

УДК 621.762.01

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

## **ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РОЛЬ НАПРЯЖЕНИЯ СЖАТИЯ ПРИ ИОННОМ ОСАЖДЕНИИ АЛМАЗОПОДОБНОЙ ПЛЕНКИ**

*У моделі нелокального термомружного піку описується процес формування механічних напруг у плівках, що осаджуються, при бомбардуванні іонами низької енергії. Отримано аналітичне вираження для напруг стиску, що є узагальненням відомої формули Девіса. Результати теорії застосовуються для аналізу напруг у та-С покриттях, отриманих осадженням пучка іонів  $C^+$  з енергією від 25 еВ до 1000 еВ при різних температурах підкладки, і для пояснення впливу температури підкладки на співвідношення між  $sp^2$  і  $sp^3$  станами у плівці, що осаджується. Отримані результати перебувають у якійсній згоді з експериментальними даними по осадженню вуглецевих плівок з пучків іонів  $C^+$  при різних температурах підкладки.*

*Ключові слова: алмазоподібне покриття, іонне осадження, механічні напруги, температура підкладки. Тепловий пік, термоактивація, релаксація напруг.*

### **Введение**

Характерной особенностью большинства покрытий, получаемых методом осаждения ионного пучка, является наличие в них сильных сжимающих напряжений, играющих существенную роль в кинетике образования и разрушения покрытий [1]. В целом ряде случаев напряжения, присутствующие в осаждаемой пленке, играют положительную роль. С одной стороны, они способствуют образованию и стабилизации плотной фазы осаждаемого материала, как это происходит при осаждении пленок тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) [2,3], либо препятствуют возникновению неоднородностей и макродефектов типа трещин и каверн. С другой стороны, чрезмерные напряжения могут приводить к потере сцепления пленки с подложкой и как следствие — к растрескиванию и отслоению пленки. Эксперименты показали, что можно изменять величину внутренних напряжений, варьируя тип и энергию ионов, режим облучения (импульсный либо непрерывный), а также условия облучения, прежде всего температуру подложки. Контроль величины напряжений даёт возможность влиять на структуру и физико-механические свойства 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 параметрами технологического процесса осаждения.

Причиной возникновения напряжений сжатия является внедрение иона в межатомное пространство, объем которого меньше внесенного объема иона. Пленка стремится расширяться, однако связь ее с твердой подложкой мешает процессу расширения, в результате чего в пленке устанавливаются макроскопические напряжения сжатия, действующие в плоскости пленки и уравновешивающие упругую реакцию подложки. Для объяснения образования механических напряжений сжатия в тонких пленках, выращиваемых

© Стрельницький Володимир Євгенійович, начальник лабораторії, доктор фіз.-мат. Наук, працює у Національному Науковому Центрі “Харківський фізико-технічний інститут”;  
Калініченко Олександр Іванович старший науковий співробітник, кандидат фіз.-мат. Наук;  
Перепьолкін Сергій Степанович, науковий співробітник, кандидат фіз.-мат. Наук, співробітники того ж закладу.

Либо методом осаждения ионного пучка, либо конденсацией атомов с одновременной ионной бомбардировкой, была предложена простая модель (модель Дэвиса) [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) релаксации напряжений термоактивированными процессами в тепловых пиках ионов. Для стационарного процесса установления напряжений была получена простая математическая формула, связывающая энергию падающих ионов с величиной напряжений и дающая при подборе параметров модели качественное согласие с экспериментальными результатами.

Однако использование модели точечного теплового пика (ТТП) для описания релаксации механических напряжений противоречит факту нелокальности передачи энергии от низкоэнергетического иона материалу мишени и поэтому не является вполне корректным [5]. Вследствие этого качественное согласие с отдельными экспериментальными данными достигается при величинах энергии активации  $U = 3 - 11$  эВ, значительно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. В модели Дэвиса [4] величина  $U$  служит 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, что противоречит экспериментальным данным. 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].

Предложенная и разработанная модель нелокального термоупругого пика (ТУП) больше отвечает физическим условиям, реализующимся вблизи траектории иона в твердом теле [7-9]. В частности, параметры ТУП рассчитываются с учетом температуры подложки, которая таким образом оказывает влияние на все процессы, исследуемые в рамках этой модели. Кроме того, в модели ТУП, в отличие от всех предыдущих моделей тепловых пиков, исследуются также и механические эффекты, возникающие в области энерговыделения иона и играющие важную роль в физических процессах при облучении материала. 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.

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 низкоэнергетических ионов. Анализируется зависимость возникающих напряжений при осаждении пучка ионов  $C^+$  с энергией  $E$  от 25 до 1000 эВ от температуры осаждения. Полученные результаты используются для объяснения влияния температуры осаждения на соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ - связей в плёнке тетраэдрического аморфного углерода (ta-C).

### Теоретическое рассмотрение

Согласно компьютерному моделированию с помощью программного пакета TRIM2000 [10] ТУП иона  $C^+$  с энергией  $25 \text{ эВ} \leq E \leq 1 \text{ кэВ}$ , имплантируемого в мишень, аппроксимируется шаровым сегментом радиусом  $R(t, E) = 2\sqrt{\kappa(\tau + t)} + L(E)/2$  и высотой  $H(t, E) = L(E) + 2\sqrt{\kappa(\tau + t)}$ , примыкающим к поверхности и содержащим энергию  $\eta(E)E$ . Здесь  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности материала мишени,  $\tau$  — время ионной релаксации,  $L(E)$  — средняя проективная длина пробега иона,  $\eta(E)$  — доля фоонных потерь иона с учётом вклада ионов отдачи [7-9]. Объем образующегося пика равен:

$$V(t, E) = \frac{4\pi R^3(t, E)}{3} - 4\pi\kappa(t + \tau) \left[ R(t, E) - \frac{2\sqrt{\kappa(t + \tau)}}{3} \right]. \quad (1)$$

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]:

$$TD\left(\frac{\theta}{T}\right) - T_0 D\left(\frac{\theta}{T_0}\right) - \frac{\eta E}{\rho C V(t, E)} = 0, \quad (2)$$

где  $\theta$  — температура Дебая материала мишени,  $T_0$  — температура подложки,  $C = 3v_a k_B / M$  — высокотемпературный предел теплоемкости,  $M$  и  $\rho$  — масса молекулы и плотность материала мишени,  $v_a$  — число атомов в молекуле,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $D(x)$  — функция Дебая [11]. Начальная температура  $T(0, E)$  в ТУП, определяющая скорость протекания кинетических процессов, имеет конечную величину, зависящую от сорта и энергии первичного иона, от теплофизических свойств мишени и варьирует в широких пределах.

Импульсное изменение объема ТУП за счет теплового расширения и внесения 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]:

$$P(t, E) \approx \frac{\Gamma E \eta(E) + K V_1}{V(t, E)} \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq R(0, E)/s; \\ d/3, & t \geq R(0, E)/s, \end{cases} \quad (3)$$

где  $d = 2(1 - 2\Pi)/(1 - \Pi)$ .

Здесь  $\Gamma$ ,  $\Pi$ ,  $s$  и  $K$  — параметр Грюнайзена, коэффициент Пуассона, скорость звука и модуль всестороннего сжатия материала мишени, соответственно,  $V_1$  — объем, вносимый внедренным ионом. Зависимость от времени  $t$  выражения (3) характеризует процесс возникновения и развития механических напряжений в центре пика. В начальный момент времени происходит быстрое нарастание давления до максимальной величины  $\Delta P(0, E) = (\Gamma E \eta(E) + K V_1)/V(0, E)$  и его сохранение на примерно постоянном уровне в течение времени акустической разгрузки  $0 \leq t \leq R(0, E)/s$ . После ухода акустической волны давление резко падает до величины  $\Delta P(0, E)d/3$ , и далее происходит относительно медленное падение квазистатических напряжений по мере увеличения объема пика за счет эффекта теплопроводности.

Кроме давления  $P(t, E)$ , в пике, как и во всем объеме покрытия, действуют остаточные напряжения сжатия  $\sigma_r$ . При определении  $\sigma_r$  будем 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 с энергией, превосходящей энергию активации  $U$  данного процесса. Скорость появления  $\dot{n}$  «горячих» атомов в единице объема пика может быть найдена в результате решения дифференциального уравнения 1-го порядка:

$$\frac{dn}{dt} = -n\nu e^{-U/k_B T}, \quad (4)$$

где  $n = n(t)$  — число «горячих» атомов в произвольный момент времени  $t$ ,  $\nu = k_B \theta / h$  — частота колебаний атома, принятая равной верхней частоте в фоновом спектре материала мишени [11], температура  $T(t, E, T_0)$  в пике определяется как корень уравнения (2). При определении 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

$$w(E, T_0) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) e^{-\frac{U}{k_B T(t, E, T_0)} - \nu \int_0^t e^{-\frac{U}{k_B T(\tau, E, T_0)} d\tau} dt, \quad (5)$$

учитывающим убыль дефектов за счет миграции. Здесь  $n_0$  — плотность числа атомов,  $M$  — 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  $U$ .

Выражение (5) является обобщением выражения для числа термоактивированных процессов

$$w_0(E) = 0,016K \left( \frac{Q}{U} \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (6)$$

полученного Зейцем и Кехлером в модели ТТП [4]. Здесь  $Q$  — тепловая энергия, заключенная в пике и полагаемая в ТТП равной энергии иона  $E$ ,  $K$  — константа порядка единицы. Можно показать [9], что выражение (5) преобразуется к зависимости

$$w(E) = \frac{\Gamma(5/3)}{36\sqrt[3]{2\pi^2}} \nu \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \left( \frac{\eta E}{U} \right)^{5/3}, \quad (7)$$

которая аналогична (6) только в предельном случае  $3U\rho V(0, E) \ll \eta EM$ , соответствующего малым энергиям активации. При этом функция  $w$  монотонно нарастает в рассматриваемом диапазоне энергий иона, приближаясь с уменьшением  $U$  к зависимости Зейца — Кёхлера (6) для точечного теплового пика [5]. Анализ термодинамических характеристик

ТУП низкоэнергетических ионов в различных материалах показывает, что предельное условие выполняется только для кинетических процессов с энергией активации  $U \ll 1$  эВ и начальной температуры «горячих» пиков  $T(0, E) \gg 1000$  К. Таким критериям удовлетворяет процесс диффузии междоузельных дефектов в та-С, характеризующийся малой энергией активации  $U \sim 0,1 - 0,3$  эВ.

Выражение для напряжений сжатия  $\sigma_r(E, T_0)$  в тонкой пленке как функция энергии иона  $E$  и температуры осаждения  $T_0$  с учётом процессов релаксации в нелокальном термоупругом пике было получено по аналогии с выводом формулы Дэвиса [4] и имеет вид:

$$\sigma_r(E, T_0) = B \frac{M}{\rho} \frac{Y}{1 - \Pi} \frac{E^{1/2}}{R/j + w(E, T_0)}. \quad (8)$$

Здесь  $B$  — постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени,  $R$  — плотность потока осаждаемых атомов,  $j$  — плотность потока бомбардирующих ионов,  $Y$  — модуль Юнга. Для перехода к формуле Дэвиса необходимо использовать приближение точечного энерговыделения при определении числа термоактивированных переходов и сделать замену  $w(E, T_0) \rightarrow w_0(E)$ .

Суммарное напряжение  $\sigma(t, E, T_0)$ , возникающее в ТУП иона, задается приближенным выражением

$$\sigma(t, E, T_0) \sim \sigma_r(E, T_0) + P(t, E). \quad (9)$$

### Результаты расчетов

Результаты численных расчетов числа термоактивированных переходов в пике иона  $C^+$  в та-С как функции энергии иона при различных энергиях активации кинетического процесса приведены на рис. 1. Расчеты по формулам (2), (7) проводились при следующих значениях параметров:  $C_\infty = 2,08 \cdot 10^3$  Дж/кг/К,  $\theta = 2250$  К,  $\rho = 2,4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $v = 5 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $T_0 = 300$  К, соответствующих мишени из тетраэдрического аморфного углерода (та-С) при комнатной температуре. Пунктирная прямая соответствует зависимости  $w(E) = w_0(E) = 0.016(E/U)^{5/3}$  при  $U = 0.1$  эВ. Анализ выражения (8) показывает, что напряжения сжатия  $\sigma_r$  в та-С покрытия 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 К и 600 К. Расчеты проводились по формуле (8) при  $R/j = 1$ , энергия активации принималась равной 0,3 эВ. Константа  $B$  выбиралась из условия согласования максимума теоретической кривой с максимумом экспериментальных значений напряжений в та-С при температуре подложки 300 К.

Вычисление 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  $T_0$  (см. Рис. 3). Поскольку установившееся остаточное напряжение  $\sigma_r(E, T_0)$  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  $sp^2$ ).

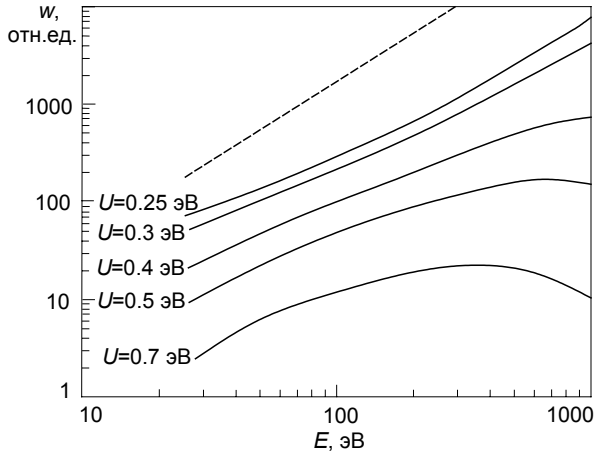


Рис. 1. Число термоактивированных переходов в пике иона  $C^+$  в  $ta-C$  при различных энергиях активации кинетического процесса.

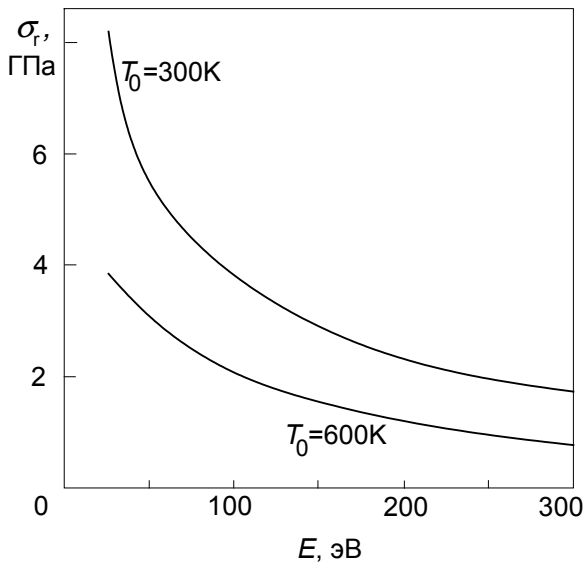


Рис. 2. Сжимающее напряжение в покрытии  $ta-C$  при осаждении потока ионов  $C^+$  в зависимости от энергии иона при двух различных температурах мишени.

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 также лежат в основном в области стабильности алмаза. При таких условиях осаждения в пиках образуются преимущественно  $sp^3$ -связи.

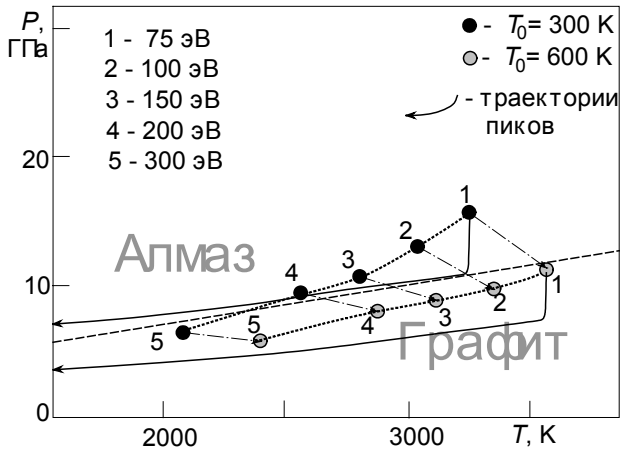


Рис. 3. Расположение термоупругих пиков ионов  $C^+$  на фазовой диаграмме углерода при двух различных температурах осаждения.

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 [6].

### Выводы

3. Предложена модель, которая даёт правильное описание напряжений сжатия в осаждаемых плёнках при ионном облучении и физически обоснованный выбор величины энергии активации кинетического процесса, ответственного за релаксацию напряжений.
2. Получено аналитическое выражение для напряжений сжатия, которое является обобщением формулы Дэвиса [4] и учитывает: 1) конечный объём энерговыделения в пике иона; 2) зависимость теплоёмкости материала мишени от температуры; 3) влияние температуры подложки на величину напряжений сжатия; 4) зависимость фоновых потерь, релаксирующих в температуру ионной подсистемы, от энергии первичного иона.
3. Полученные результаты используются для анализа возникающих напряжений в покрытии ta-C, полученном осаждением пучка ионов  $C^+$  с энергией  $E$  от 25 до 1000 эВ при различных температурах подложки, для объяснения влияния температуры осаждения на соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей в осаждаемой пленке. Результаты расчётов качественно согласуются с экспериментальными данными по осаждению углеродных плёнок из потоков ионов  $C^+$  при различных температурах осаждения [2,6].

*В модели нелокального термоупругого пика описывается процесс формирования механических напряжений в осаждаемых плёнках при бомбардировке ионами низкой энергии.*

Получено аналитическое выражение для напряжений сжатия, которое является обобщением формулы Дэвиса. Результаты теории используются для анализа напряжений в та-С покрытиях, полученных осаждением ионов  $C^+$  с энергией от 25 эВ до 1000 эВ при различных температурах подложки и для объяснения влияния температуры подложки на соотношение между  $sp^2$  и  $sp^3$  состояниями в осаждаемой плёнке. Полученные результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными по осаждению углеродных плёнок из пучков ионов  $C^+$  при различных температурах подложки.

**Ключевые слова:** алмазоподобное покрытие, ионное осаждение, механические напряжения, температура подложки. Тепловой пик, термоактивация, релаксация напряжений.

*In the model of non-local thermoelastic peak of stress formation in deposited films at low-energy ion bombardment is considered. The analytical expression for compressive stress which is generalization of Davis's formula is obtained. The theoretical results are used for stress analysis in ta-C coatings obtained by deposition of  $C^+$  ions with energy from 25 eV up to 1000 eV at different substrate temperatures and for explanation of influence of substrate temperature on relationship between  $sp^2$  and  $sp^3$  bonds in the deposited film. The results are in qualitative accordance with experimental data on deposition of carbon films from  $C^+$  ion beams at different substrate temperatures.*

**Keywords:** diamondlike coating, ion deposition, stress, substrate temperature, thermal peak, thermoactivation, stress relaxation.

1. McKenzie D.R., Muller D., Pailthorpe B.A. et al. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition // *Diam. Relat. Mater.* — 1991.— **1**, No.1— P.51-59.
2. McKenzie D.R., Muller D., Pailthorpe B.A. Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon // *Phys. Rev. Lett.* — 1991.— **67**, No.6 — P.773-776.
3. Tamor M.A. Applications of diamond films and related materials// *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference.* — Gaithersburg : NIST Special Publication **885**, 1995.— P. 691-702.
4. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment// *Thin Solid Films.*— 1993.—**226**, No 1.— P.30-34.
5. Seitz F., Koehler J.S. Theory of temperature spikes // *Solid State Physics: v.2.—N.Y.:* Acad. Press, 1956. — P.351-378.
6. Аксёнов И.И., Вакула С.И., Кунченко В.В., Матюшенко Н.Н., Остапенко И.Л., Падалка В.Г., Стрельницкий В.Е. Влияние температуры подложки и энергии ионов углерода на свойства и структуру конденсата // *Сверхтвёрдые материалы.* — 1980.— №3. — С. 12-16.
7. Калиниченко А.И., Стрельницкий В.Е. Роль термоупругих напряжений в формировании алмазоподобного покрытия при облучении аморфного углерода низкоэнергетическими ионами  $C^+$  // *Физ.Хим.Обработки материалов.* — 2003.— №2.— С. 2-10.
8. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diam. Relat. Mater.*— 2006. — **15**, № 2–3. — P. 365-370.
9. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. Эффект нелокального теплового пика низкоэнергетического иона и его влияние на кинетические процессы в твёрдом теле // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».*— 2007.— № 2.—С. 215–219.
10. Ziegler J.F., Biersack J. P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. — New York: Pergamon Press, 1996. — 297 p.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976. — 567 с.
12. Kalinichenko A.I., Lazurik V.T., Zalyubovskiy I.I. Introduction to Radiation Acoustics // *The Physics and Technology of Particle and Photon Beams: v. 9.* — : Harwood Academic Publishers, 2001. — 239 p.
13. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. Структурная перестройка углеродной мишени в термоупругих пиках ионов  $^{12}C^+$  и  $^{40}Ar^+$  низких энергий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* — 2005, № 3. — С. 182-184.