

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И СТРУКТУРУ АЛМАЗОПОДОБНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ИОННОМ ОСАЖДЕНИИ

*А.И. Калиниченко, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина; E-mail: [strelnitskij@kipt.kharkov.ua](mailto:strelnitskij@kipt.kharkov.ua)*

В модели приповерхностного нелокального термоупругого пика иона получено аналитическое выражение для напряжений сжатия  $\sigma_r$  в ta-C-покрытии при осаждении потока низкоэнергетических ионов  $C^+$  с энергией 25...1000 эВ. При температуре осаждения  $T_0 = 300$  К напряжения сжатия изменяются с энергией иона в соответствии с экспериментальными данными, если энергия активации кинетического процесса релаксации напряжений составляет величину  $U \sim 0,3$  эВ, типичную для междоузельных дефектов. Значительное падение  $\sigma_r$  с ростом температуры используется для объяснения факта радикального уменьшения доли  $sp^3$ -связей в осаждаемом углеродном покрытии при увеличении температуры осаждения от 300 до 600 К.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью большинства покрытий, получаемых методом осаждения ионного пучка, является наличие в них сильных сжимающих напряжений вплоть до 10 ГПа, играющих существенную роль в кинетике образования и разрушения покрытий [1]. В целом ряде случаев такие напряжения, присутствующие в осаждаемой пленке, играют позитивную роль, способствуя образованию плотной фазы осаждаемого материала, как это имеет место при осаждении пленок алмазоподобного тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) [2,3], либо препятствуя возникновению неоднородностей и макродефектов типа трещин и каверн. В связи с практической важностью обнаруженных эффектов были предложены механизмы, в рамках которых рассматривалось образование [1,2] или стабилизация [3] ta-C-фазы под действием механических напряжений. С другой стороны, чрезмерные напряжения могут приводить к утрате сцепления пленки с подложкой и, как следствие, к растрескиванию и отлущиванию пленки. Эксперименты показали, что можно изменять величину внутренних напряжений, варьируя сорт и энергию ионов, режим облучения (импульсный либо непрерывный), а также условия облучения, прежде всего температуру подложки. Таким образом, контролируя величину напряжений, исследователи получают возможность влиять на структурные и механические характеристики осаждаемого слоя. Однако для управляемого воздействия на свойства пленки необходимо установить природу возникающих напряжений и на этой основе разработать количественные соотношения между их величиной и вышеупомянутыми параметрами технологического процесса осаждения.

Дэвис предложил простую модель для объяснения образования механических напряжений

сжатия в тонких пленках, выращиваемых либо методом осаждения ионного пучка, либо конденсацией атомов с одновременной ионной бомбардировкой [4]. В этой модели механические напряжения сжатия  $\sigma_r$  в тонкой пленке вычисляются как результат действия двух конкурирующих процессов: (1) генерации напряжений за счет имплантации падающего пучка ионов и (2) отпуска напряжений благодаря термоактивированным процессам релаксации в тепловых пиках ионов.

Однако использование модели точечного теплового пика (ТПП) [5] для описания релаксации механических напряжений противоречит факту нелокальности передачи энергии от низкоэнергетического иона веществу мишени и поэтому не вполне корректно. Вследствие этого качественное согласие с отдельными экспериментальными данными достигается при величинах энергии активации  $U = 3...11$  эВ, многократно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. Таким образом, величина  $U$  служит в модели Дэвиса [4] подгоночным параметром, и возможности ее физической интерпретации ограничены. Отметим также внутреннюю противоречивость модели, построенной исключительно для случая нулевой температуры среды, и в то же время предполагающей постоянство ее теплоемкости. Последнее условие находится в противоречии как с теорией Дебая, так и с данными эксперимента. Наконец, модель Дэвиса не объясняет экспериментально наблюдаемую зависимость возникающих напряжений от температуры осаждения, что исключает возможность ее применения при объяснении факта радикального уменьшения доли  $sp^3$ -связей в осаждаемом

углеродном покрытии при увеличении температуры осаждения [6].

В предыдущих работах авторов была разработана и предложена модель нелокального термоупругого пика (ТУП), как более отвечающая физическим условиям, реализующимся вблизи траектории иона в твердом теле [7,8]. В частности, параметры ТУП рассчитываются с учетом температуры подложки, которая таким образом оказывает влияние на все процессы, исследуемые в рамках этой модели. Еще одним существенным отличием от всех предыдущих моделей тепловых пиков, в которых акцент делается на описание тепловых эффектов, является то, что в модели ТУП исследуются также и механические эффекты, возникающие в области энерговыделения иона и играющие важную роль в радиационно-активируемых процессах. Речь идет о давлениях в пике иона, имеющих как тепловую, так и атермическую составляющие, каждая из которых, в свою очередь, является суммой (квази)статических напряжений и акустической волны, расходящейся из объема пика. Были рассмотрены два варианта ТУП: пик в безграничной среде [9] и приповерхностный пик [7,8]. Применение модели ТУП к описанию процессов образования тетраэдрического аморфного углерода при осаждении ионов  $C^+$  или при бомбардировке ионами благородных газов продемонстрировало качественное согласие предсказаний модели с результатами экспериментов [7-9].

В настоящей работе рассматривается процесс релаксации механических напряжений в покрытиях при ионном облучении с учетом температуры осаждения в рамках модели приповерхностного ТУП. Выводится аналитическое выражение для напряжений, возникающих в тонком покрытии при осаждении пучка ионов  $C^+$  с энергией  $E$  от 25 до 1000 эВ. Анализируется зависимость возникающих напряжений от температуры осаждения. Полученные результаты используются для объяснения влияния температуры осаждения на соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей в осаждаемой пленке.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Согласно компьютерному моделированию с помощью программного пакета TRIM2000 [10] ТУП иона с энергией  $25 \text{ эВ} \leq E \leq 1 \text{ кэВ}$  можно аппроксимировать сферической областью конечного радиуса

$$R(t, E) = 2\sqrt{\kappa(\tau + t)} + L(E)/2, \quad (1)$$

содержащей энергию  $\eta(E)E$ , где  $\kappa$  - коэффициент температуропроводности материала мишени;  $\tau$  - время ион-ионной релаксации;  $L(E)$  - средняя проективная длина пробега иона;  $\eta(E)$  - доля фононных потерь иона с учётом вклада ионов отдачи [7,8]. В силу конечности радиуса  $R(0, E)$  начальная температура  $T(0, E)$  в ТУП, определяющая скорость протекания кинетических процессов, имеет конечную величину, зависящую от сорта и энергии первичного иона и от

теплофизических свойств мишени, и варьирует в широких пределах.

Пик иона, проникающего через поверхность мишени, аппроксимируется шаровым сегментом радиусом  $R(t, E)$  и высотой  $L(E) + 2\sqrt{\kappa(\tau + t)}$ , примыкающим к поверхности. Объем пика задается формулой:

$$V(t) = \frac{4\pi R^3(t)}{3} - 4\pi\kappa(t + \tau) \left[ R(t) - \frac{2\sqrt{\kappa(\tau + t)}}{3} \right]. \quad (2)$$

Для определения температуры в пике необходимо в общем случае учитывать температурную зависимость теплоемкости  $C(T)$  твердого тела. При этом уравнение для определения температуры  $T(t, E, T_0)$  имеет вид [8]:

$$TD\left(\frac{\theta}{T}\right) - T_0D\left(\frac{\theta}{T_0}\right) - \frac{\eta E}{\rho CV(t, E)} = 0, \quad (3)$$

где  $T_0$  - температура подложки;  $C = 3\nu_a k_B / M$  - высокотемпературный предел теплоемкости,  $M$  и  $\rho$  - масса молекулы и плотность материала мишени;  $\nu_a$  - число атомов в молекуле;  $k_B$  - постоянная Больцмана;  $D(x)$  - функция Дебая [11].

Импульсное изменение объема ТУП за счет теплового расширения и привнесения дополнительного объема первичным ионом приводит к генерации высокого давления, имеющего как переменную (акустическую), так и (квази)статическую составляющие. Суммарное давление в пике (за вычетом однородных по всей пленке напряжений сжатия  $\sigma_r$ ) было рассчитано с помощью уравнений радиационной акустики [12]. Аппроксимация точного решения задается простым выражением [8]:

$$P(t, E) \approx \Delta P(t, E) \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq \frac{R(0, E)}{s}; \\ \frac{d}{3}, & t \geq \frac{R(0, E)}{s}, \end{cases} \quad (4)$$

где

$$\Delta P(t, E) = \frac{\Gamma E \eta(E) + K V_1}{V(t, E)}, \quad (5)$$

$$d = \frac{2(1 - 2\Pi)}{1 - \Pi}. \quad (6)$$

Здесь  $\Gamma$ ,  $\Pi$ ,  $s$  и  $K$  - параметр Грюнайзена, коэффициент Пуассона, скорость звука и модуль всестороннего сжатия вещества мишени соответственно;  $V_1$  - нетепловой объем, привносимый внедренным ионом. Зависимость от времени  $t$  выражения (4) отображает процесс возникновения и развития механических напряжений в центре пика: быстрое, в идеале мгновенное, нарастание давления в начальный момент времени до максимальной величины  $\Delta P(0, E)$ ; сохранение давления на примерно постоянном уровне в течение времени акустической разгрузки  $0 \leq t \leq R(0, E)/s$ , резкий спад до

величины  $\Delta P(0, E)d/3$  после ухода акустической волны и последующее относительно медленное спадание квазистатических напряжений по мере увеличения объема пика за счет эффекта теплопроводности.

Результаты численного расчета функций температуры  $T(t, E, T_0)$  и давления  $P(t, E)$  в пиках ионов  $C^+$  различных энергий в ta-C-матрице представлены в предыдущих работах авторов [7,8].

Кроме давления  $P(t, E)$  в пике, как и во всем объеме покрытия, действуют остаточные напряжения сжатия  $\sigma_r$ . При определении  $\sigma_r$  будем вслед за Дэвисом [4] предполагать, что релаксация напряжений происходит благодаря кинетическому процессу, состоящему в термоактивационном преодолении барьеров дефектами, определяющими возникновение напряжений и находящимися в объеме термоупругого пика. Как правило, эти дефекты являются междоузельными атомами, появившимися в результате взаимодействия первичного иона с атомами вещества мишени. Скорость кинетического процесса релаксации напряжений пропорциональна числу атомов, имеющих энергию, превосходящую энергию активации  $U$  данного процесса. Скорость образования  $\dot{n}$  «горячих» атомов в единицу времени в единице объема пика может быть найдена в результате решения дифференциального уравнения 1-го порядка:

$$\frac{dn}{dt} = -nv e^{-U/k_B T}, \quad (7)$$

где температура в пике  $T = T(t, E, T_0)$  определяется как корень обыкновенного уравнения (3);  $T_0$  – стационарная температура вещества мишени (температура осаждения);  $n = n(t)$  – число «горячих» атомов в произвольный момент времени  $t$ ;  $\nu = k_B \theta / h \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  – частота колебаний атома, принятая равной верхней частоте в фоновом спектре материала мишени [11]. При нахождении скорости образования «горячих» атомов предполагается, что кинетические переходы происходят без выделения или поглощения энергии, т. е. что температура в ТУП изменяется только за счет процесса теплопроводности.

Число термоактивированных переходов в пике определяется соотношением

$$w(E, T_0) = n\nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) e^{-\frac{U}{T(t, E, T_0)}} \nu \int_0^t e^{-\left\{ \frac{U}{T(\tau, E, T_0)} \right\}} d\tau dt, \quad (8)$$

учитывающим убыль дефектов вследствие миграции. Здесь  $n$  – плотность,  $M$  – масса атома мишени;  $U$  – энергия активации кинетического процесса;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Эффективное время остывания ТУП для оценок может быть принято равным  $\tau_c = a [R(0, E)]^2 / 4\kappa$ , где параметр  $a = 1 \dots 10$  выбирается на основе анализа поведения

подынтегральной функции в (8) в зависимости от величин  $E$  и  $U$ .

На рис. 1 приведено число термоактивированных переходов в пике иона  $C^+$  в ta-C, как функция энергии иона и при различных энергиях активации кинетического процесса. Расчеты по формулам (3), (8) проводились при следующих значениях параметров:  $C = 2,08 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг/К}$ ,  $\theta = 2250 \text{ К}$ ,  $\rho = 2,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ , соответствующих мишени из тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) при комнатной температуре. Пунктирная прямая соответствует зависимости  $w(E) = 0.016(E/U)^{5/3}$  при  $U = 0.1 \text{ эВ}$ .

Обращает на себя внимание, что при малых ( $U < 0.4 \text{ эВ}$ ) энергиях активации функция  $w(E)$  монотонно нарастает в рассматриваемом диапазоне энергий иона, приближаясь с уменьшением  $U$  к зависимости Зейца-Кёхлера для точечного термоупругого пика [5]:

$$w_0(E) = 0.017A(Q/U)^{5/3}, \quad (9)$$

где  $Q$  – тепловая энергия, заключенная в ТТП и полагаемая равной энергии иона  $E$ ,  $A$  – константа порядка единицы. Данная особенность объясняется тем, что выражение (8) является обобщением формулы Зейца-Кёхлера на случай нелокального теплового пика и переходит в последнюю при  $U \rightarrow 0$  [9].

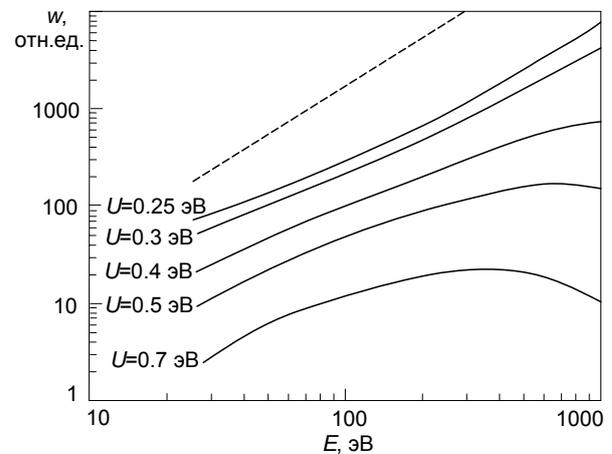


Рис. 1. Число термоактивированных переходов в пике иона  $C^+$  в ta-C при различных энергиях активации кинетического процесса

Выражение для зависимости напряжений сжатия  $\sigma_r(E, T_0)$  от энергии иона  $E$  и температуры осаждения  $T_0$  в тонкой пленке при ее осаждении в присутствии ионного потока было получено по аналогии с выводом формулы Дэвиса [4] и имеет вид:

$$\sigma_r(E, T_0) = B \frac{M}{\rho} \frac{Y}{1 - \Pi} \frac{E^{1/2}}{R/j + w(E, T_0)}. \quad (10)$$

Здесь  $B$  – постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени;  $R$  – плотность потока осаждаемых атомов;  $j$  – плотность потока бомбардирующих

ионов;  $Y$  – модуль Юнга;  $\Pi$  – коэффициент Пуассона материала покрытия.

Таким образом, суммарное напряжение  $\sigma(t, E, T_0)$ , реализующееся в ТУП иона, задается выражением

$$\sigma(t, E, T_0) = \sigma_r(E, T_0) + P(t, E). \quad (11)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ВЫВОДЫ

Анализ выражения (10) показывает, что напряжения сжатия  $\sigma_r$  в та-С-покрытии уменьшаются с ростом энергии иона в соответствии с экспериментальными данными, если энергия активации составляет величину  $\sim 0,3$  эВ, типичную для активации междоузельных дефектов внедрения. Кроме того, напряжения сжатия уменьшаются с ростом температуры осаждения  $T_0$ . На рис. 2 приведены энергетические зависимости напряжений сжатия в пленках та-С, возникающих при имплантации ионов  $C^+$  при двух различных температурах подложки  $T_0$ : 300 и 600 К. Расчеты проводились по формуле (10) при  $R/j = 1$ , энергия активации принималась равной 0,3 эВ. Константа  $B$  выбиралась из условия привязки максимума теоретической кривой к максимуму экспериментальных напряжений в та-С при температуре подложки 300 К.

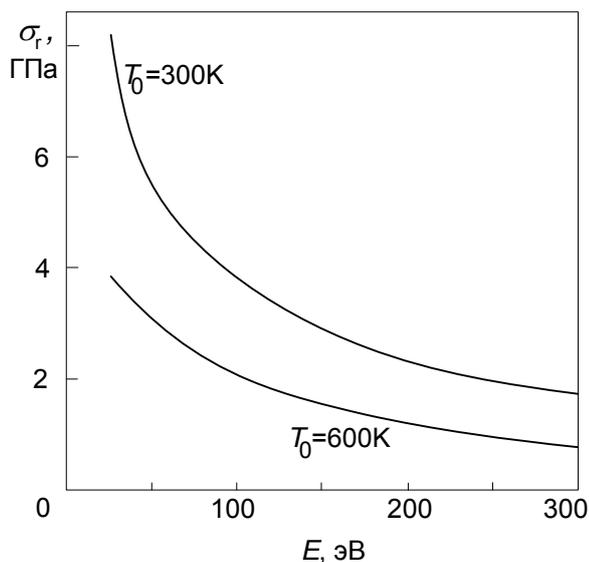


Рис. 2. Сжимающее напряжение в покрытии та-С при осаждении потока ионов  $C^+$  в зависимости от энергии иона при двух различных температурах мишени

Знание температуры  $T(t, E, T_0)$  и суммарных напряжений  $\sigma(t, E, T_0)$  в ТУП иона позволяет определить начальную локализацию пика на фазовой  $P, T$ -диаграмме углерода и его “ $P, T$ -траекторию”. Это, в свою очередь, позволяет

исследовать возможность образования та-С в зависимости от энергии иона  $E$  и температуры подложки  $T_0$  (рис. 3). Поскольку установившееся остаточное напряжение  $P(E, T_0)$  уменьшается с увеличением температуры мишени от 300 до 600 К, точки, соответствующие начальным состояниям в ТУП ионов вместе с их  $P, T$ -траекториями, перемещаются из области устойчивости алмаза (конфигурация связи  $sp^3$ ) в направлении области стабильности графита (конфигурация связи  $sp^2$ ).

Из рис. 3 видно, что при  $T_0 = 300$  К ТУП ионов с энергиями  $E < 250$  эВ лежат в области стабильности алмаза (точки 1 - 4). Траектории пиков (приведены в работе [13]) также лежат в основном в области стабильности алмаза. При таких условиях осаждения в пиках образуются преимущественно  $sp^3$ -связи.

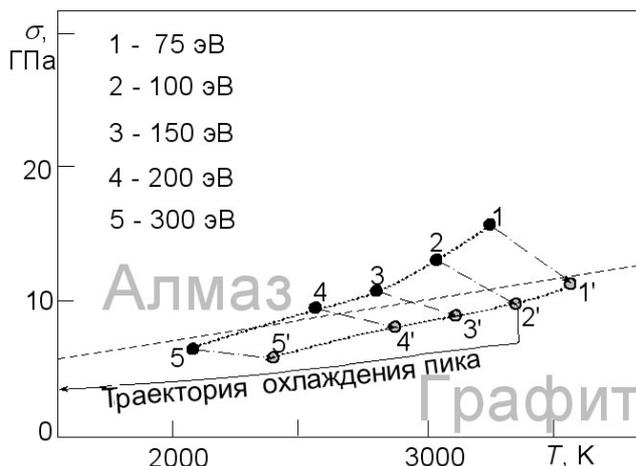


Рис. 3. Расположение термоупругих пиков ионов  $C^+$  на фазовой диаграмме углерода при двух различных температурах осаждения (пунктирная кривая – линия равновесия фаз «графит-алмаз»)

При увеличении температуры подложки до величины  $T_0 = 600$  К траектории ТУП ионов с энергиями  $E > 75$  эВ, включая их начальные локализации, смещаются в область более низкого давления и полностью располагаются в области стабильности графита (точки 1' - 5'). Это дает основание утверждать, что при таких условиях осаждения в пиках образуются преимущественно  $sp^2$ -связи. Сделанные выводы качественно согласуются с результатами экспериментов по осаждению углеродных пленок из потоков ионов  $C^+$  при различных температурах осаждения [12].

Работа выполнена при частичной поддержке УНТЦ, проект № 4180.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe et al. // *Diam. Relat. Mater.* 1991, v.1, p.51.
2. D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe // *Phys. Rev. Lett.* 1991, v.67, p.773.
3. M.A. Tamor, A. Feldman, Y. Tzeng, W.A. Yarbrough, M. Yoshikawa, M. Murakawa (eds.): *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference, NIST Special Publication v.885* (NIST, Gaithersburg,

- 1995, p.691.
4. C.A. Davis // *Thin Solid Films*. 1993, v.226, p.30.
  5. F. Seitz, J.S. Koehler // *Solid State Physics*. 1956, v.2, p.305.
  6. И.И. Аксёнов, С.И. Вакула, В.В. Кунченко, Н.Н. Матюшенко, И.Л. Остапенко, В.Г. Падалка, В.Е. Стрельницкий // *Сверхтвёрдые материалы*. 1980, №3, с.12.
  7. А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий // *ФХОМ*. 2003, №2, с. 2.
  8. A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij // *Diam. Relat. Mater.* 2006, v.15, p.365.
  9. А.И. Калиниченко, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, № 2, с.215.
  10. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press, 1996, 297 p.
  11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1976, 567 с.
  12. A.I. Kalinichenko, V.T. Lazurik, I.I. Zalyubovsky. *Introduction to Radiation Acoustics. In series: The Physics and Technology of Particle and Photon Beams*. Harwood Academic Publishers, 2001, v. 9, 239 p.
  13. А.И. Калиниченко, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 2005, № 3, с.182.

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ ТА СТРУКТУРУ АЛМАЗОПОДОБНОГО ПОКРИТТЯ ПРИ ІОННОМУ ОСАДЖЕННІ**

*О.І. Калініченко, С.С. Перепьолкін, В.Є. Стрельницький*

У моделі приповерхнього нелокального термопружного піка іона отримане аналітичне вираження для напруг стиску  $\sigma_r$  в та-С-покритті при осадженні потоку низькоенергетичних іонів  $C^+$  з енергією 25...1000 еВ. При температурі осадження  $T_0 = 300$  К розраховані напруження стиску змінюються з енергією іона відповідно до експериментальних даних, якщо енергія активації кінетичного процесу релаксації напружень складає величину  $U \sim 0,3$  еВ, типову для активації міжвузлових дефектів. Значне падіння  $\sigma_r$  з ростом температури використовується для пояснення факту радикального зменшення частки  $sp^3$ -зв'язків у вуглецевому покритті, що осаджується при збільшенні температури осадження від 300 до 600 К.

## **INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON INTRINSIC STRESS AND STRUCTURE OF DIAMOND-LIKE COATING AT ION DEPOSITION**

*A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij*

In the model of near-surface nonlocal thermoelastic peak of the ion, an analytic expression for compressive stress  $\sigma_r$  in ta-C coating deposited from low-energy ions  $C^+$  is derived. At deposition temperature  $T_0 = 300$  K, the calculated compressive stress changes with ion energy in accordance with experimental data subject to the activation energy  $U$  of a kinetic process of stress relaxation is equal to 0.3 eV. This value is typical for energy of migration of interstitial defects. Considerable decrease of  $\sigma_r$  with temperature of deposition is used for explanation of drastic reduction of part of  $sp^3$  bonds in deposited ta-C coating when  $T_0$  increases from 300 to 600 K.