

# Impakt-Simulationen auf der Mikro- bis Nanometerskala

J. Gspann, IMT; M. Hase, Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt; Y. Yamaguchi, IMT und Tokyo University, Department of Mechanical Engineering

Durch den Aufprall hochbeschleunigter Atomcluster können Oberflächen im Nanometermaßstab modifiziert werden. Die Aufprallenergie wird sehr nah an der Materialoberfläche in kinetische Energie der Bewegung des Oberflächenmaterials umgesetzt und schließlich thermalisiert. Dabei auftretender Materialverlust führt bei länger anhaltendem Bombardement mit hochenergetischen Clustern zur Erosion der Oberfläche. Durch Abdecken von Oberflächenbereichen mit Hilfe einer Schablone, oder Maske, lässt sich die Oberfläche strukturieren, mit bewegten Masken sogar dreidimensional. Es zeigt sich, dass die Erosion mit Clustern zu sehr glatten Oberflächen, mit Rauigkeiten im Bereich von einem Nanometer, führt [1].

Die entscheidenden physikalischen Vorgänge beim Aufprall eines Clusters von etwa 1000 Atomen und einer kinetischen Energie von 100 keV dauern nur wenige Pikosekunden ( $10^{-12}$  Sekunden) und lassen sich nicht direkt beobachten. Die Aufschlagsgeschwindigkeit der Cluster liegt oberhalb von 10 km/s und ist im Labor mit makroskopischen Projektilen unerreichbar. Nur der Aufschlag von Meteoriten auf die Erde vollzieht sich mit ähnlichen Geschwindigkeiten. Die Folgen von Meteoriteneinschlägen, d. h. von Megatonnen-Phänomenen im Kilometer-Maßstab, können also allein zum Vergleich mit den nanometerskaligen Folgen von Clusterimpakten herangezogen werden! Dabei zeigt sich jedoch – vielleicht überraschenderweise – dass auch beim Meteoriteneinschlag wesentliche Vorgänge

noch nicht hinreichend verstanden werden [2].

Es lohnt sich also der Versuch, die Clusterimpakte durch Simulationsrechnungen genauer zu verstehen. Im folgenden werden solche Rechnungen vorgestellt, bei denen die Bewegung jedes einzelnen der beteiligten Atome unter der Wirkung der Kräfte der es umgebenden Atome verfolgt wird. Solche Simulationen werden als molekulardynamische (MD-) Rechnungen bezeichnet und werden hier für den Überschall-Impakt von Argon- bzw. Kohlendioxid-Clustern auf Diamant wiedergegeben.

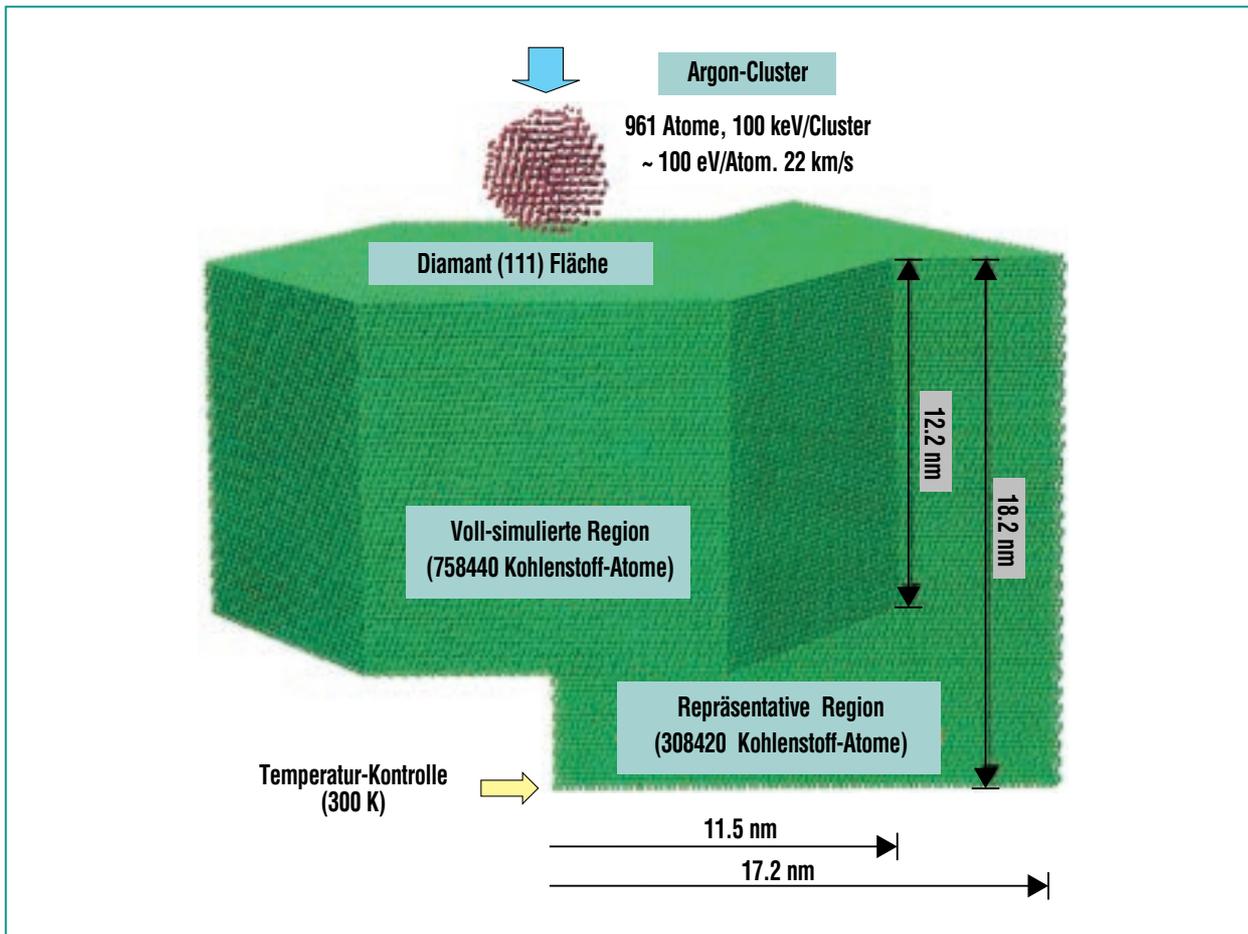
Bei größeren Projektilen mit Durchmessern von einigen Mikrometern wird die Zahl der im Projektil enthaltenen Atome um einen Faktor  $10^9$  größer und eine MD-Simulation undurchführbar. Projektilen dieser Größenordnung, wenn auch mit wesentlich geringerer Aufprallgeschwindigkeit, gewinnen zunehmend an Bedeutung, z. B. bei Tintenstrahldruckern oder Pikoliter-Dispensern [3]. Zu ihrer Behandlung müssen andere Simulationsmethoden entwickelt werden, die entweder von den kontinuumsmechanischen Navier-Stokes-Gleichungen oder von der Boltzmann-Gleichung der kinetischen Gastheorie ausgehen, aber explizit die Oberfläche des Tropfens berücksichtigen [3]. Beispiele für solche Simulationen werden im folgenden gezeigt, um auf die Verwandtschaft der Aufprallphänomene aufmerksam zu machen.

Diese etwas makroskopischeren Simulationsverfahren könnten aber auch dann nützlich sein,

wenn aufgrund quantenmechanischer Effekte die atomare Struktur der Tropfen „verwischt“ wird. Das ist bei Clustern der Heliumisotope der Fall. Impaktvorgänge auf solche Cluster lassen sich möglicherweise durch die kontinuumsmechanischen Simulationen verstehen und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen.

## Cluster-Krater Simulation

Die molekulardynamische Simulation besteht in der Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen für alle beteiligten Atome. Die Kraft zwischen je zwei Atomen ergibt sich aus der Ortsableitung des sogenannten interatomaren Wechselwirkungspotentials, das man für die Simulation kennen oder annehmen muß. Im vorliegenden Fall mit Clustern aus Argonatomen oder Kohlendioxidmolekülen und Diamant, d. h. Kohlenstoff, als Oberflächenmaterial interessieren Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff(C)-, Sauerstoff(O)- und Argon(Ar)-Atomen. Für die raumwinkelabhängige C-C-Wechselwirkung kann ein empirisches Potential (Brenner) [4] verwendet werden. Für die C-O- und die O-O-Wechselwirkung wird dieses Potential entsprechend den jeweiligen Bindungswinkeln und -energien angepasst. Für die Ar-Ar- und die Ar-C-Wechselwirkung werden winkelunabhängige Potentiale (Lennard-Jones) benutzt. Die genauen Potentialparameter sind an anderer Stelle nachzulesen [5].



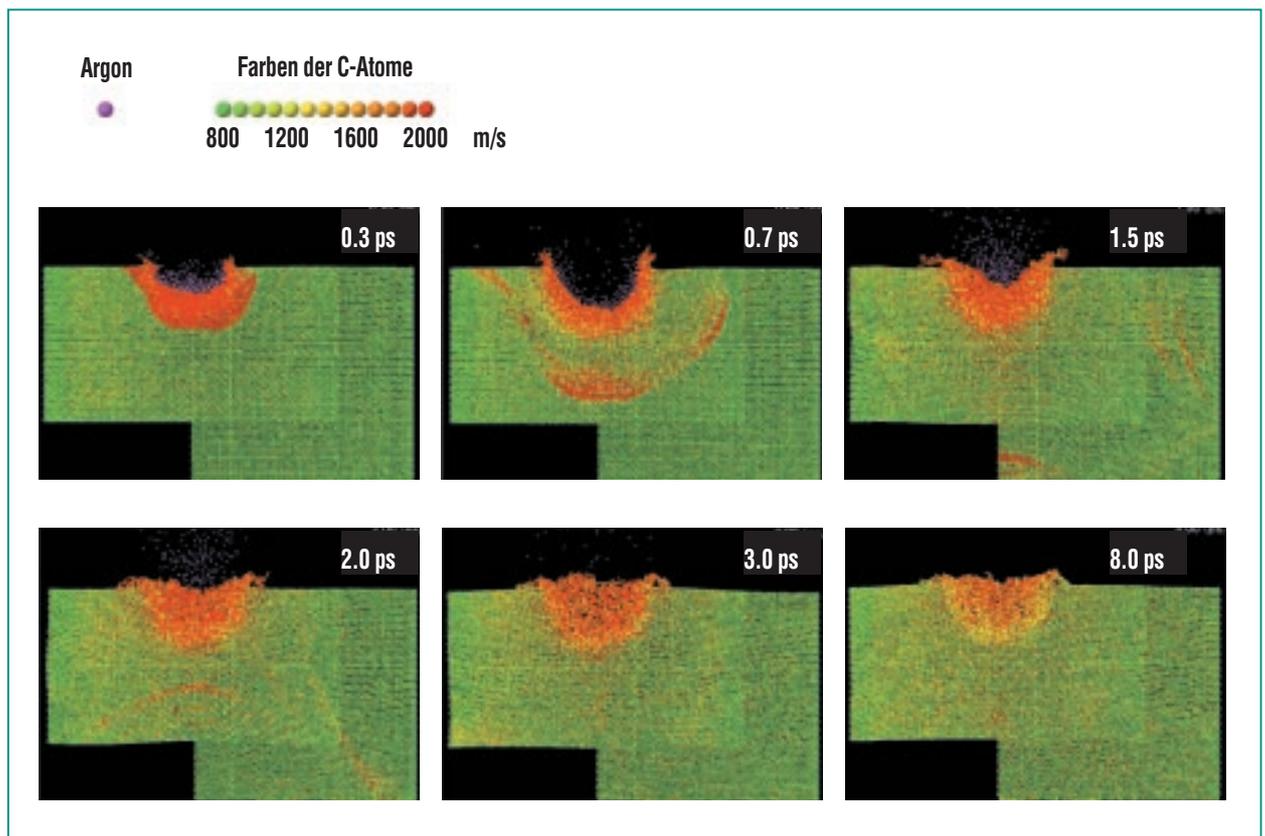
**Abb. 1:** Das simulierte System setzt sich zusammen aus dem hochbeschleunigten Cluster, hier bestehend aus 961 Argonatomen, und einem einkristallinen Diamanten, auf dessen härteste Oberfläche [(111)-Fläche] der Cluster mit einer kinetischen Energie von 100 keV aufschlägt. Die innere Säule mit sechseckigem Querschnitt geht voll in die Simulation ein, während von der umgebenden Region nur ein repräsentatives Sechstel simuliert wird.

Bei molekulardynamischen Simulationen ist stets die Behandlung der Grenzen des ausgewählten Materialbereiches problematisch, wenn das System nicht von vornherein nur eine beschränkte Zahl von Atomen, wie z. B. bei einem Molekül, umfasst. Im hier vorliegenden Fall wurde das betrachtete System möglichst groß gewählt. Die Abb. 1 zeigt das behandelte System, das aus dem hochbeschleunigten Cluster mit 961 Ar-Atomen oder 960 CO<sub>2</sub>-Mo-

lekülen und einem Ausschnitt aus einem einkristallinen Diamanten besteht, auf dessen härteste Oberfläche (eine (111)-Fläche) der Cluster aufschlägt. Der Diamant ist unterteilt in eine innere Säule mit sechseckigem Querschnitt und eine äußere Region, von der nur ein repräsentatives Sechstel simuliert wird. Die Bewegungsgleichungen werden mit Zeitschritten von 0,2 fs ( $10^{-15}$  s) während der ersten beiden Piko-

sekunden und danach von 0,5 fs integriert.

Abb. 2 zeigt Schnappschüsse aus der Simulation für den Impact eines Ar-Clusters mit 100 keV kinetischer Energie, das entspricht einer Aufprallgeschwindigkeit von etwa 22 km/s. Zur Verdeutlichung ist nur eine 1nm dünne Scheibe des Diamanten parallel zur Einfallrichtung des Clusters gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass nach etwa 0,7 ps ein etwa halbkugeliger Krater ausgebildet



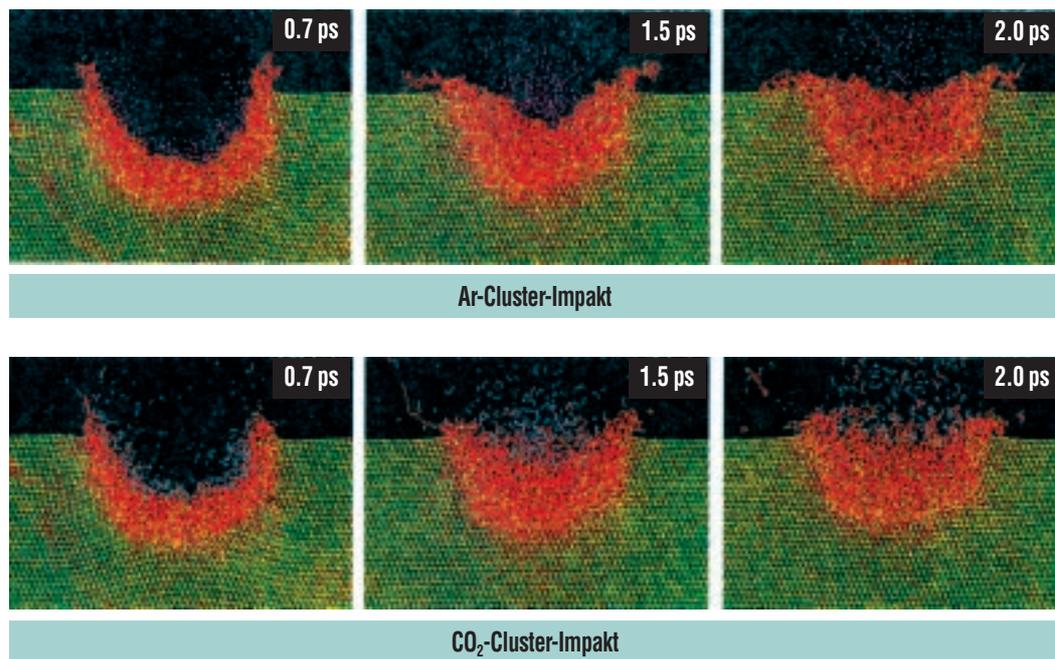
**Abb. 2: Momentaufnahmen aus der Simulation des Aufschlags eines Ar-Clusters mit 961 Atomen. Gezeigt werden Scheiben parallel zur Einfallsrichtung und 1 nm stark. Nach 0.7 ps ist ein etwa halbkugelförmiger Krater im Diamant deutlich ausgebildet und Schockwellen laufen ins Material. Nach 1.5 ps ist der Krater aber schon fast wieder aufgefüllt, obwohl die reflektierte Schockwelle die Kraterregion noch nicht wieder erreicht hat.**

ist und Schockwellen in die Tiefe des Materials laufen. Tiefrot gefärbte C-Atome haben eine Geschwindigkeit von 2 km/s oder mehr. Die Geschwindigkeit der Schockwelle lässt sich zu etwa 14-15 km/s bestimmen. Das ist etwas langsamer als die reale Schallgeschwindigkeit in Diamant von etwa 18 km/s. Der Kraterdurchmesser beträgt etwa 6 nm und ist gut im Einklang mit einer empirischen Formel, die aus makroskopischen ballistischen Experimenten abgeleitet wurde [6]. In solchen makroskopischen Experimenten bleiben die Krater al-

lerdings permanent erhalten, während der simulierte Cluster-Impakt-Krater sich rasch wieder auffüllt. Bereits nach 2 ps ist der Krater wieder fast völlig relaxiert und zwar bevor die am Boden der Simulationszelle reflektierte Schockwelle die Kraterregion wieder erreicht hat. Damit ist erstens gezeigt, dass die Kraterrelaxation nicht durch die reflektierte Schockwelle verursacht wird, und zweitens, dass das simulierte System für diese Aussage genügend groß gewählt wurde. Die Relaxation der Impaktkrater erklärt die experimen-

tell beobachtete geringe Rauigkeit der clustererodierten Oberflächen.

Für die Mikrostrukturierung von Diamant verwenden wir aber vorzugsweise CO<sub>2</sub>-Cluster, bei deren Aufprall auch eine chemische Komponente der Erosion ins Spiel kommt. Die CO<sub>2</sub>-Moleküle werden beim Aufprall dissoziiert, sodass atomarer Sauerstoff entsteht, der den Diamanten chemisch angreifen kann. Wir sprechen deswegen von „reactive accelerated cluster erosion“, abgekürzt RACE. Dabei können aus einem CO<sub>2</sub>-Molekül und einem



**Abb. 3: Die Kraterrelaxation verläuft bei Ar- und bei CO<sub>2</sub>-Cluster-Impakten fast gleich. Die Krateroberfläche ist nach einem Argon-Cluster-Impakt jedoch glatter und kompakter als nach einem CO<sub>2</sub>-Cluster-Impakt.**

C-Atom des Diamanten zwei Moleküle Kohlenmonoxid entstehen, das als flüchtiges Gas abgepumpt werden kann.

Für die molekulardynamische Simulation sind die beiden Arten von Clustern zunächst ziemlich ähnlich: das Molekulargewicht von CO<sub>2</sub> beträgt 44, das von Argon 40. In beiden Clustern werden die Konstituenten durch die relativ schwachen intermolekularen Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) zusammengehalten. Wie weit ähneln sich dann auch die Aufprallprozesse von Argon- und Kohlendioxid-Clustern?

Abb. 3 zeigt einen Vergleich entsprechender Simulationsrechnungen. Zunächst scheint die Kraterbildung fast identisch. Bei

näherem Hinsehen erkennt man aber, dass die Oberflächenzone des relaxierten Kraters nach einem Ar-Cluster-Einschlag kompakter und glatter ist als nach einem CO<sub>2</sub>-Cluster-Einschlag. Besonders die Momentaufnahme nach 2 ps zeigt im CO<sub>2</sub>-Fall eine Struktur mit vertikalen Fasern. Die experimentell beobachtete höhere Rauigkeit der CO<sub>2</sub>-clustererodierten Oberflächen [7] deutet sich also bereits beim einzelnen Impact in der Simulation an.

Wenn man in den Simulationsbildern die Kohlenstoffatome unsichtbar macht, erhält man die linken Spalten der Abb. 4. Dabei wird deutlich, dass die Sauerstoffatome sich wesentlich länger in der Oberflächenzone des Dia-

mant aufhalten als die Argon- atome. Bei den beiden Abbildungen, 3 und 4, muss man natürlich beachten, dass die gezeigten Situationen nur Zwischenstadien darstellen.

In Abb. 5 ist als Funktion der Zeit dargestellt, wie viele Kohlenstoffatome die Aufschlagregion verlassen. Danach ist beim Argon-Cluster-Impakt die Erosionswirkung bereits nach 2 ps abgeschlossen. Die Kohlenstoffatome werden vorzugsweise am Krater- rand herausgeschleudert, solange diese Zone noch stark komprimiert ist. Später wirken die Argon- atome sogar reflektierend auf die verdampfenden C-Atome. Beim CO<sub>2</sub>-Cluster-Impakt ist der Kohlenstoffabtrag dagegen erst

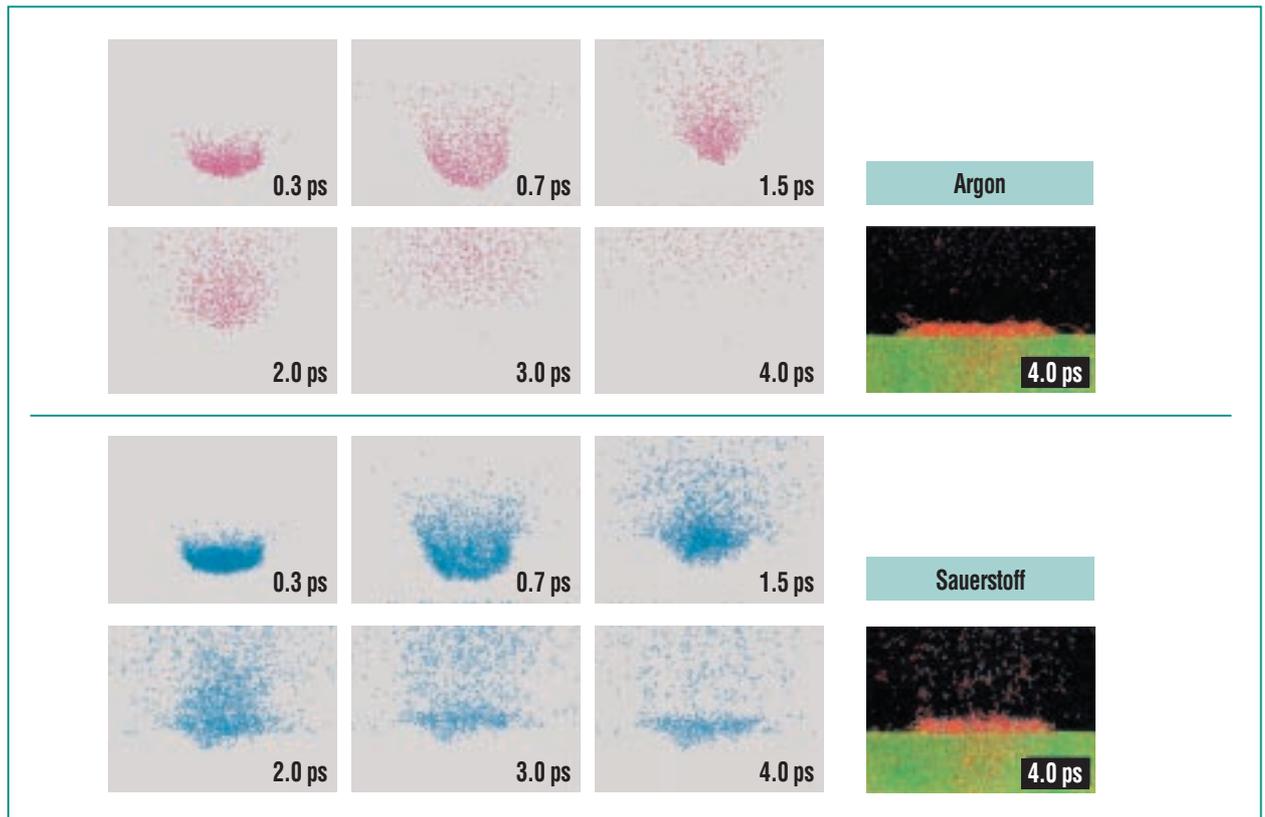
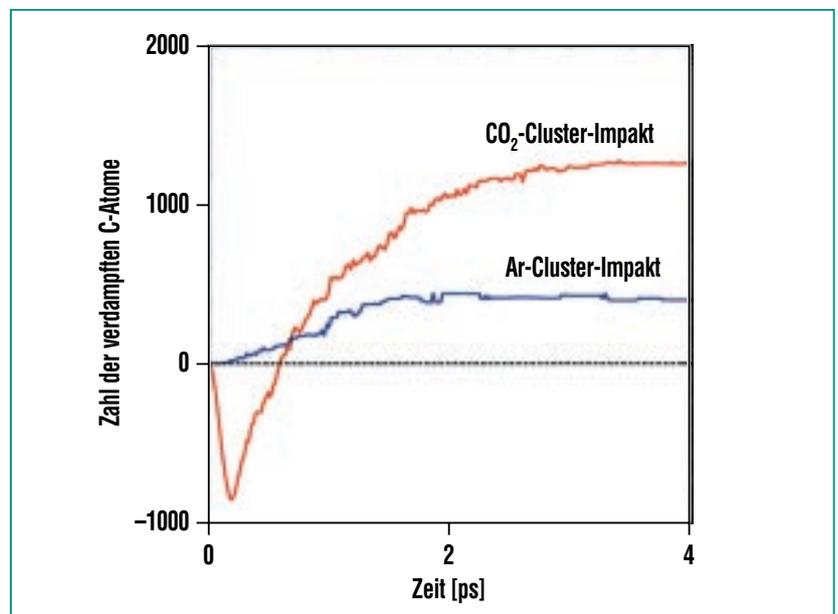


Abb. 4: Vergleich der Kraterrelaxation bei Ar-Cluster-Impakten (oben) und bei  $\text{CO}_2$ -Cluster-Impakten (unten), in den drei linken Spalten mit unsichtbar gemachten Kohlenstoffatomen. Die aus dem  $\text{CO}_2$ -Cluster stammenden Sauerstoffatome bleiben deutlich länger an der Diamantoberfläche als die Atome des Argonclusters, die keine chemische Bindung mit den C-Atomen eingehen.

Abb. 5: Vergleich der Zahl der verdampften Kohlenstoffatome bei Ar- und bei  $\text{CO}_2$ -Cluster-Impakten als Funktion der Zeit nach dem Aufprall. Beim Ar-Cluster-Impakt wird nur im Verlauf der ersten 2 ps Kohlenstoff (am Kraterrand) ausgestoßen, während beim  $\text{CO}_2$ -Cluster-Impakt die wesentliche Verdampfung erst nach etwa 4 ps auf dreifach höherem Niveau abgeschlossen ist. (Die negative C-Verdampfung bei etwa 0.2 ps wird durch die C-Atome des einfallenden  $\text{CO}_2$ -Clusters verursacht.)



nach etwa 4 ps praktisch abgeschlossen und erreicht ein etwa dreifach höheres Niveau. Auch das entspricht den experimentellen Ergebnissen, wonach eine um einen Faktor 4 höhere Erosionsrate mit CO<sub>2</sub>-Clustern erzielt wird. Die negative Abtragsrate bei 0.2 ps wird durch die einfallenden C-Atome des Clusters hervorgerufen.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die molekulardynamischen Simulationen bereits für den isolierten Impact die charakteristischen Unterschiede

der rein physikalischen und der reaktiven Erosion widerspiegeln.

Abb. 6 zeigt schließlich die Temperaturverteilung im Impactbereich für verschiedene Zeiten. Temperatur bezeichnet hier die lokale kinetische Energie der Atome. Danach ist die zentrale Temperatur nach 8 ps erst auf etwa 4000 K abgefallen. Wenigstens bis zu dieser Zeit ist das Material im Impactzentrum als flüssig anzusehen. Es wäre natürlich sehr interessant zu untersuchen, in welcher festen Phase der Kohlenstoff schließlich erstarrt. Dazu be-

darf es aber noch weiterer Rechnungen, die aus Kostengründen nicht nur eine Fortsetzung der hier dargestellten Simulationen sein können.

Das wichtigste Ergebnis der vorgelegten molekulardynamischen Simulationen der Cluster-Impakte dürfte also im Nachweis der Fluidisierung des oberflächennahen Impactbereiches liegen, die eine weitgehende Relaxation der Impactkrater erlaubt. Hochbeschleunigte atomare Ionen würden ihre kinetische Energie dagegen vor allem in wesentlich tiefe-

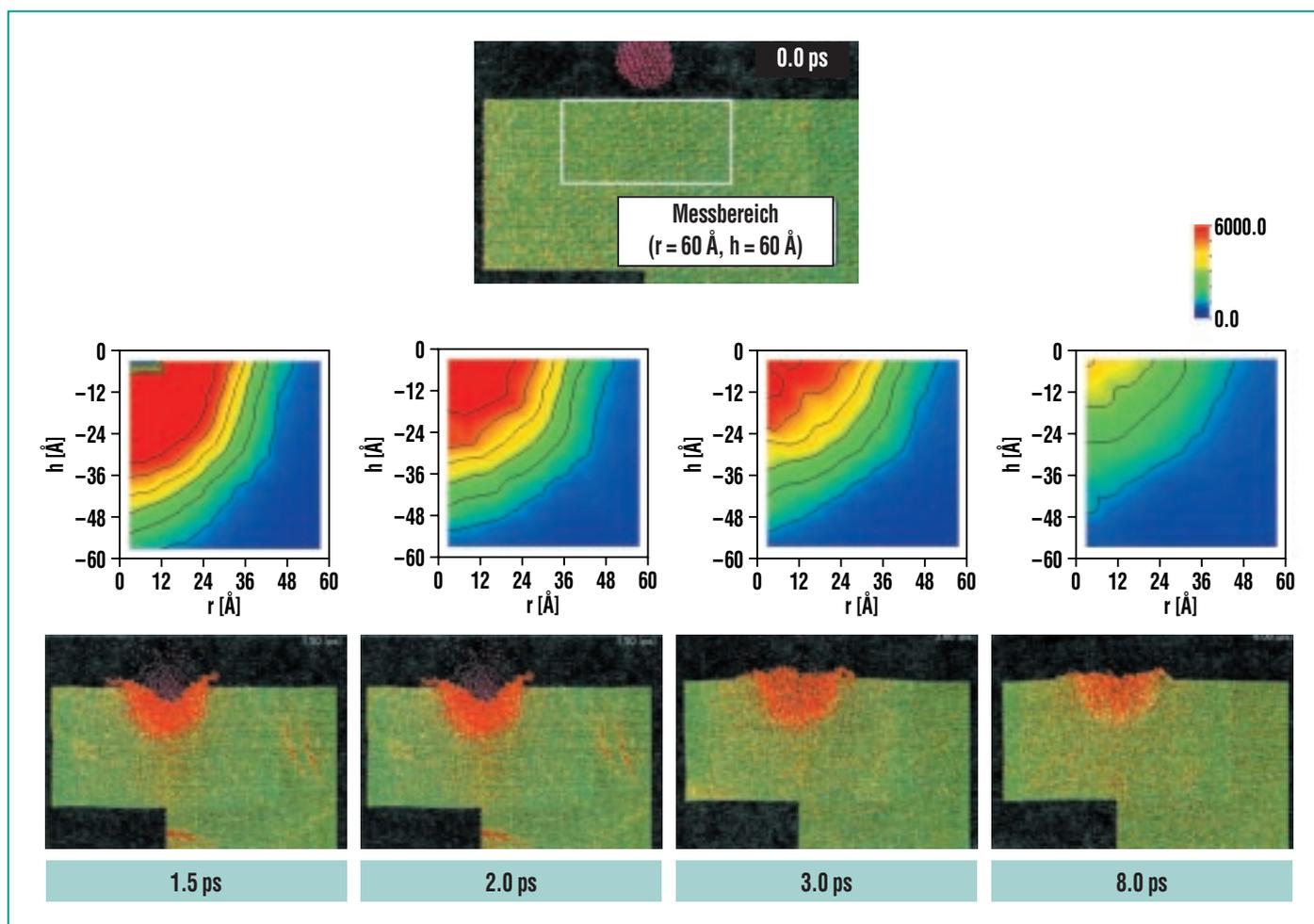


Abb. 6: Die Temperaturverteilung im Kraterbereich als Funktion der Zeit. Das Zentrum des relaxierten Kraters kühlt erst nach etwa 8 ps auf 4000 K ab und ist wenigstens solange als flüssig anzusehen.

ren Bereichen des getroffenen Materials deponieren, was keine Fluidisierung des oberflächennahen Bereiches und damit rauere Oberflächen zur Folge hätte.

### Mikroteilchen- und Meteoritenkrater

Wie einleitend erwähnt, lassen sich nur Meteoriteneinschläge mit den Impakten unserer hochbeschleunigten Cluster vergleichen. Meteoritenkrater sind jedoch nicht immer „einfache“ kalottenförmige Vertiefungen, sondern weisen, besonders bei größeren Durchmessern, auch sogenannte „komplexe“ Topologien auf, bei denen vor allem eine zentrale Erhebung wichtig ist. Abb. 7 zeigt als Beispiel den Krater Yuty auf dem Mars und daneben eine von uns beobachtete Struktur auf einkristallinem Silizium [1], beide mit ausgeprägter zentraler Erhebung. Die Struktur auf Silizium

stammt von einem Projektil, das wesentlich größer sein muss als ein Cluster und in unserem Strahl eine nicht genauer bekannte Verunreinigung darstellt. Die zentrale Spitze mit umgebender Krone ist eine Kombination von Erscheinungen, die vom Aufprall von Körpern auf Flüssigkeitsoberflächen bekannt sind. Diese Strukturen sind in den in Abb. 7 gezeigten Fällen jeweils erstarrt. Die Impaktstruktur auf Silizium wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) im sogenannten Kontaktmodus aufgenommen. Die Oberfläche wird dabei mit einer Tastspitze abgerastert, die so nah an die Oberfläche herangeführt wird, dass sie aufgrund der zwischenmolekularen Kräfte von der Oberfläche angezogen wird, wodurch sich ihr federnder Haltebalken verbiegt. Das Höhenprofil der Oberfläche ergibt sich dann aus der Höhenstellung der Spitze, die jeweils zu einer vorgewählten

Biegekraft führt. Beim Kontaktmodus ist die Kraft so groß, dass die Spitze die Oberfläche modifizieren kann, wenn das Oberflächenmaterial nicht ausreichend hart und starr ist. Die in Abb. 7 gezeigte Impaktstruktur auf Silizium muss also erstarrt und hinreichend stabil sein, wenn sie dem Abrastern standhält.

Wie kommt ein solcher flüssigkeitsartiger Materialrückschlag mit zentraler Erhebung zustande? Die oben gezeigten molekulardynamischen Rechnungen geben darauf bisher noch keine Antwort, aber auch im Falle der planetaren Impaktkrater scheint eine völlig überzeugende Erklärung noch auszustehen. Die aktuelle Antwort basiert auf dem Modell der sogenannten akustischen Fluidisierung, bei dem eine Mobilisierung von körnigem Material durch vom Impakt übrig gebliebe-

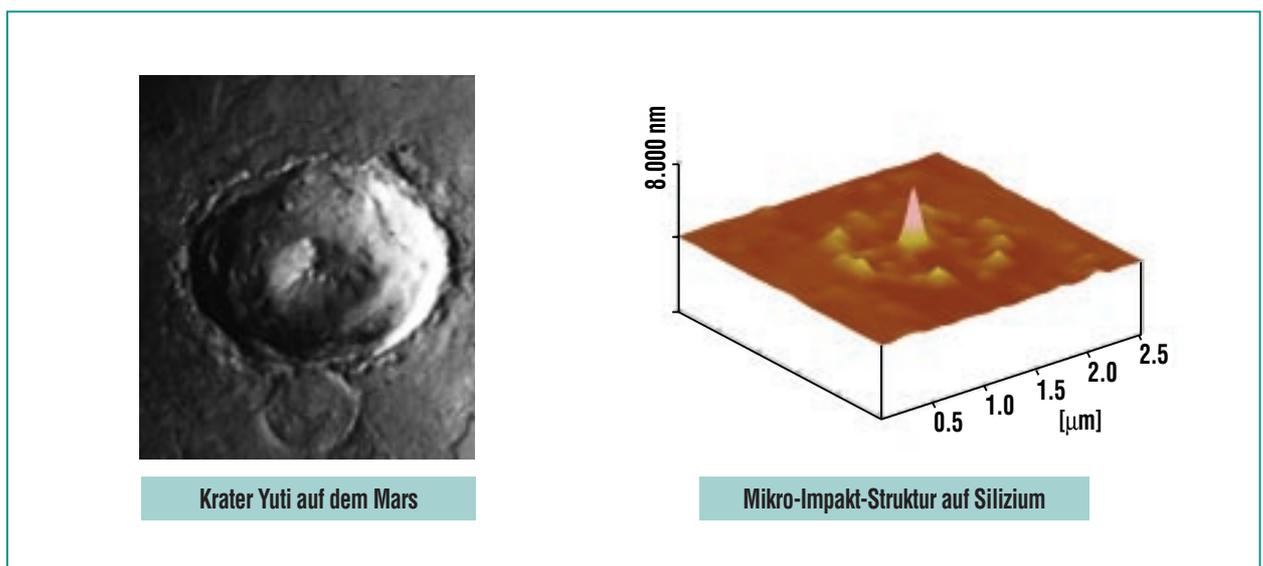


Abb. 7: Der Krater Yuty auf dem Mars mit 19 km Durchmesser und zentraler Erhebung im Vergleich mit einer Impaktstruktur mit zentraler Spitze von 3.5 nm Höhe auf einkristallinem Silizium, gemessen mit einem Rasterkraftmikroskop im Kontakt-Modus. Beide Strukturen vermitteln den Eindruck eines Aufschlags auf eine Flüssigkeit.

ne akustische Schwingungen angenommen wird [2].

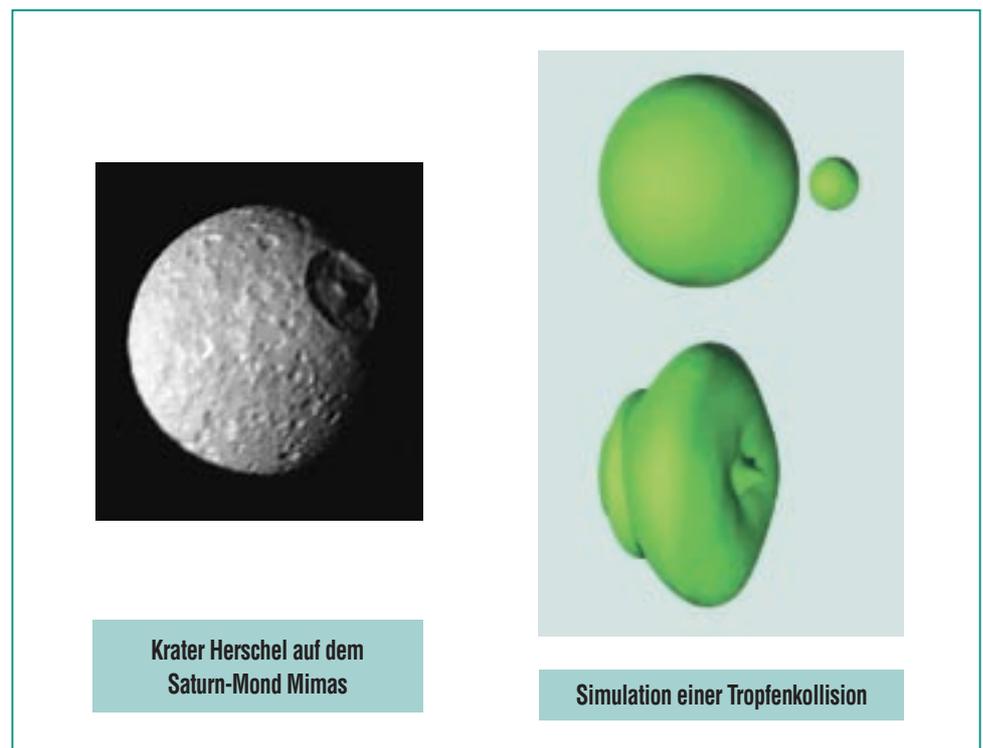
Abb. 8 zeigt eine Gegenüberstellung des gigantischen komplexen Kraters Herschel mit 130 km Durchmesser auf dem Saturn-Mond Mimas und einer Momentaufnahme aus einer Simulationsrechnung für den Aufprall eines Tropfens auf einen anderen Tropfen mit viermal größerem Durchmesser. Gezeigt sind die beiden Tropfen vor dem Impact und der größere Tropfen nach dem Eindringen des kleineren Tropfens zum Zeitpunkt des Erscheinens der zentralen Spitze.

Solche Simulationsrechnungen sind von Bedeutung wiederum vor allem in der Mikrotechnik, um etwa das Verhalten von Tintentröpfchen bei Tintenstrahldruckern oder von Pikoliter-Flüssigkeitsdispensern in biotechnischen Anwendungen zu verstehen. Im gezeigten Beispiel ist eine sogenannte „volume-of-fluid“-Navier-Stokes-Simulation durchgeführt worden, bei der eine inkompressible Flüssigkeit und freie diskontinuierliche Oberflächen mit Oberflächenspannung angenommen werden [8]. Bei der Behandlung von Strömungsvorgängen mit Hilfe der üblichen Navier-Stokes-Differentialgleichungen wird das strömende Medium als ein Kontinuum aufgefasst, in dem Größen wie Druck, Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit ortsabhängige Werte haben. In der „volume-of-fluid“-Methode wird eine weitere Größe eingeführt, nämlich der ortsabhängige Volumenanteil der Flüssigkeit in jedem der kleinen Teilvolumina, in

die die Gesamtströmung aufgeteilt („diskretisiert“) wird. Dadurch kann auch die Flüssigkeitsoberfläche einbezogen werden: Probevolumina, die nur teilweise von Flüssigkeit erfüllt sind, haben einen Flüssigkeitsvolumenanteil kleiner als 1 und führen zu einem Beitrag der Oberflächenspannung. Die flüssige Phase und die angrenzende Gasphase können in einem gemeinsamen Gleichungssystem behandelt werden. Insbesondere bei Systemen, bei denen Oberflächen entstehen oder verschwinden, wie z. B. beim Eindringen eines Tropfens in einen anderen, hat sich die „volume-of-fluid“-Methode als effizient erwiesen.

Fluidisierung durch Überschall-Impakt und Erstarrung kommen in den Simulationen nicht vor. Der Endzustand der in Abb. 8 gezeigten Tropfen-Tropfen-Wechselwirkung wäre also wieder eine vollkommene Kugel, ungleich dem impaktierten Saturn-Mond.

Der Kraterwall von Herschel markiert die laterale Ausdehnung des vorübergehend auf Mimas fluidisierten Bereiches. Im Falle der Kollision von bereits flüssigen Tropfen tritt ein entsprechender Kraterwall zeitweilig auch auf, verläuft aber dann zu einer den ganzen Tropfen erfassenden Oberflächenwelle. Um die partielle Fluidisierung einer festen Oberfläche zu erreichen, ist der



**Abb. 8:** Der Krater Herschel mit 130 km Durchmesser auf dem Saturn-Mond Mimas im Vergleich zur numerischen Simulation einer Tropfenkollision im Moment des Erscheinens der zentralen Rückschlagspitze. Eine Erstarrung ist in der Simulation nicht enthalten, sodass der Tropfen am Ende wieder vollkommen kugelförmig wird.

Energieeintrag durch den Hochgeschwindigkeitsimpakt erforderlich, während bei Flüssigkeitsoberflächen die Rückschlagphänomene bereits bei niedrigen Impaktgeschwindigkeiten zu beobachten sind.

Die Simulationsrechnung in Abb. 8 gilt für eine Flüssigkeit von sehr geringer Viskosität. So eine Flüssigkeit ist insbesondere auch das superflüssige Helium. Überschallstoßvorgänge auf Heliumcluster sollten daher auf diese Weise zu simulieren sein. Die kontinuumsmechanische Behandlung würde dadurch vertretbar, dass die atomare Struktur des flüssigen Heliums durch seine Quanteneigenschaften zu einem Quantenkontinuum verwischt wird.

### Zusammenfassung

Molekulardynamische Simulationen erlauben, die Hochgeschwindigkeits-Impakte von beschleunigten Clustern, die zur Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen eingesetzt werden, im Einzelnen nachzubilden. Die Impaktkrater relaxieren aufgrund der Fluidisierung des impaktierten Materials praktisch völlig. Damit wird die äußerst geringe Rauigkeit der clustererodierten Flächen verständlich. Die Simulationen erklären auch die effektivere Erosion von Diamant bei reaktiver Clustererosion (RACE) mit hochbeschleunigten  $\text{CO}_2$ -Clustern und die glattere Oberfläche bei rein physikalischer Erosion mit Ar-Clustern. Komplexe

Krater mit zentralen Erhebungen werden bei Mikroteilchen- und bei Meteoriten-Impakten ebenso wie in Simulationen von Tropfenkollisionen mittels der volume-of-fluid-Methode beobachtet, die jeweilige makroskopische Fluidisierung von impaktierten festen Oberflächen bleibt aber noch eine offene Frage.

### Literatur

- [1] C. Becker, H. Hoffmann, A. Gruber, J. Gspann, V. Saile, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe* 31. 2-3/99, 89
- [2] H. J. Melosh, *Impact Cratering, Oxford University Press* 1989
- [3] A. Frohn, N. Roth, *Dynamics of Droplets, Springer Verlag* 2000
- [4] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42 (1992) 9458
- [5] Y. Yamaguchi, J. Gspann, *Europ. Phys. Journ. (im Druck)*
- [6] J. Gspann, *in: From Clusters to Crystals, P. Jena et al., eds., Kluwer Amsterdam* 1992, 463
- [7] C. Becker, J. Gspann, R. Krämer, *Europ. Phys. Journ. (im Druck)*
- [8] M. Rieber, M. Schelkle, *Spektrum der Wissenschaft* 1 (1999) 72