

На правах рукописи

Капустин Сергей Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ И  
НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ПОВЕРХНОСТИ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в центре теоретической физики и на кафедре фундаментальной и прикладной физики Северного Арктического федерального университета им. В.М. Ломоносова.

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, доцент  
Есеев Марат Каналбекович

Официальные оппоненты:

Бачурин Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Диагностика микро- и наноструктур» Ярославского филиала Физико-технологического института Российской Академии Наук (ЯФ ФТИАН РАН)

Мартыненко Юрий Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Отдела теории плазмы Курчатовского комплекса термоядерной энергетики и плазменных технологий НИЦ Курчатовского института

Ведущая организация: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Московский инженерно-физический институт).

Защита состоится «4» октября 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.156.09 Московского физико-технического института по адресу: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского физико-технического института (государственного университета) и на сайте [www.mipt.ru](http://www.mipt.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» 201\_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.ф.-м.н., доцент

Токунов Юрий Матвеевич

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В диссертации исследуются процессы образования многоатомных кластеров при ионной бомбардировке твердого тела, вылет их из решетки тела и дальнейшая эволюция, включая фрагментацию и изменение внутренней и кинетической энергии, а также - зарядового состава.

Ионное распыление – эффект известный с середины 19 века. За это время появилось множество способов практического применения этого процесса, например, в производстве микро- и нанoeлектроники, для травления рельефа, очистки и полировки поверхности, нанесения тонких пленок, при получении наночастиц и кластерных ионов методом вторичной эмиссии. Так же часто возникает необходимость учитывать действие этого процесса как паразитного, например, при ионном имплантировании, ионной эрозии, расчете стойкости покрытий к воздействию высокоэнергетических частиц в радиационной, термоядерной и космических технологиях.

Помимо непосредственного действия ионного пучка на поверхность твердого тела, интерес представляют и продукты распыления. Процесс образования многоатомных фрагментов – кластеров, не заканчивается на их вылете из решетки. Большинство выбитых частиц претерпевает дальнейшую фрагментацию и ионизацию, поэтому в расчетах необходимо учитывать их дальнейшую эволюцию. Поток кластеров и других продуктов распыления несет информацию о составе области твердого тела, из которой происходит эмиссия. Анализируя массовый спектр выбитых кластеров можно получать информацию о соотношении компонентов и однородности мишени. Сами кластеры могут использоваться в роли нанодисперсных катализаторов или квантовых точек. Как известно, агрегация кластеров является проблемой при механическом помоле. При получении кластеров золь-гель технологиями приходится заботиться об удалении мицеля. Особенности метода ионного распыления позволяют легко сепарировать их по массам, не заботясь об агрегации кластеров во время их получения.

Распыление твердого тела в виде многоатомных кластеров представляет собой интерес не только в прикладных, но и в фундаментальных исследованиях. Открытие оболочечного строения кластеров и факта наличия магических чисел, означает, что, наряду с компактированием в виде атомного ядра или атома, существует еще одна система, описываемая через подход среднего поля. Это придает дополнительный интерес к теоретическому исследованию оболочечных и капельных моделей кластеров.

Вследствие этого исследования явления ионного распыления твердых тел всегда уделялось большое внимание, однако, полная, завершенная теория этого явления до сих пор отсутствует. Это связано с тем, что в ходе ионной бомбардировки и последующей эволюции выбитого из решетки кластера происходит множество явлений с различной степенью вклада в общий процесс. На данный момент полное количественное описание процесса эмиссии многоатомных кластеров в ходе ионной бомбардировки поверхности твердого тела и их дальнейшей эволюции после вылета из мишени возможно исключительно методами квантовой молекулярной динамики. Подобный подход требует больших вычислительных мощностей, требования к которым быстро возрастают по мере увеличения размера кластера. В случае же необходимости учета зарядового состава продуктов распыления, приходится так же решать квантомеханическую задачу для электронов. Необходимость рассчитывать эволюцию перевозбужденных кластеров после вылета из решетки еще более усложняет задачу. Следовательно, для предварительной оценки результата ионной бомбардировки и для лучшего понимания физических механизмов формирования тяжелых многоатомных кластеров, следует применять простые модельные расчеты.

Сегодня на практике применяются хорошо развитые модели распыления твердых тел в виде одиночных атомов, описывающие каскадный механизм распыления. Механизм образования продуктов распыления в виде больших многоатомных фрагментов на данный момент описан, в значительной степени, неудовлетворительно.

Исследования формирования зарядового состава одноатомных продуктов распыления было посвящено довольно много работ, например, [1]. Механизмы эмиссии многоатомных кластеров, как и процессы формирования заряда мало исследованы и теоретически, и экспериментально. Предложенные модели должны объяснять зарядовый состав, массовые и энергетические спектры, однако решающие аргументы в пользу того или иного механизма кластерообразования пока не приведены.

Режимы распыления мишени делят на неупругие и упругие. Разделяют их по способу передачи импульса атомам решетки бомбардирующим ионом. Если энергия бомбардирующего иона превышает 150-300 кэВ, то в большинстве мишеней передачи энергии происходит за счет возбуждения электронной подсистемы.

Если энергия иона составляет единицы или десятки кэВ, а ион имеет малый заряд, возбуждение передается атомной подсистеме при развитии каскада столкновений. Такие столкновения можно считать упругими.

Настоящая работа посвящена исследованию механизмов образования многоатомных кластеров в упругом режиме распыления и их дальнейшей эволюции после вылета из решетки, в том числе формированию зарядовых состояний. Понимание связи между основными величинами, описывающими состав продуктов распыления – массы, заряда, энергии позволило бы по части информации о продуктах распыления восстановить информацию о не зарегистрированных нами частицах. Это может помочь упростить некоторые установки, так как регистрация нейтральных частиц выполняется сложнее, чем регистрация заряженных – чаще всего для этого проводится процедура постионизации. Это может быть востребовано в источниках кластерных ионов, в электронных микроскопах, оснащенных ионной колонной и времяпролетными масс-детекторами.

**Целью работы** является комплексное теоретическое исследование механизмов формирования продуктов распыления в виде многоатомных кластеров с описанием их массовых, энергетических спектров и зарядового состава с учетом температурных и рельефных зависимостей процессов эмиссии кластеров при упругом распылении поверхности твердых тел.

На основе выработанного ранее подхода [2] к описанию вероятности вылета многоатомного кластера из решетки можно оценить его основные параметры, такие как внутреннюю и кинетическую энергию, заряд. В ходе работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

Проследить основные пути эволюции кластера после выхода его из решетки, включая испарение одиночных атомов и многоатомную фрагментацию путем оценки вероятностей основных каналов этих процессов.

1. Рассчитать массовые, энергетические и зарядовые спектры с учетом процессов фрагментации.
2. Ввести поправку для вероятности эмиссии кластера, зависящую от размера возбужденной зоны, образованной падением иона и развитием каскада столкновений.
3. Предложить простые аналитические выражения для оценки и разработать программное обеспечение для соответствующих расчетов.

4. Определить более точно границы применения модели, рассмотреть возможность применения её к неметаллам и сложным соединениям.
5. Рассмотреть особенности применения модели к описанию процесса распыления наночастиц.

**Материалы исследования включают в себя** методику вычислений и результаты сравнения теоретической модели с экспериментальными данными.

**Теоретическая база и методология исследования** основана на использовании методов квантовой механики в приближении внезапных возмущений для оценки переданного при столкновениях импульса и классической механики для описания механизма вылета кластеров, что позволяет значительно снизить трудоёмкость вычислений. Применяется теория вероятности и комбинаторика для расчета процесса формирования кластера от его размера и размера зоны возбуждения, флуктуационного механизма формирования заряда.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Модель, описывающая эмиссию многоатомных кластеров с учетом их возможной фрагментации, а так же метод расчета массовых и кинетических спектров кластеров металлов (на примере серебра, золота, железа, индия, ниобия, тантала, меди), полупроводников (на примере кремния), полуметаллов (на примере графита), позволяющий учитывать заряд кластера, эволюцию кластера после вылета из решетки, его фрагментацию и её влияние на спектры и зарядовые состояния. Проведено сравнение с результатами экспериментов.
2. Методика использования испарительной модели кластера, позволяющая осуществить расчет массовых и кинетических спектров кластеров в различных зарядных состояниях.
3. Метод использования флуктуационного механизма формирования заряда кластера не только для объяснения зарядовых спектров выбитых блоков, но и при фрагментации кластера.
4. Метод расчета распыления нанообъектов с учетом особенностей их взаимодействия, с возможностью их выбивания целиком или в виде фрагментов. Результаты расчетов на примере распыления фуллеренов, углеродных полифуллеренов, углеродных нанотрубок.

Метод расчета распыления низкомолекулярных соединений (на примере диоксида кремния) в случаях, когда средняя внутренняя энергия кластера такова, что вероятность испарения одной молекулы как целого выше, чем вероятность её диссоциации.

### **Основные результаты работы:**

1. Модель, описывающая эмиссию многоатомных кластеров с учетом их возможной фрагментации, а так же метод расчета массовых и кинетических спектров кластеров металлов (на примере серебра, золота, железа, индия, ниобия, тантала, меди), полупроводников (на примере кремния), полуметаллов (на примере графита), позволяющий учитывать заряд кластера, эволюцию кластера после вылета из решетки, его фрагментацию и её влияние на спектры и зарядовые состояния. Проведено сравнение с результатами экспериментов.
2. Методика использования испарительной модели кластера, позволяющая осуществить расчет массовых и кинетических спектров кластеров в различных зарядных состояниях.
3. Метод использования флуктуационного механизма формирования заряда кластера не только для объяснения зарядовых спектров выбитых блоков, но и при фрагментации кластера.
4. Метод расчета распыления нанообъектов с учетом особенностей их взаимодействия, с возможностью их выбивания целиком или в виде фрагментов. Результаты расчетов на примере распыления фуллеренов, полифуллеренов и углеродных нанотрубок.
5. Метод расчета распыления низкомолекулярных соединений (на примере диоксида кремния) в случаях, когда средняя внутренняя энергия кластера такова, что вероятность испарения одной молекулы как целого выше, чем вероятность её диссоциации.

### **Апробация результатов исследования:**

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на конференциях: Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых учёных (ВНКСФ-20, Ижевск, 2015; ВНКСФ-21, Екатеринбург, 2016); на XXII международной конференции в Москве “Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2015)” (Москва, Россия, 2015); на XXIII международной конференции в Москве “Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2017)” (Москва, Россия, 2017); на IV международной

конференции в Екатеринбурге «Физика, Технологии, Инновации» (Екатеринбург, Россия, 2017), Advanced Carbon NanoStructures - 13th International Conference (Санкт-Петербург, 2017).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 6 работ в рецензируемых журналах из списка ВАК и/или индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus.

Статьи, входящие в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и международные базы цитирований Web of Science/Scopus:

1. S.N. Kapustin, M.K. Eseev. Ion sputtering of nanoclusters, fullerenes and carbon nanotubes // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. V. 9(1). P. 129 - 131 (2018).
2. С.Н. Капустин, В.И. Матвеев. Кинетические спектры многоатомных кластеров при ионном распылении металла // *Известия РАН. Серия физическая*. Т. 82(2). С. 163-165 (2018).
3. В.И. Матвеев, С.Н. Капустин. Распределения стабильных кластеров по размерам и зарядам при ионном распылении металла // *Известия высших учебных заведений. Физика*. Т. 59. С. 13 (2016).
4. В.И. Матвеев, С.Н. Капустин. Эмиссия заряженных и стабильных кластеров при ионном распылении металла // *Известия РАН. Серия физическая*. Т. 80. С. 126 (2016).
5. В.И. Матвеев, Д.Н. Макаров, С.Н. Капустин. Размеры нейтральных кластеров и процессы их фрагментации при ионном распылении твердого тела // *Письма в ЖТФ*. Т. 41. С. 15 (2015).

Статьи, входящие в международные базы цитирований Web of Science/Scopus:

- 1 S.N. Kapustin, V.I. Matveev. M.K. Eseev. Features of nanostructures sputtering // *AIP Conference Proceedings*. V. 1886 P. 020082 (2017).

Статьи и тезисы сборников конференций:

- 1 Есеев М.К., Капустин С.Н., Матвеев В.И. Кинетические спектры многоатомных кластеров при ионном распылении металла с учетом поправки на фрагментацию // *Advances in Science and Technology*.



- Сборник статей IX международной научно-практической конференции. (2017) С. 117
- 2 С.Н. Капустин. Ионное распыление низкомолекулярных соединений на примере диоксида кремния // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых — 2017, Архангельск, 2017, С. 780.
  - 3 С.Н. Капустин, В.И. Матвеев. Размеры кластеров при ионном распылении твердого тела с учетом процесса фрагментации // Труды международной конференции ВИП-2015, Москва, (2015), С. 131.
  - 4 С.Н. Капустин, В.И. Матвеев. Особенности ионного распыления фуллеренов // Труды международной конференции ВИП-2017, Москва, (2017), С. 56.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

Представляемая модель является единственной аналитической моделью, которая связывает воедино механизмы эмиссии кластера, его фрагментацию, а так же эволюцию зарядовых состояний. Использование модели не требует применение методов молекулярной динамики.

Области практического применения результатов: молекулярная, микро- и нанoeлектроника, расчет стойкости конструкционных материалов, задействованных в условиях повышенной радиационной нагрузки (корпуса атомных реакторов, обшивка ИСЗ), диагностика и обработка рабочей поверхности металла и полупроводников ионным лучом. Результат исследований представляет значимый теоретический интерес для некоторых областей физики твердого тела и материаловедения.

Особенно интересно применение возможности разработанной модели в случае необходимости пересчитать выход трудно поддающихся регистрации нейтральных кластеров по данным заряженным кластерам. Это может быть полезно при разработке устройств, включающих в себя соответствующие датчики – электронные микроскопы с ионной колонной, источники кластерных ионов.

### **Личный вклад автора.**

На основе модели, описывающей эмиссию многоатомных кластеров, ранее разработанной профессором Матвеевым В.И., автор данной работы получил аналитические выражения для расчёта кинетических спектров

кластеров в различных зарядовых состояниях с поправкой на возможную фрагментацию перегретых кластеров с учетом возможности изменения заряда кластера в этом процессе. Автор так же вывел зависимость для массовых спектров кластера с учетом их зарядового состояния и поправкой на фрагментацию возбужденных кластеров. Был проведен анализ полученных результатов, указаны факторы, влияющие на механизм эмиссии кластеров из нанообъектов, отсутствующие при распылении макротела.

Автором разработано программное обеспечение на языках Wolfram language и C, осуществлены расчеты и проведено их сравнение с экспериментом. Кроме того, диссертантом была показана возможность использования модели для прогнозирования процесса распыления не только металлов, но и некоторых других элементов, например, углерода и кремния, а также низкомолекулярных соединений, например, диоксида кремния.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и содержит 105 страниц, 30 рисунков. Список литературы включает 124 наименований.

**В первой главе** приведены теоретические основы для описания явления ионного распыления. Представлен обзор различных методов, применяемых для описания и расчетов процессов распыления металла под действием ионной бомбардировки. В разделе 1.1 приведено описание теории Зигмунда – каскадной теории упругого распыления металла в виде одиночных атомов. В разделе 1.2 для более точного очерчивания границ применения модели приведено краткое рассмотрение основных подходов связанных с распылением в не упругом режиме – изложен механизм кулоновского взрыва и термального пика. В разделе 1.3 представлен метод молекулярной динамики для расчета вылета распыленных кластеров. В разделе 1.4 приведено рассмотрение теории упругого ионного распыления металла в виде больших нейтральных и заряженных кластеров с числом атомов в их составе  $N \geq 4$  с учетом фрагментации перегретых кластеров в рамках «капельной» модели. Это описание процессов распыления является отправной точкой для наших дальнейших рассуждений. Кратко рассмотрено взаимодействие падающего иона с поверхностью, сформулировано условие вылета кластера как единого целого, получено выражение, показывающие вероятность получения кластером внутренней энергии, а на его основе – выражение показывающее вероятность фрагментации кластера после вылета из решетки.

Падающий ион, взаимодействия с атомами мишени создает зону возбуждения – объем, в котором распространяется каскад столкновений до того момента, пока средняя энергия атомов каскада не упадет до значения, ниже энергии смещения атома решетки. Каждый атом решетки находится в потенциальной яме и имеет характерный период колебаний  $T$ . Будем считать, что за время  $\tau \ll T$  ион и быстрые атомы отдачи, при движении в мишени, претерпевают большое число столкновений, в результате которых атомы возбужденной зоны получают эффективный импульс  $q$ . Атомы в пределах возбужденной зоны получили хаотично направленные импульсы, блоки (группы близко расположенных атомов) с сонаправленными импульсами могут быть выбиты, если получают суммарный импульс, достаточный для выхода из потенциальной ямы решетки. Вероятность получения импульса  $p$  блоком из  $N$  атомов равна:

$$dw_N(p) = \frac{d^3 p}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{(Nq^2/6)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{4(Nq^2/6)}\right). \quad (1)$$

Глубина потенциальной ямы определяется площадью контакта блока с решеткой:

$$U_N = \sigma S_N = \delta N^{2/3} h, \quad (2)$$

где безразмерный параметр  $h$  характеризует степень "изрытости" поверхности до вылета кластера, причем  $0 < h < 1$ , при  $h = 0$  кластер до распыления лежит на поверхности мишени, при  $h = 1$  кластер до распыления полностью погружен в мишень,  $\delta$  не зависит от  $N$  и имеет смысл энергии связи на один атом в кластере полностью погруженном в мишень.

Из (1) и (2) легко получить выражение для вероятности получения кластером внутренней энергии

$$\frac{dw_N}{dE_{int}} = \Omega \frac{\sqrt{2(Nq^2/(2m) - E_{int})}}{8\pi^{3/2} (\varepsilon/3)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3(Nq^2/(2m) - E_{int})}{2\varepsilon}\right), \quad (3)$$

где  $\Omega$  - телесный угол вылета кластера. Интегрируя выражение (3) (в качестве пределов интегрирования значения, равные пороговым значениям энергии, необходимым для испарения  $n$  штук атомов из кластера) получим вероятность того, что  $N$ -атомный кластер, испарит  $n$  мономеров:

$$W_N^n = \int_{n\delta}^{(n+1)\delta} \frac{dw_N}{dE_{int}} dE_{int}. \quad (4)$$

В результате образуется стабильный остаток кластера с числом атомов  $N - n$ . Таким образом вероятность образования стабильного кластера из  $N$  атомов равна сумме вероятностей получить изначально стабильный  $N -$

атомный кластер и вероятностей получить  $N$ -атомные остатки от испарения более тяжелых кластеров. Теперь учтем влияние размера зоны возбуждения. Каждое слагаемое (4) домножим на множитель  $N_0/(N+n)$ , показывающий возможное количество кластеров размера  $N+n$ , помещающихся в  $N_0$ -атомной зоне и получим окончательное выражение для вероятности образования стабильного кластера из  $N$  атомов:

$$\tilde{W}_N = \sum_{n=0}^{N_0-N} \frac{N_0}{(N+n)} W_{N+n}^n. \quad (5)$$

Результаты расчетов представлены на рисунке 1 и демонстрируют неплохое согласие с экспериментом в широком диапазоне размеров кластеров. Для иллюстрации необходимости учета процессов фрагментации мы привели треугольниками на рисунке 1 расчет относительного выхода без учета фрагментации (т.е. в формуле (5) учитывается только первое слагаемое с  $n=0$ ), что дает модель аналогичную модели В.И. Матвеева [2,4]. Введение поправки на фрагментацию перегретых кластеров позволяет уточнить прогнозирование выхода тяжелых кластеров и значительно расширить область применения модели [2].

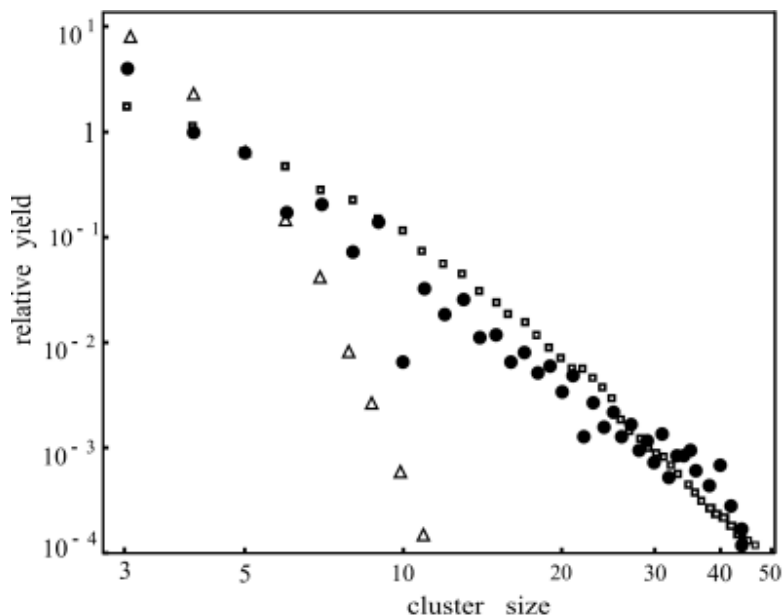


Рисунок 1 - относительный выход кластеров в зависимости от  $N$  - при распылении серебра ионами  $Xe^{+1}$  с энергией 15 кэВ: квадраты – расчет по нашей модели, круглые отметки - эксперимент [3]. Треугольники - расчет без учета фрагментации, аналогично [4].

**Во второй главе** рассматривается вопрос об зарядовых состояниях кластеров, эмитируемых при ионной бомбардировке металла. Глава состоит из двух разделов. Небольшой обзор в начале главы посвящен рассмотрению существующих подходов, используемых при расчете зарядового спектра кластеров.

В разделе 2.1 представлены базисные утверждения, показывающие процесс получения заряда кластерами при вылете из решетки. Кластер, имеющий  $Ne$ , электронов в зоне проводимости, будет электрически нейтральным после вылета, если  $Ne = N\gamma$ , где  $N_e$  — среднее число электронов в зоне проводимости кластера, равное числу атомов  $N$  в кластере, умноженному на число электронов, отдаваемых атомом металла в зону проводимости  $\gamma$ ). Будем считать, что в объеме кластера до удаления его из решетки существуют квазинепрерывные электронные состояния. По мере удаления кластера от решетки до некоторого расстояния возможен обмен электронами между зонами проводимости кластера и металла. При превышении критического расстояния этот обмен неадиабатически прекращается.

Тогда,  $P_N$  - вероятность  $N$  - атомному кластеру сразу после вылета и до его фрагментации иметь заряд  $Qe$  ( $e$  - заряд электрона) можно найти из стандартной формулы для вероятности флуктуации

$$P_{(N)}(Q) = \frac{1}{D_{(N)}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Q^2}{(\Delta Q_{(N)})^2}\right),$$

$$D_{(N)} = \sum_Q \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Q^2}{(\Delta Q_{(N)})^2}\right), \quad (6)$$

где нормирующий множитель  $D_N$  определяется путем суммирования по всем возможным значениям  $Q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , а  $\overline{(\Delta Q_{(N)})^2}$  - средний квадрат отклонений заряда кластера от равновесного значения, выраженный через средний квадрат флуктуации числа электронов в объеме  $V$  в идеальном Ферми-газе при температурах, существенно меньших температуры вырождения и равный [4]:

$$\overline{(\Delta Q_{(N)})^2} = e^2 \frac{3^{\frac{1}{3}}}{\pi^{\frac{5}{3}}} \frac{m_e T}{\eta^2} \left(\frac{\overline{N_e}}{V}\right)^{\frac{1}{3}} V = e^2 \frac{3^{\frac{1}{3}}}{\pi^{\frac{5}{3}}} \frac{m_e T}{\eta^2} \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}} N, \quad (7)$$

где  $m_e$  - масса электрона зоны проводимости,  $V$  - объем кластера,  $T$  - температура мишени (постоянную Больцмана полагаем равной единице),  $\eta$  - постоянная Планка. Таким образом, возбужденный кластер с энергией возбуждения в интервале между  $n\delta$  и  $(n+1)\delta$  и зарядом  $Qe$  покидает поверхность с вероятностью

$$W_N^n P_{(N)}(Q). \quad (8)$$

В разделе 2.2 представлено дальнейшее развитие модели, учитывающее формирование зарядового состояния кластеров в момент выбивания кластера и его дальнейшее изменение при фрагментации перегретых кластеров.

Испаряющейся атом может унести с собой заряд, изменив тем самым заряд кластера. Опишем этот процесс по аналогии с механизмом формирования заряда вылетающего кластера. Поскольку постольку кластер покидает поверхность возбужденным, температуру кластера мы будем определять через его внутреннюю энергию  $E_{int}$  (как правило, температура мишени такова, что  $T \ll \delta$ ). Температуру можно выразить как  $T_k = E_{int}/(3N - 6)$ .  $E_{int}$  находится в интервале между  $n\delta$  и  $(n+1)\delta$ . Тогда, вероятность  $P(g)$  того, что испаряемый из кластера объем из  $n$  атомов унесет с собой заряд  $g$ , найдем, подставив в выражение (6) число атомов  $n$  вместо размера кластера  $N$  и температуру возбужденного кластера  $T_k$  вместо температуры мишени  $T$ . В результате, возбужденный  $N$ -атомный кластер, имеющий до фрагментации внутреннюю энергию в интервале между  $n\delta$  и  $(n+1)\delta$ , а так же заряд  $eQ_0$ , испарит  $n$  атомов, став стабильным кластером размером  $N - n$ , потеряет заряд  $eg$  и будет иметь заряд  $Q = eQ_0 - eg$  с вероятностью

$$W_N^n P_{(N)}(Q) P_{(n)}(g), \quad (9)$$

причем, при  $n=0$  нет фрагментации и заряд кластера неизменен, так что  $P_{(0)}(g)$  следует считать равным единице. Тогда вероятность получения нейтрального стабильного кластера из  $N$  атомов равна:

$$\tilde{W}_N^{(0)} = \sum_{Q=-2}^2 \sum_{n=0}^{N_0-N} \frac{N_0}{(N+n)} W_{N+n}^n P_{(N+n)}(Q) P_{(n)}(Q) \quad (10)$$

Из данных, приведенных на рисунке 2, видно, что учет процесса формирования заряда продуктов распыления позволяет поднять точность модели в сравнении с аналогичными вычислениями, приведенными в главе 1.

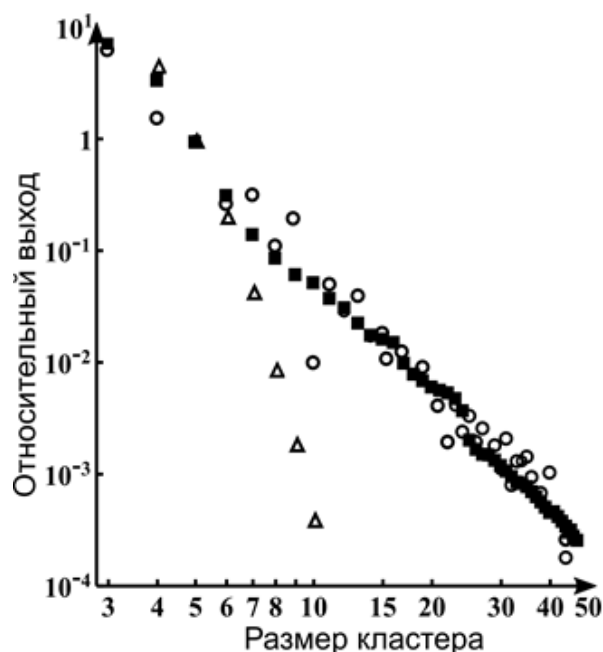


Рисунок 2 - относительный выход кластеров  $Ag_N^0$  в зависимости от  $N$  при распылении серебра ионами  $Xe^{+1}$  с энергией 15 кэВ: квадраты - результат расчета по нашей улучшенной модели, кружки – эксперимент [5], треугольники - расчет без учета фрагментации.

Данный подход, основанный на испарительной модели позволяет описать методику вычисления кинетических спектров нейтральных и заряженных кластеров при ионном распылении металла с учетом эволюции кластера после его вылета из решетки. Он представлен в разделе 2.3. Энергетический спектр вылетающих в телесный угол  $\Omega$  кластеров будет иметь вид

$$\frac{dW_N}{dE_0} = \Omega \frac{m\sqrt{2m(E_0 + U_N)}}{8\pi^{3/2}(q^2/6)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3m(E_0 + U_N)}{q^2}\right). \quad (11)$$

Однако, данное выражение позволяет оценить лишь кинетические спектры кластеров, которые не подверглись фрагментации. Очевидно, процесс фрагментации, связанный с испарением кластера должен как-то менять спектр. В дальнейших расчетах будем применять следующие допущения – из перегретых кластеров испаряются только одиночные атомы, большая часть актов испарений происходит тогда, когда испаряющийся атом получает кинетическую энергию достаточную или немного превышающую энергию

связи с остальным кластером – ведь чем больше энергия, тем меньше вероятность её получения в ходе беспорядочного теплового движения.

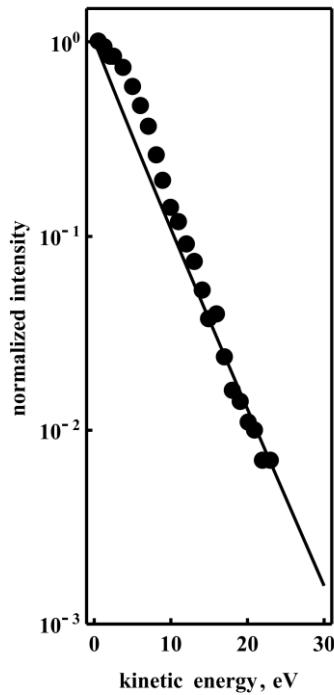


Рисунок 3 - кинетический спектр кластеров  $Nb_7^{+1}$  при распылении ионами  $Ar^{+1}$  с энергией 6 кэВ сравнении с экспериментальными данными [6].

При вылете из ямы внутренняя энергия возбужденного кластера не меняется. Однако, она меняется при фрагментации. Испарение атома происходит с равной вероятностью по всем направлениям в системе покоя кластера, так что, после испарения  $n$  атомов средняя скорость кластера не меняется. К тому же выводу можно прийти, если сделать естественное предположение, что каждый испаренный атом уменьшает внутреннюю энергию на  $\delta$ . Другими словами, скоростью испаренного атома относительно кластера можно пренебречь. Тогда, если возбужденный  $N$ -атомный кластер имел кинетическую энергию  $E_0 = Nmv^2/2$ , то после испарения  $n$  атомов, его кинетическая энергия равна  $E = (N - n)mv^2/2 = E_0(N - n)/N$ .

Таким образом, выражая в  $E_0$  через  $E$  найдем распределение по кинетическим энергиям стабильных кластеров размера  $N - n$  после испарения  $n$  атомов:  $dW_{N-n}/dE = (dW_N/dE_0)N/(N - n)$ . Для получения энергетических спектров стабильных нейтральных и заряженных кластеров предложено выражение

$$\frac{dW_N^{(Q)}}{dE} = \sum_{Q_0} \sum_{n=0}^{N_0-N} \frac{N_0}{N} \frac{dW_{N+n}}{dE_0} P_N(Q_0) P_n(Q_0 - Q).$$

При  $Q = 0$  эта формула описывает распределение по энергиям нейтральных стабильных  $N$ -атомных кластеров, при  $Q \neq 0$  формула представляет распределение по энергиям стабильных  $N$ -атомных кластеров заряда  $Q$ . Расчет по изложенной выше модели энергетических спектров кластеров, приведенный на рисунке 3, свидетельствует о хорошем совпадении с экспериментом.



**Третья глава** посвящена дополнительным вопросам, связанным с практическим применением модели. Глава состоит из трех разделов. Раздел 3.1 формулируются допущения, благодаря которым мы можем использовать модель для описания ионного распыления низкомолекулярных соединений, в частности некоторых оксидов. В разделе 3.2 формулируются допущения, благодаря которым мы можем использовать модель для описания ионного распыления нанобъектов. Раздел 3.3 посвящен возможностям применения модели в различных ситуациях, включая нестандартные, описываемые в этой главе.

Некоторые допущения, позволяют использовать модели для описания распыления низкомолекулярных соединений. Если средняя внутренняя энергия кластера недостаточна для диссоциации составляющих его молекул, то можно считать каждую молекулу единым целым, и проделать аналогичные вычисления. В случае распыления одиночных нанобъектов, показано, что для описания их распыления достаточно учесть малый размер зоны возбуждения. На рисунке 4 представлен относительный выход кластеров при ионной бомбардировке диоксида кремния, демонстрирующий применимость нашей модели распыления.

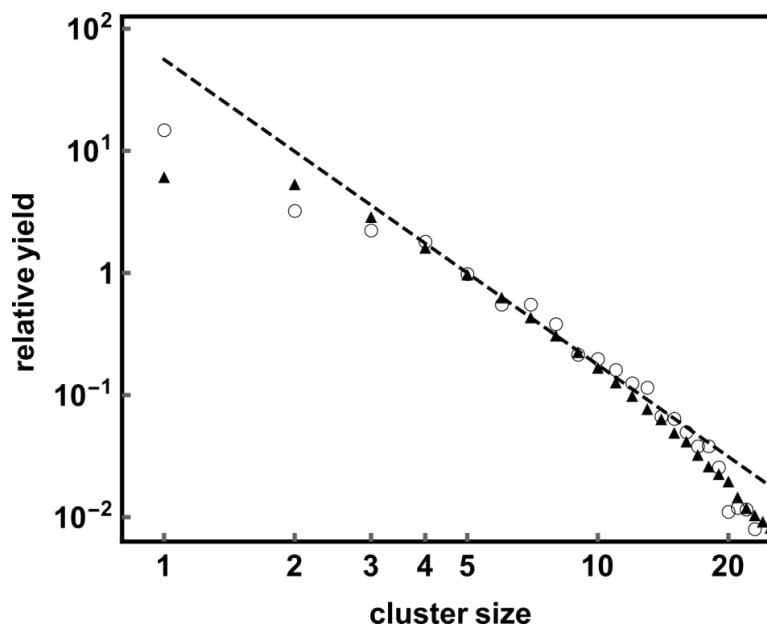


Рисунок 4 - относительный выход кластеров при ионной бомбардировке  $SiO_2$  ионами  $Th^+$  с энергией 3 кэВ. Круги – эксперимент [7], треугольники – расчет по нашей модели, пунктир – полуэмпирический степенной закон Вучера.

Экспериментов, описывающих распыление одиночных нанообъектов в литературе крайне мало из-за сложности подобных измерений. Основной характеристикой процесса ионного распыления считается коэффициент распыления  $Y$ , равный количеству атомов, выбиваемых одним упавшим ионом. Принято считать, что при длине свободного пробега бомбардирующего иона в мишени ( $\lambda$ ) меньшем, чем геометрический размер кластера ( $D$ ), величина  $Y$  для кластеров больше, чем для макротел. Причина этому - замыкание каскада столкновений в малом объеме кластера и большая площадь поверхности, с которой может произойти эмиссия вторичных кластеров. В работе [9] исследованы случаи, когда  $D < \lambda$  и  $D \sim \lambda$ . Стохастическая природа столкновений ведет к реализации крайних сценарий – в большинстве случаев ион успевает передать незначительную часть своей энергии, либо редкое «удачное» столкновение приведет к развитию каскада столкновений, большому возбуждению и последующей фрагментации кластера. Промежуточные случаи при этом маловероятны. Отмечается, что  $Y$  слабо зависит от прицельного параметра удара. Данные сведения позволяют предположить, что при распылении наночастиц основу массовых спектров продуктов распыления составят осколки редких «удачных» столкновений, в ходе которых кластеру сообщается большая внутренняя энергия. Слабо возбуждённые кластеры не имеют достаточного количества внутренней энергии для эмиссии фрагментов и не дают заметного вклада в картину. Следовательно, наша модель созданная для описания эмиссии кластеров вследствие развития каскадов упругих столкновений может быть использована и для описания ионного распыления нанообъектов.

Рисунок 5 демонстрирует применимость нашей модели к случаю бомбардировки углерода, который является основным элементом для создания перспективных нанообъектов вроде фуллеренов, графена и углеродных нанотрубок. Никаких изменений в стандартную расчетную модель не вносилось.

Более часто встречаются данные по распылению наночастиц высаженных на подложку или подвергаемые распылению в виде порошка. Для применения модели к наноструктурам требуется учесть некоторые особенности наночастиц. Размер зоны возбуждения в твердом теле определяется в основном импульсом и массой бомбардирующего иона. Взаимодействие между отдельными наноструктурами слабее, чем между их внутренними элементами, поскольку чаще всего осуществляется через взаимодействие Ван-дер-Ваальса. В случае рыхлой упаковки наноструктур или одиночных наночастиц можно считать, что размер зоны возбуждения приблизительно равен размеру наночастицы. Использование этого

предположения позволило успешно рассчитать относительный выход кластеров при распылении фуллеренов (рис. 6) не меняя остальную модель.

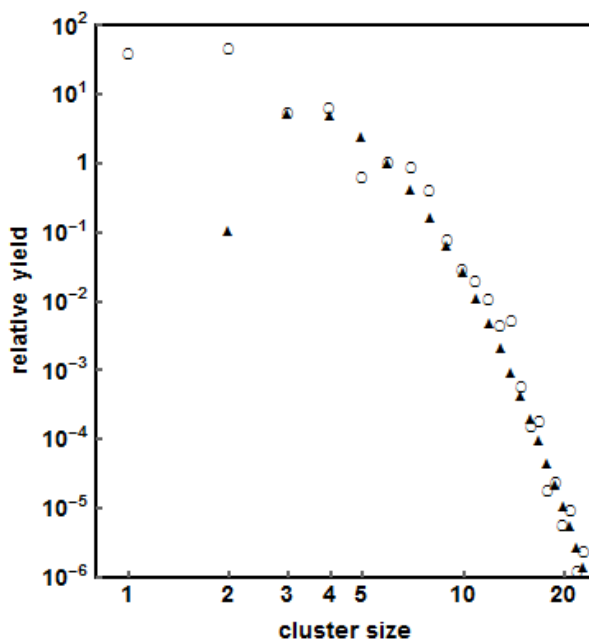


Рисунок 5 - сравнение относительного выхода отрицательно заряженных многоатомных кластеров при бомбардировке графита ионами  $Cs^+$  с энергией 8 кэВ. Круги – эксперимент [8], треугольники – расчет по нашей модели.

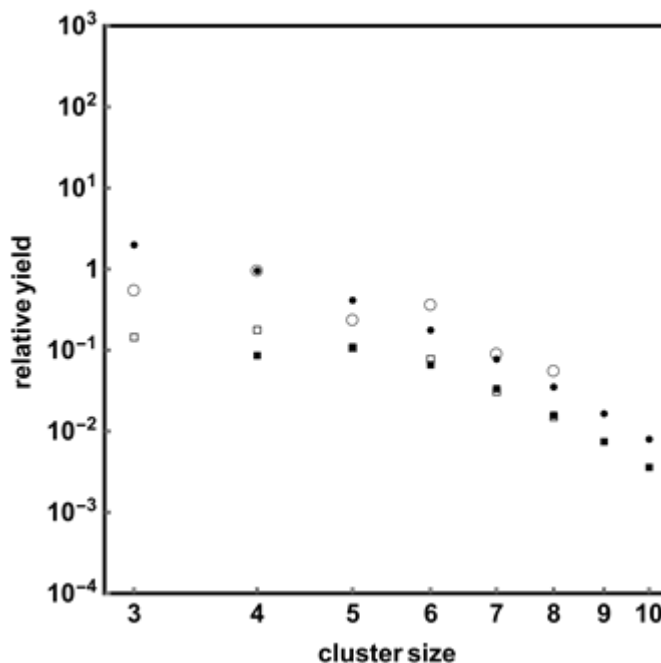


Рисунок 6 - относительный выход кластеров при бомбардировке фуллерена  $C_{60}$  ионами, данные [10]. Пустые фигуры – эксперимент, заливные фигуры – расчет по нашей модели. Кружочки – энергия падающего иона 5 кэВ, квадраты – энергия падающего иона 4 кэВ.

В случае же плотной упаковки наночастиц, возможно выбивание цельных или частично разрушенных наночастиц, которые окажут влияние на массовый спектр кластеров. В случае плотной упаковки наночастиц [11] (в качестве мишени применялась таблетка из прессованного порошка фуллеренов  $C_{60}$ ), вид экспериментальных данных позволяет предположить существования двух механизмов распыления. В треке иона, где вещество нагревается до больших температур и происходит разрушение молекул, их структура не оказывают влияния на процесс формирования кластеров. Однако за пределами трека, где возбуждение передается от молекулы к молекуле путем столкновений, фуллерен может быть выбит из мишени как единое целое, и лишь за тем испарить несколько атомов.

При расчете вклада дополнительного механизма выхода кластеров, фуллерен считался единой частицей с энергией выхода из мишени  $Ed$  и объемом, равному объему электронной подсистемы фуллерена.

Пусть от момента выхода каскада за пределы трека бомбардирующего иона до момента уменьшения средней энергии задействованной в каскаде частицы ниже  $E_d$  захватывает  $N_{of}$  молекул фуллерена, передавая им эффективный импульс  $q_f$ . Величина импульса фуллеренов, выбиваемых вне трека иона, очевидно, ограничена как сверху  $q_f < 60q$ , так и снизу  $q_f > \sqrt{E_d 2m_f}$ . В главе 1 было получено выражение для  $W_N$  - вероятности вылета из возбужденной зоны кластера, состоящего из  $N$  атомов с внутренней энергией  $E_{int}$ . Мы будем использовать это выражение для получения вероятности вылета фуллерена с внутренней энергией  $E_{int}$ .

Предполагается, что энергия связи  $U_N$  фуллерена с соседями пропорциональна площади поверхности кластера, которая находится в контакте с соседними кластерами и равна  $hE_d$ , где  $h$  – коэффициент рыхлости мишени. При этом  $h = 1$  когда фуллерены окружают друг к другу максимально плотно,  $h < 1$  когда упаковка фуллеренов не упорядочена и между ними остаются полости.

Чтобы учесть вероятность фрагментации кластера  $C_{60}$  за счет вклада внутренней энергии проинтегрируем спектр выбитых кластеров по внутренней энергии от  $n\delta$  до  $(n+1)\delta$  аналогично (5). Мы получим вероятность вылета дополнительных возбужденных фуллеренов, которые после фрагментации превратятся в кластер. Суммируя с выходом кластеров

из трека, получим уточненную картину. Результаты расчетов представлены на рисунке 7.

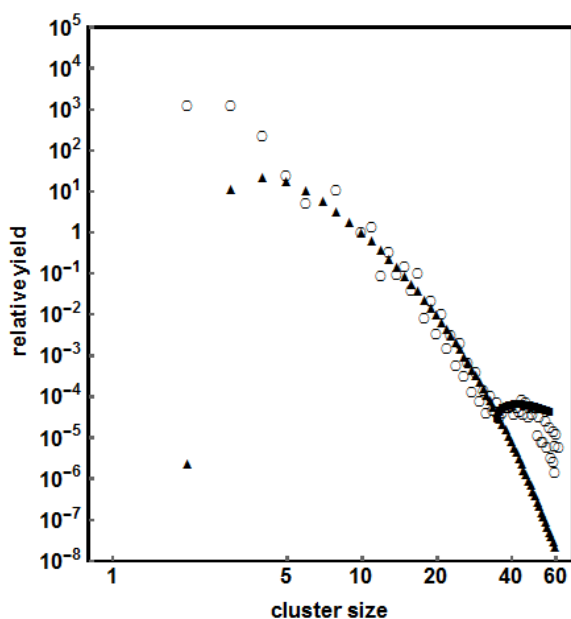


Рисунок 7 - относительный выход  $C_n$  при бомбардировке  $C_{60}$  ионами  $Cs^+$  60 кэВ. Круги – эксперимент [11], треугольники – расчет по модели без учета дополнительного механизма распыления, квадраты – расчет по улучшенной модели.

Здесь мы видим хорошее совпадение с экспериментом [11] в области выхода больших кластеров. Причем улучшенная модель с учетом дополнительного механизма распыления позволяет объяснить особенности поведения относительного выхода по экспериментальным данным при размерах кластера более 40 атомов.

Как показывает сравнение с экспериментом, модель имеет хорошую сходимость с экспериментом при выполнении следующих условий:

Взаимодействие падающего иона с мишенью:

- режим распыления выбиванием или режим упругих каскадов. В режиме термального пика с возбуждением электронной подсистемы, механизм формирования зарядового состава будет сильно отличаться от рассматриваемого в модели. Энергия падающего иона рассматривалась в интервале от 100 эВ до 100 кэВ.

- допускается применение модели к случаю бомбардировки кластерными ионами, если их масса ( $n < 3$ ) и энергия достаточно мала, для того что распыление не происходило в режиме термального пика.

Распыляемый объект:

- материал мишени – металл, полуметалл или некоторые типы полупроводников (в частности – кремний). В противном случае рассчитывать спектры стоит без учета заряда, только по материалам главы 1.

- установившейся в ходе ионной бомбардировке рельеф, для чего требуется определенное время облучения. В противном случае параметр  $h$  следует полагать переменным по времени.

Выбиваемые кластеры:

- должны иметь размер от 3 до 70 атомов, за пределами этого интервала вероятность совпадения модели с данными эксперимента мала.

- модель позволяет рассчитывать выход нейтральных и однозарядных кластеров. Двухзарядные кластеры, требуют учета вероятности образования кластеров с более высоким зарядом, тогда как наша модель основана на предположении о не влиянии заряда кластера на процесс фрагментации, что верно для слабо заряженных кластеров.

**В заключении** кратко сформулированы основные результаты, полученные в диссертации и выносимые автором на защиту.

### Список цитированной литературы

1. Распыление под действием бомбардировки частицами, Вып. 3; Характеристики распыленных частиц, применения в технике / Под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. М: Мир, 1998. – 519 с.
2. Матвеев В.И., Кочкин С.А. // ЖЭТФ (2010) Т.137. С.820.
3. Staudt C., Wucher A. // Phys. Rev. B. (2002). V.66. P.075419.
4. Матвеев В.И., Кочкин С.А. // ЖЭТФ (2010) Т.137. С.820.
5. Staudt C., Heinrich R., Wucher A., Nucl. Instrum. Meth. B (2000) 164-165, P. 677.
6. Belykh S.F., Habets B., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Stroeve L.V., Veryovkin I.V. // Nucl. Instrum. Meth. (2000) B. V. 164-165 P. 809.
7. Schenkel T., Barnes A.V., Hamza A.V., Schneider D.H. // Eur. Phys. J. D. (1998) V. 1. P. 297.

8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. / Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. – Т.1. М.: Наука, 1978 – 496 с.
9. Журкин Е.Е. // Поверхность. Рентген. Синхротрон. и нейтр. Исслед. №3. (2008) С. 27.
10. Zeeshan S., Yamin S., Javeed S., Yaqub K., Ashraf A., Awais A., Janjua S. A., // The Nucleus, (2011) V. 48 P. 181.
11. Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Джамилев Н.Х., Максимов С.Е., Соломка В.В. // Письма в ЖТФ. (1995) Т. 21. С. 49.