

Литература

1. *Herman, R.* Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde / R. Herman, I. Wachs // *Catalysis Today*. – 1997. – № 37. – P. 1–14.
2. *Iwamoto, M.* Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen / M. Iwamoto // *Catalysis Today*. – 1996. – № 29. – P. 29–35.
3. *Burch, R.* Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean – burn conditions using supported platinum group metal catalysts / R. Burch // *Catalysis Today*. – 1995. – № 26. – P. 85–206.
4. *Разработка* многокомпонентных металл-оксидных катализаторов нейтрализации выхлопов двигателей внутреничного сгорания / П. И. Кириенко, Н. А. Попович, С. А. Соловьев и др. // *Східн.-Європ. журн. передових технологій*. – 2010. – Т. 2, № 6 (44). – С. 18–24.
5. *Курзина, И. А.* Глубокое окисление метана на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на нитрид кремния / И. А. Курзина // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 104–109.
6. *Methane* combustion on perovskites-based structured catalysts / S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone et al. // *Catalysis Today*. – 2000. – № 59. – P. 19–31.
7. *Климаш, А. А.* Исследование каталитически-стабилизированных газогорелочных устройств для бытовых и промышленных аппаратов / А. А. Климаш, Г. И. Соловьев, А. Н. Попович // *Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика: Зб. наук. пр. – Вип. 5. – Дніпропетровськ: ЛІРА ЛТД, 2013. – 227 с.*

Поступила в редакцію 12.07.14

А. А. Черный
С. В. Машенко
В В. Гончаров,
 канд. хим. наук

Институт химических технологий
 Восточноукраинского
 национального университета
 им. В. Даля, г. Рубежное,
 e-mail: gonch_vit@rambler.ru

УДК 004.942:621.384.6

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОН-АТОМНЫХ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ
 КОРПУСКУЛЯРНОЙ БОМБАРДИРОВКЕ
 ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ**

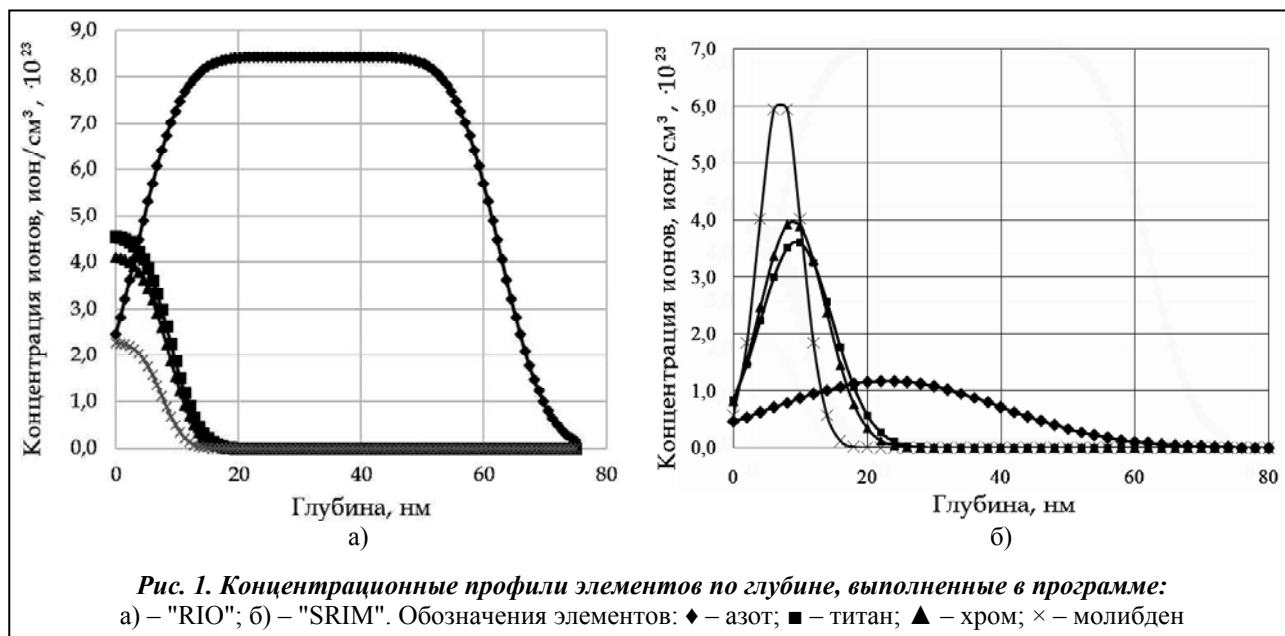
Наведено результати моделювання іонної імплантації за допомогою створеної авторами програми "RIO" і нейронних мереж. Порівняння отриманих даних з реальними зразками показало високу точність зазначених методів при розрахунку параметрів геометрії поверхні, що свідчить про перспективність їх використання для прогнозування і контролю результатів іонної обробки з метою отримання необхідних характеристик імплантатів.

Ключові слова: іонна імплантація, комп'ютерна модель, імплантати, нейронні мережі.

Введение

При ионной имплантации происходит взаимодействие бомбардирующих ионов с твердым телом, обуславливающее изменение широкого спектра свойств материалов [1–4]. Повышение износостойкости, прочности, твердости, усталостной прочности вследствие ионного воздействия приводит к улучшению эксплуатационных характеристик деталей [5], обработанных ионной имплантацией, что, несомненно, делает данную технологию перспективной в условиях современного научно-технического прогресса.

Ионная имплантация – наноразмерная технология, суть которой заключается в облучении поверхности детали потоком заряженных частиц (ионы мишени и ионы рабочего газа) и внедрении их в поверхностный слой на глубины десятков и сотен нанометров [6–8]. Движущей силой процесса имплантации является напряженность электромагнитного поля, генерирующего ионный поток. Благодаря разбросу ионов в потоке по энергиям, а также элементной и геометрической неоднородности поверхности деталей при имплантации происходит целый ряд процессов, вызванных ион-атомными и ион-электронными взаимодействиями [9]. Из них целевыми для модификации являются внедрение ионов, сопровождаемое образованием радиационных дефектов и их последующая диффузия.



Постановка задачи

Для контролирования процесса и прогнозирования свойств материалов необходимо иметь возможность моделирования ионной имплантации. Однако в силу сложности взаимодействия падающих ионов с атомами материала детали и зависимости процесса в целом от макропараметров (напряженность поля, давление в камере и т. д.) в настоящее время трудно найти модели модификации реального материала, которые полностью учитывали бы все механизмы, происходящие при ионной имплантации. Частично данная проблема решена в публикациях авторов [2, 3, 5, 10–17]. В то же время ряд условий, на которые опираются авторы (идеализация материала и геометрии мишени, подложки и др.) не позволяют применять эти модели на практике без достаточной эмпирической проработки, что предъявляет определенные требования к специализации обслуживающего персонала и ограничивает промышленную эксплуатацию ионных установок.

Серьезным подспорьем в последнее время становятся компьютерные модели. Одной из самых распространенных компьютерных программ для расчета параметров и прогнозирования результатов ионной имплантации является приложение "SRIM" [18]. В частности, авторы [19, 20] при исследовании структуры стали, обработанной ионной имплантацией, приводят графики концентрационных профилей внедренных частиц, построенные с помощью программы "SRIM 2003". Однако, на наш взгляд, применение данной компьютерной модели для прогнозирования поверхностных свойств материала ограничено в силу двух существенных, характерных для таких программ факторов. Первый – это начальное предположение об идеальной гладкости исходной поверхности и её стабильности (недеформируемости) в процессе ионной имплантации, что не характерно для реальных материалов. Второй – отсутствие привязки расчетных параметров программы к поверхностным свойствам (шероховатость, волнистость и др.), что исключает возможность учета травления поверхности или осаждения на неё пленки, наблюдаемых при имплантации. Таким образом, задачей данного исследования является построение модели и выработка методики расчета параметров ионной имплантации для реальных поверхностей с возможностью прогнозирования поверхностных характеристик на примере фольги из стали 12X18H10T, имеющей широкое применение в различных отраслях промышленности.

Основная часть

Для реализации поставленной задачи авторами создана компьютерная программа "RIO", позволяющая рассчитывать распределение имплантированных ионов по глубине и ряд других базовых показателей для реальных материалов подложек.

На рис. 1 для сравнения приведены графики концентраций элементов по глубине, построенные по программам "SRIM" и "RIO".

Расчет с помощью обеих программ (рис. 1) показал глубокое проникновение азота (плазмооб-

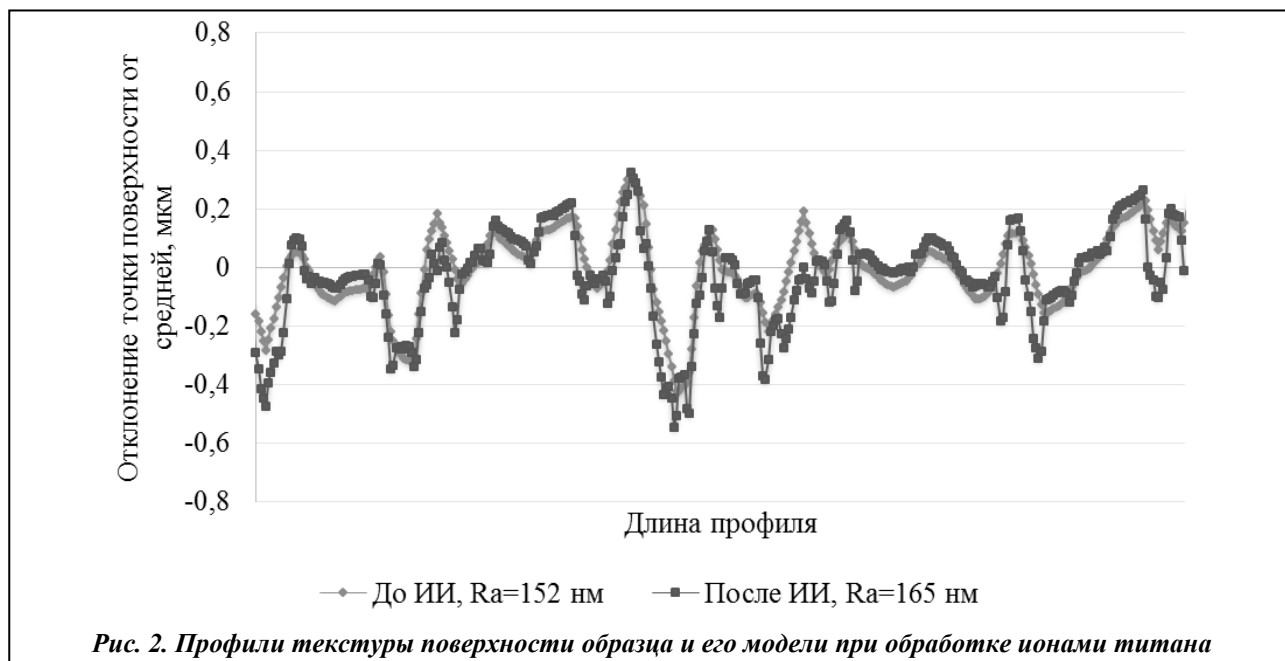


Рис. 2. Профили текстуры поверхности образца и его модели при обработке ионами титана

разующий газ) в материал подложки (до 80 нм) в сравнении с глубинами проникновения целевых компонентов (до 25 нм). Значения максимальных концентраций для хрома сходны (около $4 \cdot 10^{23}$ ион/см³), для титана близки ($3,5 \cdot 10^{23}$ и $4,5 \cdot 10^{23}$ ион/см³). В то же время наблюдается и существенное различие результатов: для молибдена отличие максимальных концентраций в 3 раза, а для азота – в 7 раз. Данный факт можно объяснить тем, что программа "SRIM" производит расчет для идеальных ионных потоков, содержащих лишь целевой элемент. Программа "RIO" лишена данного недостатка и учитывает то, что реальное содержание металла мишени в потоке колеблется в диапазоне от 10 до 50%.

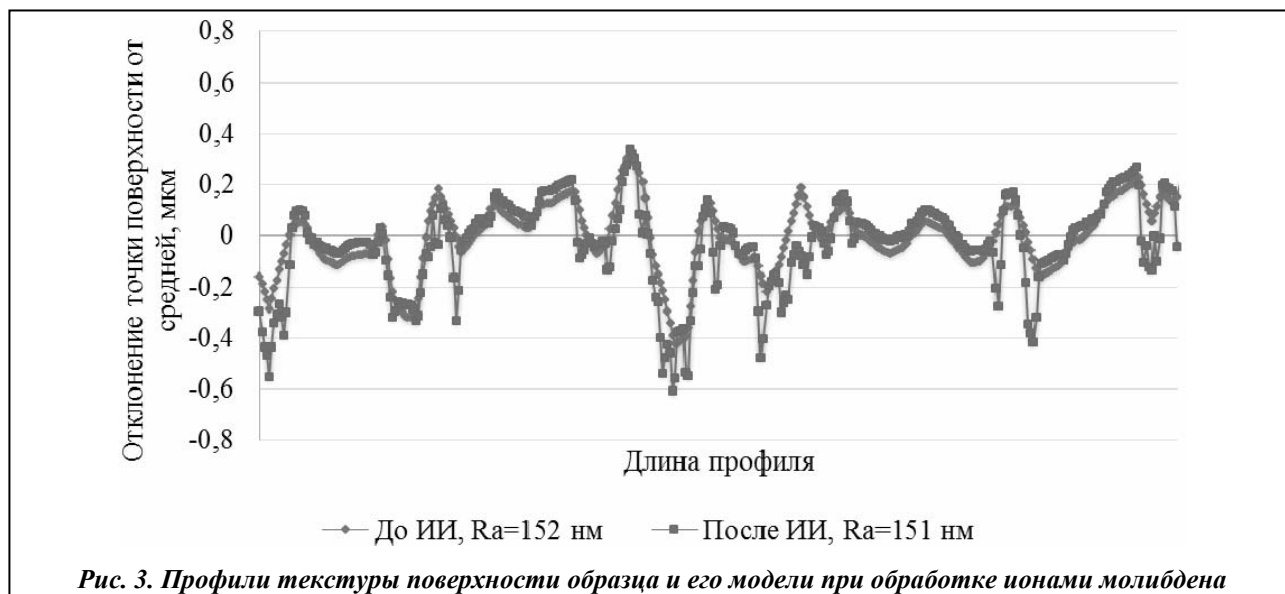
Еще одна исходная предпосылка разработчиков программы "SRIM" о гладкой и кристаллической поверхности подложки приводит к тому, что максимум концентрации целевого компонента наблюдается на некоторой глубине (до 10 нм), что исключает возможность образования пленки. Однако факт осаждения при ионной имплантации неоднократно указан в публикациях [21–25], и в программе "RIO" он учтен (рис. 1, а).

На основании базовых возможностей программы "RIO" и использования ряда закономерностей и аппроксимаций авторами смоделирован процесс ионной имплантации для неровной поверхности с учетом процессов распыления и образования приповерхностной пленки. В качестве исходного образца была взята сталь марки 12X18H10T. Обработка проводилась ионами азота и титана с энергией 20 кэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

В результате использования программы получены профили длиной 4 мкм (поперечное сечение образца) необработанного участка и его модели (рис. 2) после имитации процесса имплантации (ИИ), что позволяет рассчитать такие параметры, как шероховатость, длина профиля, средний угол наклона и т.п. для будущего изделия.

Для проверки достоверности результатов расчета по модели "RIO" в качестве критерия был выбран параметр шероховатости Ra. Согласно расчетным данным, полученным из программы, шероховатость в процессе ионной имплантации в данном режиме увеличилась с 152 до 165 нм. Анализ микрофотографий реального обработанного образца показал, что при аналогичном режиме имплантации увеличение шероховатости происходит со 152 до 163 нм, что свидетельствует о высокой точности модели "RIO". Поскольку на характер ионной имплантации оказывает влияние природа целевого элемента (элемент-бомбардир), то моделирование провели для различных металлов во всех случаях сходимость результатов по шероховатости оказалась на высоком уровне.

В частности, рис. 3 демонстрирует прогноз изменения профиля поверхности и значение шероховатости для образца, обработанного ионами молибдена. Исходя из полученных данных, становится очевидным, что средняя шероховатость для молибдена почти не меняется (со 152 до 151 нм),



хотя количество локальных дефектов явно возрастает. Измеренная шероховатость реально обработанного образца дает значение 154 нм, что достаточно хорошо согласуется с данными по модели.

Таким образом, моделирование ионной имплантации позволяет достаточно точно определять концентрации элементов, воспроизводить профиль поверхности после обработки и прогнозировать значения параметров её текстуры, учитывая не только, собственно, внедрение частиц, но и их эмиссию, диффузию и осаждение.

Для различного рода теплообменных, каталитических, оптических и др. устройств важным параметром геометрии поверхности является коэффициент шероховатости K_{Ra} , который определяется из отношения реальной площади поверхности к проективной. Для нахождения коэффициента шероховатости недостаточно профиля поверхности, необходимо иметь всю геометрию поверхности, моделирование которой является сложным процессом. Потому в данном вопросе резонно воспользоваться методом нейронных сетей, являющимся одной из функций приложения "Gwyddion" [26].

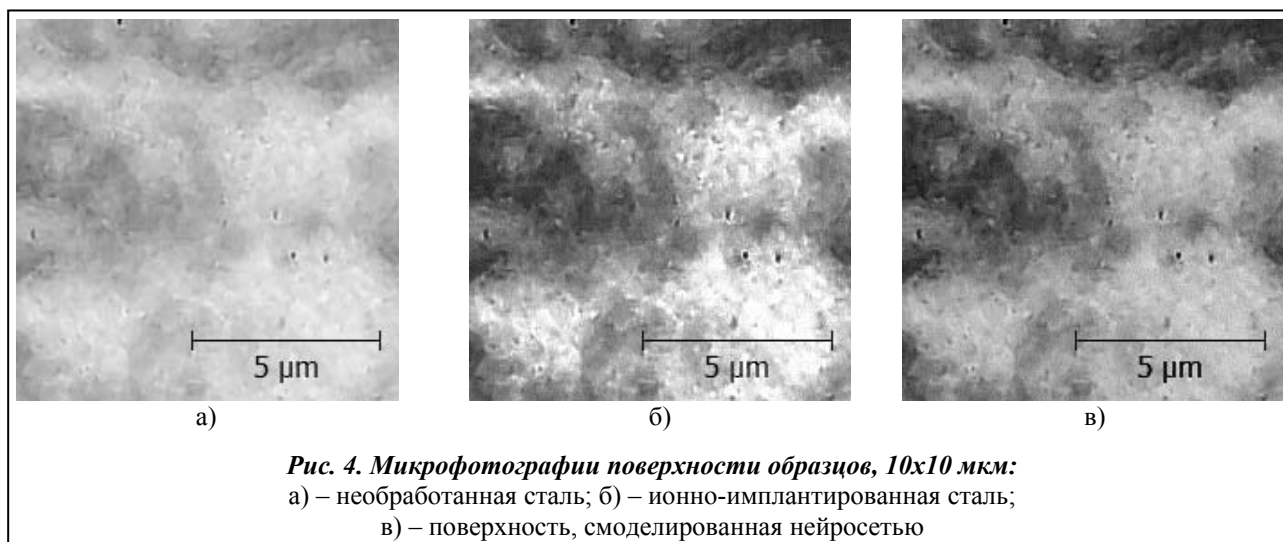
Нейронные сети – метод моделирования, позволяющий воспроизводить чрезвычайно сложные зависимости благодаря их обучаемости на примерах. Пользователь нейронной сети подбирает представительные данные, а затем запускает алгоритм обучения, который автоматически воспринимает структуру данных. Процесс моделирования заключается в обучении сети набором данных (модель и соответствующий сигнал) и применении «знаний» сети для модели с неизвестным сигналом. В случае моделирования геометрии поверхности проще всего использовать микрофотографию поверхности с известным масштабом, по которой можно рассчитать необходимые параметры и построить трехмерную модель.

Обучение нейросети производится на основе фотографий участка поверхности до имплантации (модель) и после имплантации (сигнал). Далее, применяя метод нейросетей к фотографии необработанной поверхности, на выходе получаем имитацию – фотографию поверхности, какой она должна быть после процесса имплантации.

Данное моделирование позволяет заранее спрогнозировать состояние микрогеометрии поверхности, применяя минимум усилий и ресурсов, даже в тех случаях, когда нет возможности провести несколько процессов обработки для подбора оптимального режима.

Недостатками данного метода моделирования является строгая привязка сети к режимам обработки, качественному и количественному составу материала, то есть, нейронная сеть может обучаться и применяться лишь к одному и тому же материалу при условии его идентичной обработки (доза и энергия имплантации, имплантируемый ион).

В данной работе нейросеть была обучена на основании микрофотографий (10×10 мкм), полученных с помощью микроскопа МИМ-7. Нейросеть обучалась на двух парах «модель-сигнал» и применялась к третьей модели. Полученные сигналы сравнивались по параметрам текстуры (таблица), в качестве которых были взяты шероховатость Ra и коэффициент шероховатости K_{Ra} .



На рис. 4 представлены фотографии участка поверхности необработанной стали, ионно-имплантированной и смоделированной ионно-имплантированной поверхности.

Анализ микрофотографий (рис. 4) демонстрирует высокую точность прогнозирования рельефа поверхности методом моделирования с помощью нейросетей. Сходство значений Ra (табл. 1) свидетельствует, что нейросети достоверно воспроизводят соотношения высот пиков и впадин поверхности. Однако контраст микрофотографий (рис. 4, б, в) и значения K_{Ra} показывают, что для полной обучаемости следует увеличивать количество пар «модель-сигнал», количество шагов обучения, количество скрытых узлов.

Параметры текстуры поверхности образцов

Образец	Ra , мкм	K_{Ra}
исходная сталь	0,567	3,72
сталь после имплантации ионов титана	0,64	4,14
модель, построенная нейросетью	0,636	3,93

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что, несмотря на сложность процесса ионной имплантации, его вполне можно прогнозировать с помощью моделей, положенных в основу программы "RIO". Данный программный продукт позволяет предсказать концентрационные профили и глубину проникновения целевых и сопутствующих ионов в условиях их имплантации, диффузии и осаждения в виде пленки. Такие возможности открывают перспективы точного подбора режима работы установки без предварительного проведения экспериментов. Накопленные результаты повышают степень обучаемости, а значит, и точность результатов моделирования с помощью нейронных сетей. Комбинируя компьютерное программное и нейросетевое моделирование, становится возможным не только прогнозирование результатов ионной имплантации, но и текстурных характеристик образцов, что позволяет контролировать механические, физико-химические, оптические и др. свойства имплантатов. Учитывая неограниченность локализации приведенного моделирования, считаем, что его применение охватывает и макро-, и микроэлементную базу теплообменных и каталитических устройств, прецизионных и трибологических пар, изделий с повышенными требованиями к прочности и износостойкости и т.д.

Литература

1. *Беграмбеков, Л. Б.* Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии / Л. Б. Беграмбеков. – М.: Моск. инж.-физ. ин-т, 2001. – 34 с.
2. *Влияние* низкоэнергетической имплантации на механические свойства сплавов титана и железа / В. О. Вальднер, В. П. Квядарас, Г. А. Ермаков и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1987. – № 2. – С. 18–24.

3. *Костерин, К. В.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: адатомные механизмы и возможная роль фононов / К. В. Костерин // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – № 3. – С. 43–48.
4. *Белоус, В. А.* О влиянии облучения ионами Ag⁺ на коррозионную стойкость металлов и сплавов / В. А. Белоус, Г. И. Носов, Н. А. Азаренков // Физ. инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 161–168.
5. *Витальский, Д. В.* Модификация и эксплуатационные свойства поверхностей деталей машин и инструментов при ионной имплантации азота: Дис. ... канд. тех. наук : 05.03.01 / Витальский Дмитрий Валерьевич. – Тула, 2007. – 137 с.
6. *Никитин, А. А.* Ионная имплантация – эффективный метод изменения свойств поверхности металлов и сплавов // Бюл. Центр. НИИ чермета. – 1986. – № 23. – С. 9–18.
7. *Калин, Б. А.* Радиационно-пучковые технологии обработки конструкционных материалов / Б. А. Калин // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 4. – С. 5–16.
8. *Гончаров, В. В.* Синтез наноразмерных слоев активных металлов на поверхности фольги из нержавеющей стали / В. В. Гончаров, В. О. Зажигалов // Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь : III Междунар. науч. конф., 19–22 нояб. 2012 г. : Тез. докл. – СПб, 2012. – С. 263.
9. *Зеленский, В. Ф.* Радиационные дефекты и набухание металлов / В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Т. П. Черняева. – Киев: Наук. думка, 1988. – 296 с.
10. *Хирвонен, Дж. К.* Ионная имплантация / Дж. К. Хирвонен. – М.: Металлургия, 1985. – 285 с.
11. *Бойко, В. И.* Влияние дефектности структуры металлов на профиль распределения внедренных ионов / В. И. Бойко, Б. Е. Кадлубович, И. В. Шаманин // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 3. – С. 56–61.
12. *Никоненко, В. А.* Математическое моделирование технологических процессов: Моделирование в среде MathCAD. Практикум / Под ред. Г. Д. Кузнецова. – М.: Моск. ин-т стали и сплавов, 2001. – 48 с.
13. *Бобыль, А. В.* Физико-химические основы технологии полупроводников. Пучковые и плазменные процессы в планарной технологии: Учеб. пособие / А. В. Бобыль, С. Ф. Карманенко. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. – 113 с.
14. *Фальконе, Д.* Теория распыления / Д. Фальконе // Усп. физ. наук. – 1992. – Т. 162, № 1. – С. 71–117.
15. *Распыление* твердых тел ионной бомбардировкой // Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.; 1986. – 488 с.
16. *Keywell, F.* Measurements and Collision–Radiation Damage Theory of High-Vacuum Sputtering // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 97, № 6. – P. 1611–1619.
17. *МОП-СБИС.* Моделирование элементов и технологических процессов / Под ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхема: Пер. с англ. – М.: Радио и связь, 1988.
18. *PARTICLE INTERACTIONS WITH MATTER* [Электронный ресурс] // Web-сайт James F. Ziegler- Режим доступа: <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>.
19. *Grazing incidence X-ray diffraction spectra analysis of expanded austenite for implanted stainless steel* / J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau, R. Erre // Surface & Coating Technology – 2008. – Vol. 202, № 20 – С. 5048–5054.
20. *Modelling of grazing incidence X-ray diffraction spectra from Mo-implanted stainless steel. Comparison with experimental data* / J. Dudognon, M. Vayer, A. Pineau, R. Erre // Surface & Coating Technology – 2006. – Vol. 200. – С. 5058–5066.
21. *Тонкие пленки – взаимная диффузия и реакции* / Под. ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М. : Мир. – 1982. – 576 с.
22. *Физика тонких пленок: современное состояние исследований и технические применения: Пер. с англ. В. Б. Сандомирского* : в 3 т. / [под. ред. Г. Хасса, Р. Э. Туна] – М.: Мир. Т. 3. – 1968. – 331 с.
23. *Micrograph and structure of CrN films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition using HPPMS plasma source* / Wu Zhongzhen, Tian Xiubo, Gong Chunzhi, Yang Shiqin, K. Chu Paul // Surface & Coating Technology. – 2013. – Vol. 229, № 25. – P. 210–216.
24. *Residual stress analysis of TiN film fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition process* / Liu Hongxi, Xu Qian, Zhang Xiaowei, Wang Chuanqi, Tang Baoyin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2013. – Vol. 297, № 15. – P. 1–6.
25. *Investigating the microstructure and mechanical behaviors of DLC films on AISI52100 bearing steel surface fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition* / Liu Hongxi, Xu Qian, Wang Chuanqi, Zhang Xiaowei, Tang Baoyin // Surface & Coating Technology. – 2013. – Vol. 228, № 15. – P. 159–163.
26. *Gwyddion* [Электронный ресурс] // Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/> Дата обращения: 13.12.2011.

Поступила в редакцию 12.07.14