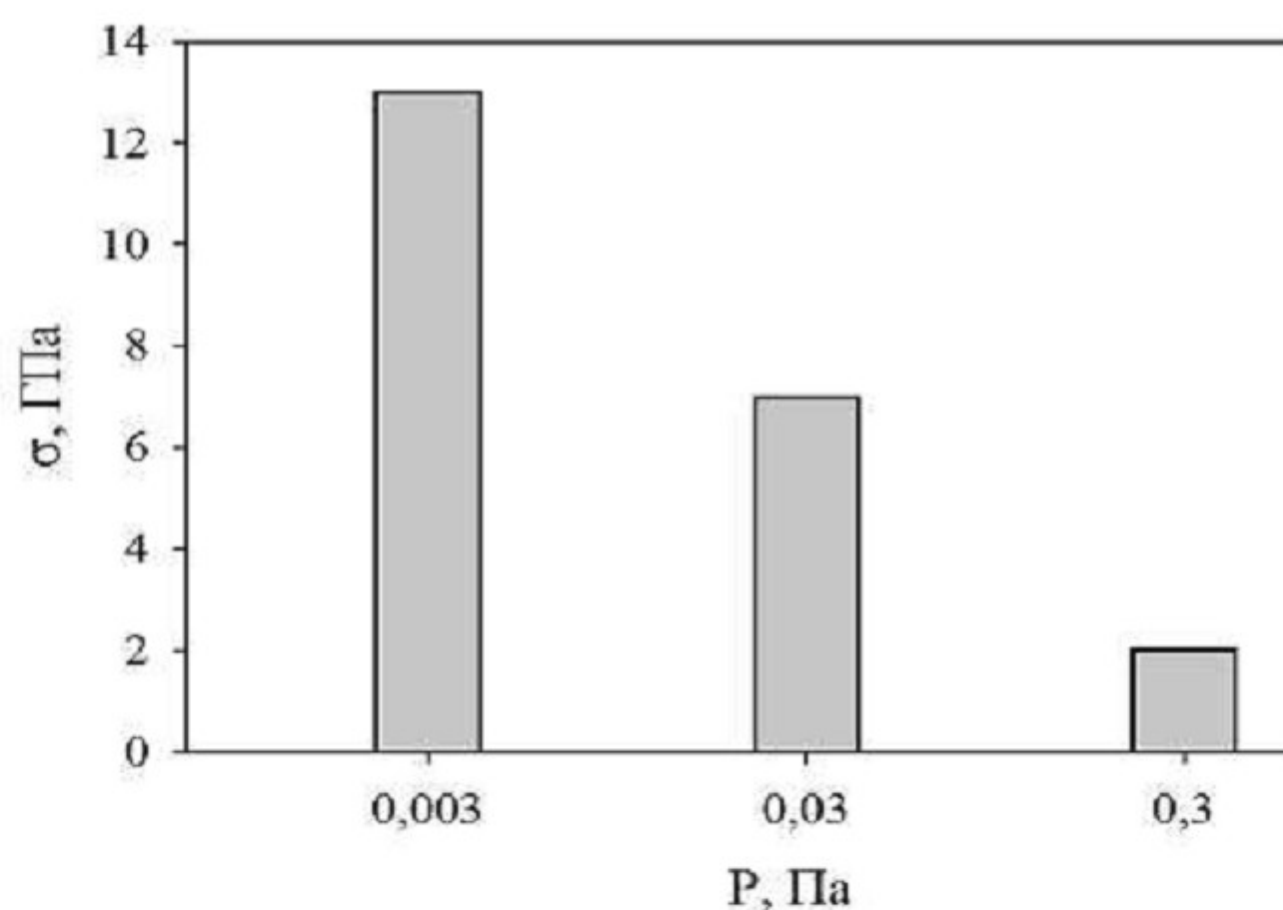


Рис. 1. Зависимость величины внутренних напряжений сжатия ( $\sigma$ ) наноразмерных углеродных покрытий от давления азота (PN).

Анализируя зависимость величины внутренних напряжений от давления азота, можно сделать вывод об уменьшении величины внутренних напряжений сжатия в углеродных покрытиях от 13 ГПа до 7 ГПа при увеличении давления азота с 0,003 Па до 0,03 Па, что может быть связано с увеличением доли фазы с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электронов [4]. Резкое уменьшение величины внутренних напряжений с 7 ГПа до 2 ГПа в диапазоне давлений азота от 0,03 до 0,3 Па связано с образованием новой фазы. Проведенные нами ранее исследования влияния давления азота в вакуумной камере на электропроводность покрытий показали, что в диапазоне давлений 0,1 - 0,3 Па электропроводность уменьшается в результате образования фазы нитрида углерода [3].

Исследования степени шероховатости покрытия показали, что добавление азота приводит к существенному увеличению шероховатости углеродного покрытия по сравнению с нелегированным покрытием. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики поверхности углеродных покрытий,  
полученных при изменении давления азота в вакуумной камере

№	Вид покрытия	Давление азота, ГПа	Мах. высота нановыступов, нм	Степень шероховатости покрытия, нм
1	C	0,003	2,55	0,16
2	C:N	0,03	13,8	0,56
3	C:N	0,3	20,8	0,65

Этот результат представляет интерес как с научной точки зрения, так как расширяет наши представления о механизмах формирования рельефа поверхности наноразмерных углеродных покрытий в результате релаксации внутренних напряжений, так и для практического применения, в частности в автоэмиссионных катодах, а также в медицине, для управления биофункциональными характеристиками поверхности имплантатов.

Результаты исследований влияния наноразмерного углеродного покрытия на микротвёрдость кремния представлены на рис. 2. На рис. 3 представлены результаты измерений средних длин трещин по результатам анализа серии отпечатков при каждой нагрузке.

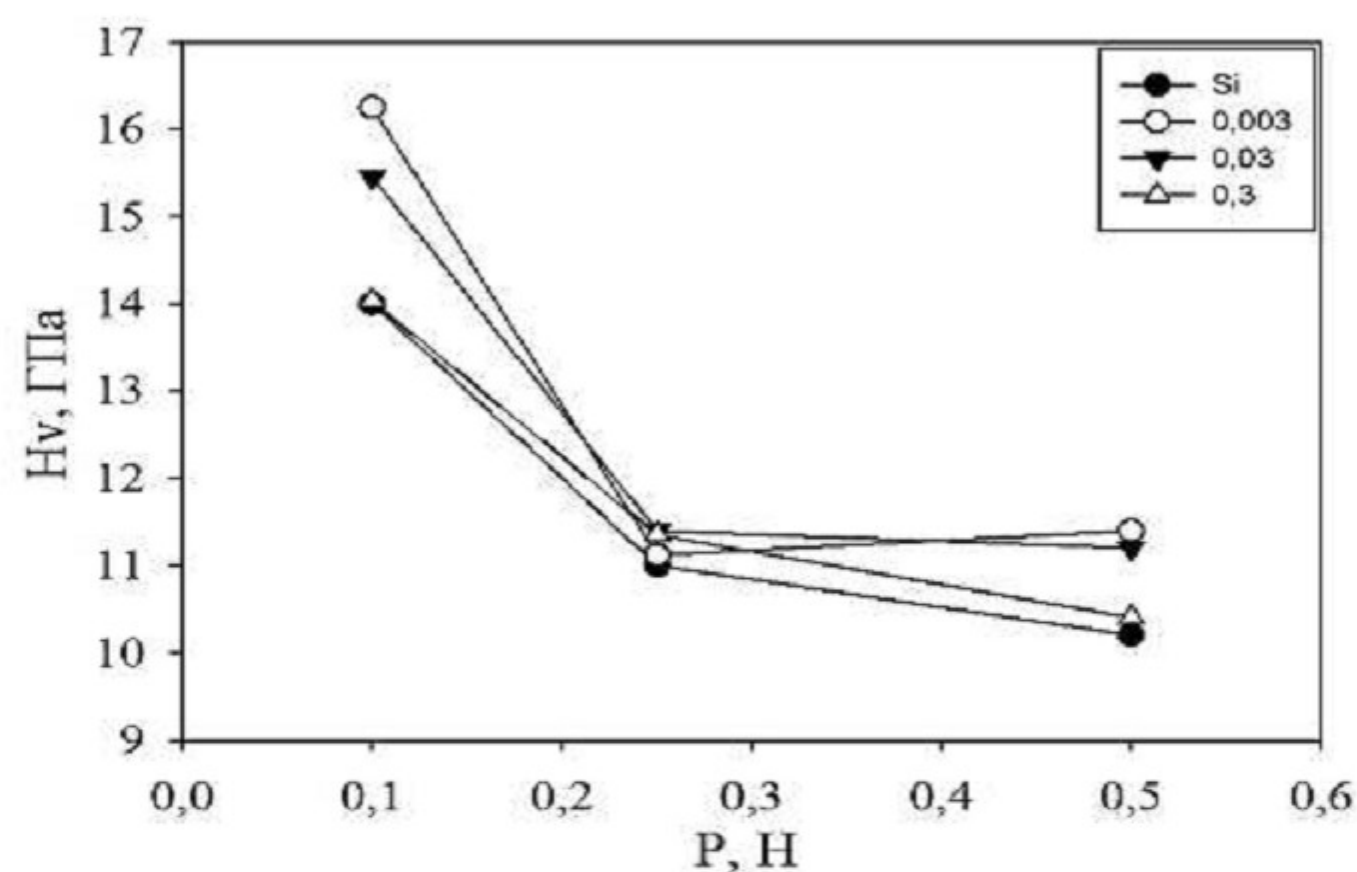


Рис. 2. Зависимости микротвердости кремния без покрытия (Si), кремния с углеродным покрытием, легированным азотом при давлении азота 0,003 Па, 0,03 Па, 0,3 Па от величины нагрузки на индентор.

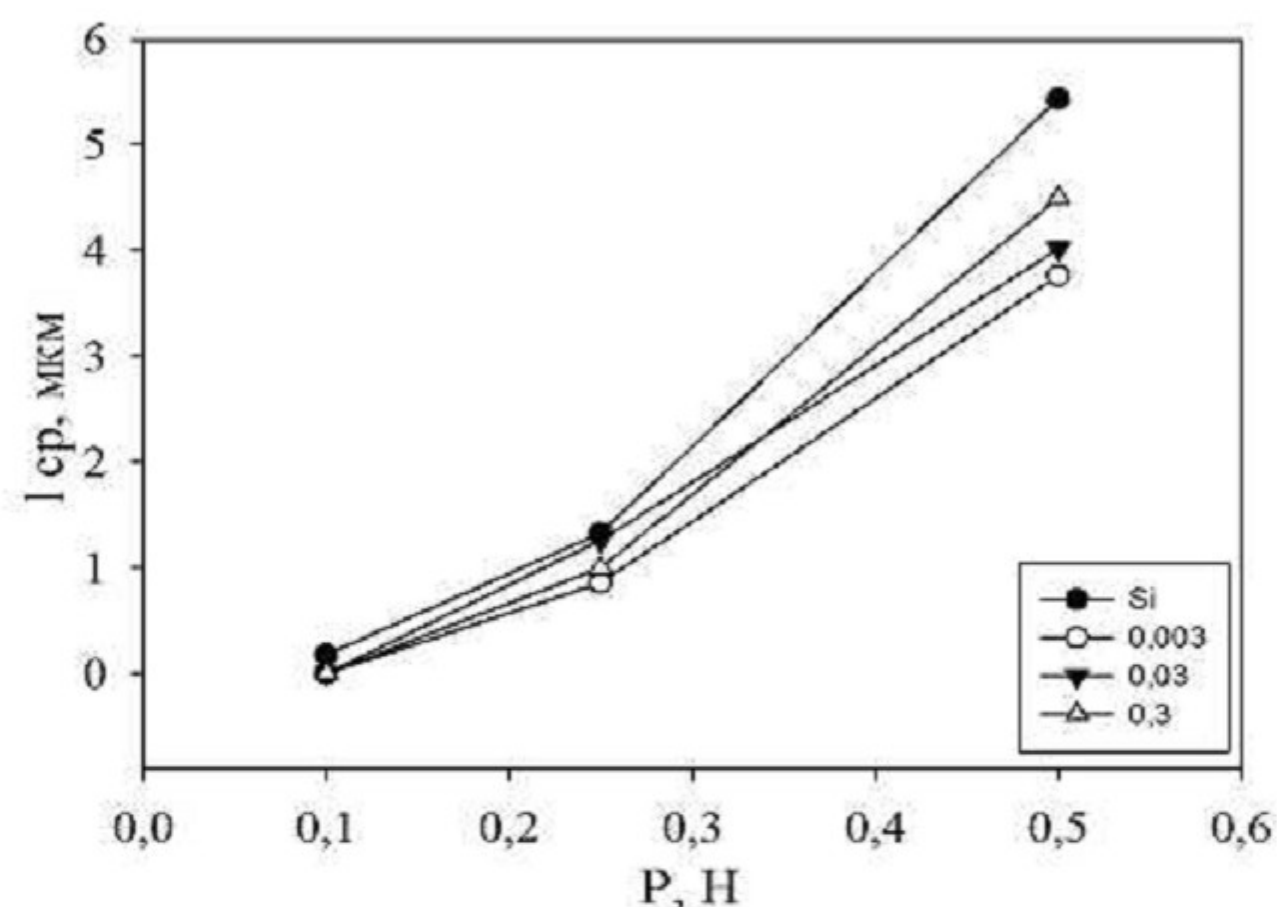


Рис. 3. Зависимости средних длин трещин на кремнии без покрытия (Si), кремнии с углеродным покрытием, легированным азотом при давлении азота 0,003 Па, 0,03 Па, 0,3 Па от величины нагрузки на индентор.

Анализ представленных результатов исследований позволяет сделать вывод, что наноразмерное углеродное покрытие улучшает микротвёрдость и трещиностойкость кремния. Напуск газа азота в вакуумную камеру приводит к ухудшению микротвёрдости и трещиностойкости углеродного покрытия, однако превышает эти характеристики для кремния без покрытия.

Снижение микротвёрдости и трещиностойкости наноразмерных углеродных покрытий при увеличении давления азота в вакуумной камере может быть связано с уменьшением напряженного состояния покрытия [7].

### Выводы.

1. Установлено, что повышение азота в вакуумной камере с 0,003 Па до 0,3 Па приводит к уменьшению величины внутренних напряжений сжатия наноразмерных углеродных покрытий с 13 ГПа до 2,1 ГПа. Это связано с увеличением содержания фазы с  $sp^2$ -гибридизацией валентных электроном и образованием новой фазы нитрида углерода.

2. С использованием сканирующей зондовой микроскопии установлено, что легирование углеродных покрытий азотом приводит к увеличению степени шероховатости покрытия от 0,16 нм до 0,65 нм.

3. Результаты исследований влияния давления азота на микротвёрдость и трещиностойкость наноразмерных углеродных покрытий показали, что по мере увеличения давления азота в вакуумной камере микротвёрдость и трещиностойкость покрытий ухудшается, однако превышает эти показатели для кремния без покрытия, что может быть связано с уменьшением величины внутренних напряжений в покрытии.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы» (государственные контракты № П1223, № П924) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».



### Литература

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В. и др. Исследование плёнок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом // ФИП. – 2005. – 3. – №1-2. – С.43-53.
2. Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Суджанская И.В., Поплавский А.И. Влияние внутренних напряжений на морфологию поверхности твердых наноразмерных углеродных покрытий // Российские нанотехнологии. – 2008. – 3. – №9-10. – С.69-73.
3. Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Поплавский А.И., Манохин С.С. Влияние степени легирования азотом и толщины на электропроводность и морфологию наноразмерных углеродных покрытий на кремнии // Российские нанотехнологии. – 2011. – 6. – №3-4. – С.43-45.
4. Veerasamy V.S., Yuan J., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon // Physical Review B. – 1993. – 48;24. – P.17954-17959.
5. Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д. Импульсный источник углеродной плазмы для технологических целей // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – 3. – С.146-149.
6. Stoney G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // Proc. R. Soc. Lond. A. –1909. – 82. – P.172-175.
7. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В. Свойства наноразмерных углеродных покрытий легированных азотом, вольфрамом и алюминием, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом // Российские нанотехнологии. – 2010. – 5. – №1-2. – С.1-4.

### EFFECTS OF NITROGEN PRESSURE ON COMPRESSIVE STRESS, SURFACE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-SIZE CARBON FILMS

I.V. Sudzhanskaya, A.Ya. Kolpakov, A.I. Poplavsky, I.Yu. Goncharov

Belgorod State University,

Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail: [sudzhanskaya@bsu.edu.ru](mailto:sudzhanskaya@bsu.edu.ru)

**Abstract.** Carbon-nitrogen films of thickness up to 100 nm have been obtained by impulse vacuum-arc method on the silicon wafers. Dependencies of compressive stress, roughness, mechanical properties of nano-size carbon coatings on nitrogen pressure have been investigated. It has demonstrated that the increase of nitrogen pressure in vacuum chamber leads to the decrease of internal compressive stress of coatings, to the increase of roughness and to the decrease of mechanical properties that is connected with the decrease of the  $sp^3$ -hybridization fraction.

**Keywords:** nano-size carbon-nitrogen films, compressive stress, microhardness, crack-resistance, surface morphology.