

**На правах рукописи**

Суджанская Ирина Васильевна

**Влияние толщины и легирования азотом  
углеродных покрытий на электропроводность и механические свойства  
системы «кремний - покрытие»**

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2008

Работа выполнена в Белгородском государственном университете

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат физико-математических наук  
Колпаков А.Я.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор технических наук, профессор  
Павленко В. И.

кандидат физико-математических наук  
Савранский В. В.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Тамбовский государственный  
университет им. Г.Р. Державина

Защита состоится «26» ноября 2008 г. в «14 » часов на заседании специализированного совета Д 212.015.04 Белгородского государственного университета по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Студенческая, 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного университета.

Автореферат разослан « » 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Беленко В.А.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

Тонкие покрытия, получаемые конденсацией углеродной плазмы на холодной подложке, обладают свойствами, близкими к свойствам алмаза (высокой твердостью, низким коэффициентом трения, химической инертностью и т.д.). Многочисленными исследованиями структуры получаемых конденсатов показано, что в них преобладает тетраэдрический тип связи между атомами углерода на уровне ближнего порядка, характеризуемый  $sp^3$  – гибридизацией атомных электронных орбиталей. Основные свойства данных покрытий (плотность, показатель преломления, электропроводность, прочность) зависят от условий их формирования (содержания азота, толщины покрытий, температуры подложки и т.д.) и определяются процентным соотношением фаз с различной гибридизацией атомных электронных орбиталей ( $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ ). Кроме того, структура покрытия зависит от степени ее дефектности, а именно: наличия точечных дефектов, пор, примесных атомов.

По материалам научных публикаций можно сделать вывод, что одним из наиболее перспективных методов модифицирования поверхности кремния является нанесение тонких покрытий углерода, легированных азотом, что позволяет изменять в широких пределах ширину запрещенной зоны системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний», а также механические свойства, которые зависят как от способов синтеза, так и от параметров формирования покрытий. Это открывает новые перспективы для использования этих покрытий в датчиках температуры и излучения, а также в некоторых областях нанотехнологии, в частности, в сканирующей зондовой микроскопии.

Однако в приведенных работах практически нет данных о влиянии сверхтонких (толщиной до 100 нм) легированных азотом углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом на микротвердость и трещиностойкость системы «кремний – покрытие», а также недостаточно исследований о влиянии этих покрытий на ее износостойкость.

Кроме того, существующие модели формирования углеродных покрытий в условиях ионной бомбардировки не учитывают влияния легирующего газа азота на свойства получаемых конденсатов, что затрудняет определение основных параметров процесса, влияющих как на электропроводность, так и на механические свойства системы «кремний – покрытие».

Таким образом, проведение исследований в данном направлении актуально как в научном плане, так как расширит представления о механизме формирования и свойствах сверхтонкого углеродного покрытия, легированного азотом, на кремнии, так и в прикладном аспекте с учетом возможности применения результатов исследований в нанотехнологии.

**Цель работы:** Комплексное исследование электропроводности и механических свойств системы «углеродное покрытие, легированное азотом, толщиной до 100 нм – кремний» в зависимости от параметров процесса

формирования. Разработка способа формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия нанометровой толщины, с перспективой использования в нанотехнологии.

### **Научная новизна работы**

1. С использованием предложенной в данной работе феноменологической модели формирования углеродных покрытий при наличии газа азота, основанной на модели ионно-индуцированного уплотнения конденсатов, определены параметры процесса формирования легированного углеродного покрытия: поток нейтральных атомов углерода и азота, ионов углерода, коэффициенты распыления и отражения, количество межузельных атомов, плотность, влияющие на свойства формируемого конденсата.
2. Получены зависимости электропроводности системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» от давления азота и толщины покрытий, на основании которых определены режимы процесса формирования легированного углеродного покрытия, полученного импульсным вакуумно-дуговым методом. Предложены объяснения полученных результатов зависимости электропроводности покрытия от его толщины на основании размерного эффекта, а также возможных изменений структуры.
3. В процессе экспериментальных исследований получена зависимость микротвердости и трещиностойкости кремния без покрытия и кремния с легированным углеродным покрытием толщиной 50 и 100 нм от нагрузки на индентор. Определено, что нанесение легированных азотом углеродных покрытий на поверхность кремния толщиной до 100 нм приводит к увеличению микротвердости, что связано с перераспределением напряжений на большую площадь, кроме того, углеродное покрытие может играть роль «сверхтвердой смазки», что уменьшает вероятность локализации напряжений в отдельных точках соприкосновения материала с индентором. Установлена корреляционная связь между микротвердостью и трещиностойкостью.
4. Показано, что зависимость износостойкости системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» от давления азота в вакуумной камере при его формировании и толщины покрытия определяется изменением соотношения фаз с  $sp^3$  и  $sp^2$  – гибридизацией атомных электронных орбиталей и увеличением степени шероховатости, начиная с 75 нм.
5. Результаты, полученные в ходе исследований, использованы при оформлении заявки на изобретение «Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме».

### **Практическая ценность работы.**

Результаты экспериментальных исследований, полученные в работе, расширяют представления о процессах формирования и свойствах сверхтонких углеродных азотсодержащих покрытий, что может быть использовано в нанотехнологии. Полученные технические решения обладают патентоспо-

собностью и использованы при разработке способа формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Феноменологическая модель формирования углеродных покрытий, основанная на модели ионно-индуцированного уплотнения конденсатов, но с учетом наличия газа азота, с использованием которой определены основные параметры процесса формирования, влияющие на электропроводность и механические свойства покрытия.
2. Результаты исследований электропроводности системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» в зависимости от давления азота и толщины покрытия, на основании которых установлено, что с уменьшением толщины покрытия электропроводность уменьшается. Объяснение полученных результатов зависимости электропроводности покрытия от его толщины на основании размерного эффекта, а также возможных изменений структуры.
3. Эффект повышения микротвердости и трещиностойкости кремния в результате нанесения углеродного покрытия, легированного азотом, толщиной до 100 нм. Результаты анализа полученных данных на основе моделирования методом конечных элементов и кинетической теории прочности.
4. Метод определения дефектности поверхности кремния, облученной ионами аргона, по зависимости величины микротвердости от нагрузки на индентор. Объяснение причины уменьшения микротвердости системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» на основе анализа процессов миграции радиационных дефектов, образующихся в результате ионной бомбардировки.
5. Результаты исследований износостойкости системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» от параметров процесса формирования качественно совпадающие с результатами моделирования процесса формирования углеродного покрытия.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях:

- Научно-практическая конференция материаловедческих Обществ России по проблеме «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование». – М.: МИФИ, 22-26 ноября, 2004.
- 4-й Научно-практический симпозиум «Функциональные покрытия для повышения качества поверхностей изделий машиностроения». – Харьков: ННЦ ХФТИ, 16-20 мая, 2005.
- Международная молодежная научная конференция «XXXI Гагаринские чтения». - Москва: МАТИ, 5-9 апреля, 2005.
- Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов». - Томск, 13-16 декабря, 2005.

- Международная молодежная научная конференция «XXXII Гагаринские чтения». – М.: МАТИ, 4-8 апреля, 2006.
- 5-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – М.: МГУ, 18-20 октября, 2006г.
- Международный научно-практический симпозиум «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности». – Харьков ННЦ ХФТИ, 2-6 октября, 2006.
- Российская школа-конференция молодых ученых и преподавателей, Белгород, 25 сентября-1 октября, 2006

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 13 работах, список которых приведен в конце автореферата.

**Личный вклад автора** в проведении исследований и получении результатов является определяющим. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Полный объем работы составляет 138 страниц.

### **Основное содержание работы.**

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи исследования. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, охарактеризованы научная новизна и прикладная ценность полученных результатов. Схематично изложено содержание диссертации.

**Первая глава** является обзорной и состоит из четырех разделов.

В *разделе 1.1* проанализированы научные публикации, связанные с основными аспектами применения кремния в нанотехнологии.

В *разделе 1.2* приведена классификация направлений и методов модифицирования свойств кремния. Проанализированы работы, посвященные модифицированию оптических, электрических свойств кремния, рельефа поверхности, а также механических свойств. Основное внимание уделено публикациям, связанным с модифицированием поверхности кремния тонкими покрытиями.

В *разделе 1.3* проанализированы особенности структуры углеродных покрытий, а также теоретически предсказанные свойства нитрида углерода. Проведен анализ работ, связанных с влиянием методов формирования азот-содержащих углеродных покрытий на их свойства.

В *разделе 1.4* рассмотрены основные физические модели процессов формирования углеродных покрытий.

На основании анализа материалов научных публикаций сделан вывод, что физические методы модифицирования поверхности кремния позволяют изменять его оптические, электрические, механические свойства, а также рельеф поверхности.

Одним из наиболее перспективных методов является нанесение углеродных покрытий, легированных азотом на поверхность кремния, что позволяет изменять в широких пределах ширину запрещенной зоны, а также его механические и оптические свойства, которые зависят как от способов синтеза, так и от параметров их формирования, что делает его перспективным в области нанотехнологии.

Однако в исследовательских работах недостаточно внимания уделено влиянию сверхтонких (до 100 нм) углеродных покрытий на микротвердость, трещиностойкость и износостойкость системы «кремний – покрытие». Кроме того, существующие модели формирования углеродных покрытий в условиях ионной бомбардировки не учитывают влияния легирующего газа азота на свойства получаемых конденсатов.

**Вторая глава** посвящена разработке феноменологической модели формирования углеродного покрытия в условиях ионного облучения при наличии газа азота. Получено уравнение для скорости роста углеродного покрытия из потока, генерируемого импульсным вакуумно-дуговым источником плазмы, при напуске газа в вакуумную камеру.

Скорость роста углеродного покрытия из потоков нейтральных атомов  $J_{nc}$  с тепловыми скоростями и ионов углерода  $J_{ionC}$  со средней энергией, превышающей пороговую энергию смещения для атомов углерода, будет определяться следующим выражением:

$$V_{dc} = \left\{ \frac{J_{nc} + J_{ionC}}{\rho_f^o} - J_{ionC} [k_{iv} N_i(E_i, \theta) + Y(E_i, \theta) + R(E_i, \theta)] \right\} \omega, \quad (1)$$

где  $N_i(E_i, \theta)$  - количество частичных межузельных атомов;  $Y(E_i, \theta)$  - коэффициент распыления;  $R(E_i, \theta)$  - коэффициент отражения;  $\rho_f^o$  - атомная плотность.

В случае бомбардировки формируемого конденсата ионами углерода с энергией недостаточной для образования радиационных дефектов ( $E_i < E_d$ ) выражение (1) преобразуется к виду:

$$V = \left( \frac{J_{nc} + J_{ionC}}{\rho_f^o} \right) \omega, \quad (2)$$

где  $\omega$  - средний объем, приходящийся на атом углеродного покрытия, равный  $0,6 \cdot 10^{-23}$  м.

Выражение (2) определяет скорость формирования углеродного покрытия с атомной плотностью  $\rho_f$ , ( $\rho_f^o < \rho_f < 1$ )

$$\rho_f = \rho_f^o \frac{V}{V_{dc}}. \quad (3)$$

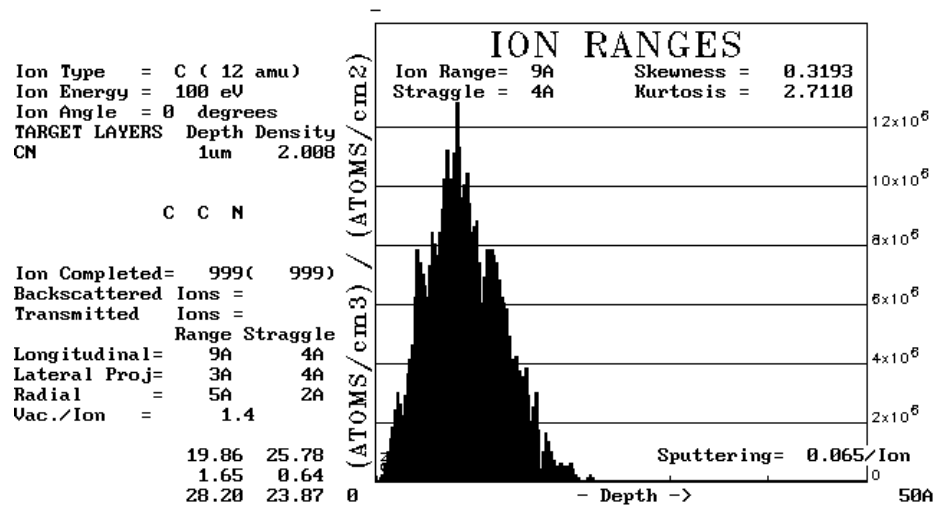
При напуске газа в вакуумную камеру к потоку нейтральных атомов углерода добавится поток нейтральных атомов газа  $J_{nN}$ , что увеличит скорость роста покрытия, которая будет определяться выражением

$$V_{dcN} = \left\{ \frac{J_{nc} + J_{nN} + J_{ionC}}{\rho_f^o} - J_{ionC} [k_{iv} N_i(E_i, \theta) + Y(E_i, \theta) + R(E_i, \theta)] \right\} \omega. \quad (4)$$

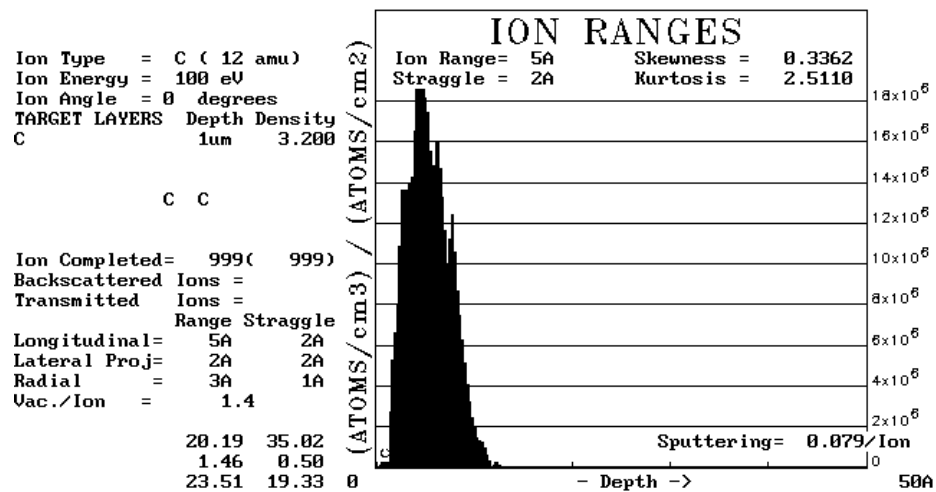
Это приведет к уменьшению плотности формируемого покрытия  $\rho_{fN}$

$$\rho_{fN} = \rho_f \frac{V_{dc}}{V_{dCN}}. \quad (5)$$

На рис. 1 приведены профили залегания ионов, находящихся в положении частичных межузельных атомов в аморфном углеродном покрытии, и углеродном покрытии, сформированном при напуске в вакуумную камеру азота, полученные компьютерным моделированием атомных столкновений, вызванных ионами углерода с энергией 100 эВ в среде программы SRIM-2006.



a)



б)

Рис. 1. Профили залегания ионов углерода, находящихся в положении частичных межузельных атомов, полученных компьютерным моделированием атомных столкновений, вызванных ионом с энергией 100 эВ. а) при содержании азота в углеродном покрытии – 10%; б) безазотное углеродное покрытие.

Значение пороговой энергии смещения  $E_d$  для углерода принято равным средней величине энергии смещения для графита – 25 эВ.



Анализируя полученное уравнение для скорости роста углеродного покрытия, а также результаты компьютерного эксперимента сделаны следующие выводы:

- существующая корреляционная связь между плотностью формируемого покрытия и его физико-механическими свойствами позволяет сделать предположение об ухудшении этих свойств по мере повышения давления газа, напускаемого в вакуумную камеру;
- по результатам моделирования с использованием компьютерного эксперимента получено, что глубина залегания имплантированных атомов углерода при одной и той же энергии, но при наличии газа увеличивается, это приведет к уменьшению эффекта уплотнения и соответственно к увеличению доли фазы с  $sp^2$ -гибридизацией электронов атомов углерода;
- увеличение давления газа, напускаемого в камеру, может повлиять не только на соотношение ионизированного и нейтрального компонентов приходящих на подложку, но также на среднюю величину энергии ионов углерода в результате рассеяния на газе;
- уменьшение плотности получаемого покрытия приведет к увеличению доли фазы с  $sp^2$ -гибридизацией электронов атомов углерода и соответствующему повышению его электропроводности.

В третьей главе, состоящей из шести разделов, приведены результаты экспериментальных исследований и даны объяснения полученных результатов.

В разделе 3.1 описано оборудование, материалы и методы, использованные при проведении экспериментальных исследований, методики обработки результатов.

В разделе 3.2. представлены результаты экспериментальных исследований электропроводности системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» в зависимости от параметров процесса формирования.

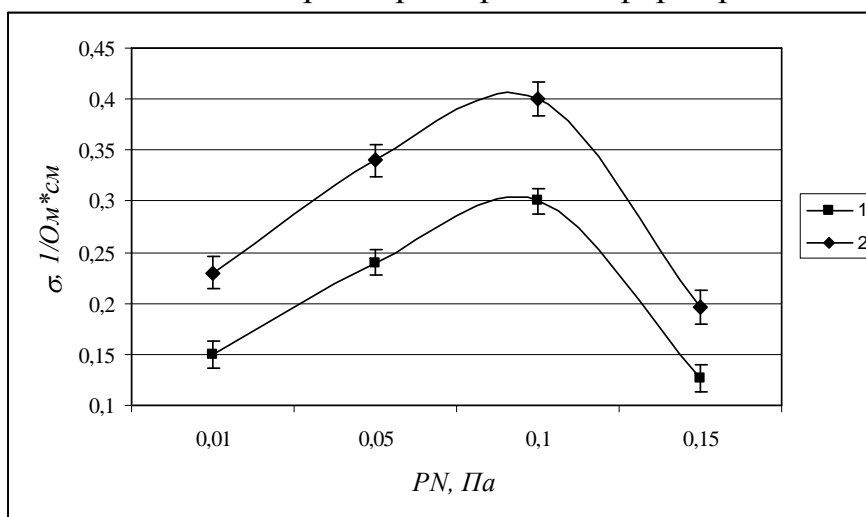


Рис. 2. Зависимость электропроводности углеродных покрытий ( $\sigma$ ), легированных азотом на подложках из ситалла - 1, на подложках из кремния – 2 от давления азота ( $PN$ ), толщина покрытий 100 нм.

Электропроводность углеродных покрытий, легированных азотом, как на кремниевой, так и на ситалловой подложках увеличивается по мере увеличения давления азота до 0,1 Па. Увеличение электропроводности при повышении давления азота связано с увеличением доли фазы с  $sp^2$  – гибридизацией валентных электронов по сравнению с  $sp^3$ , что качественно подтверждает результаты моделирования, приведенные в главе 2. Уменьшение электропроводности в диапазоне 0,1 – 0,15 Па можно объяснить увеличением содержания непроводящей фазы.

Оже-спектроскопия энергетического спектра электронов позволила определить процентное содержание азота в углеродном покрытии, которое составило 7% и 10% для конденсатов, полученных при давлении азота 0,01 Па и 0,1 Па, соответственно. При давлении 0,01 Па наблюдается пик аргона, при увеличении давления азота до 0,1 Па наблюдается увеличение интенсивности дополнительного пика азота, свидетельствующего об образовании соединения азота с углеродом.

Получена зависимость электропроводности легированных углеродных покрытий от толщины в диапазоне 20 – 100 нм.

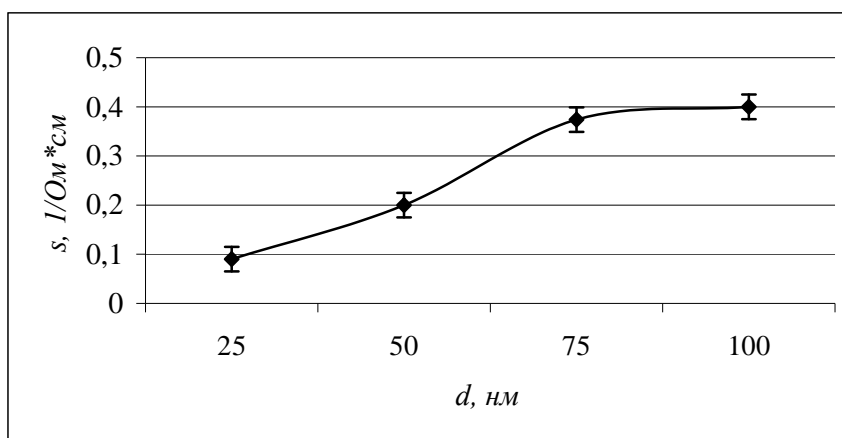


Рис. 3. Зависимость электропроводности легированных углеродных покрытий ( $\sigma$ ) на кремниевой подложке от толщины ( $d$ ). Давление азота 0,1 Па.

Установлен нелинейный характер зависимости электропроводности от толщины углеродных покрытий, легированных азотом, что характерно для нанобъектов. Предложено объяснение полученных результатов на основе классического и квантового размерного эффекта, а также возможных изменений структуры.

Наиболее приемлемой теорией для объяснения является теория квантовых размерных эффектов в полупроводниках, согласно которой в пленках появляются специфические механизмы рассеяния, связанные с поверхностными дефектами, границами, а именно - *увеличение ширины запрещенной зоны в твёрдом теле, связанное с ограничением его по одной или нескольким координатам*. При создании границ возникают дискретные уровни квантования. Это подтверждается результатами исследований поверхности кремния с

легированным углеродным покрытием с использованием сканирующей зондовой микроскопии в режиме отображения сопротивления, приведенными на рис. 4, 5. Кластеры с размерами порядка 100 – 10 нм с неоднородным распределением электропроводности по поверхности можно классифицировать как *наноточки*, размер которых уменьшается по мере уменьшения толщины покрытия.

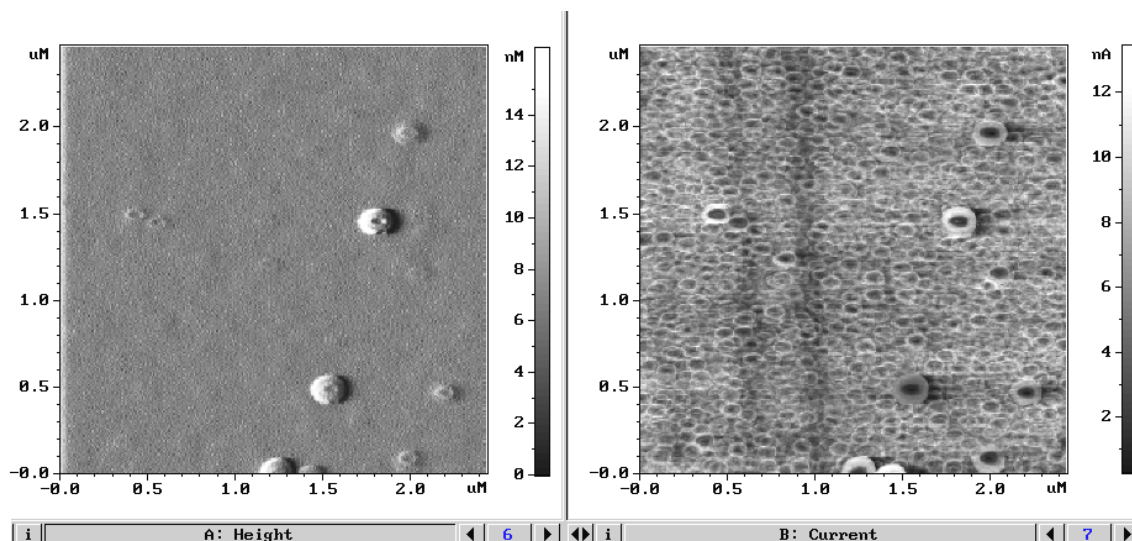


Рис. 4. Сканы поверхности кремния с легированным азотом углеродным покрытием толщиной 100 нм, полученные в режимах атомно-силовой микроскопии (слева) и отображения сопротивления растекания (справа).

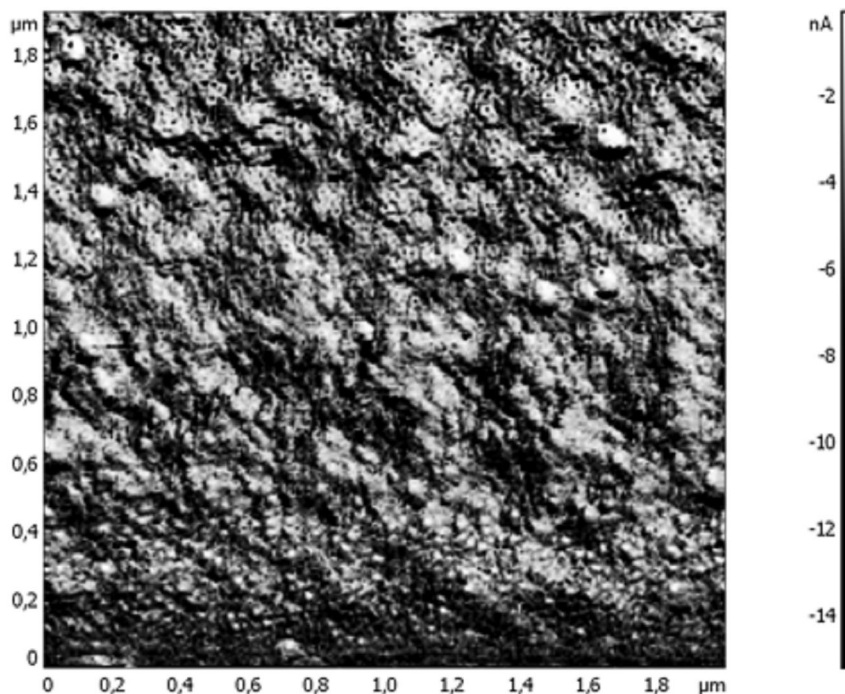


Рис. 5. Скан поверхности углеродного покрытия, легированного азотом, толщиной 30 нм на подложке кремния, полученный в режиме отображения сопротивления растекания. Размер элементарного кластера порядка 10 нм.

На основе полученной зависимости электропроводности покрытий от температуры рассчитана ширина запрещенной зоны системы «кремний - углеродное покрытие, легированное азотом», которая составила 0,19 эВ. Таким образом, изменяя степень легирования углеродного покрытия азотом, можно изменить ширину запрещенной зоны в пределах от 1,12 эВ, соответствующей кремнию, до 0,19 эВ. При этом необходимо учитывать, что при толщине покрытия менее 80 нм проявляется размерный фактор, приводящий к увеличению ширины запрещенной зоны.

В разделе 3.3. представлены результаты исследований зависимости микротвердости кремниевой пластины без покрытия и кремния с углеродным покрытием, легированным азотом, толщиной 50 и 100 нм от нагрузки.

Установлено, что микротвердость системы «углеродное покрытие, легированное азотом, толщиной 100 нм – кремний» превышает микротвердость кремния без покрытия в 1,3 раза при нагрузке 0,098 Н; в 1,5 раз при нагрузках 0,196-294 Н; в 1,6 – при 0,392 Н. Начиная с 0,49 Н, вклад покрытия в увеличение микротвердости уменьшается. Это может быть связано с перераспределением нагрузки на большую площадь, что подтверждено результатами компьютерного моделирования процесса индентирования, выполненного в среде программы Elcut 5.1.

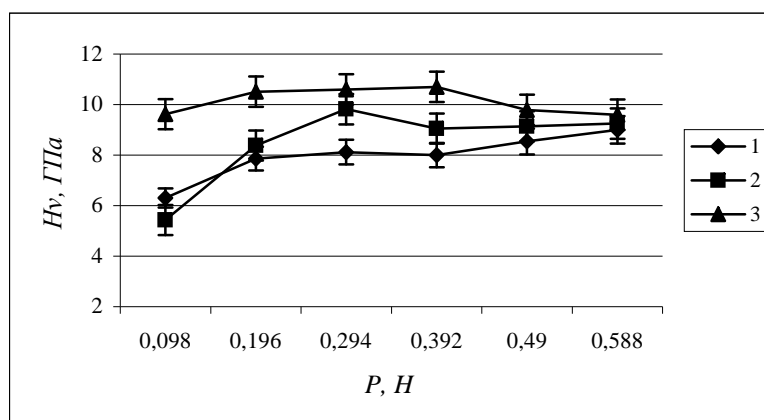


Рис. 6. Зависимость микротвердости ( $Hv$ ) от величины нагрузки ( $P$ ) и толщины углеродного покрытия на кремнии. 1 – кремний без покрытия; 2 – кремний с легированным азотом углеродным покрытием, толщиной 50 нм; 3 - кремний с легированным азотом углеродным покрытием толщиной 100 нм.

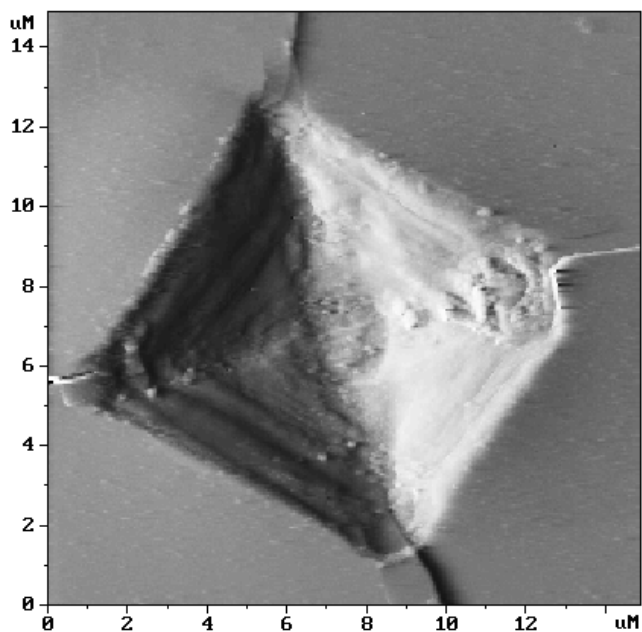
Кроме того, на величину микротвердости могут влиять трещины, образующиеся при микроиндентировании.

В разделе 3.4. приведены результаты исследований трещиностойкости кремния с углеродным покрытием, легированным азотом.

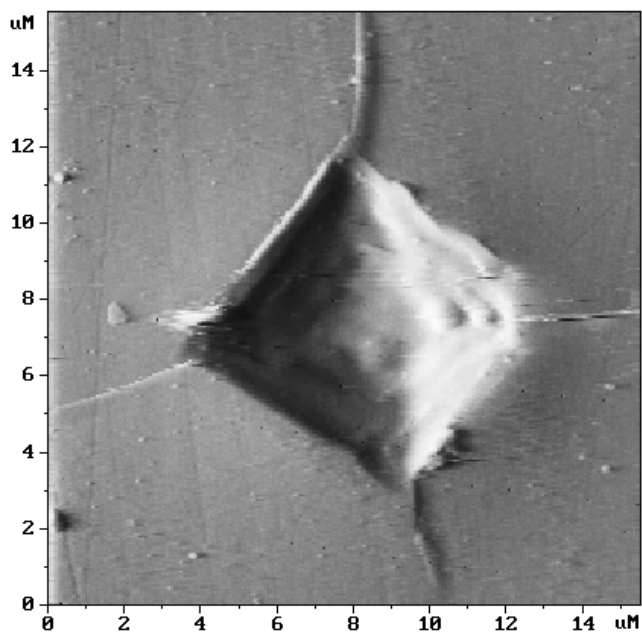
С помощью оптической микроскопии исследованы отпечатки от индентора на кремниевой пластине без покрытия и на кремнии с углеродным покрытием, легированным азотом, толщиной 100 нм при нагрузках 0,196 Н, 0,392 Н, 0,588 Н. Анализ свидетельствует о существенном увеличении не только

микротвердости, но и трещиностойкости кремниевой подложки при нанесении на него углеродного покрытия, легированного азотом, толщиной 100 нм.

С использованием сканирующей зондовой микроскопии изучены особенности отпечатка индентора на кремнии без покрытия и с легированным углеродным покрытием, толщиной 100 нм. Установлено наличие ступеней на внутренней поверхности отпечатка на кремнии без покрытия (рис. 7 а).



а)



б)

Рис. 7. Сканы внутренней поверхности отпечатков от индентора на подложке кремния без покрытия (а) и кремниевой подложки с углеродным покрытием толщиной 100 нм, легированным азотом (б).

Наличие ступеней внутри отпечатка индентора объяснено на основании положений кинетической концепции прочности твердых тел, в которой

рассматриваются физические процессы образования первичных дефектов в процессе нагружения с их последующей коалесценцией в более крупные дефекты (поры и трещины). Ступенчатость процесса можно рассматривать как локализацию напряжений при индентировании до критической величины с накоплением дефектов и последующим образованием микротрещин, что приводит к частичной релаксации напряжений. Затем этот процесс повторяется многократно.

Получена зависимость средних длин трещин исходной кремниевой пластины и системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» от нагрузки на индентор.

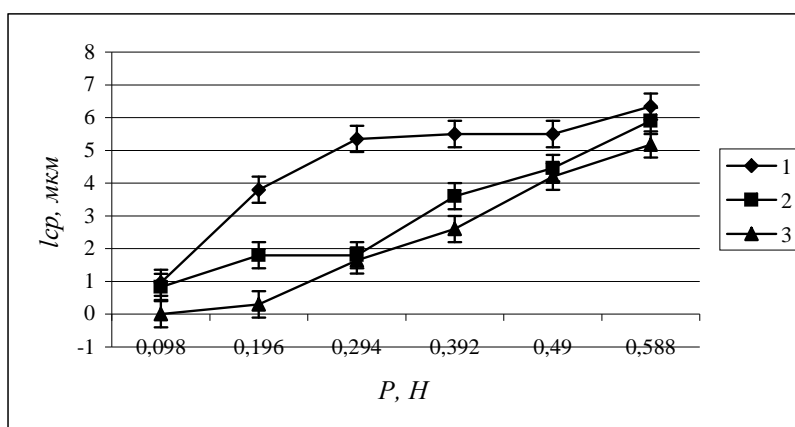


Рис. 8. Зависимость средних длин трещин ( $l_{ср}$ ) кремниевой пластины (1) без покрытия и кремния с углеродным покрытием, легированным азотом, толщиной 50 нм (2) и 100 нм (3) от нагрузки ( $P$ ).

Установлено, что трещиностойкость кремния с легированным углеродным покрытием толщиной 100 нм превышает трещиностойкость кремния в 12 раз при нагрузке 0,196 Н; в 3 раза – при 0,294 Н; в 2 раза – при 0,392 Н; при нагрузках 0,49 и 0,588 Н в 1,3 и 1,2 раза, соответственно.

Предложены объяснения полученных экспериментальных результатов на основе теории Гриффитса и кинетической концепции прочности. Углеродное покрытие может перераспределять напряжения, возникающие при индентировании, и играть роль «сверхтвердой смазки», что уменьшает вероятность локализации напряжений в отдельных точках соприкосновения материала с индентором, исключая адгезионное взаимодействие, что в свою очередь уменьшает вероятность образования трещин.

Приведены результаты анализа корреляционной связи микротвердости и трещиностойкости кремниевой пластины без покрытия и кремния с легированным углеродным покрытием. Установлено, что между этими величинами существует сильная корреляционная зависимость.

В разделе 3.5. представлены результаты исследований влияния облучения ионами аргона на дефектность поверхности кремния, определяемую по зависимости величины микротвердости от нагрузки на индентор. Эти исследования необходимы для объяснения причины уменьшения микротвердости

системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» при малых нагрузках на индентор (0,098 Н).

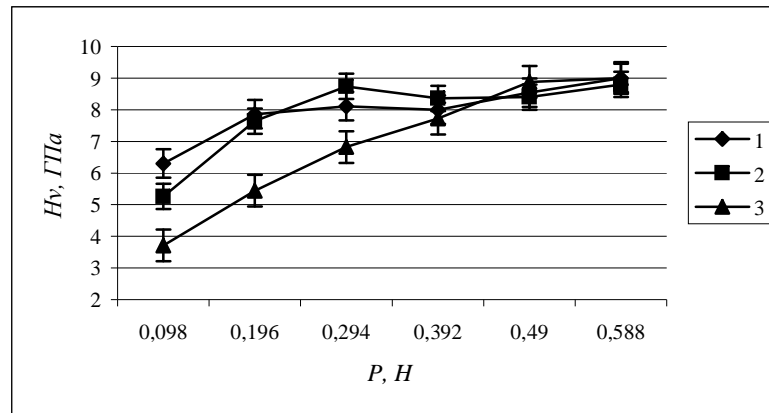


Рис. 9. Зависимости величины микротвердости от величины нагрузки на индентор. 1 – необлученный кремний; 2 – кремний, облученный ионами аргона с дозой 180 Дж/см<sup>2</sup>; 3 – кремний, облученный ионами аргона с дозой 360 Дж/см<sup>2</sup>.

Определив глубину проникновения индентора с помощью сканирующей зондовой микроскопии можно оценить толщину дефектного слоя, насыщенного вакансиями при определенной нагрузке. Эта глубина оказалась существенно больше, чем глубина залегания вакансий, вызванных динамической стадией процесса атомных столкновений, вызванных ионной бомбардировкой, порядка 34 Å (рис. 10). Сделано предположение, что, это вызвано термически стимулируемой диффузией вакансий.

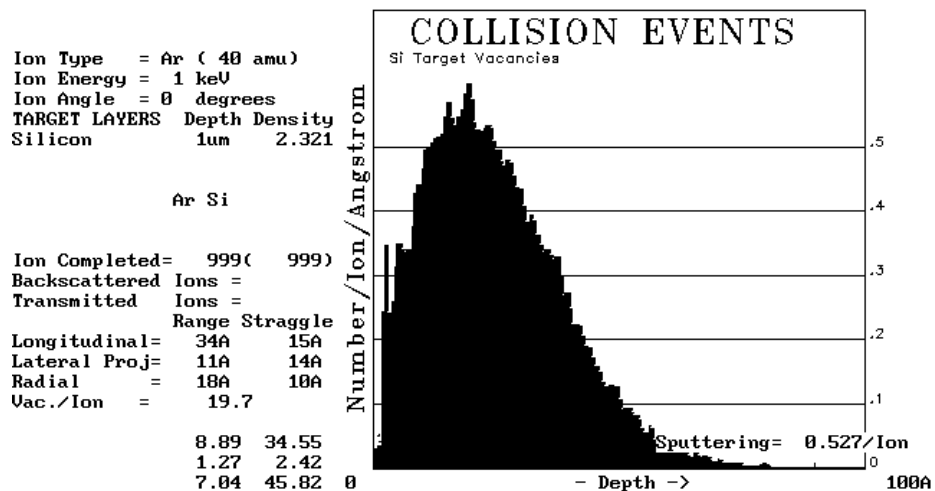


Рис. 10. Распределение вакансий по глубине кремния, полученных моделированием в программе SRIM, при энергии ионов аргона 1,0 кэВ.

Дифференциальное уравнение для концентрации вакансий  $C_v$  имеет вид

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} \quad (6)$$

Решение уравнения (6) можно получить, предположив для упрощения, что вакансии расположены в слое толщиной  $h_v$ , и их начальная концентрация, усредненная по толщине этого слоя, составляет  $C_{vo}$ .

Начальное распределение вакансий задано следующим образом:

$$C_v(x,0) = C_{vo} \text{ для } 0 \leq x \leq h_v$$

$$C_v(x,0) = 0 \text{ для } h_v \leq x \leq \infty$$

При заданных начальных условиях решение уравнения (6) существует в следующем виде:

$$C_v(x,t) = \frac{C_{vo} h_v}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_v t}\right) \quad (7)$$

Коэффициент диффузии вакансий определяется энергией миграции вакансий и температурой подложки  $T_s$

$$D_v = D_{ov} \exp(-E_{mv} / kT_s), \quad (8)$$

где  $D_{ov} = 8 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  - предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии вакансий;  $E_{mv} = 1,0 \text{ эВ}$  - энергия миграции вакансий;  $t$  - время диффузионного процесса.

Оценочные значения времени диффузии вакансий при толщине дефектного слоя 300 нм получены из выражения

$$\Delta t_v = \frac{\delta^2}{2D_v}. \quad (9)$$

Рассчитанное время диффузии составило 2486 с, что практически совпадает со временем ионного облучения для дозы 360 Дж/см<sup>2</sup>.

В разделе 3.6 представлены результаты трибологических исследований системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» в зависимости от параметров процесса формирования.

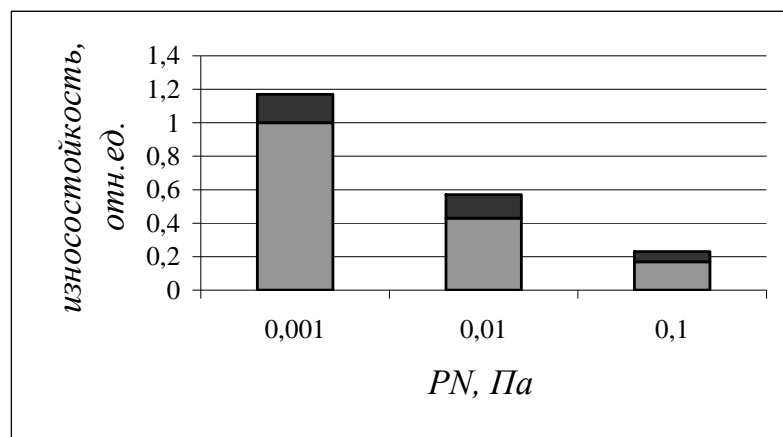


Рис. 11. Диаграмма зависимости износостойкости углеродного покрытия на кремнии от давления азота в вакуумной камере.

Анализ зависимости, приведенной на рис. 11, позволяет сделать вывод о том, что трибологические свойства углеродных покрытий зависят, в основ-



ном, от содержания фаз с  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридизацией электронов между атомами углерода. При этом доля  $sp^3$  фазы по мере увеличения давления азота уменьшается, что приводит к уменьшению плотности углеродного покрытия и, как результат, к уменьшению износостойкости. Этот результат подтверждает выводы, сделанные на основе моделирования.

Исследована зависимость износостойкости от толщины покрытия. Установлено, что в диапазоне 50 – 75 нм износостойкость увеличивается. Увеличение толщины покрытия до 100 нм не приводит к увеличению износостойкости, что может быть связано с увеличением степени шероховатости покрытия, начиная с этой толщины.

### **Основные результаты диссертационной работы.**

1. Разработана феноменологическая модель формирования углеродных покрытий, основанная на модели ионно-индуцированного уплотнения конденсатов, заключающаяся в том, что к потоку нейтральных атомов углерода добавится поток нейтральных атомов газа азота, что увеличит скорость роста покрытия, но при этом уменьшит его плотность. Определены основные параметры процесса формирования покрытий: поток нейтральных атомов углерода и азота, ионов углерода, коэффициенты распыления и отражения, количество межузельных атомов, плотность, влияющие на свойства формируемого конденсата.
2. Получены зависимости электропроводности системы «углеродное покрытие, легированное азотом – кремний» от параметров процесса их формирования. Предложено объяснение полученной зависимости электропроводности от толщины на основе размерного эффекта, а также возможных изменений структуры.
3. Путем анализа результатов микроиндентирования установлено, что легированное углеродное покрытие, полученное на кремниевой подложке, увеличивает микротвердость и трещиностойкость кремния. Установлена корреляционная связь между этими параметрами. Предложены объяснения полученных результатов с использованием моделирования методом конечных элементов и на основании кинетической теории прочности.
4. Установлено, что доза облучения ионами аргона  $360 \text{ Дж/см}^2$  существенно влияет на дефектность поверхности кремния, определяемую по зависимости величины микротвердости от нагрузки на индентор. Сделано предположение о влиянии термически стимулируемой диффузии вакансий на глубину залегания дефектов. Оценочные расчеты показали удовлетворительное совпадение с результатами эксперимента.
5. Экспериментально установлено, что износостойкость системы «кремний – покрытие» уменьшается по мере увеличения давления азота в вакуумной камере, что качественно совпадает с результатами моделирования процесса формирования углеродного покрытия при наличии азота и не линейно зависит от толщины покрытия.

6. Предложен способ формирования легированного углеродного покрытия.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Сафронова О.В. Модифицирование поверхности кремния легированными углеродными покрытиями нанометровой толщины. // Упрочняющие технологии и покрытия, 2006. - №10. - С.53-56.
2. Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Колпаков А.Я., Поплавский А.И. Микротвердость кремния после ионного облучения и нанесения углеродного покрытия толщиной до 100 нм. // Деформация и разрушение материалов, 2008. - №10. – С.12-16.
3. Горчаков А.А., Дубровский Ю.В., Ковалева М.Г., Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Хазов И.А. Модель формирования сверхтвердого углеродного покрытия. // Материалы научно-практической конференции материаловедческих Обществ России по проблеме «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование». – М.: МИФИ, 2004. - С.39-40.
4. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В. Влияние отжига на электропроводность и внутренние напряжения азотсодержащих углеродных пленок. // Материалы 4-го научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия для повышения качества поверхностей изделий машиностроения». - Украина, Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. - С.198-201.
5. Галкина М.Е., Суджанская И.В. Зависимость электропроводности и внутренних напряжений углеродных пленок от температуры отжига и степени легирования азотом. // Материалы международной молодежной научной конференции «XXXI Гагаринские чтения». – М.: МАТИ, 2005. - С.177.
6. Ковалева М.Г., Суджанская И.В., Поплавский А.И. Феноменологическая модель формирования сверхтвердого углеродного покрытия нанометровой толщины. // Материалы международной школы-конференции молодых ученых. Томск: Томский государственный университет, 2005. – С.56-58.
7. Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Горбунова О.А., Дручинина О.А., Ковалева М.Г., Поплавский А.И., Суджанская И.В. Модифицирование поверхности кремния импульсной углеродной плазмой. // Материалы международной молодежной научной конференции «XXXII Гагаринские чтения». – М.: МАТИ, 2006. - С.99-100.
8. Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Суджанская И.В., Ковалева М.Г. Влияние сверхтонких углеродных пленок на прочностные характеристики кремния. // Материалы конференции. Украина, Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. - С.192-195.
9. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Сафронова О.В., Суджанская И.В. Трибологические характеристики кремния с покрытиями углерода, толщиной 50-100 нм. // Сборник научных трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей, Белгород, 2006. – С.261-265.

10. Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В. Влияние ионного облучения и углеродного покрытия толщиной до 100 нм на микротвердость и трещиностойкость кремния. // Упрочняющие технологии и покрытия, 2008. - № 3. - С.29-32.

11. Суджанская И.В., Галкина М.Е., Ковалева М.Г., Колпаков А.Я.. Эффект упрочнения монокристаллического кремния углеродными пленками нанометровой толщины. // Материалы 5-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. - С.175.

12. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В. Методы получения твердых углеродных покрытий в вакууме. // Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии НМТ – 2006». М.: МАТИ, 21-23 ноября 2006. - С.78-82.

13. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Сафронова О.В., Суджанская И.В. Приоритетная справка «Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме» №2007112606 от 04.04.2007 (решение о выдаче патента на изобретение от 25.08.2008)