



УДК 538.975

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский, И.В. Суджанская, М.Е. Галкина,
С.С. Манохин, И.Ю. Гончаров, А.Ю. Алейников, Е.Н. Бондарева

Белгородский государственный университет,
ул. Студенческая, 14, Белгород, 308007, Россия, e-mail: kolpakov@bsu.edu.ru

Аннотация. Приведены экспериментальные результаты исследований свойств углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым распылением графитового катода. Использованы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Установлены корреляционные зависимости между спектрами потерь энергии электронов, энергией плазмона, величиной внутренних напряжений и морфологией поверхности покрытий, полученных в различных условиях.

Ключевые слова: углеродные покрытия, импульсный вакуумно-дуговой метод, энергия плазмона, внутренние напряжения, морфология поверхности.

1. Введение. Области применения аморфных углеродных покрытий определяются их высокой микротвердостью, низким коэффициентом трения, химической инертностью, прозрачностью в инфракрасном диапазоне излучения, биоинертностью, уникальными эмиссионными характеристиками и т.д. [1]. Уменьшение толщины этих покрытий до десятков, а зачастую единиц нанометров обусловлено эффективностью их применения на изделиях микромеханики, в частности, для защиты магнитного носителя жестких дисков компьютеров, а также повышения эксплуатационных характеристик микроскопов сканирующих зондовых микроскопов.

Термин «характеризация» используется в публикациях, посвященных исследованиям свойств различных материалов, при этом выбирается набор методик, позволяющих объективно оценивать свойства, присущие именно этому объекту. В работе [2] предпринята попытка критического анализа результатов исследований аморфных углеродных покрытий с учетом тех сложностей, которые связаны с их неупорядоченной структурой. Автор приходит к достаточно очевидному выводу о необходимости использования нескольких методов характеристики и корректной интерпретации полученных результатов с учетом ограничений, присущих каждой из применяемых методик.

Известно, что свойства аморфных углеродных покрытий существенно отличаются в зависимости от методов их получения, а также условий формирования [1,3]. Однако в обзорах [1,3] не рассмотрен импульсный вакуумно-дуговой метод [4], который имеет ряд преимуществ перед стационарным методом [5] получения сверхтвердых углеродных покрытий. Он позволяет получать существенно большие плотности плазмы и, кроме того, дозировать тепловую нагрузку на подложке. Особое значение эти преимущества имеют



в случае применения наноразмерных углеродных покрытий на изделиях микромеханики, а также в том случае, когда подложка изготовлена из диэлектрического материала или нетеплостойкого материала.

При рассмотрении параметров процесса, обеспечивающего формирование алмазоподобного углеродного (АПУ) покрытия, необходимо уточнить те критерии и методики, по которым производится оценка его свойств. Очевидно, что в качестве эталона необходимо рассматривать натуральный алмаз, который обладает наибольшей плотностью и твердостью по сравнению с другими аллотропными модификациями углерода.

Свойства углеродных покрытий зависят от метода и условий их формирования и определяются процентным соотношением фаз с различной гибридизацией валентных электронов: sp^2 , sp^3 [1,3]. Оценить соотношение этих фаз позволяет спектроскопия характеристических потерь энергии электронов [6]. Величина энергии плазмонов, определяемая с помощью этой методики, связана с локальной плотностью валентных электронов и коррелирует с плотностью углеродного покрытия:

$$E_p = \frac{h}{2\pi} * \left[\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \right]^{1/2},$$

где n – число валентных электронов в единице объема, m – эффективная масса электрона, h , e , ε_0 – константы.

По данным работы [7] энергия плазмона для алмаза, АПУ покрытия и графита имеет значение 34 эВ, 30 эВ и 25 эВ, соответственно.

Согласно данным экспериментальных исследований, приведенным в обзорах [1,3], наибольшее влияние на свойства АПУ покрытия оказывает энергия ионов углерода. Диапазон энергии ионов углерода, при котором обеспечивается наибольшая плотность покрытия, составляет 50 – 100 эВ.

Известно, что результатом ионного облучения является не только формирование покрытия с преобладанием sp^3 -фазы, но также и высокие внутренние напряжения сжатия, которые, по мнению некоторых авторов, являются одним из условий получения покрытий с наибольшей плотностью и микротвердостью [1]. При этом величина внутренних напряжений может рассматриваться в качестве наиболее удобного параметра для сравнения в отличие от плотности и микротвердости, измерение которых в случае наноразмерных покрытий затруднительно.

Учитывая объект, выбранный нами для исследований, отдельной проблемой необходимо рассматривать определение толщины наноразмерного покрытия или отдельных слоев. Незначительные погрешности в определении толщины приводят к существенной ошибке в определении величины внутренних напряжений. Кроме того, как было показано в работе [8], свойства наноразмерных углеродных покрытий зависят от их толщины.

Целью данной работы является определение возможности характеристики, наноразмерных углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом при различных режимах формирования, путем анализа спектра потерь энергии электронов, энергии плазмона, величины внутренних напряжений и морфологии поверхности. В качестве изменяемых режимов формирования выбраны угол наклона плаз-



менного потока к подложке θ , давление азота P_N в вакуумной камере и потенциал смещения на подложке. Этот выбор обусловлен тем, что структура и свойства углеродных покрытий зависят не только от энергии ионов, но и от угла наклона плазменного потока к подложке, влияние которого недостаточно изучено. Напуск азота применяется для увеличения электропроводности АПУ покрытий [9], поэтому представляет интерес исследование влияния давления азота на процесс структурообразования углеродных покрытий. Потенциал смещения на подложке позволяет влиять на морфологию поверхности [10].

2. Методика эксперимента. Нанесение наноразмерных углеродных покрытий толщиной 70 – 100 нм проводили на установке УВНИПА-1-001, оснащенной импульсным источником углеродной плазмы с расходуемым графитовым катодом, изготовленным из графита МПГ-6, для предварительной очистки подложки использовали ионный источник типа ИИ-4-0.15. В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния, а также свежие сколы монокристалла NaCl.

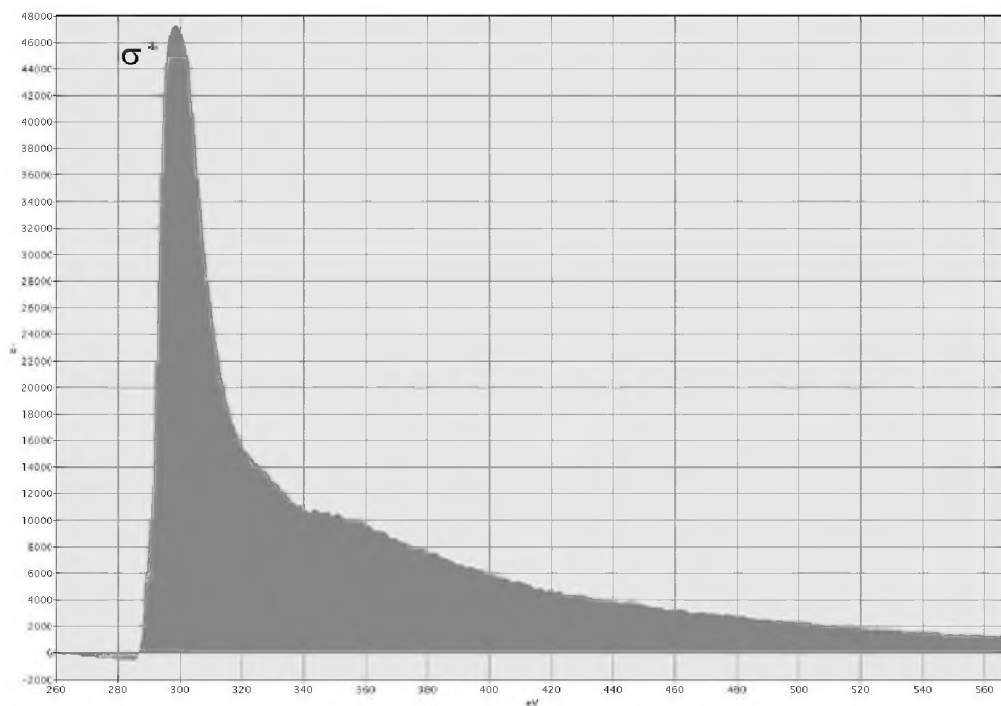
Определение толщины покрытий проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura компании Нанотехнология-МДТ, создав предварительно ступень с помощью «маски». Кроме того, использовали растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG компании FEI с катодом с полевой эмиссией, что позволило получить изображение покрытия на сколе подложки из кремния и определить его толщину.

Спектры потерь энергии электронов, а также величины энергии плазмонов были получены методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Tecnai G2 F20 S-TWIN, оснащенного постколонным фильтром секторного типа Gatan 860 GIF 2001. Элементный состав наноразмерных углеродных покрытий определяли методом энергодисперсионного микроанализа. Методика подготовки тестовых образцов описана в работе [11].

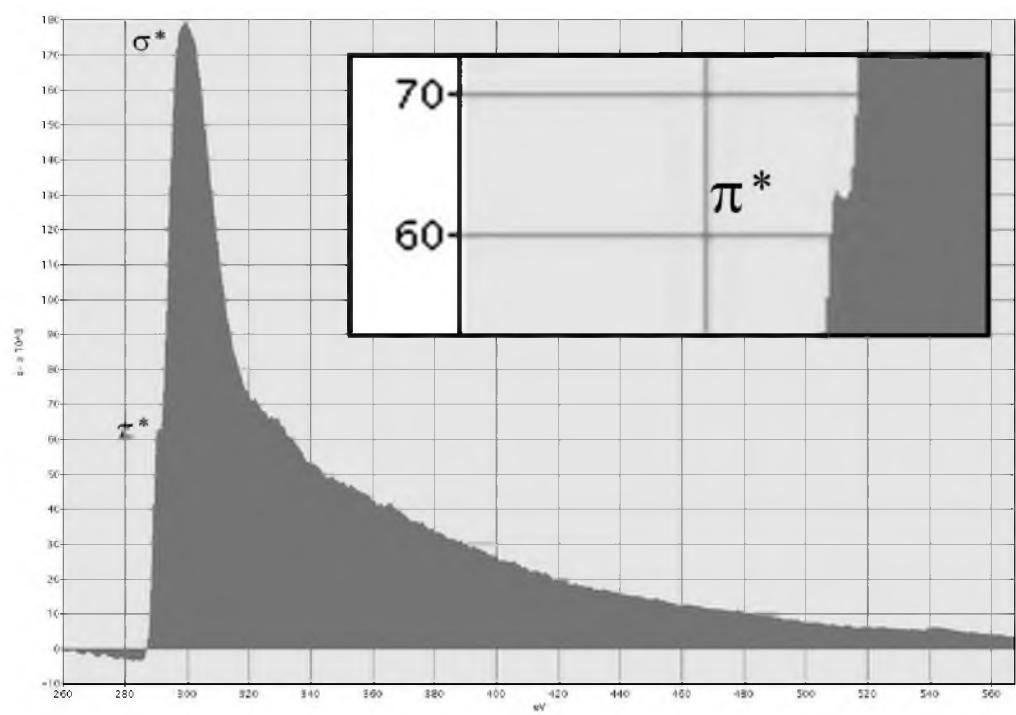
Зондовую лабораторию Ntegra Aura применяли для исследования морфологии поверхности покрытий в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии.

Методика измерения величины внутренних напряжений наноразмерных углеродных покрытий подробно описана в работе [12].

3. Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры потерь энергии электронов, наноразмерных углеродных покрытий, которые были сформированы: из потока углеродной плазмы, нормального к подложке ($\theta=0^\circ$) (рис. 1а); при наклоне оси плазменного потока к подложке на угол $\theta=70^\circ$ (рис. 1б). Спектр потерь энергии электронов покрытия, осажденного в прямом потоке углеродной плазмы (рис. 1а), подобен спектру натурального алмаза и имеет один пик, указывающий на то, что матрица состоит из атомов углерода, связанных между собой σ -связью. Однако σ^* пик, присущий углеродному покрытию, более широкий, чем пик алмаза, это связано с тем, что межатомные расстояния σ -связи в покрытии непостоянны.



а)



б)

Рис. 1. Спектры потерь энергии электронов, наноразмерных углеродных покрытий, сформированных при $\theta=0^\circ$ (а) и $\theta=70^\circ$ (б)

В спектре потерь энергии электронов покрытия, осажденного при $\theta=70^\circ$, появляется небольшой π^* пик (рис. 1б), который свидетельствует о том, что между атомами углеродной матрицы существует небольшое количество связей, образованных за счет sp^2 -гибридизации электронных орбиталей, присущих графиту.

На рис. 2 приведен спектр потерь энергии электронов, наноразмерного углеродного покрытия, сформированного при $\theta=70^\circ$ с добавлением в вакуумную камеру азота. Добавление в вакуумную камеру азота приводит к увеличению доли графитовой фазы в матрице покрытия, о чем свидетельствует появление резкого π^* пика. Кроме того, в спектре присутствуют характерные ионизационные пики азота и кислорода. Этот результат чрезвычайно важен для объяснения характера изменения величины электропроводности углеродного покрытия при легировании его азотом.

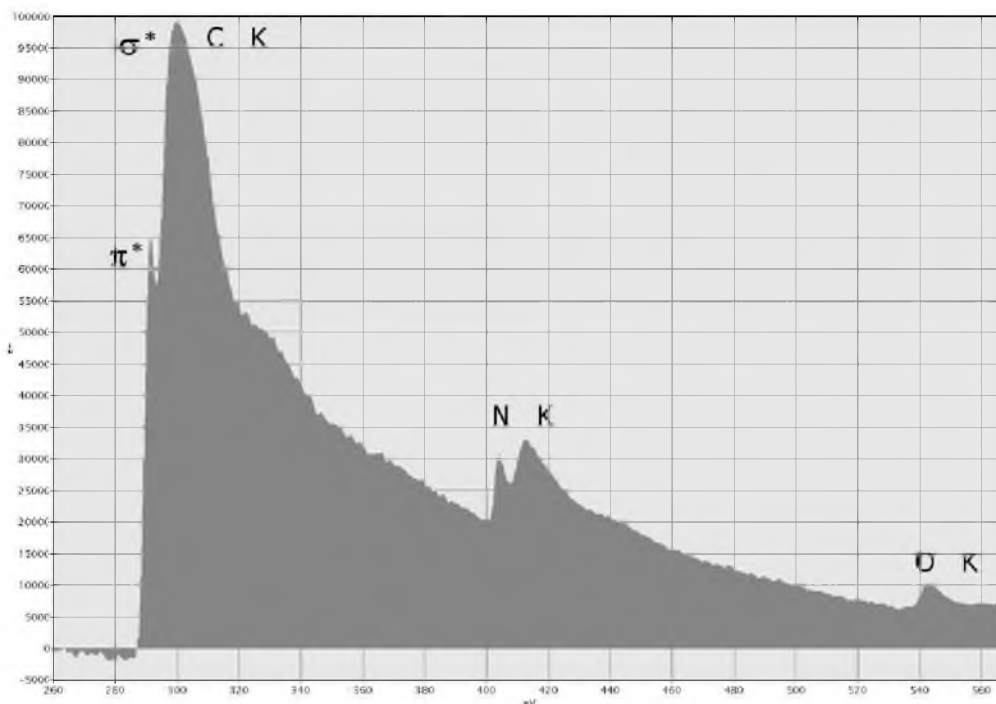


Рис. 2. Спектр потерь энергии электронов наноразмерного углеродного покрытия, сформированного при $\theta=70^\circ$ с добавлением в вакуумную камеру азота

На рис. 3 приведена низкоэнергетическая часть спектра потерь энергии электронов, используемая для определения энергии плазмона.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости энергии плазмона E_p от угла наклона плазменного потока к подложке θ (рис. 4) и давления азота в вакуумной камере P_N (рис. 5). Максимальное значение энергии плазмона 31.4 эВ, полученное нами, хорошо согласуется с максимальным значением, полученным авторами работы [13], для покрытий, сформированных вакуумно-дуговым методом с использованием стационарного источника углеродной плазмы, оснащенного криволинейным фильтром, которое составляет 31.2 эВ.

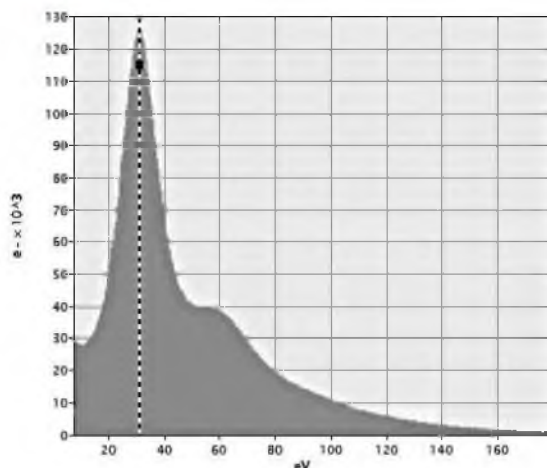


Рис. 3. Низкоэнергетическая часть спектра потерь энергии электронов, используемая для определения энергии плазмона

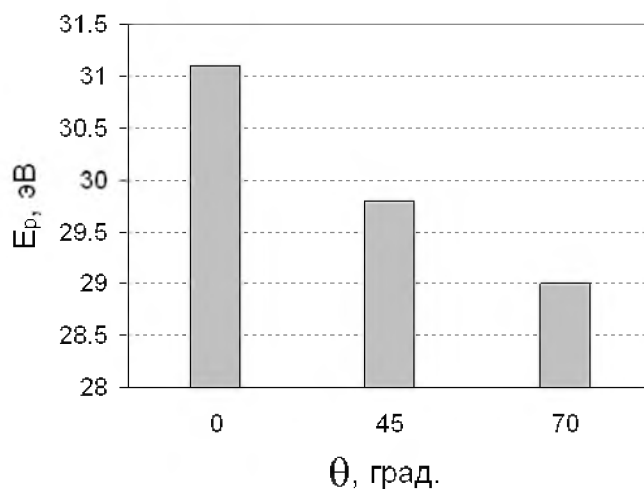


Рис. 4. Зависимость энергии плазмона E_p от угла наклона плазменного потока к поверхности подложки θ

Особый интерес представляет нелинейный характер зависимости энергии плазмона от давления азота в вакуумной камере. При низком давлении (0.003 Па) формируются покрытия, в которых преобладает sp^3 -связь. Подача в вакуумную камеру азота до давления 0.03 Па приводит к формированию углеродного азотсодержащего покрытия (содержание азота 12 ат. %) с низкой энергией плазмона $E_p=23$ эВ. При дальнейшем повышении давления азота в камере до 0.3 Па энергия плазмона увеличивается с 23 эВ до 25 эВ при увеличении содержания азота от 12 ат.% до 35 ат.%, что, скорее всего, связано с образованием фуллереноподобного нитрида углерода. Описание структуры и свойств фуллереноподобного нитрида углерода, осажденного на кремниевую подложку при температуре 300 °С путем лазерной абляции графита в среде азота, впервые приведено в работе [14].

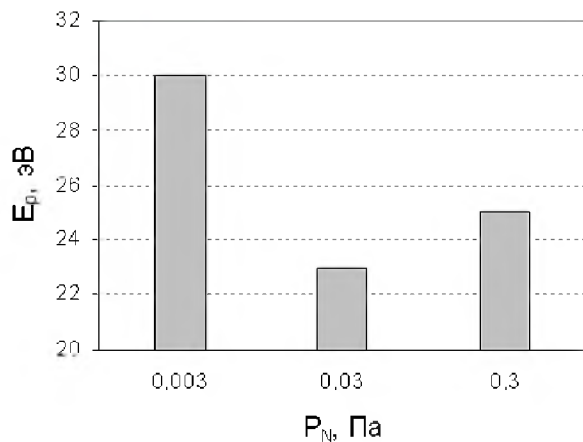


Рис. 5. Зависимость энергии плазмона E_p от давления азота в вакуумной камере P_N

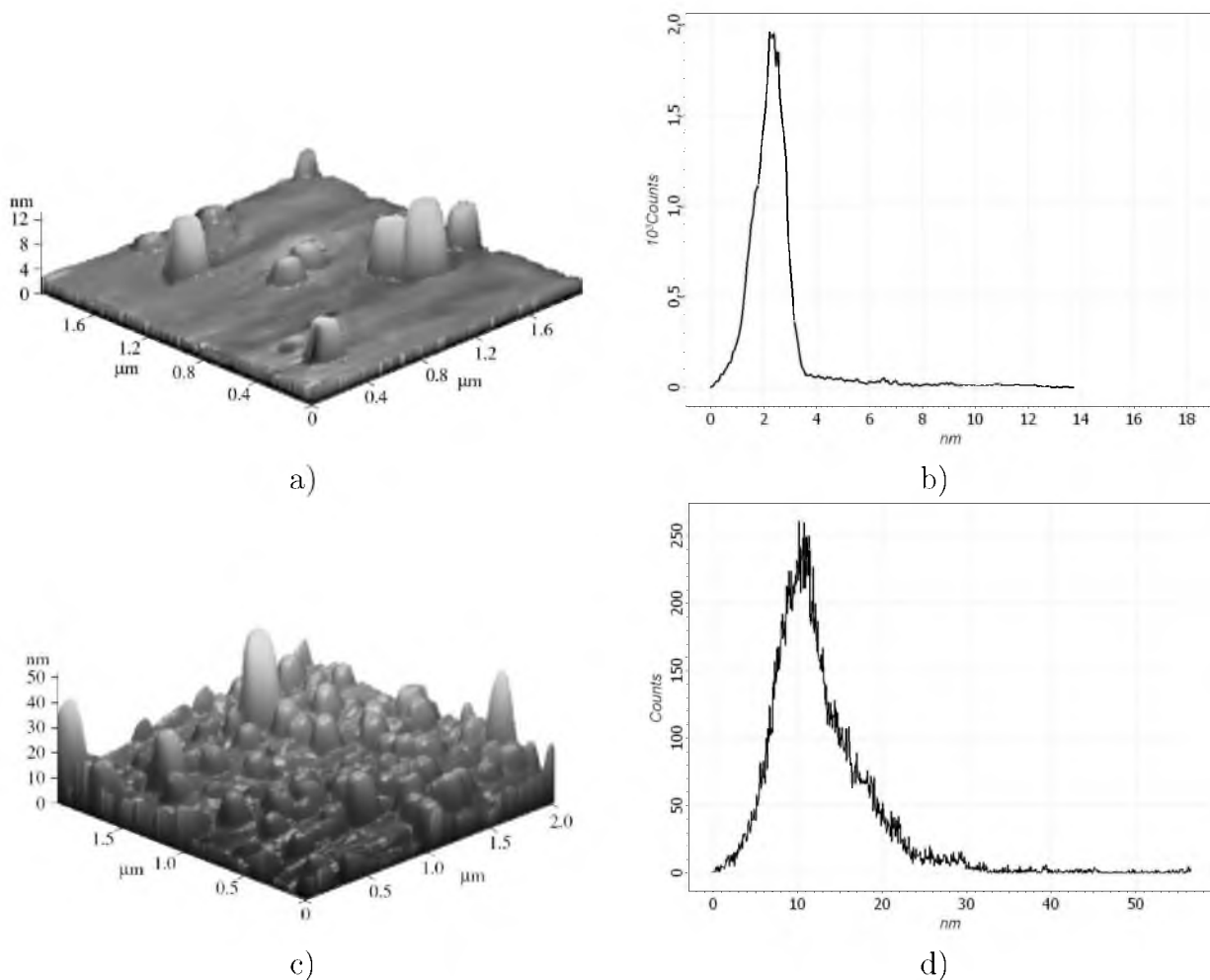


Рис. 6. Сканы поверхности углеродного покрытия, легированного азотом, полученного без приложения ускоряющего потенциала к подложке (а) с приложением ускоряющего потенциала 1200В (в), а также соответствующие им гистограммы распределения нановыступов по высоте (б и г).



На рис. 6 приведены сканы поверхности углеродного покрытия, легированного азотом, полученного без приложения ускоряющего потенциала к подложке (рис. 6а) и с приложением ускоряющего потенциала 1200 В (рис. 6в), а также соответствующие им гистограммы распределения нановыступов по высоте (рис. 6(б, г)).

Гистограммы распределения нановыступов по высоте позволяют получить количественную информацию об их размерах в зависимости от параметров формирования покрытия. В частности, анализируя гистограммы, приведенные на рис. 6(б, г), можно сделать вывод о том, что приложение ускоряющего потенциала позволяет увеличить высоту нановыступов в 5 раз.

На рис. 7 представлена зависимость величины внутренних напряжений в наноразмерных углеродных покрытиях от угла наклона оси плазменного потока к подложке θ . При изменении θ от 0° до 70° величина внутренних напряжений уменьшается от 13 ГПа до 6 ГПа. При этом в спектре потерь энергии появляется небольшой пик слабой π -связи, характерной для графита (рис. 1б), а энергия плазмона уменьшается с 31 до 29 эВ (рис. 4), что говорит об увеличении в матрице углеродного покрытия доли sp^2 фазы. Данный факт позволяет предположить, что величина внутренних напряжений коррелирует с энергией плазмона.

Моделирование процесса столкновений ионов с мишенью в среде программы SRIM-2010 [15] позволяет определить среднюю глубину залегания имплантированных ионов углерода в случае $\theta=0^\circ$ и при наклоне $\theta=70^\circ$. Имплантированные ионы определяют процесс уплотнения формируемого покрытия и возникновение в нем внутренних напряжений сжатия, вызванных «распуханием» (увеличением объема) покрытия, обусловленного различным дилатационным объемом вакансий и межузельных атомов.

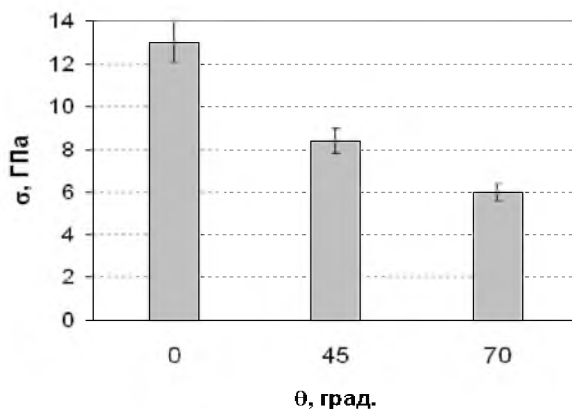


Рис. 7. Зависимость величины внутренних напряжений σ от угла наклона плазменного потока к поверхности подложки θ

Составляющая, перпендикулярная к поверхности подложки, обеспечивающая эффект уплотнения покрытия, может быть определена как $E \cos \theta$, где E – энергия ионов. Соответственно, составляющая, параллельная поверхности, которая расходуется на рас-



пыление и на интенсификацию поверхностной диффузии равна $E \sin \theta$. Меньшая глубина залегания радиационных дефектов в случае $\theta=70^\circ$ обуславливает большую вероятность релаксации внутренних напряжений в результате миграции дефектов к стокам (к поверхности формируемого алмазоподобного углеродного покрытия). Снижение эффекта уплотнения приводит к увеличению доли sp^2 -фазы в матрице покрытия, о чем свидетельствует появление в спектре потерь энергии электронов небольшого пика, характерного для слабой π -связи атомов углерода (рис. 1б), а также уменьшение энергии плазмона при увеличении угла наклона плазменного потока к подложке (рис. 4). При увеличении угла падения ионов с энергией 100 эВ средняя глубина залегания имплантированных ионов уменьшается с 0,8 нм до 0,4 нм, что увеличивает вероятность миграции дефектов к поверхности и релаксации напряжений.

На рис. 8 представлена зависимость внутренних напряжений σ от давления азота в вакуумной камере $P_N(\theta = 0^\circ)$. Изменение внутренних напряжений по мере повышения давления азота в камере объясняется, во-первых, изменением элементного и фазового состава матрицы углеродного покрытия (рис. 2). Во-вторых, наличием атомов газовой примеси, которая способствует превращению растущего скопления вакансий в поры [16] и формированию пористого покрытия. Величина внутренних напряжений практически не изменяется при изменении давления азота в диапазоне от 0.003 до 0.02 Па. Существенное изменение величины внутренних напряжений происходит при увеличении давления азота до 0.03 Па. С дальнейшим повышением давления азота в камере величина напряжений в формируемом покрытии продолжает снижаться и при $P_N = 0.5$ Па, $\sigma = 2$ ГПа.

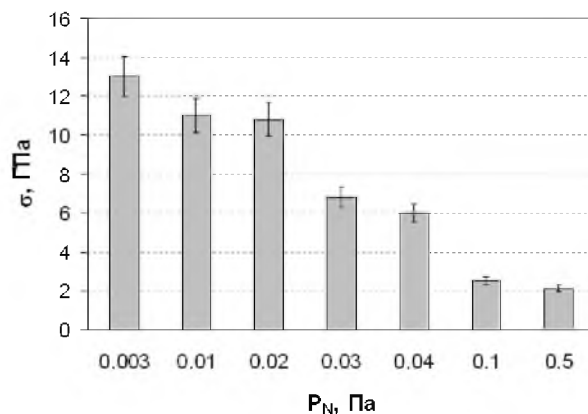


Рис. 8. Зависимость внутренних напряжений σ от давления азота в вакуумной камере P_N ($\theta=0^\circ$)

4. Выводы.

1. Использование просвечивающей и растровой электронной микроскопии высокого разрешения, а также сканирующей зондовой микроскопии позволяет характеризовать наноразмерные углеродные покрытия по следующим параметрам: толщина,



энергия плазмона, структура, особенности спектра потерь энергии электронов и морфология поверхности.

2. Добавление в вакуумную камеру азота приводит к увеличению доли графитовой фазы в матрице покрытия, о чем свидетельствует появление резкого π^* пика. Этот результат чрезвычайно важен для объяснения характера изменения величины электропроводности углеродного наноразмерного покрытия при легировании его азотом.
3. Гистограммы распределения нановыступов по высоте позволяют получить количественную информацию об их размерах в зависимости от параметров процесса формирования покрытия.
4. Получены зависимости внутренних напряжений σ и энергии плазмона E_p от угла наклона плазменного потока к поверхности подложки θ и давления азота P_N из которых следует, что наибольшая энергия плазмона и наибольший уровень внутренних напряжений соответствуют наноразмерным углеродным покрытиям, полученным при нормальном угле падения плазменного потока на подложку без напуска азота в вакуумную камеру.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России подведомственным вузам на выполнение НИОКР, проект №2.3451.2011 «Влияние термической обработки на структуру и свойства алмазоподобных углеродных покрытий» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. – 2002. – 37. – P.129-281.
2. Lifshitz Y. Pitfalls in amorphous carbon studies // Diamond and Related Materials. – 2003. – 12. – P.130-140.
3. McKenzie D.R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon // Rep. Prog. Phys. – 1996. – 59(12). – P.1611-1664..
4. 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.
5. Стрельницкий В.Е. Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобных пленок: история, последние разработки, применение, перспективы // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – 6. – С.125-133.
6. Egerton R.F. Electron Energy Loss Spectroscopy in the TEM // Rep. Prog. Phys. – 2009. – 72. – P.016502-016527.
7. Kulik J., Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E., Rabalais J.W., Marton D. Electron-energy-loss spectroscopy of mass-selected ion-beam-deposited diamondlike carbon // J. Appl. Phys. – 1994. – 76(9). – P.5063-5069.
8. Kolpakov A.Ya., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Poplavsky A.I., Manokhin S.S. Nanometer-Sized Carbon Coatings on Silicon Wafer: The Effect That Nitrogen Doping Level Has on Specific Conductivity and Morfology // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – 6;3-4. – P.185-188.



9. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Сафронова О.В., Суджанская И.В. Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме Патент РФ № 2342468. Бюл. №36.
10. Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Суджанская И.В., Поплавский А.И. Влияние внутренних напряжений на морфологию поверхности твердых наноразмерных углеродных покрытий // Российские нанотехнологии. – 2008. – 3;9-10. – С.95-99.
11. Kolpakov A.Ya, Poplavsky A.I., Galkina M.E., Sudzhanskaya I.V., Goncharov I.Yu., Druchinina O.A., Strigunov N.V., Kharchenko V.A., Merchansky O.Yu. Properties of Nanosized Carbon Coatings Doped with Nitrogen, Tungsten, and Aluminium and Obtained by Pulse Vacuum Arc Method // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – 5;3-4. – P.160-164.
12. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В., Мерчанский О.Ю. Влияние угла наклона плазменного потока углерода к подложке и последующего отжига на внутренние напряжения и структуру углеродных наноразмерных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2012. – 4(88). – С.40-45.
13. Shi Xu, Tay B.K., Tan H.S., Zhong Li, and Tu Y.Q., Silva S.R.P., Milne W.I. Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy // J. Appl. Phys. – 1996. – 79(9). – P.7234-7240.
14. Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinsky J.S., Czigony Zs., Hultman L. Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen // Journal of Applied Physics. – 2002. – 92. – P.4980-4988.
15. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersak J.P. SRIM - the stopping and range of ions in matter // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2010. – 286;11-12. – P.1818-1823.
16. Ахизер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов / Киев.: Наукова Думка, 1985. – 144 с.

CHARACTERIZATION OF CARBON COATINGS OBTAINED BY PULSED VACUUM-ARC DEPOSITION

A.Ya. Kolpakov, A.I. Poplavsky, I.V. Sudzhanskaya, M.E. Galkina, S.S. Manokhin, I.Yu. Goncharov, A.Yu. Aleinikov, E.N. Bondareva

Belgorod State University,
Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail: kolpakov@bsu.edu.ru

Abstract. Experimental results of investigations of the properties of carbon coatings obtained by pulsed vacuum-arc sputtering of graphite cathode. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning electron microscopy (SEM) and scanning probe microscopy (SPM) are used. There are established correlation relations between electron energy loss spectra, plasmon energy, internal stress value and surface morphology of coatings obtained by different conditions.

Key words: carbon coatings, pulsed vacuum-arc deposition, plasmon energy, internal stress, surface morphology.