углеродных покрытий напряжения сжатия, с одной стороны, способствуют образованию плотной фазы осаждаемого материала, но с другой - могут приводить к отслоению покрытия от подложки [2]. В связи с этим весьма актуальна разработка методов осаждения, ограничивающих внутренние напряжения без существенного ухудшения физико-механических свойств покрытий. Одним из технологических приемов, приводящих к уменьшению внутренних напряжений, может служить осаждение покрытия, погруженного в плазму, в режиме импульсного потенциала смещения [6,7]. В этом случае стационарный процесс осаждения ионов с энергией $E_0 \sim (20 \div 200)$ эВ, чередуется с импульсным облучением ионами гораздо большей энергии $E \sim 1000$ эВ.

Целью настоящей работы является изучение термодинамических условий формирования углеродного покрытия в режиме импульсного потенциала для определения влияния параметров ионного осаждения – длительности и частоты повторения импульсов, а также энергии ионов «высокоэнергетических» импульсов - на характеристики углеродного покрытия.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Положение НТП ионов на фазовой *P,T*-диаграмме углерода

Случай постоянной энергии ионов

В работе [4] был проведен расчет радиусов *R(t,E)*, температур *T(t,E)* и давлений *p(t,E)* в НТП ионов C^+ в тетраэдрическом аморфном углероде (ta-C), в зависимости от энергии иона и времени *t* с момента возникновения пика. Это позволило построить траектории пиков различных энергий на фазовой *P,T*- диаграмме углерода. Расположение P,T- траектории относительно границы ‘алмаз - графит’ принималось в качестве основного критерия возможности образования ta-C в НТП иона.

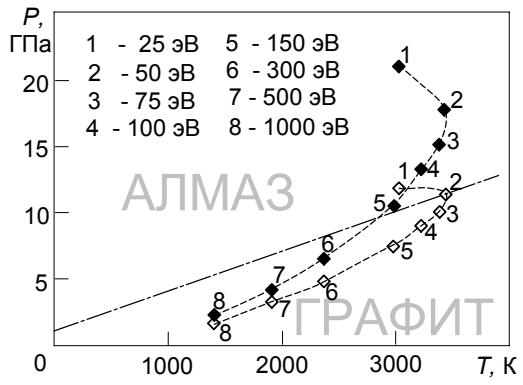

Рис. 1. Начальная локализация пиков ионов C^+ различных энергий в углеродной матрице на фазовой P,T-диаграмме углерода. Светлые символы ◇ соответствуют случаю ненапряженной мишени; символы ◆ указывают положение пиков с учетом внутренних напряжений, возникающих при осаждении ионов различных энергий в непрерывном режиме.

На рис. 1 показана начальная локализация НТП ионов C^+ различных энергий в ненапряженной углеродной матрице на фазовой P,T-диаграмме углерода (светлые символы ◇). Как видно из рисунка, только пики ионов с наименьшими энергиями ($E \sim 25$ эВ) лежат в области стабильности алмаза. Согласно принятому предположению, это означает, что только ионы с такими энергиями эффективно производят sp^3 – связанный углерод.

Как отмечалось во вводной части статьи, при осаждении ионов определенной энергии *E* в покрытии образуются напряжения сжатия σ, величина которых зависит от *E* [1,2]. С использованием модели НТП было получено выражение для внутренних напряжений, возникающих в осаждаемом покрытии при ионном облучении [5,8]:

$$\sigma(E) = B\frac{M}{\rho}\cdot\frac{E_Y}{1-\Pi}\cdot\frac{E^{1/2}}{(R/j)+w(E)}, \qquad (1)$$

где *R* – плотность потока осаждаемых атомов, *j* – плотность потока бомбардирующих ионов, *M* – масса атома/иона, E_Y, Π и ρ - модуль Юнга, коэффициент Пуассона и массовая плотность материала покрытия, соответственно, *B* – численная константа, близкая к единице. Число термоактивированных переходов $w(E)$ в НТП с энергией активации миграции $U \sim$ 0,1-0,4 эВ, в общем случае, зависит от температуры и определяется с учетом убыли дефектов за счет миграции :

$$w(E,T_0) = n_0\nu\int_0^{t_c} V(t,E)\, e^{-\frac{U}{k_B T(t,E,T_0)} - \nu\int_0^t e^{-\frac{U}{k_B T(\tau,E,T_0)}}d\tau}\, dt\,, \qquad (2)$$

где n_0 и ν – объемная концентрация и частота колебаний атомов мишени, $V(E,t)$ - объем пика, $t_c(E) = -R^2(E,0)/4\kappa$ – «время жизни» пика с начальным радиусом $R(E,0)$, κ - коэффициент температуропроводности вещества мишени, k_B – постоянная Больцмана. Выражения (1), (2) модифицируют известную формулу Дэвиса [2], учитывая нелокальность энергетических потерь иона, температуру подложки T_0, а также зависимость теплоемкости твердого тела от температуры. Температура *T(t,E)* в пике рассчитывается из уравнения [8,10]:

$$\frac{\eta(E)E}{\rho C V(E,t)} = TD\left(\frac{\theta}{T}\right) - T_0 D\left(\frac{\theta}{T_0}\right), \qquad (3)$$

где $C = 3\nu_a k_B / M$ – высокотемпературный предел теплоемкости, $\eta(E)$ - доля фононных потерь иона C^+ с

энергией E в углеродном покрытии,

$$D(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{z^3\,dz}{e^z-1} \tag{4}$$

– функция Дебая. Объем пика задается формулой [8,10]:

$$V(E,t)=\pi\left[\frac{2}{3}R(E,t)^3+\frac{L(E)}{2}R(E,t)^2-\frac{1}{3}\frac{L(E)^3}{8}\right], \tag{5}$$

где $L(E)$ – длина пробега иона C^+ с с энергией E в углеродном покрытии. Радиус пика $R(E,t)=L(E)/2+2\sqrt{\kappa(\tau+t)}$ изменяется со временем по закону теплопроводности, где τ - время ион-ионной релаксации. Функции $L(E)$ и $\eta(E)$ рассчитывались с помощью программного пакета SRIM2000 [9].

На рис. 2 приведена зависимость напряжений сжатия в осаждаемой пленке ta-C от энергии ионов C^+ при стационарном режиме осаждения, рассчитанная с помощью выражений (2) – (5) [5,8]. Температура подложки T_0 = 300 K.

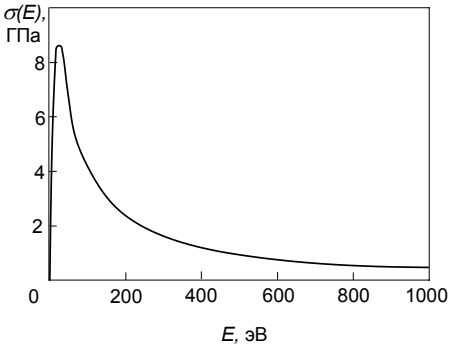

Рис. 2. Зависимость напряжений сжатия в пленке ta-C от энергии ионов C^+ при стационарном режиме осаждения.

С учетом этих напряжений, пики ионов C^+ занимают на фазовой диаграмме углерода положения, показанные символами ◆ на рис. 1. Из рисунка видно, что начальные локализации пиков сместились в сторону больших давлений, некоторые из пиков переместились в область стабильности алмаза. При этом интервал энергий ионов, производящих, в основном, sp^3- связанный углерод, значительно расширился (до ~250 эВ) [4].

Импульсный режим осаждения

В режиме импульсного потенциала пленку образуют ионы двух различных энергий. Известно, что ионы C^+ низких энергий $E_0 \le 100$ эВ в стационарном режиме осаждают пленку ta-C с наибольшей концентрацией sp^3 – связей [1,2]. Однако низкоэнергетические ионы создают и наибольшие внутренние напряжения в покрытиях $\sigma_0=(8\div10)$ ГПа. Назначение высокоэнергетических импульсов – уменьшать внутренние напряжения в покрытии. Как известно, осаждение постоянного потока ионов с энергией E_2 ~ 1000 эВ приводит к возникновению значительно меньших внутренних напряжений $\sigma \le 1$ ГПа [1,2]. Однако при этом формируется, в основном, sp^2- связанный углерод. Это связано с тем, что в нелокальных термоупругих пиках (НТП) ионов с такой энергией реализуются термодинамические условия, благоприятные для образования sp^2- связанного углерода [4].

Рассмотрим влияние параметров импульсного режима на характеристики осаждаемого покрытия. Зависимость энергии падающих ионов от времени схематически представлена на рис. 3. Длительность высокоэнергетического импульса, как правило, составляет t_p ~ (5 – 10) мкс. Длительность низкоэнергетического импульса t_0 варьирует в широких пределах, в зависимости от частоты следования высокоэнергетических импульсов $0 < f \le 1/t_p$: Плотность потока падающих ионов, определяемая скоростью продукции ионов, $j \sim 10^5$ мА/м^2 = $6\cdot10^{20}$ м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, принимается постоянной. В соответствии с распространенной экспериментальной методикой, будем полагать, что энергия ионов «низкоэнергетической» составляющей $E_0=eV_f$ определяется плавающим потенциалом $V_f=(k_BT_e/e)\ln\sqrt{M/m_e}\approx18$ В, либо несколько превосходит эту величину. Здесь T_e – температура электронов, m_e – масса электрона. Энергия ионов «высокоэнергетических» импульсов в настоящей работе ограничивается сверху максимальной энергией применимости модели НТП $E \le 1$ КэВ. Такой режим создается подачей на подложку импульсного потенциала соответствующей амплитуды.

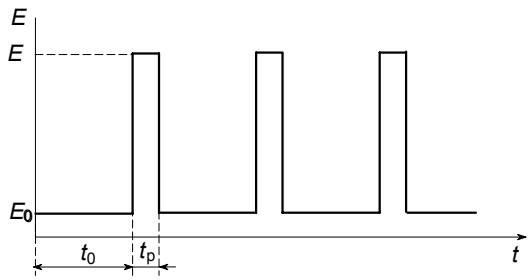

Рис. 3. Временная зависимость энергии падающих ионов.

В импульсном режиме, когда осаждаются ионы двух различных энергий, в покрытии устанавливаются внутренние напряжения сжатия $\sigma_p(f,E)$, определяемые суммарным вкладом ионов:

$$\sigma_p(f,E)=ft_p\,\sigma(E)+(1-ft_p)\sigma(E_0), \tag{6}$$

Выражение (6), полученное в приближении бипластины с относительными толщинами слоев ft_p и $1-ft_p$, справедливо при выполнении нескольких условий: 1) применимости модели НТП; 2) стационарности процесса установления напряжений за время импульса; 3) независимости энергии активации миграции дефектов от внутреннего давления. Выполнение этих условий позволяет использовать энергетическую зависимость (1) для внутренних напряжений $\sigma(E)$, показанную на рис. 2 [5,8].

Очевидно, что величина возникающих в импульсном режиме напряжений лежит в интервале $\sigma(E) < \sigma_p < \sigma_0$. На рис. 4 приведена зависимость внутренних напряжений σ в углеродном покрытии, осаждаемом в импульсном режиме, от частоты следования импульсов *f*. Приведены расчетные данные для трех различных энергий ионов в «высокоэнергетическом» импульсе при E_0 = 25 ‘эВ.

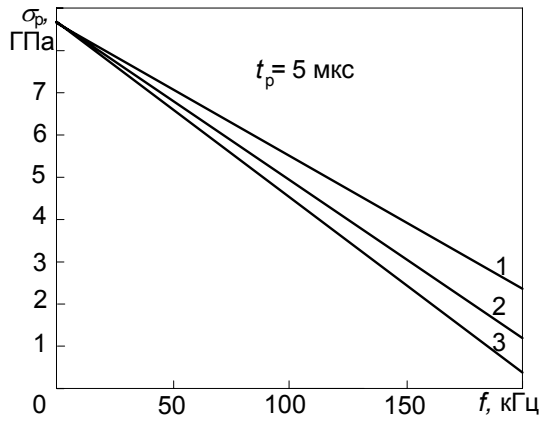

Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений σ_p от частоты следования импульсов *f*. Энергия ионов в импульсе *E* = 200, 400 и 1000 эВ (кривые 1, 2, 3, соответственно).

Полагая $E_0 = 25$ эВ, $E = 1000$ эВ, получаем, что внутреннее напряжение σ_p может изменяться, в зависимости от частоты повторения импульсов *f*, в довольно широком диапазоне значений $0{,}46\ \text{ГПа} < \sigma_p < 8{,}6\ \text{ГПа}$. Однако, при любой частоте *f* из разрешенного диапазона $0 \le f \le 1/t_p$ возникающие внутренние напряжения приводят к подъему пика высокоэнергетичного иона и опусканию пика низкоэнергетичного иона на фазовой *P,T*- диаграмме углерода. Так, на рис. 5 показано положение пиков ионов с энергиями 25 эВ и 1000 эВ в ненапряженной матрице (◇), в напряженной матрице при осаждении ионов указанных энергий в стационарном режиме (◆) и при осаждении в импульсном режиме (▲). Характеристики импульсного режима выбраны следующими: t_p = 5 мкс; E_0 = 25 эВ; *f* = 24 кГц; *E* = 1000 эВ.

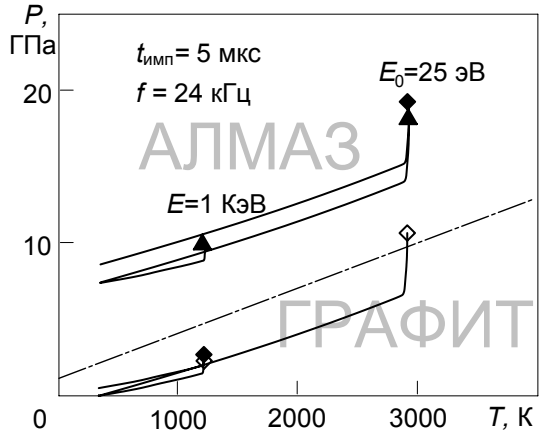

Рис. 5. Траектории пиков ионов C^+ с энергиями 25 эВ и 1000 эВ в углеродной матрице на фазовой *P,T*-диаграмме углерода в случаях: ненапряженной мишени (◇); с учетом напряжений в стационарном режиме осаждении (◆); с учетом напряжений в импульсном режиме осаждения (▲).

Из рисунка видно, что, если положение пика низкоэнергетического иона в импульсном режиме изменилось незначительно (пик слегка опустился в область меньших давлений, не выходя за пределы области стабильности алмаза), то высокоэнергетический пик, напротив, существенно поднялся в область более высоких давлений, перейдя при этом из области стабильности графита в область стабильности алмаза. Вследствие этого, осаждаемые ионы высокоэнергетической фракции должны продуцировать sp^3- связанный АПП углерод, как и низкоэнергетические ионы. В этом случае применение импульсного режима осаждения ионов C^+ незначительно уменьшает эффективность образования sp^3- связанного углеродного покрытия, по сравнению с осаждением ионов постоянной энергии.

Выбор оптимальных параметров импульсного режима осаждения

С увеличением частоты повторения высокоэнергетических импульсов *f* напряжения в осаждаемом покрытии уменьшаются (см. рис. 4). Это позволяет снижать величину остаточных напряжений в покрытии без существенного снижения эффективности образования sp^3-связанного углерода при условии, что начальные положения пиков ионов и их траектории на фазовой *P,T* - диаграмме не выходят за границы области стабильности алмаза. Предельный случай, соответствующий минимальным остаточным напряжениям достигается при частоте повторения импульсов $f_m = 132$ кГц (см. рис. 6). $\sigma_{p\min} \equiv \sigma_p(f_m, 1000\ \text{эВ}) = 3{,}2\ \text{ГПа}$.

При дальнейшем увеличении частоты повторения «высокоэнергетических» импульсов тепловой пик иона на фазовой диаграмме смещается вниз настолько, что часть траектории лежит в области стабильности графита. При этом внутренние напряжения в покрытии еще больше падают, однако уменьшается и эффективность

образования sp^3- связанного углерода, что отражается на снижении твердости и модуля упругости покрытия.

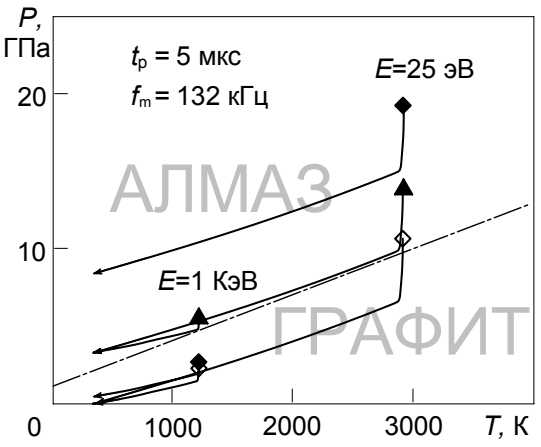

Рис. 6. Начальные положения и *P*,*T*-траектории пиков ионов C^+ с энергиями 25 эВ и 1000 эВ, в углеродной матрице на фазовой *P*,*T*-диаграмме углерода в случаях: ненапряженной мишени (◇); в стационарном режиме осаждении (◆); в импульсном режиме осаждения с частотой повторения импульсов f_p= 132 кГц (▲).

Использование импульсного режима осаждения АПП позволяет снизить остаточные напряжения в покрытии более чем в ~2,5 раза, по сравнению с осаждением ионов с энергией E_0 = (20÷40) эВ в стационарном режиме, когда возникают остаточные напряжения $\sigma \approx (8 \div 9)$ ГПа. При этом эффективность образования sp^3 связанного углерода существенно не изменяется.

ВЫВОДЫ

1. Использование импульсного режима осаждения алмазоподобного покрытия позволяет значительно (в несколько раз) снизить остаточные напряжения в покрытии при сохранении эффективности образования sp^3 связанного углерода, по сравнению с осаждением ионов с энергией E_0 = (20÷200) эВ в стационарном режиме.

2. Изучение положения траекторий пиков ионов на фазовой *P*,*T*-диаграмме углерода позволяет выбрать оптимальные характеристики импульсного режима осаждения, при которых образование sp^3-связанного углерода происходит в нелокальных термоупругих пиках как низкоэнергетических, так и «высокоэнергетических» ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. – 2002.– Vol.R37. – P. 129-281.
2. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // Thin Solid Films. – 1993. – Vol.226. – P. 30-34.
3. Robertson J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamondlike carbon // Diamond and Related Materials. – 1993. – Vol.2 – P. 984-989.
4. Kalinichenko A.I., Strel'nitskiy V.E. Rol' termouprugikh napryazheniy v formirovanii almazopodobnogo pokrytiya pri obluchenii amorfnogo ugleroda nizkoenergeticheskimi ionami C+ // Fizika i khimiya obrabotki materialov. – 2003. - №2. - S.5-10.
5. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. Dependence of intrinsic stress and structure of ta-C film on ion energy and substrate temperature in model of the non-local thermoelastic peak // Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol.19. - P. 996-998.
6. Sheeja D., Tay B.K., Yu L.J., Lau S.P., Sze J.Y., Cheong C.K. Effect of frequency and pulse width on the properties of ta:C films prepared by FCVA together with substrate pulse biasing // Thin Solid Films. - 2002. – Vol.420 –421. – P. 62–69.
7. Zhang Y.B., Lau S.P., Sheeja D., Tay B.K. Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulse biasing // Surface & Coatings Technology. - 2005. – Vol.195. – P. 338– 343.
8. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskiy V.E. Formirovanie napryazheniy szhatiya v tonkikh plenkakh pri ionnom obluchenii // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: «Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie». – 2007. - № 6 - S.116-119.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. - New York: Pergamon Press, 1996. - 297 p.
10. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // Diamond and Related Materials. – 2006. – Vol.15, № 2-3. - P.365-370.