MATERIALS.

TECHNOLOGIES.

DESIGN

УДК 621.384 P.A.C.S. 52.80.Vp, 82.80.Rt

DOI 10.54708/26587572_2023_521292

TIME-OF-FLIGHT ANALYZER OF THE PLASMA MASS-TO-CHARGE COMPOSITION WITH A SECONDARY ELECTRON MULTIPLIER

Alexey Gennadievich Nikolaev^{1a}, Efim Mikhailovich Oks^{1,2}, Valeria Petrovna Frolova^{1,2}, Konstantin Petrovich Savkin¹, Georgy Yuryevich Yushkov^{1a}

¹ Institute of High Current Electronics SB RAS, pr. Academichesky 2/3, Tomsk, 634055, Russia

² Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, pr. Lenina 40, Tomsk, 634050, Russia

^a nik@opee.hcei.tsc.ru

ABSTRACT

Time-of-flight analyzers of the mass-charge composition are widely used to study plasma generated by discharges of various types. Usually, a Faraday cup is used in the analyzer to measure the ion current. However, in some cases, especially when studying low-current gas discharges, the sensitivity of the analyzer is not enough to accurately record all mass-charge groups of ions in an ion beam. This problem can be solved by using more sensitive ion current detectors, for example, a secondary electron multiplier. In this paper, we compare measurements of the mass-charge composition of a vacuum arc discharge plasma with aluminum, copper, titanium, molybdenum, tantalum, and bismuth cathodes, with an arc current of hundreds of amperes at a pulse duration of hundreds of microseconds using a time-of-flight analyzer using as a sensor, a Faraday cylinder or a secondary electron multiplier. It is shown that the difference between the measurements using the Faraday cup and the secondary electron multiplier is only a few percent, which is an acceptable measurement error. It is determined that the secondary electron multiplier in all cases gives a smaller signal for ions of high charge states than the Faraday cup. An explanation of this difference is given.

KEYWORDS

Plasma parameters; time-of-flight spectrometer; mass-to-charge composition; Faraday cup; secondary electron multiplier.

ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ АНАЛИЗАТОР МАСС-ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ С ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННЫМ УМНОЖИТЕЛЕМ

Алексей Геннадьевич Николаев¹а, Ефим Михайлович Окс^{1,2}, Валерия Петровна Фролова^{1,2}, Константин Петрович Савкин¹, Георгий Юрьевич Юшков¹а

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 40

^a nik@opee.hcei.tsc.ru

АННОТАЦИЯ

Времяпролетные анализаторы масс-зарядового состава широко используются для исследований плазмы, генерируемой разрядами различного типа. Обычно для измерения ионного тока в анализаторе используется цилиндр Фарадея. Однако в некоторых случаях, особенно при исследованиях слаботочных газовых разрядов, чувствительности анализатора бывает недостаточно для точной регистрации всех масс-зарядовых групп ионов в ионном пучке. Эта проблема может решаться использованием более чувствительных детекторов ионного тока, например вторично-электронного умножителя. В данной работе проводится сравнение измерений масс-зарядового состава плазмы вакуумного дугового разряда с катодами из алюминия, меди, титана, молибдена, тантала и висмута, с током дуги уровня сотен ампер при длительности импульса сотни микросекунд с помощью времяпролетного анализатора, использующего в качестве датчика цилиндр Фарадея или вторично-электронный умножитель. Показано, что разница между измерениями с помощью цилиндра Фарадея и вторично-электронного умножителя составляет всего несколько процентов, что является приемлемой погрешностью при проведении измерений. Определено, что вторичный электронный умножитель во всех случаях дает меньший сигнал для ионов высоких зарядовых состояний, чем цилиндр Фарадея. Дано объяснение этого различия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Параметры плазмы; времяпролетный спектрометр; масс-зарядовый состав; цилиндр Фарадея; вторично-электронный умножитель.

Введение

Одним из широко используемых инструментов исследования плазмы разрядов различных типов является времяпролетный анализатор ее масс-зарядового состава. Принцип его функционирования заключается в определении состава плазмы на основе анализа состава извлекаемого из нее ионного пучка. Методика измерения основывается на отклонении короткой временной выборки ионного пучка от первоначального направления распространения к месту измерения ионного тока и разделении групп ионов с различным значением отношения заряда к массе во время пролета дрейфового промежутка фиксированной протяженности [1-3]. Времяпролетный спектрометр обладает достаточно высокой разрешающей способностью, относительно высокой чувствительностью и широким диапазоном измерения масс ионов, от водорода до урана [4, 5]. Его существенным преимуществом является возможность измерения всех компонентов пучка одновременно в любой момент времени горения разряда.

Времяпролетные анализаторы массзарядового состава широко используются для исследований ионного пучка в вакуумно-дуговых ионных источниках с различными параметрами [6-8], источниках, генерирующих смешанные пучки ионов газов и металлов [9, 10], а также для исследования плазмы газовых разрядов в скрещенных электрическом и магнитном полях, например магнетронного разряда [11]. В некоторых случаях, особенно при исследованиях слаботочных газовых разрядов, чувствительности анализатора, в котором для измерения ионного тока используется цилиндр Фарадея, недостаточно для точной регистрации всех масс-зарядовых групп ионов в ионном пучке. Эта проблема может решать-

ся разными способами, такими как усиление выходного сигнала цилиндра Фарадея (ЦФ/FС) [1], либо использованием более чувствительных детекторов ионного тока, например вторично-электронного умножителя (ВЭУ/SEM) [12]. Однако в последнем случае возникает вопрос точности измерений. Если ЦФ обеспечивает прямые измерения ионного тока, то принцип работы ВЭУ заключается в том, что ионы пучка, попадая на электроды, покрытые специальным составом (диноды), выбивают за счет процесса вторичной кинетической ионно-электронной эмиссии [13] электроны, количество которых зависит от энергии ионов пучка [14]. При последовательном подключении большого количества динодов обеспечивается образование лавины электронов от одного иона и таким образом обеспечивается усиление сигнала на несколько порядков.

В настоящей работе проводится сравнение измерений масс-зарядового состава плазмы вакуумного дугового разряда с помощью времяпролетного анализатора, использующего в качестве датчика ЦФ или ВЭУ. Вакуумно-дуговой разряд был выбран, потому что при типичных рабочих параметрах такого разряда (амплитуда импульса тока дуги уровня сотен ампер; длительность импульса сотни микросекунд) его плазма, в зависимости от материала катода, имеет широкий спектр зарядовых состояний, от 1+ до 5+ [5, 15]. Для экспериментов использовались катоды из Al, Cu, Ti, Mo, Ta и Bi.

1. Методика исследований

Схематическое изображение используемой экспериментальной установки представлено на рис. 1. Исследования проводились с использованием вакуумного дугового источника ионов Mevva-V.Ru [16]. Особенностью этого источника является свободно вращающийся катодный узел карусельного типа 1, на котором можно располагать до 16 катодов 2, представляющих собой стержень диаметром 6,5 мм, расположенный внутри керамической трубки с внешним диаметром 12 мм, на торце которой располагался кольцевой анод поджигающего разряда 3. Такая конструкция катодного узла позволяет производить быструю смену рабочего катода 2, который располагается на оси полого анода 4, без нарушения вакуумной герметичности ионного источника. В данных экспериментах на катодном узле размещалось шесть катодов из алюминия, меди, титана, молибдена, тантала, и висмута. Формирование ионного пучка осуществлялось с помощью многоапертурной ионно-оптической системы 5, состоящей из трех электродов диаметром 10 см. Инициирование разряда осуществлялось пробоем по поверхности керамики при подаче импульса напряжения 14 кВ между катодом 2 и поджигающим электродом 3. Это приводило к инициированию вакуумной дуги между катодом 2 и полым анодом 4. Амплитудное значение тока вакуумного дугового разряда составляло 100-200 А при длительности импульса 250 мкс и частоте повторения импульсов до 10 Гц. Плазма материала катода, эмитируемая катодными пятнами, заполняла полый анод 4, на торце которого был расположен многоапертурный эмиссионный электрод. Формирование ионного пучка происходило при приложении ускоряющего напряжения величиной около 30 кВ между эмиссионным электродом и ускоряющим, который был заземлен. Ионно-оптическая система 5 содержала также отсекающий электрод, на который подавалось отрицательное напряжение величиной несколько киловольт для подавления вторичных электронов, выбитых с электродов системы извлечения, мишени и образующихся в области транспортировки ионного пучка в результате ионно-электронной эмиссии. Ионный источник располагался на торце вакуумной камеры 6, откачиваемой криогенным насосом до давления 2×10^{-7} Торр.

Времяпролетный анализатор массзарядового состава плазмы располагался на другом торце вакуумной камеры на расстоянии 1,4 м от ионного источника. Он состоял из трубы дрейфа 7, на одном торце которой расположен затвор анализатора 8, а на другом – детектор ионного тока [1, 9]. В качестве детектора использовался либо ЦФ 9, либо ВЭУ 10. Затвор анализатора 8 относился к типу отклоняющих затворов Бредбери-Нильсона [17] и представлял собой пять пар концентрических колец, расположенных на расстоянии 1 см друг от друга. Внешние кольца каждой пары были заземлены, а внутренние были электрически соединены друг с другом и к ним прикладывался отклоняющий ионы импульс напряжения амплитудой $U_{\text{откл}} = (1-6)$ кВ и длительностью т около 100 нс. Центральная часть затвора была перекрыта коллектором затвора 11, предназначенным для измерения ионного тока, а также для предотвращения прохождения ионного пучка в детектор ионного тока в отсутствие отклоняющего импульса.

Так как длительность отклоняющего импульса т много меньше времени пролета ионов t дрейфового промежутка L от затвора до детектора ионного тока, то в процессе движения ионов в дрейфовом промежутке компоненты ионного пучка с различными значениями отношения массы иона к его заряду M/Q разделяются на группы. При этом на осциллограмме наблюдаются пики, соответствующие времени t достижения ионами вида M/Q = const собирающей поверхности детектора ионного тока. По величине t, регистрируемой осциллографом 12, можно определить соотношение M/Q, как:

$$M/Q = 2eU_{\rm ver}(t/L)^2, \qquad (1)$$

где U_{yck} – ускоряющее напряжение, В; e – заряд электрона (1,6×10⁻¹⁹ Кл). Доля ионов каждого вида определялась по величине амплитуды соответствующего пика тока. Данные эксперименты проводились при U_{yck} = 30 кВ, а L составляло 1,5 м при использовании ЦФ и 1,66 м в случае ВЭУ.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – катодный узел; 2 – рабочий катод; 3 – система инициирования; 4 – полый анод; 5 – ионно-оптическая система; 6 – вакуумная камера; 7 – труба дрейфа; 8 – затвор анализатора; 9 – цилиндр Фарадея;
10 – вторично-электронный умножитель; 11 – коллектор затвора; 12 – осциллограф

Fig. 1. Experimental setup:

1 - cathode unit; 2 - working cathode; 3 - trigger system; 4 - hollow anode; 5 - ion-optical system;
6 - vacuum chamber; 7 - drift tube; 8 - analyzer gate; 9 - Faraday cup; 10 - secondary electron multiplier;
11 - gate collector; 12 - oscilloscope

ЦФ 9 размещался внутри заземленного корпуса, который имел площадь входного коллимирующего отверстия 10 см². Для исключения искажения сигнала ионного тока электронами вторичной ионно-электронной эмиссии с собирающей поверхности ЦФ, а также электронами пучковой плазмы, осуществлялось отклонение этих электронов поперечным магнитным полем индукцией 40 мТл, создаваемым постоянными SmCo магнитами. Сигнал с ЦФ подавался на осциллограф 12 при согласованной нагрузке 50 Ом. В качестве ВЭУ 10 использовался ВЭУ-2 с диаметром входного окна 1,9 см, имеющий усилительной каскад из 25 динодов и обеспечивающий коэффициент усиления до 10⁶ при подаче питания от источника постоянного напряжения величиной до 3.5 кВ.

2. Результаты и их обсуждение

Осциллограммы спектров зарядовых состояний ионов молибдена в ионном пучке, полученные с помощью времяпролетного анализатора масс-зарядового состава плазмы с использованием ЦФ и ВЭУ при амплитуде импульса тока дуги 120 А, длительности импульса дуги 250 мкс, ускоряющем напряжении 30 кВ, а также при остаточном давлении в вакуумной камере около 3×10⁻⁷ Торр, представлены в качестве примера на рис. 2. Видно, что полученные спектры практически идентичны, хотя принцип их регистрации различается. Объяснение этого заключается в следующем. ЦФ регистрирует токи ионов, приходящих на него. Следовательно, в этом случае количество частиц определенной зарядности в спектре соответствует амплитуде пика тока ионов этой зарядности I₀, деленной на зарядность (I_0/Q) . В случае использования ВЭУ ион, попадая на электроды ВЭУ, образует некоторое количество вторичных электронов, которые, достигая следующей ступени линейки динодов, также выбивают вторичные электроны, формируя, таким образом, электронную лавину, достигающую

коллектора [13]. При этом количество вторичных электронов зависит от кинетической энергии иона. Как показано в [18], эта зависимость близка к линейной при энергии ионов до 80 кэВ. Кинетическая энергия ионов равна произведению ускоряющего напряжения на зарядность этих ионов ($U_{vck}Q$). Таким образом, при одинаковом ускоряющем напряжении количество ионов определенной зарядности соответствует, как и в случае с ЦФ, амплитуде пика тока этой зарядности на коллектор ВЭУ, деленный на зарядность, что, в свою очередь, является причиной схожести спектров зарядовых состояний ионов, полученных с помощью ЦФ и ВЭУ. Небольшая разница во временах регистрации пиков токов зарядностей на рис. 2, а и рис. 2, б связана с различной длиной дрейфового промежутка при использовании ЦФ и ВЭУ, которое составляет 1,5 м и 1,66 м соответственно.

В представленных экспериментах ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, при этом кинетическая энергия трехзарядных ионов должна составлять 90 кэВ. Согласно [18], при дальнейшем увеличении энергии зависимость количества вторичных электронов от энергии становится нелинейной, что должно приводить к искажениям в измерениях зарядового состава с помощью ВЭУ. В табл. 1 представлено сравнение средней зарядности и зарядового состава плазмы вакуумной дуги для шести различных материалов катода, измеренных с помощью времяпролетного анализатора с ЦФ и ВЭУ при одинаковых параметрах разряда. Видно, что почти для всех исследуемых материалов в случае ВЭУ наблюдается небольшое снижение высокозарядных фракций ионов, что приводит к снижению средней зарядности на несколько процентов. Исключением являлся висмут, который при используемых в данных экспериментах параметрах вакуумной дуги был только одно- и двухзарядный. При этом показания ЦФ и ВЭУ были практически одинаковы.



Рис. 2. Зарядовые состояния ионов молибдена в ионном пучке, измеренные с помощью времяпролетного анализатора с цилиндром Фарадея (*a*) и вторично-электронным умножителем (*б*). Ускоряющее напряжение 30 кВ, амплитуда импульса тока дуги 120 А, давление 3×10⁻⁷ Торр

Fig. 2. Charge states of molybdenum ions in an ion beam, measured using a time-of-flight analyzer with a Faraday cup (a) and a secondary electron multiplier (δ). Accelerating voltage 30 kV, arc current pulse amplitude 120 A, pressure 3×10⁻⁷ Torr

Таблица 1. Зарядовый состав плазмы вакуумной дуги с различными катодами, измеренный с помощью времяпролетного анализатора с ЦФ и ВЭУ при одинаковых параметрах разряда

Table 1. The charge composition of vacuum	arc plasma with o	different cathodes,	measured using a t	time-of-flight analyzer
with FC and SEM at the same discharge para	umeters			

Материал Де катода / Cathode material	Детектор ионного тока / Ion current	Зарядовый состав плазмы / Charge composition of plasma					Средняя зарядность / Мася charge state
		9⁄0					
	detector	1+	2+	3+	4+	5+	weatt charge state
Алюминий / Aluminum	ЦФ / FC	33	58	9			1,75
	ВЭУ / SEM	46	48	6			1,60
Медь / Copper	ЦФ / FC	13	77	10			1,98
	ВЭУ / SEM	23	69	8			1,85
Титан / Titanium	ЦФ / FC	5	70	25			2,20
	ВЭУ / SEM	13	67	20			2,08
Молибден / Molybdenum	ЦФ / FC		14	47	33	6	3,31
	ВЭУ / SEM		19	45	31	5	3,23
Тантал / Tantalum	ЦФ / FC		12	41	39	8	3,41
	ВЭУ / SEM		17	42	31	10	3,21
Висмут / Bismuth	ЩФ / FC	90	10				1,10
	ВЭУ / SEM	90	10				1,10

Выявленные отклонения в результатах измерений при использовании ВЭУ являются незначительными и могут не учитываться, либо можно использовать поправочные коэффициенты. Кроме того, увеличить точность измерений с помощью ВЭУ высокозарядных фракций ионов можно, например, снижением ускоряющего напряжения, что приведет к уменьшению кинетической энергии. В случае же исследований с помощью времяпролетного анализатора массзарядового состава плазмы газовых разрядов, например разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях магнетронного типа, измерения с ЦФ и ВЭУ будут совпадать с достаточной точностью, поскольку в таких разрядах присутствуют только одно- и двухзарядные фракции ионов [19, 20].

Выводы

Были проведены эксперименты по измерениям масс-зарядового состава плазмы вакуумного дугового разряда с катодами из Al, Си, Ті, Мо, Та и Ві с помощью времяпролетного анализатора, использующего в качестве датчика ЦФ или ВЭУ, при токе вакуумного дугового разряда 100-200 А, длительности импульса 250 мкс, частоте повторения импульсов до 10 Гц и ускоряющем напряжении 30 кВ. Было показано, что ВЭУ во всех случаях дает более низкий сигнал ионов зарядовых состояний от 3+ и выше в плазме, чем ЦФ, что приводит к снижению средней зарядности на несколько процентов. Объясняется это снижение тем, что количество вторичных электронов, создаваемых ионом и определяющих высоту пика тока на зарядовом спектре, соответствующего зарядности этого иона, зависит от кинетической энергии иона. Эта зависимость близка к линейной при энергии ионов уровня до 80 кэВ, затем начинается незначительное отклонение зависимости от линейной формы, что приводит к снижению уровня сигнала высоких зарядностей ионов. Однако такая погрешность при использовании ВЭУ является незначительной и может не учитываться, особенно в случае исследований с помощью времяпролетого анализатора массзарядового состава плазмы газовых разрядов различного типа, в которых обычно присутствуют только одно- или двухзарядные ионы газов.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСЭ СО РАН, проект FWRM-2021-0006.

The work was carried out within the framework of a state task of Institute of High Current Electronics (Siberian branch of Russian Academy of Sciences), project FWRM-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown I. G., Galvin J. E., MacGill R. A., Wright R. T. Improved time-of-flight ion charge state diagnostic // Rev. Sci. Instrum. 1987. V. 58, Iss. 9. P. 1589–1592. DOI: 10.1063/1.1139405.

2. Sasaki J., Brown I. G. Ion spectra of vacuum arc plasma with compound and alloy cathodes // Journal of Applied Physics. 1989. V. 66. P. 5198–5203. DOI: 10.1063/1.343756.

3. Wolf B. H. Handbook of Ion Sources. Boca Raton: CRC, 1995. P. 560. DOI: 10.1201/9781315214054.

4. Николаев А. Г., Окс Е. М., Фролова В. П., Юшков Г. Ю., Шмелев Д. Л., Уйманов И. В., Баренгольц С. А. Влияние параметров разряда на генерацию ионов дейтерия в плазме сильноточной импульсной вакуумной дуги с композиционным катодом из дейтерида циркония // ЖТФ. 2017. Т. 87, №5.С.681–687.DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44439.1912.

5. Anders A. Ion charge state distributions of vacuum arc plasmas: The origin of species // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 969–981. DOI: 10.1103/PhysRevE.55.969.

6. Brown I. G. Vacuum arc ion sources // Rev. Sci. Instrum. 1994. V. 65. P. 3061–3081. DOI: 10.5170/ CERN-2013-007.311.

7. Yushkov G. Yu., Nikolaev A. G., Frolova V. P., Oks E. M., Rousskikh A. G., Zhigalin A. S. Multiply charged metal ions in high current pulsed vacuum arcs // Physics of Plasmas. 2017. V. 24, Iss. 12. Article number 123501. DOI: 10.1063/1.5003676.

8. Фролова В. П., Николаев А. Г., Юшков Г. Ю., Кизириди П. П., Прокопенко Н. А. Исследование генерации ионных пучков в вакуумном дуговом ионном источнике с многокомпонентным катодом // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63, № 10. С. 132–135. DOI: 10.17223/00213411/63/10/132.

9. Bugaev A. S., Gushenets V. I., Nikolaev A. G., Oks E. M., Yushkov G. Yu. Time-of-flight mass spectrometry studies of an ion beam generated by the Titan source // Russian Physics Journal. 2000. V. 43. P. 96–103. DOI: 10.1007/BF02508595.

10. Frolova V. P., Nikolaev A. G., Oks E. M., Yushkov G. Yu. Deuterium ions in vacuum arc plasma with composite gas-saturated zirconium cathode in a magnetic field // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. Article number 075015. DOI: 10.1088/1361-6595/ab2b7f.

11. Vizir A. V., Oks E. M., Shandrikov M. V., Yushkov G. Yu. Parameters and properties of a pulsed planar vacuum magnetron discharge // Vacuum. 2020. V. 178. Article number 109400. DOI: 10.1016/j. vacuum.2020.109400.

12. Yushkov G. Yu., Vodopyanov A. V., Nikolaev A. G., Izotov I. V., Savkin K. P., Golubev S. V., Oks E. M. Generation of high charge state platinum ions on vacuum arc plasma heated by gyrotron radiation // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. Article number 02B902. DOI: 10.1063/1.4824644.

13. Kaminsky M. Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces. New York: Academic Press, 1965. P. 402.

14. Айнбунд М. Р., Поленов Б. В. Вторичноэлектронные умножители открытого типа и их применение. М.: Энергоиздат, 1981. 139 с. 15. Yushkov G. Yu., Anders A. Extractable, elevated ion charge states in the tradictional regime from vacuum sparks to high current vacuum arcs // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. Article number 041502. DOI: 10.1063/1.2839616.

16. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation// Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. Article number 02A501. DOI: 10.1063/1.3655529.

17. Bradbury N. E., Nielsen R. A. Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen // Phys. Rev. 1936. V. 49. P. 388–393. DOI: 10.1103/PhysRev.49.388.

18. Anders A., Yushkov G. Yu. Measurements of secondary electrons emitted from conductive substrates under high-current metal ion bombardment // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 136. P. 111–116. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)01038-0.

19. Бугаев А. С., Визирь А. В., Гушенец В. И., Николаев А. Г., Никоненко А. В., Окс Е. М., Савкин К. П., Фролова В. П., Шандриков М. В., Юшков Г. Ю. Модификация поверхности материалов ионами бора на основе разрядных систем вакуумной дуги и планарного магнетрона // Изв. ВУЗов. Физика. 2020. Т. 63, № 10. С. 166–173. DOI: 10.17223/00213411/63/10/166.

20. Vizir A. V., Bugaev A. S., Frolova V. P., Gushenets V. I., Nikolaev A. G., Oks E. M., Yushkov G. Yu. Ion beam composition in ion source based on magnetron sputtering discharge at extremely low working pressure // Rev. Sci. Instrum. 2022. V. 93. Article number 043304. DOI: 10.1063/5.0086224.