

О.А. Єрмоленко, Г.В. Корніч

Молекулярно-динамічне моделювання нормального бомбардування об'ємних поліетилену та пентацену низькоенергетичними іонами аргону

*Запорізький національний технічний університет,
вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, Україна, 69063*

Досліджується бомбардування об'ємних кристалів поліетилену та пентацену іонами аргону з енергією 100 еВ за допомогою молекулярно-динамічного моделювання із використанням багаточастинкового потенціалу для ковалентних зв'язків. Використовувалися мішені з поліетилену з наявністю та без загнутих ланцюжків на поверхні. Визначено кількість, різновиди та моменти вильоту розпилених молекул. Отримано кутові розподіли розпилених молекул та зворотнорозсіяних іонів. Обговорюються зміни в атомичній структурі мішеней.

Ключові слова: молекулярно-динамічне моделювання, багаточастинкові потенціали, поліетилен, пентацен, об'ємний кристал, нормальне бомбардування, розпилення.

Стаття постуила до редакції 07.05.2007; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Механізми розпилення твердих тіл достатньо добре вивчені для енергій бомбардувальних частинок у діапазонах кеВ та МеВ, зокрема з допомогою моделювання наближенням парних зіткнень і молекулярної динаміки із використанням парних потенціалів [1]. Але для моделювання процесів бомбардування багатьох матеріалів, зокрема вуглеводнів, низькоенергетичними іонами необхідно використовувати багаточастинкові потенціали, спроможні описувати ковалентні зв'язки [2].

Останнім часом зріс інтерес до вивчення напівпровідників з органічних молекул, що можуть мати широке застосування в технологіях виготовлення мікроелектронних приладів, зокрема у світлодіодах, фотогальванічних приладах та тонкоплівкових транзисторах [3]. Найбільш перспективними для дослідження у цьому напрямку сполуками є такі ароматичні полівуглеводні, як антрацен, тетрацен, пентацен [3-5].

Поліетилен є достатньо простим полімером і успішно вивчається за допомогою методів моделювання Монте Карло та молекулярної динаміки [6-8].

Виконані дослідження присвячені молекулярно-динамічному моделюванню нормального бомбардування об'ємних кристалів поліетилену і пентацену іонами Ag з енергією 100 еВ із застосуванням багаточастинкового потенціалу для

вуглеводнів із описом ковалентних зв'язків.

I. Молекулярно-динамічна модель

Для моделювання розпилювання поліетилену було обрано мішені на основі орторомбічного кристалу поліетилену [8] з наявністю та без загнутих ланцюжків атомів на поверхні. Мішені містили 4050 та 3600 атомів, відповідно. Елементарна комірка орторомбічного кристалу поліетилену мала розміри $7,417 \text{ \AA} \times 4,945 \text{ \AA} \times 2,547 \text{ \AA}$ і містила 12 атомів. Вісь c елементарної комірки було направлено вертикально, а вісі a і b паралельно краям області моделювання, вздовж котрих було застосовано періодичні крайові умови [9]. Розмір кристалу складав $5 \times 6 \times 10$ елементарних комірок. Ланцюжки поліетилену було обрізано в основах кристалу, поверхня кристалу була вкрита загнутими ланцюжками, кожний з яких складався з п'яти сегментів CH_2 . Загнуті ланцюжки були створені додаванням атомів С та Н у відповідні позиції на місцях обриву ланцюжків із наступною оптимізацією структури за умови нерухомих атомів кристалу. Отримана конфігурація атомів у загнутих ланцюжках добре погоджується зі структурою загнутих ланцюжків на поверхні шаруватого кристалу поліетилену [10].

Мішень з пентацену являла собою об'ємний кристал пентацену триклинної структури [4] з елементарною коміркою $6,14 \text{ \AA} \times 7,93 \text{ \AA} \times 16,13 \text{ \AA}$ та

кутами $\alpha = 101,9^\circ$ $\beta = 112,6^\circ$ $\gamma = 85,5^\circ$. Така елементарна комірка містила 72 атоми. Кристал мав розмір $6 \times 5 \times 2$ елементарних комірок, тобто складався з двох шарів молекул і був орієнтований таким чином, що бомбардування іонами виконувалося у напрямку, перпендикулярному цим шарам, в двох інших напрямках було застосовано періодичні крайові умови [9]. Загальна кількість атомів в мішені з пентацену дорівнювала 4320.

У моделі мішеней також було додано дисипативну зону в нижній частині області моделювання. Для поліетилену в початковий момент часу ця зона охоплювала шар товщиною в одну елементарну комірку кристалу, для пентацену в дисипативній зоні знаходилося одне кільце атомів вуглецю кожної з молекул нижнього шару.

Потенціалами міжатомної взаємодії було обрано багаточастинковий потенціал Бреннера для вуглеводнів з другою параметризацією [11] і потенціал Ціглера-Бірзака-Літмарка [1] для опису взаємодії бомбардувальних іонів із кристалом і для опису енергетичних зіткнень на малих відстанях. Для інтегрування рівнянь руху використовувалася схема Верле [1] з адаптивним кроком за часом, що не перевищував 0,5 фс. Для кожної з трьох мішеней виконано моделювання 1000 поодиноких актів бомбардування іонами Ag з енергією 100 еВ. Початкові координати бомбардувального іона генерувались за допомогою двовимірної псевдовипадкової послідовності, яку описано в [12]. Тривалість моделювання кожного з актів бомбардування складала 2 пс за модельним часом.

II. Результати моделювання та їх обговорення

Для поліетилену з загнутими ланцюжками коефіцієнт розпилення склав 1,19 атомів/іон, для поліетилену без загнутих ланцюжків – 2,41 атомів/іон, для пентацену – 0,35 атомів/іон. У випадку бомбардування поліетилену явище зворотного розсіювання іонів було майже відсутнє, натомість під час розпилення пентацену спостерігалось слабе зворотне розсіювання з коефіцієнтом $\sim 0,04$ атомів/іон.

Для всіх трьох мішеней у виході розпилення сполук міститься велика кількість атомарного водню, зокрема для поліетилену з загнутими ланцюжками та

пентацену за сумарною масою виходу атомарний водень переважає. Із співвідношення кількостей атомів вуглецю та водню (табл. 1) випливає, що мішень на основі пентацену карбонізується значно інтенсивніше, ніж мішень на основі поліетилену. Наявність загнутих ланцюжків атомів сприяє карбонізації мішені на основі поліетилену переважно за рахунок збільшення виходу атомарного водню.

Розподіл розпилення сполук за масою представлений на рис. 1. Для поліетилену незалежно від наявності загнутих ланцюжків атомів за сумарною масою виходу переважає етилен C_2H_4 , за кількістю розпилення молекул етилен переважає для мішені з поліетилену без загнутих ланцюжків атомів і посідає другу позицію після атомарного водню для мішені на основі поліетилену з загнутими ланцюжками. Наявність загнутих ланцюжків атомів на поверхні кристалу поліетилену різко зменшує вихід вуглеводнів виду C_xH_{2x-y} , де $1 < x < 5$ і $y = 0..2 \cdot x - 1$. На вихід вуглеводнів виду CH_y , де $y = 2,3$ наявність загнутих ланцюжків впливає слабо. Варто зазначити, що під час моделювання бомбардування поліетилену було зафіксовано акт виходу циклогексену, що утворився переважно з атомів загнутої частини ланцюжка на поверхні кристалу. Для мішені на основі пентацену за загальною масою виходу переважає етин C_2H_2 , за кількістю розпилення сполук переважає атомарний водень, кількість молекулярного водню є порівняно незначною.

Графіки залежностей маси розпилення молекул від часу розпилення та сумарні маси розпиленої речовини за періоди часу тривалістю 0,1 пс наведені для поліетилену на рис. 2. Під час бомбардування поліетилену найбільший за масою вихід припадає на період з 0.2 пс до 0.6 пс, після чого для поліетилену з загнутими ланцюжками атомів на поверхні настає період рівномірного за часом розпилювання атомарного і молекулярного водню, фрагментів

Таблиця 1

Співвідношення кількості атомів вуглецю та водню

Співвідношення кількостей атомів Н:С	Поліетилен	Поліетилен без загнутих ланцюжків	Пентацен
Серед розпилення атомів	3,527:1	2,455:1	3,519:1
У мішені до бомбардування	2:1	2:1	1:1,571

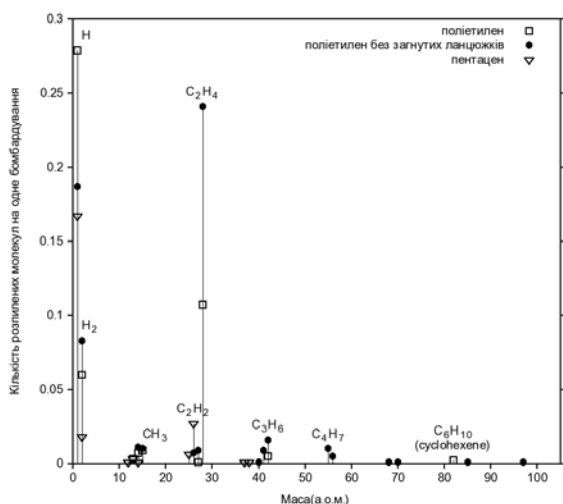


Рис. 1. Розподіл розпиленних сполук за масою.

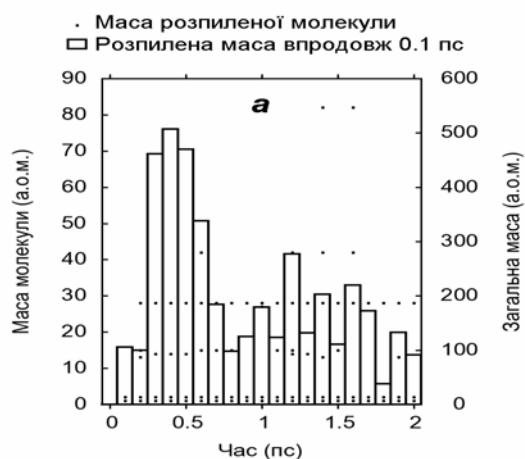


Рис. 2 (а). Залежність маси сполук від часу розпилення і сумарні маси виходу за періоди тривалістю 0,1 пс для мішені на основі поліетилену з наявністю з загнутих ланцюжків атомів на поверхні.

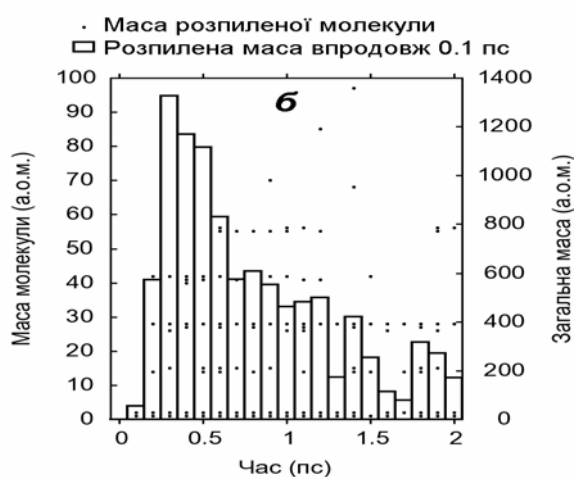


Рис. 2 (б). Залежність маси сполук від часу розпилення і сумарні маси виходу за періоди тривалістю 0,1 пс для мішені на основі поліетилену без загнутих ланцюжків атомів на поверхні.

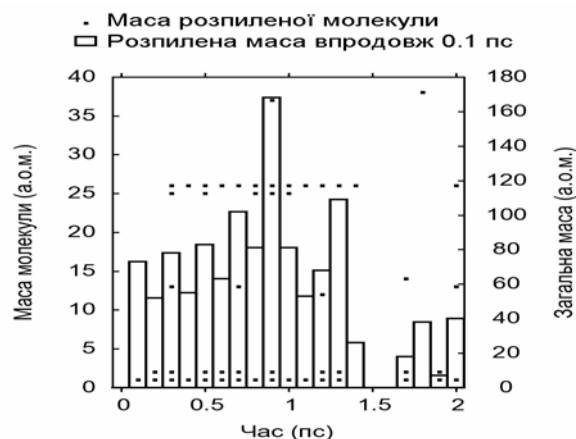


Рис. 3. Залежність маси сполук від часу розпилення і сумарні маси виходу за періоди тривалістю 0,1 пс для мішені на основі пентацену.

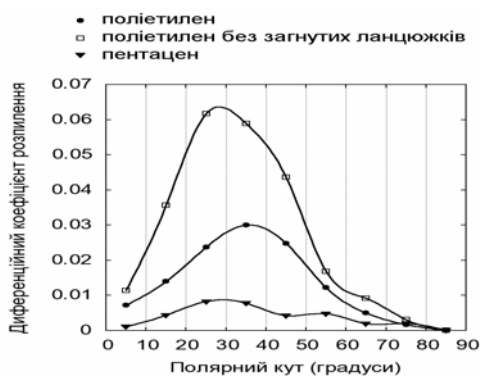


Рис. 4. Залежність диференційних коефіцієнтів розпилення від полярного кута з роздільною здатністю 10° (інтерпольовано сплайнами).

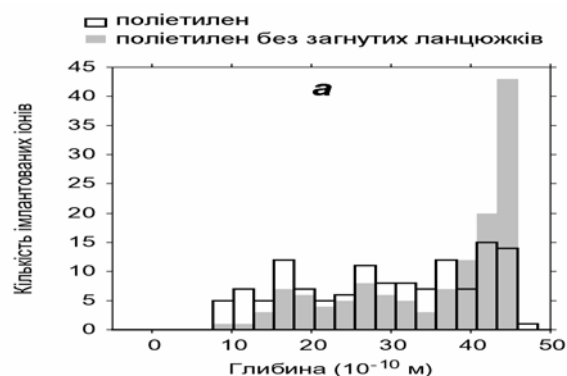


Рис. 5 (а). Залежність кількості імпантованих іонів від глибини імпантації для поліетилену.

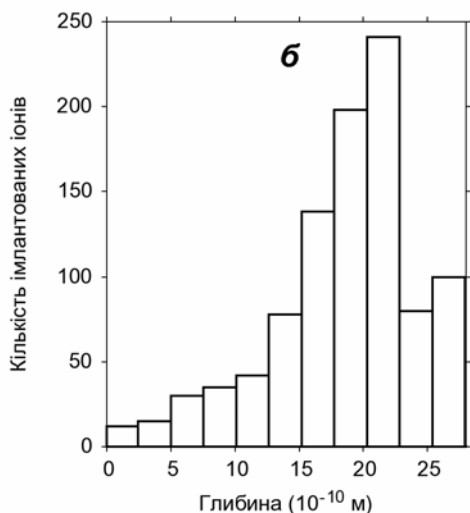


Рис. 5 (б). Залежність кількості імпантованих іонів від глибини імпантації для і пентацену.

ланцюжків C_2H_3 і C_2H_4 , а також невеликої кількості радикалів типу CH_y , та C_3H_y . Для поліетилену без загнутих ланцюжків атомів період з 0,5 пс по 1,2 пс характеризується розпиленням більш великих фрагментів ланцюжків атомів виду C_3H_y і C_4H_y . Розпилення найбільш важких сполук спостерігалось після 1,3 пс. Для поліетилену з загнутими ланцюжками атомів це був циклогексен (момент розпилення 1,6 пс), для поліетилену без загнутих ланцюжків – фрагмент ланцюжка C_7H_{13} (момент розпилення 1,4 пс).

Процес розпилення під час бомбардування мішені на основі пентацену (рис. 3) активно відбувається до 1,4 пс. До моменту 0,3 пс відбувається розпилювання винятково атомарного і молекулярного водню. Розпилення радикалів виду C_2H та етину C_2H_2 відбувається в період з 0,3 пс по 1,3 пс.

Залежності диференційних коефіцієнтів розпилення від полярного кута, відрахованого від нормалі до поверхні наведені на рис. 4. Для всіх трьох мішеней ці залежності приймають найбільші значення в інтервалі кутів від 20° до 40° , для мішені на основі пентацену залежність також має слабкий локальний максимум при 55° . Залежність диференційного коефіцієнту зворотного розсіювання іонів для пентацену має найбільше значення при 15° від нормалі до поверхні.

Під час аналізу результатів моделювання бомбардування поліетилену виявилось, що значна

частина іонів імпантується у частину мішені, що відповідає дисипативній зоні. Тому для отримання більш точних результатів для глибини імпантації іонів було додатково виконано моделювання 130 актів бомбардування обох мішеней з поліетилену на основі кристалу розміром $5 \times 6 \times 20$ комірок, тобто вдвічі більшого розміру у напрямку бомбардування. Такі мішені з наявністю та без загнутих ланцюжків на поверхні містили 7650 та 7200 атомів, відповідно. Отримані при цьому залежності кількості іонів від глибини імпантації зображені на рис. 5 (а). Для поліетилену нульове значення глибини відповідає межі поверхні кристалу незалежно від наявності на цій поверхні загнутих ланцюжків. У випадку поліетилену без загнутих ланцюжків атомів на поверхні велика кількість іонів, імпантованих у частину мішені, що відповідає дисипативній зоні, вказує на значне каналювання при проникненні іонів до кристалу. Залежність кількості іонів від глибини імпантації для пентацену зображена на рис. 5 (б). Слід зауважити, що найбільша частка іонів імпантується біля межі шарів молекул пентацену, а саме у верхню частину нижнього шару молекул.

Висновки

Досліджено процес нормального бомбардування об'ємних кристалів поліетилену і пентацену іонами аргону з енергією 100 eV за допомогою методу молекулярної динаміки із використанням багаточастинкового потенціалу для ковалентних зв'язків. Поліетилен розпилюється значно інтенсивніше, ніж об'ємний пентацен. Відсутність загнутих ланцюжків на поверхні поліетилену значно підвищує вихід розпилення та, водночас, запобігає карбонізації. Пентацен карбонізується значно інтенсивніше, ніж поліетилен. Явище зворотного розсіювання іонів у випадку бомбардування поліетилену майже відсутнє. Для поліетилену за сумарною масою виходу переважає етилен, для пентацену - етин C_2H_2 . Досліджено залежності маси розпилених сполук від часу розпилення, а також їх кутові розподіли. У випадку бомбардування пентацену найбільша частка іонів імпантується у верхню частину нижнього шару молекул. Під час бомбардування поліетилену без наявності загнутих ланцюжків на поверхні спостерігається значне каналювання.

Єрмоленко О.А. – аспірант;

Корніч Г. В. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] W. Eckstein. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Springer-Verlag, Berlin, 296 p. (1991).
- [2] K. Nordlund, E. Salonen, J. Keinonen and C. H. Wu. Sputtering of hydrocarbons by ion-induced breaking of chemical bonds // *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, **180**(1-4), pp. 77-84 (2001).
- [3] G. Horowitz. Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*, **10**(5), pp. 365-377 (1999).

- [4] G.A. de Wijs, C.C. Mattheus, R.A. de Groot, T.T.M. Palstra. Anisotropy of the mobility of pentacene from frustration // *Synthetic Metals*, **139**(1), pp. 109-114 (2003).
- [5] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki. Structural studies on highly ordered and highly conductive thin films of pentacene // *J. Appl. Phys.*, **72**(11), pp. 5220-5225 (1992).
- [6] V. Vao-soongnern, R. Ozisik, W.L. Mattice. Monte Carlo Simulation of the Structures and Dynamics of Amorphous Polyethylene Nanoparticles // *Macromolecular Theory and Simulations*, **10**(5), pp. 553-563 (2001).
- [7] K. Fukui, B.G. Sumpter, M.D. Barnes, D.W. Noid, J.U. Otaigbe. Molecular dynamics simulation of the thermal properties of nano-scale polymer particles // *Macromolecular Theory and Simulations*, **8**(1), pp. 38-45 (1999).
- [8] K. Beardmore, R. Smith. Ion bombardment of polyethylene // *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, **102**(1-4), pp. 223-227 (1995).
- [9] M.P. Allen (Author), D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, USA, 408 p. (1989).
- [10] D.H. Reneker, P. H. Geil. Morphology of Polymer Single Crystals // *J. Appl. Phys.*, **31**(11), pp. 1916-1925 (1960).
- [11] D.W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*, **42**(15), pp. 9458-9471 (1990).
- [12] P. Bratley, B.L. Fox, H. Niederreiter. Implementation and tests of low-discrepancy sequences // *ACM Trans. Model. Comp. Sim.*, **2**(3), pp. 195-221 (1992).

O.A. Yermolenko, G.V. Kornich

Molecular Dynamics Simulation of Normal Bombardment of Bulk Polyethylene and Pentacene by Low-Energy Ar Ions

Zaporizhzhya National Technical University, Zhukovsky street, 64, Zaporizhzhya, Ukraine, 69063

The bombardment of bulk crystals of polyethylene and pentacene by 100 eV argon ions is examined using molecular dynamics simulation incorporating many-body covalent bonding potential. Polyethylene targets with and without chain folds are used. The number, type and escape time of ejected molecules are quantified. Angular distributions of sputtered molecules and backscattered ions are obtained. Changes in the atomic structure of targets are discussed.

Keywords: molecular-dynamics simulation, many-body potentials, polyethylene, pentacene, bulk crystal, normal bombardment, sputtering.