

# Расчет компонентного состава поверхностных слоев карбида титана при распылении легкими ионами

© В.В. Манухин

Национальный исследовательский университет „МЭИ“,  
111250 Москва, Россия  
e-mail: ManukhinVV@mpei.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2023 г.  
В окончательной редакции 23 апреля 2023 г.  
Принято к публикации 23 апреля 2023 г.

На основе ранее апробированной модели распыления бинарных слоистых неоднородных мишеней легкими ионами предложен метод расчета компонентного состава поверхностных слоев карбида титана при стационарном (стехиометричном) распылении легкими ионами. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования. Предложенный метод, основанный на модели распыления бинарных слоистых неоднородных мишеней, позволил провести оценку толщины измененного поверхностного слоя. Предлагаемая методика расчета позволила разработать технологию создания поверхностей карбида титана с заданным соотношением компонентов.

**Ключевые слова:** модифицированная поверхность, парциальный коэффициент распыления, стационарное (стехиометричное) распыление, слоисто-неоднородная поверхность.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55610.52-23

## Введение

Подавляющее большинство конструкционных материалов, используемых в установках, элементы которых подвергаются ионному облучению, представляют собой многокомпонентные соединения. Многие из этих материалов являются карбидами металлов, в частности карбидом титана. Длительное облучение потоком ионов поверхности карбида титана (как и карбида любого металла) приводит к изменению состава поверхности этого соединения. Причиной изменения поверхностного состава материала при ионной бомбардировке мишени могут быть ионное распыление, ионно-индуцированная диффузия, радиационно-индуцированная сегрегация и другие явления. В настоящей работе решается задача об изменении поверхностного состава карбида титана в результате длительного ионного распыления. Следует отметить, что данная задача неоднократно исследовалась ранее [1–15] как теоретически, так и экспериментально. Однако во всех теоретических работах рассматривался процесс стационарного (стехиометричного) распыления однородных двухкомпонентных материалов, что не соответствует реальной ситуации. Применение модели распыления слоисто-неоднородной двухкомпонентной мишени легкими ионами [16,17] позволяет описать явление более достоверно, а также оценить толщину измененного слоя. При использовании данной модели распыления измененный слой рассматривается как однородный двухкомпонентный материал с компонентным составом, отличным от компонентного состава основной мишени. Сравнивая значения парциальных коэффициентов распыления компонентов при различных толщинах слоя, можно сделать однозначный вывод о толщине

измененного слоя в случае стационарного распыления карбида титана.

## 1. Модель и оценка толщины измененного слоя

Для описания процесса распыления карбида титана легкими ионами с измененным поверхностным слоем используется ранее апробированная модель [17,18], согласно которой распыление мишени является результатом действия двух механизмов и распыление каждого компонента слоя описывается как последовательность процессов, инициированных восходящим и нисходящим потоками ионов независимо.

Каждый механизм рассматривается в виде последовательности процессов, приводящих к распылению  $i$ -го компонента верхнего слоя мишени. Графическое изображение последовательности процессов приведено на рис. 1.

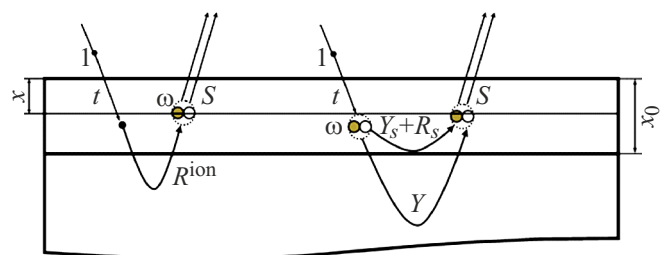


Рис. 1. Последовательность процессов, приводящих к распылению мишени с измененным слоем на поверхности.

Распыление восходящим потоком ионов [16,17] (левая часть рисунка): прохождение ионов через слой карбида титана толщиной  $x$ ; отражение потока ионов от нижележащих слоев мишени; выбивание отраженным ионом из двухкомпонентного слоя неоднородности первичного атома отдачи с эффективным зарядом  $Z_{\text{eff}}$ ; эмиссия выбитых атомов бинарного слоя неоднородности, движущихся с глубины  $x$  к поверхности.

Распыление нисходящим потоком ионов [16,17] (правая часть рисунка): прохождение ионов через слой карбида титана толщиной  $x$ ; выбивание из двухкомпонентного слоя неоднородности первичных атомов отдачи с эффективным зарядом  $Z_{\text{eff}}$  по направлению вглубь мишени; отражение выбитых атомов бинарного слоя неоднородности от нижележащих слоев мишени или распыление нижележащих атомов мишени; эмиссия выбитых атомов (первичных и вторичных), движущихся с глубины  $x$  к поверхности.

Более подробно модель описана в работах [16,17], в которых после ряда математических преобразований и использования различных приближений получена формула, позволяющая рассчитать парциальные коэффициенты распыления  $i$ -го компонента материала верхнего бинарного слоя неоднородности мишени легкими ионами  $Y_i$ .

При стационарном режиме распыления, исходя из условия баланса числа атомов, применяя соотношение Паттерсона и Ширна [11], отношение числа распыленных атомов компонентов (равное отношению парциальных коэффициентов распыления компонентов измененного слоя) должно быть пропорционально отношению концентраций компонентов (титана и углерода) основного материала мишени:

$$\frac{Y_{\text{Ti}}(E_0, \theta_0, x_0)}{Y_{\text{C}}(E_0, \theta_0, x_0)} = \frac{c_{\text{Ti}}^b}{c_{\text{C}}^b}.$$

Учитывая, что парциальные коэффициенты распыления зависят как от концентрации компонентов в измененном слое  $c_i^s$ , так и от концентрации в основном материале  $c_i^b$ , полученное соотношение представляет собой нелинейное уравнение относительно концентрации компонентов  $c_i^s$  в измененном слое. Решение этого уравнения относительно концентрации компонента в измененном слое проводилось численно методом деления отрезка пополам с точностью 0.0001.

Следует отметить, что парциальные коэффициенты распыления существенным образом зависят от поверхностной энергии связи компонентов, которые, в свою очередь, меняются с изменением концентрации на поверхности. Энергия поверхностной связи атомов  $i$ -ой компоненты в соединении  $U_i$  рассчитывается по формуле

$$U_i = \frac{U_{0i} + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s U_{0j}}{1 + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s},$$

где  $U_{0i}$  — энергия связи атомов  $i$ -ой компоненты в однокомпонентном материале.

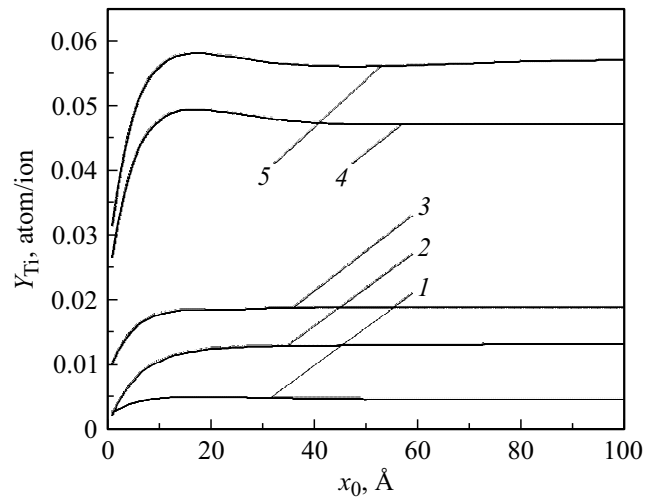


Рис. 2. Результаты расчетов парциальных коэффициентов распыления Ti из измененного слоя карбида титана ионами водорода с энергиями  $E_0 = 500$  eV (1), 1 keV (2), гелия с энергиями  $E_0 = 100$  eV (3), 500 eV (4), 1 keV (5) в зависимости от толщины измененного слоя.

Дополнительным независимым параметром в этом уравнении является толщина измененного слоя  $x_0$ , определение которой представляет собой отдельную задачу. Во многих работах [1–6] толщина измененного слоя оценивалась в пределах от 0.1 до 10 nm. Очевидно, и это подтверждают результаты компьютерного моделирования [7,19], что распыляемые атомы вылетают в основном из двух верхних слоев, однако за счет перераспределения атомов (без учета сопутствующих явлений) должно происходить изменение компонентного состава в слое большей толщины. Используя полученную формулу для парциальных коэффициентов распыления компонентов при условии стационарного (стехиометричного) режима распыления при различных толщинах измененного слоя, можно провести анализ полученных зависимостей и сделать вывод о толщине измененного слоя.

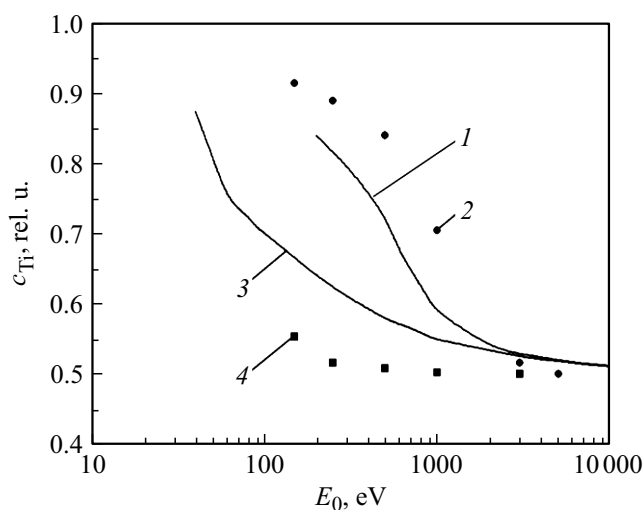
На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости парциального коэффициента распыления титана в случае стационарного распыления карбида титана ионами водорода с энергиями 500 eV и 1 keV (нормальное падение) и ионами гелия с энергиями 100 eV, 500 eV и 1 keV (нормальное падение) в зависимости от толщины измененного слоя. Из представленных графиков видно, что в зависимости от типа иона и его энергии при толщинах измененного слоя более 15–40 Å парциальные коэффициенты распыления титана (или углерода — они одинаковы в данном случае) достигают максимального (стационарного) значения и более практически не меняются (в пределах погрешности расчета). При этом концентрация компонентов в измененном слое не меняется (в пределах погрешности расчета), несмотря на увеличение коэффициентов распыления с ростом толщины измененного слоя. Исходя из принципа Гамильтона, можно сделать вывод, что толщина измененного

слоя должна соответствовать величине, при которой коэффициент распыления достигает стационарного значения. В соответствии с представленными результатами расчетов в зависимости от типа иона и его энергии толщина измененного слоя должна быть в пределах 15–40 Å.

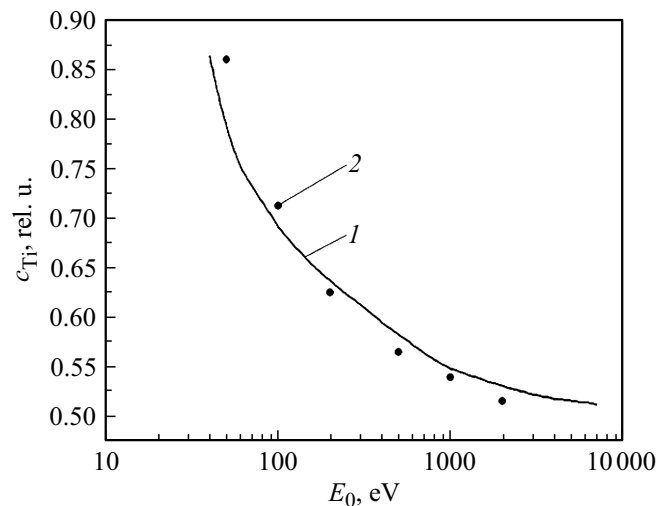
Учитывая, что в результате распыления распределение атомов в верхних слоях неоднородно, вылет распыляемых атомов осуществляется из первых двух монослоев, а толщина измененного слоя может достигать несколько десятков ангстрем, может быть определена только средняя концентрация компонентов в измененном слое. Это значение рассчитывалось как средневзвешенная величина между концентрацией в первых двух слоях (определяется в соответствии с соотношением Паттерсона и Ширна) и концентрацией в остальном объеме измененного слоя.

## 2. Результаты расчетов

На рис. 3 представлены результаты расчета средней относительной концентрации титана в зависимости от энергии ионов Н и Не (нормальное падение) при стационарном режиме распыления карбида титана в сравнении с экспериментальными данными [12]. Наблюдается достаточно хорошее согласие между расчетными значениями и экспериментальными результатами в зависимости от энергии ионов. С увеличением энергии бомбардирующих ионов концентрация титана стремится к значению в основном материале. При определенной энергии иона может наблюдаться стехиометричное (без изменения состава поверхностного слоя) распыление мишени карбида титана.



**Рис. 3.** Результаты расчетов относительной концентрации титана в измененном слое карбида титана при стационарном распылении TiC ионами Н (1, 2) и Не (3, 4) (сплошные линии — расчет, значки — экспериментальные данные) в зависимости от энергии ионов (нормальное падение).



**Рис. 4.** Результаты расчетов относительной концентрации титана в измененном слое карбида титана при стационарном распылении TiC ионами Не (1 — расчет, 2 — данные компьютерного моделирования) в зависимости от энергии ионов (падение под углом 30°).

Наблюдаемые различия (менее 20%) между экспериментальными данными и результатами расчетов в значениях относительной концентрации титана, вероятно, связаны с тем, что в эксперименте на перераспределение концентрации компонентов оказывали влияние ионно-индуцированная диффузия, радиационно-индуцированная сегрегация и другие процессы. Кроме этого, хотя в работе [12] и не указана погрешность измерений, но, вероятно, она была не менее 10%, а толщина исследуемого слоя существенно больше 10 Å.

На рис. 4 приведены результаты исследования стационарного распыления карбида титана ионами гелия в зависимости от энергии ионов при бомбардировке мишени под углом 30°. Результаты расчета относительной концентрации титана в измененном слое приводятся в сравнении с данными компьютерного моделирования [7]. В этом случае результаты согласуются намного лучше, поскольку в основе расчетов лежат близкие по смыслу модели.

## Заключение

Приведенные результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными и данными компьютерного моделирования позволяют сделать вывод о том, что предлагаемая модель расчета концентрации компонентов в измененном в результате стационарного распыления слое адекватно описывает наблюдаемое явление. При малых энергиях бомбардирующих ионов наблюдается обеднение поверхности карбида титана углеродом, а при увеличении энергии ионов возможно стехиометричное распыление мишени, т.е. распыление, при котором не меняется поверхностный состав материала.

Более того, с помощью этой модели можно оценить толщину измененного слоя, что принципиально невозможно было сделать в рамках ранее предлагаемых методик. В дальнейшем предполагается провести дополнительные исследования изменения компонентного состава поверхностного слоя других часто используемых материалов, таких, как WC, TaC, SiC. Метод расчета концентрации компонентов мишени в измененном слое и толщины этого слоя может быть положен в основу технологии создания материалов с заданными свойствами поверхностного слоя.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R. Behrisch. *Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography* (Springer, NY., 1983)
- [2] H. Wiederish. *Surface Modification and Alloying* (NY., 1983)
- [3] Z. Luo, S. Wang. *Phys. Rev.*, B **36**, 1885 (1987).
- [4] R. Kelly, D.E. Harrison. *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 449 (1985).
- [5] R. Kelly, A. Oliva. *Nucl. Instr. Meth.*, B **13**, 283 (1986).
- [6] M. Vicanek, J.J. Jimenez-Rodriguez, P. Sigmund. *Nucl. Instr. Meth.*, B **36**, 124 (1989).
- [7] W. Eckstein, J.P. Biersack. *Appl. Phys.*, A **37**, 95 (1985).
- [8] P. Varga, E. Taglauer. *J. Nucl. Mat.*, **111/112**, 726 (1982).
- [9] E. Taglauer, W. Heiland. *Proc. Symp. Sputtering* (Wien, 1980), p. 423.
- [10] J. Roth, J. Bohdansky, W. Eckstein. *Nucl. Instr. Meth.*, **128**, 751 (1985).
- [11] W.L. Patterson, G.A. Shirn. *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 343 (1967).
- [12] K. Saiki, H. Tanaka, S. Tanaka. *J. Nucl. Mater.*, **128 & 129**, 744 (1984).
- [13] S. Hofmann, Y. Liu, J.Y. Wang, J. Kovac. *Appl. Surf. Sci.*, **314**, 942 (2014).
- [14] S. Lian, H. Yang, J.J. Terblans, H.C. Swart, J. Wang, C. Xu. *Thin Solid Films*, **721**, 138545 (2021). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138545
- [15] S. Berg, I.V. Katardjiev. *J. Vacuum Sci. Technol.*, **17**, 1916 (1999). DOI: 10.1116/1.581704
- [16] В.В. Манухин. *Прикладная физика*, **6**, 69 (2018).
- [17] В.В. Манухин. *ЖТФ*, **92** (11), 1733 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53448.48-22 [V.V. Manukhin. *Tech. Phys.*, **67** (11), 1500 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.11.55182.48-22]
- [18] В.В. Манухин. *Прикладная физика*, **5**, 5 (2016).
- [19] W. Eckstein. *Computer Simulation of Ion-Solid Interaction, Springer Series in Materials Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, NY., 1991), v. 10.