

## Термохимическая обработка алмаза движущимся лазерным источником

Е.Б. ШЕРШНЁВ

Разработана нестационарная нелинейная модель процесса лазерной термохимической обработки алмаза движущимся тепловым источником. Получены распределения температуры и рассчитаны значения диффузионных коэффициентов углерода в трёхфазной системе «водород–металл–алмаз» как на поверхности раздела фаз, так и в объёме материала в диапазоне плотностей мощности гауссова теплового источника  $q = 10^6 - 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>, скорости сканирования лазерным лучом поверхности  $v = 10^{-2} - 10^{-5}$  м/с для толщины металлического покрытия до 1 мкм.

**Ключевые слова:** фаза, термохимическая обработка, алмаз, лазер, температура.

A non-stationary nonlinear model of the process of laser thermochemical treatment of a diffuser with moving thermal sound has been developed. Obtaining the temperature distribution and the calculated value of the diffusion coefficients is possible in the complex phase system «hydrogen–metal–diamond», both at the interface and in the bulk material in the power densities of the Gaussian heat source  $q = 10^6 - 10^{10}$  W/m<sup>2</sup>, the speed of the intense laser surface beam  $v = 10^{-2} - 10^{-4}$  m/s for metal coating thickness up to 1  $\mu$ m.

**Keywords:** phase, thermochemical treatment, diamond, laser, temperature.

**Введение.** Обработка алмазов (в том числе синтетических, например, алмазот) в технологиях микро- и нанoeлектроники ведётся как ресурсоёмким механическим способом, так и с использованием лазерного излучения. При традиционном применении лазерного излучения для размерной обработки алмазного сырья (лазерная резка, гравировка, маркировка и т. п.) первоначально проводится графитизация обрабатываемой поверхности, с последующим удалением материала по заданной траектории обработки [1]. В любом случае неизбежны потери алмазного материала, связанные с выносом мелкой алмазной крошки из зоны обработки, не говоря об экологических аспектах.

В этом смысле особенным и наиболее перспективным является термохимический способ обработки алмаза. Этот способ основан на каталитических свойствах металлических покрытий предварительно нанесённых на поверхность алмаза [2]. В качестве материала для таких покрытий используют металлы, способные накапливать в своём объёме атомы углерода до определённой концентрации. Чтобы процесс растворения углерода в металле (например, молибдене) не прекращался, такие химические превращения проводят в атмосфере водорода (водяного пара, углекислого газа), который не взаимодействует непосредственно с алмазом, но способен создавать с атомами углерода, уже растворёнными в металле, летучие соединения [3]. Это значит, что углерод из структуры алмаза можно извлекать «бесконтактным» образом, а для интенсификации описанных химических превращений в выбранной зоне обработки использовать активирующее тепловое действие лазерного излучения [3], [4].

**Постановка задачи.** Для выбора оптимальных режимов лазерного термохимического способа размерной обработки алмазов необходимо исследовать физико-химические механизмы протекающих тепловых и диффузионных процессов. Для реализации движущегося теплового источника на границе раздела фаз «металл–алмаз» в процессе размерной термохимической обработки используется сканирующий лазерный луч [4]. Схема метода термохимической обработки представлена на рисунке 1.

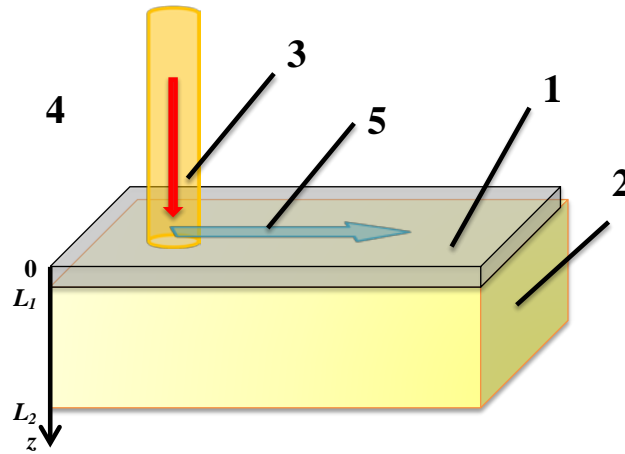


Рисунок 1 – Схема лазерной термохимической обработки алмаза при сканировании поверхности лазерным лучом: 1 – металл; 2 – алмаз; 3 – лазерное излучение; 4 – газовая среда, 5 – направление сканирования поверхности лазерным лучом

Повысить эффективность лазерной термохимической обработки можно путём выбора таких параметров лазерного излучения, чтобы обеспечивался достаточный «прогрев» поверхности алмаза не только непосредственно в зоне действия излучения, но и на «следующем шаге» сканирования. В этом случае представляется возможным избежать лишних «проходов», подобрать необходимую скорость сканирования и оптимизировать шаг перехода на новую трасу сканирования, если это предусмотрено техпроцессом. Это позволяет существенно сократить время размерной обработки поверхности по заданному контуру.

Для оптимизации процессов лазерной термохимической обработки алмазов первостепенную роль играет информация о температурных полях, формируемых в обрабатываемых лучом лазера образцах [5], [6]. Для расчёта температурного поля необходимо решить смешанную нелинейную краевую задачу теплопроводности в декартовой системе координат (см. рисунок 2), где вектор скорости движения зоны лазерного воздействия направлен вдоль оси  $x$ , для гауссова распределения энергии лазерного пучка в пространстве [7], [8]:

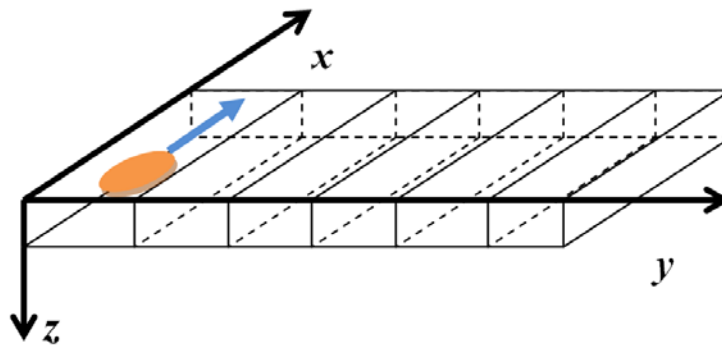


Рисунок 2 – Графическая схема модели с движущимся тепловым источником

Систему дифференциальных уравнений в таком случае для двухслойной среды «металл-алмаз» можно представить следующим образом:

$$\frac{c_1(T_1) \cdot \rho_1}{\lambda_1(T_1)} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2}, \quad (1)$$

$$\frac{c_2(T_2) \cdot \rho_2}{\lambda_2(T_2)} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial \tau} - \frac{v_x \cdot c_2(T_2) \cdot \rho_2}{\lambda_2(T_2)} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2}. \quad (2)$$

В формулах: индекс «1» – область металлического покрытия, «2» – алмазная подложка, соответственно;  $c$ ,  $\rho$  и  $\lambda$  – теплоёмкость, плотность и теплопроводность материалов, зависящие от соответствующей температуры  $T_i$ ,  $\tau$  – системное время.

Граничные условия II рода на границах «водород–металл» и «водород–алмаз» соответствуют наличию источника в первом случае и теплоизоляции во втором:

$$z = 0: \lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial z} = q \cdot e^{-\alpha \cdot R_0^2}, \quad (3)$$

$$z = L_2: \lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

где  $R_0$  – радиус лазерного пятна на поверхности металла,  $L_2$  – координата нижней границы раздела «алмаз – водород» (см. рисунок 1),  $q$  – плотность мощности теплового источника,  $\alpha$  – коэффициент сосредоточенности в показателе экспоненты функции Гаусса.

Граничные условия IV рода на границе раздела фаз «металл–алмаз», координата которой  $z = L_1$ , отражают неразрывность теплового потока:

$$z = L_1: \lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial z} = \lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial z}. \quad (5)$$

При этом будем полагать, что конвективный теплообмен с газовой фазой отсутствует в силу его существенной малости [9], а газ поддерживается при постоянной температуре  $T_0$ , значение которой и определяет начальные условия для всех частей системы. Кроме того, диапазон возможных температур ограничен температурой плавления металла при нормальных условиях, а давление в газовой фазе соизмеримо с нормальным атмосферным и не превышает его. Эти ограничения не противоречат условию достаточного нагрева металлического слоя и его насыщению углеродом, и, как следствие, не препятствуют активации диффузионных процессов на обеих границах фаз: «металл–алмаз» и «водород–металл».

Полученные в результате решения системы (1)–(5) значения температур можно использовать как аргументы для системы дифференциальных уравнений диффузии Фика в рамках заданных интервалов времени.

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_i(T_i) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial y_i} \left( D_i(T_i) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y_i} \right) + \frac{\partial}{\partial z_i} \left( D_i(T_i) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z_i} \right), \quad (6)$$

где  $C$  – массовая концентрация углерода каждой из трёх рассматриваемых фаз ( $i = 1, 2, 3$ ), при этом коэффициенты диффузии  $D_i$  принимаются зависящими от температуры согласно уравнению Аррениуса:

$$D_i(T_i) = D_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k \cdot T_i}\right), \quad (7)$$

где  $D_{0i}$  – факторы диффузии, зависящие от природы материала,  $E_i$  – соответствующая  $i$ -й среде энергия активации реакции диссоциации (ассоциации) углерода,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана.

Будет полагать, что в начальный момент времени заданы значения массовых концентраций углерода во всех трёх фазах:

$$\tau = 0: C_1 = C_{01}; C_2 = C_{02}; C_3 = C_{03} \quad (8)$$

При этом на границах фаз  $z = 0$  и  $z = L_1$  должны быть реализованы условия неразрывности потока массы:

$$D(T)_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} = D(T)_j \cdot \frac{\partial C_j}{\partial x}. \quad (9)$$

**Результаты моделирования и их интерпретация.** Для дифференциальной задачи теплопроводности в форме (1)–(5) возможно получить решение в квадратурах, как это представлено, например, в [7]. Но в указанном интегральном представлении такое решение является громоздким и крайне неудобным для анализа реальных систем. Поэтому реализуем переход от неподвижной системы координат к «движущейся» как это представлено в [5], [8], [9]. Это значит, что координата  $x$  будет переопределяться в каждый момент времени, в соответствии со скоростью сканирования  $v$ . Такой подход позволит получать значения температуры в любых точках системы в виде суперпозиции тепловых влияний в разные моменты времени. При этом учет граничных условий (4) и (5) в силу небольшой толщины металлического слоя можно аппроксимировать неявной конечно-разностной схемой [10].

Поскольку теплофизические свойства алмаза существенно изменяются в исследуемых температурных режимах, то это было учтено в линейном приближении следующим образом [11]: коэффициент теплопроводности  $\lambda(T) = 628 - 0,148 \cdot T$  Вт/(м·К) и удельная теплоёмкость  $c(T) = 344 + 1,445 \cdot T$  Дж/(кг·К).

Описанную задачу можно решить итерационным методом [9] и записать решение в первом приближении:

$$T = T_0 + \frac{q \cdot \sqrt{\alpha(T)}}{4 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \alpha \cdot \lambda(T)} \cdot F(x_n - v_x \cdot \tau, y_n, z, \tau), \quad (10)$$

$$F(x_n - v_x \cdot \tau, y_n, z, \tau) = \int_0^\tau \exp \left\{ - \frac{y_n^2 + (x_n - \omega \cdot v_x)^2}{4 \cdot \left[ \alpha(T) \cdot (\tau - \omega) + \frac{1}{4 \cdot \alpha} \right]} - \frac{z^2}{4 \cdot \alpha \cdot (\tau - \omega)} \right\} \times \frac{d\omega}{\left[ \alpha(T) \cdot (\tau - \omega) + \frac{1}{4 \cdot \alpha} \right] \cdot \sqrt{\tau - \omega}} \cdot (11)$$

В среде Mathcad были разработаны файлы-сценарии для динамического моделирования температурного поля представленной трёхмерной нестационарной нелинейной модели с движущимся тепловым источником. Изменяя параметры модели (например: плотность мощности теплового источника, скорость сканирования, длину трассы, теплофизические характеристики покрытия и подложки и т. п.) в любом необходимом диапазоне, получать значения температуры и диффузионных коэффициентов в любых точках рассматриваемой трёхфазной системы, в том числе и на границах раздела фаз в любой момент времени.

На рисунке 3 представлены поля температур поверхности алмазной пластины (в координатах  $X, Y$ ) при плотности мощности теплового источника  $q = 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>, распределённой по закону Гаусса, скорости сканирования  $v = 10^{-4}$  м/с, при радиуса лазерного пятна на поверхности  $R_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup> в различные моменты времени воздействия лазерного излучения.

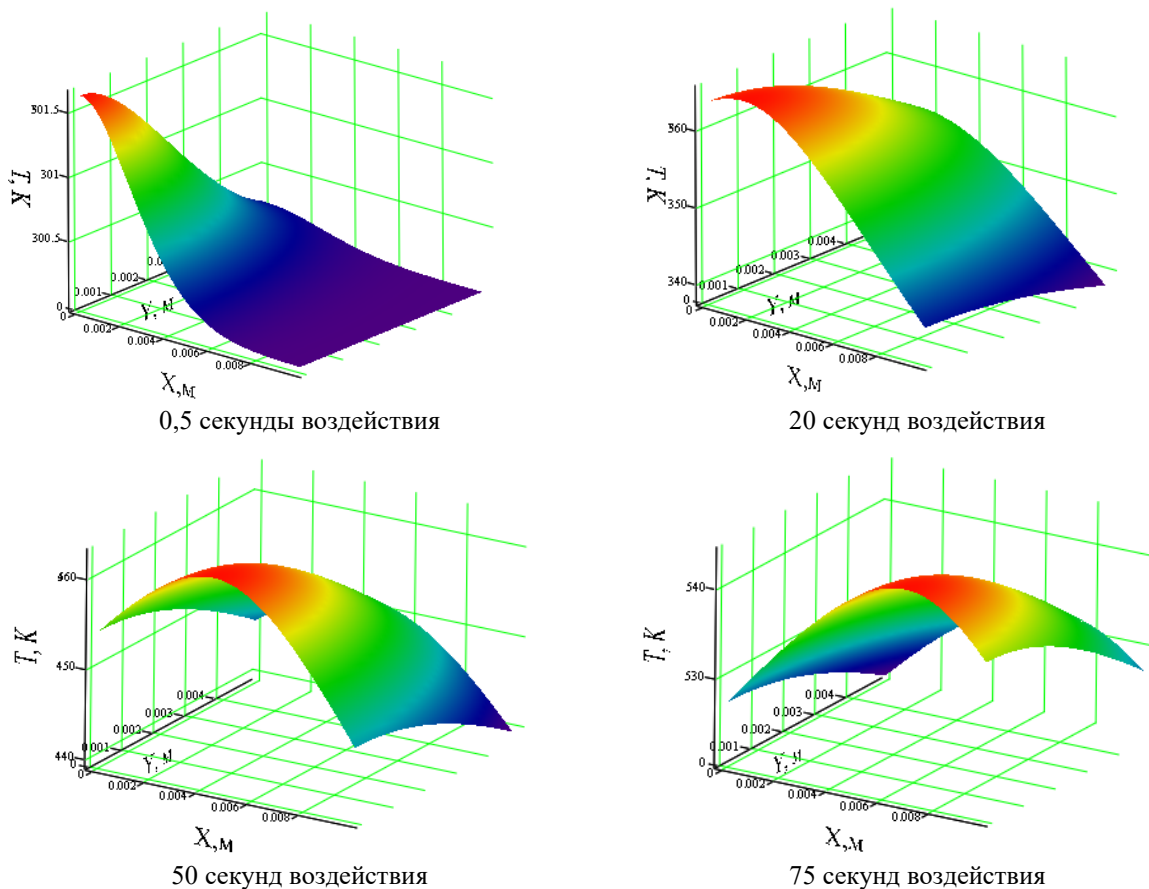


Рисунок 3 – Распределения температуры  $T$  (К) по поверхности алмазной пластины в различные моменты времени воздействия лазерного излучения в случае движения теплового источника вдоль координаты  $x$

Из представленных на рисунке 3 зависимостей видно, что температурный фронт движется вдоль координаты  $x$ , при этом увеличиваются абсолютные значения температуры как вдоль координаты  $x$ , так и вдоль координаты  $y$ . Показано, что зона термического влияния теплового источника, где наблюдаются значения температуры, отличающиеся менее чем на 70 % от пикового значения в центре лазерного пятна, составляет ( $\leq 3 \cdot R_0$ ).

На рисунке 4 представлены поля температур вертикального сечения алмазной пластины (в координатах  $X, Z$ ) при тех же значениях параметров, которые были приняты при построении графиков на рисунке 3. Показано, что при тех же режимах лазерного воздействия распространение теплоты в глубину материала (координата  $Z$ ) за счёт теплопроводности менее эффективно, чем по поверхности материала, о чём свидетельствуют более низкие (на 35–50 %) значения температуры на одинаковых расстояниях от зоны лазерного воздействия.

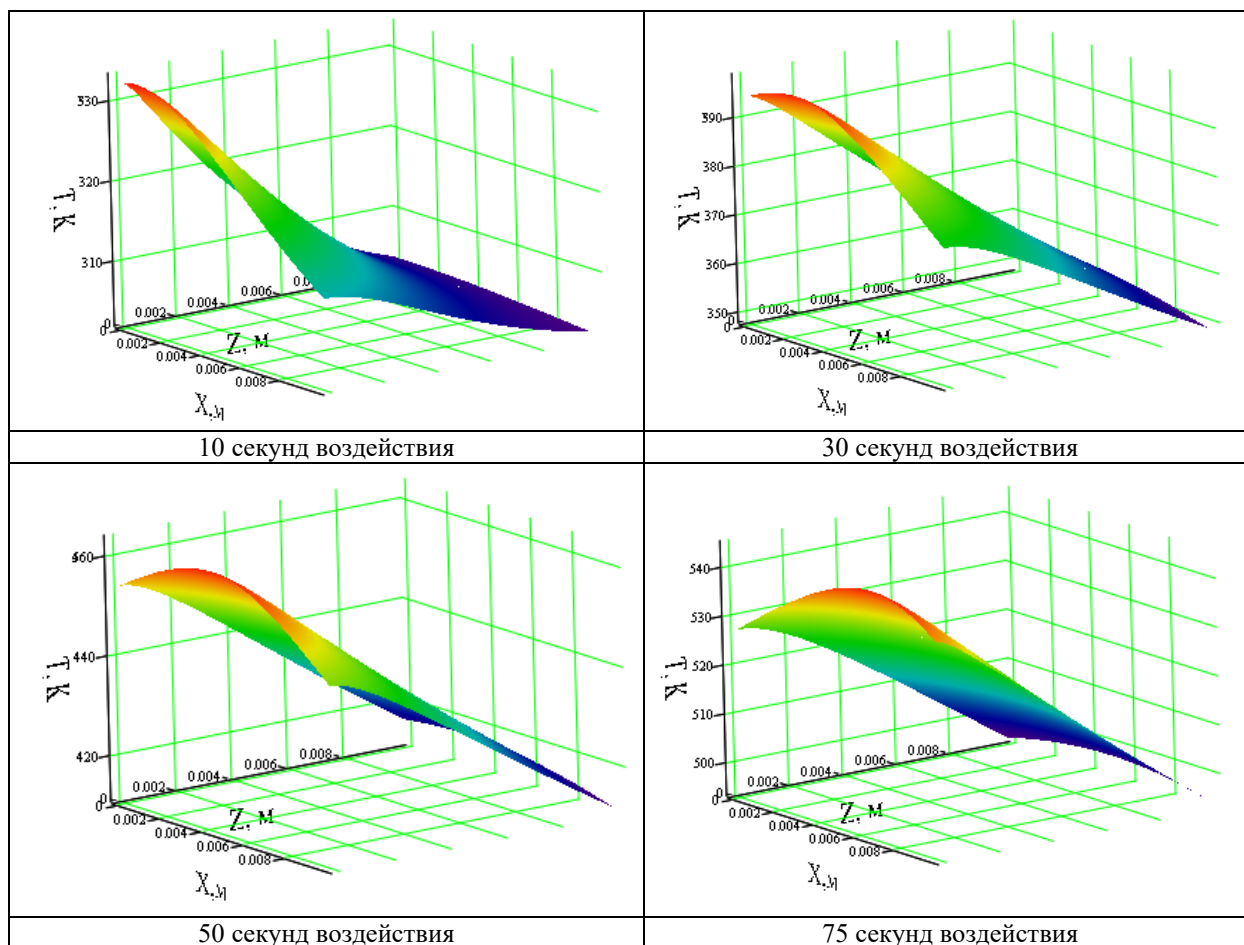


Рисунок 4 – Распределения температуры  $T$  (K) по вертикальному сечению алмазной пластины в различные моменты времени воздействия лазерного излучения в случае движения теплового источника вдоль координаты  $x$

Как уже отмечалось, в рамках данной модели практический интерес представляет исследование на основании соотношений (6)–(9) динамики диффузионных коэффициентов в различных областях исследуемой системы (см. рисунок 1) с целью количественной оценки протекающих описанных ранее термохимических процессов.

На рисунке 5 представлено распределение значений диффузионных коэффициентов  $D(T)$  на границе фаз «металл–алмаз» в различные моменты времени для режимов лазерного воздействия, соответствующих результатам моделирования температуры, представленными на рисунках 3 и 4.

Расчёт диффузионных коэффициентов показал, что в целом их динамика коррелирует с динамикой температуры, т. е. «отражает» движение теплового источника по поверхности.

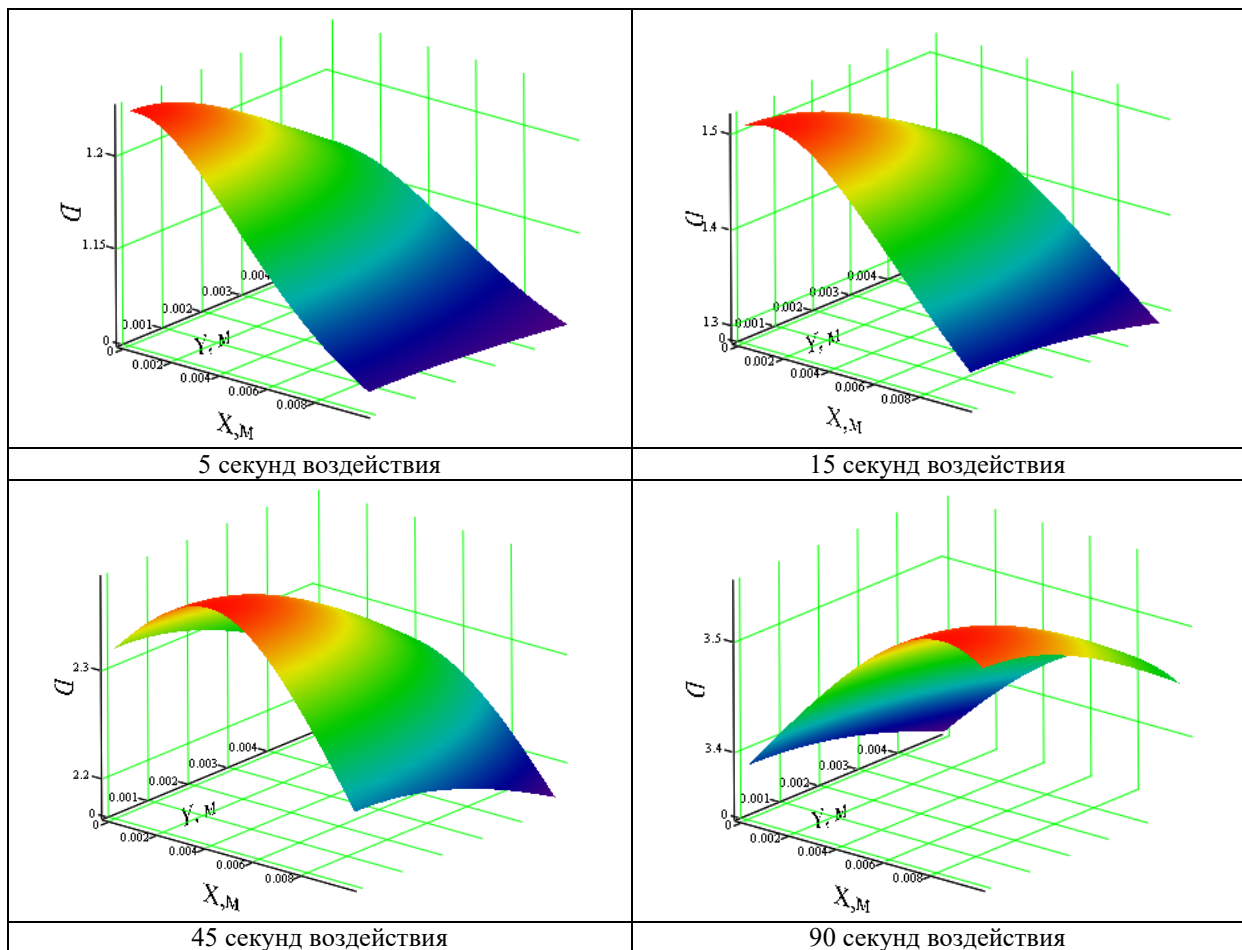


Рисунок 5 – Распределение коэффициентов диффузии  $D$  ( $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с) на поверхности раздела фаз «металл–алмаз» в случае движущегося теплового источника

При этом, при увеличении температуры поверхности в зоне термического влияния лазерного излучения ( $\leq 3 \cdot R_0$ ) до 450–500 К, от начальной  $T_0 = 300$  К, наблюдается увеличение значений диффузионных в 3–4 раза, что свидетельствует об эффективности протекающих термохимических процессов и перспективности метода лазерной размерной термохимической обработки алмазов.

**Результаты и выводы.** Результаты моделирования показали, что при уменьшении плотности мощности теплового источника  $q$  даже в пределах одного порядка диффузионные коэффициенты уменьшаются по абсолютному значению на 35–40 % по всей зоне термического влияния лазерного излучения ( $\leq 3 \cdot R_0$ ). При разменной лазерной термохимической обработке существенной становится скорость сканирования  $v$ . Анализ результатов моделирования, а именно: значений коэффициентов диффузии и соответствующей им интенсивности термохимических процессов, показывает, что в диапазоне плотностей мощности  $q = 10^7 - 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> и толщине металлического покрытия до 1 мкм оптимальная скорость сканирования составляет величину  $\approx 10^{-4}$  м/с. Такие режимы обеспечивают оптимальный «прогрев» границы раздела фаз «металл–алмаз», позволяют контролировать динамику диффузионных коэффициентов  $D$ , что в целом повышает управляемость исследуемого процесса.

## Литература

1. Митягин, А. Ю. Технология и оборудование для обработки алмазных материалов современной техники / А. Ю. Митягин, А. А. Алгухов, А. Б. Митягина // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – № 1. – С. 53–58.
2. 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.

3. Емельянов В. А. Изучение влияния параметров обработки на протекание поверхностных нанопроцессов при формообразовании синтетических алмазов / В. А. Емельянов [и др.] // Известия Гомельского гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2021. – №. 6. – С. 159.
4. Емельянов, В. А. Термохимическая лазерная обработка монокристаллов алмаза / В. А. Емельянов, Е. Б. Шершнев, А. Н. Купо, С. И. Соколов // Квантовая электроника : материалы XIII Междунар. науч.-техн. конференции, Минск, 22–26 ноября 2021 г. / БГУ, НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований ; редкол.: М. М. Кугейко (отв. ред.), А. А. Афоненко, А. В. Баркова. – Минск : БГУ, 2021. – С. 382–385.
5. Хмыль, А. А. Оптимизация процессов лазерной резки алмазов на основании результатов математического моделирования / А. А. Хмыль, А. Н. Купо, А. Е. Шершнев // Известия Гомельского гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2011. – № 6 (69). – С. 153–157.
6. Емельянов, В. А. Моделирование температурного поля и расчет механических напряжений при двухлучевом лазерном управляемом термораскалывании кварцевого стекла / В. А. Емельянов, Е. Б. Шершнев, С. И. Соколов, А. Н. Купо // Доклады БГУИР. – 2021. – Т. 19 (7). – С. 80–88.
7. Углов, А. А. К расчету температурных полей от движущихся концентрированных источников энергии / А. А. Углов, И. Ю. Смуров, С. С. Андриянов // Физика и химия обработки материалов – 1981. – № 1. – С. 35–41.
8. Абрамов, О. В. К расчёту тепловых полей при сканировании источника энергии / О. В. Абрамов, А. П. Гуськов, С. Ф. Морящев, С. С. Черепнёв // Физика и химия обработки материалов – 1987. – № 2. – С. 64–68.
9. Прохоров, А. М. Взаимодействие лазерного излучения с металлами / А. М. Прохоров [и др.]. – Бухарест : Academiei ; М. : Наука, 1988. – 537 с.
10. Кузнецов, Г. В. Разностные методы решения задач теплопроводности : учебное пособие / Г. В. Кузнецов, М. А. Шеремет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.
11. Физические свойства алмаза. Справочник / под. ред. академика АН УССР Н. В. Новикова – Минск : «Навукова думка», 1987. – 188 с.