

02

## **Высокотемпературное распыление биметаллических кластеров низкоэнергетическими кластерами аргона**

© Д.В. Широкоград

Запорожский национальный технический университет, Запорожье,  
Украина  
E-mail: slejpnir@zntu.edu.ua

*Поступило в Редакцию 28 января 2016 г.*

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование распыления биметаллических двудольных кластеров при бомбардировке частицами  $Ar_1$  и  $Ar_{13}$ . В качестве бомбардируемой мишени использовались 390-атомные кластеры, состоящие из двух равных по количеству атомов монокомпонентных долей: Cu–Au и Ni–Al. Получены распределения атомов по энергиям в кластерах и распыленных атомов по времени вылета из кластеров, которые говорят о возрастании вклада термического испарения атомов в выход распыления металлического кластера с ростом размера и энергии бомбардирующих частиц.

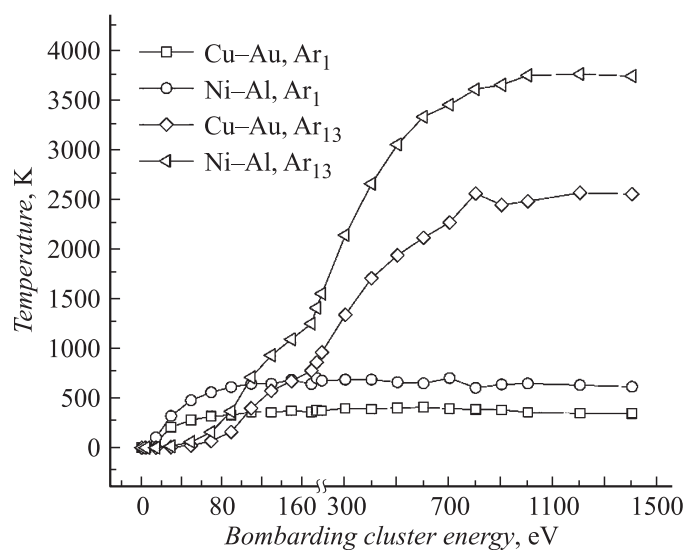
Характеристики и свойства атомных кластеров в значительной степени зависят от их размеров. Известно, что изменение термических характеристик кластеров с изменением их размеров носит неравномерный или даже случайный характер [1]. Теоретические и экспериментальные подходы демонстрируют тенденцию к снижению температур плавления и кипения в подобных наноструктурах по сравнению с макроскопическими образцами. При этом значения этих температур носят случайный характер и могут варьироваться в определенных пределах [2]. Для исследователей особый интерес представляют фазы пред-

и постплавления [3], а также эффект поверхностного плавления [4,5]. Задача данной работы состоит в исследовании механизма распыления, связанного с испарением атомов с поверхности под действием высоких температур. В качестве объекта исследования были выбраны свободные биметаллические двудольные кластеры Cu–Au и Ni–Al, состоящие, как и в работе [6], из 390 атомов, разделенных поровну на две монокомпонентные доли. Подобные наноструктуры могут найти практическое применение в элементах электроники для формирования токовых и потенциальных контактов [7], а также в качестве каталитических нанореакторов [8].

Выбор бинарных нанокластеров Cu–Au и Ni–Al, помимо практического интереса и характерных динамических свойств атомов компонентов, связан с различной отрицательной теплотой перемешивания этих пар элементов, что позволяет путем сравнения выявить специфические особенности подобных структур при их бомбардировке атомными частицами разных размеров. Параметры кластеров-мишеней и условия проведения компьютерных экспериментов были выбраны аналогичными используемым в работе [6]. Бомбардировка биметаллических кластеров осуществлялась моноэнергетическими единичными атомами Ar и кластерами Ar<sub>13</sub> с энергиями от 1 eV до 1.4 keV. В начальный момент времени бомбардирующие частицы располагались на расстоянии 6–7 Å от ближайшего поверхностного атома мишени. Векторы скорости налетающих атомов в случае Ar<sub>13</sub> были равны по модулю между собой и ориентированы параллельно вектору, направленному из центра масс кластера аргона в центр масс биметаллического кластера-мишени. Для каждой начальной энергии было выполнено 250 независимых экспериментов, отличающихся исходными координатами бомбардирующих частиц. При этом время моделирования в каждом эксперименте составляло 5 ps.

Моделирование выполнялось методом классической молекулярной динамики, в рамках которого взаимодействие атомов типа металл–металл описывалось потенциалом Акланда [9] с присоединенным к нему в области высоких энергий отталкивающим потенциалом Борна–Майера. Взаимодействие между атомами в кластере Ar<sub>13</sub> описывалось потенциалом HFDTCS1 [10]. Взаимодействие металл–аргон моделировалось с помощью универсального отталкивающего потенциала ZBL [11].

В процессе моделирования отслеживалась температура кластера-мишени путем вычисления средней кинетической энергии ее атомов



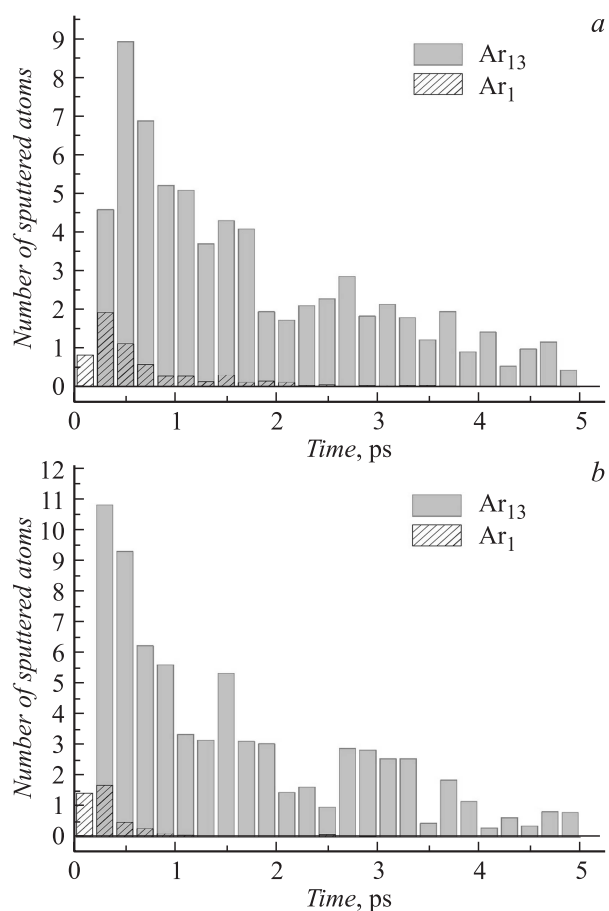
**Рис. 1.** Зависимость температуры мишени от энергии и размера бомбардирующей частицы: единичного атома и кластера атомов аргона.

относительно центра масс. На рис. 1 представлен график зависимости температуры биметаллического кластера, которая устанавливается по истечении 5 ps с момента начала взаимодействия с бомбардирующей частицей, от ее начальной энергии. Видно, что размер налетающей частицы значительно влияет на характер зависимости температуры кластера-мишени от энергии бомбардировки. При энергиях бомбардировки до 120 eV температура мишени значительно ниже в случае кластера Ar<sub>13</sub> по сравнению со случаем бомбардировки единичными атомами Ar. Это связано с тем, что начальная энергия в расчете на один атом в кластере Ar<sub>13</sub> существенно меньше, чем в случае единичного атома Ar. Поэтому первичные столкновительные процессы металл–Ar<sub>13</sub>, приводящие к искажению атомной структуры кластера-мишени, инициируются преимущественно в приповерхностных слоях, что затрудняет передачу энергии от бомбардирующего кластера кластеру-мишени, чем и объясняется меньшая температура кластера-мишени при его бомбардировке частицами Ar<sub>13</sub> в области низких начальных энергий.

Большая температура кластера Ni–Al связана с большей эффективностью передачи энергии от налетающих атомов аргона атомам мишени обоих компонентов при первичных столкновениях по сравнению со взаимодействиями Ag–Au в кластере Cu–Au. Также большей температуре кластера Ni–Al при прочих равных условиях способствует меньшая отрицательная теплота перемешивания для пары компонентов Ni–Al по сравнению с Cu–Au. Как следствие, в процессе моделирования были получены следующие максимальные температуры, до которых нагреваются бинарные кластеры: 406 К, 2562 К для Cu–Au и 700 К, 3754 К для Ni–Al при бомбардировке частицами Ag и Ag<sub>13</sub> соответственно. На рис. 1 видно, что во всех моделируемых случаях кривые температур кластеров выходят на насыщение с ростом энергии бомбардировки и даже демонстрируют небольшой тренд к понижению в области максимальных энергий бомбардировки.

Для бомбардирующего кластера характерны большие времена взаимодействия с мишенью по сравнению с единичным налетающим атомом при одной и той же энергии и, как следствие, большие возможности для передачи энергии от атомов аргона биметаллическому кластеру, что начинает проявляться при начальных энергиях выше 150–200 eV. В случае бомбардировки кластерами Ag<sub>13</sub> с энергиями больше 300 eV температуры мишени значительно превышают температуры плавления соответствующих макроскопических образцов компонентов, входящих в состав кластеров, а при высоких энергиях бомбардировки — даже температуры кипения для макроскопических образцов алюминия и никеля. Поэтому очевидно, что значительный рост выходов распыления компонентов металлических кластеров при бомбардировке кластерами Ag<sub>13</sub>, начиная с энергий порядка 200 eV, происходит вследствие термического испарения поверхностных атомов. При бомбардировке же единичными атомами Ag при аналогичных модельных условиях, столкновительные процессы распыления в металлических бинарных кластерах играют основную роль.

На рис. 2 показаны распределения среднего количества распыленных атомов металлов по времени вылета из бинарных кластеров. Согласно классическим представлениям о столкновительном распылении [12], характерное время распыления атомов при ионной бомбардировке составляет меньше 1 ps. В случае Ag<sub>13</sub> (рис. 2) можно наблюдать значительный эффект распыления в течение всего времени моделирования. Это говорит о присутствии дополнительного механизма распыления,



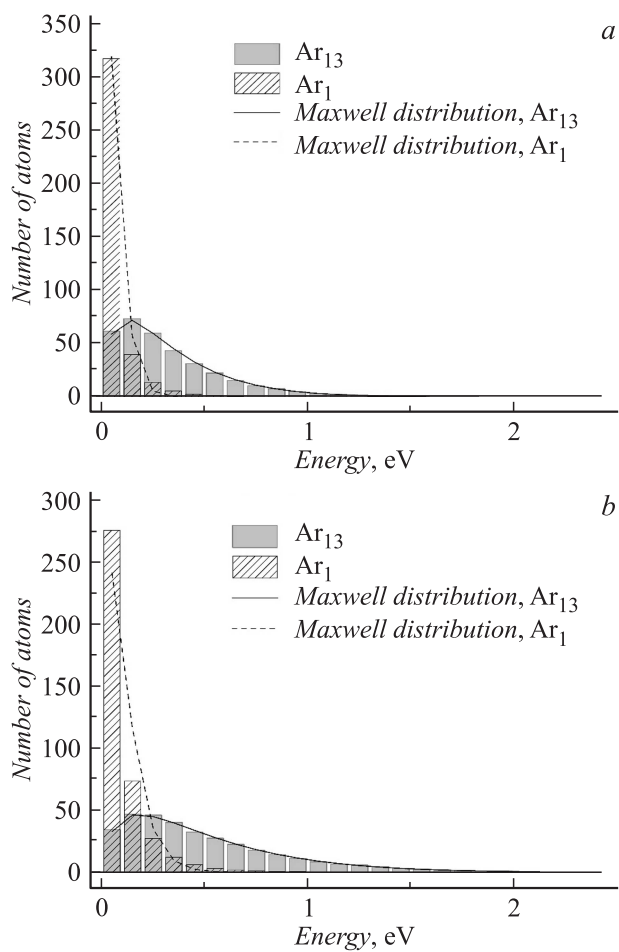
**Рис. 2.** Распределение среднего количества распыленных атомов по времени вылета из кластера: *a* — Cu–Au, *b* — Ni–Al при энергии бомбардировки 1.4 keV.

связанного в данном случае с термическим испарением атомов с поверхности мишени. Подобное явление, известное для объемного вещества, описывается моделью „теплового пика“ [13]. Согласно этой модели, в приповерхностных слоях при определенных условиях форми-

руется локальная область с высокой плотностью энергии, из которой и происходит эмиссия атомов за счет термического испарения. В случае изолированного в пространстве кластера-мишени этот эффект еще больше усиливается за счет отсутствия энергообмена с окружающей средой, исключая рассеянные атомы аргона и распыленные атомы кластера-мишени. Как показывает моделирование, дополнительный выход атомов из кластера-мишени за счет термического испарения особенно выражен в увеличении распыления алюминиевой части кластера Ni–Al, что является следствием низкой температуры плавления алюминия и существенно меньшей поверхностной энергии связи алюминия по сравнению с никелем. Сдвиг распределения для случая Ar<sub>13</sub> по сравнению с Ar<sub>1</sub> в начале временной шкалы на рис. 2 — следствие более низкой скорости бомбардирующего кластера по сравнению с единичным атомом при равных энергиях и соответственно большего времени от старта испытания до начала взаимодействия с мишенью.

На рис. 3, *a, b* построены распределения атомов в кластерах Cu–Au и Ni–Al по кинетическим энергиям при энергии бомбардировки 1.4 keV. При бомбардировке кластерами Ar<sub>13</sub> наблюдается значительное уширение диапазона энергий по сравнению с бомбардировкой единичными атомами Ar. Это говорит о частичном переходе материала кластера в жидкое состояние в первом случае. Распределения по энергиям в случае бомбардировки кластерами Ar<sub>13</sub> также демонстрируют более высокую температуру в кластере Ni–Al. Для сравнения приведены распределения Максвелла при данных температурах. Некоторое отклонение от него распределения энергий атомов мишени, полученного в результате моделирования, возможно, связано с пространственной неравномерностью нагрева двухкомпонентного кластера [13] к концу пятой пикосекунды моделирования. Видно, что при бомбардировке кластерами Ar<sub>13</sub> наблюдается большая согласованность с распределением Максвелла, поскольку налетающий кластер аргона взаимодействует с большей площадью поверхности биметаллического кластера в течение большего интервала времени, и его нагрев является более пространственно однородным. Визуализация эволюции столкновительного процесса двух кластеров во времени также показывает значительное разрушение начальной упорядоченной атомной структуры кластера-мишени.

В результате проведенного молекулярно-динамического моделирования эволюции системы „двудольный биметаллический кластер — бомбардирующий кластер аргона“ идентифицирован механизм распыле-



**Рис. 3.** Распределение атомов по кинетическим энергиям в биметаллическом кластере: *a* — Cu–Au, *b* — Ni–Al при энергии бомбардировки 1.4 keV.

ния, связанный с испарением атомов с поверхности кластера-мишени, состоящего из 390 атомов двух типов Cu–Au и Ni–Al, в результате сильного нагрева при столкновении с налетающим кластером Ar<sub>13</sub>. При этом эффект термического испарения более ярко проявляется в случае

бинарного кластера Ni–Al вследствие практически одинаково высокой эффективности передачи энергии от налетающих атомов аргона атомам обоих компонентов и их более высокой способности к взаимному перемешиванию.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Г.В. Корничу за помощь в постановке задачи исследования и активное содействие в анализе полученных результатов.

Численные расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, Троицк.

## Список литературы

- [1] *Schmidt M., Haberland H.* // *Comptes Rendus Phys.* 2002. V. 3. P. 327–340.
- [2] *Breaux G.A., Neal C.M., Cao B., Jarrold M.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 53–56.
- [3] *Hock C., Bartels C., Straßburg S.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 043 401.
- [4] *Cheng H.-P., Berry R.* // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 45. P. 7969–7980.
- [5] *Güvenc Z.B., Jellinek J.* // *Z. Phys. D.* 1993. V. 26. P. 304–306.
- [6] *Широкоград Д.В., Корнич Г.В., Буза С.Г.* // *ФТТ.* 2016. Т. 58 С. 377–383.
- [7] *Braeuer J., Besser J., Wiemer M., Gessner T.* // 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference. 2012. P. 1332–1335.
- [8] *Graeser M., Pippel E., Greiner A., Wendorff J.H.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. P. 6032–6039.
- [9] *Malerba L., Ackland G.J., Becquart C.S.* et al. // *J. Nucl. Mater.* 2010. V. 406. P. 7–18.
- [10] *Aziz R.A., Slaman M.J.* // *Mol. Clust.* 1993. V. 25. P. 343–344.
- [11] *Juslin N., Wirth B.D.* // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 432. P. 61–66.
- [12] *Sigmund P.* // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. P. 383–416.
- [13] *Sigmund P., Claussen C.* // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. P. 990–993.