

УДК 538.97

ОЦЕНКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ИЗМЕНЕННОГО СЛОЯ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТАНТАЛА ПРИ СТАЦИОНАРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

@ 2024 г. В. В. Манухин*

Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

**e-mail: manukhinvv@mpei.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Предложен метод расчета компонентного состава и толщины измененного в результате длительного (стехиометрического) распыления слоя двухкомпонентных мишеней при облучении легкими ионами. Метод основан на ранее апробированной модели распыления неоднородных двухкомпонентных материалов легкими ионами. В случае стационарного распыления карбидов вольфрама и тантала ионами гелия приведены результаты расчетов компонентного состава и толщины измененного слоя в сравнении с экспериментальными данными.

Ключевые слова: стехиометрическое распыление, преимущественное распыление, модифицированный поверхностный слой, легкие ионы, слоисто-неоднородная поверхность, концентрация компонентов.

DOI: 10.31857/S1028096024090133, **EDN:** EHOQAG

ВВЕДЕНИЕ

Многие элементы конструкций плазменных установок работают в условиях постоянного ионного облучения. Длительное облучение потоками легких ионов материалов, состоящих из двух и более компонентов, изменяет компонентный состав поверхностных слоев мишеней. К изменению состава приводят ионное распыление материала мишени, ионно-индуцированная диффузия, радиационно-индуцированная сегрегация и другие явления [1–3]. При ионном распылении мишени [4–6] более легкие и (или) менее связанные атомы материала распыляются более интенсивно, что обедняет поверхность этими атомами. Следует отметить, что при ионном распылении не только происходит перераспределение атомов компонентов по объему мишени, но и удаляется часть атомов из облучаемого материала. При ионно-индуцированной диффузии [7] к поверхности (из глубины мишени) интенсивно перемещаются атомы, которыми обеднены поверхностные слои, что увеличивает толщину измененного слоя. Радиационно-индуцированная сегрегация

[8] приводит к локальной неоднородности распределения компонентов соединения. Ионное перемешивание компонентов соединения в результате гомогенизации также может изменить толщину модифицированного слоя. Учет влияния всех явлений на изменение состава поверхностного слоя и его толщины представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В настоящей работе предложен метод оценки толщины и состава измененного поверхностного слоя карбидов вольфрама и тантала при стационарном (стехиометрическом) распылении мишеней легкими ионами. В основе метода лежит модель распыления слоисто-неоднородных двухкомпонентных материалов легкими ионами [9, 10], позволяющая достаточно адекватно описать процесс распыления неоднородных мишеней. В большинстве теорий и моделей распыления [11–13] рассматривают однородную по глубине мишень, что не позволяет в принципе определить толщину измененного слоя. Предложенная модель учитывает границы распределения распыляемых атомов (слоистая модель мишени), что дает возможность более корректно рассчитывать коэффициенты распыления компонентов

поверхностных слоев [14] и оценить толщину модифицированного слоя. На основе этой модели, а также при условии, что при стехиометрическом процессе распыления должен сохраняться баланс атомов [15], предложен метод оценки толщины измененного слоя карбида вольфрама (карбида тантала) и его компонентного состава при длительном распылении мишени легкими ионами.

МОДЕЛЬ

В предлагаемой модели основной процесс, приводящий к модификации поверхности карбидов вольфрама и тантала при длительной бомбардировке легкими ионами, — преимущественное распыление. Для описания распыления двухкомпонентных материалов легкими ионами использована модель [10], которая была неоднократно протестирована на различных комбинациях ион—мишень. Она позволяет рассчитать парциальные коэффициенты распыления компонентов измененного слоя карбида вольфрама (тантала), находящегося на подложке основной мишени (компонентный состав подложки отличается от состава слоя), в зависимости от толщины измененного слоя. При учете того, что в ходе стационарного (длительного) распыления должен наблюдаться баланс атомов компонентов (отношение парциальных коэффициентов распыления компонентов должно быть пропорционально отношению концентраций компонентов в основном материале), концентрацию атомов компонентов в измененном слое рассчитывают исходя из соотношения Паттерсона и Ширна [15]:

$$Y_{W(Ta)}(E_0, \theta_0, x_0) / Y_C(E_0, \theta_0, x_0) = c_{W(Ta)}^b / c_C^b. \quad (1)$$

Здесь $Y_{W(Ta)}(E_0, \theta_0, x_0)$ — парциальный коэффициент распыления вольфрама (тантала), $Y_C(E_0, \theta_0, x_0)$ — парциальный коэффициент распыления углерода, $c_{W(Ta)}^b$ — относительная концентрация вольфрама (тантала) в основном материале мишени, c_C^b — относительная концентрация углерода в основном материале мишени.

Парциальные коэффициенты распыления компонентов, которые входят в это соотношение, неявным образом зависят от относительных концентраций компонентов в измененном слое ($c_{W(Ta)}^s$ и c_C^s). Многие параметры, определяющие парциальные коэффициенты распыления, также зависят от относительных концентраций компонентов в распыляемом слое. Также от состава поверхностного слоя зависит и энергия связи компонентов U_i , которую рассчитывают по формуле:

$$U_i = \left(U_{0i} + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s U_{0j} \right) / \left(1 + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s \right), \quad (2)$$

где U_{0i} — энергия связи атомов i -го компонента в однокомпонентном материале.

Таким образом, соотношение (1) представляет собой нелинейное уравнение относительно концентраций компонентов $c_{W(Ta)}^s$ и c_C^s в измененном слое. Его решение при условии, что $c_{W(Ta)}^s + c_C^s = 1$, позволяет определить содержание компонентов в измененном слое независимо от его толщины при стационарном (стехиометрическом) режиме распыления мишени. Уравнение решено численным методом деления отрезка пополам с точностью 0.0001. Предварительные результаты расчетов [14] показали, что с ростом толщины измененного в результате стационарного распыления слоя концентрации компонентов меняются незначительно, и начиная с толщины порядка 10 \AA изменения сравнимы с точностью расчета. Что касается парциальных коэффициентов распыления, они меняются в диапазоне больших толщин (сравнимых с проективным пробегом ионов в мишени) и достигают максимального значения при больших толщинах модифицированного слоя.

Учитывая динамичность процесса распыления двухкомпонентных соединений, а также подчинение любой динамической системы принципу Гамильтона, предлагаем толщину измененного слоя определять исходя из условия достижения парциальных коэффициентов максимального значения. Результаты расчетов показывают, что толщина измененного слоя может достигать нескольких десятков ангстрем.

Согласно многим теоретическим работам [16, 17], а также результатам компьютерного моделирования [18–20], толщина слоя, из которого вылетают выбитые атомы, составляет два–три атомных слоя, т.е. не более 10 \AA . Таким образом, распределение компонентов по толщине измененного слоя неравномерно: в приповерхностных слоях концентрация компонентов будет отличаться от концентрации в глубине слоя и основного материала. В предлагаемом методе расчета парциальных коэффициентов распыления измененный слой однороден по всей толщине (концентрация компонентов одинакова во всем измененном слое, но отличается от концентрации компонентов в основном материале мишени). Поэтому окончательную концентрацию рассчитывают путем усреднения по толщине измененного слоя концентрации в первых атомных слоях и кон-

центрации компонента в основном материале, которая должна быть на внутренней границе измененного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили в случае стехиометрического распыления мишеней из карбида вольфрама (WC) и карбида тантала (TaC) ионами гелия (He) с различной энергией. Выбор этих материалов для исследования был обусловлен наличием экспериментальных данных и данных компьютерного моделирования, а также ярко выраженным эффектом обеднения поверхности мишеней углеродом (при длительном распылении) вследствие большой разницы масс компонентов.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов полных коэффициентов распыления мишеней WC (рис. 1) и TaC (рис. 2) ионами гелия (нормальное падение) в зависимости от энергии ионов в случаях стехиометрического распыления (образуется измененный поверхностный слой) и распыления без образования модифицированного поверхностного слоя (кратковременное распыление мишеней). Результаты расчетов приведены в сравнении с экспериментальными данными [21]. Из рисунков видно, что результаты расчетов коэффициентов распыления модифицированных слоев WC и TaC лучше совпадают с экспериментальными значениями, чем коэффициенты распыления однородных (неизменных) мишеней. Объясняется это тем, что экспериментальные

значения получены в результате длительного распыления мишеней, а значит, должен был образоваться измененный поверхностный слой.

Результаты расчетов толщины измененных слоев WC и TaC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение) приведены на рис. 3 и 4. На рис. 4 также представлены экспериментальные толщины измененного слоя карбида тантала [22], которые верифицируют результаты расчетов. Несмотря на очень большой разброс экспериментальных значений, можно сделать вывод, что рассчитанные значения толщины измененного слоя карбида вольфрама соответствуют этим значениям. Зависимость толщины измененного слоя карбида вольфрама от энергии ионов подобна зависимости карбида тантала.

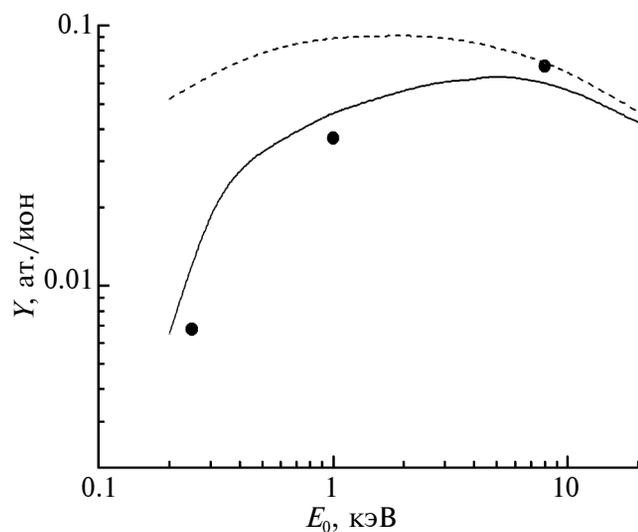


Рис. 1. Полные коэффициенты распыления WC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение), расчет: сплошная линия — стехиометрическое распыление измененного слоя; штриховая линия — без образования измененного слоя; символы — эксперимент [21].

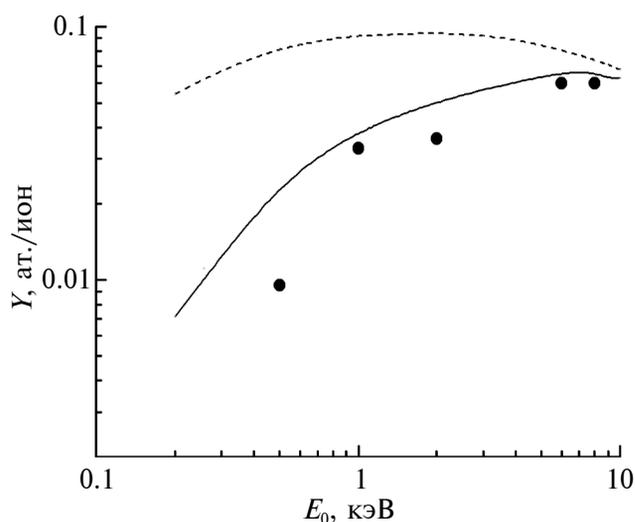


Рис. 2. Полные коэффициенты распыления TaC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение), расчет: сплошная линия — стехиометрическое распыление измененного слоя; штриховая линия — без образования измененного слоя; символы — эксперимент [21].

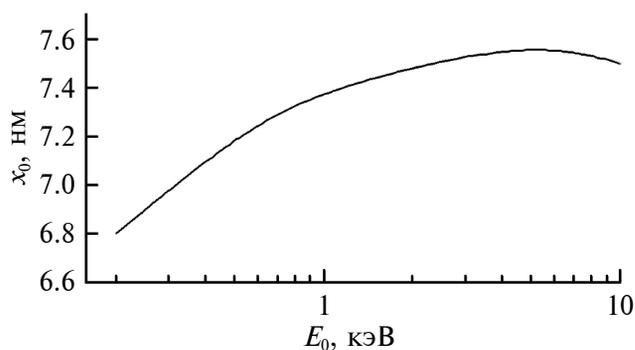


Рис. 3. Расчет толщины измененного слоя при стехиометрическом распылении WC ионами гелия в зависимости от энергии ионов (нормальное падение).

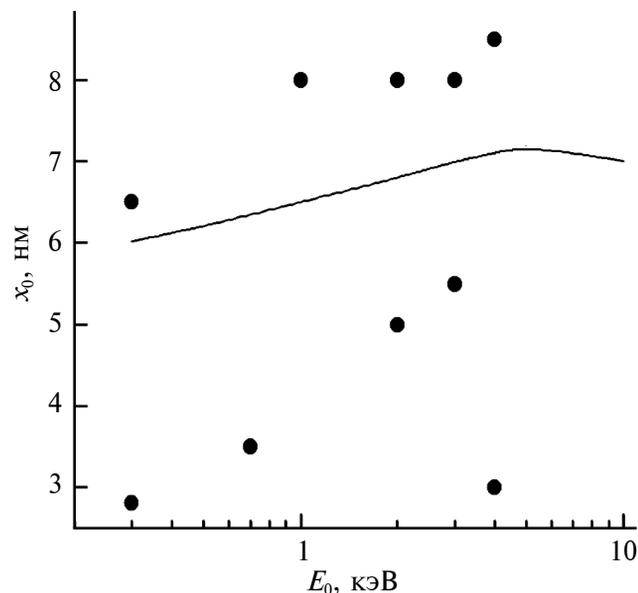


Рис. 4. Зависимость толщины измененного слоя от энергии ионов гелия (нормальное падение) при стехиометрическом распылении TaC: сплошная линия — расчет; символы — эксперимент [22].

Рис. 5 и 6 иллюстрируют результаты расчетов относительной концентрации вольфрама и тантала в измененном слое WC и TaC в сравнении с экспериментальными данными [22, 23]. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными экспериментов. В случае распыления WC (бомбардировка ионами под углом 30°) также приведены данные компьютерного моделирования [24]. Относительная концентрация вольфрама, рассчитанная с помощью программы TRIM SP, несколько ниже, чем результаты представленного расчета и экспериментальные значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов, проведенных в рамках предлагаемой модели оценки компонентного состава и толщины измененного поверхностного слоя при стационарном (стехиометрическом) распылении неоднородных двухкомпонентных мишеней легкими ионами, верифицированы экспериментальными данными. Поэтому предлагаемая модель может быть использована для создания материалов с заданными свойствами поверхностного слоя (концентрация компонентов и толщина измененного слоя) путем продолжительного распыления легкими ионами средних энергий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

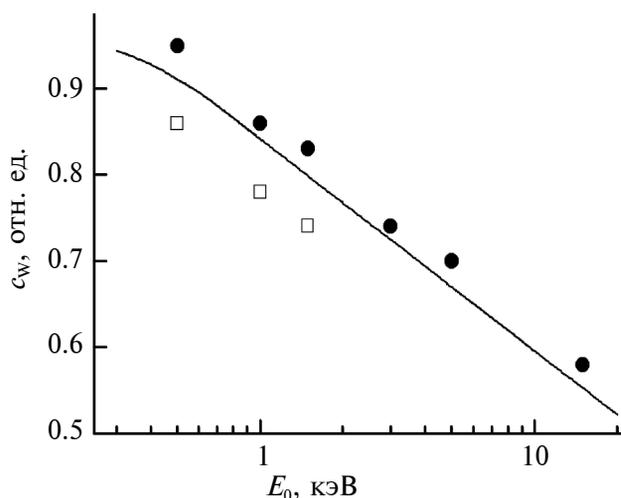


Рис. 5. Результаты расчетов относительной концентрации вольфрама в измененном слое при стехиометрическом распылении WC ионами He в зависимости от энергии ионов (падение под углом 30°): сплошная линия — расчет; \square — данные компьютерного моделирования [24]; \bullet — эксперимент [23].

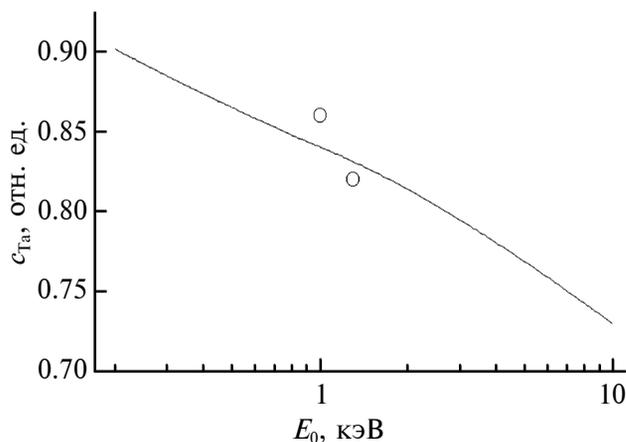


Рис. 6. Результаты расчетов относительной концентрации тантала в измененном слое при стационарном распылении TaC ионами He в зависимости от энергии ионов (нормальное падение): сплошная линия — расчет; символы — эксперимент [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiederish H.* // Surface Modification and Alloying. N.Y.: Springer, 1983. P. 261.
2. *Betz G., Wehner G.K.* // Sputtering by Particle Bombardment II. / Ed. Behrisch R. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. P. 11.
3. *Andersen H.H.* // Ion Implantation and Beam Processing / Ed. Williams J.S., Poate J.M. Sydney: Academic, 1984. P. 128.
4. *Sigmund P., Oliva A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1993. V. 82. P. 242.

5. Seah M.P., Nunney T.S. // J. Phys. D. 2010. V. 43. № 25. P. 253001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001>
6. Lian S., Yang H., Terblans J.J., Swart H.C., Wang J., Xu C. // Thin Solid Films. 2021. V. 721. P. 138545.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138545>
7. Sukenobu S., Gomay Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. № 5. P. 366.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1984.9731057>
8. Kelly R., Oliva A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 13. P. 283.
9. Manukhin V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032002.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032002>
10. Manukhin V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2022. V. 2388. P. 012009.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2388/1/012009>
11. Sigmund P., Oliva A., Falcone G. // Nucl. Instrum. Methods. 1982. V. 194. P. 541.
12. Sigmund P., Oliva A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1993. V. 82. P. 242.
13. Galkute L., Pranevičius L., Zubauskas G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 21. P. 46.
14. Манухин В.В. // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. Вып. 6. С. 13.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2023.06.55610.52-23>
15. Patterson W.L., Shirn G.A. // J. Vacuum Sci. Technol. 1967. V. 4. P. 343.
16. Falcone G., Sigmund P. // Appl. Phys. 1981. V. 25. P. 307.
17. Vicanek M., Jimenez-Rodriguez J.J., Sigmund P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1989. V. 36. P. 124.
18. Eckstein W. Computer Simulation of Ion–Solid Interaction. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 1991. 296 p.
19. Biersack J.P. // Fusion Technol. 1984. V. 6. P. 475.
20. Chou P.S., Ghoniem N.M. // J. Nucl. Mater. 1986. V. 141–143. P. 216.
21. Roth J., Bohdansky J., Martinelli A.P. // Radiat. Effects. 1980. V. 48. P. 213.
22. Varga P., Taglauer E. // J. Nucl. Mater. 1982. V. 111–112. P. 726.
23. Taglauer E., Heiland W. // Proc. Symp. on Sputtering. Wien, 1980. P. 423.
24. Eckstein W., Biersack J.P. // Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 95.

Evaluation of the Component Composition and Thickness of the Modified Layer of Tungsten and Tantalum Carbides During Stationary Sputtering by Helium Ions Bombardment

V. V. Manukhin*

National Research University “MPEI”, Moscow, 111250 Russia

*e-mail: manukhinvv@mpei.ru

A method is proposed for calculating the component composition and thickness of a layer of two-component targets changed as a result of prolonged (stoichiometric) sputtering when irradiated with light ions. The method is based on a previously tested model of sputtering inhomogeneous two-component materials with light ions. In the case of stationary sputtering of tungsten and tantalum carbides with helium ions, the results of calculations of the component composition and thickness of the modified layer are presented in comparison with experimental data.

Keywords: stoichiometric sputtering, preferential sputtering, modified surface layer, light ions, layered inhomogeneous surface, component concentration.