

УДК 533.924

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРГОНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТИТАНА

© 2020 г. В. В. Сироткин<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Государственный научный центр Российской Федерации –

Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, 249033 Россия

<sup>b</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,

Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: sirotkin@iptm.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 14.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование соударений, ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость размеров возникающих повреждений и количества распыленных атомов титана от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

**Ключевые слова:** аргоновые ионно-кластерные пучки, титан, кластерная обработка, наноструктурирование поверхности, молекулярно-динамическое моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096020030176

### ВВЕДЕНИЕ

Газовые ионно-кластерные пучки активно используются для наноструктурирования поверхности различных материалов, применяемых в микроэлектронике [1–3]. Генерация данных пучков происходит следующим образом [1]. Газ (например, аргон) под давлением впрыскивается через небольшое сопло в вакуум, где происходит его адиабатическое расширение. При этом газ конденсируется с образованием кластеров, которые могут содержать от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. После отделения с помощью скиммера большей части некластеризованного газа кластеры ионизируются электронным ударом, а затем ускоряются.

В последнее время аргоновые ионно-кластерные пучки находят все более широкое применение при обработке различных изделий медицинского назначения. Так, в [4–6] было продемонстрировано, что создание нанорельефа с помощью таких пучков может значительно повысить скорость пролиферации клеток остеобласта на поверхности титановых имплантатов.

Разработка и внедрение технологий, основанных на использовании ионно-кластерных пучков, в случае любого нового, ранее не апробированного материала, требует проведения многочисленных экспериментов, что связано со значительными затратами времени и материальных ресурсов.

Поэтому важную роль при освоении таких технологий могут сыграть теоретические исследования, базирующиеся на молекулярно-динамическом (МД) моделировании рассматриваемого процесса. Однако в литературе до сих пор не представлены результаты подобных исследований, которые бы описывали закономерности формирования нанорельефа на поверхности титана после ударов кластерных ионов.

С целью восполнить указанный пробел в данной работе проведено МД-моделирование взаимодействия ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость размеров возникающих повреждений и количества распыленных атомов титана от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При МД-моделировании использовалась подложка, выполненная из  $\alpha$ -фазы титана. Эта фаза имеет “сжатую” по оси  $c$  гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку с параметрами  $a = 0.2951$  нм и  $c = 0.4697$  нм. Обрабатываемая поверхность подложки, обращенная вверх, соответствовала кристаллографической плоскости (0001). Длина, ширина и толщина подложки составляли, соответственно, 34.3, 33.8 и 20.7 нм (1332144 атомов титана). Удары кластеров наносились в центр обрабатываемой поверхности.

Для имитации “бесконечных” латеральных размеров подложки на ее боковых поверхностях задавались периодические граничные условия. Для отвода из подложки энергии, выделяемой при ударах кластеров, атомы титана, расположенные за пределами цилиндра высотой 15.5 нм и радиусом 15.1 нм, находились в контакте с термостатом Ланжевена (Langevin) [7] с температурой 300 К. Ось указанного цилиндра проходила через точку удара, а верхнее основание совмещалось с обрабатываемой поверхностью. Для придания устойчивости моделируемой системе слой атомов на нижней поверхности подложки фиксировался в пространстве.

Аргоновые кластерные ионы (далее для краткости просто кластеры) представляли собой шары, заполненные ГПУ-решеткой с параметром 0.384 нм. При моделировании применялись кластеры с числом атомов от 20 до 10000 (далее кластер, содержащий  $N$  атомов, обозначается как  $Ar_N$ ). Энергия кластеров менялась в диапазоне от 5 до 100 кэВ. Угол падения кластеров, который отсчитывался от нормали, проведенной к обрабатываемой поверхности, варьировался от  $0^\circ$  до  $75^\circ$ . Начальное положение кластеров выбиралось таким образом, чтобы расстояние от их нижнего края до поверхности подложки составляло 1 нм.

Область моделирования имела форму прямоугольного параллелепипеда и включала в себя подложку и зону над обрабатываемой поверхностью, высота которой в зависимости от размера и энергии кластеров составляла от 7 до 15 нм. Если в процессе моделирования атомы пересекали верхнюю границу этой зоны, то они исключались из дальнейшего рассмотрения.

В МД-расчетах для описания взаимодействия атомов аргона использовался парный потенциал Леннард-Джонса (Lennard-Jones) с параметрами, приведенными в [8]. Взаимодействие атомов аргона и титана задавалось потенциалом Циглера–Бирсака–Литмарка (Ziegler-Biersack-Littmark) [9]. Взаимодействие между собой атомов титана описывалось на основе модели погруженного атома (Embedded Atom Model) [10].

Перед моделированием соударений с помощью термостата Ланжевена производился предварительный разогрев подложки до 300 К. Длительность разогрева 10 пс, шаг интегрирования по времени  $\tau = 1$  фс. Моделирование соударений кластеров с подложкой было разбито на два интервала: первый длительностью 10 пс ( $\tau = 0.1$  фс), второй – 40 пс ( $\tau = 1$  фс). Выбор указанных параметров обусловлен характером и скоростью процессов, протекающих на каждом из интервалов. В течение первого интервала происходит передача энергии соударения атомам подложки. Следствием этого являются ударное разрушение некоторой части подложки и разлет атомов, приобрета-

ших при столкновении высокие скорости. Во время второго интервала протекают более медленные релаксационные процессы.

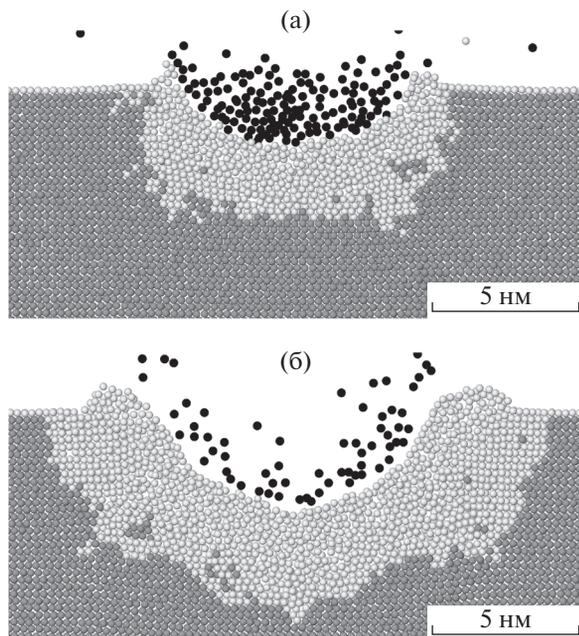
Для МД-расчетов применялся пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [11]. Для обработки и отображения результатов моделирования использовалась программа OVITO (Open Visualization Tool) [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изложение полученных результатов МД моделирования целесообразно начать с подробного анализа процессов, протекающих при формировании кратеров. Наиболее удобно представляется это сделать на примере взаимодействия с подложкой кластера  $Ar_{2000}$  с энергией 20 кэВ.

Сразу после удара происходит передача кинетической энергии кластера небольшому числу атомов титана, которые окружают атомы аргона, проникающие в подложку, оставаясь в непосредственной близости друг от друга (рис. 1а). Это приводит резкому повышению температуры подложки (рис. 2в), которая достигает максимума примерно через 1 пс, что свидетельствует о завершении к этому моменту (в основном) процесса перехода энергии от атомов аргона к атомам титана. При формировании кратера эта энергия расходуется на разрушение исходной упорядоченной структуры подложки, на перемещение атомов титана и на упругую деформацию зоны вокруг точки удара. Необходимо отметить, что в рассматриваемом случае атомы титана, вынесенные из глубины подложки на ее поверхность, не покидают ее, а образуют обод кратера (рис. 1). К ободу здесь и далее относятся атомы титана, расположенные на периферии кратера выше уровня исходной поверхности подложки. При увеличении удельной энергии кластеров (энергии, приходящейся на один атом аргона) часть из вышедших на поверхность атомов титана может иметь энергию, достаточную для отрыва от подложки, и эти атомы рассеиваются.

Из рис. 2а следует, что в ходе формирования кратера его глубина меняется немонотонно. Максимального значения она достигает примерно через 3 пс после удара (рис. 1б). При этом наибольших размеров достигает и поврежденный слой (рис. 2б). Далее наблюдается движение дна кратера вверх. Это связано с возвратным расширением упругодеформированной зоны вокруг точки удара. Этот процесс, кроме того, вызывает достаточно быструю рекристаллизацию части поврежденного слоя и дополнительный рост числа атомов в ободе кратера (рис. 2б). Начиная с седьмой пикосекунды можно отметить еще один цикл локального упругого сжатия-расширения подложки, который выражается в перемещении вниз-вверх дна



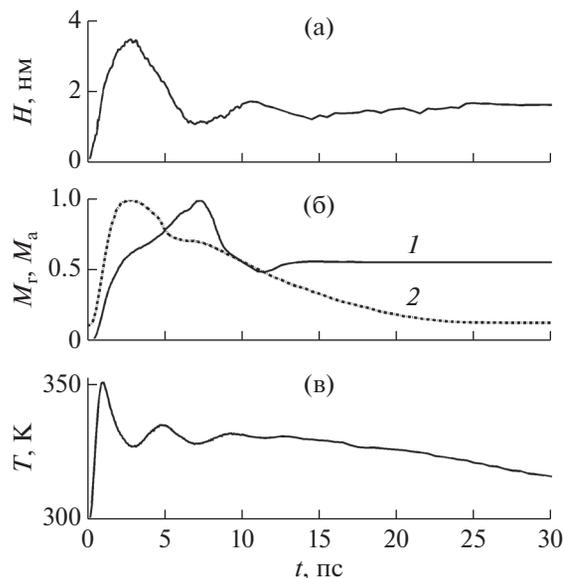
**Рис. 1.** Срезы подложки титана после удара кластера  $\text{Ar}_{2000}$  с энергией 20 кэВ: а – через 1 пс, б – через 3 пс. Срезы проходят через точку удара и имеют толщину 0.4 нм. Окраска атомов на срезах: черный – атомы аргона, темно серый – атомы титана, принадлежащие упорядоченной структуре, светло серый – атомы титана, относящиеся к поврежденному слою.

кратера и в изменении размеров его обода. После 14 пс упругие колебания подложки прекращаются. Происходящее на этой стадии небольшое увеличение глубины кратера обусловлено рекристаллизацией поврежденного слоя. Оба эти процесса завершаются к 25 пс.

Наблюдаемые на рис. 2в колебания температуры  $T$  связаны не только с циклами сжатия-расширения подложки, но и с особенностями образования и последующей рекристаллизации поврежденного слоя. В частности, падение  $T$  после первой пикосекунды и ее последующий рост после третьей вызваны изменениями размеров этого слоя.

Далее будут проанализированы закономерности изменения размеров кратеров (их глубины  $H$  и радиуса  $R$ ) при варьировании размеров кластера, их энергии и угла падения.

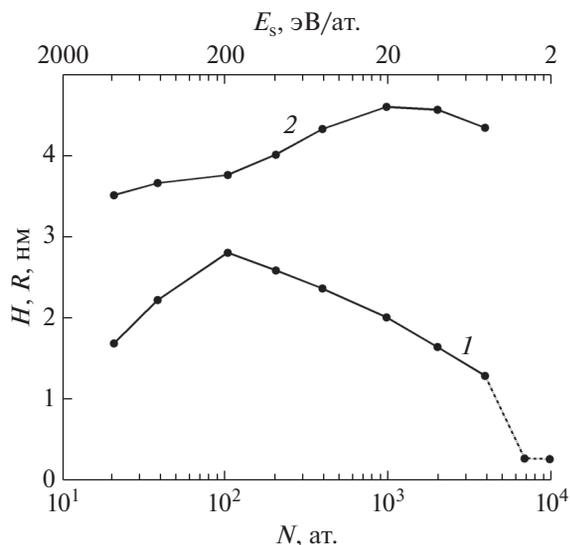
На рис. 3 рассмотрена зависимость  $H$  (кривая 1) и  $R$  (кривая 2) от числа атомов  $N$  в кластерах с энергией 20 кэВ. Видно, что увеличению  $N$  от 100 до 4000, соответствующее понижению удельной энергии кластера  $E_s$  с 200 эВ/ат. до 5 эВ/ат., приводит к значительному уменьшению глубины кратеров. А при ударах кластера с  $N > 4000$  ( $\text{Ar}_{7000}$  и  $\text{Ar}_{10000}$ ), т.е. при  $E_s < 5$  эВ/ат., кратеры не образуются совсем. Поэтому этот участок кривой  $H(N)$  показан пунктиром. Для вариантов, относящихся



**Рис. 2.** Изменение во времени после удара кластера  $\text{Ar}_{2000}$  с энергией 20 кэВ: а – глубины кратера  $H$ , б – числа атомов (в относительных единицах) в ободу кратера  $M_r$  (кривая 1) и в поврежденном слое  $M_a$  (кривая 2), в – температуры подложки  $T$ .

к этому участку, характерны небольшие островковые повреждения поверхности подложки с глубиной не более одного монослоя атомов титана. Найденное пороговое значение  $E_s$  близко по величине к энергии сублимации титана 4.9 эВ [13]. Следует отметить, что аналогичный результат был получен при МД-моделировании кластерной бомбардировки поверхности кремния [14]. Варьирование  $N$  в указанном выше диапазоне вызывает немонотонное изменение радиуса кратеров. Это связано с тем, что при увеличении размеров кластера снижается их удельная энергия противостоит рост площади их сечения, величина которой заметно влияет на поперечные размеры формирующихся кратеров.

На рис. 3 видно, что при  $N < 100$  зависимости  $H(N)$  и  $R(N)$  ведут себя совершенно иначе, чем при больших  $N$ . Это объясняется тем, что в случае небольших кластера, имеющих удельную энергию 200 эВ/ат. и более, существенно меняется характер взаимодействия атомов аргона с подложкой. При этом чем выше  $E_s$ , тем больше “коллективное” продвижение этих атомов вглубь подложки заменяется их разрозненным продвижением, все более напоминающим внедрение одиночных ионов (рис. 4). И хотя удары таких кластера формируют на обрабатываемой поверхности кратеры достаточно “правильной” формы, данный процесс сопровождается образованием глубоких структурных дефектов и накоплением аргона в подложке.

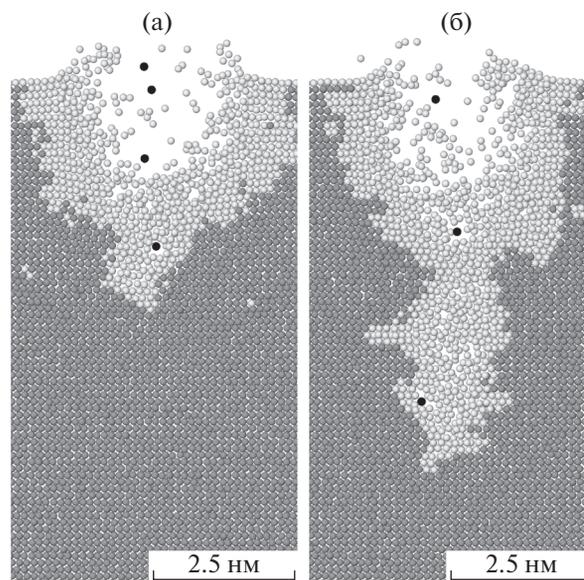


**Рис. 3.** Зависимость глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от размера кластеров аргона с энергией 20 кэВ. Для наглядности сверху помещена ось, показывающая соответствующее изменение удельной энергии кластеров.

На рис. 5 представлены зависимости глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от энергии  $E$  кластера  $\text{Ag}_{2000}$ . Повышение  $E$  ожидается увеличивает размеры возникающих при ударах кратеров, причем с ростом энергии кластера наклон кривых  $H(E)$  и  $R(E)$  постепенно снижается. Видно, что при больших значениях энергии эти зависимости оказываются пропорциональны  $E^{1/3}$ . Это свидетельствует о том, что в данном случае передача энергии кластера вглубь подложки происходит изотропно по всем направлениям, идущим радиально от точки удара. Это приводит к тому, что в данном диапазоне энергий кратеры имеют сходную форму и близкие значения отношения  $H/R$ . Важно отметить, что закономерность  $R(E) \sim E^{1/3}$  наблюдалась экспериментально при обработке поверхности золота кластерами  $\text{Ag}_{3000}$  [15]. Эта закономерность была также продемонстрирована при МД-моделировании кластерных ударов по поверхности кремния [14, 16].

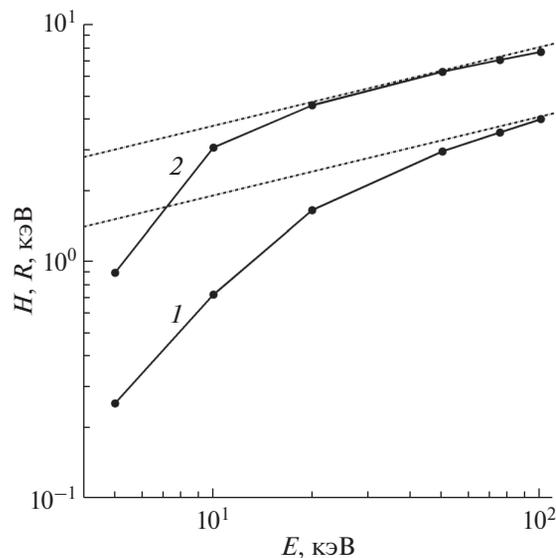
Зависимость глубины кратеров от угла падения  $\alpha$  кластера  $\text{Ag}_{2000}$  с энергией 20 кэВ показана на рис. 6. Из рисунка следует, что по мере увеличения  $\alpha$  кратеры становятся менее глубокими. Начиная с  $60^\circ$ , образование кратеров прекращается. Очевидно, что при косом падении глубина кратера определяется долей энергии кластера, задаваемой вертикальной составляющей его скорости, т.е. пропорциональна  $\cos^2\alpha$ .

При формировании рельефа на поверхности при ее бомбардировке кластерами важным показателем является количество распыляемого материала. Зависимость числа атомов  $K$ , выбитых из



**Рис. 4.** Срезы подложки титана через 0.5 пс после ударов кластеров  $\text{Ag}_{40}$  (а) и  $\text{Ag}_{20}$  (б) с энергией 20 кэВ. (см. также подпись к рис. 1).

подложки и покинувших область моделирования, от размеров кластеров аргона с энергией 20 кэВ представлена на рис. 7а. Рисунок демонстрирует, что при уменьшении размеров кластеров (и, следовательно, при повышении их удельной энергии) число рассеянных атомов титана сначала быстро растет, затем рост замедляется, а при  $N = 20$  резко падает. Немонотонное поведение зависи-



**Рис. 5.** Зависимость глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от энергии  $E$  кластера  $\text{Ag}_{2000}$ . Пунктирные линии на рисунке соответствуют функциям  $\text{const } E^{1/3}$ .

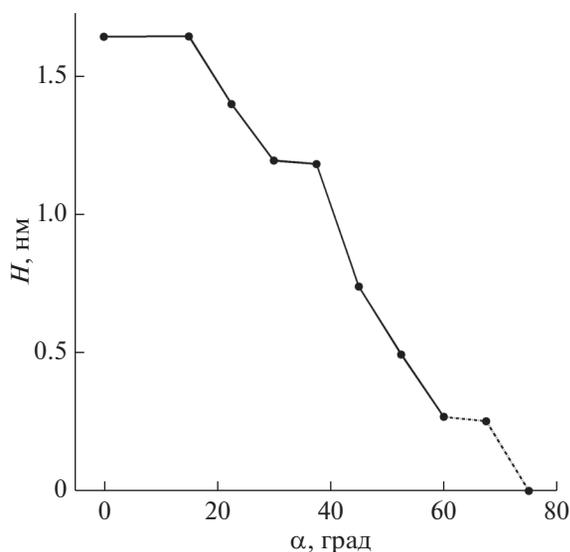


Рис. 6. Зависимость глубины кратеров от угла падения кластера  $\text{Ar}_{2000}$  с энергией 20 кэВ.

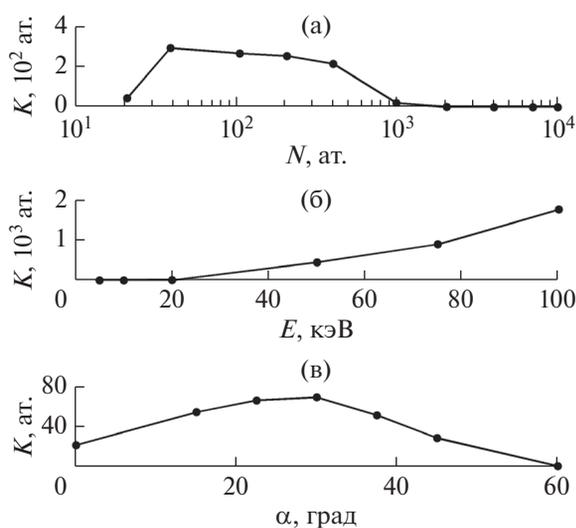


Рис. 7. Зависимость числа атомов, выбитых из подложки и покинувших область моделирования: а – от размеров кластеров аргона с энергией 20 кэВ, б – от энергии кластера  $\text{Ar}_{2000}$ , в – от угла падения кластера  $\text{Ar}_{1000}$  с энергией 20 кэВ.

мости  $K(N)$  связано с описанным выше изменением характера взаимодействия атомов аргона с подложкой, которое наблюдается при переходе к небольшим высокоэнергетическим кластерам. На рис. 4б видно, что при ударе кластера  $\text{Ar}_{20}$  существенная часть его энергии передается атомам титана, расположенным в глубине подложки, что исключает их рассеяние.

На рис. 7б показано как влияет на число расплывленных атомов титана повышение энергии кластера  $\text{Ar}_{2000}$ . Нелинейное нарастание кривой

$K(E)$  объясняется тем, что при продвижении атомов аргона в подложку, направленном радиально от точки удара, увеличение энергии кластера приводит к квадратичному росту количества атомов титана, участвующих в перераспределении этой энергии.

Как было продемонстрировано выше, увеличение угла падения кластеров  $\alpha$  приводит к монотонному уменьшению глубины образуемых кратеров. Однако для представленной на рис. 7в зависимости  $K(\alpha)$  в случае кластера  $\text{Ar}_{1000}$  с энергией 20 кэВ наблюдается максимум в районе  $30^\circ$ . Рост  $K$  при появлении небольшой латеральной составляющей у скорости кластера (при сохранении еще достаточно большой вертикальной составляющей) связан с тем, что плоскость (0001), вдоль которой ориентирована поверхность подложки, является одной из плоскостей скольжения в  $\alpha$ -титане. Сочетание этих обстоятельств облегчает направленное вдоль поверхности разрушение подложки и выброс из нее материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено молекулярно-динамическое моделирование соударений, ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость структуры и размеров возникающих на поверхности кратеров от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

Обнаружено, что процесс формирования кратеров сопровождается несколькими циклами упругого сжатия-расширения зоны вокруг точки удара. Это отражается в колебательном поведении температуры подложки, на которое также влияет изменение размеров поврежденного слоя.

Продemonстрировано, что для формирования кратеров необходимо, чтобы удельная энергия кластерных ионов превышала некоторое пороговое значение ( $\sim 5$  эВ/ат.), близкое к величине энергии сублимации титана (4.9 эВ).

Установлено, что удары небольших кластерных ионов (с числом атомов не более 100) с удельной энергией, превышающей 100 эВ/ат., приводят к формированию глубоких дефектов и накоплению аргона в подложке.

Показано, что изменение глубины и радиуса кратеров, образованных в подложке титана крупными кластерными ионами, при вариации энергии столкновения  $E$  в области больших значений, пропорционально  $E^{1/3}$ .

Продemonстрировано, что при косом падении глубина кратера определяется долей энергии кластерного иона, задаваемой вертикальной составляющей его скорости.

Также обнаружено, что число атомов, расплывленных из подложки, зависит от размера кластерных ионов и от угла их падения немонотонно.

А зависимость количества таких атомов от энергии кластерных ионов является нелинейной.

Кроме того, необходимо отметить следующее. В работе [14] с помощью молекулярно-динамического моделирования было исследовано воздействие на исходно гладкую поверхность кремния большого числа (более 100) последовательных ударов аргоновых кластерных ионов. Было установлено, что существует хорошее соответствие между установившимися значениями шероховатости поверхности и размерами кратеров, образующихся после одиночных ударов. Исходя из этого, можно полагать, что полученные в данной работе данные смогут служить ориентиром при прогнозировании шероховатости поверхности титана, достижимой при заданных параметрах используемых ионно-кластерных пучков.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России. Соглашение № 14.579.21.0157. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI-57918X0157.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamada I. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 2007. V. 257. P. 632. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.124>
2. Yamada I. // Applied Surface Science. 2014. V. 310. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.147>
3. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N. et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2015. V. 19. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.11.002>
4. Khoury J., Kirkpatrick S., Kodali G. et al. // The FASEB Journal. 2010. V. 24. № 1\_supplement. P. 638.4. [https://doi.org/10.1096/fasebj.24.1\\_supplement.638.4](https://doi.org/10.1096/fasebj.24.1_supplement.638.4)
5. Yamada I., Khoury J. // MRS Proc. Cambridge University Press. 2011. V. 1354. P. mrss11-1354-ii03-01. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.1081>
6. Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 2013. V. 307. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
7. Schneider T., Stoll E. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. № 3. P. 1302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302>
8. Michels A., Wijker H., Wijker H. // Physica. 1949. V. 15. № 7. P. 627. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90119-6)
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solid. New York: Pergamonn Press, 1985. 321 p.
10. Mendelev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145 P. 154102. <https://doi.org/10.1063/1.4964654>
11. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
12. Stukowski A. // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
13. Desai P.D. // International Journal of Thermophysics. 1987. V. 8. № 6. P. 781. <https://doi.org/10.1007/BF00500794>
14. Aoki T., Seki T., Matsuo J. // Vacuum. 2010. V. 84. P. 994. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.11.018>
15. Takeuchi D., Seki T., Aoki T. et al. // Materials Chemistry and Physics. 1998. V. 54. P. 76. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00052-2)
16. Aoki T., Matsuo J., Insepov Z., Yamada I. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 1997. V. 121. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00698-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00698-2)

## Molecular Dynamics Simulation of Argon Cluster Ion Interaction with Titanium Surface

V. V. Sirotkin<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>State Scientific Centre of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I. Leypunsky, Obninsk, 249033 Russia

<sup>2</sup>Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

\*e-mail: [sirotkin@iptm.ru](mailto:sirotkin@iptm.ru)

Molecular dynamics simulation of accelerated argon cluster ion collisions with titanium surface was carried out. Dependence of the sizes of surface damages as well as of the sputtered titanium atom amount on the cluster ion size, on the cluster ion energy and on the cluster ion incident angle was investigated.

**Keywords:** argon cluster ion beams, titanium, cluster treatment, surface nanostructuring, molecular dynamics simulation.