

УДК 537:534

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАНОРЕЛЬЕФА НА РАСПЫЛЕНИЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

© 2020 г. В. И. Шульга*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: vish008@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 14.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

В приближении парных столкновений проведено компьютерное моделирование распыления аморфного углерода при бомбардировке ионами Ag с энергией 1–10 кэВ с учетом поверхностного нанорельефа синусоидальной формы. Получены угловые зависимости коэффициента распыления мишени при различных параметрах рельефа. Результаты моделирования сравниваются с аналитическими оценками и расчетами методом Монте-Карло, основанными на теории распыления Зигмунда. Моделирование не подтвердило резкое увеличение коэффициента распыления волнообразной поверхности с ростом амплитуды рельефа, предсказанное теоретически (Макеев, Барабаши). Наблюдаются также значительные расхождения угловых зависимостей коэффициента распыления. Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: ионная бомбардировка, распыление, волнообразная поверхность, аморфный углерод, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096020120262

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностный рельеф при распылении твердых тел — следствие нестабильности поверхности в условиях ионной бомбардировки. Рельеф оказывает существенное влияние на коэффициент и другие характеристики распыления, что связано, в частности, с формированием спектра локальных углов падения при бомбардировке шероховатой поверхности. С ростом дозы облучения рельеф принимает равновесную форму, а коэффициент распыления достигает стационарного значения. В связи с этим большой интерес представляют данные о распылении статических поверхностных структур, имеющих синусоидальную и треугольную (зубчатую) форму и наблюдавшихся экспериментально при распылении различных материалов в широкой области значений энергии ионов и углов падения пучка на мишень (например, [1–5]). Такие данные необходимы при изучении дозовых эффектов в распылении, поскольку форма поверхностного рельефа и, соответственно, коэффициент распыления могут сильно зависеть от дозы облучения [3, 4].

Коэффициент распыления поверхности синусоидальной формы был подробно изучен Макеевым и Барабаши [6] в рамках теории Зигмунда [7, 8]. Показано, что коэффициент распыления $Y_{\text{яв}}$

является сложной функцией периода и амплитуды волнообразного рельефа, а также геометрических параметров пространственного распределения энергии, поглощенной вблизи поверхности в каскадах атомных столкновений. В приближении малых амплитуд задача решена аналитически. Теория [6] предсказывает резкое увеличение коэффициента распыления с ростом амплитуды рельефа, что не подтверждают экспериментальные данные [3]. Это ставит под вопрос адекватность использованной модели.

Чтобы прояснить этот вопрос, в настоящей работе проведено атомарное моделирование распыления волнообразной поверхности аморфного углерода ионами Ag с энергией 1–10 кэВ. Использована программа OKSANA, позволяющая рассчитывать каскады атомных столкновений в приближении парных соударений и получать абсолютные значения коэффициента распыления. Для сравнения аналогичные расчеты проведены методом Монте-Карло с использованием непрерывной модели распыления, лежащей в основе теории [6].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атомарное моделирование. Программа OKSANA подробно описана в предыдущих работах автора

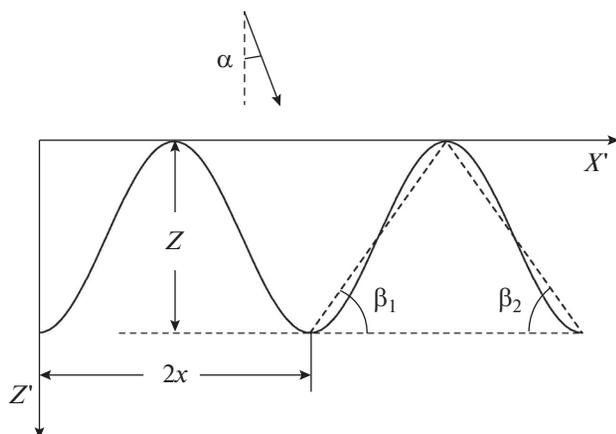


Рис. 1. Схема падения пучка ионов на волнообразную поверхность мишени. Штриховые линии – треугольный профиль, аппроксимирующий синусоидальный рельеф.

(например, [9, 10]). Она предназначена для расчета распыления кристаллических и неупорядоченных (аморфных) мишеней с учетом рельефа поверхности. Аморфная мишень моделируется вращением кристаллического атомного блока, процедура вращения повторяется от столкновения к столкновению. Классическое рассеяние при атомных столкновениях описывается экранированным кулоновским потенциалом Циглера–Бирсака–Литтмарка (ZBL) [11]. Неупругие энергетические потери при столкновении частиц рассчитываются по формуле Фирсова [12]. Остальные параметры модели аналогичны тем, что использованы в стандартном варианте программы [13].

Направление бомбардировки задается в прямоугольной системе координат, в которой оси X' и Y' лежат в плоскости поверхности мишени, ось Z' направлена внутрь мишени. Рельеф поверхности описывается двумерной синусоидальной функцией с периодом $2x$ и высотой z (рис. 1). Для корректного сравнения с теорией [6] изменения формы поверхности, вызванные ионной бомбардировкой, не учитываются (статический случай). В соответствии с общей практикой [14] на поверхности мишени задается локальный плоский потенциальный барьер высотой, равной энергии сублимации (7.41 эВ для углерода), объемная энергия связи равна нулю. При расчете траекторий частиц принято во внимание, что выбитые из мишени атомы, как и рассеянные бомбардирующие ионы, могут достигать соседних стенок поверхностного рельефа и вызывать их распыление. Коэффициент распыления Y определяется по результатам моделирования большого числа каскадов столкновений.

Расчет методом Монте-Карло. Как отмечено выше, расчеты Макеева и Барабаши [6] основаны

на теории Зигмунда [7, 8], в которой предполагается, что число распыленных атомов пропорционально энергии, поглощенной вблизи поверхности за счет упругих столкновений. С учетом этого коэффициент распыления синусоидальной поверхности вычисляли [6] путем интегрирования по поверхности поглощенной энергии, т.е. без детального расчета каскадов соударений, как описано выше. Предполагалось, что пространственное распределение поглощенной энергии имеет вид [7, 8]:

$$E_D(\delta, \xi, \eta) = \frac{\epsilon}{(2\pi)^{3/2} \sigma \mu^2} \exp\left\{-\frac{(\delta-d)^2}{2\sigma^2} - \frac{\xi^2 + \eta^2}{2\mu^2}\right\}. \quad (1)$$

Здесь E_D – плотность поглощенной энергии, δ – продольная координата точки наблюдения, ξ и η – ее поперечные координаты, ϵ – начальная энергия ионов, σ и μ – стандартные отклонения распределения в продольном и поперечном направлениях, d – расстояние от поверхности, на котором плотность поглощенной энергии достигает максимума. Полученный в [6] коэффициент распыления в общем случае имеет вид интегрального уравнения, которое требует численного решения. Большинство численных расчетов выполнено при $x = 25-100$, $z = 0-100$ и $d = 5$ нм.

Указанный теоретический подход лежал в основе расчета, проведенного в настоящей работе методом Монте-Карло. Точки прицеливания ионов равномерно распределяли по оси X' в пределах одного периода синусоиды (рис. 1). Для каждой точки прицеливания, исходя из (1), определяли энергию, поглощенную в поверхностном слое. Энергию суммировали по всем точкам прицеливания, что давало величину, пропорциональную интегральному коэффициенту распыления. Как и в [6], предполагалось, что $\sigma = d/2$ и $\mu = d/4$. Для пары аргон–углерод значение $d = 5$ нм, использованное в [6], соответствует энергии $\epsilon = 6$ кэВ [15]. Большинство расчетов настоящей работы проведено именно для этой энергии. Зависимость $d(\epsilon)$ получена в [15] с помощью программы TRIM. Контрольные расчеты по программе OKSANA в интервале 5–50 кэВ дали близкие значения этого параметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала результаты, относящиеся к случаю распыления плоской поверхности ($z = 0$). На рис. 2 показаны результаты расчетов коэффициента распыления углерода ионами Ag с энергией 6 кэВ в зависимости от угла падения пучка на мишень. Расчеты проведены путем атомарного моделирования (программа OKSANA) и методом Монте-Карло, как описано выше (кривые 1 и 2 соответственно). Теоретическую зависимость [6]

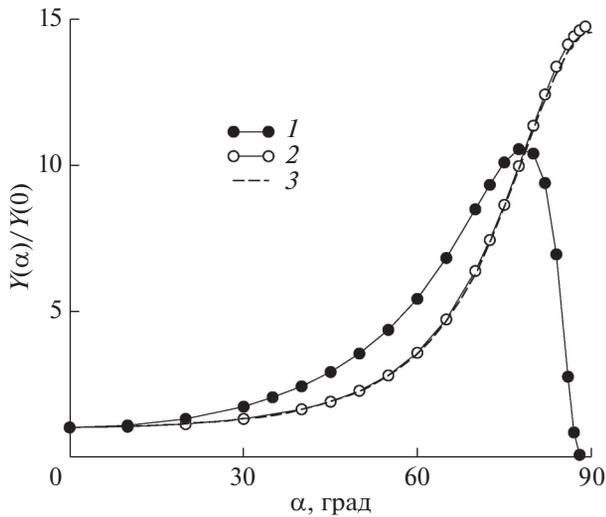


Рис. 2. Угловые зависимости коэффициента распыления плоской поверхности углерода ионами Ag с энергией 6 кэВ: 1 – расчет по программе OKSANA; 2 – расчет методом Монте-Карло; 3 – теория [6].

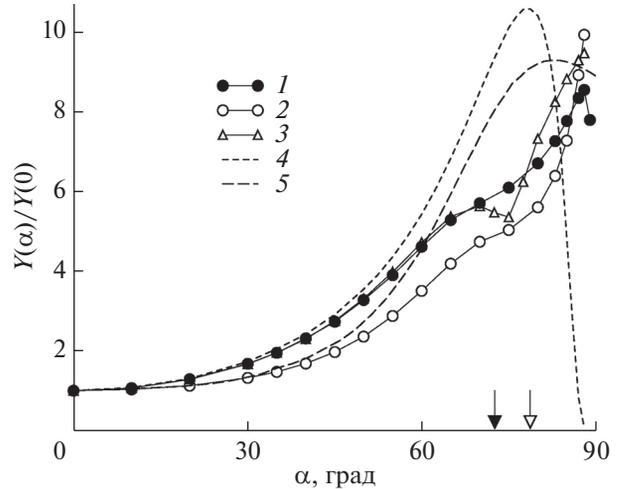


Рис. 3. Угловые зависимости коэффициента распыления синусоидальной поверхности углерода ($x = 100$ нм, $z/x = 0.2$) ионами Ag с энергией 6 кэВ: 1 – программа OKSANA; 2 – метод Монте-Карло; 3 – расчет для зубчатой поверхности (уравнения (2)); 4 – расчет для плоской поверхности (OKSANA); 5 – теория [6]. Темной и светлой стрелками отмечены углы затенения α_s для синусоидальной и зубчатой поверхностей соответственно.

демонстрирует кривая 3. Кривая 1 имеет обычный вид для такого рода расчетов (например, [14]), а именно проходит через максимум при некотором угле α_{max} (в данном случае это 78°) и снижается до нуля вблизи $\alpha = 90^\circ$. Последнее связано с отражением бомбардирующих частиц от поверхности, что препятствует передаче энергии атомам мишени и, соответственно, их распылению. Кривые 2 и 3 получены с использованием распределения (1), которое не учитывает влияния отражения, поэтому соответствующие коэффициенты распыления в области больших углов падения оказываются сильно завышенными. Совпадение кривых 2 и 3 отражает идентичность использованных моделей.

Рис. 3 аналогичен рис. 2, но получен для синусоидальной поверхности с параметрами $x = 100$ нм и $z/x = 0.2$, выбранными для сравнения с теорией [6]. Результаты атомарного моделирования, выполненного для плоской поверхности, также показаны на рис. 3 (кривая 4). Сравнение кривых 1 и 4 показывает, что при учете поверхностного рельефа наблюдается резкое подавление распыления в области углов, близких к α_{max} , и, наоборот, его усиление при скользких углах бомбардировки. Важно отметить, что в отличие от случая распыления плоской поверхности (рис. 2) результаты атомарного моделирования и расчета методом Монте-Карло (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно) качественно хорошо согласуются друг с другом, но заметно отличаются от теоретической зависимости (кривая 5).

Для интерпретации результатов моделирования (рис. 3) аппроксимируем синусоидальную поверхность симметричными треугольными зуб-

цами с углами наклона граней $\beta_{1,2} = \arctg(z/x)$ (рис. 1). Если пренебречь краевыми эффектами и захватом выбитых атомов соседними гранями, то полный коэффициент распыления зубчатой поверхности можно представить, как сумму коэффициентов распыления каждой из граней, взятых с соответствующим весом и учитывающих разницу локальных углов падения [16]:

$$Y = (1 - a) Y_0 (|\alpha - \beta_1|) + a Y_0 (\alpha + \beta_2) \quad (2a)$$

при $\alpha \leq \alpha_s$,

$$Y = Y_0 (|\alpha - \beta_1|) \text{ при } \alpha > \alpha_s, \quad (2b)$$

где $Y_0(\alpha)$ – коэффициент распыления плоской поверхности, $1 - a$ и a – вклад в распыление передней и задней граней, $a = 1/(1 + b)$, $b = (\sin \beta_2 / \sin \beta_1) [\cos(\alpha - \beta_1) / \cos(\alpha + \beta_2)]$, $\alpha_s = \arctg(x/z)$ – угол затенения.

Для $z/x = 0.2$ зависимость, рассчитанная по формулам (2), представлена на рис. 3 (кривая 3). В расчетах в качестве $Y_0(\alpha)$ была использована зависимость, найденная путем атомарного моделирования (кривая 4). Из рисунка видно, что при $\alpha < 70^\circ$ кривые 1 и 3 практически совпадают. Это означает, что в указанной области углов поведение коэффициента распыления в значительной степени определяется локальными углами падения ионов. Минимум на кривой 3 при $\alpha \sim 75^\circ$ связан с эффектом затенения части поверхности. Затенение проявляется также в случае синусоидального рельефа (кривые 1 и 2), хотя и не столь отчетливо, что естественно при плавной форме

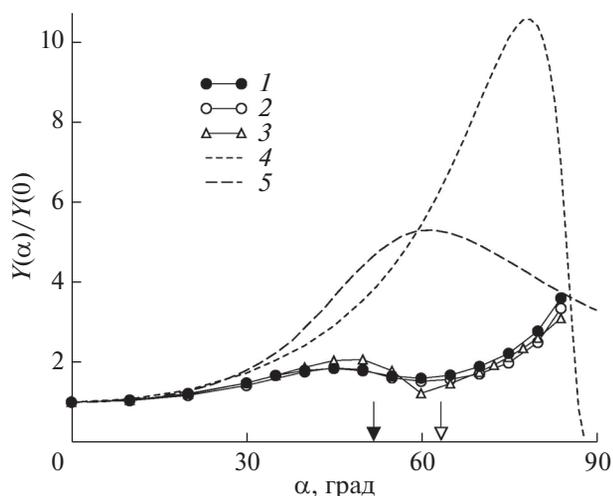


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для значения $z/x = 0.5$.

этого рельефа. Заметим, что угол затенения для синусоидальной поверхности несколько меньше соответствующего угла для зубчатой поверхности и определяется выражением [1]: $\alpha_s = \arctg(2x/\pi z)$. На рис. 3 оба угла отмечены стрелками.

Из рис. 3 следует, что расчеты, проведенные в настоящей работе тремя способами (кривые 1–3), достаточно хорошо согласуются друг с другом, но заметно отличаются от того, что предсказывает теория [6] (кривая 5). При $z/x = 0.5$ расхождение с теорией становится еще более заметным (рис. 4). Важно отметить сильное различие между кривыми 2 и 5 (рис. 3 и 4), полученными с использованием одной и той же модели распыления. Предсказанное в [6] резкое (почти в 2.5 раза) увеличение коэффициента распыления с ростом амплитуды синусоидального рельефа ($\alpha = 45^\circ$) результаты компьютерного моделирования также не подтверждают (рис. 5). Отметим, что во всех случаях (рис. 3–5) наибольшие расхождения между теорией и моделированием наблюдаются при больших значениях α и z/x , т.е. в условиях затенения части поверхности, которое в теории [6] не учитывалось. Точную причину расхождений при малых амплитудах рельефа еще предстоит выяснить, однако все указывает на то, что в [6] интегрирование поглощенной энергии по поверхности мишени проведено недостаточно аккуратно.

Хорошее согласие между результатами атомарного моделирования и расчета методом Монте-Карло (рис. 3–5) свидетельствует о том, что модель Зигмунда [7, 8] может быть с успехом использована для расчета коэффициента распыления рельефной поверхности, по крайней мере, его относительных значений. Количественные различия между результатами могут быть частично связаны с тем, что значения $\sigma = d/2$ и $\mu = d/4$,

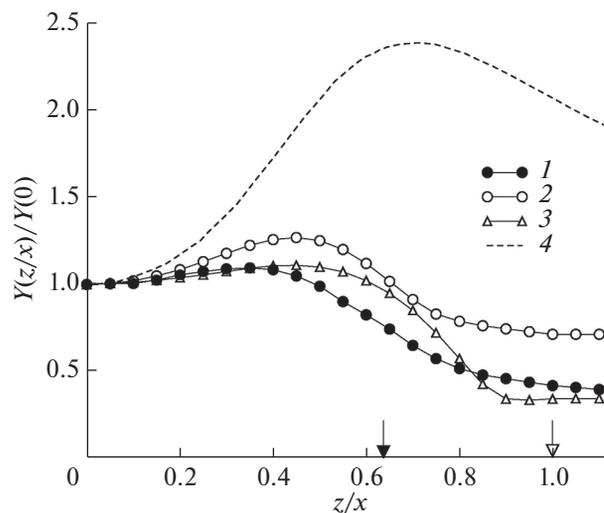


Рис. 5. Зависимости нормированного коэффициента распыления от отношения z/x ($x = 25$ нм) для синусоидальной поверхности углерода, бомбардируемой ионами Ag с энергией 6 кэВ при $\alpha = 45^\circ$: 1 – программа OKSANA; 2 – метод Монте-Карло; 3 – расчет для зубчатой поверхности (уравнения (2)); 4 – теория [6]. Темной и светлой стрелками отмечены значения z/x , соответствующие углу затенения для синусоидальной и зубчатой поверхностей.

предложенные в [6, 17] и использованные в настоящей работе, являются лишь приближенными, как и само пространственное распределение поглощенной энергии, аппроксимируемое двойной функцией Гаусса (формула (1)). Ограничения этой аппроксимации подробно рассмотрены в [18].

Для ионов Ag формирование волнообразного рельефа на поверхности углеродных материалов наблюдали экспериментально [15, 19] в области значений энергии 1–50 кэВ и углов падения 30° – 70° . В [15] было показано, что при $\alpha = 30^\circ$ период волнообразного рельефа, образующегося на поверхности пирографита, увеличивается с ростом энергии пучка ионов почти линейно. В [19] изучали распыление аморфизированного графита при углах падения $\alpha = 22^\circ$ – 80° с использованием одного и двух симметрично расположенных пучков ионов Ag с энергией 1 кэВ. Были измерены нормированные значения коэффициента распыления $Y(\alpha)/Y(22^\circ)$. Волнообразные структуры с параметрами $x \sim 10$ – 15 нм и $z/x \sim 0.1$ – 0.3 наблюдали в этой работе в интервале углов падения $\alpha = 49^\circ$ – 71° .

При сравнении с экспериментом необходимо учитывать, что форма рельефа и, соответственно, коэффициент распыления зависят от условий бомбардировки. Период и амплитуда волнообразного рельефа часто бывают связанными друг с другом, увеличиваясь или уменьшаясь одновременно [1, 5]. По этой причине при сравнении с экспериментом в качестве параметра удобно ис-

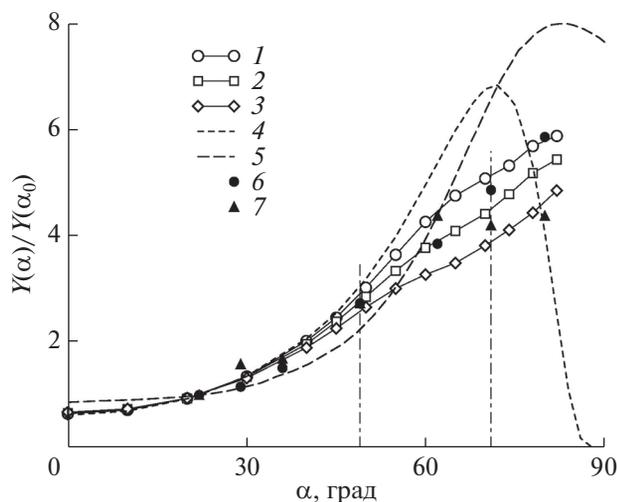


Рис. 6. Угловые зависимости коэффициента распыления углерода ионами Ag с энергией 1 кэВ, рассчитанные по программе OKSANA при разных параметрах рельефа z/x : 1 – 0.15; 2 – 0.2; 3 – 0.25 ($x = 15$ нм); 4 – расчет для плоской поверхности; 5 – теория [6] для $z/x = 0.2$; 6, 7 – эксперимент [19] с использованием одного и двух пучков ионов соответственно. Кривые нормированы при $\alpha = \alpha_0 = 22^\circ$. Вертикальными линиями отмечена область углов, в которой наблюдается волнообразный рельеф.

пользовать отношение z/x . Результаты расчета для условий эксперимента [19] приведены на рис. 6. Рисунок относится к $x = 15$ нм и показывает нормированные кривые $Y(\alpha)$, рассчитанные при трех значениях z/x . Видно, что согласие с экспериментом достигается при $z/x = 0.20 \pm 0.05$, что близко к интервалу, указанному выше. Подавление распыления рельефной поверхности в области $\alpha = 55^\circ - 75^\circ$ (рис. 6) можно связать с эффектом затенения, учитывая, что в случае синусоидальной поверхности угол затенения $\alpha_s = 78^\circ, 73^\circ$ и 69° для $z/x = 0.15, 0.20$ и 0.25 соответственно.

На рис. 6 приведена также теоретическая зависимость, рассчитанная при $z/x = 0.2$ и $d = 5$ нм. Для ионов Ag с энергией 1 кэВ величина d составляет 1.6 нм, однако, как это следует из рис. 8 [6], уменьшение d может лишь ухудшить согласие с экспериментом.

Наконец, рис. 7 отвечает условиям эксперимента [20] по распылению различных углеродных материалов ионами Ag с энергией 10 кэВ. В этой работе морфологию облученной поверхности не изучали, но были получены подробные данные о коэффициентах распыления. На рис. 7 эти данные сравниваются с результатами компьютерного моделирования и теоретическими зависимостями [6]. Как и в [6], период волнообразного рельефа полагали равным 200 нм ($x = 100$ нм), что согласуется с экспериментальными значениями этого параметра [3, 15]. Из рисунка видно, что расчет с $z/x = 0.4 - 0.6$ позволяет достаточно хоро-

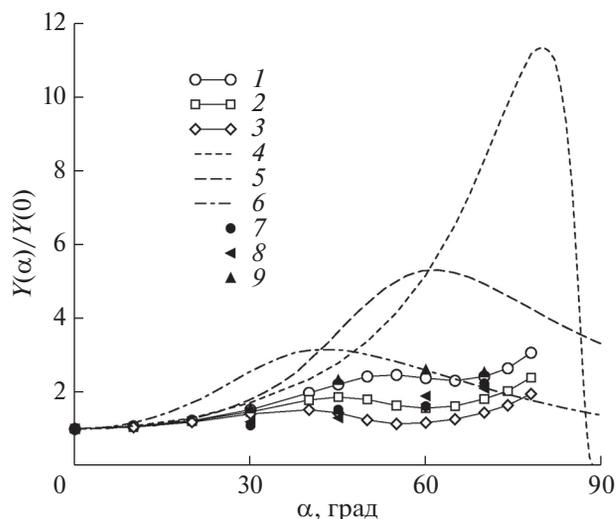


Рис. 7. Угловые зависимости коэффициента распыления углерода ионами Ag с энергией 10 кэВ. Расчет по программе OKSANA при следующих значениях z/x ($x = 100$ нм): 1 – 0.4; 2 – 0.5; 3 – 0.6; 4 – 0; 5, 6 – теория [6] при $z/x = 0.5$ и 1 соответственно; 7–9 – экспериментальные данные [20] для поликристаллического графита, стеклоуглерода и синтетического алмаза соответственно.

шо описать экспериментальные данные, чего нельзя сказать о теории. Для ионов Ag с энергией 10 кэВ максимум поглощенной энергии лежит на глубине $d = 7.6$ нм, что близко к значению $d = 5$ нм, использованному в [6]. Это оправдывает сравнение теории и эксперимента. Более высокие подгоночные значения z/x по сравнению с рис. 5 можно объяснить ростом амплитуды рельефа при увеличении энергии и флуенса облучения [1, 5]. К сожалению, в [19, 20] флуенсы не указаны, что затрудняет анализ экспериментальных результатов. Заметим, что подгоночные значения $z/x = 0.4 - 0.6$ сопоставимы со значением $z/x = 0.6 \pm 0.2$ для волнообразного рельефа, возникающего на поверхности пирографита при бомбардировке ионами Хе с энергией 10 кэВ [5].

ВЫВОДЫ

Проведены расчеты коэффициента распыления волнообразной поверхности аморфного углерода ионами аргона с энергией 1–10 кэВ. Расчеты выполнены путем моделирования каскадов атомных столкновений (программа OKSANA) и методом Монте-Карло на основе теории Зигмунда. Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии поверхностного нанорельефа на коэффициент распыления, как в сторону его увеличения, так и уменьшения по сравнению со случаем распыления плоской поверхности. Моделирование не подтверждает некоторые существенные выводы теории распыления волнообразных поверхностей,

предложенной в [6]. Недостатки теории не связаны с моделью распыления, лежащей в основе этой теории, по крайней мере, при тех параметрах поверхностных волнообразных структур, которые рассмотрены в настоящей работе. На это указывает хорошее качественное, а в некоторых случаях количественное согласие результатов атомарного моделирования и расчета, выполненного методом Монте-Карло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carter G.* // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 455. <https://doi.org/10.1063/1.369408>
2. *Adams D.P., Vasile M.J., Mayer T.M., Hodges V.C.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2003. V. 21. P. 2334. <https://doi.org/10.1116/1.1619421>
3. *Adams D.P., Mayer T.M., Vasile M.J., Archuleta K.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 2432. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.013>
4. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 4. С. 77.
5. *Takahiro K., Ozaki K., Kawatsura K. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 256. P. 972. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.103>
6. *Makeev M.A., Barabási A.-L.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2004. V. 222. P. 335. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.02.028>
7. *Sigmund P.* // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. P. 383.
8. *Sigmund P.* // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8. P. 1545.
9. *Shulga V.I.* // *Rad. Eff.* 1984. V. 82. P. 169. <https://doi.org/10.1080/00337578408215770>
10. *Shulga V.I.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2015. V. 362. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.025>
11. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* *The Stopping and Range of Ions in Solids. V. I.* New York: Pergamon, 1985. 321 p.
12. *Фурсов О.Б.* // *ЖЭТФ.* 1959. Т. 36. С. 1517.
13. *Shulga V.I., Sigmund P.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 1996. V. 119. P. 359. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00355-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00355-2)
14. *Экуитайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.
15. *Habenschlag S.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 125419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125419>
16. *Wittmaack K.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990. V. 8. P. 2246. <https://doi.org/10.1116/1.576744>
17. *Makeev M.A., Barabási A.-L.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 906. <https://doi.org/10.1063/1.120932>
18. *Hobler G., Bradley R.M., Urbassek H.M.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 205443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205443>
19. *Kovač J., Zalar A., Praček B.* // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 300. <https://doi.org/10.1002/sia.2280>
20. *Sugai I., Oyaizu M., Takeda Y. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2010. V. 613. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.10.001>

Effect of Nanoscale Surface Relief on Sputtering of Amorphous Carbon

V. I. Shulga*

Lomonosov Moscow State University, D.V. Skobeltsyn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vish008@yandex.ru

A computer simulation of the sputtering of amorphous carbon under 1–10 keV Ar ion bombardment was carried out in the binary-collision approximation taking into account the sinusoidal ripple surface nanorelief. Angular dependences of the target sputter yield for different relief parameters were obtained. Simulation results were compared with analytical estimates and Monte-Carlo calculations based on Sigmund's sputtering theory. The simulation did not confirm a sharp increase in the sputter yield with increase in the ripple amplitude predicted theoretically (Makeev, Barabási). Significant deviations in the angular dependences of the sputter yield were also revealed. Results were compared with available experimental data.

Keywords: ion bombardment, sputtering, rippled surface, amorphous carbon, computer simulation.