

МД моделирование взаимодействия газовых кластеров Ne, Ar и Kr с поверхностью плавленного кварца (SiO₂)

Состав коллектива:

Коробейщиков Николай Геннадьевич, к.ф.-м.н., в.н.с. ОПФ НГУ
Стишенко Павел Викторович, к.ф.-м.н., с.н.с. ОмГТУ, с.н.с. ОПФ НГУ,
Николаев Иван Владимирович, к.ф.-м.н., м.н.с. ОПФ НГУ

Аннотация:

Методом МД-моделирования проведено систематическое исследование взаимодействия кластеров разных благородных газов (Ne, Ar и Kr) с поверхностью поликомпонентной мишени (на примере плавленного кварца, SiO₂) при нормальном и наклонном (60 градусов от нормали) падении кластеров в широком диапазоне удельных энергий E/N от 10 до 140 эВ/атом. Впервые установлено, что удельная энергия кластеров на единицу массы кластеров E/M и энергия на единицу площади удара E/S являются обобщающими параметрами эффективности распыления для разных газовых кластеров. Для всех режимов максимальные коэффициенты распыления достигаются с кластерами легкого Ne, что объясняется влиянием облака рассеянных атомов кластера и глубиной ударного кратера, возрастающей пропорционально импульсу частиц.

Впервые выявлены физические закономерности селективности распыления поликомпонентной мишени (SiO₂) кластерами разных газов. Показано, что селективность распыления более чувствительна к виду газа при нормальном падении кластеров на мишень, чем при наклонном падении, и практически стремится к исходной стехиометрии мишени с увеличением энергии кластеров до $E/N > 100$ эВ/атом и переходе к молекулярному режиму распыления. При наклонном падении селективность практически не зависит от вида газа. При нормальном падении селективность увеличивается от Ne к Kr.

Впервые выявлены закономерности энергообмена при столкновениях газовых кластеров разных газов с твердой поверхностью. Показано, что при нормальном падении доля исходной кинетической энергии кластеров, уносимая рассеянными атомами кластеров E_{clust}/E , и доля, переданная мишени E_{target}/E , слабо зависят от вида газа. При наклонном падении при переходе от Ne к Kr величина E_{clust}/E падает, а E_{target}/E напротив, растет. С увеличением удельной энергии E/N доля рассеянной энергии E_{clust}/E уменьшается, а доля E_{target}/E возрастает как при нормальном, так и при наклонном падении кластеров.

Грантовая поддержка:

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-19-00046.

Публикации:

1. N.G. Korobeishchikov, I.V. Nikolaev, P.V. Stishenko, V.V. Yakovlev. Silica sputtering by noble gas projectiles: elucidating the effect of cluster species with molecular dynamic simulation // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2022. – Vol. 42. – P.1223-1235. DOI: 10.1007/s11090-022-10286-8. Импакт-фактор журнала JCR – 3,337
2. И.В. Николаев, П.В. Стишенко, Н.Г. Коробейщиков, В.В. Яковлев. Моделирование распыления поверхности плавленного кварца кластерами различных газов // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 12-й

Научное содержание работы:

В данной работе кластеры инертных газов были построены в виде идеальных икосаэдров с использованием процедур программного пакета Atomic Simulation Environment (ASE) [28]. Затем кластеры были отрелаксированы с помощью процедуры локальной оптимизации. Использовались кластеры, состоящие из $N=561$ и $N=923$ атомов. Углы падения, измеренные от нормали к поверхности мишени, составляли 0° и 60° . Начальная скорость кластера подгонялась под желаемую кинетическую энергию кластера. Удельная кинетическая энергия E/N варьировалась в диапазоне от 10 до 140 эВ/атом. Взаимодействия между атомами инертных газов описывались потенциалом Леннарда-Джонса.

Мишень аморфного SiO_2 моделировалась прямоугольной пластиной с размерами $192,5 \text{ \AA}$ по осям O_x и O_y с периодическими граничными условиями и $107,0 \text{ \AA}$ по оси O_z (вертикальной) с открытой поверхностью. Атомы нижнего слоя пластины ниже уровня 8 \AA фиксировались во время моделирования. Всего мишень состояла из 262440 атомов со стехиометрическим отношением O/Si , равным 2. Начальная плотность мишени составляла $2,2 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности чистого плавленого кварца.

Для моделирования разрыва ковалентных связей в мишени, вызванных ударом газового кластера, необходим реактивный потенциал. Для описания системы Si-O ранее были предложены различные формы реактивных потенциалов: Stillinger-Weber [29, 30], BKS [31], Tersoff [32, 33], ReaxFF [34], COMB [35]. Для этой системы принципиально, если потенциал учитывает тройное или, другими словами, угловое интегрирование. Во-вторых, помимо точности, вычислительная стоимость потенциалов также является решающим фактором для расчета больших систем. Для вышеупомянутых потенциалов разница в вычислительных затратах кратна сотням. В-третьих, высокоэнергетические кластерные удары толкают атомы очень близко друг к другу. Поэтому необходимо использовать специальный потенциал межатомных сил на близких расстояниях (менее 1 \AA).

Поэтому для моделирования взаимодействия Si-O в данной работе мы использовали комбинацию потенциалов Tersoff [32] и Ziegler–Biersack–Littmark (ZBL) [36]. Были применены параметры потенциала Tersoff из [33], которые хорошо воспроизводят экспериментально установленную структуру и динамические свойства кварцевого стекла и еще восьми полиморфных модификаций оксида кремния. С другой

стороны, потенциал Tersoff имеет относительно низкие вычислительные затраты, что имеет решающее значение для рассматриваемого размера системы. Потенциал ZBL широко используется для описания короткодействующих взаимодействий в исследованиях молекулярной динамики. Для объединения потенциалов Tersoff и ZBL использовалась сигмоида (логистическая функция) с точкой перегиба на межатомном расстоянии 1 ангстрем. Для моделирования взаимодействия между атомами мишени и кластера использовался только потенциал ZBL. Процесс удара моделировался методом молекулярной динамики в рамках ансамбля NVE (с фиксированным числом атомов N , объемом системы V и полной энергией системы E) с временным шагом 0,1 фс. Моделируемое время для всех случаев составляло 7 пс. Моделирование проводилось с помощью компьютерной программы LAMMPS [37]. Для сбора статистики для каждого набора параметров (режима столкновения) моделирование повторялось пять раз. При каждом повторном расчете использовалась плоская поверхность мишени, а исходное положение кластера смещалось вдоль оси Ox на шаг 3 Å.

На рисунке 1 представлены снимки столкновения кластера из 923 атомов с кинетической энергией $E=22,5$ кэВ с поверхностью SiO_2 , иллюстрирующие динамику процесса. Процесс столкновения можно разделить на следующие стадии: стартовую (рис. 2, а), начальную (рис. 2, б), разлета (рис. 2, в - д) и завершающую (рис. 2, е). На начальной стадии кластер полностью распадается и начинает формироваться ударный кратер в мишени. Стадия расширения включает распыление (испарение) атомов аргона, распыление частиц мишени (атомов и молекул), сопровождающееся значительной динамической деформацией поверхности, образованием и распространением ударных волн в объеме мишени. Заключительный этап соответствует окончанию разлета частиц и релаксации мишени к стабильной форме кратера.

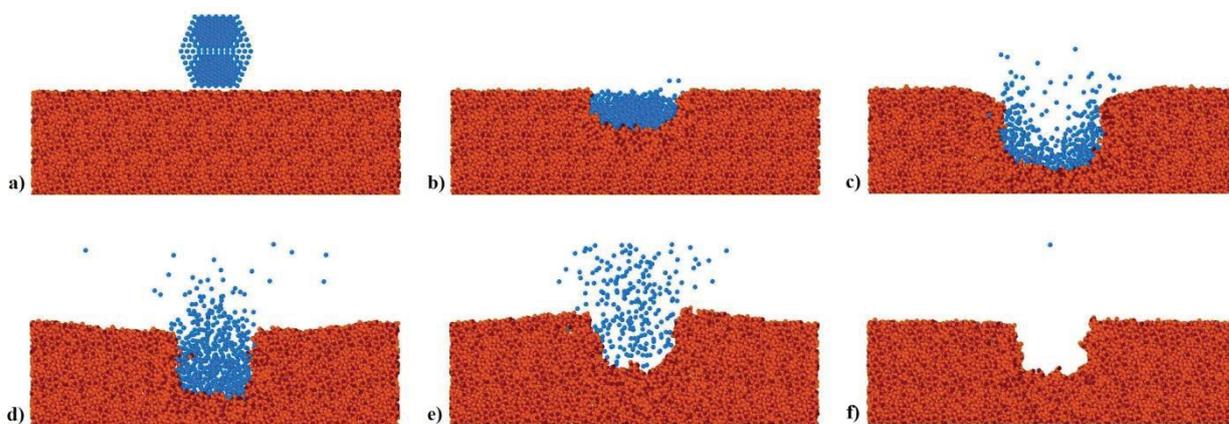


Рисунок 1 - Снимки поперечного сечения удара кластера Ar N=923 с энергией 22,5 кэВ о поверхность SiO2 при нормальном падении. Время моделирования, пс: а) 0, б) 0,4, в) 1,2, г) 2,4, д) 4,8, е) 30.

Коэффициенты распыления

Помимо динамики столкновения, исследованы эффективность и селективность распыления, а также процессы перераспределения исходной кинетической энергии кластеров. Эффективность распыления поверхности SiO2 кластерами Ne, Ar и Kr в виде зависимостей удельного коэффициента распыления Y/N при нормальном и наклонном падении приведены на рисунке 2. Общий вид нелинейных зависимостей подобен результатам, полученным ранее в экспериментах [15 – 17]. А именно, при малых удельных энергиях E/N наблюдается резкое увеличение коэффициента распыления и последующее замедление роста при больших E/N . При всех режимах эффективность распыления кластерами Ne выше, чем у кластеров из Ar при тех же условиях. В свою очередь, коэффициент распыления кластеров Ar всегда выше, чем у Kr. При нормальном падении соотношение коэффициентов распыления для различных видов газа незначительно меняется с увеличением E/N и составляет примерно 3,8–2,4 для Y_{Ne}/Y_{Ar} и 7–13 для Y_{Ne}/Y_{Kr} . Напротив, при наклонном угле падения 60° различия в коэффициентах распыления значительно изменяются, уменьшаясь с ростом E/N . При $E/N \sim 24$ эВ/атом отношение Y_{Ne}/Y_{Kr} составляет почти 50, а при $E/N = 108$ эВ/атом – всего 1,25. Таким образом, при наклонном падении и больших удельных энергиях распыление слабо зависит от вида газа.

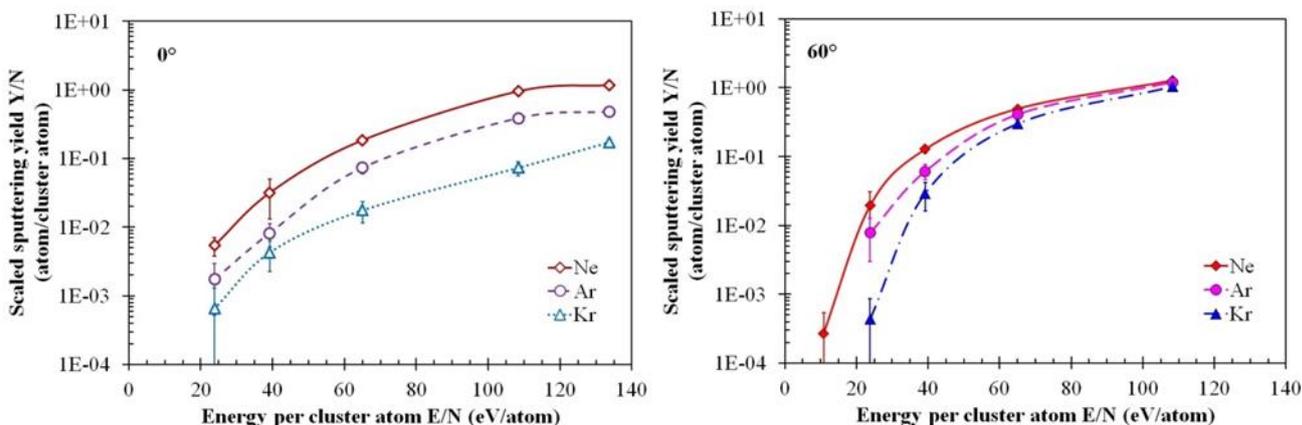


Рисунок 2 – Удельный коэффициент распыления Y/N поверхности SiO2 кластерами Ne, Ar и Kr при нормальном и наклонном падении.

Очевидно, что кластеры разных газов в одних и тех же условиях имеют различную плотность энерговыделения в зоне удара из-за различий их диаметров. Для выявления влияния плотности энерговыделения на коэффициент распыления на рисунке 3 приведены зависимости Y/N от E/S , где S – площадь области удара. При нормальном падении кластеров область удара S принималась равной площади круга с диаметром кластера. При $N=923$ диаметр кластеров составлял 37.6, 44.6 и 48.5 Å для Ne, Ar и Kr, соответственно. При наклонном падении сечение принималось равным площади соответствующего эллипса. Для угла 60° площадь эллипса в 2 раза больше площади удара при нормальном падении кластеров. Как видно из зависимостей на рисунке, общий ход кривых различен для нормального и наклонного падения. В частности, при нормальном падении кривые всех газов практически совпадают и стремятся к общей степенной зависимости вида $Y/N \sim E/S^{3.4}$. Это означает, что количество выбитых атомов в значительной мере определяется плотностью энергии при нормальном падении. С другой стороны при наклонном падении результаты обобщаются не полностью: кривые для кластеров Ar и Kr заметно отличаются от кривой для кластеров Ne.

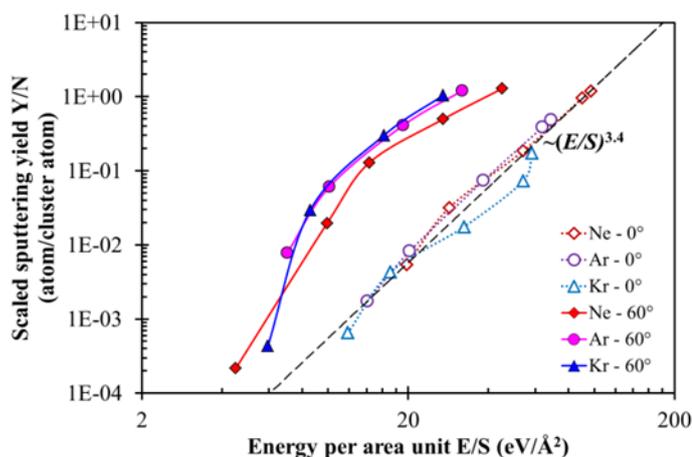


Рисунок 3 – Зависимости удельного коэффициента распыления Y/N поверхности SiO₂ кластерами Ne, Ar и Kr от плотности энерговыделения E/S при нормальном и наклонном падении.

Чтобы прояснить роль массы составляющих кластер атомов, были проанализированы зависимости коэффициента распыления на единицу атомной массы Y/M как функция энергии на единицу атомной массы E/M . Данные зависимости приведены на рисунке 3. Видно, что для всех режимов масштабированный коэффициент распыления Y/M растет с увеличением энергии E/M . Т.о., коэффициент распыления уменьшается с увеличением массы атомов. Подобное поведение было получено ранее при

распылении кластерами Ag поверхности Ag(111) [38], органических и золотых наночастиц [39]. Но для органического образца эффективность распыления измерялась в единицах распыленного объема мишени. Стоит отметить, что вместо отношения E/M можно рассматривать скорость кластера. При нормальном падении кривые для разных видов газа стремятся к единой степенной зависимости $Y/M \sim E/M^3$. В то же время при наклонном падении кривые существенно различаются и стремятся к обобщенной зависимости только при E/M около 10 эВ на единицу массы кластера.

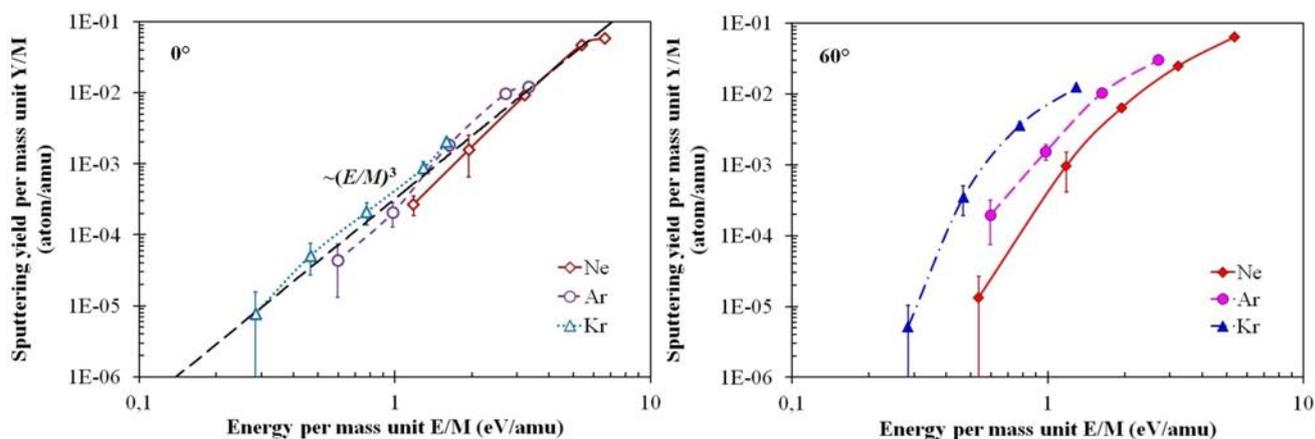


Рисунок 3 – Зависимости коэффициента распыления на единицу массы кластера Y/M от энергии E/M при нормальном (а) и наклонном (б) падении кластеров Ne, Ar и Kr.

Селективность распыления

Известно, что столкновение газовых кластеров с многокомпонентными твердыми телами может приводить к неоднородному (селективному) распылению и тем самым к изменению стехиометрии приповерхностного слоя мишени. На рисунке 4 приведены полные коэффициенты распыления Y поверхности SiO_2 кластерами Ne, Ar и Kr при нормальном и наклонном падении при различных удельных энергиях E/N . Видно, что во всех режимах и для всех газов основную долю в общем количестве распыленных атомов мишени составляют атомы кислорода. А при малых энергиях E/N распыляется только O.

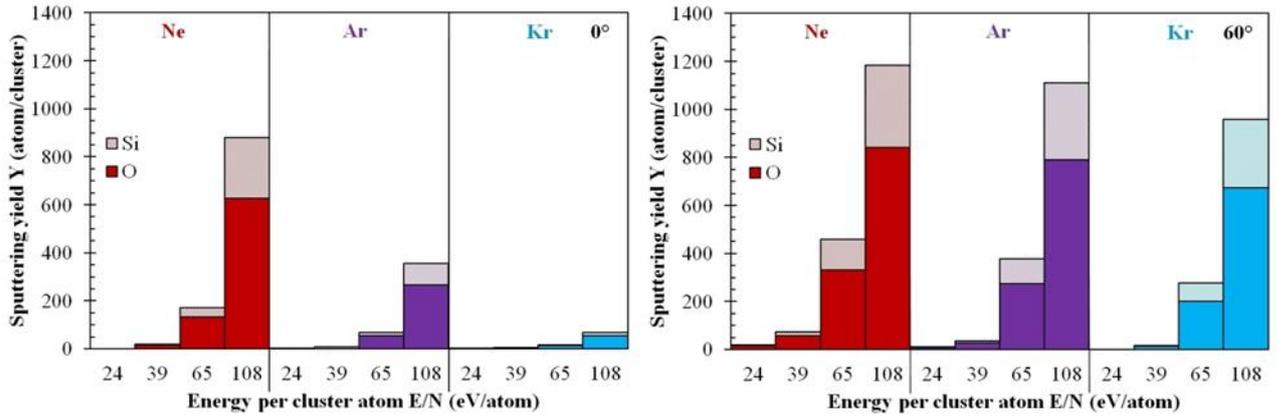


Рисунок 4 – Полный коэффициент распыления Y для атомов O и Si при нормальном и наклонном падении кластеров Ne, Ar и Kr.

Селективность распыления как соотношение коэффициентов распыления кислорода и кремния Y_O/Y_{Si} для кластеров различных газов представлена на рисунке 5. Следует отметить следующие моменты. Во-первых, как при нормальном, так и при наклонном падении максимальная доля кислорода в распыленной массе наблюдается при минимальной удельной энергии E/N . С ростом энергии доля распыленных атомов стремится к стехиометрическому соотношению мишени $O/Si = 2$. Во-вторых, при наклонном падении соотношение Y_O/Y_{Si} практически одинаково для кластеров разных газов, за исключением самых низких энергий E/N . Напротив, селективность распыления при нормальном падении значительно различается в зависимости от вида газа. Максимальная селективность распыления наблюдается для наиболее тяжелых кластеров Kr, а минимальная – у самого легкого Ne.

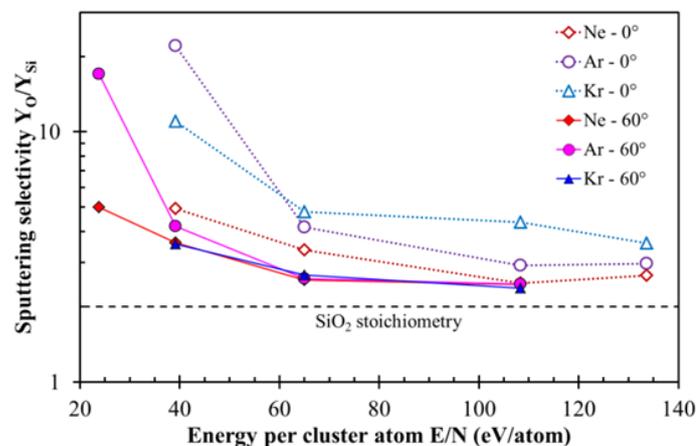


Рисунок 5 – Селективность распыления поверхности SiO_2 кластерами Ne, Ar и Kr в различных условиях как соотношение Y_O/Y_{Si} .

Закономерности энергообмена при столкновениях кластерных ионов с поверхностью

Помимо расчета траекторий частиц, МД-моделирование позволяет анализировать динамику перераспределения энергии в процессе столкновения кластера с твердым телом. Исходная кинетическая энергия кластеров при столкновении с твердой поверхностью перераспределяется по трем каналам. Часть исходной энергии передается мишени E_{target} и тратится на выбивание распыленных атомов мишени, перемещение приповерхностных атомов и деформацию мишени. Часть энергии уносится рассеянными атомами кластера E_{clust} , часть – уносится в виде кинетической энергии распыленных (выбитых) атомов мишени E_{sput} . Рассмотрим закономерности энергообмена в различных условиях.

Эволюция во времени полной кинетической энергии рассеянных атомов газа E_{clust} для различных видов газа при фиксированной $E/N=24$ эВ/атом при нормальном и наклонном падении представлена на рисунке 6. Как и ожидалось, более легкие кластеры рассеиваются быстрее, чем более тяжелые с той же энергией из-за их большей скорости. Данные показывают, что при фиксированных условиях кинетическая энергия рассеянных атомов слабо зависит от рода газа. Однако доли энергии, уносимой атомами газа, по отношению к начальной энергии кластера существенно различаются при нормальном и наклонном падении. При наклонном падении кинетическая энергия рассеянных атомов составляет от 42 до 47 % начальной энергии кластеров, а при нормальном падении всего 7–9 %. Качественно аналогичные результаты были получены и для других режимов столкновений.

Эволюция во времени кинетической энергии, уносимой распыленными атомами мишени E_{sput} для различных видов газа при нормальном и наклонном падении, представлена на рис. 7. Результаты показывают, что максимальная энергия E_{sput} достигается при наклонном падении Ne кластеров, и она не превышает 130 эВ, что почти на два порядка ниже полной кинетической энергии рассеянных атомов газа E_{clust} . Что касается угла падения, то кинетическая энергия E_{clust} кластеров Ne и Ar при наклонном падении на порядок больше, чем при нормальном ударе. Для кластеров Kг при тех же условиях общий коэффициент распыления Y очень мал и составляет всего несколько атомов. Поэтому полная энергия распыленного атома E_{clust} одинакова при нормальном и наклонном падении.

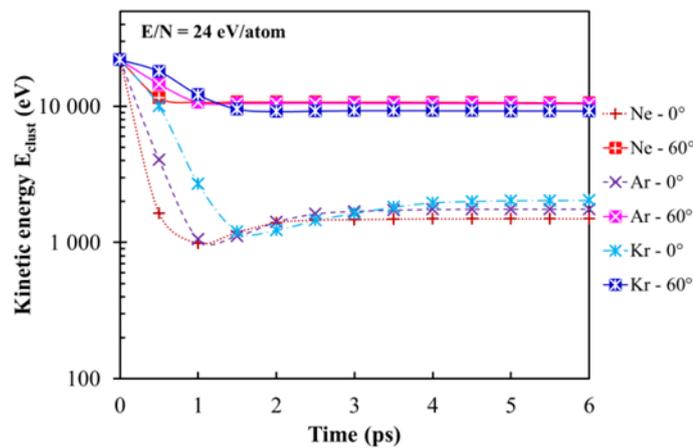


Рисунок 6 – Эволюция во времени кинетической энергии атомов кластера при нормальном и наклонном падении кластеров Ne, Ar и Kr при $E/N=24$ эВ/атом.

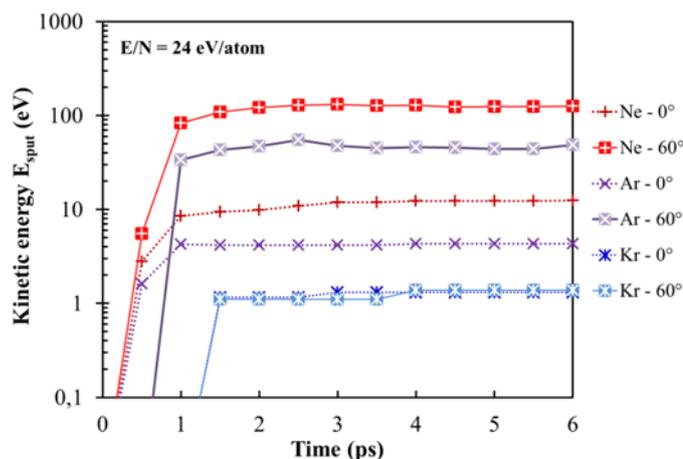


Рисунок 7 – Эволюция во времени кинетической энергии распыленных атомов при нормальном и наклонном падении кластеров Ne, Ar и Kr при $E/N=24$ эВ/атом.

Для анализа энергетического баланса в различных условиях были построены зависимости кинетической энергии рассеянных атомов E_{clust} для газовых частиц через отношение E_{clust}/E , которые можно увидеть на рис. 8а. Здесь E — начальная кинетическая энергия кластеров, а значения всех энергий взяты для $t = 6$ пс. Хотя зависимости E_{clust}/E для нормального и наклонного падения различаются по своим значениям, они показывают схожую тенденцию. А именно, полная кинетическая энергия E_{clust} по отношению к начальной кинетической энергии E уменьшается по мере увеличения энергии, приходящейся на атом кластера E/N . При нормальном падении доля энергии рассеянных атомов E_{clust} от начальной кинетической энергии E уменьшается примерно в 4 раза, а при наклонном падении только примерно в 2 раза. Напротив, различия между энергиями E_{clust} для разных газов уменьшаются при нормальном падении и, наоборот, увеличиваются при наклонном падении.

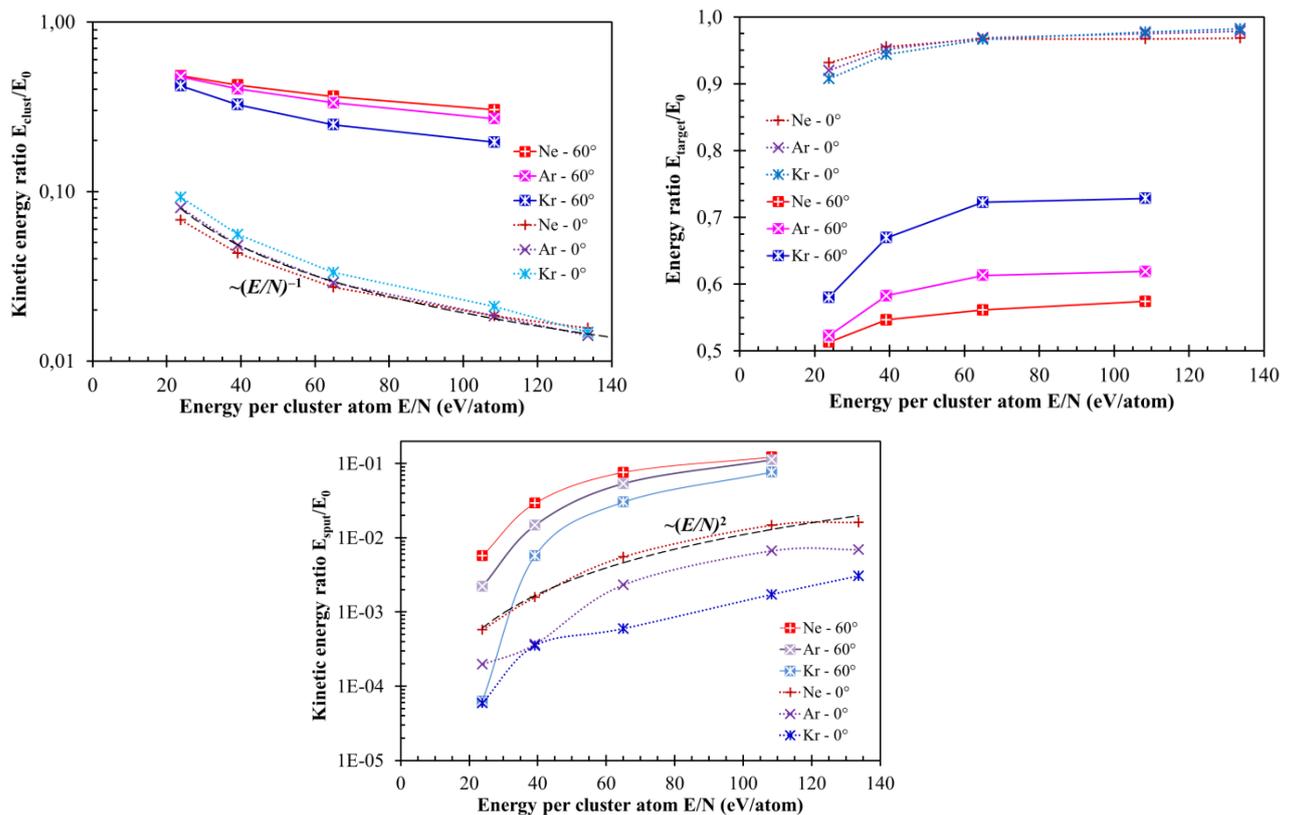


Рисунок 8 – Соотношение энергий: а) полной кинетической энергии рассеянных атомов кластера E_{clust} , б) энергии переданной мишени E_{target} , в) полной кинетической энергии расплывших атомов мишени E_{sput} к исходной кинетической энергии кластеров E .

На рис. 8б показана полная кинетическая энергия расплывших атомов мишени E_{sput} , нормированная на E , при различных значениях энергии E/N и угла падения кластера. Общий вид полученных кривых аналогичен зависимостям Y/N от E/N . Полная кинетическая энергия атомов, выбитых наклонно падающими кластерами, в 10–50 раз больше, чем при нормальном падении кластеров, в зависимости от энергии E/N . Но даже при максимальной энергии E/N доля энергии, уносимой расплывшими атомами мишени E_{sput} , составляет около 0,1 от начальной кинетической энергии E при наклонном падении. Это на 2 порядка больше, чем при нормальном падении.

Энергию, передаваемую от кластера мишени E_{target} , можно оценить как разность между начальной энергией снаряда E и суммой кинетической энергии рассеянных атомов E_{clust} и расплывших атомов мишени E_{sput} . На рис. 8в показаны отношения энергий E_{target}/E при различных режимах удара. При нормальном падении кластеры передают цели более 90% начальной кинетической энергии E . Удивительно, что при этом отношение E_{target}/E слабо зависит от вида газа. При наклонном падении отношение E_{target}/E значительно увеличивается с увеличением массы атомов кластеров. Для тяжелых кластеров Kr отношение E_{target}/E достигает 70 %, а для Ne и Ar составляет от 50 до 60 %.