

УДК 533.9.07

А.Н. ДОВГАНЬ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского "ХАИ", Украина*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПОДЛОЖКИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ПЛАЗМЫ

*В статье рассмотрены условия образования алмазоподобного углерода. Проведен анализ температурного режима подложки при вакуумных методах получения  $\alpha$ -C покрытий. Определены необходимые условия преобразования графит-алмаз: допустимое значение температуры обрабатываемого изделия и диапазон энергий падающих частиц углеродной плазмы. Предложена модель определения температурного режима подложки. Проведен расчет допустимой интегральной и мгновенной плотности теплового потока на подложку. Показана взаимосвязь плотности теплового потока с параметрами электрического разряда.*

**Ключевые слова:** импульсный плазменный ускоритель,  $\alpha$ -C - покрытие, углеродная плазма, плотность теплового потока, энергия потока плазмы, длительность импульса.

### Введение

Публикации по результатам исследований вакуумно-дугового синтеза пленок алмазоподобного углерода (DLC – diamond-like carbon) [1...3] появились после сообщения Айзенберга и Шабота [4] о получении таких пленок осаждением из потока ионов или нейтральных атомов углерода. Проведенные эксперименты продемонстрировали многократные преимущества вакуумно-дугового метода перед другими способами в отношении скорости осаждения  $\alpha$ -C – покрытия, его адгезии к подложке, микротвердости и электросопротивления [5].

При использовании импульсного источника плазмы для осаждения алмазоподобного покрытия необходимо контролировать ряд параметров отвечающих за качество получаемых  $\alpha$ -C – пленок, таких как энергия частиц углеродной плазмы и интегральная температура подложки.

### 1. Условия образования алмазоподобного углерода

Структура пленок углерода, получаемых в условиях ионного облучения, в общем случае представляет мелкодисперсную (аморфную) основу различного фазового состава с включением кристаллов всевозможных модификаций углерода.

Структурные изменения при полиморфном превращении соответствуют изменениям термодинамических функций состояния. Полиморфные превращения относятся к фазовым переходам первого рода и характеризуются тем, что в точке перехода скачкообразно меняется энтальпия. Расчеты показывают [6, 7],

что термодинамический потенциал  $G$  алмаза при нормальном давлении и любых температурах больше, чем у графита. Поэтому превращение графита в алмаз при нормальных условиях невозможно. Этот переход становится возможным при больших давлениях, когда  $\Delta G$  становится отрицательной. Термодинамические условия перехода графита в алмаз впервые рассчитал О. И. Лейпунский [7]. Экспериментально линию равновесия графит-алмаз впервые определил Банди с сотрудниками путем измерения давления и температуры, обеспечивающих рост совершенных кристаллов алмаза в присутствии расплавленных металлов. [8]. Диаграмма состояния углерода предложена Банди [9] представлена на рис. 1.

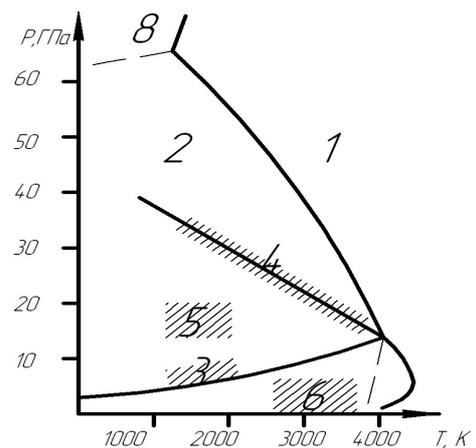


Рис. 1. Диаграмма состояния углерода:

- 1 – графит; 2 – алмаз; 3 – область синтеза алмаза с использованием металлических катализаторов;
- 4 – область прямых переходов графит- алмаз;
- 5 - гексагональный алмаз; 6 – карбин; 7 – жидкость;
- 8 - металлическая форма углерода

На диаграмме состояния температурный интервал порогового давления прямых фазовых переходов графит-алмаз, по данным [9] показан размытой линией 4. При достаточно высоких давлениях слоистые структуры в результате прямых фазовых переходов превращаются в тетраэдрические, причем в низкотемпературной области образуется гексагональный алмаз. Резкой температурной границы между областями преимущественного образования кубической и гексагональной тетраэдрических фаз не существует, обычно обе модификации образуются вместе.

Результаты исследований механизма и кинетики прямых фазовых переходов в углероде [10] показали, что термодинамическая стабильной тетраэдрической структурой является только кубический алмаз.

Для образования алмазоподобных структур из углеродной плазмы необходимо обеспечить условия для преобразования такого типа. Установлено, что для образования углеродной пленки с «неграфитными» свойствами необходимо осаждать атомы углерода с энергией  $E \geq 10$  эВ. Область энергии 10...100 эВ можно считать оптимальной для образования алмазного типа связей в покрытии [11].

В то же время, по данным работы [11], уже при энергиях ионов выше 70 эВ идет повышение плотности дефектов и происходит смещение фазового равновесия в сторону графита. Это согласуется с величиной пороговой энергии дефектообразования в алмазе (60 эВ, 80 эВ [12]).

При увеличении энергии осаждаемых ионов свыше 100 эВ на электронограммах конденсируемых пленок проявляется линия, соответствующая  $d=3.44$  А, что свидетельствует о появлении фазы турбостратного графита [13].

Важным фактором структурообразования алмазоподобных пленок в условиях осаждения ионов углерода с повышенной энергией является температура подложки. Многочисленными экспериментами [13 – 15] по осаждению углеродных пленок методами ионно-плазменной конденсации установлено, что существует верхняя граница диапазона температур подложек ~320 К, выше которой наблюдается конденсация графитоподобных пленок.

В работе [15] наблюдалось резкое уменьшение микротвердости при температуре 323 К.

По мнению автора графитизация начинается при температуре 293 К, о чем свидетельствует поведение более чувствительной характеристики – электросопротивления.

Из данных, приведенных в [13], следует, что при охлаждении подложки до 160 К структура алмазоподобных пленок практически не изменялась. Однако авторы [18] приводят результаты получения алмазоподобных покрытий три температурах 323...423 К и 573 К соответственно.

## 2. Определение допустимой плотности теплового потока на подложку

Как было показано ранее существует необходимость в ограничении на определенном уровне температуры поверхности в процессе нанесения покрытий [12, 13]. Одним из способов устранения этих недостатков является дозированная подача теплового потока (массы) на покрываемую поверхность. ИПУ позволяет создавать потоки вещества покрытия со сколь угодно малой средней во времени плотностью теплового потока, однако в импульсе величина энергии частиц может быть вполне достаточной для создания требуемых структур на поверхности подложки.

Тепловые эффекты на подложке и перед ней, рассматриваются как единый тепловой поток на поверхность твердого тела, приводящий к нагреву подложки.

Предложенная физическая модель не требует данных по вкладу различных тепловых эффектов в нагрев подложки и позволяет, зная общий тепловой поток (энергию потока плазмы) и введя поправочные коэффициенты на вышеперечисленные тепловые эффекты (излучение из микропятен, из плазмы, химические реакции на поверхности и т.д.), прогнозировать изменение температуры подложки в технологическом процессе.

Интегральную температуру поверхности подложки определяется как результат воздействия на нее комплекса вышеперечисленных тепловых эффектов в зависимости от величины суммарного теплового потока.

Запишем уравнение теплопроводности в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + Q_{Вн}, \quad (1)$$

где  $a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}$ ;  $T$  - текущая температура, [К];

$c$  - теплоемкость,  $\left[ \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ ;

$\lambda$  - теплопроводность,  $\left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]$ ;

$\rho$  - плотность подложки,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;

$t$  - текущее время процесса, [с];

$x, y, z$  - координаты;

$Q_{Вн}$  - внутренний источник тепла, [Дж].

Введем следующие допущения:

- 1) задача решается для полуограниченной пластины;
- 2) не учитываем теплообмен в местах закрепления подложки;

3) сброс тепла с поверхностей подложки осуществляется только за счет излучения в окружающую среду, имеющую постоянную температуру (окружающая среда – абсолютно черное тело);

4) теплофизические характеристики материала подложки (теплопроводность, теплоемкость, плотность) не зависят от температуры;

5) величина плотности теплового потока  $q$  включает в себя комплекс тепловых эффектов, перечисленных выше, без разделения на отдельные составляющие;

6) в подложке отсутствуют внутренние источники тепла;

7) не учитывается передвижение границы за счет распыления или роста толщины конденсата;

В соответствии со сделанными предложениями уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2)$$

В начальный момент времени подложка имеет температуру, равную температуре окружающей среды

$$T(t, x)|_{t=0} = T_0, \quad (3)$$

Схема распространения теплового потока представлена на рис. 2.

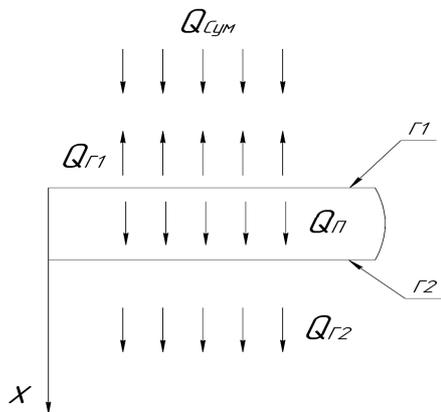


Рис. 2. Схема распространения теплового потока в подложке:

- Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> границы подложки,
- Q<sub>сум</sub> – тепловой поток, падающий на подложку,
- Q<sub>Г1</sub> и Q<sub>Г2</sub> – тепловой поток, излучаемый с поверхностей Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> соответственно,
- Q<sub>П</sub> – тепловой поток, проходящий через подложку

Граничные условия на поверхности Г<sub>1</sub> имеют вид:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{\Gamma_1} = q(t) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4), \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  – приведенная степень черноты;  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ [Вт/м}^2\text{]}$ .

На поверхности Г<sub>2</sub>:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{\Gamma_2} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4). \quad (5)$$

Условия (4) и (5) показывают, что на поверхности Г<sub>1</sub>, на которую производится осаждение покрытия, поступает тепловой поток, имеющий плотность  $q = q(t)$ . Сброс тепла с поверхностей Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> осуществляется по закону Стефана-Больцмана.

Интегральная температура подложки ограничивается значением  $T_n \leq 320 \text{ К}$ , исходя из этого условия определяем допустимую интегральную плотность теплового потока на обрабатываемую поверхность при установившемся тепловом режиме.

Решение дифференциального уравнения (2) с начальными условиями (3) и граничными (4) и (5) получено с помощью программного обеспечения Mathcad.

Результаты расчетов допустимой интегральной плотности теплового потока для некоторых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Допустимая интегральная плотность теплового потока на подложку (толщина пластины 2 мм),  $T_n \leq 320 \text{ К}$

Материал подложки	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\lambda, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$	$c, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\varepsilon$	$q, \text{ Вт/м}^2$
Сталь	7900	45,4	0,462	0,35	120
Титан	4500	21	0,524	0,25	86
Медь	8800	384	0,318	0,02	25

Зависимость температуры подложки от времени технологического процесса показана на рис. 3.

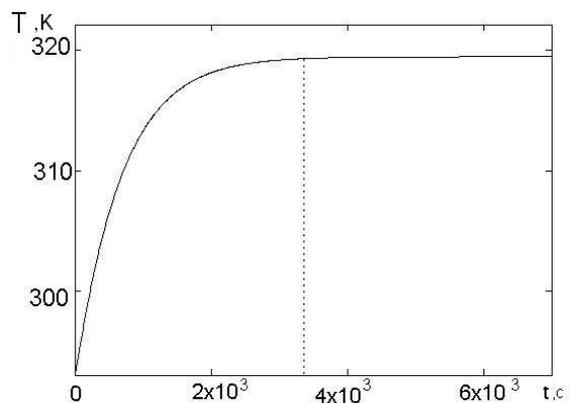


Рис. 3 Зависимость температуры подложки от времени технологического процесса ( $t_i = 10 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ ,  $f = 4 \text{ Гц}$ ,  $q = 3,24 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ ).

Зная допустимую интегральную плотность теплового потока и теплофизическими свойствами материала подложки, определяем параметры источника плазмы (частоту следования импульсов, длительность импульсов), которые будут обеспечивать температуру подложки не более 320 К.

Расчеты для различных параметров разряда приведены в табл. 2.

Таблица 2

Допустимая плотность теплового потока в импульсе (импульс прямоугольной формы, толщина пластины 2 мм)

Материал подложки	$q, \text{Вт}/\text{м}^2$	$f, \text{с}^{-1}$	$t_i, \text{с}$	$q_{\text{им}}, \text{Вт}/\text{м}^2$
Титан	86	4	$100 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^3$
	86	4	$50 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^3$
	86	4	$10 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^4$

### Заключение

В работе рассмотрены необходимые условия для образования алмазоподобного углерода при вакуумном осаждении покрытий. Предложена и теоретически исследована модель определения допустимого теплового потока на подложку. Данное исследование позволило определить предельные рабочие параметры импульсного источника плазмы.

### Литература

1. Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование метастабильной модификации кубического алмаза / В.Е. Стрельницкий // ДАН УССР. – 1976. – Сер. А, №5. – С. 459-461.
2. Стрельницкий В.Е. Промежуточная фаза кристаллического углерода // В.Е. Стрельницкий. – ДАН УССР. – 1977. – сер А, № 8. – С. 760-762.
3. Стрельницкий В.Е. Некоторые свойства алмазоподобных пленок, полученных при конденсации потока углеродной плазмы в условиях использования ВЧ-потенциала / В.Е. Стрельницкий, С. И. Вакула, В.Г. Падалка // ЖТФ. – 1978. – Т. 48, № 2. – С. 377-381.
4. Aisenberg S. Ion-beam deposition of diamond-like carbon film / S. Aisenberg, S. Shabot // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42, N 7. – P. 2953-2958.
5. Аксенов И.И. Вакуумнодуговой синтез алмазоподобного углерода / И.И. Аксенов, В.Е. Стрель-

ницкий. // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – № 3. – С. 110-118.

6. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах / О. И. Лейпунский // Успехи химии. – 1939. – Вып. 8, № 10. – С. 1519-1534.

7. Berman R. On the graphite-diamond equilibrium / R. Berman, F. Simon // Z. Elektrochem. – 1955. – Vol. 59, № 2. – P. 333-338.

8. Bundy F.P. Diamond – graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond / F.P. Bundy, H.P. Bobenherk, H.K. Shorg // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35, № 2. – P. 383-391.

9. Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus / F.P. Bundy // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38, № 3. – P. 631-643.

10. Курдюмов А.В. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора / А.В. Курдюмов, А.Н. Пулянкевич – К.: Наук. думка, 1979. – 188 с.

11. Бойко Б.Т. Промежуточные стадии графитизации в тонких пленках конденсированного углерода / Б.Т. Бойко, Л.С. Палатник, А.С. Деревянченко // Физика твердого тела. – 1970. – Т. 12, № 2. – С. 492-498.

12. Vavilov V.S. The subthreshold radiation effect in semiconductor / V.S. Vavilov, A.E. Kiv, D.K. Niyazova // J. Phys. Status Solidi (a). – 1975. – Vol. 32, N 1. – P. 11-33.

13. Чайковский Э.Ф. Условия образования, структура и термодинамическая устойчивость однофазных алмазоподобных пленок углерода / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузилов, Г.Х. Розенберг // Получение и исследование оптических и сцинтилляционных материалов. – Х.: ВНИИмонокристаллов. – 1984. – № 12. – С. 63-71.

14. Аксенов И.И. Влияние температуры подложки и энергии ионов углерода на свойства и структуру плазменного конденсата / И.И. Аксенов, С.И. Вакула, В.В. Кунченко // Сверхтвердые материалы. – 1980. – Вып. 3. – С. 12-16.

15. Aisenberg S. The use of ion-beam deposited diamond-like carbon for improved optical elements for higt powered lasers / S. Aisenberg, M. Stein // Proc. of Symp. Bould. Colo, United St. Departm. of Com. National Bureau of standarts, Spec. Publ. – 1980. – Vol. 620. – P. 313-323.

16. Чайковский Э.Ф. Условия образования, структура и термодинамическая устойчивость однофазных алмазоподобных пленок углерода / Э.Ф. Чайковский, В.М. Пузилов, Г.Х. Розенберг // Получение и исследование оптических и сцинтилляционных материалов. – Х.: ВНИИмонокристаллов. – 1984. – С. 63-71.

Поступила в редакцию 2.04.2009

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского “ХАИ”, Харьков.

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМУ ПІДЛОЖКИ  
ПІД ЧАС НАНЕСЕННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ  
ІМПУЛЬСНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ ПЛАЗМИ**

*О.М. Довгань*

В статті розглянуті умови виникнення алмазоподібного покриття. Проведений аналіз температурного режиму підложки при вакуумних методах отримання  $\alpha$ -C –покриттів. Визначені необхідні умови перетворення графіт-алмаз: допустиме значення температури виробу, що обробляється та діапазон енергій часток вуглецевої плазми. Запропонована модель визначення температурного режиму підложки. Проведений розрахунок інтегральної та миттєвої густин теплового потоку на підложку. Показаний взаємозв'язок густини теплового потоку з параметрами електричного розряду.

**Ключові слова:** імпульсний плазмовий прискорювач,  $\alpha$ -C – покриття, вуглецева плазма, густин теплового потоку, енергія потоку плазми, тривалість імпульсу.

**DEFINITION OF THE TEMPERATURE MODE OF THE SUBSTRATE  
AT DEPOSITION OF DIAMONDLIKE COATINGS  
BY PULSE PLASMA SOURCES**

*A.N. Dovgan*

In the article the terms of formation of diamond-like carbon are considered. The analysis of substrate temperature condition at the vacuum methods of receipt of  $\alpha$ -C coatings is performed. The necessary terms of graphite-diamond transformation are definite: legitimate value of temperature of the processed sample and range of energies of falling particles of carbon plasma. The model of determination of temperature condition of substrate is offered. Computation of possible integral and instantaneous density of thermal stream on substrate is conducted. Intercommunication of density of thermal stream with the parameters of discharge is shown.

**Key words:** pulsed plasma accelerator,  $\alpha$ -C-film, carbon plasma, density of thermal stream, energy of plasma stream, pulse duration

**Довгань Александр Николаевич** – аспирант факультета РКТ Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского “ХАИ”, Харьков, Украина, e-mail: a.n.dovgan@gmail.com.