

УДК 533.924

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫХ АТОМОВ АРГОНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2020 г. В. В. Сироткин<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество “Государственный научный центр Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского”, Обнинск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование столкновений с поверхностью графита и пироуглерода атомов аргона с энергией от 10 до 100 эВ. Проанализирована структура возникающих повреждений. Показано, что бомбардировка атомами аргона с энергией не более 40 эВ может приводить к удалению нанонеровностей на поверхности пироуглерода.

DOI: 10.31857/S0367676520060289

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств искусственные композитные углеродные материалы находят все более широкое применение в протезировании. В частности, пиролитический углерод (пироуглерод) служит основой для изготовления подвижных деталей искусственного клапана сердца [1]. При этом важной проблемой остается уменьшение риска тромбозом-болических осложнений после проведения хирургических операций по имплантированию таких протезов. Одним из способов решения этой проблемы является снижение шероховатости поверхностей имплантата, контактирующих с кровью.

Недавно предложенная в [2] технология, использующая так называемые пучки ускоренных нейтральных атомов (Accelerated Neutral Atom Beams – ANAB), позволяет модифицировать поверхность широкого круга материалов на атомарном уровне [2–4]. ANAB получают следующим образом [2]. Сначала формируется пучок ускоренных кластерных ионов. Для этого через небольшое сопло газ (например, аргон) под давлением впрыскивается в вакуум. В результате адиабатического расширения газ конденсируется с образованием кластеров, которые могут содержать от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. Затем с помощью скиммера осуществляется отделение кластеров от большей части некластеризованного (остаточного) газа. После че-

го ионизированные электронным ударом кластеры ускоряются. Далее, посредством присутствия в зоне за ускоряющей системой контролируемого количества атомов остаточного газа, достигается ударное разрушение разогнанных до больших скоростей кластерных ионов. Процесс генерации ANAB завершается электростатическим удалением всех заряженных частиц.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование, выполненное в [5], показало, что наряду с потоком достаточно рассеянных одиночных атомов ANAB могут содержать некоторое количество электрически нейтральных фрагментов кластерных ионов. При этом, варьируя как размеры кластерных ионов в исходном пучке, так и ускоряющее напряжение, можно управлять в ANAB средней энергией одиночных атомов, а также наличием и составом “кластерной” компоненты, тем самым меняя степень воздействия на обрабатываемую поверхность.

В данной работе на основе МД моделирования исследована возможность удаления нанонеровностей с поверхности пироуглерода с помощью аргоновых ANAB, содержащих только “атомарную” компоненту. При расчетах использовались атомы аргона, падающие на поверхность образцов по нормали с энергией ( $E$ ) от 10 до 100 эВ. При ускоряющем напряжении равном 30 кВ указанный выше диапазон энергии одиночных атомов соответствует изменению размеров произво-

дящих их однозарядных кластерных ионов в пределах от 300 до 3000 атомов.

Опубликовано достаточно много экспериментальных исследований взаимодействия малоэнергетических атомов аргона (и других благородных газов) с поверхностью графита, представленного чаще всего в форме высоко ориентированного пиролитического графита (highly oriented pyrolytic graphite) (см., например, [6–8]). При этом результаты МД моделирования подобных взаимодействий в литературе представлены весьма незначительно. Так в [9] описано МД моделирование бомбардировки поверхности графита ионами аргона с энергией 50 эВ. В этой же статье расчетные данные сравниваются с результатами экспериментов. В [10] проведен МД анализ взаимодействия с небольшой “чешуйкой” графена, лежащей на поверхности графита, ионов ксенона, имеющих энергию 500 эВ и падающих под углом  $80^\circ$  к нормали. Процесс же взаимодействия ускоренных атомов аргона с пироуглеродом не рассматривался ранее нигде.

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При МД моделировании сравнивались результаты обработки образцов из графита и пироуглерода. Образец графита с упаковкой типа АВАВ состоял из 21 слоя по 3680 атомов углерода в каждом (общее число атомов – 77280). Размеры образца составляли  $9.8 \times 9.8 \times 7.2$  нм<sup>3</sup>.

В литературе представлено несколько подходов, которые применяются для МД моделирования пироуглерода. Так, например, в [11] образцы высоко анизотропного ламинированного пироуглерода стоились с помощью визуально ориентированной атомистической реконструкции (The Image Guided Atomistic Reconstruction – IGAR). В работе [12] для формирования композита, состоящего из углеродного волокна и пироуглерода, использовалась пространственная трансформация и разрезание графитовых слоев, а так же моделировался высокотемпературный отжиг создаваемых образцов.

В данном исследовании образцы пироуглерода получались путем модификации образца графита в рамках модели, предложенной в [13]. В указанной статье рассмотрено влияние атомарной структуры базисных плоскостей на межплоскостное расстояние в турбостратной углеродной фазе, из которой в основном состоит пироуглерод. С помощью МД расчетов установлено, что экспериментально измеренное в статье увеличенное по сравнению с графитом среднее расстояние между базисными плоскостями в пироуглероде (0.343 против 0.3354 нм) можно связать с 3% недостатком атомов углерода. При этом степень разориентации базисных плоскостей слабо влияет на указанное расстояние.

Кроме образца пироуглерода, напрямую трансформированного из образца графита, исследовался образец пироуглерода, у которого дополнительно была удалена (обрезана) часть верхнего слоя.

В ходе МД моделирования были рассмотрены варианты, в которых атомы аргона наносили удары по 6 точкам на поверхности графита и 19 точкам на поверхности образцов пироуглерода. Места ударов находились в центральной части образцов. На рис. 1а изображено размещение точек удара на поверхности графита и на бездефектном участке поверхности пироуглерода. Важно отметить, что в случае точек, обозначенных как ①, ② и ③, отличие состоит в присутствии или отсутствии в подлежащем слое вблизи точки удара атома углерода. На рис. 1б отмечены зоны точек удара, расположенные на дефектных участках поверхности пироуглерода. На участке 1 были выбраны точки типа ①, ① и ③, а на участке 2 – типа ④. При этом “целевым” являлся подповерхностный слой. На рис. 1в показаны позиции точек удара, приходящиеся на атомы углерода с недостатком “соседей” и на окрестности этих атомов. Рис. 1г демонстрирует положение точек удара на краю обрезанного верхнего слоя пироуглерода. Расстояние от атомов аргона до поверхности образцов перед началом моделирования составляло 1 нм.

Рассмотрение ограниченного числа “прицельных” ударов безусловно не отражает все разнообразие возможных вариантов взаимодействия потока атомов с обрабатываемой поверхностью. Однако анализ этих отдельных случаев позволил выявить некоторые общие закономерности исследуемого процесса.

При моделировании для задания взаимодействия атомов углерода использовался потенциал AIREBO (the Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential) [14]. Взаимодействие атомов аргона и углерода описывалось потенциалом Циглера–Бирсака–Литмарка [15].

Перед моделированием соударений с помощью термостата Ланжевена производился предварительный разогрев образцов до 300 К. Длительность разогрева – 10 пс, шаг интегрирования по времени – 1 фс. После ударов атомов аргона изменение структуры образцов отслеживалось на протяжении 1 пс с шагом интегрирования по времени равным 0.1 фс. При этом нижняя четверть образцов находилась в контакте с термостатом Ланжевена при температуре 300 К. На боковых поверхностях образцов задавались периодические граничные условия. Для придания устойчивости моделируемым системам слой атомов на нижней поверхности образцов фиксировался в пространстве.

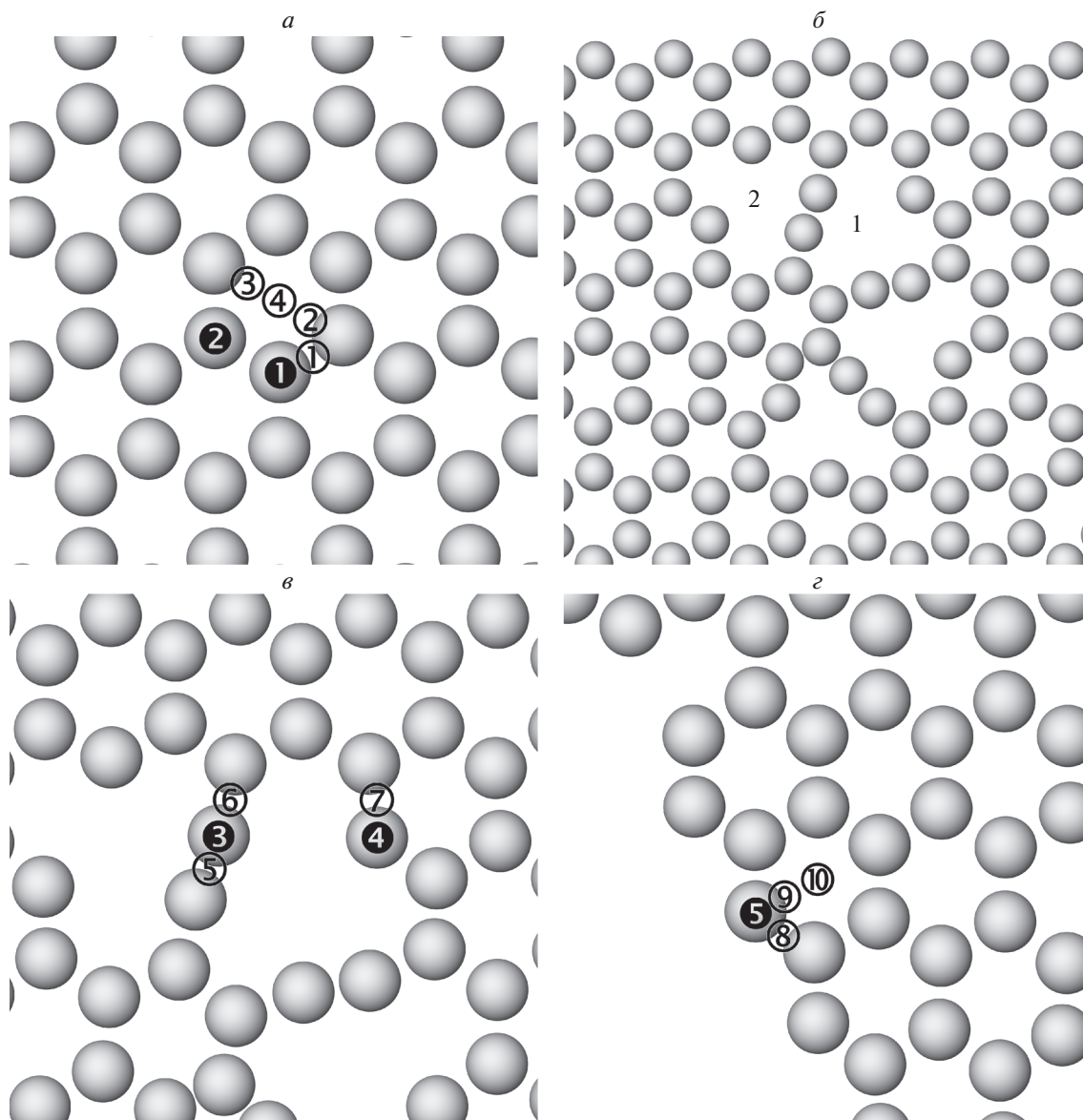


Рис. 1. Положение точек удара атомов аргона при моделировании (см. пояснения в тексте).

Расчеты проводились с помощью пакета LAMMPS (the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

МД моделирование показало, что в зависимости от энергии падающих атомов аргона их взаимодействие с слоями графита или пироуглерода может приводить к разрыву одной или нескольких связей углерод–углерод вплоть до образования свободных атомов. Кроме того, сближение углеродных атомов из соседних слоев, вызванное ударами атомов аргона, может инициировать образование межслоевых (химических) связей. При

этом чем большую энергию имеют атомы аргона, тем в большем числе слоев они способны вызвать структурные изменения.

Результаты МД расчетов представлены в таблице 1. Точки ударов (т. у.) в таблице 1 обозначены следующим образом: сначала указан тип образца (G – графит, PC – пироуглерод), потом следует буквенный индекс одного из вариантов, изображенных на рис. 1, затем приведен символ, использованный в качестве метки для точки данного типа. Изменения в структуре образцов, произошедшие под воздействием атомов аргона, отмечены в таблице 1 следующими буквенными указателями: а/А – “захват” атома аргона в межслоевом зазоре, б/В – разрыв связей углерод–углерод, не приводящий к образованию свобод-

Таблица 1. Результаты МД моделирования (см. пояснения в тексте)

Т.у.	$E, \text{эВ}$									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
G(a)①					bd		cd	c	bBdD	acD
G(a)②							c		acD	aBcdD
G(a)①		d	d				abd	ac <sup>2</sup>	ac <sup>2</sup>	ac <sup>2</sup>
G(a)②						ac	ac	a	ac	ac
G(a)③			d			abd	abd	ac	a	a
G(a)④					d	a	aD	a	AC	ABD
PC(a)①						c	bd	ac	acd	acC
PC(a)②							b	ac	ac	aBcdD
PC(a)①						bd	bd <sup>2</sup>	acd	ac	ac <sup>2</sup>
PC(a)②							a	abd	a	a
PC(a)③				d		bd	abd	ab	b	b
PC(a)④						a	a	a	a	aC
PC(61)①		a	a	a	a	a	aB	ACCD	ACCD	ACC
PC(61)①		a	a	a	a	a	aD	ACD	ACD	AC
PC(61)③		a	a	a	a	aD	aC	ABD <sup>2</sup>	ACD <sup>2</sup>	AC
PC(62)④		a	a	a	aBD	aBD	ABD	A	A	AD
PC(B)③						abd	acd	c	c	cB
PC(B)⑤			d		abd	bd	bd	cd	cd	c <sup>2</sup>
PC(B)⑥						bd	cd	cd	c <sup>2</sup> d	c <sup>2</sup> d
PC(B)④				ad	ad	ac	acD	acD	acD	acD <sup>2</sup>
PC(B)⑦			d		abd	abd	abd	abd	abd <sup>2</sup>	c <sup>2</sup>
PC(r)⑤		d	d	d		cD	cD	c	c	cD
PC(r)⑧	d	d			b		c	cdD	c <sup>2</sup> d	c <sup>2</sup> D <sup>2</sup>
PC(r)⑨					d		c	c	c	cD
PC(r)⑩						b	b	b	bBD <sup>2</sup>	bBD <sup>2</sup>

ных атомов углерода,  $c/C/C$  – выбивание атома углерода из слоя,  $d/D/D$  – формирование межслоевой связи. При этом события, относящиеся к поверхностному слою обозначены строчными буквами, к подповерхностному – прописными, а к следующему за подповерхностным – прописными с подчеркиванием. Верхний индекс рядом с буквой указывает на количество соответствующих событий.

Из данных, полученных при моделировании, следует, что пороговой для начала процесса разрушения слоев как графита, так и пироуглерода является энергия атомов аргона равная примерно 50 эВ. Данная оценка хорошо согласуется с экспериментально установленным в работе [7] значением – 47.3 эВ.

По мере роста энергии ударов размеры разрушений увеличиваются. В случае графита атомы аргона с энергией 90 эВ и более могут повреждать уже не только поверхностный, но и подповерхностный слой. Отсутствие части углеродных атомов в слоях пироуглерода делает их более проникаемыми для падающих атомов аргона. Поэтому разрушение подповерхностного слоя может наблюдаться в пироуглероде, уже начиная с тех же 50 эВ. А при энергиях 80 эВ и более повреждения могут возникать и в слое, следующим за подповерхностным. Важно отметить заметно меньшую прочность пироуглеродных слоев, наблюдаемую в зонах дефектов.

Расчеты также показали, что в рассмотренном диапазоне энергий углеродные атомы, выбитые из какого-либо слоя ударами атомов аргона, не покидают образцы, а встраиваются в этот же слой



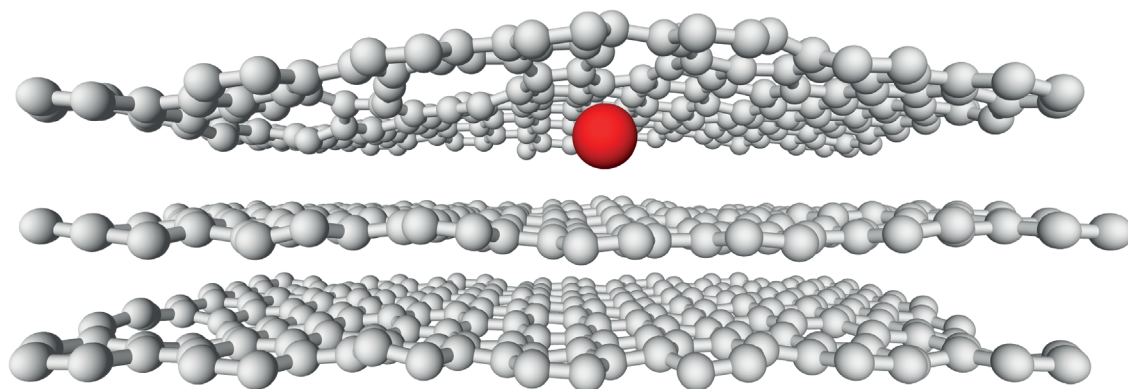


Рис. 2. Пример “захвата” атома аргона в межслоевом зазоре (вариант – PC(a)Ⓞ, 60 эВ).

или в соседний, либо оказываются вовлечены в межслоевую связь и располагаются между слоями. Рассеивание волн атомов углерода не наблюдалось даже при воздействии атомов аргона на край обрезанного верхнего слоя пирougлерода.

Следует отметить хорошее согласие данных, приведенных в таблице 1, с результатами, полученными в работе [9], в которой были проведены эксперименты по бомбардировке графита ионами аргона с энергией 50 эВ. После облучения на поверхности наблюдались дефекты в виде бугорков со средним диаметром около 2 нм. Для выяснения причин формирования подобных дефектов в этой же работе были выполнены МД расчеты по модели, близкой к используемой в данной статье. Моделирование в [9] показало, что вспучивание отдельных участков на облученной поверхности графита происходит из-за взаимодействия двух факторов: обрыва связей углерод-углерод в верхнем слое и образования связей между этим слоем и следующим за ним. Также важно указать на то, что в [9] рассматривалось последовательное воздействие на поверхность графита 90 ускоренных ионов аргона. При этом было установлено, что области вокруг уже образовавшихся дефектов становятся более склонными к появлению дополнительных повреждений, чем нетронутые участки поверхности.

Результаты, представленные в таблице 1, демонстрируют, что удары атомов аргона с энергией 20 эВ и более, приходящиеся на дефектные участки верхнего слоя пирougлерода (см. рис. 1б), приводят к “захвату” этих атомов в межслоевых зазорах. Здесь важно упомянуть для сравнения, что минимальное значение энергии, необходимое для проникновения атомов аргона сквозь бездефектный слой графита, по экспериментальной оценке, полученной в работе [7], составляет  $43.5 \pm 1.5$  эВ.

Очевидно, что отмеченное выше внедрение атомов аргона должно вызывать увеличение расстоя-

ния между слоями пирougлерода. Так в примере, приведенном на рис. 2, максимальный межслоевой зазор в окрестности “захваченного” атома аргона составляет примерно 0.56 нм.

Рост расстояния между слоями, в свою очередь, должен уменьшать энергию их связи (см., например, [17]). Поэтому, в случае если неровности на поверхности пирougлерода представляют собой набор наноразмерных “чешуек”, то при накоплении некоторого “критического” количества межслоевого аргона под этими “чешуйками”, они могут отслаиваться под воздействием продолжающих падать атомов. Препятствовать подобному ходу событий может образование в результате бомбардировки межслоевых связей. Однако как следует из таблицы 1, при энергиях, не превышающих 40 эВ, такие связи возникают только после ударов атомов аргона, приходящихся либо непосредственно по атомам углерода, либо по их ближайшим окрестностям, что в реальных условиях должно быть относительно редким явлением. Кроме того, по мере скапливания аргона в зазорах формирование межслоевых связей должно становиться все менее возможным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования взаимодействия с поверхностью графита и пирougлерода атомов аргона, падающих по нормали с энергией от 10 до 100 эВ. Рассматриваемый процесс соответствует бомбардировке образцов из указанных материалов так называемыми пучками ускоренных нейтральных атомов (Accelerated Neutral Atom Beams – ANAB). Целью исследования являлось изучение возможности нанополировки поверхности пирougлерода с помощью ANAB.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что искомым режимом ANAB обработки, приводящим к уменьшению нанощероховатости

поверхности пироуглерода, может быть облучение атомами аргона с энергией не более 40 эВ. Проведенные расчеты показали, что подобное воздействие способно вызывать отслоение неровностей, состоящих из наноразмерных “чешуек”, не приводя к иным структурным изменениям в образцах пироуглерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (соглашение № 14.579.21.0157; уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57918X0157).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вургильев Ю.С., Татаринов В.Ф.* // Хим. тверд. топл. 2000. № 3. С. 57.
2. *Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 281.
3. *Khoury J., Kirkpatrick S.R., Maxwell M. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 630.
4. *De Vido M., Walsh M.J., Kirkpatrick S. et al.* // Opt. Mat. Expr. 2017. V. 7. P. 3303.
5. *Sirotkin V.V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1172. Art. № 012076.
6. *Hoffman A., Paterson P.J.K., Prawer S.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1990. V. 51. P. 226.
7. *Marton D., Boyd K.J., Lytle T., Rabalais J.W.* // Phys. Rev. B. 1993 V. 48 P. 6757.
8. *Smith R.A.P., Smith G.C., Weightman P.* // J. Electr. Spectrosc. 2006. V. 152. P. 152.
9. *Pregler Sh.K., Hayakawa T., Yasumatsu H. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 262. P. 240.
10. *Rosandi Yu., Urbassek H.M.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 409. P. 111.
11. *Farbos B., Weisbecker P., Fischer H.E. et al.* // Carbon. 2014. V. 80. P. 472.
12. *Zhou Yu., Ye T., Ma L. et al.* // Materials. 2019. V. 12. P. 679.
13. *Боргардт Н.И., Приходько А.С., Сеibt М.* // ЖТФ. 2016. Т. 42. № 23. С. 1; *Borgardt N.I., Prihodko A.S., Seibt M.* // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. № 12. P. 1137.
14. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 14. P. 6472.
15. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* Stopping and ranges of ions in matter. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
16. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
17. *Chen X., Tian F., Persson C. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. Art. № 3046.