

УДК 621.923:621.921.34

Изучение влияния параметров обработки на протекание поверхностных нанопроцессов при формообразовании синтетических алмазов

В.А. ЕМЕЛЬЯНОВ¹, Е.Б. ШЕРШНЕВ², А.Н. КУПО², С.И. СОКОЛОВ²

В работе представлены результаты математического моделирования процесса термохимической обработки алмаза. Изучено влияние температуры и энергии активации реакции адсорбции углерода металлом на характер процесса.

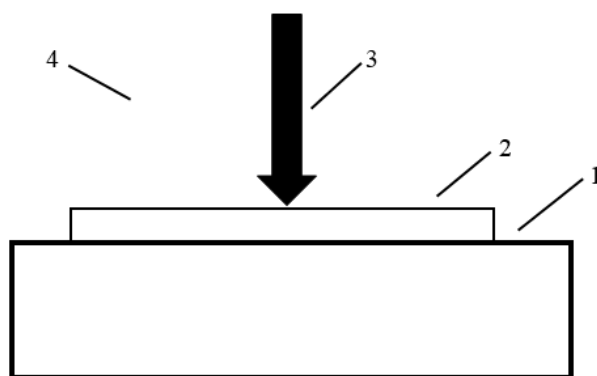
Ключевые слова: лазерная обработка, алмаз, диффузия, растворение, углерод.

The paper presents the results of mathematical modeling of the thermochemical processing of diamond. The influence of temperature and activation energy of the carbon adsorption reaction by metal on the nature of the process has been studied.

Keywords: laser processing, diamond, diffusion, dissolution, carbon.

Введение. В настоящее время алмаз и алмазоподобные материалы широко применяется в различных областях техники, в том числе в качестве теплоотводов в мощных мультичиповых модулях и линейках полупроводниковых лазеров. Это обуславливается тем, что алмаз обладает свойствами, которые позволяют ему работать в критических условиях, что обеспечивает надёжную работу устройств, созданных на его основе. Среди различных способов обработки алмаза термохимический способ обработки является наиболее перспективным [1]–[2].

Принцип термохимического способа обработки алмаза. В основе термохимического способа обработки алмаза лежит процесс каталитического взаимодействия углерода, входящего в состав алмаза, с водородом или смесями водорода с водяным паром и углекислым газом [3]. Для оптимизации процесса термохимической обработки алмаза и определения факторов, влияющих на термохимическую реакцию, необходимо исследовать физико-химические механизмы протекающих процессов. Для обеспечения локализации процесса в качестве источника нагрева используется лазерное излучение, которое полностью поглощается металлом. Схема термохимической обработки представлена на рисунке 1.



1 – алмаз; 2 – металл; 3 – лазерное излучение; 4 – газовая среда

Рисунок 1 – Схема термохимической обработки алмаза с помощью лазерного излучения

Процесс термохимической обработки включает следующие стадии:

- 1) переход углерода из алмаза в металл;
- 2) диффузия углерода через металл к поверхности;
- 3) диссоциация водорода каталитически активными атомами металла-катализатора;
- 4) гидрогенизация растворенного углерода на поверхности металла атомарным водородом.

Моделирование. Для изучения процесса термохимической обработки алмаза рассматривается нестационарная нелинейная задача тепломассопереноса в системе алмаз металл водород. Численные исследования проводятся в трехслойной системе «водород-металл-алмаз».

Обрабатываемый материал с начальной температурой T_0 находится в среде газа в теплоизолированной системе. Лазерный луч с плотностью излучения I воздействует на поверхность металла, при этом происходит нагрев системы металл-алмаз и насыщение углеродом металла.

При постановке задачи приняты следующие допущения: 1) диапазон температур, при которых проводится лазерная обработка, ограничен температурами плавления металла; 2) давление в газовой фазе не превышает атмосферное; 3) газовая среда принималась однокомпонентной.

Решение задачи тепломассопереноса сводится к решению системы уравнений, включающих уравнения теплопроводности (1)–(3), диффузии (4)–(6) и уравнение состояния (7):

$$c_1 \cdot \rho_1(T_1) \frac{\partial T_1}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [\lambda_1(T_1) \frac{\partial T_1}{\partial x}], \quad (1)$$

$$c_2 \cdot \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [\lambda_2(T_2) \frac{\partial T_2}{\partial x}], \quad (2)$$

$$c_3 \cdot \rho_3 \frac{\partial T_3}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [\lambda_3(T_3) \frac{\partial T_3}{\partial x}], \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [D_1(T_1) \frac{\partial C_1}{\partial x}], \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [D_2(T_2) \frac{\partial C_2}{\partial x}], \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} [D_3(T_3) \frac{\partial C_3}{\partial x}], \quad (6)$$

$$\rho_1(T_1) = \frac{P_1 \cdot M_1}{R \cdot T_1}, \quad (7)$$

где c – теплоемкость; ρ – плотность; T – температура; λ – коэффициент теплопроводности; τ – время; x – координата; L – длина; C_1, C_2, C_3 – массовая концентрация углерода в водороде, металле и алмазе соответственно; D_1, D_2, D_3 – коэффициент диффузии в газе, металле, алмазе; P – давление; R – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса. Индексы 1, 2, 3 соответствуют газу, металлу, алмазу.

Коэффициенты диффузии принимаются зависящими от температуры:

$$D_1(T_1) = D_{01} \left(\frac{T_1}{273} \right)^{1,5}, \quad (8)$$

$$D_2(T_2) = D_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T_2}\right), \quad (9)$$

$$D_3(T_3) = D_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{R \cdot T_3}\right), \quad (10)$$

где D_{01}, D_{02} – факторы диффузии в газе и металле; E – энергия активации.

На скорость растворения углерода в металле влияет температура воздействия и энергия активации и определяется уравнением Аррениуса [4]:

$$v = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (11)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, зависящий от металла, моль/м³·с; E – энергия активации реакции адсорбции углерода металлом, Дж/моль.

Скорость удаления V (кг/с) алмаза, концентрация углерода C и коэффициент диффузии D при термохимической обработке могут быть вычислены по уравнению, приведенному в [5]:

$$V(T, t) = \int_0^d C(x, T, t) dx - C_0 d. \quad (12)$$

$$C(x, T, t) = C_s(T) + [C_0 - C_s(T)] \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{tD(T)}} \right) \quad (13)$$

$$D(T) = D_0(T) \exp \left(-\frac{Q(T)}{RT} \right), \quad (14)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура, t – время, C_0 – исходная концентрация углерода в металле, d – толщина металлического покрытия, C_s – концентрация углерода в металле на границе алмаз-металл.

Для определения температуры T , влияющей на характер протекания термохимического процесса, необходимо решить задачу о прохождении потока монохроматического излучения с интенсивностью I_0 через металл с концентрацией в нем углерода C_0 и толщиной x .

В первом приближении в соответствии с законом Бугера условие стационарной задачи, когда лазерное излучение распространяется только в одном направлении, и, пройдя слой металла, полностью поглощается им, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dx} = -\sigma\eta C(x)I(x), \\ \frac{dI}{dx} = -\sigma C(x)I(x) \end{cases} \quad (15)$$

где η – квантовый выход (отношение скорости образования возбужденных молекул к числу квантов света, поглощаемых системой в единицу времени); σ – сечение поглощения.

Первое уравнение системы (14) описывает изменение концентрации растворенного углерода в металле. Посредством второго уравнения этой же системы описывается изменение интенсивности излучения, проходящего сквозь слой металла.

Решение данной системы с учётом граничного условия $I(0) = I_0$ и начального условия $C(0) = C_0$ получено в виде (16). Варьируя значения этих величин, можно исследовать, как изменяются свойства среды в моделируемых условиях.

$$I(x) = \frac{(I_0 - \frac{1}{\eta} C_0) I_0 \exp[\eta\sigma(I_0 - \frac{1}{\eta} C_0)x]}{I_0 \exp[\eta\sigma(I_0 - \frac{1}{\eta} C_0)x] - \frac{1}{\eta} C_0}, \quad (16)$$

$$C(x) = \frac{(I_0 - \frac{1}{\eta} C_0) C_0}{I_0 \exp[\eta\sigma(I_0 - \frac{1}{\eta} C_0)x] - \frac{1}{\eta} C_0}.$$

Результаты моделирования. Рассчитанное значение температуры T в металле позволяет рассчитать скорость удаления алмаза по формуле (12). По полученным формулам построены зависимости скорости удаления алмаза, удаления при термохимической обработке от температуры и от времени обработки при различной энергии активации (рисунки 2, 3).

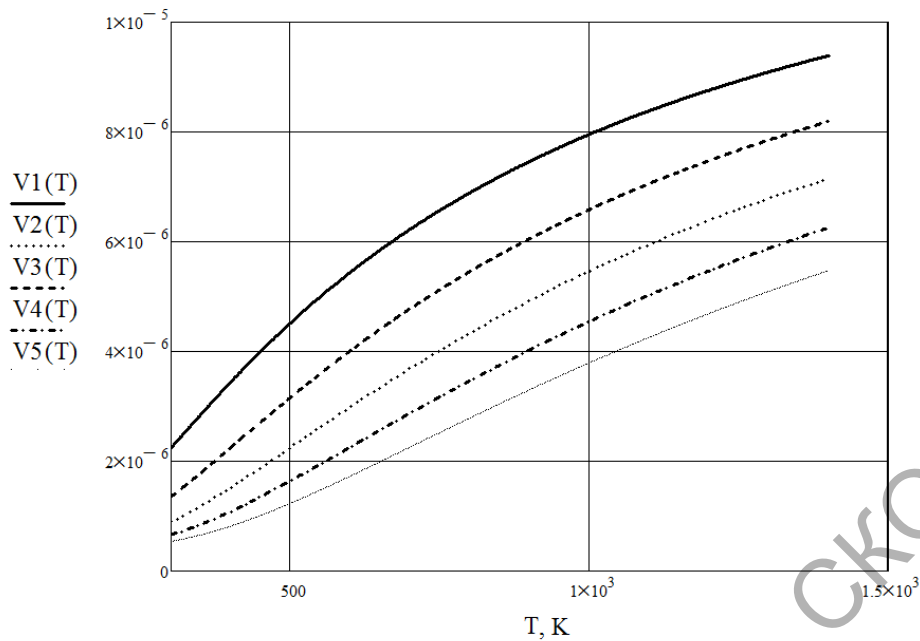


Рисунок 2 – Зависимость скорости удаления алмаза $V(T)$ от температуры при различной энергии активации, $\text{кг}/(\text{см}^2\text{с})$: $V1(T) - 6 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $V2(T) - 8 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $V3(T) - 10 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $V4(T) - 12 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $V5(T) - 14 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль

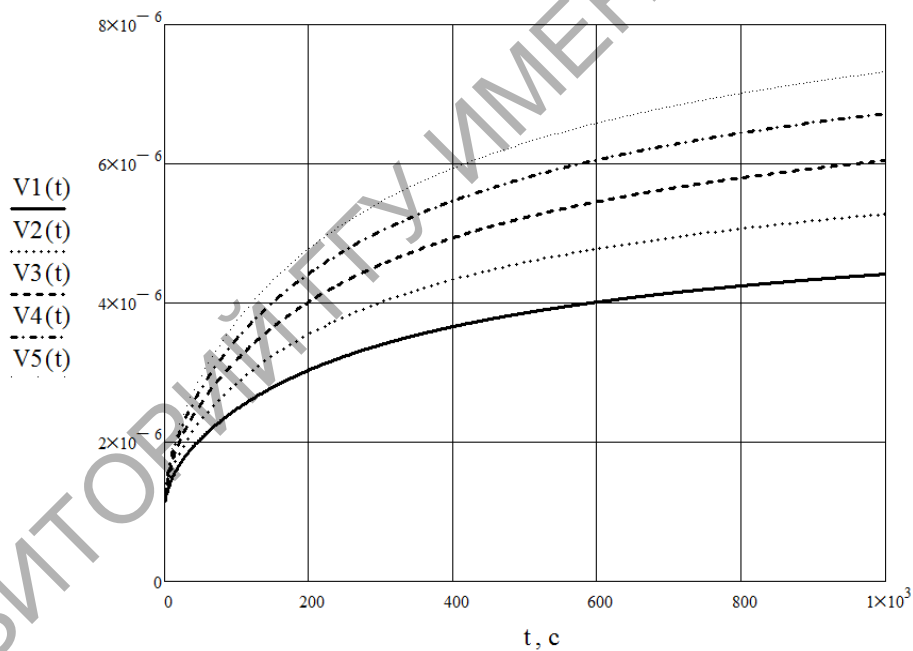


Рисунок 3 – Зависимость скорости удаления алмаза $V(t)$ от времени при различной температуре, $\text{кг}/(\text{см}^2\text{с})$: $V1(t) - 600$ К; $V2(t) - 700$ К; $V3(t) - 800$ К; $V4(t) - 900$ К; $V5(t) - 1000$ К

Результаты моделирования показали, что скорость удаления алмаза растет с увеличением температуры, однако с течением времени рост замедляется вследствие увеличения концентрации растворенного углерода, что говорит о необходимости эффективного удаления углерода с поверхности металла.

Заключение. Разработанная математическая модель и проведенное моделирование позволяет провести расчет технологических параметров процесса термохимической обработки, необходимых для микроформообразования алмаза при лазерной полировке, литографии и созданию заданной топологии изделий из алмазов.

Литература

1. Митягин, А. Ю. Технология и оборудование для обработки алмазных материалов современной техники / А. Ю. Митягин, А. А. Алтухов, А. Б. Митягина // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – № 1. – С. 53–58.
2. Zaitsev, A. M. Thermochemical polishing of CVD diamond films / A. M. Zaitsev // Diamond and Related Materials. – 1998. – V. 7, I. 8. – P. 1108–1117.
3. Григорьев А. П. Механизм гидрирования углерода в присутствии никеля, железа и платины / А. П. Григорьев, С. У. Лифшиц, П. П. Шамаев // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, № 4. – С. 948–952.
4. Шамаев П. П. О термохимических методах обработки алмазов с новых позиций / П. П. Шамаев, А. С. Григорьева, В. В. Ботвин // Наука и техника в Якутии. – 2002. – № 1 (2). – С. 27–29.
5. Сангвал, К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М. : Мир, 1990. – 492 с.

¹ОАО «Интеграл»

²Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины

Поступила в редакцию 30.09.2021

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ