Rozpylanie cienkich warstw organicznych pociskiem C_{60} – modelowanie komputerowe

Bartłomiej Czerwiński

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków 2008

Praca doktorska wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Zbigniewa Postawy w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi Panu prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie za nieocenioną pomoc przy powstawaniu tej pracy, za ogromną cierpliwość i wyrozumiałość w trakcie jej realizacji oraz wiele cennych uwag, które pozwoliły ją udoskonalić.

Dziękuję także Łukaszowi i Robertowi za pomoc w rozwiązaniu niektórych problemów oraz Tomkowi i Panu Romualdowi Samsonowi za nieocenioną pomoc techniczną.

Mojej żonie Ani, moim synom Kubusiowi i Danielkowi oraz całej mojej Rodzinie dziękuję za to, że są ze mną i darzą mnie ogromem miłości i zawsze szczerym uśmiechem, którego wielokrotnie potrzebuję.

Lista publikacji

Materiał zawarty w niniejszej pracy jest (lub będzie) opublikowany w następujących artykułach:

1. Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison „*Enhancement of Sputtering Yields Due to C_{60} versus Ga Bombardment of Ag{111} As Explorer by Molecular Dynamics Simulations*", Anal. Chem. 75 (2003) 4402.

2. Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison „*Microscopic Insights into the Sputtering of Ag{111} Induced by C_{60} and Ga Bombardment*", J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7831.

3. Z. Postawa, B. Czerwinski, N. Winograd, B.J. Garrison „*Microscopic Insights into the Sputtering of Thin Organic Films on Ag{111} Induced by C_{60} and Ga Bombardment*", J. Phys. Chem. B 109 (2005) 11973.

4. B. Czerwinski, A. Delcorte, B.J. Garrison, R. Samson, N. Winograd, Z. Postawa „*Sputtering of thin benzene and polystyrene overlayers by keV Ga and C_{60} bombardment*", Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 6419.

5. B. Czerwinski, R. Samson, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa „*Desorption of organic overlayers by Ga and C_{60} bombardment*", Vacuum 81 (2006) 167.

6. B. Czerwinski, L. Rzeznik, K. Stachura, R. Paruch, B.J. Garrison, Z. Postawa „*Applications of fullerene beams in analysis of thin layers*", Vacuum 82 (2008) 1120.

7. B. Czerwinski, L. Rzeznik, R. Paruch, E.J. Smiley, B.J. Garrison, Z. Postawa „*Molecular dynamics computer simulations of 5 keV C_{60} bombardment of benzene crystal*" – wysłano do redakcji.

Spis treści

Spis treści **9**

Wstęp **11**

1 Rozpylanie **14**

1.1 Definicja współczynnika rozpylenia 15

1.1.1 Przykład obliczania współczynników rozpylenia 16

1.2 Analityczne modele rozpylania 17

1.2.1 Recoil Sputtering 17

1.2.2 Liniowa kaskada zderzeń 18

1.2.3 Efekty nieliniowe 20

1.3 Emisja molekuł i klasterów 24

2 Symulacje komputerowe **29**

2.1 Dynamika molekularna 29

2.2 Metoda „predictor-corrector" rzędu piątego 30

2.3 Potencjały 34

2.3.1 Potencjał Lennarda-Jonesa 35

2.3.2 Potencjał Morse'a 37

2.3.3 Potencjał Moliere 38

2.3.4 Potencjał MD/MC CEM 40

2.3.5 Potencjał AIREBO 42

2.4 Ograniczenia i przybliżenia w symulacjach 47

2.5 Przybliżenie „coarse-grain" 49

Wyniki **51**

3 Rozpylanie kryształu srebra o powierzchni {111} **52**

3.1 Rozpad emitowanych klasterów 54

3.2 Fale uderzeniowe generowane podczas bombardowania pociskiem C_{60} 55

3.3 Ewolucja czasowa i przestrzenna układu 58

3.4 Efektywność rozpylania 65

3.4.1 Zależność od rodzaju pocisku 65

3.4.2 Zależność od energii początkowej i kąta padania pocisku 67

3.5 Analiza zniszczeń kryształu 73

3.6 Dynamika i kierunkowość procesów rozpylania 81

3.6.1 Rozkłady energii kinetycznej 81

3.6.2 Rozkłady kątowe emitowanych cząstek 85

3.7 Podsumowanie 90

4 Cienkie warstwy organiczne 93
4.1 Ewolucja czasowa układów i analiza ich zniszczeń 98
4.2 Efektywność rozpylania 109
4.2.1 Energia wewnętrzna molekuł organicznych i ich dysocjacja 115
4.3 Rozkłady energii kinetycznej rozpylonych cząstek 117
4.3.1 Całe molekuły organiczne 117
4.3.2 Fragmenty molekuł organicznych – cząstki C_2H_2 119
4.3.3 Cząstki podłoża 121
4.4 Rozkłady kątowe i kierunkowość rozpylania 125
4.4.1 Kryształ Ag{111} pokryty trzema warstwami benzenu 125
4.4.2 Kryształ Ag{111} z naniesioną monowarstwą molekuł PS4 128
4.5 Podsumowanie 130
5 Gruba warstwa organiczna 135
5.1 Ewolucja czasowa układu 137
5.2 Efektywność rozpylania 138
5.3 Analiza zniszczeń 140
5.4 Podsumowanie 143
Podsumowanie pracy 146
Literatura 150

Wstęp

Intensywny rozwój spektrometrii masowej wtórnych jonów (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) oraz spektrometrii masowej cząstek neutralnych (ang. Secondary Neutral Mass Spectrometry – SNMS) będących jednymi z głównych technik, których używa się do analizy powierzchni organicznych, jaki nastąpił w ciągu ostatnich lat jest efektem wprowadzenia dział jonowych produkujących wiązki wieloatomowe i klastrowe. Pierwsze takie źródło wykorzystujące cząstki SF_6 zostało użyte w tego typu badaniach około 20 lat temu [APP89, CAS03]. Niestety, pomimo znacznego wzmocnienia współczynnika rozpylenia molekuł organicznych w porównaniu do współczynnika rozpylenia otrzymywanego przy użyciu dział jonowych wykorzystujących źródła monoatomowe, źródło to zbudowane z myślą o analizie spektroskopowej powierzchni organicznych, miało silne ograniczenia wynikające z niewystarczającej do wykonania analiz przestrzennych zdolności rozdzielczej wiązki oraz bardzo krótkiego czasu życia [APP89, KOT98]. Problem ten wynikał z faktu, iż działo to zbudowane było w oparciu o konwencjonalne źródło gazowe, w którym produkcja jonów odbywała się poprzez oddziaływania z elektronami, co prowadziło do powstawania jonów fluoru, który jest pierwiastkiem niezwykle reaktywnym chemicznie. W rezultacie tworzące się jony fluoru powodowały szybkie niszczenie katody, wobec czego wiązki nie miały na tyle długich czasów życia, aby mogły być z powodzeniem wykorzystane w analizie SIMS i SNMS. Pomimo tych jakże niebanalnych wad, w porównaniu do konkurencyjnych metod analizy powierzchni organicznych, takich jak jonizacja przez desorpcję laserem przy udziale matrycy (ang. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – MALDI) czy jonizacja przez rozpylanie w polu elektrycznym (ang. Electrospray Ionization – ESI) metody SIMS i SNMS wykorzystujące głównie źródła monoatomowe nadal jednak pozostawały w powszechnym użyciu. Wynikało to z dwóch ich podstawowych zalet – dużej czułości powierzchniowej oraz możliwości obrazowania powierzchni z submikronową zdolnością rozdzielczą [WIN05]. Miały one jednak ogromną wadę, a mianowicie bombardowanie pociskami monoatomowymi prowadziło do silnego mieszania się atomów w bombardowanych próbkach. W rezultacie metody te nie pozwalały na przeprowadzanie eksperymentów profilowania głębokościowego z równoczesnym obrazowaniem analizowanej powierzchni. Sytuacja zmieniła się znacząco wraz z wprowadzeniem takich źródeł, jak Au_n^+, Bi_n^+, czy wreszcie C_{60}^+, które bardzo szybko zostały zaadoptowane do układów SIMS i SNMS wykorzystywanych do analizy powierzchni organicznych [WIN05, WUC06]. Istotną zaletą tych źródeł, był fakt, iż wspomniane powyżej dwa główne ograniczenia związane z krótkim czasem życia oraz słabą zdolnością rozdzielczą,

z jakimi borykano się w przypadku pierwszych źródeł klastrowych oraz główne ograniczenie związane z mieszaniem atomów, które występowało dla źródeł monoatomowych, straciły na swej ważności lub wręcz przestały istnieć.

Pomimo niewątpliwych zalet źródła jonów C_{60}^+, których dowodem są liczne eksperymenty potwierdzające olbrzymie wzmocnienie emisji zarówno cząstek z powierzchni metalicznych oraz całych molekuł z powierzchni organicznych, jak również z powodzeniem przeprowadzone badania związane z profilowaniem głębokościowym różnych układów, wiele było eksperymentów, w których nie obserwowano żadnych korzyści związanych z wykorzystaniem źródła C_{60}^+ zamiast tradycyjnego źródła monoatomowego Ga^+. Powstało zatem pytanie, dlaczego dla jednych układów klastery C_{60} wykazują istotne wzmocnienie emisji cząstek w porównaniu do monoatomowych pocisków Ga, podczas gdy dla innych układów nie obserwuje się praktycznie żadnego wzmocnienia emisji [DIE01, WEI04] oraz dlaczego źródła C_{60}^+ uzyskują dobrą zdolność rozdzielczą i nie powodują znacznego mieszania się atomów?

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy dotyczą modelowania komputerowego metodą dynamiki molekularnej procesu rozpylania cienkich warstw organicznych pociskiem C_{60}. Głównym celem tych badań jest wyjaśnienie różnic w efektywności rozpylania pomiędzy klasterami C_{60} a pociskami Ga (źródło to jest obecnie najczęściej stosowanym źródłem monoatomowym w technikach SIMS/SNMS) w zależności od rodzaju powierzchni jaką bombardowano oraz wyjaśnienie samej fizyki tego procesu, która jest odmienna dla obu pocisków. Pytania, na które szukano odpowiedzi, to m.in.:

- Jak zmienia się efektywność rozpylania w zależności od badanej powierzchni i użytego pocisku (współczynniki rozpylenia)?
- Jak przebiega ewolucja czasowa układów w zależności od zastosowanego pocisku?
- Jakie procesy fizyczne dominują podczas rozpylania monoatomowym pociskiem Ga, a jakie podczas bombardowania wieloatomowym pociskiem C_{60}?
- Jak zmieni się kinematyka tych procesów (rozkłady energetyczne)?
- Jakie są dominujące kierunki rozpylania (rozkłady kątowe)?

i wiele innych, które pojawiły się w trakcie realizacji projektu, a które wyjaśnione zostaną w dalszej części pracy. Cała powyższa analiza przeprowadzona zostanie pod kątem zjawisk jakie występują lub też mogą występować podczas analizy warstw organicznych technikami SIMS i SNMS. Szczególny nacisk zostanie postawiony na procesy, które są istotne z punktu widzenia eksperymentów profilowania głębokościowego połączonych z obrazowaniem badanych powierzchni organicznych.

Praca podzielona została na kilka części. Rozdział 1 poświęcony jest opisowi samego procesu rozpylania z punktu widzenia występujących zjawisk fizycznych oraz zdefiniowaniu pewnych wielkości, które użyte będą w niniejszej pracy. W rozdziale 2 przedstawiono opis metody badawczej, jej algorytm działania, jak również ograniczenia z jakimi się boryka. Ta część pracy zawiera ponadto opis zastosowanych przybliżeń i „sztuczek", które pozwalają na efektywne wykorzystanie przedstawionej metody badawczej. Obydwa te rozdziały stanowią zatem pewne podłoże „teoretyczne" dla dalszej części pracy, w której przedstawiono i omówiono uzyskane wyniki. I tak rozdział 3 poświęcony jest analizie bombardowania czystego srebra. Wybór tego kryształu związany jest z faktem, iż w eksperymentach jest on bardzo często wykorzystywany jako podłoże dla naniesionych warstw organicznych. Pierwsza część tego rozdziału poświęcona jest opisowi parametrów układu, który badano oraz pocisków, które wykorzystano do bombardowania powierzchni. Dalsze części tego rozdziału zawierają z kolei obszerną analizę wyników, które otrzymano dla tego konkretnego układu. Rozdziały 4 i 5 poświęcone są analizie bombardowania powierzchni srebra pokrytej cienką warstwą benzenu, powierzchni srebra z naniesioną monowarstwą polistyrenową oraz grubej warstwy benzenu. Podobnie jak rozdział 3, zostały one podzielone jest na kilka części. Pierwsza dotyczy szczegółowego opisu układów, natomiast wszystkie pozostałe poświęcono analizie wyników uzyskanych dla poszczególnych układów badawczych. Wszystkie wyniki otrzymano przy pomocy symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej, o której mowa w rozdziale 2. Ostatni rozdział poświęcony jest podsumowaniu całej pracy oraz końcowym wnioskom.

1 Rozpylanie

Proces erozji powierzchni z jednoczesną emisją cząstek będących początkowo integralną częścią powierzchni, który następuje podczas bombardowania strumieniem cząstek nazywamy rozpylaniem. Inicjacja tego procesu odbywa się, gdy pociski emitowane ze źródła jonów deponują swoją energię w bombardowanym materiale. Energia kinetyczna tych jonów może zostać ulokowana zarówno w układzie jądrowym bombardowanego materiału, jak również w jego strukturze elektronowej. Jeśli transfer energii do układu jądrowego tarczy odbywa się poprzez elastyczne zderzenia jon-atom mówimy wtedy o rozpylaniu elastycznym. Z kolei depozycja energii w systemie elektronowym materiału tarczy umożliwia nieelastyczne procesy wzbudzenia i jonizacji atomów, co również może prowadzić do emisji cząstek. Udział tych procesów w całkowitym rozpylaniu jest zależny zarówno od początkowej energii wiązki jonów bombardujących powierzchnię, jak również od stosunku masy jonu padającego do masy atomów tarczy oraz rodzaju bombardowanego materiału [BEN75, SIG81]. Energia pocisków, których użyto w niniejszej pracy zmienia się w zakresie od ~88 eV – 20 keV. Jest to obszar, w którym rozpylanie cząstek zachodzi głównie z uwagi na procesy elastycznych zderzeń pomiędzy atomami.

W wyniku rozpylania dochodzi m.in. do emisji neutralnych i naładowanych cząstek z bombardowanego materiału. Dla przypadku bombardowania czystych powierzchni metali, jony dodatnie i ujemne stanowią niewielki przyczynek do całkowitej emisji cząstek tarczy (10^{-8} – 10^{-5}) [BEN75, HEI00.1]. Jednak jeśli powierzchnia pokryta jest zaadsorbowaną warstwą atomów o charakterze jonowym, przyczynek pochodzący od naładowanych cząstek może zupełnie zdominować całkowitą emisję cząstek z powierzchni [BEN75]. Z kolei w przypadku pokrycia tarczy warstwą związków organicznych, emisja jonów zależna jest od procesów fragmentacji, podczas których molekuły organiczne rozpadają się na mniejsze cząstki. Wraz ze wzrostem masy tych molekuł zwiększa się również prawdopodobieństwo ich rozpadu, a tym samym prawdopodobieństwo jonizacji fragmentów.

W trakcie przeprowadzania eksperymentu cząstki emitowane z powierzchni są rejestrowane przez odpowiednie detektory. W modelowaniu komputerowym natomiast tworzy się „wirtualny detektor” umieszczony w pewnej odległości odpowiednio dobranej dla danego układu modelowego. Detektor ten zlicza wszystkie przelatujące przez niego cząstki. Wyniki otrzymane z tak przeprowadzonych pomiarów zapisuje się w postaci zbiorów danych. Analiza tych zbiorów pozwala między innymi uzyskać informacje o:

- rodzaju cząstek emitowanych z badanego układu – widmo masowe (liczba emitowanych cząstek, których masa zawiera się w przedziale (m, $m+dm$));
- wydajności emisji – współczynnik rozpylenia (Y) (patrz rozdział 1.1);
- dynamice procesów zachodzących w układzie – rozkłady energetyczne (liczba cząstek emitowana w przedziale energii (E, $E+dE$));
- kierunkowości tych procesów – rozkłady kątowe (liczba cząstek emitowana w kąt bryłowy $d\Omega$).

Badanie procesów rozpylania pozwala zrozumieć mechanizmy modyfikacji powierzchni przez bombardującą wiązkę jonów. W dalszej części zostanie przedstawiona definicja współczynnika rozpylenia oraz podstawowe analityczne modele procesów rozpylania, które są ważne z punktu widzenia tej pracy.

1.1 Definicja współczynnika rozpylenia

Jednym z parametrów, który oblicza się w symulacjach komputerowych i mierzy się w eksperymentach jest współczynnik rozpylenia. Zasadniczo parametr ten występuje w dwóch postaciach, jako tzw. parcjalny (cząstkowy) współczynnik rozpylenia, który definiuje się jako liczbę cząstek jednego rodzaju emitowanych z układu przypadającą na jeden padający pocisk, oraz jako tzw. całkowity współczynnik rozpylenia, który z kolei definiowany jest jako całkowita masa wszystkich cząstek określonego typu emitowanych z układu przypadająca na jeden padający pocisk podzielona przez masę cząstki bazowej. Zgodnie z powyższymi definicjami parcjalny współczynnik rozpylenia określa się wzorem [SIG69]:

$$Y_{CZ} = \frac{N_{CZ}}{N_T}, \qquad (1.1)$$

gdzie: N_{CZ} – liczba emitowanych cząstek określonego typu,
N_T – liczba padających pocisków.

Z kolei całkowity współczynnik rozpylenia określony jest wzorem:

$$Y_C = \frac{1}{m_B} \sum_k \frac{(N_{CZ} \cdot m_{CZ})_k}{N_T}, \qquad (1.2)$$

gdzie wskaźnik k przebiega po wszystkich cząstkach określonego typu emitowanych z układu, a m_{CZ} – masy poszczególnych cząstek, natomiast m_B to masa cząstki bazowej. Aby

uzmysłowić czytelnikowi jak w praktyce stosuje się powyższe wzory w kolejnej części pracy przedstawiono przykład obliczania odpowiednich współczynników rozpylenia dla cząstek emitowanych z jednego z układów, które badano w niniejszej pracy.

1.1.1 Przykład obliczania współczynników rozpylenia

Tabela 1.1 przedstawia przykładowe widmo masowe otrzymane dla bombardowania kryształu srebra pokrytego benzenem wraz z obliczonymi parcjalnymi współczynnikami rozpylenia.

Tabela 1.1 Przykładowe widmo masowe wraz z obliczonymi parcjalnymi współczynnikami rozpylenia

Wzór chemiczny cząstki	m_{CZ} (u)	$\frac{N_{CZ}}{N_T}$
H	3	10.17
C_2H	27	1.78
C_2H_2	30	5.70
C_6H_5	87	2.04
C_6H_6	90	119.78
Ag	108	7.78
Ag_2	216	1.09

Zgodnie z podaną definicją całkowity współczynnik rozpylenia oblicza się tylko dla cząstek określonego typu. Zatem w podanym przykładzie wyznaczanie całkowitego współczynnika rozpylenia wszystkich emitowanych cząstek nie ma sensu, gdyż nie jest możliwe określenie w sposób jednoznaczny masy cząstki bazowej, która może być w zasadzie wybrana dowolnie. Sensowne jest natomiast obliczanie całkowitych współczynników rozpylenia dla cząstek organicznych, dla których masą bazową jest masa molekuły benzenu (90 u) oraz całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek podłoża, gdzie masą bazową jest masa atomu srebra (108 u), a więc:

- całkowity współczynnik rozpylenia wszystkich molekuł organicznych ≈ 124.5, w tym:
    - parcjalny współczynnik rozpylenia całych molekuł benzenu ≈ 119.8,

- suma parcjalnych współczynników rozpylenia wszystkich fragmentów cząstek organicznych wyrażona poprzez liczbę całych molekuł benzenu ≈ 4.7;

- całkowity współczynnik rozpylenia cząstek podłoża ≈ 10.0.

Przedstawiona w niniejszym rozdziale metoda została wykorzystana do obliczania wszystkich współczynników rozpylenia, jakie pojawiają się w dalszej części tej pracy.

1.2 Analityczne modele rozpylania

Różnorodność procesów prowadzących do rozpylania cząstek z różnego rodzaju materiałów, które bombardowane są pociskami jonowymi powoduje, iż teoretyczny opis tychże procesów jest zależny od wielu czynników charakteryzujących zarówno analizowaną próbkę jak również użyty pocisk. Generalnie procesy takie można opisać korzystając z jednego z trzech głównych modeli analitycznych, do których należą [SIG93]:

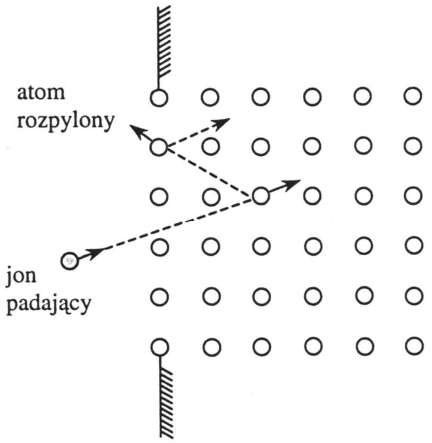
- *recoil sputtering* (niestety nie ma dobrego polskiego odpowiednika tej nazwy),
- liniowa kaskada zderzeń,
- model spike'u (efekty nieliniowe).

W niniejszej pracy, model *recoil sputtering* może mieć zastosowanie, do opisu procesów, jakie występują w przypadku bombardowania pociskiem C, którego energia zmienia się w zakresie od ~88 eV do ~333 eV. Natomiast procesy rozpylania pociskami Ga i C_{60}, których energia początkowa wynosi 15 keV można spróbować opisać korzystając z modelu liniowej kaskady zderzeń lub z odpowiedniego modelu spike'u (model spike'u występuje bowiem w kilku „odmianach). Krótka charakterystyka każdego z tych modeli zostanie podana poniżej.

1.2.1 Recoil Sputtering

Recoil sputtering (Rys. 1.1) to procesy, w których praktycznie nie prowadzą do emisji atomów z powierzchni układu. Mogą one występować wtedy, gdy powierzchnia próbki bombardowana jest niskoenergetycznymi, lekkimi jonami jak np. użyty w niniejszej pracy pocisk węgla. W trakcie trwania tego procesu energia jaką pocisk deponuje w tarczy jest rzędu kilku eV [HAM99]. Sam pocisk jest praktycznie odbijany od powierzchni lub któregoś z głębiej leżących atomów tarczy. Wracając w kierunku próżni może on przekazać któremuś z atomów tarczy wystarczającą energię, aby ten był w stanie opuścić powierzchnię, jednak ze względu na duży stosunek masy atomów tarczy do masy bombardującego atomu sytuacja taka

nie zachodzi zbyt często, stąd współczynnik rozpylenia dla tego typu procesów jest zwykle mniejszy niż 1, a często nawet dużo mniejszy niż 1 [SIG93].



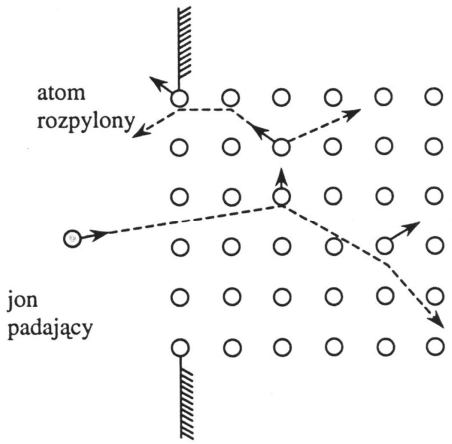
Rys. 1.1 Model procesu „recoil sputtering" [SIG93]

1.2.2 Liniowa kaskada zderzeń

Kaskadę zderzeń można zdefiniować jako liniową wtedy, gdy niewielka część atomów tarczy będących w zasięgu kaskady porusza się [SIG69]. Z punktu widzenia rozpylania oznacza to, iż współczynnik rozpylenia musi być mały w stosunku do liczby atomów znajdujących się wewnątrz obszaru oddziaływania bombardującego jonu. W praktyce, większość kaskad zderzeń w metalach i półprzewodnikach jest z dobrym przybliżeniem liniowa, za wyjątkiem bombardowania powierzchni złożonych z atomów o dużych masach, ciężkimi jonami o energiach przekraczających 10 keV lub bombardowania układów o niewielkiej energii wiązania [SIG87, BAL90, ELL90, PED90, DUT95].

W celu zobrazowania liniowej kaskady zderzeń, rozważmy sytuację, w której wiązka jonów o energii E_0 i masie M_0 bombarduje powierzchnię tarczy zbudowaną z atomów o masie M_1 pod kątem θ_0 (w stosunku do normalnej do powierzchni). Bardzo ważnym założeniem jest tutaj fakt, iż podczas zderzenia dwóch atomów jeden z nich porusza się, natomiast drugi, do chwili zderzenia, pozostaje nieruchomy (tzn. nie dochodzi do zderzeń pomiędzy atomami, z których każdy się porusza). Przy takim założeniu energia kinetyczna niesiona przez padający jon przekazana jednemu lub większej liczbie atomów tarczy jest liniową funkcją energii pierwotnej [SIG69]. Ilość atomów, którym zostanie przekazana owa energia silnie zależy od miejsca uderzenia jonu w powierzchnię. Atomy tarczy uzyskawszy pewną energię kinetyczną przekazują ją dalej swoim sąsiadom. W sumie prowadzi to do powstania kaskady zderzeń w bombardowanym materiale. Rozwój takiej kaskady zależny jest od gęstości zderzeń pomiędzy

poszczególnymi atomami oraz od energii wiązania atomów w materiale tarczy. Proces zachodzący zgodnie z powyższymi regułami nazywamy liniową kaskadą zderzeń (Rys. 1.2). Atomy tarczy, biorące udział w liniowej kaskadzie zderzeń, które znajdują się odpowiednio blisko powierzchni, poruszają się w jej kierunku oraz mają energię kinetyczną większą od powierzchniowej energii wiązania U, mogą ulec rozpyleniu, czyli zostać wyrzuconym z materiału.



Rys. 1.2 Model liniowej kaskady zderzeń [SIG93]

W celu ilościowego opisu wydajności procesu rozpylania, należy określić wartość współczynnika rozpylenia Y (patrz rozdział 1.1). Zgodnie z teorią liniowej kaskady zderzeń współczynnik ten jest proporcjonalny do tej części energii kinetycznej zdeponowanej przez jon padający, która w serii elastycznych zderzeń może zostać przekazana atomom podlegającym potencjalnie procesowi rozpylania, czyli atomom znajdującym się na powierzchni tarczy lub odpowiednio blisko niej. Współczynnik rozpylenia można zapisać w postaci [SIG87]:

$$Y = \Lambda F_D , \qquad (1.3)$$

gdzie funkcja F_D określa ilość energii deponowanej na jednostkę grubości bombardowanego materiału w jego obszarze przypowierzchniowym, natomiast Λ jest stałą materiałową zależną od atomowej gęstości tarczy N, powierzchniowej energii wiązania U oraz parametrów przekroju czynnego na rozpylanie.

Funkcję F_D definiuje się jako [SIG87]:

$$F_D = \left(\frac{dE_0}{dx} \right)_n \alpha \left(\frac{M_1}{M_0}, \theta_0, E_0 \right), \qquad (1.4)$$

gdzie $\left(\frac{dE_0}{dx}\right)_n$ to tzw. zdolność hamowania dla zderzeń elastycznych, czyli energia jaką traci jon pierwotny podczas penetracji na jednostkę długości toru po którym się porusza, a α jest bezwymiarową funkcją zależną od stosunku masy atomu tarczy M_1 do masy jonu pierwotnego M_0, kąta padania pocisku θ_0 oraz jego energii kinetycznej E_0.

Jak wspomniano w części wstępnej tego rozdziału, dynamikę procesu rozpylania można oszacować poprzez analizę rozkładów energii kinetycznej atomów wyemitowanych z bombardowanej powierzchni. W przypadku modelu liniowej kaskady zderzeń rozkład ten można zapisać wzorem [THO81]:

$$\Phi(\theta, E)d\Omega dE = \frac{E}{(E+U)^{3-2k}}\cos\theta d\Omega dE\,, \qquad (1.5)$$

gdzie: Φ – strumień atomów wyemitowanych z powierzchni o energiach kinetycznych zawartych w przedziale (E, $E+dE$) w kąt bryłowy $d\Omega$ wzdłuż kąta polarnego θ;

E – energia kinetyczna wyemitowanych atomów;

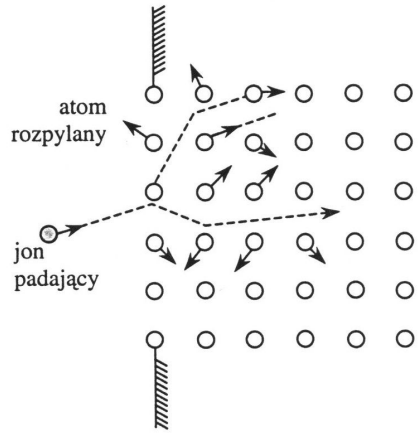
U – powierzchniowa energia wiązania;

k – parametr przyjmujący wartości w przedziale (0,1), przy czym jego wartość jest zależna od potencjału oddziaływania pocisk-atom oraz atom-atom jaki przyjmuje się do wyprowadzenia wzoru (1.5).

Dla $k \cong 0$ równanie (1.5) redukuje się do tzw. wzoru Thompsona, który dobrze opisuje mierzone rozkłady energii kinetycznej rozpylonych atomów w przypadku, gdy mamy do czynienia z tarczami amorficznymi lub polikrystalicznymi [SIG69, URB01]. Jeśli dodatkowo przyjąć, iż energie atomów emitowanych z bombardowanej powierzchni są znacznie większe niż powierzchniowa energia wiązania ($E >> U$), wtedy rozkład energii kinetycznej tychże atomów można zapisać w przybliżonej postaci $\Phi \sim E^{-2}$.

1.2.3 Efekty nieliniowe

Jeśli energia zdeponowana przez jon pierwotny w obszarze kaskady jest tak duża, iż średnia energia kinetyczna przypadająca na jeden atom przekracza pewną wartość progową, przekaz energii przestaje być liniowy. Oznacza to, że pocisk może równocześnie wprawiać w ruch kilka atomów tarczy (złamana jest reguła jeden atom się porusza a drugi nie) oraz dodatkowo poruszające się atomy mogą oddziaływać między sobą. Dochodzi wtedy do efektów nieliniowych opisywanych tzw. mechanizmem spike'u (Rys. 1.3).



Rys. 1.3 Mechanizm spike'u [SIG93]

Zmiana sposobu przekazu energii podczas bombardowania implikuje zmianę sposobu obliczania wartości współczynnika rozpylenia. W przeciwieństwie do przypadku liniowej kaskady zderzeń jest on nieliniową funkcją straty energii padającego pocisku wzdłuż toru, po którym się porusza i wyraża się wzorem [SIG87]:

$$Y_{SPIKE} \propto \left(\frac{dE}{dx} \right)^n , \qquad (1.6)$$

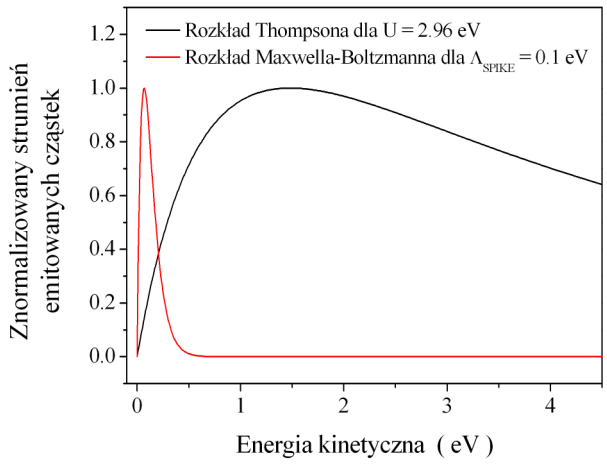
gdzie $n > 1$.

Analogiczna sytuacja występuje w przypadku rozkładu energii kinetycznej. Strumień atomów rozpylanych z powierzchni dla modelu spike'u różni się od strumienia obliczonego dla liniowej kaskady zderzeń. Opisywany jest on rozkładem Maxwella-Boltzmanna w postaci [SIG87]:

$$\Phi_{SPIKE}(E) = E \exp\left(-\frac{3E}{2\Lambda_{SPIKE}} \right), \qquad (1.7)$$

gdzie Λ_{SPIKE} jest parametrem tego rozkładu.

Zasadnicza różnica pomiędzy rozkładami energii kinetycznej w modelu spike'u i w modelu liniowej kaskady zderzeń polega na tym, iż w modelu spike'u rozpylone atomy mają znacznie mniejsze energie kinetyczne niż w przypadku modelu liniowej kaskady zderzeń (Rys. 1.4).

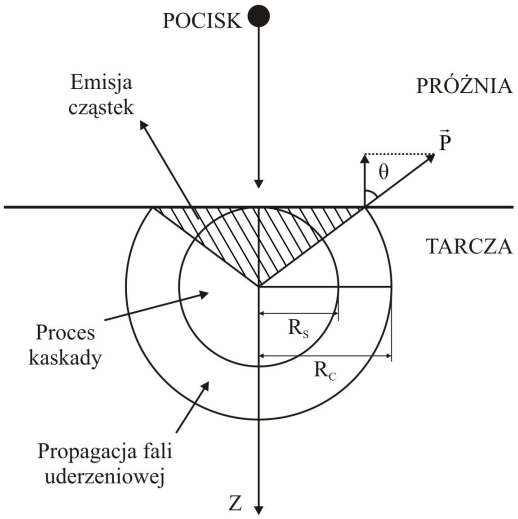


Rys. 1.4 Porównanie rozkładów energii kinetycznej rozpylonych atomów dla modelu liniowej kaskady zderzeń (czarny) i spike'u (czerwony)

Mechanizm spike'u odgrywa istotną rolę dla przypadków bombardowania tarcz zbudowanych z atomów o dużych masach atomowych M_1 i niewielkich energiach wiązania powierzchniowego ciężkimi jonami lub klasterami złożonymi z kilku atomów [SIG87].

Opisany powyżej model jest wprawdzie jednym z pierwszych, ale nie jest jedynym modelem opisującym zjawisko spike'u jaki można znaleźć w literaturze.

Drugi model, który służy głównie do opisu efektów nieliniowych w układach, gdzie materiały o dużej masie atomowej bombardowane są pociskami o dużej masie atomowej to model fali uderzeniowej (Rys. 1.5) [HAY77, KIT80, KIT81, YAM82].



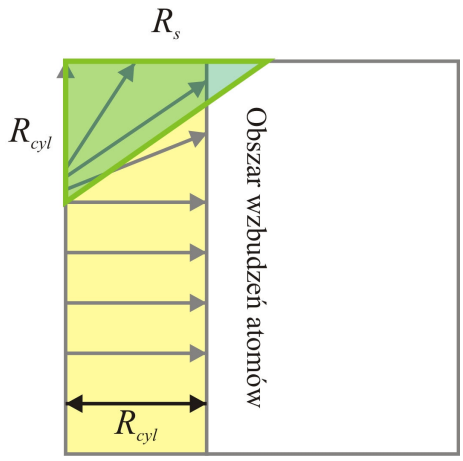
Rys. 1.5 Schemat modelu fali uderzeniowej [KIT81]

Zgodnie z przewidywaniami tej teorii, jeśli w wyniku uderzenia pocisku w ciało stałe gęstość deponowanej energii jest tak duża, iż średnia energia kinetyczna atomów znajdujących się w obszarze, gdzie pocisk deponuje swoją energię przekracza wartość krytyczną ϵ_c (wolny

parametr modelu), to w bombardowanym układzie zaczyna rozchodzić się fala uderzeniowa, która powstaje na pewnej głębokości. Fala ta rozchodzi się we wszystkich kierunkach zarówno do wnętrza kryształu, jak również ku jego powierzchni. Jej odbicie od powierzchni powoduje powstanie szeregu pęknięć na powierzchni próbki, co może prowadzić do emisji cząstek (Rys. 1.5). Efektywnie są one emitowane z obszaru tarczy o kształcie zbliżonym do odwróconego stożka (zakreskowany obszar na Rys. 1.5).

Obliczony współczynnik rozpylenia cząstek emitowanych z układu opisywanego modelem fali uderzeniowej jest proporcjonalny do $S_n(E)^{3/2}$, gdzie $S_n(E)$ to jądrowa zdolność hamowania (ang. nuclear stopping power).

Ostatnim modelem, o którym należy wspomnieć jest zaproponowany przez Jakasa i in. model dynamicznego przepływu płynów [JAK 02]. Model ten zakłada, iż bombardujący pocisk o początkowej energii kinetycznej rzędu kilku MeV, generuje wewnątrz materiału niemal cylindryczny obszar silnie wzbudzonych atomów, którego promień wynosi R_{cyl} (Rys. 1.6). Wzbudzone atomy zaczynają poruszać się we wszystkich możliwych kierunkach, a pewna ich część ulega rozpyleniu. Obszar, z którego atomy te są emitowane ma kształt odwróconego stożka o wysokości R_{cyl} i promieniu $R_s = R_{cyl} \cdot \sqrt{\tilde{E}}$, gdzie parametr $\tilde{E}$ definiowany jest jako stosunek średniej energii ekscytacji atomów znajdujących się we wnętrzu cylindra do energii wiązania atomów. Całkowity współczynnik rozpylenia obliczony na postawie tego modelu jest proporcjonalny do $R_{cyl}^3 \cdot \tilde{E}$.



Rys. 1.6 Model dynamicznego przepływu płynów

W przypadku symulacji komputerowych (rozdział 2) do stwierdzenia czy procesy zachodzące podczas rozpylania pociskiem klastrowym mają liniowy czy nieliniowy charakter stosuje się metodę o wiele prostszą i mniej pracochłonną. Istotą tej metody jest wykonanie dodatkowych obliczeń, w których układ bombarduje się pociskiem atomowym mającym masę

będącą *n*-tą częścią masy klastera składającego się z *n* atomów oraz mających *n*-tą część jego początkowej energii kinetycznej. Następnie porównuje się współczynniki rozpylenia, które otrzymuje się dla obu przypadków. Jeśli spełniają one równość:

$$Y_K = nY_1, \qquad (1.8)$$

gdzie Y_K to wartość współczynnika rozpylenia otrzymana podczas bombardowania pociskiem klastrowym składającym się z *n* atomów, natomiast Y_1 to wartość współczynnika rozpylenia otrzymana z bombardowania pojedynczym atomem spełniającym warunki podane powyżej, to wnioskuje się, iż rozpylanie pociskiem klastrowym podlega prawu liniowej kaskady zderzeń. Jeżeli natomiast:

$$Y_K > nY_1 \qquad (1.9)$$

oznacza to, iż procesy prowadzące do emisji cząstek mają charakter nieliniowy. Należy jednak zwrócić uwagę, iż w przedstawionej powyżej metodzie domyślnie zakłada się, iż całkowity współczynnik rozpylenia, który otrzymuje się dla bombardowania pojedynczym atomem wynika z liniowej kaskady zderzeń. Analiza rozkładów energii kinetycznej oraz czasowej ewolucji układów (patrz rozdziały 3.3, 3.6.1, 4.1 i 4.3.3) pokazuje, iż emisja cząstek podczas bombardowania monoatomowymi pociskami Ga i C nie wykazuje żadnych efektów nieliniowych.

1.3 Emisja molekuł i klasterów

Emisja atomów nie jest jedynym rodzajem rozpylania cząstek występującym podczas bombardowania powierzchni. W większości przypadków oprócz atomów emitowane są również klastery i molekuły [KON75]. Niestety jak dotąd, stosunkowo niewielka liczba eksperymentów przeprowadzana była pod kątem obserwacji tego typu emisji, toteż tylko niektóre jej aspekty opisywane są teoretycznie [KON75, SIG87]. Ponadto sposób tego opisu uzależniony jest od wielkości emitowanych klasterów, które mogą być różne w zależności od rodzaju atomów wchodzących w skład bombardowanej powierzchni oraz od rodzaju i początkowej energii kinetycznej użytego pocisku. Przykładem może być bombardowanie kryształu srebra atomami ksenonu o energii 15 keV, gdzie zarejestrowano klastery złożone nawet z 60 atomów Ag [STA00.1].

Zaobserwowano, iż rozkład masy klasterów emitowanych z powierzchni, a tym samym ich współczynnik rozpylenia można wyrazić w postaci funkcji potęgowej danej wzorem [WUC96, HEI00.2, URB01, GHA02]:

$$Y_n \propto n^{-\beta}, \qquad (1.10)$$

gdzie Y_n odpowiada liczbie klasterów składających się z n atomów, natomiast wykładnik potęgi β jest empirycznie wyznaczoną wartością, która, jak się okazuje, jest odwrotnie proporcjonalna do średniej wartości całkowitego współczynnika rozpylenia.

Badania teoretyczne przeprowadzone w celu zbadania procesów, które towarzyszą emisji dużych molekuł zdają się potwierdzać, iż faktycznie emisję klasterów można opisać wzorem (1.10) [WUC96]. Na przykład, symulacje metodą dynamiki molekularnej pokazują, iż emisja dużych klasterów wymaga skorelowanego wyrzucania z powierzchni całych grup sąsiadujących ze sobą atomów, co oznacza, iż prawdopodobieństwo emisji molekuł zawierających n atomów maleje wraz z rosnącym n [URB01].

W większości przypadków największą liczbę emitowanych klasterów stanowią małe cząstki zbudowane z dwóch, trzech lub czterech atomów. Do opisu tego typu rozpylania używa się najczęściej tzw. mechanizmu rekombinacji [KON75, HOO87]. Model ten zakłada, iż małe klastery tworzą się ponad powierzchnią kryształu z atomów, które zostały z niej wyemitowane niezależnie od siebie. Warunkiem powstawania takich cząstek jest, aby ich całkowita energia była mniejsza niż suma energii całkowitych atomów, z których powstają [KON75]. Biorąc pod uwagę molekuły dwuatomowe zauważono, iż w większości przypadków atomy, z których powstają są początkowo najbliższymi lub drugimi najbliższymi sąsiadami w krysztale. Oznacza to, że przed bombardowaniem są silnie ze sobą związane [WUC92]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż duża liczba emitowanych w ten sposób klasterów jest niestabilna i najczęściej ulega rozpadowi na mniejsze fragmenty. Szczególnie efekt ten widoczny jest dla klasterów o dużej liczbie atomów [WUC92, WUC96]. Przewidywania modelu rekombinacyjnego obejmują między innymi rozkład energii kinetycznej emitowanych cząstek. I tak, w przypadku klasterów rozpylanych z niskimi energiami kinetycznymi model ten przewiduje, iż rozkład energii kinetycznej będzie proporcjonalny do $E^{2.5}$ [VRI87], natomiast dla cząstek emitowanych z wysokimi energiami kinetycznymi kształt rozkładu energii kinetycznej powinien zmieniać się jak E^{1-3n}, gdzie n jest liczbą atomów klastera.

Model rekombinacyjny nie jest jedynym modelem, który został zaproponowany do opisu emisji cząstek wieloatomowych. Drugi model, to model emisji całych klasterów [HAR87]. Model ten jest wprawdzie bardzo podobny do omówionego powyżej modelu rekombinacyjnego, jednakże zakłada on, iż klastery nie powstają tuż nad powierzchnią

bombardowanej próbki, ale emitowane są z powierzchni już jako jedna całość. Zakłada się, iż również te klastery mogą ulegać procesowi rozpadu. Jednak jest to mniej prawdopodobne, ponieważ przechodząc przez barierę potencjału związaną z opuszczaniem powierzchni klaster taki zazwyczaj obniża swoją energię wewnętrzną nieco poniżej progu dysocjacji poprzez oddziaływanie z atomami powierzchni, co czyni go bardziej stabilnym. Przewidywania tego modelu, co do rozkładów energii kinetycznej emitowanych cząstek są nieco odmienne niż w przypadku modelu rekombinacyjnego. Zakłada się, iż niskoenergetyczna część tego rozkładu jest proporcjonalna do E, natomiast część wysokoenergetyczna zachowuje się bardziej jak $E^{(1-5n)/2}$.

Trzeci model emisji klasterów i molekuł to model termodynamiczny, który został zaproponowany przez Urbasska [URB88]. W modelu tym zakłada się, iż obszar, w którym uderzający pocisk deponuje swoją energię zmienia swój stan skupienia z ciekłego na gazowy. W rezultacie fluktuacje tego obszaru kryształu prowadzą do emisji dużych klasterów w wyniku kolektywnego ruchu atomów z obszarów podpowierzchniowych w kierunku powierzchni próbki. Emisja cząstek opisywana tym modelem jest najbardziej wydajna, jeśli do opisanej zmiany fazy dochodzi w pobliżu pewnego punktu krytycznego. Punkt ten definiowany jest jako taki stan układu, w którym energia kinetyczna jego atomów równoważy siłę oddziaływań pomiędzy nimi.

Współczynnik rozpylenia cząstek emitowanych z układu opisywanego modelem termodynamicznym można zapisać wzorem:

$$Y(n) = Y_0 n^{-\tau} \exp\left(\frac{-\Delta G n - 4\pi n^{\frac{2}{3}} r_U^2 \sigma}{k_B T} \right), \qquad (1.11)$$

gdzie n jest liczbą atomów wchodzących w skład emitowanego klastera, Y_0 – stałą, τ – krytycznym wykładnikiem Fishera, ΔG – różnicą energii swobodnej Gibbsa fazy ciekłej i gazowej, k_B – stałą Boltzmanna, T – temperaturą rozważanej objętości próbki, r_U – promieniem emitowanego klastera, a σ – napięciem powierzchniowym.

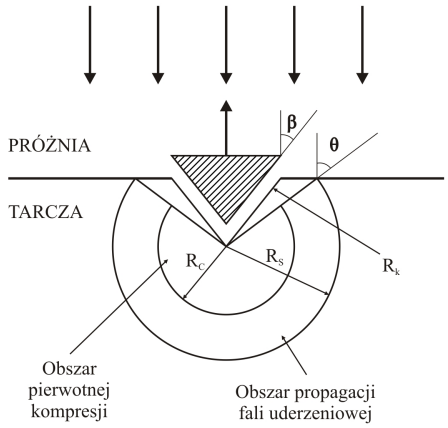
Jeśli rozważany obszar, w którym deponowana jest energia pocisku znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej oraz dodatkowo zmiana fazy następuje w okolicy punktu krytycznego można przyjąć, iż różnica energii swobodnej Gibasa (ΔG) oraz napięcie powierzchniowe (σ) znikają. W takiej sytuacji, równanie (1.11) redukuje się do postaci:

$$Y(n) = Y_0 n^{-\tau}. \qquad (1.12)$$

Wartość parametru –τ przewidywana na podstawie tego modelu waha się w zakresie od -2 do -2.5 [HAM99]. Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż model ten jako jeden z nielicznych przewiduje dokładną zależność współczynnika rozpylenia (Y) od liczby atomów tworzących wyemitowaną cząstkę wieloatomową (n). Niestety nie mówi on nic na temat rozkładu energii kinetycznej emitowanych cząstek.

Ostatnim modelem, który zostanie krótko przedstawiony w tej części pracy jest model fali uderzeniowej zaproponowany przez Bitensky'ego i Parilisa [BIT84, BIT87]. Główne idee tego modelu są zgodne z ideami modelu fali uderzeniowej, którego opis można znaleźć w poprzednim rozdziale tej pracy (rozdział 1.2.3). Jednak istotnym uzupełnieniem poprzedniego modelu jest część dotycząca emisji klasterów i molekuł organicznych. Ogólny schemat tego modelu przedstawia Rys. 1.7.

Zgodnie z jego przewidywaniami emisja klasterów i molekuł organicznych następuje w wyniku tzw. eksplozji kulombowskiej [FLE65]. Eksplozja taka może zajść, wtedy, gdy jon z dużą szybkością uderza w materiał będący izolatorem. Duża szybkość powoduje, iż jego energia deponowana jest głównie w strukturze elektronowej atomów bombardowanego materiału, co prowadzi do ich jonizacji. Nagromadzona w ten sposób duża ilość ładunku o tym samym znaku w niewielkiej objętości powoduje gromadzenie się energii potencjalnej w postaci drgań atomów, które oddziałują ze sobą siłami kulomba. Po pewnym czasie następuje neutralizacja ładunku, co prowadzi do szybkiego transferu energii potencjalnej atomów do ich energii kinetycznej, która wykorzystywana jest m.in. do tworzenia kaskady zderzeń i fali uderzeniowej [BIT87].



Rys. 1.7 Emisja klastera w modelu fali uderzeniowej Bitensky'ego i Parilisa [BIT87]. Parametr R_c określa początkową odległość granicy obszaru kompresji od centrum fali uderzeniowej, R_s to odległość granicy fali uderzeniowej od jej centrum, R_k – odległość punktu przecięcia krawędzi emitowanego klastera powierzchnią tarczy od centrum fali uderzeniowej, natomiast β i θ to kąty pomiędzy normalną do powierzchni a odpowiednio kierunkami R_k i R_s wyznaczonymi w punktach ich przecięcia z powierzchnią próbki

Analiza prawdopodobieństwa przeżycia cząstek przeprowadzona przez Bitensky'ego pokazuje, iż obszar oryginalnych położeń całych molekuł organicznych, które emitowane są z bombardowanego układu przybiera kształt pierścienia, wewnątrz którego znajduje się kołowy obszar, z którego emitowane są fragmenty [BIT87].

Model ten podobnie jak poprzedni również przewiduje potęgową zależność wartości współczynnika rozpylenia cząstek wieloatomowych od liczby atomów w klasterze [HAM99]:

$$Y(n) \propto n^{-\tau}, \qquad (1.13)$$

jednak przewidywana wartość parametru $-\tau$ wynosi ~-2 [HAM99]. Natomiast rozkład energii kinetycznej jest proporcjonalny do $E^{-2(1-n)}$ [HAM99].

2 Symulacje komputerowe

W erze szybkiego rozwoju technik komputerowych symulacje komputerowe stały się jedną z bardziej powszechnych metod badawczych w różnych dziedzinach nauki, m.in. w fizyce. Niejednokrotnie zdarza się, iż analityczne rozwiązanie problemu fizycznego jest niezmiernie skomplikowane i wymaga stosowania różnego rodzaju przybliżeń, np. silnego ograniczenia i przybliżenia analizowanych struktur. Modelowanie komputerowe pozwala natomiast badać układy bardzo złożone, których często nie da się opisać przy pomocy metod analitycznych.

Modelowanie przebiegu i skutków wielu zjawisk fizycznych pozwala przyjrzeć się i zrozumieć to, co dzieje się w badanych układach. Analizując wyniki, uzyskane poprzez śledzenie trajektorii ruchu atomów i cząstek tworzących badany układ oraz dane otrzymane z eksperymentu, w którym bada się identyczny układ, można stwierdzić na ile wybrany model jest trafny. Pozytywna weryfikacja wybranego modelu pozwala z kolei wykorzystać go do przewidywania zjawisk i procesów w innych układach o podobnej charakterystyce.
Można zatem powiedzieć, iż symulacje komputerowe [ALL92]:

- stanowią wypełnienie luki pomiędzy rozważaniami analitycznymi a badaniami doświadczalnymi;
- pozwalają badać i analizować układy złożone oraz zjawiska jakie w nich zachodzą w skali mikro;
- dostarczają danych do weryfikacji teorii analitycznych;
- pozwalają uzyskać dużą dokładność obliczeń i wyeliminować większość kłopotliwych przybliżeń;
- w przeciwieństwie do doświadczeń dają możliwość badania powierzchni wolnych od wszelkich zanieczyszczeń;
- są niezależne od warunków zewnętrznych;
- nie wymagają bardzo drogiej aparatury.

2.1 Dynamika molekularna

Metoda dynamiki molekularnej oparta jest na rozwiązywaniu klasycznych równań ruchu Newtona. Dla układu N cząstek oddziałujących między sobą poprzez potencjał V, równania te, w kartezjańskim układzie współrzędnych, przyjmują ogólną postać:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i, \qquad i = 1,...,N, \tag{2.1}$$

gdzie m_i jest masą i-tego atomu, $\vec{r}_i$ – jego wektorem położenia, a

$$\vec{f}_i = -\nabla_{r_i} V \tag{2.2}$$

siłą działającą na *i*-ty atom. W efekcie otrzymuje się układ $3N$ równań różniczkowych drugiego rzędu, które rozwiązywane są numerycznie. Przybliżone metody rozwiązania powyższego układu równań powinny zapewniać spełnienie podstawowych praw fizycznych takich jak: prawa zachowania energii, pędu i momentu pędu oraz dawać możliwość spełnienia warunku co do odwracalności przebiegu procesów w czasie [ALL92].

Wszystkie powyżej wymienione warunki stanowią również podstawowe kryterium wyboru odpowiedniego kroku czasowego. Szczegółowy algorytm obliczania tej wielkości zależny jest zarówno od stosowanej metody rozwiązywania równań ruchu, jak również od charakterystyki badanego układu. Generalnie jednak preferowane są algorytmy pozwalające na dynamiczną zmianę wartości tego parametru.

W symulacjach komputerowych wykonanych na potrzeby tej pracy, równania Newtona rozwiązuje się przy użyciu jednej z metod należącej do grupy tzw. Skończonych Metod Różnicowych (ang. Finite Difference Methods – FDM). Przy korzystaniu z tego typu algorytmów istotne jest to, aby funkcja opisująca zmianę wektora położenia w czasie była różniczkowalna z całej swojej dziedzinie, czyli była tzw. funkcją gładką (może zajść konieczność rozwinięcia $\vec{r}(t)$ w czasie *t* np. przy pomocy szeregu Taylora) [ALL92].

2.2 Metoda „predictor-corrector" rzędu piątego

Metoda predictor-corrector należy do wspomnianej powyżej grupy Skończonych Metod Różnicowych (FDM). Ogólna idea rozwiązywania równań ruchu przy użyciu metody FDM polega na tym, iż mając do dyspozycji położenia, prędkości, przyspieszenia i inne dynamiczne informacje o atomach znajdujących się w modelowanym układzie w czasie *t*, oblicza się wszystkie powyższe wielkości w czasie $t+\delta t$ z odpowiednią dokładnością. Parametr δt jest krokiem czasowym, którego długość wybierana jest w sposób dynamiczny [ALL92]. Ogólny schemat metod FDM jest następujący:

1. przewidywanie położeń i prędkości atomów układu w czasie $t+\delta t$ (wykorzystując dane z kroku czasowego *t*);

2. wyznaczanie sił $\vec{f}$ i przyspieszeń $\vec{a}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i}$ w nowych położeniach;
3. korygowanie wszystkich wielkości przy użyciu obliczonych przyspieszeń;
4. wyznaczanie szukanych parametrów układu (energie, parametry porządku, itd.) przed następnym krokiem czasowym;
5. zapamiętanie wszystkich wielkości potrzebnych do wykonania obliczeń w następnym kroku czasowym.

Jak już wspomniano, do wyboru jest kilka metod typu FDM. Powstaje zatem pytanie, jakie czynniki decydują o wyborze najlepszej metody.

Po pierwsze algorytm powinien być szybki i niewymagający dużej ilości pamięci. Ponadto, ze względów czysto praktycznych powinno się go programować w prosty i klarowny sposób. Po drugie, konieczne jest odtworzenie trajektorii ruchu cząstek z możliwie największą dokładnością, przy warunku, że winny być zachowane elementarne prawa fizyczne, takie jak: prawo zachowania energii, prawo zachowania pędu oraz odwracalność przebiegu procesów w czasie. Po trzecie, metoda powinna pozwalać na wykorzystanie zmiennego i możliwie dużego kroku czasowego. Bardzo ważnym czynnikiem jest również dokładność i stabilność obliczeń. Szczególnie ważne są tutaj błędy zaokrągleń. Wynika to oczywiście z faktu, iż obliczenia prowadzone są numerycznie, co nie pozwala na uzyskanie nieskończonej dokładności.

Niestety żadna metoda nie może spełnić równocześnie wszystkich podanych powyżej warunków. Nie jest to możliwe chociażby ze względu na fakt, iż zwiększanie długości kroku czasowego powoduje zmniejszanie dokładności obliczeń. Zatem wybór odpowiedniego algorytmu zależy od użytkownika i jego priorytetów.

W porównaniu z innymi algorytmami typu FDM metoda predictor-corrector ma znaczne wymagania. W zależności od rzędu metody ilość danych jakie są zapisywane w każdym kroku czasowym jest olbrzymia. I tak np. dla metody piątego rzędu (bo taka używana jest w stosowanym programie) należy zapamiętywać aż $18 \cdot N$ wielkości, gdzie N jest liczbą atomów w modelowanym układzie. Rodzaj wielkości fizycznych zapamiętywanych podczas obliczeń decyduje o tym, jaką reprezentację przyjmuje stosowana metoda predictor-corrector. Najczęściej używana jest tak zwana reprezentacja Nordsiecka-Geara [ALL92], w której w kolejnym kroku czasowym $t+\delta t$ dokonuje się obliczeń wykorzystując położenia atomów oraz kolejne pochodne czasowe położeń (czyli prędkości, przyspieszenia, itd.) z poprzedniego kroku czasowego – t, rozwijając je w szereg Taylora postaci:

$$
\begin{aligned}
r(t+\delta t) &= r(t)+\frac{dr(t)}{dt}\delta t+\frac{1}{2!}\frac{d^2r(t)}{dt^2}\delta t^2+\frac{1}{3!}\frac{d^3r(t)}{dt^3}\delta t^3+\frac{1}{4!}\frac{d^4r(t)}{dt^4}\delta t^4+\ldots \\
v(t+\delta t) &= v(t)+\frac{dv(t)}{dt}\delta t+\frac{1}{2!}\frac{d^2v(t)}{dt^2}\delta t^2+\frac{1}{3!}\frac{d^3v(t)}{dt^3}\delta t^3+\ldots \\
a(t+\delta t) &= a(t)+\frac{da(t)}{dt}\delta t+\frac{1}{2!}\frac{d^2a(t)}{dt^2}\delta t^2+\ldots \\
&\ldots
\end{aligned}
\qquad (2.3)
$$

gdzie r jest położeniem, v – prędkością, a a – przyspieszeniem atomu. Korzystając ze wzorów (2.3) oraz przyjmując oznaczenia:

$$
\begin{aligned}
R_0 &= r \\
R_1 &= \frac{dr}{dt}\delta t = v \\
R_2 &= \frac{1}{2!}\frac{d^2r}{dt^2}\delta t^2 \\
R_3 &= \frac{1}{3!}\frac{d^3r}{dt^3}\delta t^3 \\
R_4 &= \frac{1}{4!}\frac{d^4r}{dt^4}\delta t^4
\end{aligned}
\qquad (2.4)
$$

otrzymuje się zespół wartości przewidywanych dla kroku czasowego $t+\delta t$, który w formie macierzowej ma postać [ALL92]:

$$
\begin{pmatrix}
R_0^P(t+\delta t) \\ R_1^P(t+\delta t) \\ R_2^P(t+\delta t) \\ R_3^P(t+\delta t) \\ R_4^P(t+\delta t)
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\
0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
R_0^P(t) \\ R_1^P(t) \\ R_2^P(t) \\ R_3^P(t) \\ R_4^P(t)
\end{pmatrix}.
\qquad (2.5)
$$

Jak łatwo zauważyć, jest to macierz w połowie zapełniona zerami, a w połowie liczbami, które tworzą trójkąt Pascala. Dzięki temu metoda ta pozwala na łatwą implementację jej algorytmu do programów wykorzystywanych bezpośrednio w modelowaniu komputerowym. W razie konieczności „predictor" może być programowany w taki sposób, aby zamiast operacji mnożenia wykonywane były dodawania, co jest bardzo korzystne ze względów numerycznych. Ponadto taka forma macierzy pozwala na szybką i bardzo prostą zmianę rzędu tej metody. Wystarczy tylko usunąć lub dodać odpowiednie wiersze i kolumny.

Drugim etapem metody predictor-corrector jest odpowiednia korekta przewidywanych wartości poszczególnych wielkości z wykorzystaniem odpowiednich współczynników. Dla metody rzędu piątego czynnik korygujący „corrector" ma postać [ALL92]:

$$\begin{pmatrix} R_0^C(t+\delta t) \\ R_1^C(t+\delta t) \\ R_2^C(t+\delta t) \\ R_3^C(t+\delta t) \\ R_4^C(t+\delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_0^P(t+\delta t) \\ R_1^P(t+\delta t) \\ R_2^P(t+\delta t) \\ R_3^P(t+\delta t) \\ R_4^P(t+\delta t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \Delta R, \qquad (2.6)$$

gdzie c_i to wartości tzw. współczynników Gear'a, a ΔR – współczynnik korygujący. Wartość tego współczynnika zależy bezpośrednio od rzędu rozwiązywanego równania różniczkowego. Dla równań postaci:

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{f}(\vec{r}) \qquad (2.7)$$

wartość współczynnika korygującego oblicza się ze wzoru [ALL92]:

$$\Delta R = R_2^C - R_2^P, \qquad (2.8)$$

gdzie R_2^P i R_2^C to odpowiednio przewidywana i skorygowana druga pochodna położenia po czasie. Wartości odpowiednich współczynników Gear'a dla tego przypadku przedstawia Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Współczynniki Gear'a dla równań różniczkowych drugiego rzędu [ALL92]

Rząd metody	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
3	0	1	1			
4	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

Gdy po prawej stronie równania drugiego rzędu (równanie 2.7) pojawia się dodatkowa zależność funkcji *f* od prędkości, to następuje zmiana wartości współczynnika c_0 w piątym rzędzie metody z 19/120 na 19/90 oraz w szóstym rzędzie z 3/20 na 3/16 [ALL92].

Pomimo istnienia szybszych metod rozwiązywania równań różniczkowych, wybrano metodę predictor-corrector, ponieważ jako jedyna z dużą dokładnością zachowuje energię i pęd, zwłaszcza w układach zawierających molekuły organiczne, gdzie pojawiają się ruchy rotacyjne molekuł. Wybór algorytmu piątego rzędu warunkowany jest z kolei faktem, iż

działa on ze znacznie większą dokładnością niż metoda rzędu czwartego, natomiast jest niewiele mniej dokładny od metody rzędu szóstego, która wymaga znacznie dłuższego czasu obliczeniowego [ALL92]. Zatem można stwierdzić, iż metoda predictor-corrector rzędu piątego jest po prostu optymalnym wyborem dla symulacji metodą dynamiki molekularnej.

2.3 Potencjały

Podczas modelowania komputerowego metodą dynamiki molekularnej do opisu oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami układu używa się potencjałów, zamiast sił. Ułatwia to obliczenia, ponieważ potencjał jest wielkością skalarną reprezentowaną przez jedną liczbę, podczas gdy siła to wielkość wektorowa, do opisu której konieczna jest znajomość jej trzech składowych przestrzennych (w układzie kartezjańskim). Niestety nie istnieje jeden potencjał, który opisywałby wszystkie oddziaływania występujące w dowolnym w układzie. Toteż w zależności od rodzaju atomów oddziałujących między sobą wykorzystuje się różne potencjały.

W skład układów badanych w tej pracy wchodzą następujące atomy – wodór (H), węgiel (C), gal (Ga), srebro (Ag) oraz wchodzący w skład kryształu benzenu w modelu „coarse-grain" (patrz rozdziały 2.5 i 5) sztuczny „atom" węglowodorowy (CH). Aby opisać wszystkie rodzaje występujących pomiędzy nimi oddziaływań konieczne jest użycie pięciu potencjałów, które można przyporządkować do dwóch grup:

1. Potencjały dwuciałowe:
    a. potencjał Lennarda-Jonesa;
    b. potencjał Morse'a;
    c. potencjał Moliere.
2. Potencjały wielociałowe:
    a. potencjał MD/MC CEM (ang. Molecular Dynamics / Monte Carlo Corrective Effective Medium Potential);
    b. potencjał AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential).

Wszystkie powyżej wymienione potencjały zostały krótko scharakteryzowane w kolejnych podrozdziałach.

2.3.1 Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał ten służy do opisu oddziaływań dwóch atomów niezwiązanych chemicznie, znajdujących się w odległości *R* od siebie. Najogólniej można go zapisać w postaci [ECK91]:

$$V(R) = \lambda_k R^{-k} - \lambda_n R^{-n}. \qquad (2.9)$$

Najczęściej używaną odmianą tego potencjału jest tzw. potencjał LJ 6-12, gdzie $n = 6$, $k = 12$, a wartości współczynników λ_6 i λ_{12} wynoszą odpowiednio:

$$\begin{aligned} \lambda_6 &= 2\varepsilon\sigma^6 \\ \lambda_{12} &= \varepsilon\sigma^{12}, \end{aligned} \qquad (2.10)$$

gdzie ε jest głębokością studni potencjału, natomiast σ to odległość, przy której potencjał ma minimum: $V(R=\sigma) = -\varepsilon$. W rezultacie potencjał Lennarda-Jonesa LJ 6-12, który został wykorzystany w używanym programie symulacyjnym można zapisać wzorem:

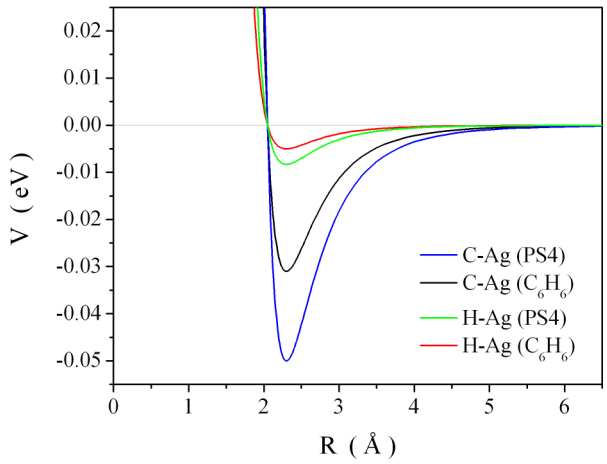
$$V(R) = \varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]. \qquad (2.11)$$

W badanych w niniejszej pracy układach został on wykorzystywany głównie do opisu oddziaływań pomiędzy atomami kryształu Ag (podłożem) a atomami naniesionych warstw węglowodorowych (C, H). Ponadto potencjał ten użyto również w modelu „coarse-grain" (patrz rozdział 2.5 i [SMI06]) do opisu oddziaływania pomiędzy kwazicząstkami CH należącymi do różnych molekuł benzenu oraz oddziaływania kwazicząstek CH z atomami padającego pocisku C_{60}. W tym ostatnim przypadku potencjał Lennarda-Jonesa został dodatkowo „zszyty" z potencjałem Moliere (rozdział 2.3.3), który znacznie lepiej opisuje wysokoenergetyczne oddziaływania przy niewielkich odległościach między atomami. Wartości parametrów ε, σ zależą od energii wiązania (E_B) oraz typu cząstek, pomiędzy którymi to oddziaływanie występuje. Dodatkowym parametrem wykorzystywanym w programie symulacyjnym jest R_{max}. Określa on odległość, przy której potencjał jest wyłączany (tzw. odległość obcięcia potencjału), co zmniejsza liczbę oddziałujących ze sobą atomów odrzucając te, dla których oddziaływanie to można zaniedbać, a zarazem pozwala na znaczne skrócenie czasu obliczeń. W rozdziale 4 tej pracy użyto molekuł benzenu (C_6H_6) oraz molekuł tetrameru polistyrenowego (PS4), których energie wiązania do powierzchni wynoszą odpowiednio ~0.49 eV i ~2.1eV [CHA98, DEL00.1]. Wynika stąd, iż konieczne jest użycie dwóch różnych zestawów wartości parametrów ε, σ i R_{max} w zależności od rodzaju molekuły

organicznej naniesionej na podłoże (Tabela 2.2). Wartości tych parametrów zaadaptowane zostały z poprzednich prac, w których badano podobne układy [CHA98, DEL00.1].

Tabela 2.2 Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla oddziaływań C-Ag i H-Ag molekuł C_6H_6 i PS4 z podłożem Ag{111}

Oddziaływanie	ε (eV)	σ (Å)	R_{max} (Å)
C-Ag (C_6H_6)	0.031	2.3	5.0
H-Ag (C_6H_6)	0.005	2.3	5.0
C-Ag (PS4)	0.05	2.3	6.0
H-Ag (PS4)	0.0083	2.3	6.0



Rys. 2.1 Potencjał Lennarda-Jonesa dla oddziaływania atomów Ag z atomami C i H tworzącymi molekuły C_6H_6 (kolor czarny i czerwony) i PS4 (kolor niebieski i zielony)

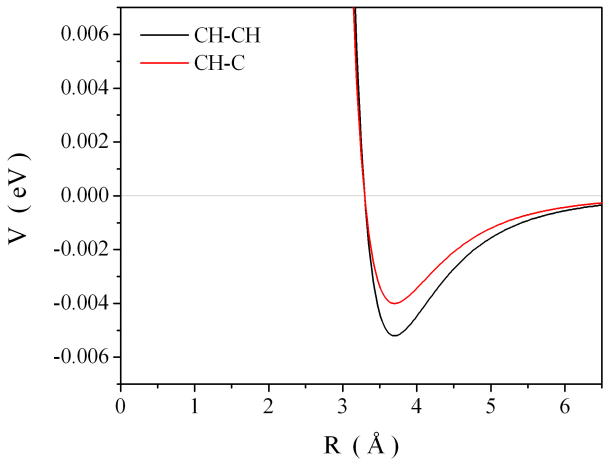
Rys. 2.1 obrazuje wygląd potencjału LJ 6-12 dla obydwu wyżej wymienionych oddziaływań. Łatwo zauważyć, iż przyjęta wartość obcięcia potencjału $R_{max} = 6$ Å jest zupełnie poprawna, ponieważ $V(R \to R_{max}) \to 0$. W praktyce oznacza to, iż oddziaływanie w granicy $R \to R_{max}$ jest zaniedbywalnie małe. Wraz z malejącą odległością między atomami zaczynają się one stopniowo przyciągać (gałąź przyciągająca potencjału) aż do momentu osiągnięcia punktu stabilności $R = \sigma$ (minimum potencjału). Dla bardzo małych odległości ($R \to 0$) zaczyna pojawiać się oddziaływanie odpychające, wynikające z przekrywania się rozkładów ładunku obydwu oddziałujących atomów oraz zmniejszenie stopnia ekranowania jąder atomowych przez zdeformowane chmury elektronowe (gałąź odpychająca potencjału) [KIT99].

W rozdziale 5 z kolei wykorzystano kryształ zbudowany tylko z molekuł benzenu utworzonych w logice „coarse-grain" – $(CH)_6$. W tym przypadku parametry potencjału Lennarda-Jonesa (Tabela 2.3) dobrano tak, aby odtworzyć zarówno mierzoną doświadczalnie

strukturę kryształu benzenu, jak i średnią wartość energii oddziaływania poszczególnych molekuł [SMI06]. Wygląd odpowiednich krzywych obrazuje Rys. 2.2.

Tabela 2.3 Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla oddziaływań CH-CH i CH-C z modelu „coarse-grain" [SMI06]

Oddziaływanie	ε (eV)	σ (Å)	R_{max} (Å)
CH-CH	0.0052	3.7	7.65
CH-C	0.004	3.7	7.65



Rys. 2.2 Potencjał Lennarda-Jonesa dla oddziaływań CH-CH (kolor czarny) i CH-C (kolor czerwony) w modelu „coarse-grain"

2.3.2 Potencjał Morse'a

Potencjał Morse'a to jeden z najbardziej rozpowszechnionych i chętnie stosowanych potencjałów dwuciałowych. Wynika to z faktu, iż potencjał ten szczególnie dobrze opisuje drgania w układach wieloatomowych. Ma on postać [MOR29]:

$$V(R) = D_e \cdot \left(e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)} \right), \qquad (2.12)$$

gdzie: D_e – głębokość studni potencjału,

R_e – odległość między atomami, przy której występuje minimum potencjału,

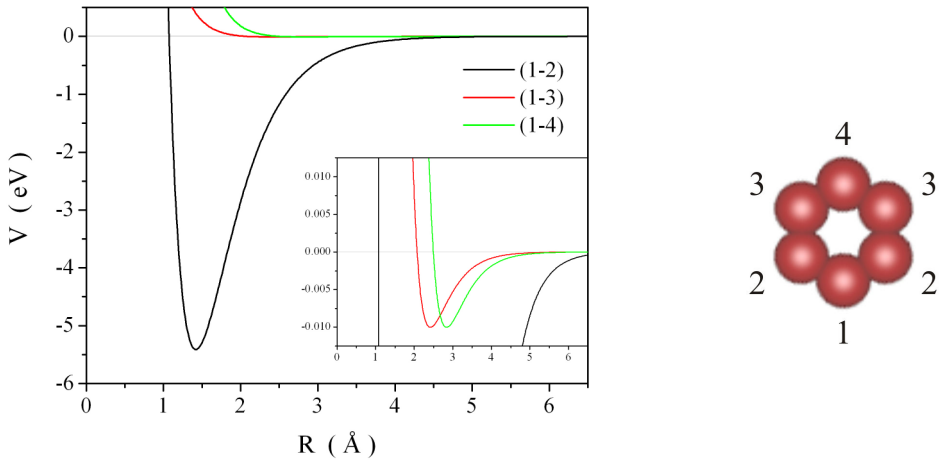
α – stała wymiarowa, której jednostką jest (1/Å).

W stosowanym w tej pracy programie symulacyjnym wprowadzono dodatkowy parametr R_{max}, który analogicznie do jak miało to miejsce w przypadku potencjału Leonarda-Jonesa (patrz rozdział 2.3.1) określa odległość między atomami, przy której potencjał jest wyłączany.

W niniejszej pracy potencjał Morse'a został wykorzystany tylko do opisu oddziaływań pomiędzy kwazicząstkami CH wewnątrz pojedynczej molekuły benzenu zbudowanej w przybliżeniu „coarse-grain". Wartości odpowiednich parametrów tego potencjału (Tabela 2.4) zostały zaadoptowane z pracy Smileya i in. [SMI06]. Wygląd krzywych tego potencjału przy tak wybranych parametrach obrazuje Rys. 2.3.

Tabela 2.4 Parametry potencjału Morse'a dla oddziaływań CH-CH. Liczby 1, 2, 3 i 4 numerują atomy w zależności od ich wzajemnego położenia względem siebie (patrz Rys. 2.3)

Oddziaływanie CH-CH	D_e (eV)	R_e (Å)	α (1/Å)	R_{max} (Å)
1–2	5.41	1.42	2	5.0
1–3	0.01	2.42	2	5.0
1–4	0.01	2.84	2	5.0



Rys. 2.3 Potencjał Morse'a dla oddziaływań CH-CH wewnątrz pojedynczej molekuły benzenu „coarse-grain"

Należy tutaj dodać, iż zastosowanie aż trzech potencjałów Morse'a do opisu oddziaływań w molekule benzenu wynika z konieczności zachowania kształtu tej molekuły. W przypadku, gdy stosowano tylko potencjał oddziaływania między sąsiednimi atomami (typ 1-2) traciła ona swój kształt „zwijając" się w kulkę.

2.3.3 Potencjał Moliere

Potencjał Moliere należy do grupy ekranowanych potencjałów Coulomba. Najogólniej można zapisać go wzorem [MOL47, OCO77, ECK91]:

$$V(R)=\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\Phi\left(\frac{R}{a_F}\right), \qquad (2.13)$$

gdzie: $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$ – potencjał Coulomba,

$\Phi\left(\frac{R}{a_F}\right)$ – funkcja ekranująca Thomasa-Fermiego,

Z_1, Z_2 – liczby atomowe cząstek, które ze sobą oddziałują,

$e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C – ładunek elektronu,

$\varepsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{m}}$ – stała dielektryczna próżni,

R – odległość między atomami,

$a_F = 0.88534 \cdot a_0 \left(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}\right)^{-\frac{2}{3}}$ – długość ekranująca Firsova [TOR72],

$a_0 = 0.5292$ Å – promień Bohra [KIT99].

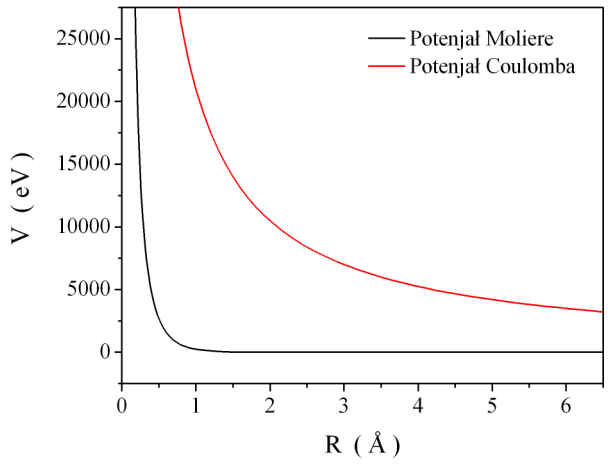
Funkcja $\Phi\left(\frac{R}{a_F}\right)$ ma różną postać w zależności od zastosowanego przybliżenia funkcji ekranującej Thomasa-Fermiego (TF). W przypadku potencjału Moliere funkcja ekranująca ma postać [TOR72]:

$$\Phi\left(\frac{R}{a_F}\right) = 0.35e^{-0.3\frac{R}{a_F}} + 0.55e^{-1.2\frac{R}{a_F}} + 0.10e^{-6.0\frac{R}{a_F}}. \qquad (2.14)$$

W rezultacie potencjał Moliere możemy wyrazić wzorem:

$$V(R)=\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\left(0.35e^{-0.3\frac{R}{a_F}} + 0.55e^{-1.2\frac{R}{a_F}} + 0.10e^{-6.0\frac{R}{a_F}}\right). \qquad (2.15)$$

W odróżnieniu od potencjałów Lennarda-Jonesa i Morse'a, potencjał Moliere posiada jedynie gałąź odpychającą, podobnie zresztą jak potencjał Coulomba – porównanie obu potencjałów dla oddziaływania Ga-Ag przedstawia Rys. 2.4. Łatwo zauważyć, iż wartość potencjału Moliere gwałtownie maleje przy wzroście odległości między atomami. Służy on, zatem tylko do opisu wysokoenergetycznych zderzeń dwuatomowych, podczas których jądra oddziałujących atomów zbliżają się do siebie na bardzo małe odległości (rzędu kilku dziesiątych Å) [TOR72].



Rys. 2.4 Potencjał Moliere i potencjał Coulomba dla oddziaływania atomu Ga (Z_1 = 31) z atomem srebra (Z_2 = 47)

W niniejszej pracy potencjał Moliere został wykorzystywany do opisu oddziaływania monoatomowego pocisku Ga z pozostałymi atomami układu (Ag oraz C i H, o ile w układzie znajdowała się jakaś warstwa organiczna). Dodatkowo potencjał ten został „zszyty" z potencjałem LJ 6-12 w przypadku oddziaływań atomów pocisku C_{60} z „atomami" CH (patrz rozdział 2.3.1) oraz z Ag, C i H.

2.3.4 Potencjał MD/MC CEM

Potencjał MD/MC CEM (Molecular Dynamics / Monte Carlo Corrective Effective Medium Potential) [STA90, KEL94] jest potencjałem wielociałowym. Umożliwia on obliczenia energii oddziaływania dla dowolnej liczby (N) i rodzaju atomów $\{A_i,\ i=1,...,N\}$. Ogólna idea potencjału polega na opisie oddziaływania każdego atomu A_i z pozostałymi atomami modelowanego układu $\{A_k,\ k=1,...,N,\ k\neq i\}$ w taki sposób, że wszystkie atomy traktowane są jako jądra zawieszone w morzu swobodnych elektronów o gęstości n_i. Położenie jąder określa się jako $\{\vec{R}\}=\{\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_N\}$, natomiast wektory położenia względem nich to $\{\vec{r}\}=\{\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N\}$. Całkowita energia oddziaływania w układzie ma postać [STA90]:

$$\Delta E(\{A_i\})=\sum \Delta E_J(A_i;n_i)+\Delta V_C+\Delta G(\{A_i\}), \qquad (2.16)$$

gdzie: $\Delta E_J(A_i;n_i)$ – energia osadzania (ang. embedding energy) i-tego atomu w ośrodku o gęstości elektronów n_i,

ΔV_C – różnica energii kulombowskiej pomiędzy rzeczywistym układem atomów, a każdym z atomów osadzonych w ośrodku,

$\Delta G(\{A_i\}) = G(\sum A_i) - \sum[G(A_i + n_i) - G(n_i)]$ – różnica sumy energii kinetycznej, energii wymiany i energii korelacji pomiędzy rzeczywistym układem, a każdym z atomów osadzonych w ośrodku.

W formalizmie CEM stosuje się dodatkowo przybliżenie superpozycji gęstości elektronów, dzięki czemu gęstość elektronowa ma prostą postać [STA90]:

$$n(\vec{r}) = \sum n(A_i; \vec{r}_i), \qquad (2.17)$$

gdzie $n(A_i; \vec{r}_i) = n^+(A_i; \vec{r}_i) + n^-(A_i; \vec{r}_i)$ jest sumą gęstości elektronów ze spinem skierowanym do góry i elektronów ze spinem skierowanym w dół. W rezultacie otrzymana różnica energii kulombowskiej jest niezależna od gęstości elektronów $\{n_i\}$ i daje się zapisać jako prosta suma oddziaływań typu atom-atom [STA90]:

$$\Delta V_C = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{k \neq i} V_C(i,k). \qquad (2.18)$$

W celu wyznaczenia gęstości elektronów czynnik ΔG z równania (2.17) przybliża się funkcją kwadratową i minimalizuje się względem $\{n_i\}$ otrzymując wyrażenie postaci [STA90]:

$$n_i = \frac{1}{2}\sum_{k \neq i} \int \frac{n(A_i; r_i) n(A_k; r_k)}{Z_i} d\vec{r}, \qquad (2.19)$$

gdzie Z_i jest liczbą atomową oddziałujących atomów. Całkowanie odbywa się w całej przestrzeni, w której $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i$ i $\vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_k$.

Równania od (2.16) do (2.19) definiują całkowitą energię oddziaływania w układzie. Można ją obliczyć po określeniu następujących wielkości:

- funkcja osadzania dla każdego atomu znajdującego się w układzie;
- funkcja gęstości elektronów;
- czynnik $\Delta G(\{A_i\})$.

Dla ułatwienia i przede wszystkim skrócenia czasu obliczeń, czynnik $\Delta G(\{A_i\})$ został zintegrowany z energią osadzania atomu, co prowadzi do uproszczenia końcowej postaci wzoru na energię oddziaływania [STA90]:

$$\Delta E(\{A_i\}) = \sum \Delta F_J(A_i; n_i) + \Delta V_C, \qquad (2.20)$$

w którym wyrażenie

$$\sum \Delta F_J(A_i;n_i) \approx \sum \Delta E_J(A_i;n_i) + \Delta G(\{A_i\}) \qquad (2.21)$$

jest redefiniowaną energią osadzania.

Poprawne sformułowanie wyrażenia $\sum \Delta F_J(A_i;n_i)$ wymaga przeprowadzenia szeregu analiz ilościowych. Ograniczając się do przykładu, w którym układ złożony jest z dużej liczby atomów tego samego typu (kryształ zbudowany z jednego pierwiastka) można pokazać, iż wzór na energię osadzania każdego z tych atomów przyjmuje postać [STA90]:

$$\sum \Delta F_J(A_1;n_1) = \sum \Delta E_J(A_1;n_1) + \Delta G(\{A_1\})_{WS(1)}, \qquad (2.22)$$

gdzie indeks $WS(1)$ oznacza, iż sumowanie dotyczy tylko komórki Wignera-Seitza dla atomu A_1. W krysztale Ag{111}, który wykorzystano w tej pracy, mamy do czynienia z wiązaniami kowalencyjnymi między atomami. Energia takich wiązań ma postać [STA90]:

$$\Delta E_C(A_1;n_1) = \Delta E_{coh}(A_1) - \frac{1}{2}\sum_{k\neq 1} V_C(1,k) - \Delta G(\{A_k\})_{WS(1)}. \qquad (2.23)$$

Wstawiając powyższe wyrażenie do wzoru (2.22) otrzymuje się ostatecznie:

$$\Delta F_C(A_1;n_1) = \Delta E_{coh}(A_1) - \frac{1}{2}\sum_{k\neq 1} V_C(1,k). \qquad (2.24)$$

Potencjał MD/MC CEM w przedstawionej powyżej postaci stosowany jest (jak sama nazwa wskazuje) w modelowaniu komputerowym zarówno metodą dynamiki molekularnej, jak również metodą Monte Carlo. Wykorzystywany jest przede wszystkim do opisu energii oddziaływania w jednoskładnikowych układach metalicznych. Najbardziej istotną zaletą tego potencjału jest fakt, iż uwzględniając efekty wielociałowe pozwala na wykonanie obliczeń z dużą dokładnością w stosunkowo krótkim czasie.

2.3.5 Potencjał AIREBO

Teoria potencjału AIREBO (z ang. Adaptive Intermolecular REBO Potential) oparta jest na teorii wielociałowego potencjału Brennera – REBO (ang. Reactive Empirical Bond-Order Potential) [BRE90, BRE91, BRE02]. Teoria ta została stworzona do opisu oddziaływań w molekułach wodorowęglowych i jako jedna z nielicznych umożliwia opis zachodzących reakcji chemicznych. Całkowitą energię oddziaływania atomów w układzie opisywanym potencjałem AIREBO, można najogólniej przedstawić w postaci [STU00]:

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors}, \qquad (2.25)$$

gdzie: E^{REBO} – energia oddziaływania atomów opisywanych potencjałem REBO;

E^{LJ} – energia oddziaływania atomów opisywanych potencjałem Lennarda-Jonesa;

E^{tors} – energia oddziaływania atomów opisywanych potencjałem torsyjnym.

Potencjał REBO w swej pierwotnej postaci to potencjał wyłącznie krótkozasięgowy, opisujący oddziaływania atomów połączonych wiązaniami kowalencyjnymi [BRE90, BRE91, BRE02]. Odległość między takimi atomami musi być mniejsza od odległości odcięcia wiązania. Energia takiego oddziaływania dla każdej pary atomów ma postać [STU00]:

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^{R}\left(r_{ij}\right) + b_{ij} V_{ij}^{A}\left(r_{ij}\right), \qquad (2.26)$$

gdzie wielkości $V_{ij}^{R}\left(r_{ij}\right)$ i $V_{ij}^{A}\left(r_{ij}\right)$ są odpowiednio odpychającymi i przyciągającymi potencjałami dwuciałowymi, których postać determinowana jest typem atomów *i* oraz *j* (węgiel lub wodór) i zależna jest tylko od odległości pomiędzy tymi atomami. Czynnik b_{ij} w powyższym równaniu definiuje rząd wiązania, poprzez opis zmian siły wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomami będącymi skutkiem zmian chemicznych występujących w otoczeniu tych atomów. Jego wartość rośnie wraz ze wzrostem tej siły. Należy podkreślić, iż pomimo efektywnego opisu hybrydyzacji wiązań, potencjał REBO nie zawiera *explicite* równań mechaniki kwantowej. Opis ten otrzymywany jest w całości z geometrii układu w czysto empiryczny sposób [STU00].

Pomimo iż potencjał REBO doskonale opisuje oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe ma bardzo istotną wadę. Nie zawiera on żadnego mechanizmu, który umożliwiałby opis oddziaływań międzycząsteczkowych, co nie pozwala na jego wykorzystanie w modelowaniu układów węglowodorowych. W przypadku potencjału AIREBO, problem ten jest rozwiązany poprzez dodanie członu opisującego oddziaływania długozasięgowe będącego potencjałem Lennarda-Jonesa LJ 12-6 postaci [STU00]:

$$V_{ij}^{LJ}\left(r_{ij}\right) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \qquad (2.27)$$

W związku z wprowadzeniem tego członu pojawia się jednak inny nietrywialny problem związany z faktem, iż dla małych odległości między atomami potencjał Lennarda-Jonesa jest silnie odpychający, co uniemożliwia normalne działanie krótkozasięgowego potencjału Brennera. Eliminacja tej trudności odbywa się poprzez zastosowanie pewnych kryteriów

wyboru, które determinują kiedy potencjał Lennarda-Jonesa powinien być wyłączony z obliczeń. Kryteria oparte są o:

- odległości między parą atomów, dla których aktualnie wykonywane są obliczenia;
- siły jakichkolwiek oddziaływań pomiędzy nimi;
- sieć wiązań łączących te atomy.

Krótko mówiąc, atomy oddziałują potencjałem Lennarda-Jonesa jeśli „niechętnie" tworzą wiązania chemiczne lub jeśli nie są 1, 2, 3 lub 4 sąsiadem w molekule.

Pełne matematyczne wyrażenie opisujące energię oddziaływań Lennarda-Jonesa ma postać [STU00]:

$$E_{ij}^{LJ} = \left[S\left(t_r\left(r_{ij}\right)\right)S\left(t_b\left(b_{ij}^{*}\right)\right) - S\left(t_r\left(r_{ij}\right)\right) + 1\right] C_{ij} V_{ij}^{LJ}\left(r_{ij}\right), \qquad (2.28)$$

gdzie $V_{ij}^{LJ}\left(r_{ij}\right)$ jest potencjałem Lennarda-Jonesa dla cząstek *i*, *j*, natomiast pozostałe parametry tego równania przestawione zostaną poniżej.

I tak $S(t)$ to uniwersalna funkcja przełączająca (ang. universal switching function) definiowana wzorem [STU00]:

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\left[1 - t^2(3-2t)\right], \qquad (2.29)$$

gdzie z kolei $\Theta(t)$ jest funkcją Heavyside'a. Funkcja $S(t)$ przyjmuje wartość jeden dla $t < 0$ oraz zero dla $t > 1$. Przejście od jednej do drugiej wartości następuje w sposób ciągły.

Wpływ odległości między atomami na siłę oddziaływań Lennarda-Jonesa odbywa się przez czynnik $S\left(t_r\left(r_{ij}\right)\right)$ z równania (2.28). Funkcja $t_r\left(r_{ij}\right)$ jest tzw. funkcją skalującą. Ma ona postać [STU00]:

$$t_r\left(r_{ij}\right) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJ\,\min}}{r_{ij}^{LJ\,\max} - r_{ij}^{LJ\,\min}}, \qquad (2.30)$$

i jest wykorzystywana do odpowiedniego przeskalowania dziedziny funkcji przełączającej. Jeśli $r_{ij} > r_{ij}^{LJ\,\max}$ funkcja $S\left(t_r\left(r_{ij}\right)\right)$ w równaniu (2.28) przyjmuje wartość równą zero i odległość między atomami nie ma zupełnego wpływu na oddziaływania Lennarda-Jonesa. Z kolei dla $r_{ij} < r_{ij}^{LJ\,\max}$ pojawia się zależność potencjału od drugiej funkcji przełączającej $S\left(t_b\left(b_{ij}\right)\right)$. Przedział przełączania $\left[r_{ij}^{LJ\,\min}, r_{ij}^{LJ\,\max}\right]$ został wybrany tak, aby minimum studni potencjału Lennarda-Jonesa pozostawało niezmienne podczas włączania bądź wyłączania oddziaływań oraz aby nie powstawała sztuczna bariera ze względu na silne odpychanie na

krótkich odległościach, charakterystyczne dla tego potencjału. W związku z tymi ograniczeniami przedział przełączania jest równy $\left[r_{ij}^{LJ\,\min}, r_{ij}^{LJ\,\max}\right] = \left[\sigma_{ij}, 2^{1/6}\sigma_{ij}\right]$.

Drugim czynnikiem, który ma istotny wpływ na oddziaływania Lennarda-Jonesa jest występowanie wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomami, które regulowane jest również poprzez funkcję przełączającą $S\left(t_b\left(b_{ij}\right)\right)$ (2.28). Aby odpowiednio przeskalować dziedzinę tej funkcji stosuje się wyrażenie postaci [STU00]:

$$t_b\left(b_{ij}\right) = \frac{b_{ij} - b_{ij}^{\min}}{b_{ij}^{\max} - b_{ij}^{\min}}, \qquad (2.31)$$

gdzie b_{ij} jest znaną już z równania (2.26) wielkością definiującą rząd wiązania. Duża wartość tego parametru implikuje obecność wiązania kowalencyjnego pomiędzy atomami, w związku z czym wartość funkcji t_b jest większa od jedynki i oddziaływanie Lennarda-Jonesa w ogóle nie jest uruchamiane. W miarę jak wartość tego współczynnika maleje pojawia się również oddziaływanie Lennarda-Jonesa, które stopniowo zaczyna dominować. Czynnik b_{ij}^{*}, który występuje w równaniu (2.28) różni się troszkę od tego występującego powyżej. Wynika to z faktu, iż oddziaływania Lennarda-Jonesa obliczane są zwykle dla odległości większych niż długość wiązania kowalencyjnego. Stąd współczynnik b_{ij}^{*} reprezentuje hipotetyczną wartość b_{ij} dla $r_{ij} = r_{ij}^{min}$ [STU00]:

$$b_{ij}^{*} = b_{ij}\Big|_{r_{ij}=r_{ij}^{\min}}. \qquad (2.32)$$

Trzecim kryterium istotnym podczas obliczania oddziaływań Lennarda-Jonesa jest przełącznik C_{ij} (tzw. connectivity switch), który w równaniu (2.28) odpowiada za ciągłe przejście ze stanu, w którym atomy są związanie do stanu, w którym atomy są niezwiązane. Wyrażenie, z którego oblicza się wartość tego parametru ma postać [STU00]:

$$C_{ij} = 1 - \max\left\{w_{ij}\left(r_{ij}\right), w_{ik}\left(r_{ik}\right)w_{kj}\left(r_{kj}\right), \forall k, w_{ik}\left(r_{ik}\right)w_{kl}\left(r_{kl}\right)w_{lj}\left(r_{lj}\right), \forall k,l\right\}, \qquad (2.33)$$

gdzie: $w_{ij}\left(r_{ij}\right) = S'\left(t_C\left(r_{ij}\right)\right)$ – wagi wiązań;

$S'(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}\left[1+\cos(\pi t)\right]$ – funkcja przełączająca podobna do $S(t)$, jednak implementowana jako cosinus dla zgodności z oryginalnym potencjałem REBO;

$t_C\left(r_{ij}\right) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\min}}{r_{ij}^{\max} - r_{ij}^{\min}}$ – funkcja skalująca.

Wagi $w_{ij}(r_{ij})$ w powyższym równaniu zmieniają swoje wartości w przedziale [0,1] i wskazują na wiązania pomiędzy atomami *i*, *j*. Pozwala to identyfikować te atomy jako związane (w_{ij}=1), niezwiązane (w_{ij}=0) lub częściowo zdysocjowane (0<w_{ij}<1). W praktyce oznacza to, że jeśli atomy *i*, *j* są bezpośrednimi sąsiadami albo związane są za pomocą jednego lub dwu atomów pośrednich, to funkcja C_{ij} przyjmuje wartość równą zero, co implikuje brak oddziaływania Lennarda-Jonesa między tymi atomami.

Zupełnie nowym w komponentem pojawiającym się w potencjale AIREBO, którego nie było w przypadku potencjału REBO, jest człon zawierający tzw. potencjał skrętny (ang. torsional potential), mający postać [STU00]:

$$V^{tors}(\omega)=\varepsilon\left[\frac{256}{405}\cos^{10}\left(\frac{\omega}{2}\right)-\frac{1}{10}\right], \qquad (2.34)$$

gdzie ω jest kątem dwuściennym.

Głównym zadaniem tego potencjału jest regulacja zmian energii i ograniczeń ruchu rotacyjnego atomów, które wchodzą w reakcje chemiczne z innymi atomami układu. Energię związaną z tego typu oddziaływaniami można zapisać wzorem [STU00]:

$$E^{tors}=\frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i,jl\neq i,j,k}\sum w_{ij}(r_{ij})w_{jk}(r_{jk})w_{kl}(r_{kl})\times V^{tors}(\omega_{ijkl}), \qquad (2.35)$$

gdzie $w_{ij}(r_{ij})$ są znanymi już z równania (2.33) wagami wiązań.

Wprowadzenie tych wag daje pewność, iż energia skrętna (ang. tortional energy) związana z danym kątem dwuściennym ω będzie usuwana w sposób ciągły, gdy jakiekolwiek z istniejących wiązań składowych zostanie zerwane.

Podsumowując potencjał AIREBO jest udoskonaloną formą potencjału Brennera uzupełnioną o opis oddziaływań międzycząsteczkowych (potencjał Lennarda-Jonesa) i oddziaływań skrętnych (potencjał skrętny). Potencjał ten umożliwia modelowanie z dobrą dokładnością układów zawierających cząstki węglowodorowe. Jest on skonstruowany w taki sposób, aby zachowywał wszystkie możliwe parametry występujące w potencjale REBO.

2.4 Ograniczenia i przybliżenia w symulacjach

Symulacje komputerowe metodą dynamiki molekularnej są niezwykle istotnym narzędziem badawczym mającym szerokie zastosowanie do analizy wyników pomiarowych. Niestety jednak, jak każda metoda badawcza również symulacje komputerowe mają pewne ograniczenia.

Pierwszym i zarazem największym ograniczeniem tej metody jest całkowity czas obliczeń, który wynika z faktu, iż bazuje ona na rozwiązywaniu wielu klasycznych równań ruchu Newtona w każdym pojedynczym kroku czasowym (patrz rozdział 2.1). Liczba rozwiązywanych równań jest wprost proporcjonalna do liczby atomów wchodzących w skład badanego układu. Zatem im większy jest ten układ, tym więcej czasu potrzeba do przeprowadzenia symulacji. Dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na czas obliczeń jest ponadto złożoność układu oraz jego skład chemiczny, które decydują między innymi o tym jakie potencjały zostaną wykorzystane do opisu oddziaływań. Łatwo się zatem domyślić, że bardzo skomplikowane układy często wymagają użycia bardzo rozbudowanych potencjałów, co istotnie wpływa na czas trwania obliczeń.

Drugim, niemniej jednak równie ważnym ograniczeniem, są zaokrąglenia liczb, których dokonuje komputer podczas obliczeń. Na pierwszy rzut oka wydawałoby się, że niewielkie niedokładności na odległych miejscach po przecinku nie powinny mieć, aż takiego znaczenia. Niemniej jednak przeprowadzone badania pokazują, iż z powodu zaokrąglania liczb, maksymalny możliwy do symulacji czas procesu rozpylania jest ograniczony do czasów rzędu nanosekund, co praktycznie uniemożliwia śledzenie ewolucji układu do czasów mikrosekundowych, przy których uzyskuje się dane eksperymentalne. W konsekwencji prowadzi to niekiedy do rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi w symulacjach, a wynikami eksperymentalnymi [GAR92, GAR01].

Wszystkie przedstawione powyżej ograniczenia mają istotny wpływ na efektywność prowadzonych badań. Z jednej strony istnieje bowiem konieczność uzyskiwania możliwie najbardziej dokładnych wyników. Natomiast z drugiej strony prowadzenie badań, w których czas oczekiwania na każdy pojedynczy wynik trwałby miesiącami albo wręcz latami byłoby zupełnie bezsensowne. Toteż, aby przyspieszyć symulacje stosuje się szereg przybliżeń i pewnego rodzaju sztuczek.

Pierwszym istotnym przybliżeniem symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej, jest metoda sama w sobie. Ponieważ oparta jest ona na rozwiązywaniu klasycznych równań ruchu Newtona, automatycznie wykluczone zostają wszelkie efekty

kwantowe. W efekcie metoda umożliwia analizę ruchu tylko i wyłącznie cząstek neutralnych, znajdujących się w swoim stanie podstawowym.

Drugim przybliżeniem jest rozmiar badanej próbki, która ze względu na wymienione powyżej ograniczenia czasowe nie może być zbyt duża, aby znacząco nie wydłużać czasu trwania obliczeń. Z drugiej jednak strony nie może ona być zbyt mała, aby wykluczyć możliwość powstawania artefaktów związanych z ewentualnym ograniczeniem transportu energii do niewielkich objętości, które mogłyby znacząco zafałszować otrzymywane wyniki. Podstawowym kryterium wyboru rozmiarów analizowanego układu podczas badania procesów rozpylenia jest warunek, aby wszystkie interesujące badacza procesy zachodziły z dala od jego brzegów, tak, aby możliwe było zastosowanie swobodnych warunków brzegowych. Praktycznie sprowadza się to do tego, iż wybierane krystality zawierają od kilkuset tysięcy do kilku milionów atomów. W porównaniu do liczby $\sim 10^{25}$ atomów jakie średnio znajdują się w rzeczywistych kryształach jest to wielkością niezwykle małą.

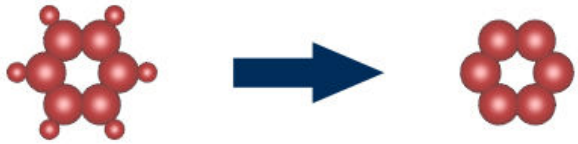
Kolejnym stosowanym przybliżeniem jest wprowadzenie tzw. odległości obcięcia potencjału. To przybliżenie eliminuje oddziaływania pomiędzy bardzo odległymi od siebie atomami, które zazwyczaj są zerowe lub bliskie zeru. Pozwala to na wprowadzenie dla każdego atomu w badanym układzie tzw. listy najbliższych sąsiadów, z którymi dany atom oddziałuje. Liczba tych atomów nie zależy od rozmiaru próbki, co eliminuje zbędne obliczenia. W rezultacie czas trwania obliczeń zmienia się jak N (liczba atomów) a nie N^3.

Następne stosowane przybliżenie, a właściwie pewna sztuczka dotyczy tylko układów zawierających cząstki organiczne. Polega ona tym, iż masa atomu wodoru zastąpiona została masą trytu. Z punktu widzenia wszelkich procesów fizycznych, które zachodzą w warstwach organicznych bombardowanych różnego rodzaju pociskami taka zamiana jest nieistotna. Natomiast z punktu widzenia samych obliczeń jest ona bardzo znacząca, powodując znacznie skrócenie ich czasu trwania [CHA99]. Efektywnie oznacza to, iż użyte w tej pracy molekuły benzenu mają masę 90 u, a nie 78 u jak to jest w rzeczywistości, natomiast masa molekuły tetrameru polistyrenowego (PS4) wzrasta z ~474 u do 559 u.

Ostatnim przybliżeniem a właściwie metodą pozwalającą na znaczne skrócenie czasu obliczeń jest przybliżenie „coarse-grain”. Ponieważ stanowi ono niejako pewną nowość w modelowaniu komputerowym, szczegółowy opis tej metody podany został w kolejnym podrozdziale (rozdział 2.5).

2.5 Przybliżenie „coarse-grain”

Metoda „coarse-grain” wykorzystywana jest głównie w układach zawierających dużą liczbę molekuł węglowodorowych [TIE97]. Główną ideą tego przybliżenia jest zamiana określonych grup atomów na pojedyncze pseudoatomy, których masa równa jest masie zastępowanej grupy. W przypadku układów zawierających molekuły benzenu dwuatomowa cząsteczka C-H zamieniana jest przez jeden pseudoautom CH o masie 13 u [SMI06]. W efekcie, jak pokazano na Rys. 2.5, powszechnie znana formuła C_6H_6 transformuje się do postaci $(CH)_6$.



Rys. 2.5 Molekuła benzenu w przybliżeniu "coarse-grain"

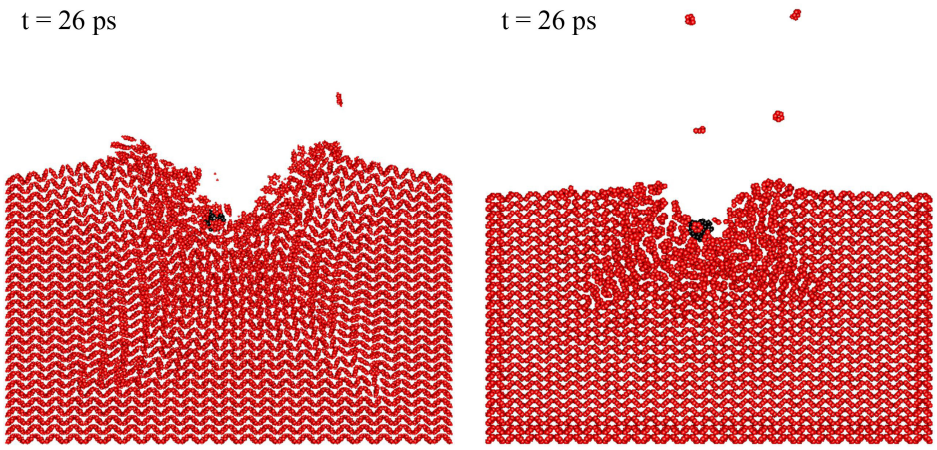
Głównym celem tej procedury jest eliminacja atomów wodoru, które w połączeniu z zastosowanym potencjałem AIREBO (patrz rozdział 2.3) są główny źródłem długiego czasu trwania symulacji. Dodatkowym plusem tego przybliżenia jest fakt, iż usunięcie atomów wodoru pozwala na całkowitą zmianę dotychczas stosowanych potencjałów. Bardzo skomplikowany i czasochłonny potencjał wielociałowy AIREBO zastępowany jest przez o wiele prostsze potencjały dwuciałowe, którymi są potencjał Lennarda-Jonesa i potencjał Morse’a. Dokładny opis tych potencjałów wraz z wartościami odpowiednich parametrów można znaleźć w rozdziale 2.3.

Sprawdzenie poprawności tego modelu dokonano poprzez porównanie wyników dwóch symulacji procesu bombardowania pociskiem C_{60} o energii 0.5 keV. Pierwsza z tych symulacji przeprowadzona została na atomistycznym krysztale benzenu, natomiast druga na podobnym krysztale utworzonym przy wykorzystaniu przybliżenia „coarse-grain” [SMI06]. Porównanie parametrów obu badanych układów przedstawia Tabela 2.5. Jak pokazano w [SMI06] oraz na Rys. 2.6 końcowy efekt bombardowania obu układów jest bardzo podobny. Przeprowadzona analiza czasowa pokazała, iż ogólny trend ewolucji układów w obu badanych przypadkach jest zachowany oraz, że w obydwu symulacjach pocisk po uderzeniu w kryształ zachowuje swoją integralność. Głębokości powstałych kraterów, które wynoszą odpowiednio ~30 Å dla modelu atomowego i ~27 Å dla modelu „coarse-grain” oraz wartości całkowitych współczynników rozpylania, które wynoszą odpowiednio ~12.7 i ~13 są zgodne

w granicach błędu statystycznego. Jedyną, niemniej jednak najbardziej istotną różnicą jest czas trwania obliczeń, który w przypadku symulacji atomistycznych wynosił ~6 miesięcy, podczas gdy w przypadku modelu „coarse-grain" zaledwie ~4 dni [SMI06].

Tabela 2.5 Porównanie parametrów atomowego kryształu benzenu z parametrami kryształu „coarse-grain"

Parametr kryształu	C_6H_6	$(CH)_6$
Rozmiary	169.9 × 169.6 × 101.7 Å	168.3 × 167.8 × 89.7 Å
Liczba atomów	298 080	139 104
Całkowita liczba molekuł benzenu	24 840	23 184
Liczba molekuł w jednej warstwie	828	828
Liczba warstw	30	28
Energia wiązania molekuł	~0.49 eV	~0.49 eV
Czas trwania obliczeń	~6 miesięcy	~4 dni



Rys. 2.6 Obraz zniszczeń powstałych w krysztale benzenu (lewa strona) oraz w krysztale benzenu "coarse-grain" (prawa strona) na skutek bombardowania pociskiem C_{60} o energii 0.5 keV [SMI06]

Pomimo swoich niebywałych zalet model „coarse-grain" ma jedną istotną wadę. Zamiana grupy atomów C-H na jeden pseudoatom wyklucza bowiem możliwość śledzenia reakcji chemicznych zachodzących w badanym układzie. Aby taka analiza była możliwa nadal konieczne jest przeprowadzenie symulacji atomistycznych. Niemniej jednak dla przeprowadzenia analizy istotnych z punktu widzenia tej pracy wielkości takich jak: ewolucja czasowa układu, efektywność rozpylania oraz zniszczenia indukowane przez padający pocisk C_{60} metoda ta jest zupełnie wystarczająca.

Wyniki

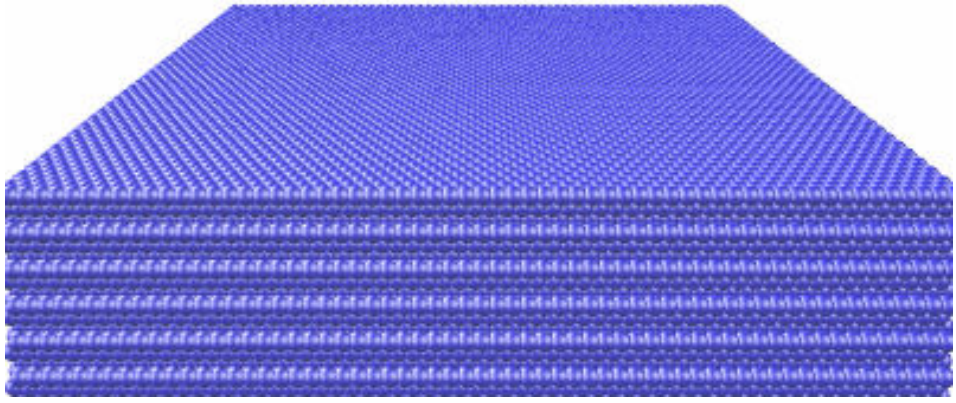
Jak zostało to już wspomniane w części wstępnej niniejszej pracy, dalsze jej rozdziały poświęcone zostaną przedstawieniu oraz omówieniu otrzymanych wyników. Jak również wspomniano cała analiza przeprowadzona zostanie w głównej mierze pod kątem zjawisk jakie występują podczas analizy warstw organicznych technikami SIMS/SNMS wykorzystującymi źródła jonów C_{60}^{+}. Szczególnej uwadze poddana zostanie możliwość wykorzystywania tych technik do przeprowadzania eksperymentów profilowania głębokościowego połączonych z równoczesnym obrazowaniem badanych warstw organicznych.

Zanim jednak analiza uzyskanych wyników zostanie przeprowadzona, konieczne jest wyjaśnienie, dlaczego jej pierwszy rozdział poświęcony jest analizie danych uzyskanych dla czystego srebra, podczas gdy temat tej pracy traktuje o cienkich warstwach organicznych. Na pierwszy rzut oka wydawałoby się, iż jedno z drugim ma niewiele wspólnego. Nie jest to jednak prawda. Jak już wspomniano, głównym celem tej pracy jest analiza zjawisk i procesów jakie występują w układach zawierających cienkie warstwy organiczne bombardowane pociskiem C_{60}. Cienkie warstwy organiczne reprezentowane są tutaj przez trójwarstwowy układ słabo związanych molekuł benzenu (C_6H_6) oraz jednowarstwowy układ silnie związanych molekuł tetrameru polistyrenowego (PS4), które ze względu na ich niewielką grubość winny być naniesione na jakieś podłoże. Z różnych prac eksperymentalnych wiadomo, iż materiałem, który bardzo często i bardzo chętnie wykorzystywany jest, jako podłoże dla warstw organicznych jest kryształ srebra. Dlatego też zanim przejdzie się do opisu zjawisk występujących w cienkich warstwach organicznych, bardzo pomocne byłoby zrozumienie tego, co dzieje się w metalicznym podłożu.

Oprócz rozdziałów poświęconych analizie bombardowania czystego kryształu srebra oraz kryształu srebra pokrytego cienkimi warstwami organicznymi niniejsza praca zawiera rozdział poświęcony bombardowaniu grubej warstwy organicznej reprezentowanej przez kryształ benzenu. Rozdział ten należy traktować jako uzupełnienie wiedzy o tym jak zmienia się zakres zniszczeń generowanych przez pocisk C_{60} przy przejściu do grubszych warstw organicznych, co jest istotnym zagadnieniem z punktu widzenia eksperymentów profilowania głębokościowego połączonego z obrazowaniem powierzchni.

3 Rozpylanie kryształu srebra o powierzchni {111}

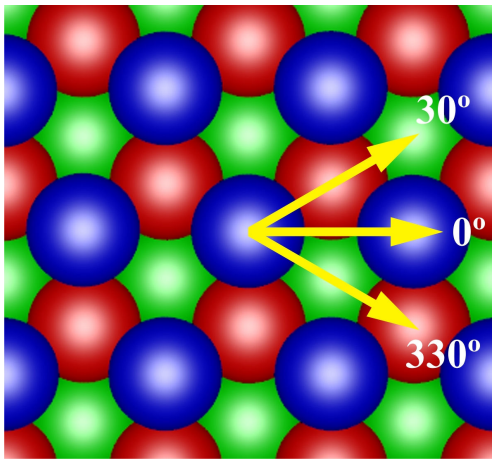
Pierwszy z badanych układów to przedstawiony na Rys. 3.1 mikroktyształ srebra o powierzchni {111} (Ag{111}), składający się z 39 warstw, z których każda zawiera po 4270 atomów Ag (w sumie 166530 atomów). Całkowity rozmiar tej próbki (175 × 174.5 × 89.7 Å) wybrano tak, aby zminimalizować efekty brzegowe mogące występować w trakcie trwania procesów prowadzących do emisji cząstek z powierzchni. Kryształ ten bombardowany był pociskiem C_{60} o energiach 5, 10, 15 i 20 keV, pociskiem Ga o energii 15 keV oraz pociskiem C o energiach 83, 167, 250 i 333 eV. Wszystkie wymienione pociski uderzały w próbkę wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni. Dodatkowo przeprowadzono modelowanie komputerowe bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV dla innych kierunków padania (różnych od normalnego), wzdłuż kąta azymutalnego 0° (Rys. 3.2).



Rys. 3.1 Kryształ srebra o powierzchni {111} (widok z ukosa)

W celu otrzymania odpowiedniej statystyki (dokładności obliczeń) liczba przeprowadzonych obliczeń była zależna od rodzaju pocisku oraz jego energii początkowej (dokładniejsze wyjaśnienie tej zależności przedstawione zostanie w rozdziale 3.4.1). I tak w przypadku pocisku C wyliczono 349, 350, 927 i 975 trajektorii dla energii odpowiednio 83, 167, 250 i 333 eV, dla pocisku Ga – 300 trajektorii, podczas gdy dla C_{60} uruchomiono tylko 47, 81, 83 i 29 trajektorii odpowiednio dla energii 5, 10, 15 i 20 keV. W przypadku obliczeń dla bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV pod kątami padania różnymi od normalnego do powierzchni uruchomiono odpowiednio 4, 5, 35 i 13 trajektorii dla kątów 15, 30, 45 i 60

stopni. Każda pojedyncza trajektoria rozpoczynała się w momencie, w którym kryształ był jeszcze niezaburzony, a wszystkie atomy znajdowały się w swoim minimum energetycznym. Obliczenia przerywano w momencie, gdy najszybszy atom pozostający w układzie, miał energię kinetyczną nie większą niż 0.1 eV (dla porównania powierzchniowa energia wiązania atomów Ag w tym krysztale wynosi ~2.95 eV).W celu sprawdzenia, czy wartość energii, którą przyjęto, jako warunek zakończenia symulacji jest odpowiednia, przeprowadzono obliczenia 6 dodatkowych trajektorii dla energii progowej równej 0.01 eV. Jak się spodziewano, czas trwania tych obliczeń znacząco się wydłużył, jednak nie zaobserwowano zwiększenia emisji cząstek z układu, co prowadzi do wniosku, iż założona wartość energii kinetycznej najszybszego atomu w krysztale, która warunkuje zatrzymanie symulacji na poziomie 0.1 eV jest wartością wystarczającą. W efekcie czas trwania poszczególnych trajektorii wynosił od 4 do 13 ps i zależny był od rodzaju, energii początkowej i punktu padania pocisku oraz samej ewolucji układu, która z kolei była zależna od tego, jak energia pocisku propaguje w krysztale.



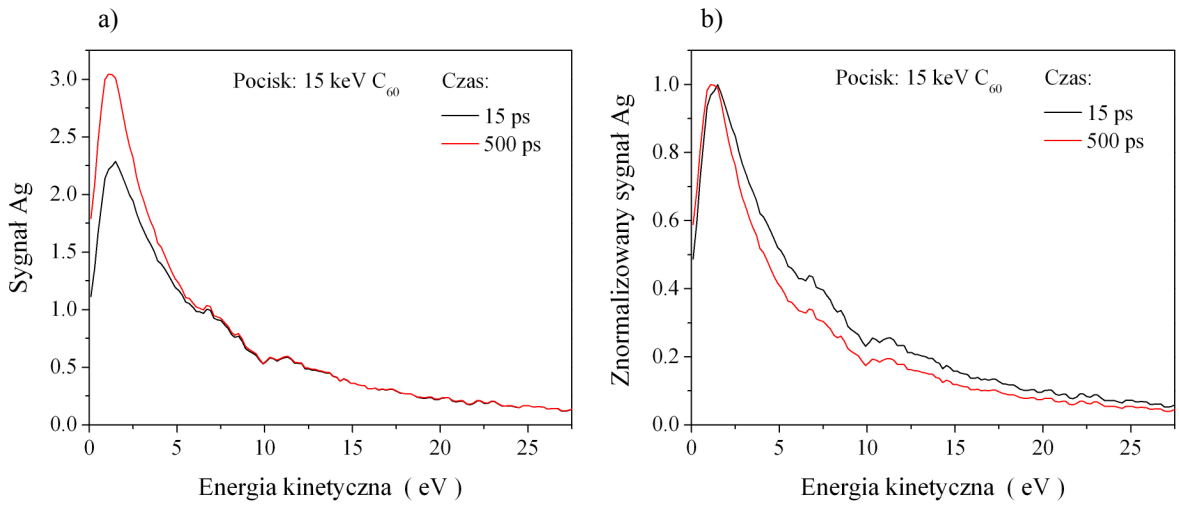
Rys. 3.2 Definicje kierunków azymutalnych na powierzchni Ag{111}. Kolory odpowiadają atomom pierwszej (niebieski), drugiej (czerwony) i trzeciej (zielony) warstwy kryształu

Już wstępne wyniki symulacji pokazały, iż w przypadku bombardowania przy użyciu pocisków wieloatomowych należy zwrócić szczególną uwagę na dwa efekty mające istotny wpływ na czas trwania obliczeń oraz na dokładność otrzymywanych danych. Są nimi:

- rozpad cząstek wieloatomowych (Ag_n) emitowanych z kryształu Ag{111} na drodze do detektora (efekt ten można zaobserwować również dla bombardowania pociskami monoatomowymi),
- generowanie fali uderzeniowej w bombardowanym krysztale.

3.1 Rozpad emitowanych klasterów

Jak pokazano w rozdziale 2, istotnym aspektem modelowania komputerowego jest znalezienie pewnego stanu równowagi pomiędzy dokładnością obliczeń a czasem ich trwania. Rozpad emitowanych klasterów jest zjawiskiem, które ma istotny wpływ na zachowanie tej równowagi. Mierzony eksperymentalnie czas, jaki cząstki potrzebują na przebycie drogi od próbki do detektora, który ma wartości rzędu dziesiątek mikrosekund [WUC96, GAR01] jest praktycznie nieosiągalny w symulacjach między innymi ze względu na zaokrąglenia liczb, o których była mowa w rozdziale 2.4. Jednak, jak pokazały badania przeprowadzone przez Wuchera i Garrison, śledzenie ruchu atomów przez tak długi okres czasu nie jest konieczne, gdyż rozpad większości klasterów emitowanych z powierzchni, odbywająca się najczęściej poprzez odłączenie pojedynczego atomu (ang. unimolecular decomposition), przebiega w ciągu kilkudziesięciu pikosekund od momentu emisji [WUC92, WUC96]. Czas ten jest znacznie krótszy od wspomnianego już czasu lotu cząstek do detektora rzędu μs, jednak z punktu widzenia symulacji jest on nadal bardzo długi. Aby uwzględnić wpływ rozpadu klasterów, skracając równocześnie czas obliczeń, proces modelowania komputerowego został podzielony na dwa etapy. Etap pierwszy, w którym śledzono wszystkie atomy w układzie, trwał tak długo, aż osiągnięty został warunek zatrzymania symulacji (energia kinetyczna najszybszego atomu w krysztale mniejsza niż 0.1 eV). W etapie drugim brano pod uwagę tylko i wyłącznie cząstki wyemitowane z układu. Cząstki te śledzone były przez ~500 ps. Czas ten wybrano tak, aby możliwie jak największa ilość klasterów rozpadła się a czas trwania obliczeń nie był zbyt długi. Okazuje się, iż proces rozpadu z emisją pojedynczego atomu ma istotny wpływ na wyniki końcowe symulacji. Zaobserwowano m.in., iż podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV wartości współczynników rozpylenia cząstek srebra zawierających jeden, dwa oraz trzy atomy zmierzone dla czasu 500 ps zmieniają się odpowiednio o 13, 25 i 6 % w stosunku do wartości tych współczynników zmierzonych tuż po ich rozpyleniu (czyli dla $t \approx 15$ ps). Innym efektem jest 25-cio procentowy wzrost liczby zarejestrowanych niskoenergetycznych monomerów będących produktem rozpadu cząstek wieloatomowych. Wynik ten ma swoje odzwierciedlenie w rozkładzie energii kinetycznej jako wzrost sygnału atomów niskoenergetycznych (patrz Rys. 3.3a) oraz jako minimalne przesunięcie jego maksimum w stronę niższych wartości energii (Rys. 3.3b) w stosunku do widma otrzymanego dla czasu 15 ps. W konsekwencji wszystkie widma przedstawione w dalszej części tego rozdziału wyznaczono dla czasu 500 ps.



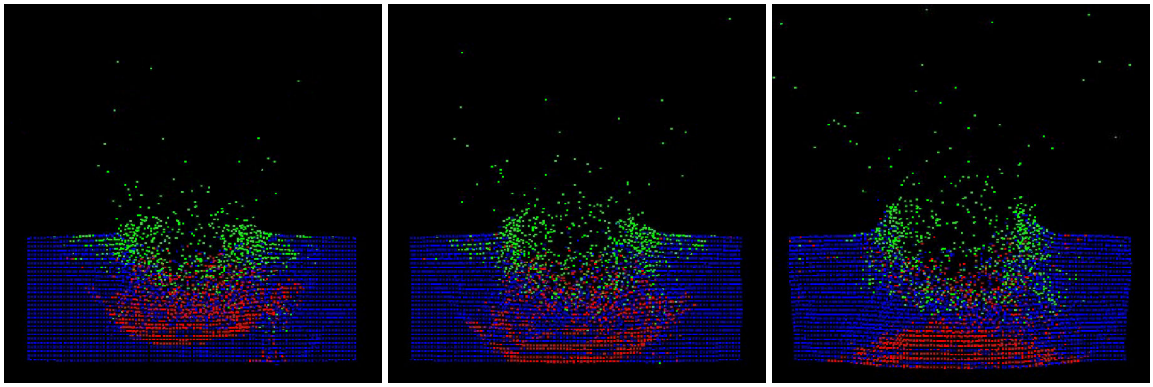
Rys. 3.3 Porównanie rozkładów energii kinetycznej otrzymanych dla bombardowania kryształu Ag{111} pociskiem C_{60} o energii 15 keV dla czasu a) 15 ps i b) 500 ps

3.2 Fale uderzeniowe generowane podczas bombardowania pociskiem C_{60}

Analiza danych literaturowych pozwala stwierdzić, iż powstawanie fal uderzeniowych podczas bombardowania pociskiem wieloatomowym nie jest zjawiskiem nowym i nieoczekiwanym. Obserwowano je m.in. podczas modelowania komputerowego powierzchni Mo{111} bombardowanej pociskiem Mo_{1043} [HAB95], kryształu Au{111} bombardowanego niewielkimi klasterami Au_n [COL00.1, COL00.2] oraz powierzchni Cu{100} bombardowanej klasterami Cu_n [ADE00]. Podczas bombardowania klasterem C_{60}, który z punktu widzenia tej pracy jest niewątpliwie najbardziej interesujący, również zaobserwowano tworzenie się fal ciśnienia m.in. dla grafitu oraz diamentu [KER99, KER01, WEB01].

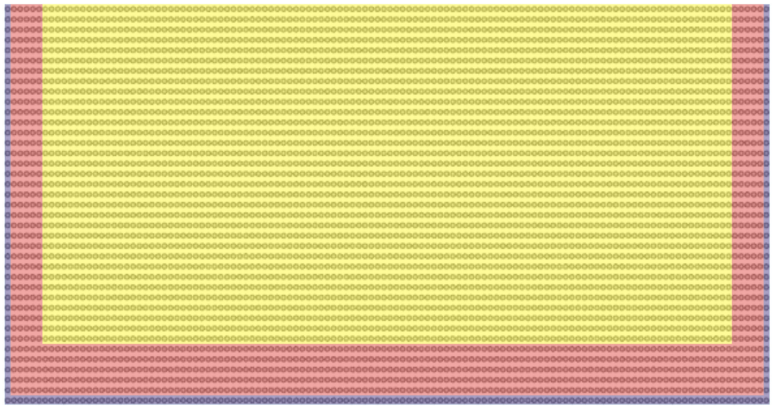
Rys. 3.4 przedstawia sekwencję zdjęć obrazujących propagację fal uderzeniowych zaobserwowanych w krysztale Ag{111} bombardowanym pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Łatwo zauważyć, iż powstające fale poruszają się od punktu padania pocisku we wszystkich możliwych kierunkach dochodząc do dna oraz brzegów kryształu, po czym odbijają się od nich i wędrują w kierunku punktu wyjścia. Jak pokazano w rozdziale 2.4, w celu uzyskania możliwie najbardziej realistycznych wyników, tam gdzie jest to tylko możliwe, stosuje się swobodne warunki brzegowe. Ważne jest jednak, aby wybór tych warunków brzegowych nie powodował istotnego zwiększenia rozmiarów badanej próbki oraz aby nie miał on wpływu na procesy zachodzące podczas rozpylania. Niestety w przypadku bombardowania pociskiem C_{60} dostosowanie się do obu tych reguł równocześnie nie jest możliwe, ponieważ całkowita

eliminacja efektów generowanych przez powstające fale uderzeniowe przy zachowaniu swobodnych warunków brzegowych prowadzi zwykle do znacznego zwiększenia rozmiarów kryształu, co drastycznie wydłuża czas trwania obliczeń. Konieczne jest zatem znalezienie takich warunków brzegowych, aby pozwalały one na minimalizację lub wręcz całkowite usunięcie negatywnych skutków powstających fal uderzeniowych, bez skutków ubocznych dla pozostałych procesów zachodzących w krysztale, przy równoczesnym zachowaniu jego niewielkich rozmiarów.



Rys. 3.4 Propagacja fal uderzeniowych w krysztale Ag{111} bombardowanym pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Kolorem niebieskim oznaczono atomy, których prędkość jest niższa od pewnej prędkości progowej odpowiadającej energii atomu 0.1 eV, z kolei kolorem zielonym oznaczono atomy poruszające się z prędkością wyższą od prędkości progowej w kierunku do góry, natomiast kolorem czerwonym oznaczono atomy poruszające się z prędkością wyższą od prędkości progowej w kierunku w dół

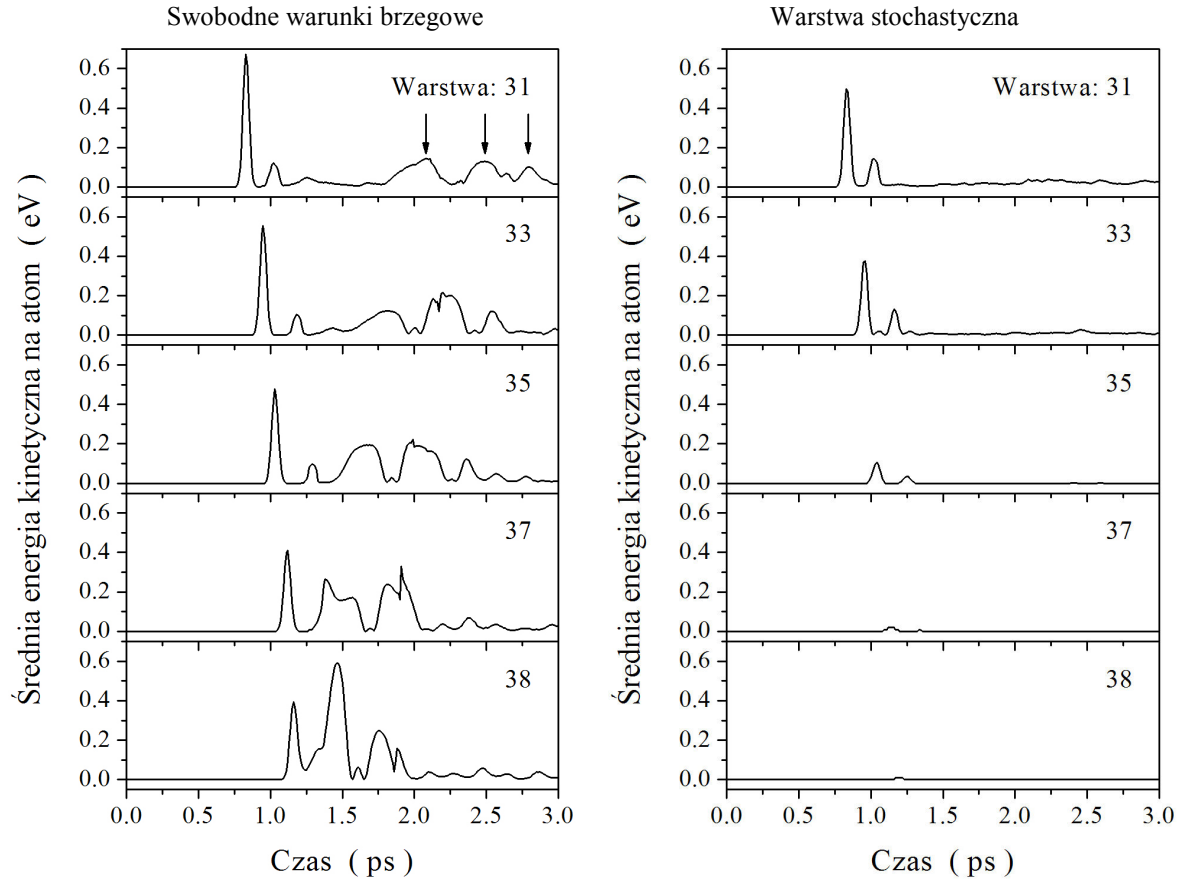
Wynikiem tych rozważań jest wybór procedury, która efektywnie usuwa fale odbite od brzegów kryształu. Procedura ta, która oparta jest o uogólnione równanie Langevina (ang. Generalized Langevin Equation – GLE) [ADE74] prowadzi do podziału kryształu na trzy strefy [POS03.2] (Rys. 3.5).



Rys. 3.5 Przekrój przez kryształ Ag{111} podzielony na trzy strefy: atomy zwykle (kolor żółty), atomy „miodku" (kolor czerwony) i atomy nieruchome (kolor niebieski)

Strefa pierwsza (idąc od wnętrza kryształu) zawiera atomy, których ruch opisywany jest przez równania Newtona zawierające odpowiednie potencjały oddziaływań poszczególnych składników układu. Strefa ta otoczona jest z pięciu stron przez drugą strefę zawierającą tzw. atomy stochastyczne (potocznie zwaną „miodkiem"), w której ruch atomów hamowany jest przez dodatkową siłę tarcia Lagevina, która jest proporcjonalna do prędkości jaką w danej chwili atomy te posiadają, co w efekcie prowadzi do absorpcji energii z propagujących fal uderzeniowych. Ostatnią warstwę stanowią atomy nieruchome, których zadaniem jest utrzymanie kształtu kryształu dla długich czasów obliczeń. Stała tłumienia użyta w równaniu GLE jest proporcjonalna do temperatury Debye'a bombardowanego kryształu [ADE74, GAR96], która dla srebra wynosi ~215 K [ASH76].

Efekt działania procedury usuwającej fale uderzeniowe przedstawiono na Rys. 3.6 w postaci czasowej zależności zmian średniej energii kinetycznej przypadającej na jeden atom warstwy w funkcji głębokości kryształu Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 20 keV.



Rys. 3.6 Zmiana średniej energii kinetycznej atomów w wybranych warstwach kryształu Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 20 keV w przypadku zastosowania wolnych warunków brzegowych (lewa strona) oraz absorbujących warstw stochastycznych (prawa strona). Średnia energia kinetyczna obliczona była dla atomów wewnątrz prostopadłościanów o wymiarach 12 × 12 × 5 Å zlokalizowanych na odpowiednich głębokościach bezpośrednio pod punktem padania pocisku [POS03.1]

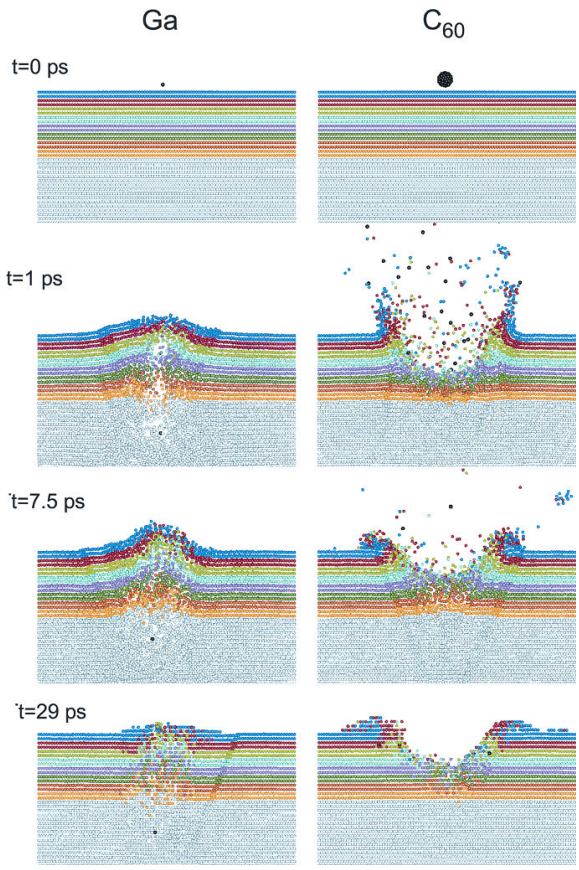
Średnia energia kinetyczna obliczona była dla atomów wewnątrz prostopadłościanów o wymiarach 12 × 12 × 5 Å zlokalizowanych na odpowiednich głębokościach bezpośrednio pod punktem padania pocisku [POS03.1]. Łatwo zauważyć, iż dla swobodnych warunków brzegowych, powstające trzy fale uderzeniowe propagują do wnętrza kryształu, a po czasie ~2 ps ulegają odbiciu od jego dna. W krysztale, w którym zastosowano strefę tłumiącą, energia propagujących fal uderzeniowych ulega absorpcji wewnątrz tej strefy.

Zastosowanie warstwy tłumiącej prowadzi do zmniejszenia współczynnika rozpylenia w porównaniu do kryształu ze swobodnymi warunkami brzegowymi odpowiednio o ~7 % dla pocisku C_{60} o energii 20 keV oraz ~3 % dla pocisku C_{60} o energii 15 keV. Należy również wspomnieć, iż warunki brzegowe kryształu wykorzystane przy bombardowaniu pociskami klastrowymi nie mają zastosowania dla bombardowania pociskami monoatomowymi. W tym przypadku zdarzyć się może, iż maksymalna energia pojedynczych cząstek penetrujących kryształ może sięgać nawet kilku keV. W efekcie zastosowana warstwa tłumiąca nie będzie w stanie zaabsorbować takiej ilości energii, co mogłoby prowadzić do odbicia cząstek od strefy złożonej z nieruchomych atomów. Szczęśliwie jednak, jak zostało to udowodnione np. przez Garrison, pociski monoatomowe nie prowadzą do powstawania fal uderzeniowych i dlatego też dla tego przypadku możliwe jest użycie swobodnych warunków brzegowych [GAR01].

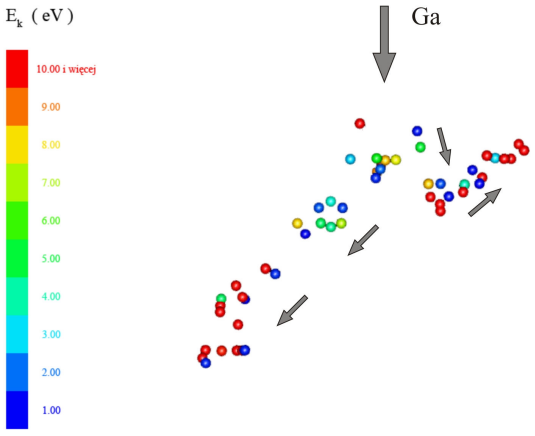
3.3 Ewolucja czasowa i przestrzenna układu

Rys. 3.7 przedstawia ewolucję czasową układu podczas typowego bombardowania (tzn. takiego, w którym wartość całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek jest równa średniej wartości całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek obliczonej dla wszystkich uruchomionych trajektorii) pociskami Ga i C_{60} o energii 15keV. Łatwo zauważyć, iż natura procesów prowadzących do rozpylania cząstek w obu analizowanych przypadkach jest zupełnie inna. Ze względu na swój niewielki rozmiar, monoatomowy pociska Ga z łatwością penetruje kryształ srebra wnikając głęboko do jego wnętrza, co w efekcie prowadzi do tego, iż obszar zniszczeń utworzony przez ten pocisk przybiera kształt cylindra zakończonego niewielką dziurą zlokalizowaną w bezpośrednim sąsiedztwie jego końcowego położenia. Jak pokazano na Rys. 3.8 transfer energii pomiędzy padającym atomem Ga a atomami bombardowanej próbki, może być zobrazowany jako łańcuch kolejnych zderzeń, co nie stanowi nic innego jak opis liniowej kaskady zderzeń, który przedstawiono w rozdziale 1.2.2. Pomimo, iż podczas bombardowania pocisk Ga generuje dużo ruchu w krysztale, to jednak tylko niewielka część jego energii zdeponowana zostaje w okolicy powierzchni kryształu, co

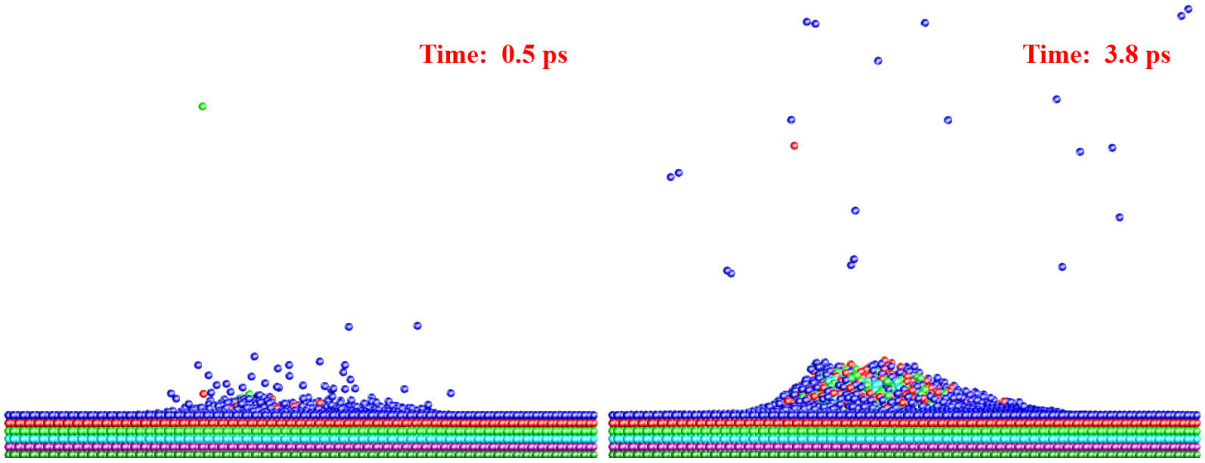
efektywnie prowadzi do emisji stosunkowo niewielkiej liczby cząstek głównie z dwóch lub trzech pierwszych warstw kryształu, co pokazano na Rys. 3.9 [POS03.1].



Rys. 3.7 Czasowa ewolucja typowego bombardowania (wyjaśnienie w tekście) kryształu Ag{111} pociskami C_{60} i Ga o energii 15 keV. (Widok z boku na wycinek kryształu o grubości 15 Å wycentrowany względem punktu padania środka masy pocisku. Atomy kryształu pokolorowano według ich oryginalnych położeń w warstwach w niezaburzonym krysztale, natomiast atomy pocisków pokolorowano na czarno) [POS04.1, POS04.2]

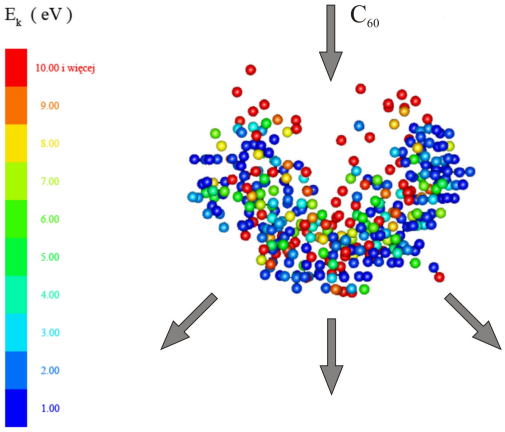


Rys. 3.8 Ewolucja kaskady zderzeń generowanej podczas bombardowania pociskiem Ga o energii 15 keV. Przedstawiono wycinek kryształu o szerokości 8 Å wycentrowany względem punktu padania pocisku dla czasu 50 fs po jego uderzeniu. Pokazano tylko cząstki o energii kinetycznej większej niż 1 eV



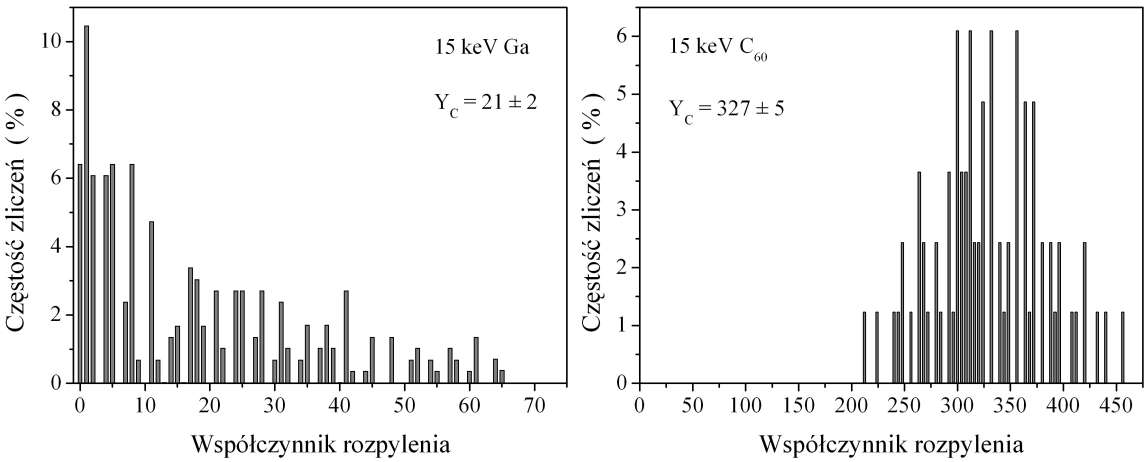
Rys. 3.9 Widok procesu rozpylania kryształu Ag{111} pociskiem Ga o energii 15 keV dla czasów 0.5 i 3.8 ps. Kolorem niebieskim oznaczono atomy pochodzące z pierwszej warstwy kryształu, czerwonym - drugiej, a zielonym - trzeciej

Pocisk C_{60}, z kolei silnie oddziałuje z atomami bombardowanego kryształu srebra. Jak pokazano na Rys. 3.10 proces ten ma wręcz mezoskopowy charakter, polegający na tym, iż w trakcie jego trwania atomy uderzającego pocisku nie inicjują swoich niezależnych kaskad zderzeń, jak miało to miejsce w przypadku monoatomowego pocisku Ga, ale działają bardziej kolektywnie, równocześnie „uderzając" w pojedyncze atomy srebra. W rezultacie tuż pod powierzchnią kryształu tworzy się gęsty, silnie zaburzony obszar przemieszczonych atomów srebra, który zamyka drogę atomom węgla podążającym do wnętrza kryształu. Po uderzeniu w metal przestrzenna korelacja ruchu atomów pocisku zanika. Ze względu na dużą masę atomów podłoża duża liczba atomów pocisku ulega odbiciu do próżni. W efekcie większość energii niesionej przez pocisk C_{60} deponowana jest w pobliżu powierzchni bombardowanego kryształu srebra, co prowadzi do emisji dużej liczby cząstek. Końcowym efektem opisanego procesu emisji cząstek jest powstanie półkolistego krateru, który otoczony jest ze wszystkich stron stosunkowo wąskim obszarem kryształu, w którym nastąpiło przemieszanie atomów. Ponadto na powierzchni kryształu tworzy się pierścień otaczający krater, w którego skład wchodzą atomy zlokalizowane pierwotnie w jego najbliższym sąsiedztwie. Pozostała część atomów, które początkowo znajdowały się w miejscu gdzie powstał krater ulega emisji. Końcowym etapem rozpylania jest relaksacja kryształu, podczas której cząstki „parują" z powierzchni na skutek ochładzania się rozgrzanego kryształu. Maksymalna głębokość, z jakiej emitowane są cząstki podczas bombardowania pociskiem C_{60} jest ściśle związana z głębokością powstającego krateru. Jednak najbardziej istotnym wnioskiem tych rozważań jest fakt, iż proces powstawania krateru, a tym samym powstające efekty nieliniowe nie można opisać jako nakładanie się na siebie niezależnych kaskad zderzeń, lecz procesy te mają silnie **makroskopowy charakter**.



Rys. 3.10 Ewolucja kaskady zderzeń generowanej podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Przedstawiono wycinek kryształu o szerokości 8 Å wycentrowany względem punktu padania pocisku dla czasu 200 fs po jego uderzeniu. Pokazano tylko cząstki o energii kinetycznej większej niż 1 eV oraz usunięto atomy pocisku

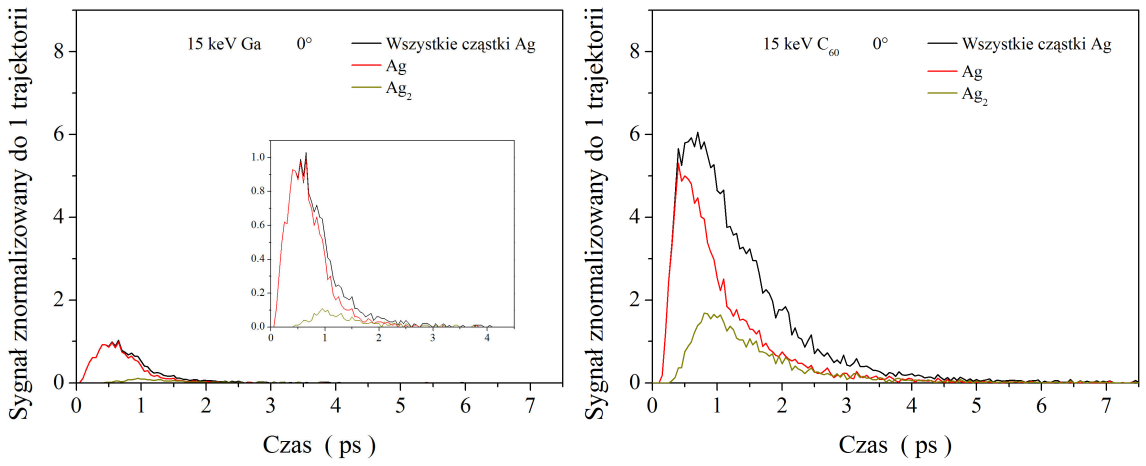
Odmienny charakter procesu rozpylania obserwowany dla obydwu pocisków ma istotny wpływ na statystykę efektywności procesu emisji cząstek, która jest istotna zarówno z punktu widzenia symulacji komputerowych, jak również eksperymentów SIMS i SNMS. O tym, że ilość cząstek emitowanych z powierzchni monokryształu podczas bombardowania pociskiem atomowym silnie zależy od jego punktu padania wiedziano już na przełomie lat 60-tych i 70-tych XX wieku [OND66, HAR68, BER73, ZWA73]. Efekt ten tłumaczono występowaniem zjawiska kanałowania pocisków bombardujących monokryształ. Jak widać na Rys. 3.11 bombardowanie kryształu Ag{111} pociskiem Ga o energii 15 keV również podlega temu prawu, generując silny rozrzut wartości współczynnika rozpylenia w zakresie od 0 do ~65 atomów srebra na pojedynczy atom Ga w zależności od punktu jego padania, podczas gdy średnia wartość całkowitego współczynnika rozpylenia dla wszystkich trajektorii wynosi 21 ± 2. Istotnym jest również fakt, iż wiele trajektorii kończy się emisją niewielkiej lub wręcz zerowej liczby cząstek. Z punktu widzenia technik SIMS/SNMS wszystkie takie trajektorie są zupełnie bezużyteczne. Z kolei makroskopowy charakter procesów, które zachodzą podczas rozpylania pociskiem C_{60} o identycznej energii początkowej, prowadzi do tego, iż rozkład wartości współczynnika rozpylenia w zależności od jego punktu padania jest bardziej równomierny, a jego średnia wartość wynosi 327 ± 5. Wynika stąd, iż w przypadku użycia pocisku C_{60} każda pojedyncza trajektoria prowadzi do emisji podobnej i co ważne dużej liczby cząstek. Ważnym spostrzeżeniem jest również fakt, iż niepewności pomiarowe średniej wartości całkowitego współczynnika rozpylenia otrzymane dla obu pocisków są do siebie bardzo zbliżone, pomimo iż liczba trajektorii uruchomionych dla bombardowania pociskiem C_{60} (83) była znacznie mniejsza niż dla Ga (300).



Rys. 3.11 Rozkład wartości całkowitego współczynnika rozpylenia w zależności od punktu padania pocisków Ga i C_{60} o energii 15 keV, podczas bombardowania powierzchni Ag{111} pod kątem normalnym do powierzchni

Prowadzi to do wniosku, iż pocisk C_{60} jest istotnie lepszy z punktu widzenia modelowania procesu rozpylania, ponieważ już niewielka liczba obliczonych trajektorii pozwala otrzymać statystycznie wiarygodne wyniki. Ta obserwacja jest również bardzo korzystna z punktu widzenia eksperymentów, gdyż powierzchnia próbki analizowana przy użyciu wiązki C_{60}^+ nie musi być wielokrotnie skanowana, aby uzyskany wynik był statystycznie zadowalający. W konsekwencji prowadzi to do sporych oszczędności czasowych. Dodatkowym wnioskiem wynikającym z analizy statystycznej otrzymanych wyników jest fakt, iż proces powstawania krateru tylko w niewielkim stopniu zależy od punktu padania pocisku C_{60}.

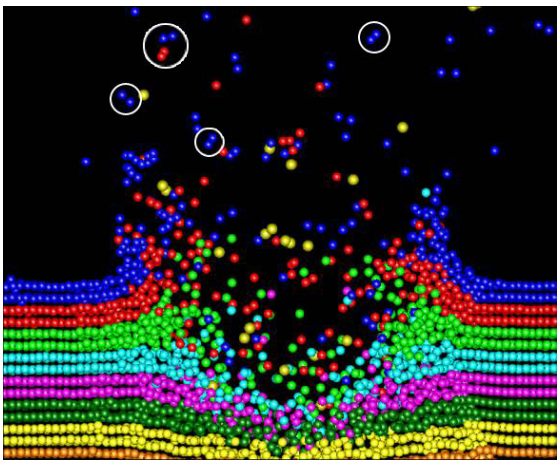
Rozkłady czasowe detekcji cząstek emitowanych z kryształu srebra w zależności od rodzaju użytego pocisku przedstawiono na Rys. 3.12. Istotną różnicą w obu tych widmach jest skala czasowa rejestrowanych cząstek, a tym samym procesów ich emisji.



Rys. 3.12 Rozkłady czasowe detekcji cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} podczas bombardowania pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV w kierunku normalnym do powierzchni

W przypadku pocisku klastrowego nieliczne cząstki rejestrowane są praktycznie do czasu ~7 ps trwania symulacji, podczas gdy dla monoatomowego pocisku Ga po czasie ~4 ps nie obserwuje się już praktycznie żadnych cząstek. Bardzo interesujący jest również fakt, iż czasy, przy których występuje maksymalne natężenie rejestrowanych atomów, jak również dimerów Ag są do siebie bardzo zbliżone dla obu uderzających pocisków, pomimo, iż procesy prowadzące do ich emisji w obu tych przypadkach są od siebie znacząco różne.

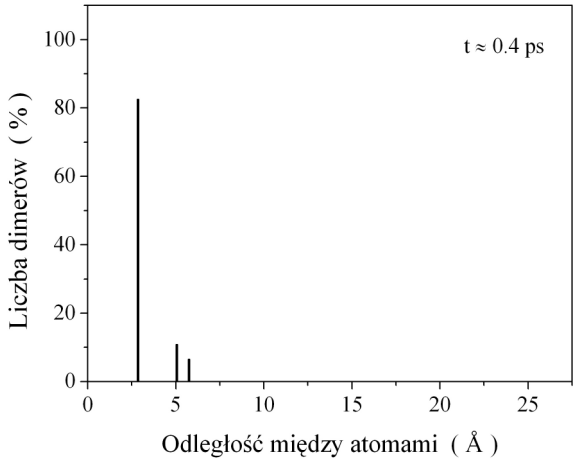
I tak dla bombardowania pociskiem Ga głównym źródłem emisji zarówno atomów, jak i dimerów Ag są oddziaływania tych cząstek z atomami kilku pierwszych warstw, które pierwotnie zlokalizowane były w sąsiedztwie punktu, gdzie atom Ga deponuje swoją energię. Sytuacja w przypadku bombardowania pociskiem C_{60} jest zupełnie inna. Uderzający klaster C_{60} inicjuje proces powstawania prawie półkolistego krateru. Analiza widm czasowych rejestrowanych cząstek oraz czasowej ewolucji układu (Rys. 3.7) pozwala stwierdzić, iż podczas bombardowania pociskiem C_{60} emisja atomów srebra praktycznie rozpoczyna się w momencie zetknięcia się pocisku z próbką. Równocześnie inicjowany jest proces emisji większych cząstek. Maksimum ich rejestracji przypada dla czasu ~1ps. Tak więc największa ich emisja przypada wtedy, gdy tworzący się krater zaczyna „otwierać" się wyrzucając całą chmarę cząstek. W trakcie trwania tego procesu emitowane są kawałki materiału, w tym również dimery Ag, co pokazano na Rys. 3.13.



Rys. 3.13 Emisja cząstek srebra we wczesnym stadium procesu rozpylania. Białymi okręgami zakreślono niektóre z emitowanych dimerów Ag

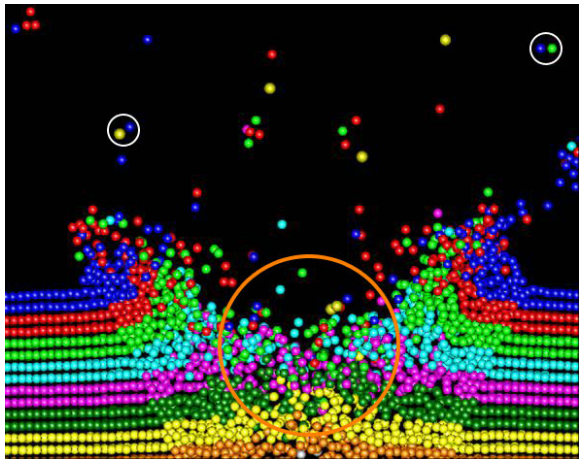
Dowodem prawdziwości powyższej tezy jest analiza rozkładu odległości między oryginalnymi położeniami atomów wchodzących w skład emitowanych dimerów. Jak pokazano na Rys. 3.14 w ponad 80 % przypadków odległość pomiędzy atomami w cząsteczce Ag_2 jest zbliżona do wartości ~2.8 Å co jest równe odległości pomiędzy dwoma

sąsiadującymi ze sobą atomami w krysztale srebra, a zatem dla czasu ~0.4 ps w ponad 80 % przypadków dimery Ag wyemitowane zostały jako kawałki bombardowanego kryształu.



Rys. 3.14 Procentowa zależność liczby dimerów emitowanych we wczesnym stadium trwania symulacji (~0.4 ps) od odległości oryginalnych położeń atomów wchodzących w ich skład dla pocisku 15 keV C_{60}. (Jednostka wyrażona jako procent liczby wszystkich dimerów rejestrowanych dla czasu ~0.4 ps)

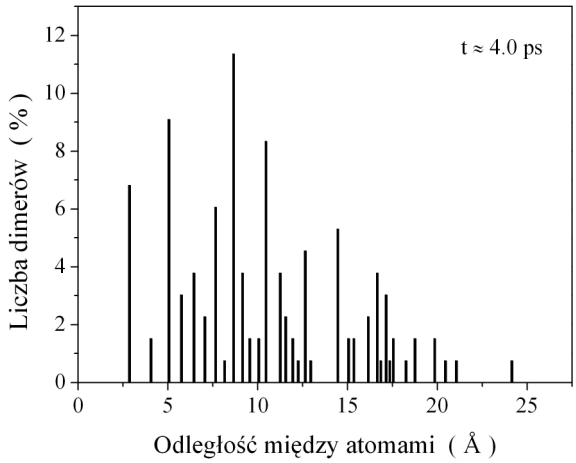
Opisany powyżej proces emisji dimerów srebra nie jest jedynym, który ma miejsce podczas bombardowania pociskiem C_{60}. Jak pokazano na Rys. 3.15, drugi proces pojawia się dla znacznie dłuższych czasów trwania obliczeń. W tym wypadku cząstki emitowane są głównie z obszaru mieszania się atomów różnych warstw zlokalizowanego na dnie oraz brzegach krateru, który powstał w bombardowanym krysztale srebra.



Rys. 3.15 Emisja cząstek srebra w późnym stadium procesu rozpylania (t ≈ 4.0 ps). Białymi okręgami zakreślono niektóre z emitowanych dimerów Ag, natomiast okręgiem pomarańczowym oznaczono główny obszar mieszania się atomów, z którego emitowane są zrekombinowane cząstki

Rozkład odległości między oryginalnymi położeniami atomów wchodzących w skład emitowanych dimerów (Rys. 3.16) jest zupełnie inny niż miało to miejsce dla krótszych

czasów trwania obliczeń (Rys. 3.13). Pokazuje on, iż istotnie w tym wypadku znaczna liczba emitowanych dimerów powstaje w procesie rekombinacji (łączenia się) atomów różnych warstw, do którego dochodzi w obszarach mieszania.



Rys. 3.16 Procentowa zależność liczby dimerów emitowanych w późnym stadium trwania symulacji (~4.0 ps) od odległości oryginalnych położeń atomów wchodzących w ich skład dla pocisku 15 keV C_{60}. (Jednostka wyrażona jako procent liczby wszystkich dimerów rejestrowanych dla czasu ~4.0 ps)

3.4 Efektywność rozpylania

Głównym wskaźnikiem efektywności rozpylania zarówno w eksperymentach jak i w symulacjach jest współczynnik rozpylenia, którego definicję podano w rozdziale 1.1. Jedyną różnicę stanowi fakt, iż w przypadku eksperymentów SIMS/SNMS możliwe jest wyznaczenie tylko wartości parcjalnych współczynników rozpylenia określonych jonów, podczas gdy w przypadku symulacji oblicza się parcjalne współczynniki rozpylenia cząstek neutralnych. Ponieważ badany w tej części pracy kryształ zbudowany jest z jednego pierwiastka wartości wszystkich współczynników, a tym samym efektywność rozpylania zależy tylko i wyłącznie od rodzaju użytego pocisku (Ga, C_{60}, C) oraz jego energii kinetycznej i kąta padania.

3.4.1 Zależność od rodzaju pocisku

Jak już wspomniano, kryształ srebra bombardowany był pociskami C_{60} o energiach 5, 10, 15 i 20 keV, pociskiem Ga o energii 15 keV oraz pociskami C o energiach 83, 167, 250 i 333 eV. Porównanie wyników uzyskanych dla pocisków C_{60} i Ga o energiach początkowych 15 keV pozwala na wyjaśnienie zjawisk fizycznych, które towarzyszą efektowi wzmocnienia

emisji cząstek występującemu podczas bombardowania klastrowym pociskiem C_{60}. Jak się okazuje otrzymane wyniki mają swoje potwierdzenie w przeprowadzonych później pracach eksperymentalnych [SUN04.1, SUN05]. Z kolei, zgodnie z teorią przedstawioną w rozdziale 1.2.3, porównanie wyników otrzymanych dla bombardowania C_{60} z wynikami uzyskanymi dla atomów węgla pozwala stwierdzić, czy zachodzące procesy są efektem linowej kaskady zderzeń, czy też mają one charakter nieliniowy.

Całkowity współczynnik rozpylenia wraz z liczbą poszczególnych cząstek, które zostały wyemitowane z układu przedstawia Tabela 3.1 [POS04.1]. Łatwo obliczyć, iż użycie pocisku C_{60} o energii 15 keV prowadzi do ~16-krotnego zwiększenia wartości całkowitego współczynnika rozpylenia w porównaniu do bombardowania monoatomowym pociskiem Ga o tej samej energii kinetycznej. Jest to spowodowane efektem silnego wzmocnienia emisji atomów oraz szczególnie małych klasterów srebra – Ag_1, Ag_2, Ag_3 i Ag_4, których liczba rośnie odpowiednio ~7.2, ~27.5, ~40 i >40 krotnie. Głównym czynnikiem mającym wpływ na obserwowane zjawisko jest średnica pocisku, która w przypadku klastera C_{60} wynosi ~7 Å, podczas gdy dla Ga jest ona równa ~2.6 Å. Rozmiar pocisku wpływa bezpośrednio na naturę procesów, jakie zachodzą podczas bombardowania, co z kolei wpływa na rodzaj i ilość emitowanych cząstek a tym samym na lepsza statystykę rozpylania w przypadku pocisku C_{60}, o czym była mowa w poprzednim rozdziale tej pracy.

Tabela 3.1 Całkowity współczynnik rozpylenia (Y), liczba wszystkich cząstek(N_C) oraz liczba cząstek określonego rodzaju emitowanych z kryształu Ag{111} bombardowanego pociskami C_{60} i Ga o energii 15 keV oraz pociskiem C o energii 250 eV pod kątem normalnym do powierzchni

Pocisk	Y	N_C	N_{Ag}	N_{Ag_2}	N_{Ag_3}	N_{Ag_4}
15 keV C_{60}	327 ± 5	192 ± 2	115 ± 2	55 ± 1	12 ± 1	3.6 ± 0.2
15 keV Ga	21 ± 2	18 ± 1	16 ± 1	2.0 ± 0.3	0.3 ± 0.05	< 0.1
250 eV C	1.9 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.1	0.15 ± 0.01	0.01 ± 0.003	< 0.01

Zgodnie z założeniami przedstawionymi w rozdziale 1.2.3, procesy zachodzące w przypadku bombardowania pociskiem klastrowym można opisać korzystając z teorii liniowej kaskady zderzeń, jeśli iloraz całkowitego współczynnika rozpylenia uzyskanego dla 15 keV pocisku C_{60} oraz całkowitego współczynnika rozpylenia otrzymanego dla bombardowania monoatomowym pociskiem węgla ($Y_{C_{60}} / Y_C$) o energii 250 eV (250 eV · 60 = 15 keV) ma wartość bliską 60. Otrzymane wyniki (Tabela 3.1) wskazują jednak, iż wartość tego ilorazu wynosi ~172. Zatem można definitywnie stwierdzić, iż procesy, jakie zachodzą w badanym

krysztale Ag podczas bombardowania klastrowym pociskiem C_{60} mają charakter nieliniowy. Dodatkowym efektem, który można zauważyć jest silny wzrost wzmocnienia emisji cząstek wieloatomowych wraz ze wzrostem liczby atomów w pociskach $C_{n,}$, które reprezentowane są obydwie wyżej wymienione cząstki. Zjawisko to nie jest zupełnie nowe. Podobną zależność obserwowano między innymi w eksperymentach i symulacjach komputerowych, w których powierzchnię grafitu bombardowano pociskami węgla C_n o różnej wielkości (n = 1, …, 84) [WEB97, AOK98, AOK99]. Można to wytłumaczyć faktem, iż pociski klastrowe prowadzą do dużej emisji całych kawałków materiału oraz do zwiększenia prawdopodobieństwa łączenia się atomów wewnątrz powstającego krateru.

3.4.2 Zależność od energii początkowej i kąta padania pocisku

Kolejnymi parametrami, od których zależy efektywność rozpylania cząstek jest początkowa energia kinetyczna oraz kąt, pod jakim pocisk uderza w powierzchnię. W celu zbadania wpływu tych parametrów na proces rozpylania, przeprowadzono symulacje dla energii pocisku C_{60} w zakresie od 5 do 20 keV dla normalnego kąta padania oraz dla kątów w zakresie od 0 do 60° w stosunku do kierunku normalnego do powierzchni dla energii początkowej 15 keV. Z praktycznego punktu widzenia zagadnienie to jest niezmiernie istotne. Wiedza na temat tego, jaki wpływ na proces rozpylania i jego efektywność ma energia i kąt padającego pocisku pozwala bowiem nie tylko efektywnie wykorzystywać już istniejące układy badawcze, ale również konstruować nowe w taki sposób, aby rejestrowany sygnał był możliwie jak najsilniejszy.

Wartości całkowitego współczynnika rozpylenia oraz ilość emitowanych atomów i małych klasterów w zależności od energii początkowej pocisku C_{60} przedstawia Tabela 3.2. Nie ulega wątpliwości, iż całkowity współczynnik rozpylenia rośnie wraz ze wzrostem energii kinetycznej bombardującego pocisku. Przyglądając się tym zmianom nieco bardziej dokładnie mogłoby się wydawać, iż w badanym przedziale energii początkowej pocisku C_{60} wartość całkowitego współczynnika rozpylenia rośnie wraz ze wzrostem tej energii w sposób nieliniowy (Rys. 3.17). Nie jest to jednak do końca prawda. Jak pokazano w symulacjach komputerowych przeprowadzonych w grupie Urbasska [AND05, AND07] zależność emisji cząstek w funkcji energii początkowej pocisku (E_0) winna być rozpatrywana w dwóch przedziałach. Okazuje się bowiem, iż dla energii mniejszych od pewnej wartości progowej proporcjonalność wartości współczynników rozpylenia w funkcji energii początkowej E_0

zmienia się w zakresie od $E_0^{1/3}$ do $E_0^{2/3}$, podczas gdy dla energii powyżej pewnego progu E_{th} zależność ta jest liniowa i można ją opisać wzorem [AND05]:

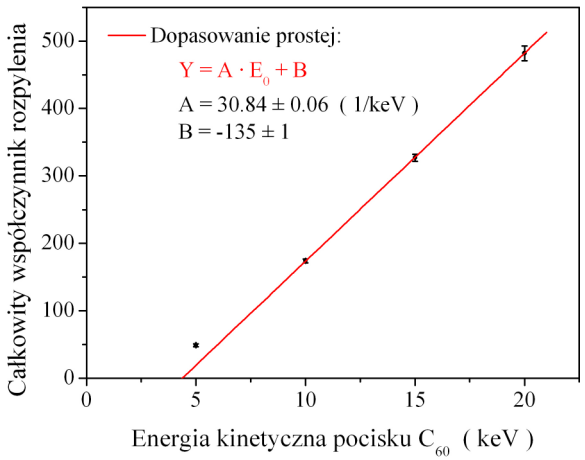
$$Y = \alpha \frac{E_0 - E_{th}}{U}, \qquad (3.1)$$

gdzie α to efektywność rozpylania, a U to energia wiązania atomów tarczy.

Tabela 3.2 Całkowity współczynnik rozpylenia (Y) oraz liczba emitowanych cząstek z kryształu Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o energiach początkowych w zakresie od 5 do 20 keV

Energia (keV)	Y	N_C	N_{Ag}	N_{Ag_2}	N_{Ag_3}	N_{Ag_4}
5	49 ± 2	34 ± 1	23 ± 1	9 ± 1	2 ± 1	0.3 ± 0.1
10	174 ± 3	110 ± 2	70 ± 1	29 ± 1	7 ± 1	2.0 ± 0.1
15	327 ± 5	192 ± 2	115 ± 2	55 ± 1	12 ± 1	3.6 ± 0.2
20	482 ± 11	279 ± 5	171 ± 4	78 ± 2	17 ± 1	5.0 ± 0.4

Na Rys. 3.17 pokazano zależność otrzymanych wartości całkowitego współczynnika rozpylenia od początkowej energii pocisku, do której, zgodnie z przedstawioną powyżej teorią, dopasowano prostą.

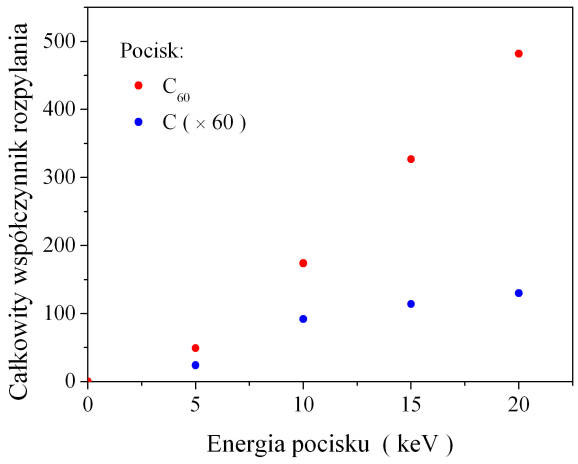


Rys. 3.17 Zależność całkowitego współczynnika rozpylenia od początkowej energii kinetycznej pocisku C_{60} dla kąta padania normalego do powierzchni

Wynik ten pokazuje, iż w przypadku bombardowania klasterem C_{60} minimalna wartość, powyżej której należy spodziewać liniowej zależności współczynnika rozpylenia od energii początkowej pocisku wynosi ~4.4 keV. Można stąd wyliczyć, iż efektywność rozpylania α dla

pocisku C_{60} wynosi ~0.091 i jest zbliżona do efektywności rozpylania obliczonej dla kryształu Ag bombardowanego pociskiem Ar_{100}, której wartość wynosi ~0.075 [AND05]. Poznanie tej zależności jest bardzo istotne z punktu widzenia eksperymentalnego, gdyż pozwala przynajmniej w przybliżeniu przewidzieć wartość całkowitego współczynnika rozpylenia dla wyższych energii pocisku.

Kolejną istotną obserwacją wynikającą z tej części obliczeń jest znaczny wzrost emisji cząstek wieloatomowych z kryształu srebra wraz ze wzrostem energii początkowej pocisku C_{60}. Uzyskane dane wskazują, iż 4-krotny wzrost tej energii prowadzi do prawie 9-krotnego wzrostu liczby rozpylonych dimerów i trymerów srebra oraz do ponad 16-krotnego wzrostu emisji klasterów Ag_4. Zjawisko to ma istotny wpływ na występujące podczas bombardowania pociskiem C_{60} efekty nieliniowe. Rys. 3.18 przedstawia porównanie wartości całkowitych współczynników rozpylania otrzymanych podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energiach w przedziale 5-20 keV z odpowiednimi wartościami współczynników rozpylania, które obliczono korzystając z teorii liniowej kaskady zderzeń (patrz rozdziały 1.2.2 i 1.2.3) na podstawie danych uzyskanych dla bombardowania pociskiem C o energiach z przedziału 83-333 eV. Przedstawiona zależność pokazuje, iż natężenie efektów nieliniowych rośnie wraz ze wzrostem energii pocisku C_{60}, w czym duży udział ma wzrost liczby emitowanych klasterów wraz z rosnącą energią kinetyczną bombardującego pocisku C_{60}.



Rys. 3.18 Porównanie wartości współczynników rozpylenia otrzymanych podczas bombardowania pociskami C_{60} i C w funkcji ich energii początkowej. Wszystkie wartości dla pocisku C zostały pomnożone przez 60

Sumaryczny efekt tego zjawiska przedstawiono na Rys. 3.19 w postaci analizy porównawczej tzw. nieliniowego współczynnika wzmocnienia (NWW) emisji cząstek, który definiowany jest jako iloraz całkowitego współczynnika rozpylenia (całkowitej liczby) wszystkich cząstek emitowanych z układu podczas bombardowania pociskiem C_{60} o danej energii (np. 5 keV) do

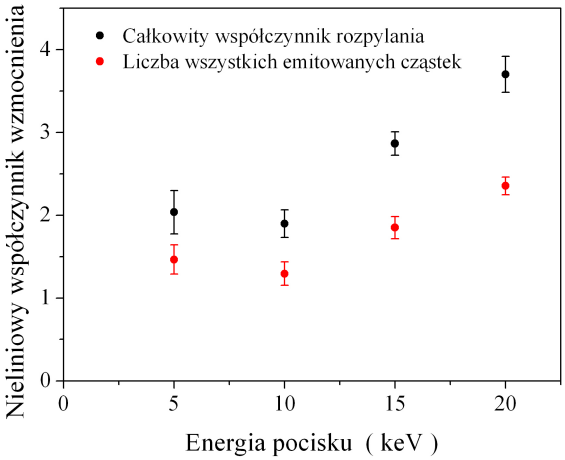
całkowitego współczynnika rozpylania (całkowitej liczby) wszystkich cząstek emitowanych podczas bombardowania pociskiem C o energii 60 razy mniejszej (83 eV) przemnożonego przez wartość 60, co w przypadku, gdy nieliniowy współczynnik wzmocnienia oblicza się dla całkowitego współczynnika rozpylania cząstek można zapisać ogólnym wzorem:

$$NWW(Y) = \frac{Y_{C_n}(E_0)}{n \cdot Y_C\left(\frac{E_0}{n}\right)} \qquad (3.2)$$

gdzie *n* jest liczbą atomów pocisku klastrowego lub wzorem:

$$NWW(N_C) = \frac{N_{C,C_n}(E_0)}{n \cdot N_{C,C}\left(\frac{E_0}{n}\right)} \qquad (3.3)$$

w przypadku, gdy nieliniowy współczynnik wzmocnienia oblicza się dla całkowitej liczby emitowanych cząstek.



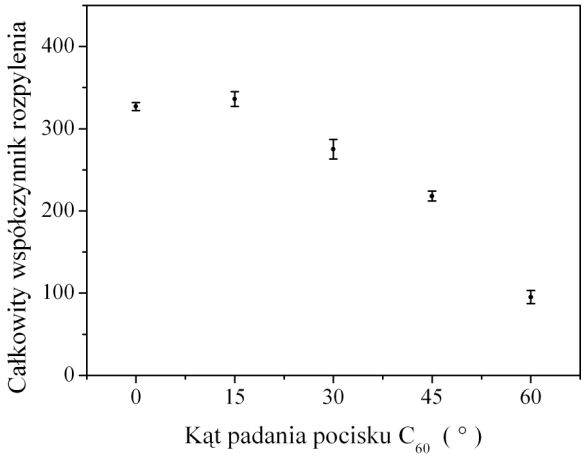
Rys. 3.19 Zmiana nieliniowego współczynnika wzmocnienia w funkcji energii kinetycznej pocisku C_{60}

Jak pokazano na wspomnianym już Rys. 3.19 obliczone wartości NWW dla całkowitego współczynnika rozpylania oraz dla całkowitej liczby emitowanych cząstek rosną wraz ze wzrostem energii kinetycznej pocisku. Co jednak bardziej istotne wzrost ten jest szybszy dla zależności NWW(*Y*) niż dla zależności NWW(N_C) co dowodzi, iż obserwowane podczas bombardowania pociskiem C_{60} wzmocnienie emisji cząstek wieloatomowych prowadzi do ogólnego wzmocnienia efektów nieliniowych, przy rosnącej energii pocisku.

Całkowity współczynnik rozpylenia oraz liczbę emitowanych atomów i klasterów w zależności od kąta padania pocisku C_{60} o energii początkowej 15 keV przedstawia Tabela 3.3 oraz Rys. 3.20.

Tabela 3.3 Wartość całkowitego współczynnika rozpylenia oraz liczba emitowanych atomów i małych klasterów w zależności od kąta padania pocisku C_{60} o energii 15 keV. Kąt padania mierzono w stosunku do normalnej do powierzchni

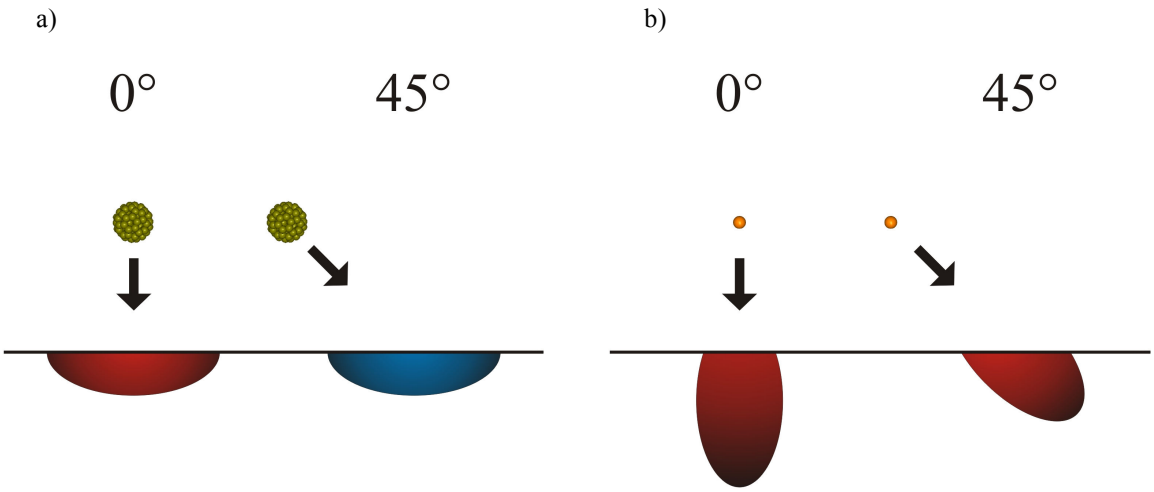
Kąt (°)	Y	N_C	N_{Ag}	N_{Ag_2}	N_{Ag_3}	N_{Ag_4}
0	327 ± 5	192 ± 2	115 ± 2	55 ± 1	12 ± 1	3.6 ± 0.2
15	336 ± 9	195 ± 2	116 ± 2	56 ± 1	12 ± 1	4.0 ± 1.0
30	275 ± 12	165 ± 6	106 ± 6	39 ± 3	11 ± 1	2.8 ± 0.4
45	218 ± 6	136 ± 3	88 ± 2	35 ± 1	8 ± 1	2.7 ± 0.2
60	95 ± 8	63 ± 7	40 ± 6	18 ± 2	3 ± 1	1.2 ± 0.3



Rys. 3.20 Zależność całkowitego współczynnika rozpylenia od kata padania pocisku C_{60}

Nietrudno zauważyć, iż wartości wszystkich wielkości zamieszczonych w tej tabeli maleją ze wzrostem kąta padania. Jedynym wyjątkiem są dane otrzymane dla kąta 15° w stosunku do normalnej do powierzchni, dla którego wszystkie analizowane wielkości mają wartości zbliżone bądź nieznacznie wyższe od tych otrzymanych dla normalnego kierunku padania pocisku C_{60}. Analiza trajektorii wykazała, że w przypadku bombardowania pociskiem C_{60} prawie cała energia pocisku deponowana jest w obszarze, z którego następuje emisja cząstek. Tak więc zmiana kąta padania nie zmienia głębokości depozycji energii, co pokazano na Rys. 3.21a). Aczkolwiek wraz z rosnącym kątem padania ilość energii unoszonej przez odbite od powierzchni srebra atomy pocisku znacząco wzrasta. Przeprowadzone badania wskazują, iż

średnia ilość energii jaką unoszą z sobą odbite od kryształu atomy C rośnie monotonicznie od wartości ~2 keV dla normalnego kąta padania (0°) do ~8.5 keV dla kąta równego 60°, co stanowi odpowiednio ~13.3% oraz ~56.7% całkowitej energii początkowej posiadanej przez pocisk C_{60} [POS04.1]. Istotnym czynnikiem, który niewątpliwie ma wpływ na zaistniałą sytuację jest ogromna dysproporcja mas atomowych atomów pocisku i podłoża, która efektywnie prowadzi do tego, iż wraz ze wzrostem kąta padania lekkie atomy pocisku coraz łatwiej ulegają odbiciu unosząc jednocześnie coraz więcej energii. W wyniku tego, że głębokość depozycji energii nie ulega dużej zmianie, natomiast ze wzrostem kąta padania zmniejsza się ilość energii zdeponowanej w układzie efektywność rozpylania jest najwyższa dla bombardowania pociskami o kątach padania zbliżonych do normalnego.

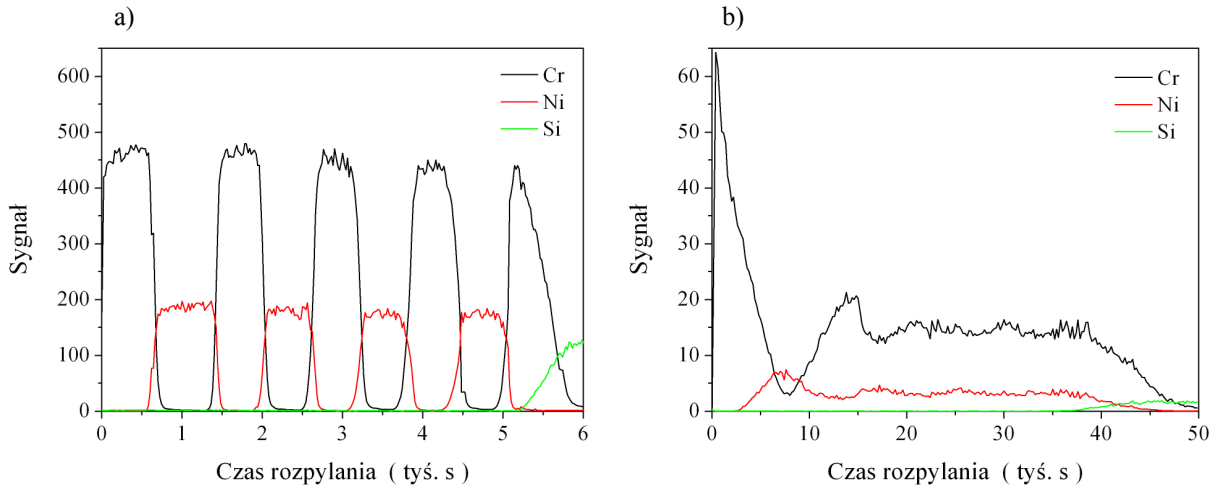


Rys. 3.21 Schematyczne reprezentacja depozycji energii a) pocisku C_{60} i b) pocisku Ga w zależności od jego kąta padania

Obserwacja ta różni się znacząco od wyników rejestrowanych dla bombardowania pociskami monoatomowymi, gdzie dla normalnego do powierzchni kąta padania wartość współczynnika rozpylenia jest zazwyczaj niewielka. Wraz z rosnącym kątem obserwuje się wzrost wartości współczynnika rozpylenia aż do momentu osiągnięcia pewnego, krytycznego kąta padania, równego zazwyczaj ~60°, po którym następuje znaczny spadek tej wartości [SIG81]. Zachowanie to przypisuje się faktowi, iż wraz z rosnącym kątem padania rośnie ilość energii jaką pocisk monoatomowy deponuje w pobliżu powierzchni próbki, a więc w obszarze, z którego następuje emisja (Rys. 3.21b). Z kolei po przekroczeniu wspomnianego powyżej krytycznego kąta padania większą rolę zaczyna odgrywać zjawisko polegające na odbiciu pocisku co tym samym prowadzi do zmniejszenia współczynnika rozpylenia [SIG81].

3.5 Analiza zniszczeń kryształu

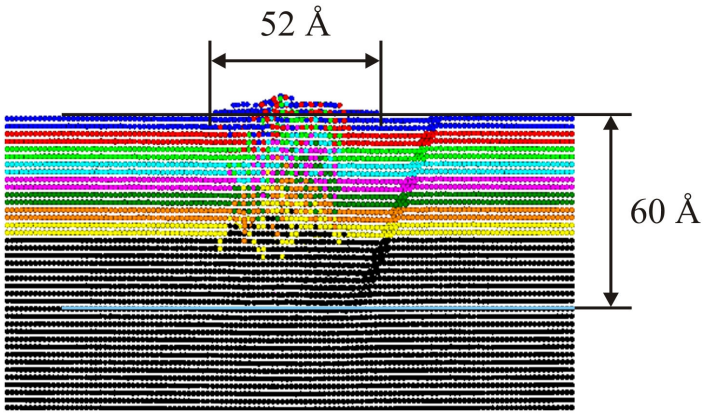
Wraz z pojawieniem się pierwszego źródła jonów C_{60} oraz pierwszych wyników z eksperymentów SIMS, w których użyto tego źródła [WON03] zaczęto zastanawiać się nad ewentualnym jego wykorzystaniem do przeprowadzania profilowania głębokościowego układów wielowarstwowych. Badania zrealizowane w grupie prof. Winograda ze Stanowego Uniwersytetu Pensylwanii, w których wykorzystując jony C_{60}^+ i Ga^+ o energiach 15 keV wykonano profilowanie głębokościowe wielowarstwowego układu Ni:Cr (Rys. 3.22) [SUN04.2, SUN04.3] wyraźnie pokazały, iż działo jonów C_{60}^+, w przeciwieństwie do Ga^+, nie tylko umożliwia przeprowadzanie profilowania głębokościowego wielowarstwowych układów nieorganicznych, ale również pozwala na uzyskanie bardzo dobrej głębokościowej zdolności rozdzielczej rzędu 60 Å połączony z jednoczesnym obrazowaniem chemicznym powierzchni analizowanej próbki, czego nie można było dotąd dokonać żadna inną metodą pomiarową [SUN04.2, SUN04.3]. Aby wyjaśnić, dlaczego tak się dzieje konieczne jest przeprowadzenie dokładnej analizy zniszczeń jakie powstają w krysztale metalu podczas bombardowania pociskami C_{60} i Ga o energii początkowej 15 keV.



Rys. 3.22 Wynik profilowania głębokościowego wielowarstwowego układu Ni:Cr przy użyciu pocisków C_{60} (lewa strona) i Ga (prawa strona) o energiach 15 keV [SUN04.3]

Jak już wspomniano w rozdziale 3.3 natura procesów jakie zachodzą w podczas bombardowania kryształu Ag{111} pociskami C_{60} i Ga jest zupełnie inna. Monoatomowy pocisk Ga z łatwością penetruje kryształ Ag deponując swoją energię głęboko w jego wnętrzu. W efekcie powstaje niemal cylindryczny obszar zniszczeń, którego szacunkowe rozmiary wynoszące odpowiednio ~52 Å – średnica i ~60 Å – głębokość mierzona od powierzchni kryształu (Rys. 3.23) są olbrzymie w stosunku do niewielkiej liczby atomów

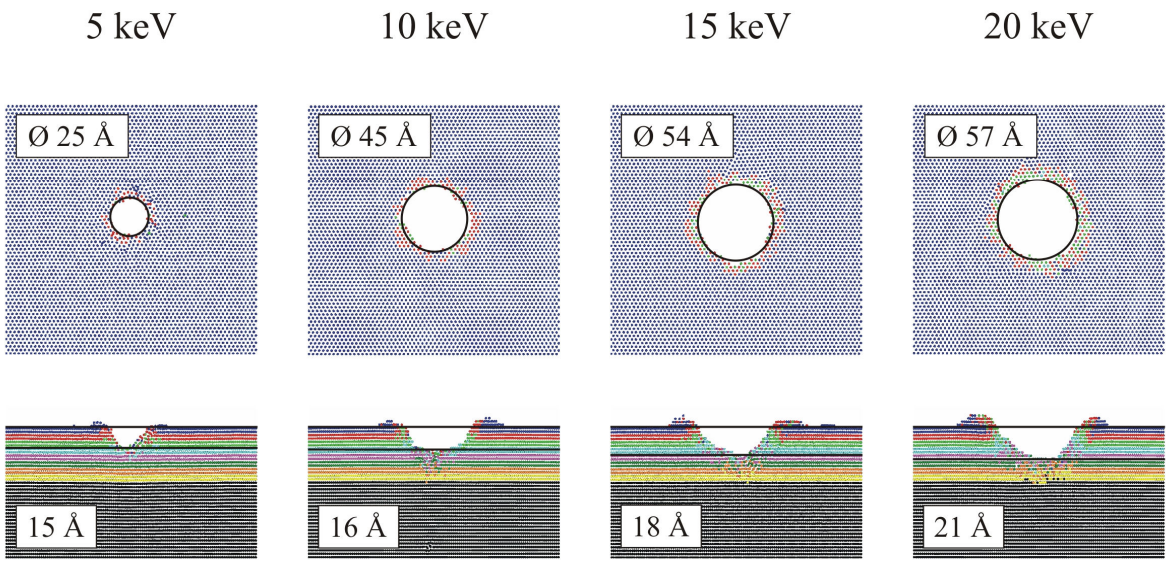
jakie średnio emitowane są z powierzchni (~21). W dodatku, ze względu na stosunkowo niewielką wartość współczynnika rozpylenia usunięcie nawet pojedynczej warstwy wymaga zbombardowania powierzchni badanego układu dużą liczbą pocisków atomowych, z których każdy prowadzi do mieszania się atomów kryształu. Zjawisko to nosi nazwę mieszania jonowego [ISH75, HAF77, SIG80]. Energia deponowana przez zogniskowaną wiązkę monoatomowych pocisków prowadzi również do lokalnego nagrzewania się analizowanego ośrodka, co dodatkowo stymuluje przemieszczanie się atomów w wyniku procesów segregacji i dyfuzji atomów [AND79, KEL80, KOW83]. Efektem sumarycznym jest szybkie zaburzanie pierwotnej struktury i brak możliwości profilowania układów wielowarstwowych, co widać na Rys. 3.22b.



Rys. 3.23 Obszar zniszczeń powstały w wyniku bombardowania powierzchni Ag{111} pociskiem Ga o energii 15 keV

Inaczej wygląda sytuacja podczas bombardowania powierzchni Ag{111} pociskiem C_{60}. Jak już wspomniano (patrz rozdział 3.4.1), klaster ten uderzając w kryształ Ag deponuje większość swojej energii tuż pod jego powierzchnią, co prowadzi do powstania prawie półkulistego krateru. W rozdziale 3.4.2 pokazano, iż efektywność rozpylania silnie zależy od początkowej energii padającego pocisku C_{60}. Bardziej dokładna analiza pokazuje, iż wielkość powstającego krateru również wykazuje taką zależność, przy czym głownie rośnie szerokość krateru, a głębokość zmienia się stosunkowo nieznacznie (Rys. 3.24). Już pobieżna analiza pokazuje, że obszar zmieszania jest ograniczony do niewielkich głębokości. Dla ułatwienia analizy przyjęto, iż powstałe kratery tworzą połowę elipsoidy obrotowej o promieniu R i głębokości d. Oszacowane wartości R i d wraz z liczbą cząstek (N_U), które zostały usunięte z powstałych kraterów przedstawia Tabela 3.4. Atomy uważano za usunięte, jeśli ich przesunięcie było większe niż $a/4$ powyżej płaszczyzny oryginalnej powierzchni niezaburzonego kryształu Ag, gdzie a jest stałą sieci. W celu uzyskania odpowiedniej

statystyki każdy pomiar wykonano na podstawie czterech różnych obrazów podobnych do tych widocznych na Rys. 3.24, które otrzymano dla czterech różnych trajektorii. Dane, które przedstawia Tabela 3.4 wskazują, iż objętość powstającego krateru zwiększa się wraz z wzrostem energii padającego pocisku. Widoczne jest również, iż wzrost parametrów opisujących wielkość krateru jest znacznie szybszy w kierunku równoległym do powierzchni kryształu (średnica) niż dla głębokości.



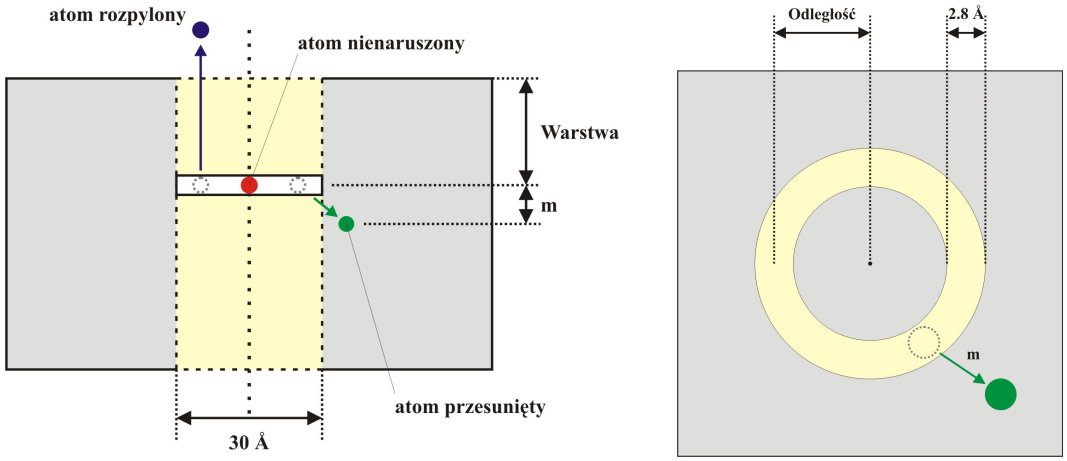
Rys. 3.24 Rozmiary kraterów powstałych na skutek bombardowania powierzchni srebra pociskiem C_{60} o różnej energii kinetycznej (t = 29 ps). Przedstawione wartości odpowiadają średnicom i głębokościom powstałych kraterów

Tabela 3.4 Szacowane rozmiary kraterów powstałych w krysztale Ag{111} bombardowanym pociskiem C_{60} o różnych energiach. Podano średnie wartości obliczone na podstawie czterech różnych zdjęć podobnych do tych widocznych na Rys. 3.24

Energia (keV)	*d* (Å)	*R* (Å)	N_U (atomy Ag)
5	15 ± 0.4	12.5 ± 1.4	337 ± 32
10	16 ± 0.4	22.5 ± 1.4	987 ± 38
15	18 ± 0.6	27.0 ± 0.9	1590 ± 72
20	21 ± 0.5	28.5 ± 0.9	2131 ± 84

Z punktu widzenia eksperymentów z profilowaniem głębokościowym jakościowy opis procesów zachodzących podczas bombardowania może nie być wystarczający. Konieczne jest zatem przeprowadzenie przynajmniej szacunkowej analizy ilościowej tego, co dzieje się w bombardowanym krysztale. Podobnie jak miało to miejsce dla wyznaczania rozmiarów

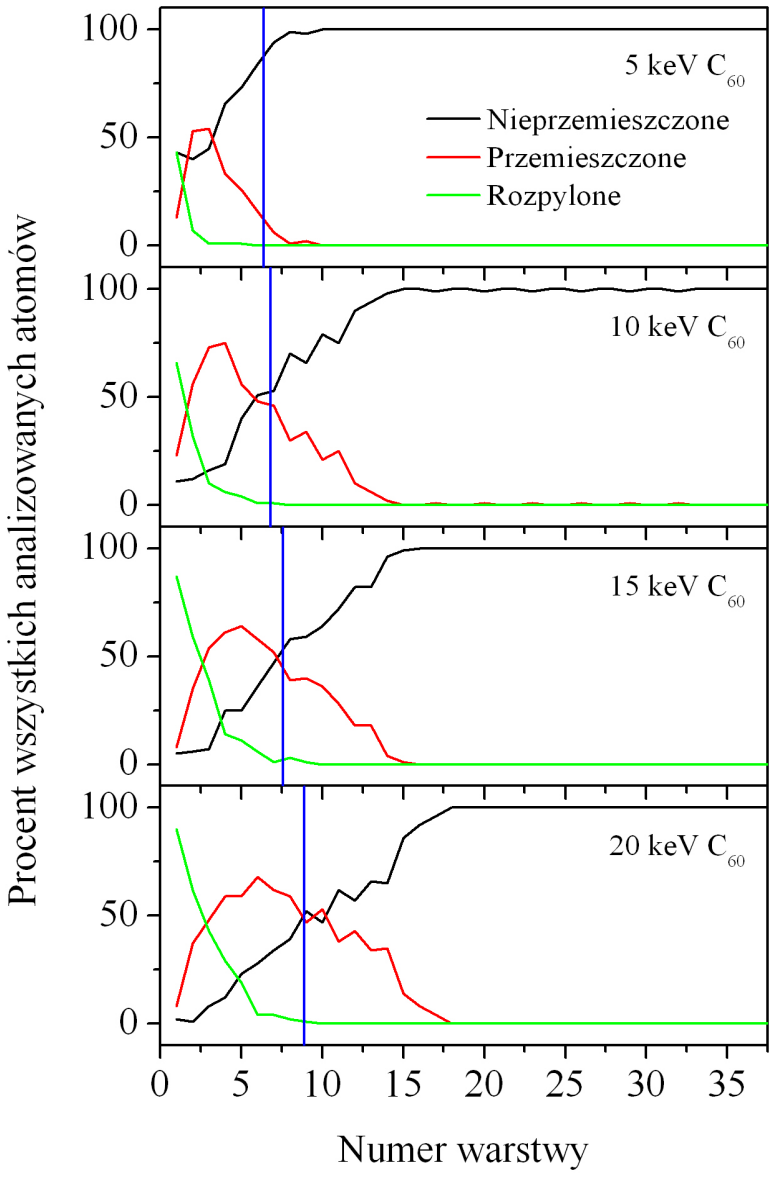
powstających kraterów, analiza ilościowa zniszczeń przeprowadzona została dla czterech różnych zbiorów danych uzyskanych z czterech różnych trajektorii (tych samych, których użyto do wyznaczania *R* i *d*). Głównym celem tej analizy jest stwierdzenie, co dzieje się z atomami kryształu, gdy pocisk C_{60} uderza w jego powierzchnię. Czy ulegają one rozpyleniu, czy też pozostają w swoich oryginalnych położeniach, a może zmieniają swoje położenie wewnątrz kryształu? Atomy uznano za przemieszczone, gdy ich przesunięcie było większe niż połowa odległości pomiędzy atomem a jego najbliższym sąsiadem w niezaburzonym krysztale. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę przemieszczeń atomów w kierunku pionowym, czyli prostopadłym do powierzchni. Pod uwagę wzięto tutaj atomy znajdujące się wewnątrz cylindra o średnicy 30 Å wycentrowanego względem punktu padania pocisku (Rys. 3.25a), co w efekcie daje liczbę 220 atomów na 1 warstwę kryształu (w sumie 8580 atomów w 39 warstwach).



Rys. 3.25 Schemat procedury użytej do przeprowadzenia ilościowej analizy zniszczeń w kierunku prostopadłym do powierzchni (lewa strona) oraz równoległym do powierzchni (prawa strona). Wielkość m odpowiada połowie stałej sieciowej kryształu Ag{111}

Procentowy udział atomów rozpylonych, przemieszczonych w kierunku pionowym oraz atomów, które nie przesunęły się więcej niż o połowę stałej sieciowej w funkcji numeru warstwy przestawiono na Rys. 3.26. Łatwo zauważyć, iż większość atomów podlegających rozpyleniu pochodzi z głębokości nie większej niż wynosi głębokość powstającego krateru (linie koloru niebieskiego na Rys. 3.26), która zwiększa się wraz ze wzrostem energii pocisku. Dla energii 5 keV prawie wszystkie emitowane atomy pochodzą z pierwszej i drugiej warstwy kryształu, podczas gdy dla energii 20 keV niewielka część atomów emitowana jest nawet z 10 warstwy atomowej, co odpowiada głębokości ~24 Å. Głębokość obszaru, w którym następuje przemieszczanie się atomów również rośnie wraz ze wzrostem energii padającego pocisku.

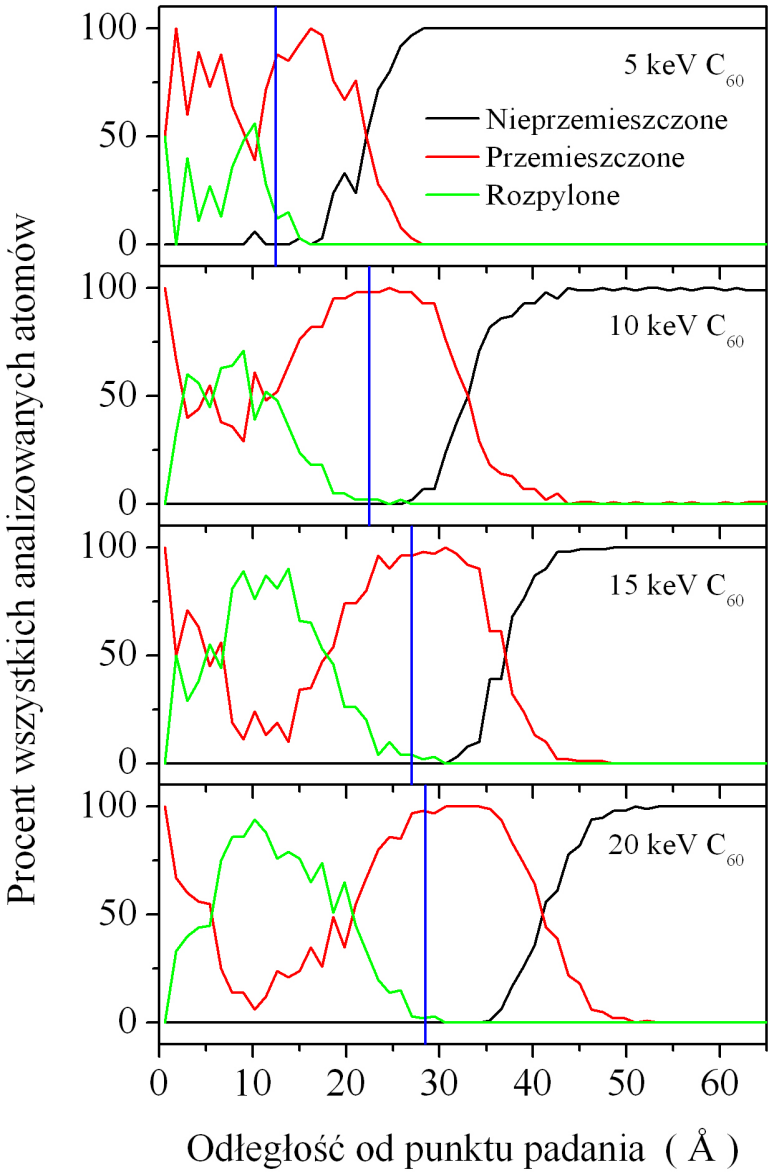
Zakres tych zmian przebiega od głębokości równej w przybliżeniu głębokości krateru dla 5 keV do prawie dwukrotnej głębokości krateru dla energii 20 keV.



Rys. 3.26 Zniszczenia w kierunku pionowym w funkcji numeru warstwy i energii kinetycznej pocisku C_{60}. Odległość między warstwami wynosi średnio 2.36 Å. Wybrano atomy znajdujące się w cylindrze o średnicy 30 Å wycentrowanym względem punktu padania pocisku, co odpowiada średnicy dna krateru powstałego dla bombradowania z energią 20 keV (Rys. 3.24). Pionowe linie koloru niebieskiego oznaczają głębokość powstałych kraterów

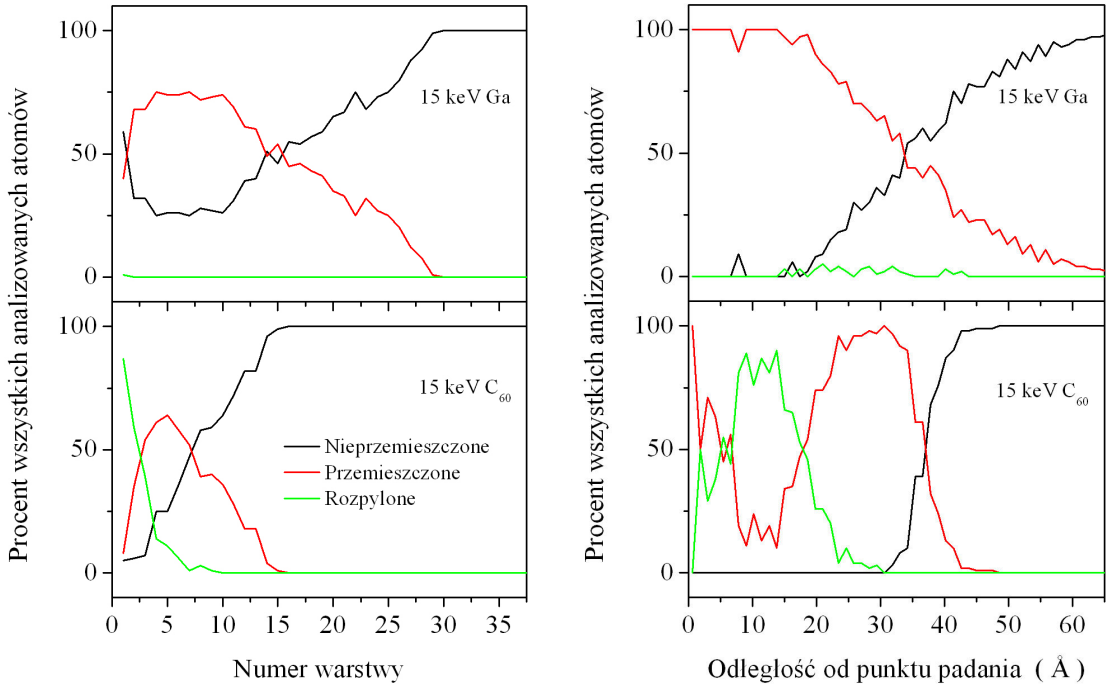
Wyniki analizy w kierunku równoległym do powierzchni kryształu przedstawiono na Rys. 3.27. Pod uwagę brano tylko atomy znajdujące się w dwóch pierwszych warstwach kryształu, który dodatkowo podzielono na szereg pierścieni o szerokości 2.8 Å każdy (Rys. 3.25b). Przeprowadzona analiza wyraźnie wskazuje, iż rozpylone atomy głównie pochodzą z wnętrza powstającego krateru, którego promień rośnie wraz ze wzrostem energii padającego pocisku C_{60} (linie koloru niebieskiego na Rys. 3.27). Atomy, które na skutek bombardowania

przemieszczają się tworząc zmieszany obszar, zlokalizowane są początkowo w najbliższym sąsiedztwie powstającego krateru, a ich maksymalna odległość od punktu padania jest rzędu 50 Å.



Rys. 3.27 Zniszczenia w kierunku równoległym do powierzchni w funkcji odległości od punktu padania pocisku i jego energii kinetycznej. Analizowano tylko atomy pochodzące z dwóch pierwszych warstw kryształu zlokalizowane w równoległych pierścieniach o szerokości 2.8 Å każdy (Rys. 3.25b). Pionowe linie koloru niebieskiego odpowiadają promieniom powstających kraterów (Tabela 3.4)

Podobna analiza przeprowadzona dla 15 keV Ga (Rys. 3.28) potwierdza, iż podczas bombardowania pocisk ten generuje olbrzymi obszar mieszania atomów, z którego tylko nieliczne atomy emitowane są na zewnątrz. Jak już zostało to powiedziane efekt ten wynika z odmienności procesów jakie zachodzą podczas bombardowania pociskiem atomowym w porównaniu do procesów jakie zachodzą podczas bombardowania klasterem C_{60}.



Rys. 3.28 Analiza zniszczeń dokonanych przez 15 keV pocisk Ga w porównaniu do zniszczeń generowanych przez pocisk C_{60} o identycznej energii kinetycznej. Warunki analizy były takie jak w przypadku Rys. 3.26 i Rys. 3.27

Ilościowe oszacowanie zniszczeń, jakie powstają w krysztale Ag{111} na skutek bombardowania pociskiem C_{60} potwierdza wnioski wyciągnięte z analizy obrazu widocznego na Rys. 3.24. Na skutek procesów, jakie zachodzą, gdy pocisk C_{60} uderza w kryształ srebra powstaje prawie półkulisty krater. Większość atomów, które początkowo zlokalizowane są w obszarze powstającego krateru ulega rozpyleniu. Atomy, które nie mają wystarczającej energii do opuszczenia powierzchni opadają na nią tworząc toroidalny pierścień otaczający krater na powierzchni próbki. Wewnątrz kryształu powstały krater jest otoczony przez obszar mieszania o grubości znacznie mniejszej od tej generowanej przez pocisk Ga o tej samej energii początkowej. Efektywnie cały obszar oddziaływania pocisku zlokalizowany jest w stosunkowo niewielkiej objętości obejmującej najbliższe sąsiedztwo jego punktu padania.

Na podstawie wszystkich dotychczas uzyskanych informacji można dokonać jakościowego porównania możliwości wykorzystania pocisków C_{60} i Ga do profilowania głębokościowego. Jednak, aby to oszacowanie było prawidłowe należy brać pod uwagę nie tylko rozmiar uszkodzeń generowanych lecz również całkowitą ilość materiału usuwanego z powierzchni Ag{111} podczas bombardowania przez każdy z nich. Jak pokazano w rozdziale 3.4.1, pojedynczy pocisk Ga prowadzi do emisji średnio 21 atomów srebra, podczas gdy pojedynczy klaster C_{60} prowadzi do emisji średnio 327 atomów Ag. Logiczne więc jest stwierdzenie, iż ok. 10-20 atomów Ga musi uderzyć w ten sam obszar kryształu, aby ilość rozpylanego materiału w obu przypadkach była taka sama. W takim wypadku mieszanie się

atomów z różnych warstw ulegnie dodatkowej akumulacji. W efekcie zanim dojdzie do emisji atomów położonych w okolicy dna krateru powstającego podczas bombardowania pociskiem C_{60} o identycznej początkowej energii kinetycznej, możliwość chemicznej identyfikacji pierwotnej struktury chemicznej materiału może zostać całkowicie zniszczona. Efekt ten tłumaczy wyniki wspomnianego eksperymentu przeprowadzonego w grupie prof. Winograda, gdzie wyraźnie widać, iż zanim wiązka jonów Ga^+ o energii 15 keV dotarła do drugiej warstwy układu, efekt mieszania jonowego warstw był tak duży, iż otworzenie warstwowej struktury badanego układu Ni:Cr stało się niemożliwe (Rys. 3.22) [SUN04.2, SUN04.3].

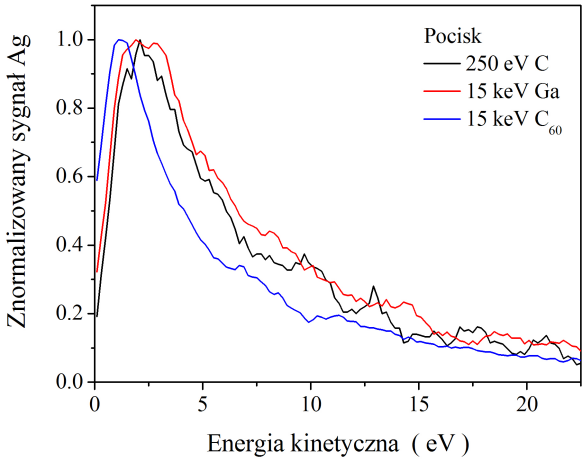
Pomimo, iż profilowanie głębokościowe układów cienkowarstwowych przy użyciu tradycyjnych technik SIMS opartych o źródła monoatomowe ma kilka wad w porównaniu do innych technik wykorzystywanych w tego typu eksperymentach, takich jak: spektroskopia elektronów Augera (ang. Auger Electron Spectroscopy – AES) czy też spektroskopia fotoelektronowa promieni X (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) [OSW03], to jednak zastosowanie pocisków C_{60} powoduje, iż metoda ta zyskuje kilka nowych, istotnych zalet. Pierwszą z nich jest możliwość skupienia wiązki do niewielkiego punktu [WEI03, HIL04]. Wprawdzie zdolność rozdzielcza jaką można uzyskać jest znacznie gorsza niż w przypadku metod płytkiego profilowania głębokościowego (ang. shallow depth profilling), w których główną ideą jest bombardowanie powierzchni wiązką o bardzo niskiej energii kinetycznej i dużym kącie padania. Jednakże metody te pozwalają obrazować powierzchnię tylko w **dwóch wymiarach**, podczas gdy bombardowanie pociskami C_{60} daje możliwość obrazowania w **trzech wymiarach**. Drugą zaletą użycia klasterów C_{60} jest duża wartość współczynnika rozpylenia w porównaniu do wiązek atomowych, co znacząco skraca czas wykonywania analiz. Trzecią równie istotną zaletą jest ograniczony przestrzennie obszar mieszania się atomów, który jest objętościowo mniejszy niż obszar, z którego cząstki są emitowane. Dzięki temu można sobie wyobrazić, iż każdy kolejny pocisk, który uderzy w sąsiedztwie powstałego już krateru usuwał będzie zarówno zaburzony jak i nienaruszony jeszcze materiał. Efektywnie będzie to prowadzić do niewielkiej akumulacji zniszczeń w krysztale podczas analizy klasterami C_{60}. Z punktu widzenia eksperymentu oznacza to, iż analizowany sygnał przez cały czas jego trwania w dużej mierze będzie zawierał cząstki pochodzące z niezaburzonej części kryształu. Dzięki tym nowym własnościom systemy SIMS zawierające źródła jonów C_{60}^+, które charakteryzują się dużą czułością detekcji cząstek jako jedyne dają możliwość przeprowadzania profilowania głębokościowego badanego materiału z równoczesnym obrazowaniem jego powierzchni.

3.6 Dynamika i kierunkowość procesów rozpylania

Odmienny charakter procesów prowadzących do emisji cząstek z kryształu Ag{111} podczas bombardowania monoatomowymi pociskami Ga i C oraz klastrowym pociskiem C_{60} wpływa nie tylko na efektywność samego rozpylania czy na zakres i wielkość dokonywanych zniszczeń, ale również na dynamikę wszystkich procesów zachodzących w układzie. Zatem rozdział ten poświęcony zostanie analizie rozkładów energii kinetycznej oraz widm kątowych cząstek emitowanych z układu, która nie tylko pozwali na uzupełnienie opisu różnic w bombardowaniu monoatomowym pociskiem Ga a klastrowym pociskiem C_{60}, ale również stanowi łatwy sposób na sprawdzenie poprawności zastosowanej metody badawczej poprzez porównanie wyników uzyskanych w modelowaniu komputerowym z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie [SUN04.1, SUN05].

3.6.1 Rozkłady energii kinetycznej

Znormalizowane do maksimum rozkłady energii kinetycznej neutralnych atomów srebra emitowanych z powierzchni Ag{111} bombardowanej pociskami C o energii 250 eV oraz Ga i C_{60} o energii 15 keV przedstawiono na Rys. 3.29.

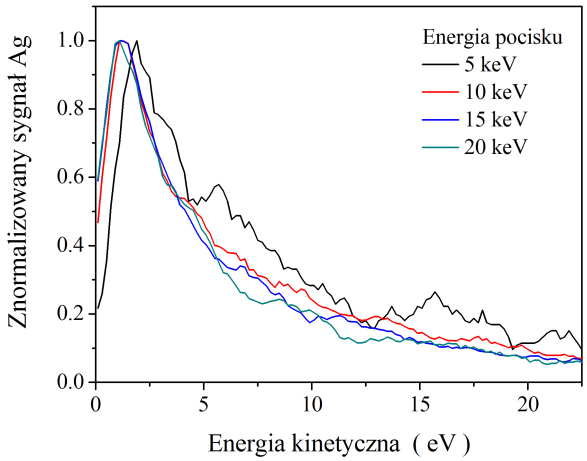


Rys. 3.29 Znormalizowane do maksimum rozkłady energii kinetycznej atomów Ag emitowanych z powierzchni Ag{111} bombardowanej pociskiem C o energii 250 eV oraz pociskami C_{60} i Ga o energii 15 keV wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni

Widać, iż maksimum rozkładu energii kinetycznej otrzymanego z bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} jest przesunięte, w stosunku do pozostałych dwóch widm, w kierunku niskich energii, co zgodnie z teorią przedstawioną w rozdziale 1.2.3 stanowi dowód potwierdzający

opinię, iż procesy, jakie mają miejsce podczas bombardowania kryształu srebra klastrowym pociskiem C_{60} mają charakter nieliniowy. Jednak o wiele bardziej interesującym zagadnieniem jest znalezienie odpowiedzi na pytanie jak bardzo początkowa energia oraz kąt padania pocisku wpływają na dynamikę i kierunkowość procesów zachodzących w układzie podczas bombardowania.

Rozkłady energii kinetycznej atomów srebra emitowanych z układu w funkcji początkowej energii padającego pocisku przedstawiono na Rys. 3.30. Tak, jak powyżej, wszystkie te rozkłady zostały znormalizowane do swoich maksymalnych wartości i zestawione na jednym wykresie.

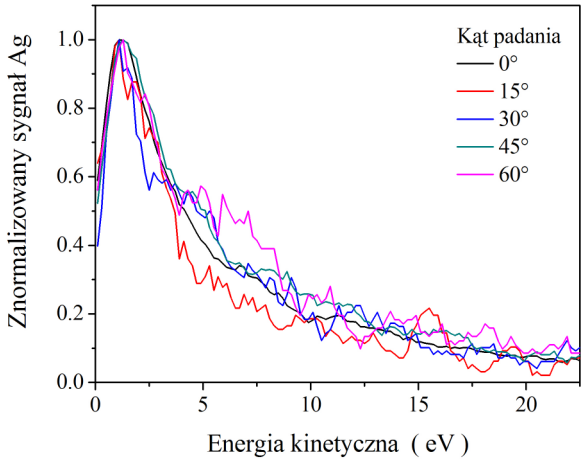


Rys. 3.30 Znormalizowane rozkłady energii kinetycznej atomów Ag emitowanych z kryształu Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o różnych energiach kinetycznych wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni

Jak już wspomniano w rozdziale 3.3 emisja cząstek z kryształu Ag{111} podczas bombardowania pociskiem C_{60} następuje głównie w wyniku procesu tworzenia się krateru. Proces ten jest zasadniczo podzielony na trzy główne etapy. W pierwszym etapie pocisk C_{60} bezpośrednio oddziałuje z podłożem co powadzi do emisji cząstek wysokoenergetycznych. Drugi etap, to proces otwierania się krateru, który efektywnie prowadzi do emisji cząstek o średnich i małych energia kinetycznych. Trzeci etap, z kolei, to proces relaksacji kryształu, podczas którego emitowane są cząstki o bardzo niskich energiach kinetycznych. Zatem mierzone rozkłady energii kinetycznej stanowią niejako sumaryczny wynik działania tych trzech etapów, a ich ostateczny kształt zależy od wkładu, jaki daje każdy z nich. Analizując rozkłady z Rys. 3.30 widać, iż jeśli energia pocisku jest większa niż 10 keV dominującym jest proces emisji niskoenergetycznych atomów Ag, co powoduje przesunięcie maksimów tych rozkładów w kierunku niskich energii. Z kolei dla bombardowania pociskiem C_{60} o energii 5 keV dominuje mechanizm emisji wysokoenergetycznych atomów Ag związany bezpośrednio

z oddziaływaniem pocisku z kryształem. Efekt ten związany jest z faktem, iż klaster o energii 5 keV, jak pokazano w rozdziale 3.5 bardzo płytko deponuje swoją energię, a powstały krater jest niewielki w porównaniu do pozostałych trzech energii. Oznacza to, iż ilość cząstek emitowana podczas otwierania się krateru oraz relaksacji próbki jest niewielka, wynikiem czego obserwuje się przesunięcie maksimum rozkładu energii kinetycznej w kierunku wyższych wartości.

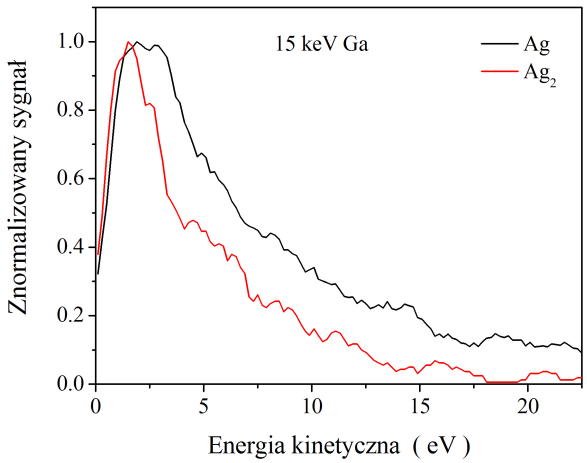
Rozkłady energii kinetycznej w zależności od kąta podania otrzymane dla pocisku C_{60} o energii 15 keV przedstawiono na Rys. 3.31. Jak widać wszystkie maksima zlokalizowane są mniej więcej przy tej samej wartości energii, co oznacza, iż dynamika procesów rozpylania jest praktycznie niezależna od kąta padania pocisku.



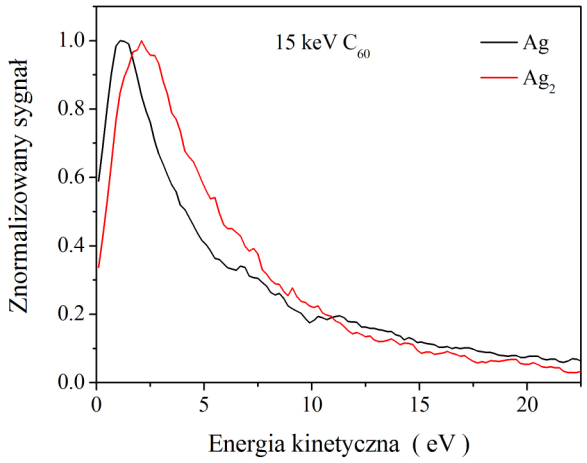
Rys. 3.31 Znormalizowane rozkłady energii kinetycznej atomów srebra emitowanych kryształu w Ag{111} w funkcji kąta padania pocisku C_{60} o energii 15 keV

O ile obserwowane rozkłady energii kinetycznej emitowanych atomów Ag są zgodne z przewidywaniami, o tyle rozkłady energii kinetycznej, które otrzymano dla emitowanych dimerów srebra stanowią jeden z ciekawszych i bardziej interesujących wyników tej pracy. Już eksperymenty przeprowadzone w latach 70-tych XX wieku pokazały, że maksimum rozkładu energii kinetycznej dimerów Ag emitowanych z kryształu srebra bombardowanego monoatomową wiązką jonów przesunięte jest w kierunku niższych energii w stosunku do maksimum analogicznego rozkładu mierzonego dla rozpylonych atomów Ag [BER76]. Wynik ten został potwierdzony zarówno dla samego srebra [WAH94], jak również dla innych metali, w tym dla należącej do tej samej grupy w układzie okresowym pierwiastków co srebro – miedzi [COO84, BRI89, COO91]. Badania przeprowadzone w tej pracy również pokazują, iż dla bombardowania kryształu Ag{111} 15 keV pociskiem Ga maksimum rozkładu energii kinetycznej emitowanych dimerów Ag jest przesunięty kierunku niższych energii w stosunku do rozkładu zarejestrowanego dla rozpylonych atomów Ag (Rys. 3.32). Zupełnie odmienny

wynik widoczny jest natomiast dla cząstek rozpylonych w wyniku bombardowania 15 keV pociskiem C_{60}. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla bombardowania atomem Ga, maksimum rozkładu energii kinetycznej emitowanych dimerów występuje dla wyższej energii niż maksimum rozkładu energii kinetycznej rozpylonych atomów Ag (Rys. 3.33). Zgodność tych danych z wynikami później przeprowadzonych badań doświadczalnych [SUN05] pozwala stwierdzić, iż obserwowany proces jest zupełnie nową cechą charakterystyczną dla rozpylania pociskiem C_{60}.



Rys. 3.32 Porównanie rozkładów energii kinetycznej atomów i dimerów Ag rozpylonych przez 15 keV pocisk Ga pod kątem normalnym do powierzchni



Rys. 3.33 Porównanie rozkładów energii kinetycznej atomów i dimerów Ag rozpylonych przez 15 keV pocisk C_{60} pod kątem normalnym do powierzchni

Wyjaśnienie tego efektu można uzyskać badając rozkłady prędkości, które jak się okazuje są bardzo podobne dla atomów i dimerów Ag emitowanych z powierzchni podczas bombardowania klasterem C_{60} [SUN05]. Podobną sytuację zaobserwowano dla cząstek In i In_2 podczas bombardowania czystej powierzchni indu pociskami Au_m^- (m = 1, 2, 3) [SAM05]. Jak zasugerowano zjawiska występujące podczas bombardowania pociskami klastrowymi

przypominają procesy jakie zachodzą podczas adiabatycznego rozprężania gazu z objętości o dużym ciśnieniu poprzez dyszę [SAM05]. W takim scenariuszu wszystkie emitowane cząstki mają podobną **prędkość** niezależnie od ich masy, a mechanizm emisji cząstek może być opisany poprzez ich hydrodynamiczny wypływ z mocno podgrzanego i bardzo gęstego „gazu", który tworzy się w obszarze kaskady zderzeń wywołanej uderzającym pociskiem C_{60}. Na skutek olbrzymich ciśnień występujących w tym obszarze dochodzi wręcz do „eksplozji" a cząstki emitowane są do próżni w sposób quasi swobodny [SUN05]. Podobne zjawiska obserwowano również podczas bombardowania amorficznego argonu (materiał o bardzo małej energii wiązania) pociskami Ar o energii 1 keV [URB91, WAL93]. Jak się okazuje użyty w tym wypadku model opisujący procesy rozpylania był spójny z modelem swobodnego przepływu gazu [URB87].

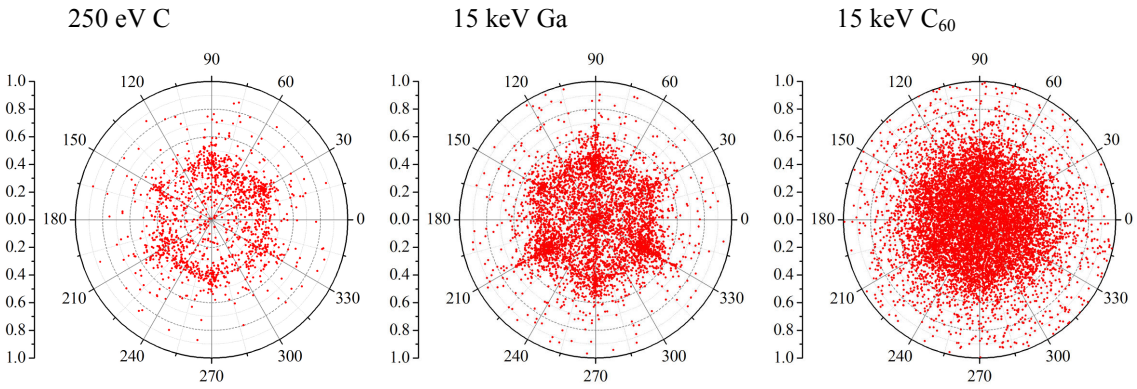
3.6.2 Rozkłady kątowe emitowanych cząstek

Zagadnieniem, któremu poświęcony jest ten rozdział jest kierunkowość procesów rozpylania, której analiza przeprowadzona zostanie przy pomocy przestrzennych rozkładów emitowanych cząstek zarejestrowanych na „detektorze" w funkcji kąta azymutalnego (tzw. rozkładów punktowych) oraz odpowiadających im rozkładów kątowych. Obie te zależności są zewnętrznym odbiciem tego, jak energia uderzającego pocisku przenoszona jest we wnętrzu próbki i co ważniejsze są one mierzalne doświadczalnie. Rozkłady te są również ważną wskazówką dla ewentualnych eksperymentów, ponieważ pozwalają przewidzieć, w jakich położeniach należy umieszczać detektory, aby rejestrować największe sygnały emitowanych cząstek.

Rozkłady punktowe emitowanych atomów srebra w zależności od rodzaju padającego pocisku przedstawiono na Rys. 3.34. Łatwo zauważyć, iż podczas bombardowania pociskiem monoatomowym, niezależnie od jego typu i energii, atomy te wykazują dobrze znaną anizotropię, która związana jest bezpośrednio ze zjawiskami kanałowania i blokowania zarówno pocisków atomowych uderzających w powierzchnię, jak również samych cząstek emitowanych z kryształu [WEH55, WIN93]. W rezultacie rejestrowane rozkłady punktowe odzwierciedlają początkowe ułożenie atomów bombardowanej próbki.

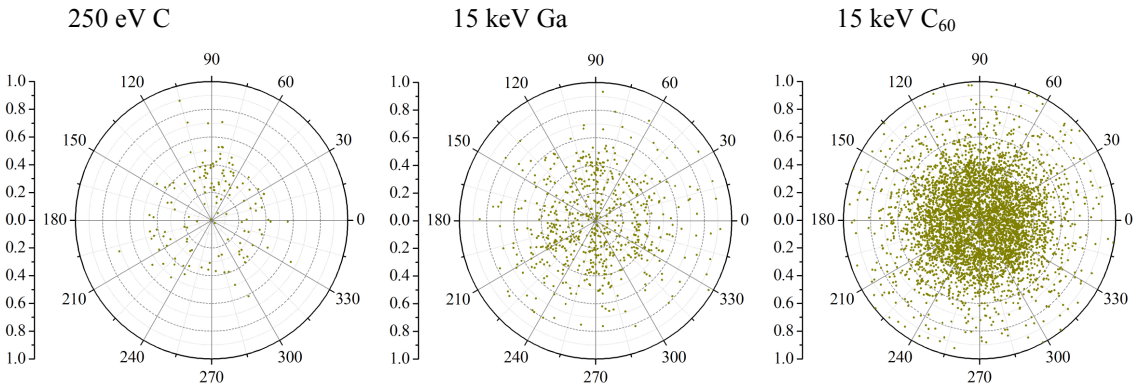
Drugim widocznym efektem jest rozróżnienie efektywności rozpylania w zależności od kąta azymutalnego. Można wyróżnić trzy kąty azymutalne, dla których efektywność rozpylania jest najwyższa – 90, 210 i 330°, trzy kąty o nieco mniejszej, ale wciąż sporej efektywności emisji atomów Ag – 30, 150 i 270° oraz pozostałe, dla których efektywność rozpylania

cząstek jest jeszcze niższa. Emisja stymulowana uderzeniem pocisku C_{60} w odróżnieniu od bombardowania pociskami atomowymi nie wykazuje anizotropii kierunkowej rozpylonych atomów srebra, a otrzymane rozkłady są niemal niezależne od kąta azymutalnego pod jakim są one rejestrowane.



Rys. 3.34 Przestrzenny rozkład emitowanych atomów w funkcji kąta azymutalnego w zależności od rodzaju padającego pocisku

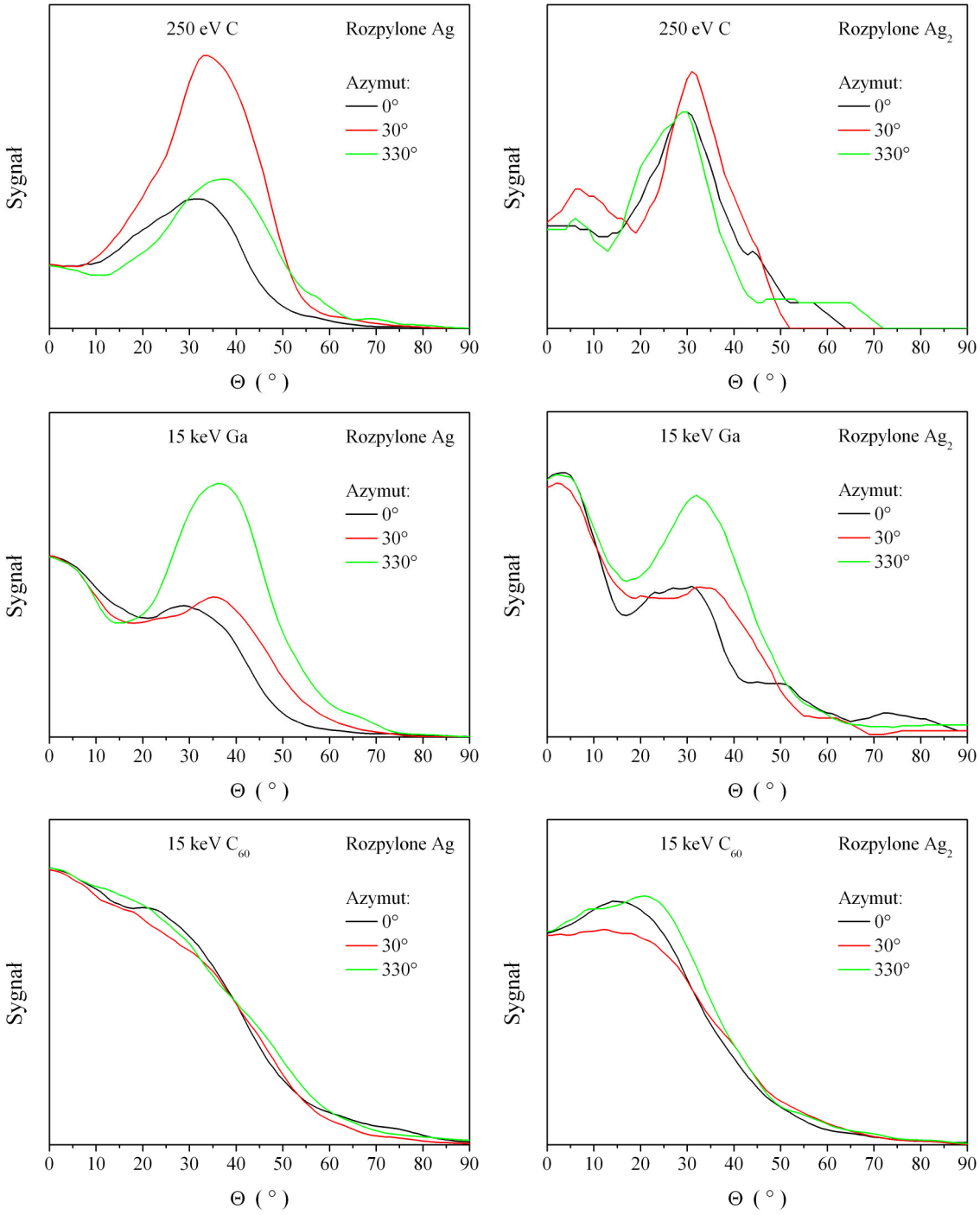
Rys. 3.35 z kolei przedstawia przestrzenny rozkład emitowanych dimerów w funkcji kąta azymutalnego w zależności od rodzaju padającego pocisku. Widać, że w przypadku bombardowania pociskiem węgla o energii 250 eV, ze względu na bardzo małą liczbę cząstek Ag_2 nie da się praktycznie wyciągnąć żadnych konkretnych wniosków dotyczących kierunkowości ich rozpylania. Natomiast w obu pozostałych analizowanych przypadkach widać wyraźnie, iż kierunkowość rozpylania dimerów srebra jest w zasadzie bardzo podobna do przypadku emitowanych atomów.



Rys. 3.35 Przestrzenny rozkład emitowanych dimerów w funkcji kąta azymutalnego w zależności od rodzaju padającego pocisku

Zależność emisji cząstek od kąta azymutalnego nie jest jedyną zależnością kątową, na którą należy zwrócić uwagę analizując kierunkowość emisji cząstek emitowanych z kryształu

Ag{111}. Drugą istotną wielkością jest kąt polarny Θ mierzony w stosunku do normalnej do powierzchni kryształu, pod jakim ta emisja następuje. Polarne rozkłady kątowe atomów i dimerów srebra w zależności od rodzaju padającego pocisku wyznaczone wzdłuż trzech głównych kątów azymutalnych o różnej efektywności rozpylania (0, 30 i 330°) przedstawiono na Rys. 3.36.



Rys. 3.36 Rozkłady kątowe emitowanych atomów (lewa strona) i dimerów (prawa strona) srebra w zależności od rodzaju padającego pocisku oraz azymutalnego kąta emisji

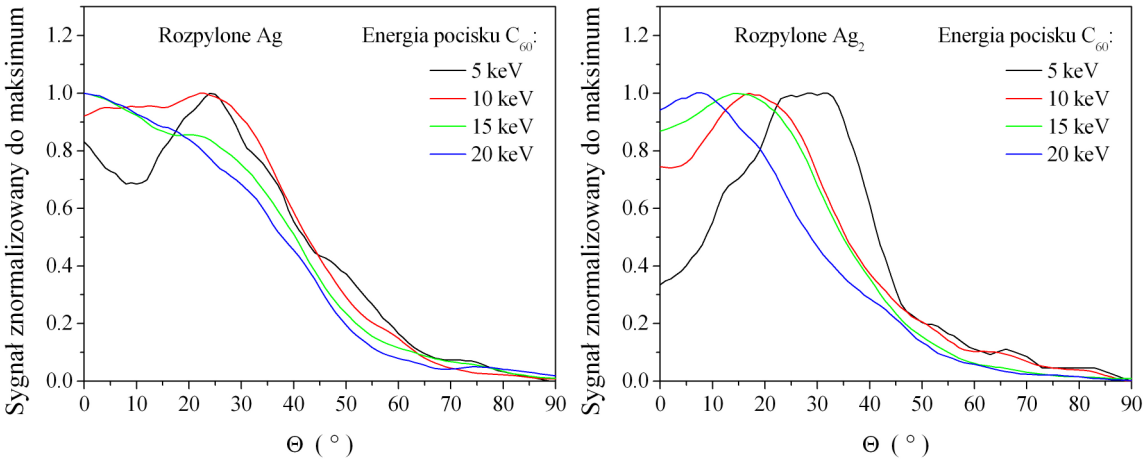
Istotną rzeczą, na którą należy zwrócić uwagę przed analizą tych rozkładów są wartości otrzymywanych sygnałów, które ze względu na różną ilość obliczonych trajektorii, dla każdego z przypadków, podane są bez jednostki.

Przedstawione rozkłady kątowe otrzymane dla bombardowania pociskami atomowymi potwierdzają omawianą powyżej anizotropowość rozpylania zarówno atomów jak również dimerów srebra. Nietrudno również zauważyć, iż położenia maksimów tych rozkładów zmieniają się w zakresie od 0 do 40° w zależności od energii i typu użytego pocisku oraz od rodzaju i kąta azymutalnego rozpylonych cząstek. Bardziej istotnym jest jednak fakt, iż wraz ze wzrostem energii i rozmiaru padającego pocisku monoatomowego rośnie względny udział emisji cząstek pod kątami zbliżonymi do kierunku normalnego do powierzchni, co powoduje pojawienie się w widmie kątowym drugiego piku. Zmiana ta obserwowana jest również w funkcji masy emitowanych cząstek przy stałych parametrach bombardującego pocisku. Efektywnie prowadzi to do tego, iż maksimum rozkładu kątowego emitowanych dimerów w przypadku bombardowania pociskiem Ga przypada dla kąta ~5°.

Sytuacja w przypadku bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} jest ponownie inna niż ma to miejsce w przypadku bombardowania pociskami atomowymi. Przedstawione rozkłady kątowe potwierdzają zanik anizotropii kierunkowej emitowanych cząstek. Najciekawszym jednak wynikiem jest obserwacja, iż dla klastrowego pocisku C_{60} rozkład kątowy otrzymany dla emitowanych atomów srebra ma swoje maksimum dla kąta normalnego do powierzchni bombardowanego kryształu, a maksimum rozkładu emitowanych dimerów jest przesunięte w stronę wyższych wartości – do ~20°. Żadne z tych widm nie wykazuje natomiast podwójnych pików, które obserwuje się w przypadku bombardowania 15 keV pociskiem Ga. Wyniki te po raz kolejny potwierdzają odmienny charakter procesów, które prowadzą do emisji cząstek w przypadku bombardowania pociskiem C_{60} i Ga.

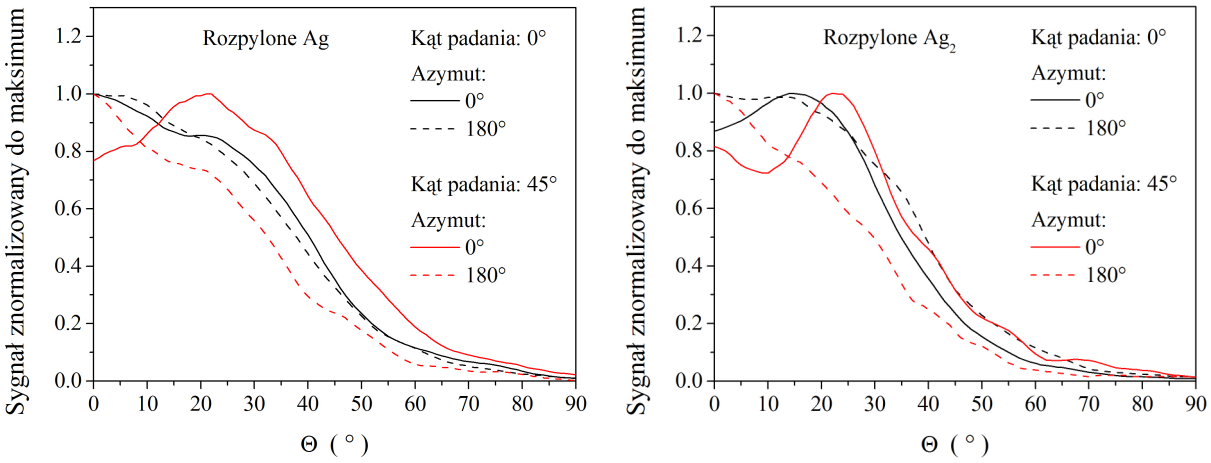
Wpływ energii kinetycznej padającego pocisku C_{60} na rozkłady kątowe emitowanych cząstek przestawiono na Rys. 3.37. W celu łatwiejszej interpretacji wybrano tylko widma otrzymane dla kąta azymutalnego 0° (patrz Rys. 3.2), a każde z nich znormalizowano do maksymalnej wartości otrzymanego sygnału. Łatwo zauważyć, iż wraz ze wzrostem energii kinetycznej pocisku maksimum rozkładów zarejestrowanych dla emitowanych atomów srebra przesuwa się od wartości ~25° dla energii 5 i 10 keV do 0° dla energii 15 keV i 20 keV. Zachowanie emitowanych dimerów jest zupełnie analogiczne, z tym, że obserwowane zmiany zachodzą bardziej równomiernie, a maksima rozkładów kątowych przesunięte są dodatkowo o kilka stopni w kierunku większych kątów w stosunku do maksimów rozkładów kątowych otrzymanych dla rozpylonych atomów Ag. Efekt malejącego kąta maksimum emisji w obu tych przypadkach można wytłumaczyć faktem, iż wraz ze wzrostem energii kinetycznej

padającego pocisku C_{60} maksymalna głębokość, na której jest ona deponowana rośnie, co pokazano w rozdziale 3.5. Natomiast przesunięcie maksimum rozkładów kątowych wraz ze wzrostem rozmiaru cząstek wynika z odmienności procesów ich rozpylania (patrz rozdziały 3.3 i 3.6.1).



Rys. 3.37 Zależność rozkładów kątowych emitowanych cząstek od energii kinetycznej padającego pocisku C_{60}. Widma zebrano wzdłuż azymutu 0°

Zależność rozkładów kątowych emitowanych cząstek od kąta padania 15 keV pocisku C_{60} przedstawiono na Rys. 3.38.



Rys. 3.38 Rozkłady kątowe w zależności od kąta padania 15 keV pocisku C_{60}

W obliczeniach przeprowadzonych dla kątów padania różnych od normalnego pociski C_{60} uderzały w powierzchnię wzdłuż azymutu 0°, toteż do analizy tej zależności wzięto pod uwagę tylko widma otrzymane dla kąta azymutalnego zgodnego z kierunkiem padania pocisku oraz dla kąta azymutalnego przeciwnego do kierunku padania pocisku, czyli 180°.

Jak pokazano na Rys. 3.38 zmiana kąta padania pocisku C_{60} prowadzi do dwóch istotnych zmian, które dotyczą zarówno emitowanych atomów srebra, jak również dimerów.

Po pierwsze złamana zostaje azymutalna symetria emisji cząstek. Maksima rozkładów otrzymanych dla kąta padania 45° wzdłuż azymutu 0° przesuwają się w kierunku większych kątów w stosunku do maksimów rozkładów otrzymanych dla kąta padania 0°. Przesunięcie to ma wartość ~20° w przypadku atomów i ~7° w przypadku dimerów srebra.

Po drugie dla kąta padania 45° obserwowany jest znaczny wzrost stosunku wartości sygnału rejestrowanego w maksimum emisji cząstek zgodnie z kierunkiem padania pocisku w porównaniu do wartości sygnału rejestrowanego w maksimum emisji cząstek zgodnie z kierunkiem padania pocisku otrzymanego dla kąta padania 0°, podczas gdy stosunek wartości obu tych sygnału w kierunku przeciwnym do kierunku padania pocisku pozostaje bez zmian. Efekt ten obserwowany jest zarówno w przypadku emitowanych atomów Ag, jak również dimerów.

3.7 Podsumowanie

Rozdział ten poświęcony był analizie danych uzyskanych dla bombardowania kryształu Ag{111} klastrowym pociskiem C_{60} o energiach w zakresie 5-20 keV, pociskiem C_{60} o energii 15 keV, który uderzał w powierzchnię pod kątem w zakresie 0-60° w stosunku do kierunku normalnego do powierzchni, monoatomowym pociskiem Ga o energii 15 keV oraz pociskami C o energiach 83, 167, 250 i 333 eV.

Głównymi celami badawczymi tej części pracy było sprawdzenie jak metaliczne podłoże Ag{111} zachowuje się podczas bombardowania klastrowym pociskiem C_{60} oraz atomowym pociskiem Ga o identycznej energii początkowej, jakie procesy prowadzą do rozpylania cząstek w obu tych przypadkach, czy mają one charakter nieliniowy, jak wyglądają rozkłady energii kinetycznej i rozkłady kątowe emitowanych, oraz jaki wpływ na to wszystko ma energia początkowa i kąt padania pocisku C_{60}.

Przeprowadzona analiza pozwala stwierdzić, iż podobnie jak to ma miejsce dla innych pocisków wieloatomowych [CAS03], również dla 15 keV C_{60} bombardującego kryształ Ag, widoczne jest znaczne wzmocnienie emisji cząstek w stosunku do bombardowania pociskiem Ga o identycznej energii kinetycznej (patrz rozdział 3.4.1). Z kolei porównanie tych wyników z wynikami otrzymanymi dla bombardowania pociskiem C pozwala stwierdzić, iż procesy prowadzące do emisji cząstek z powierzchni Ag{111} mają charakter nieliniowy. Obydwa

powyższe efekty wynikają z odmiennej charakterystyki procesów, jakie występują podczas bombardowania pociskiem C_{60}, który w odróżnieniu do atomowego pocisku Ga, nie deponuje swojej energii głęboko we wnętrzu kryształu, ale tuż pod jego powierzchnią, co prowadzi do powstania półelipsoidalnego krateru otoczonego cienką zaburzoną warstwą atomów podłoża oraz toroidalnym pierścieniem otaczającym powstały krater na powierzchni próbki. Analiza zniszczeń pokazuje, iż dzięki takiemu właśnie procesowi pocisk C_{60} świetnie nadaje się do przeprowadzania profilowania głębokościowego z równoczesnym obrazowaniem badanej powierzchni (rozdział 3.5). Rozkłady energii kinetycznej otrzymane dla emitowanych atomów i dimerów Ag nie tylko potwierdzają nieliniowy charakter procesu rozpylania, ale również pokazują inną ciekawą własność C_{60}, a mianowicie bombardowanie tym pociskiem prowadzi do emisji cząstek o podobnych rozkładach prędkości niezależnie od ich masy, co efektywnie prowadzi do przesunięcia maksimum rozkładu energii kinetycznej emitowanych dimerów w kierunku wyższych energii w stosunku do maksimum otrzymanego dla atomów Ag. Efekt ten nie był do tej pory obserwowany. Jak z kolei pokazują rozkłady kątowe bombardowanie kryształu Ag{111} pociskiem C_{60} prowadzi do izotropowej emisji cząstek, które rozpylane są głównie w kierunku normalnym do powierzchni. Jest to wynik z goła odmienny od wyników, które otrzymuje się dla bombardowań pociskami atomowymi, gdzie niezależnie od masy i energii pocisku obserwuje się silną anizotropię rozkładu emitowanych cząstek (patrz rozdziały 3.6.1 i 3.6.2).

Przeprowadzone badania pokazują również, iż energia kinetyczna oraz kąt padania pocisku C_{60} mają istotny wpływ na wszystkie procesy zachodzące w układzie. Jak pokazano w rozdziale 3.4.2, wzrost energii padającego pocisku C_{60} prowadzi do prawie liniowego wzrostu współczynnika rozpylenia powyżej pewnej energii progowej. Kolejnym efektem związanym ze wzrostem energii pocisku jest wzrost obszaru zniszczeń utworzonych przez bombardujący klaster C_{60}, który rośnie bardziej w kierunku równoległym do powierzchni kryształu, niż w kierunku od niej prostopadłym. Jest to wynik nie tylko ciekawy, ale również istotny z punktu widzenia profilowania głębokościowego (patrz rozdział 3.5), gdyż pokazuje, iż zwiększenie energii pocisku C_{60} pozwala na znaczne wzmocnienie sygnału emitowanych cząstek przy minimalnym pogorszeniu głębokościowej zdolności rozdzielczej.

Analiza danych otrzymanych z bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV pod kątem padania w zakresie 0-60° wskazuje, iż efektywność rozpylania jest najwyższa dla kąta ~15°, czyli dla niewielkiego odchylenia od kierunku normalnego do powierzchni. Jest to również nowa obserwacja, która jest konsekwencją płytkiej depozycji energii tegoż pocisku.

Największy wpływ energii początkowej i kąta padania pocisku jest natomiast widoczny w rozkładach kątowych emitowanych cząstek gdzie obserwuje się przesunięcie

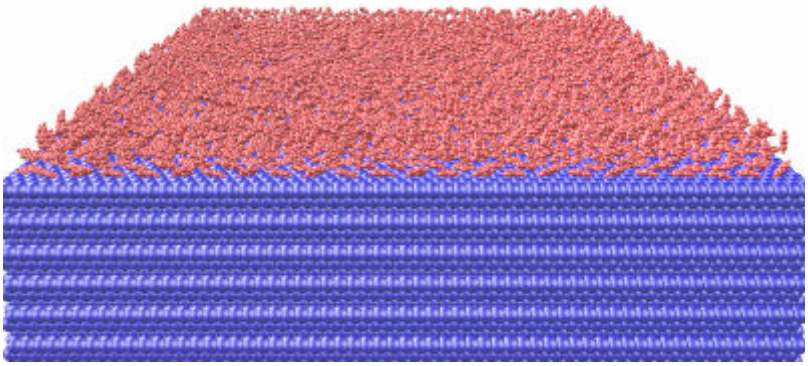
maksimum tych rozkładów w kierunku wyższych kątów emisji wraz z malejącą energią pocisku i rosnącym kątem padania (przy stałej energii pocisku).

Z kolei zmiana energii początkowej i kąta padania pocisku C_{60} praktycznie nie ma wpływu na rozkłady energii kinetycznej emitowanych cząstek. Jedynie dla energii 5 keV widoczne jest przesunięcie maksimum tego rozkładu w kierunku wyższych energii, co jest wynikiem bardzo płytkiej depozycji energii i ograniczonego obszaru powstającego krateru.

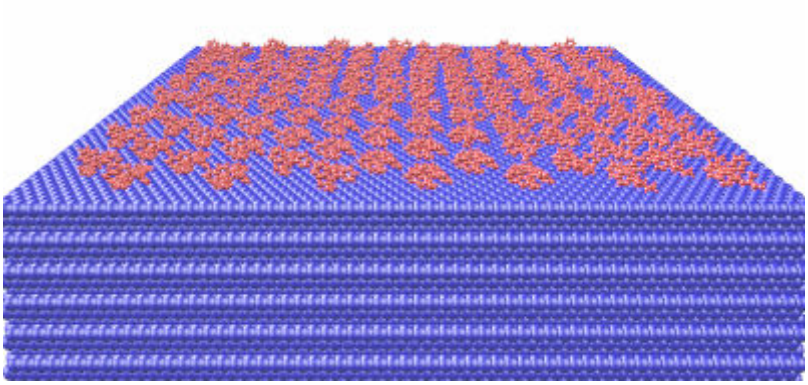
Końcowym wnioskiem jest stwierdzenie, iż przedstawiany często w literaturze opis procesów nieliniowych jako nakładające się kaskady generowane przez poszczególne atomy pocisku klastrowego nie znajduje swojego potwierdzenia w otrzymanych wynikach.

4 Cienkie warstwy organiczne

Głównym celem niniejszej pracy jest analiza procesów, które występują podczas bombardowania układów zawierających cienkie warstwy organiczne pociskiem C_{60} oraz porównanie ich z procesami, jakie zachodzą w trakcie bombardowania pociskiem Ga o identycznej początkowej energii kinetycznej, która w tym wypadku wynosiła 15 keV. Cienkie warstwy organiczne reprezentowane są tutaj przez trzy warstwy benzenu (C_6H_6) (Rys. 4.1) oraz monowarstwę tetrameru polistyrenowego – PS4 (C_4H_9–[C_8H_8]$_4$–H) (Rys. 4.2), które naniesiono na kryształ Ag{111}. Parametry czystego kryształu srebra oraz opis procesów występujących podczas jego bombardowania można znaleźć w rozdziale 3 niniejszej pracy.



Rys. 4.1 Kryształ Ag{111} pokryty trzema warstwami benzenu

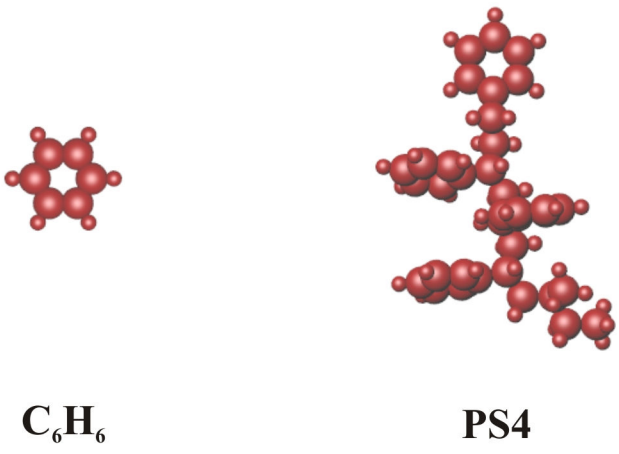


Rys. 4.2 Monowarstwa tetrameru polistyrenowego naniesiona na kryształ Ag{111}

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku czystego kryształu srebra, wybór powyżej przedstawionych układów podyktowany jest chęcią, a zarazem koniecznością porównania wyników z rezultatami otrzymywanymi w innych grupach badawczych, które przeprowadzały badania eksperymentalne oraz symulacje komputerowe na takich samych bądź przynajmniej

zbliżonych układach. I tak punktem odniesienia dla układu zawierającego trzy warstwy benzenu jest wprawdzie układ, który zawierał monowarstwę benzenu, ale został on bardzo dobrze poznany, zarówno od strony eksperymentalnej [CHA98, MES00, VAN00, MES01, MES02, MES04], jak również od strony modelowania komputerowego [CHA99, GAR00, MES01, MES02, POS03.2]. Dodatkowym i zarazem głównym odnośnikiem będzie jednak praca, w której przy użyciu modelowania komputerowego przeanalizowano przejście od układu monowarstwy benzenu naniesionej na Ag{111} do układu, który zawierał trzy warstwy benzenu [POS03.2]. W przypadku układu PS4/Ag{111} odnośnikami będą prace, w których badano ten układ zarówno od strony eksperymentalnej [DEL00.1, DEL06], jak również od strony modelowania komputerowego [DEL00.1, DEL00.2, DEL00.3, GAR00, DEL01]. Ważnym elementem, na który należy zwrócić uwagę jest fakt, iż poza jedną [DEL06] wszystkie powyżej cytowane prace odnoszą się do badań, w którym układy bombardowane były pociskami monoatomowymi. Widać zatem, iż wybrane w tej pracy układy badawcze oraz występujące pomiędzy nimi różnice znacznie rozszerzają zakres oraz stopień ogólności otrzymanych wyników.

Pierwsza ze wspomnianych różnic w wybranych próbkach, związana jest z wielkością samych molekuł organicznych. Molekuła benzenu jest niewielka i „płaska", jej średnica wynosi ~5 Å, natomiast grubość odpowiada w przybliżeniu średnicy największego atomu wchodzącego w jej skład, czyli atomu węgla (~1.4 Å). PS4 jest molekułą znacznie większą od benzenu, jej długość wynosi ~18 Å, szerokość – ~10 Å, a grubość – ~5-8Å, w zależności od ułożenia na powierzchni (Rys. 4.3).



Rys. 4.3 Porównanie molekuł benzenu (C_6H_6) i tetrameru polistyrenowego (PS4)

Druga różnica pomiędzy badanymi układami jest związana z różnicą energii oddziaływania tych molekuł z metalicznym podłożem, która dla trzech warstw benzenu wynosi średnio

~0.49 eV (w przypadku monowarstwy ~0.4 eV [CHA99]), natomiast dla molekuł PS4 jest kilkakrotnie wyższa i wynosi średnio ~2.3 eV [DEL00.1]. W końcu trzecia różnica jest związana z ilością stopni swobody molekuł i ich ułożeniem na powierzchni srebra (Rys. 4.1 i Rys. 4.2), co efektywnie prowadzi do tego, iż powstała trójwarstwa benzenu mieści w sumie 2484 molekuły, a jej grubość wynosi ~12.3 Å, natomiast monowarstwa utworzona z molekuł PS4 zawiera tylko 112 molekuł, a jej grubość to ~7.3 Å.

Proces tworzenia obu analizowanych układów był do siebie bardzo podobny. Na niewielkiej wysokości nad przygotowanym modelem czystego kryształu srebra, którego szczegóły przedstawione zostały na początku rozdziału 3, „zawieszono" odpowiednio trzy warstwy molekuł benzenu o monowarstwę molekuł tetrameru polistyrenowego. Trzy warstwy molekuł benzenu o odpowiednich rozmiarach powierzchni zostały wycięte z przedstawionego w rozdziale 2.5 atomistycznego modelu kryształu benzenu. Natomiast monowarstwę molekuł PS4 zbudowano w oparciu o informacje uzyskane na podstawie prac eksperymentalnych i teoretycznych, których tematem były badania na układach, które zawierały molekuły PS4 [DEL00.1, GAR00, DEL00.2, DEL00.3, DEL01]. Tak przygotowane próbki poddane zostały procesowi relaksacji polegającej na tym, iż uruchomiono obliczenia bez bombardowania pociskiem, w których końcową temperaturę obu układów ustalono na poziomie 0 K. W trakcie trwania tych obliczeń wszystkie atomy nałożonych warstw organicznych miały swobodę ruchu, a nadmiar energii usuwany był poprzez zastosowaną w krysztale srebra warstwę atomów stochastycznych, podobną do tej, którą wykorzystano między innymi do odciągania nadmiaru energii z bombardowanych układów w celu wygaszania powstających fal uderzeniowych, o których mowa w rozdziale 3.2. Obliczenia przerywano, gdy zamierzony próg temperaturowy został osiągnięty. Efektem tych obliczeń są układy, które przedstawiono na Rys. 4.1 i Rys. 4.2.

Istotnym zagadnieniem, na które należy tutaj również zwrócić uwagę są warunki temperaturowe, przy których próbki są bombardowane. Badania teoretyczne i eksperymenty przeprowadzone w ciągu ostatnich 30 lat XX wieku [WIN76, PHI82, SIG84, SAI84, TOM86, BOH87, TOM89, BAR90, BEG94, BHA94] pokazały, iż **zmiana temperatury** próbki bardzo **słabo** wpływa na wartości otrzymywanych współczynników rozpylenia cząstek w przypadku większości materiałów metalicznych, w tym srebra [BHA72, BES82, BEH93]. Aczkolwiek wzrost temperatury prowadzi do niewielkiego wzmocnienia emisji cząstek wieloatomowych z układów monokrystalicznych [STA00.2, STA00.3] oraz preferencyjnej emisji cząstek o małych energiach wiązania z układów wieloskładnikowych [AND05]. Pokazano również, iż temperatura praktycznie nie wpływa na rozkłady energetyczne emitowanych cząstek [SZY93, ROS96]. Zatem, aby skupić się tylko i wyłącznie na procesach, które inicjowane są przez

bombardujące pociski wszelkie obliczenia w tej pracy przeprowadzano w temperaturze zera bezwzględnego. Należy jednak pamiętać, iż otrzymane rozkłady energii kinetycznej cząstek trzeba traktować z pewną niepewnością.

W celu uzyskania podobnych błędów statystycznych wszystkich przeprowadzonych obliczeń konieczne było uruchomienie odpowiednio 23 i 16 trajektorii dla pocisków Ga i C_{60} bombardujących trzy warstwy benzenu pod kątem normalnym do powierzchni oraz 144 i 84 trajektorie dla pocisków Ga i C_{60}, które uderzały w kryształ Ag{111} pokryty molekułami PS4 również pod kątem normalnym do jego powierzchni. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku bombardowania czystego kryształu Ag każdą pojedynczą trajektorię uruchamiano zaczynając obliczenia od niezaburzonej próbki, w której wszystkie atomy znajdowały się w swoich położeniach równowagi, a ich prędkość początkowa wynosiła zero. Wartość graniczna energii kinetycznej najszybszego atomu w układzie z trzema warstwami benzenu, która warunkowała zatrzymanie symulacji wynosiła 0.05 eV. Jest to energia dwukrotnie mniejsza niż w przypadku modelowania zjawisk zachodzących podczas bombardowania czystego kryształu srebra, gdyż wartość energii wiązania molekuł benzenu (~0.49 eV) jest znacznie mniejsza niż energia wiązania atomów srebra w krysztale(~2.95 eV).

Wstępna analiza danych uzyskanych z bombardowania cienkich warstw organicznych 15 keV pociskiem C_{60} pokazała, iż podobnie jak miało to miejsce dla czystego kryształu Ag, również tutaj pocisk ten prowadzi do powstawania fal uderzeniowych wewnątrz metalicznego podłoża, które ulegając odbiciu od jego brzegów mogą w istotny sposób wpłynąć na uzyskane wyniki. Problem ten rozwiązano analogicznie do opisanego w poprzednim rozdziale tej pracy. Dodatkowo wraz z pojawieniem się molekuł organicznych w układzie pojawił się nowy problem, który związany był ze stabilnością emitowanych cząstek organicznych. Jak już wspomniano, modelowanie komputerowe może być prowadzone maksymalnie do czasu rzędu kilku nanosekund [GAR01], co w porównaniu do mikrosekundowymi czasami potrzebnymi cząstkom na przebycie drogi od bombardowanej próbki do detektora jest okresem stosunkowo krótkim. W badaniach, przeprowadzonych dla kryształu srebra pokrytego **monowarstwą** benzenu pokazano silną korelację pomiędzy energią kinetyczną a energią wewnętrzną emitowanych molekuł organicznych [CHA99]. Stąd też, istnieje duże prawdopodobieństwo, iż wysokoenergetyczne cząstki emitowane z tego typu układów rozpadną się na drodze do detektora [WUC92, WUC96, CHA99, DEL00.1]. Zasadniczo są dwa podejścia, które pozwalają na uwzględnienie tego zjawiska. Jedno z nich polega na wydłużeniu czasu obliczeń do momentu, aż prawdopodobieństwo dalszego rozpadu emitowanych cząstek spadnie do wartości bliskiej zeru [WUC92]. Podejście to jest jednak możliwe tylko i wyłącznie w przypadku, gdy użyty potencjał oddziaływania bardzo dobrze opisuje zjawiska rozpadu dla

danych cząstek, oraz gdy czas tych zjawisk nie przekracza wartości 10^{-9} s. Badania z wykorzystaniem tej metody przeprowadzone dla czystych metali pokazały istotną różnicę w wartościach współczynników rozpylenia oraz rozkładach energetycznych atomów i klasterów rejestrowanych kilka oraz kilkaset pikosekund po bombardowaniu [WUC92, WUC96]. Metoda ta użyta została również w tej pracy do uwzględnienia procesów rozpadu klasterów Ag (patrz rozdział 3.1). Drugim rozwiązaniem problemu, który wykorzystano w przypadku modelowania komputerowego procesów zachodzących podczas bombardowania układów zawierających cząstki organiczne, jest przyjęcie stałej wartości energii wewnętrznej, powyżej której molekuła zostanie zaliczona do grupy tych cząstek, które ulegają dysocjacji na drodze do detektora. Takie podejście jest słuszne, jeśli użyty potencjał oddziaływania słabo radzi sobie z procesami rozpadu cząstek. Istotnym jednak minusem tej metody jest fakt, iż pozwala ona na usunięcie rozpadających się cząstek, lecz nie określa, na co się rozpadły a co za tym idzie, nie uwzględnia ona również rozpadów mniejszych cząstek, będących niejednokrotnie produktem rozpadu tych większych [POS04.2, POS05].

Uwzględniając fakt, iż generalnym obiektem zainteresowania tej pracy, jest emisja całych molekuł C_6H_6 oraz PS4, oraz że użyty potencjał słabo opisuje ścieżki ich dysocjacji przyjęto stałe wartości energii wewnętrznych, po przekroczeniu których cząstki traktowano jako te, które ulegają rozpadowi na drodze do detektora, które wynoszą odpowiednio **4.6 eV dla benzenu** i **28 eV dla polistyrenu** [DEL00.1, POS05]. Należy jednak dodać, iż wszelkie wartości współczynników rozpylania przedstawione w rozdziale poświęconemu efektywności rozpylania (patrz rozdział 4.2), obliczono dla wszystkich cząstek. Natomiast problem energii wewnętrznej cząstek oraz ich stabilności zostanie omówiony w stosownym podrozdziale.

Do obliczania przedstawionych powyżej wartości progowych energii wewnętrznych molekuł, przy których następuje ich rozpad zastosowano metodę opartą o klasyczną teorię reaktywności chemicznej RRK [DEL00.1], w której cząstka reprezentowana jest przez układ *s* oscylatorów harmonicznych. Korzysta się tutaj ze wzoru [DEL00.1]:

$$r = A \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E_{\text{int}}}\right)^{s-1} \qquad (4.1)$$

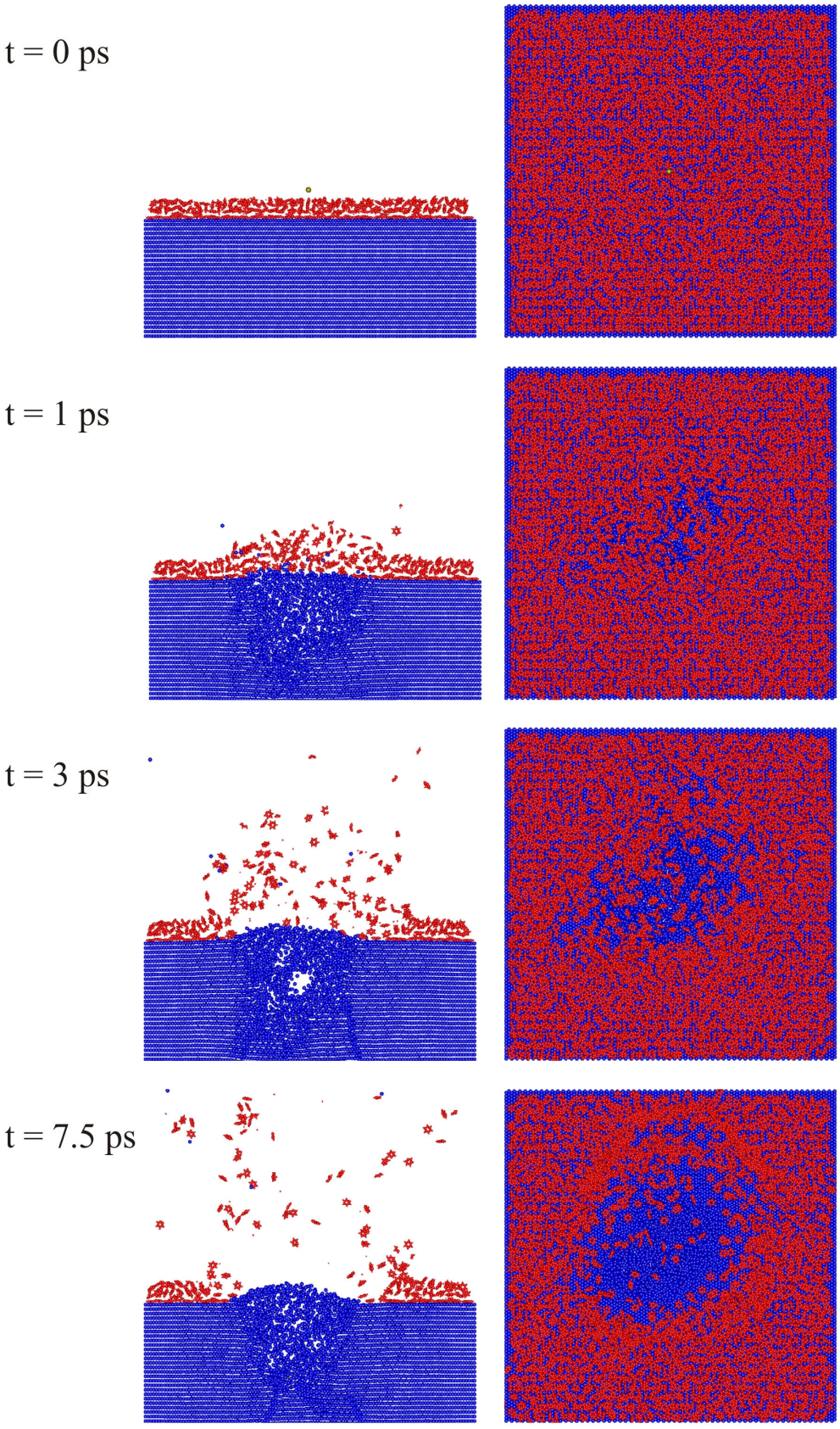
gdzie *r* jest współczynnikiem dysocjacji molekuły, E_{int} – jej energią wewnętrzną, E_0 – energią krytyczną dysocjacji, *s* – liczbą wibracyjnych stopni swobody molekuły, a wielkość *A* – stałą proporcjonalności, której wartość wynosi $\sim 10^{13}$ s^{-1}. Należy zwrócić uwagę, iż w powyższym wzorze nieznane są dwie wartości – *r* i E_{int}. Zatem, aby wyznaczyć wartośc E_{int} konieczne jest oszacowanie liczby molekuł, które w całości docierają do detektora. W tym wypadku wartość *r* ustalono na poziomie 90% [DEL00.1]. Generalnie liczba wibracyjnych stopni swobody

molekuły wynosi $3n - 6$, gdzie n jest liczba atomów w molekule. Porównanie wyników z danymi eksperymentalnymi pokazuje jednak, iż opisana metoda generuje błąd systematyczny, który znika, jeśli liczbę wibracyjnych stopni swobody zmniejszyć o połowę [DEL00.1].

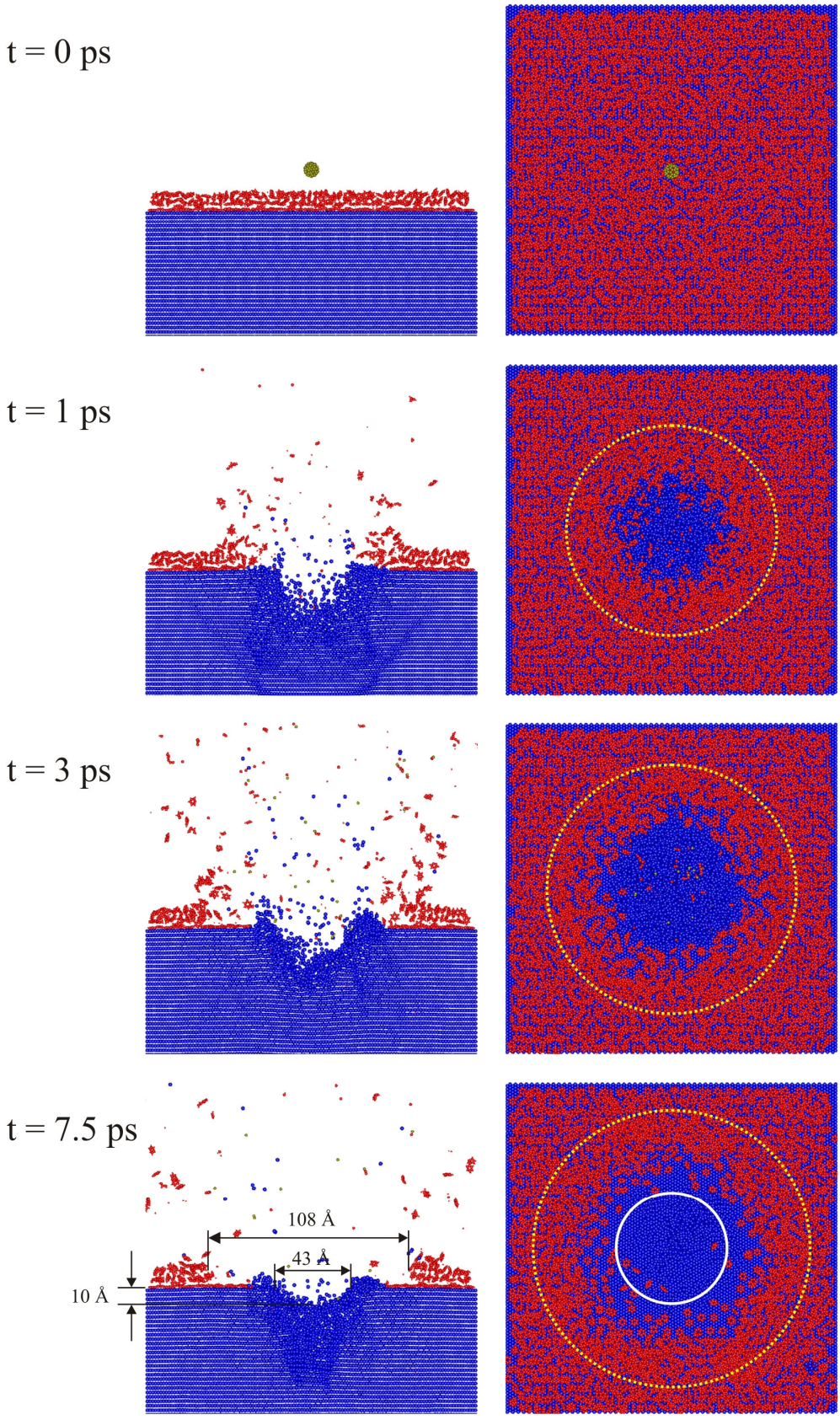
4.1 Ewolucja czasowa układów i analiza ich zniszczeń

Ewolucja czasowa kryształu srebra pokrytego trzema warstwami benzenu, który bombardowano pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV przedstawiona została odpowiednio na Rys. 4.4 i Rys. 4.5. Łatwo zauważyć, iż zakres zniszczeń dokonywanych przez oba te pociski jest znaczący, jednak podobnie jak miało to miejsce w przypadku czystego kryształu srebra, natura procesów, które prowadzą do emisji cząstek jest zupełnie inna.

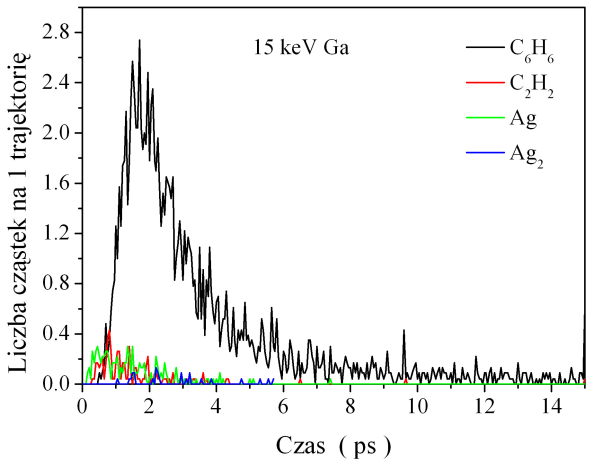
Monoatomowy pocisk Ga z łatwością przechodzi przez naniesioną na kryształ srebra warstwę organiczną pozostawiając w niej średnio ~0.4 keV swojej energii początkowej [POS05]. Jego bezpośrednie oddziaływanie z molekułami C_6H_6 prowadzi do ich fragmentacji. Większość powstałych w ten sposób fragmentów ma wysokie energie kinetyczne i porusza się wewnątrz warstwy, co prowadzi do dalszego jej niszczenia i efektywnie powstawania nowych fragmentów, co doskonale widoczne jest na rozkładzie czasowym rejestrowanych cząstek, który pokazano na Rys. 4.6. Przyglądając się temu rysunkowi należy zwrócić uwagę, iż aby zachować zgodność z eksperymentami, w których możliwe jest rejestrowanie tylko cząstek o określonych masach, pokazano tylko rozkład czasowy fragmentu o najwyższym parcjalnym współczynniku rozpylenia, którym jest molekuła C_2H_2 (patrz rozdział 4.2). W miarę upływu czasu energia oddziaływań wewnątrz warstwy organicznej maleje, fragmentacja spada i coraz większa liczba **całych molekuł benzenu** zostaje wprawiona w ruch, co w rezultacie prowadzi między innymi do ich emisji. Po przejściu przez warstwę organiczną pocisk penetruje wnętrze metalicznego podłoża, a ponieważ energia, jaką ze sobą niesie jest niewiele mniejsza od jego energii początkowej, głębokość penetracji jest porównywalna do tej, jaką obserwowano w przypadku czystego kryształu Ag (patrz rozdział 3.4.1). W konsekwencji we wnętrzu podłoża tworzy się niemal cylindryczny obszar wypełniony silnie wzbudzonymi atomami srebra i tylko niewielka część energii niesionej przez pocisk deponowana jest w pobliżu powierzchni kryształu. Prowadzi to do emisji cząstek podłoża, które wylatując oddziałują z molekułami organicznymi, co z kolei przyczynia się do dodatkowej emisji zarówno całych molekuł benzenu, jak również ich fragmentów.



Rys. 4.4 Ewolucja czasowa kryształu srebra pokrytego cienką warstwą benzenu bombardowanego pociskiem Ga o energii 15 keV

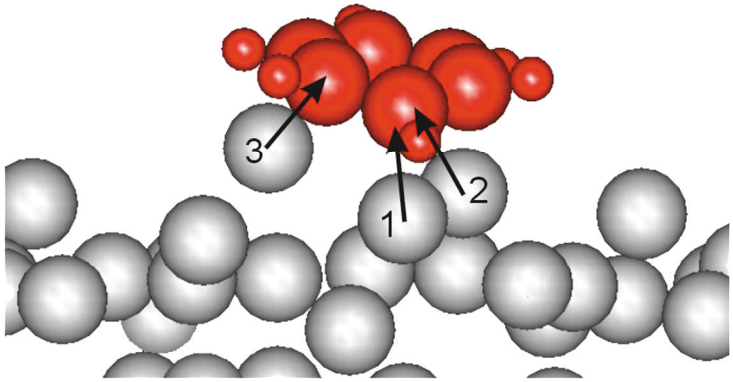


Rys. 4.5 Ewolucja czasowa kryształu srebra pokrytego cienką warstwą benzenu bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Biały okrąg wyznacza zewnętrzną granicę krateru powstałego wewnątrz bombardowanego podłoża Ag{111}, natomiast żółtymi okręgami oznaczono powstałą falę uderzeniową



Rys. 4.6 Rozkład czasowy rejestrowanych cząstek, które zostały wyemitowane z kryształu Ag{111} pokrytego cienką warstwą benzenu podczas bombardowania pociskiem Ga o energii 15 keV. Detektor umieszczony był ~20 Å powyżej powierzchni próbki

Proces tej emisji jest podobny do procesów obserwowanych dla układów cienkich warstw organicznych bombardowanych monoatomowymi pociskami Ar o energiach w zakresie 0.5-5 keV, w których cząstki emitowane są na skutek oddziaływania z atomami podłoża (Rys. 4.7) [GAR80, GAR83, CHA99, DEL00.1, DEL00.2, DEL00.3, GAR00, DEL01, GAR01].

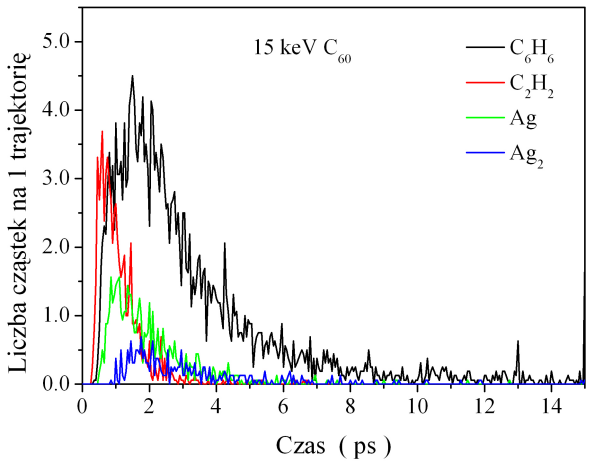


Rys. 4.7 Proces emisji molekuły benzenu z monowarstwy podczas bombardowania pociskiem Ar [CHA99]

Jak pokazano na Rys. 4.6 rejestracja atomów podłoża trwa do czasu ~2 ps i można ją podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie trwającym ~0.5 ps rejestrowane są atomy szybkie o stosunkowo wysokich energiach kinetycznych rzędu kilkudziesięciu eV (rozdział 4.3.3), które mają swój udział w procesie fragmentacji molekuł warstwy organicznej. W miarę upływu czasu pojawiają się również atomy o niższych energiach, które inicjują proces emisji całych molekuł benzenu, co widoczne jest na Rys. 4.4 dla czasu 1 ps. Jednak główna siła napędowa prowadząca do emisji całych molekuł to kolektywny ruch niskoenergetycznych

atomów podłoża do góry, który zapoczątkowany został przez rozwijającą się wewnątrz kryształu kaskadę zderzeń utworzoną przez penetrujący pocisk Ga, co można zaobserwować również na Rys. 4.4 dla czasu 3 ps. Proces takiego „wypychania" molekuł trwa do czasu ~8 ps, po czym ilość emitowanych cząstek spada praktycznie do zera niezależnie od ich typu. W efekcie obszar, z którego emitowane są cząstki zlokalizowany jest z najbliższym sąsiedztwie punktu padania pocisku (Rys. 4.4 – czas: 7.5 ps).

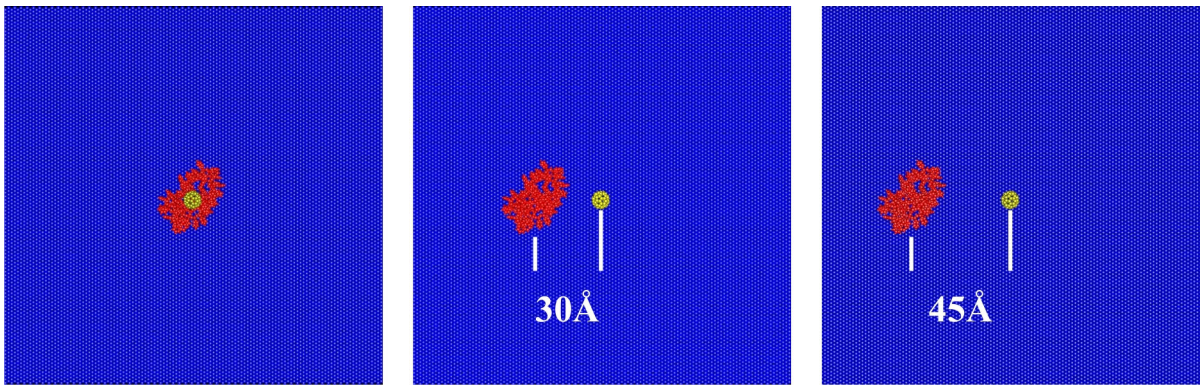
Zupełnie inny scenariusz rozgrywa się podczas bombardowania 15 keV pociskiem C_{60}. Jak pokazano na Rys. 4.5 ze względu na znacznie większe rozmiary klaster C_{60} bardzo silnie oddziałuje z cienką warstwą organiczną, deponując w niej średnio ~8.8 keV niesionej energii kinetycznej [POS05]. Na skutek tak silnego oddziaływania pocisk natychmiast rozpada się na pojedyncze atomy, które zderzając się z molekułami benzenu powodują ich fragmentację. Otrzymany rozkład czasowy zarejestrowanych cząstek (Rys. 4.8) wskazuje, iż część powstałych fragmentów (tutaj C_2H_2) ulega natychmiastowemu rozpyleniu, a ponieważ ilość deponowanej przez pocisk energii jest olbrzymia, należy się spodziewać, iż emitowane w ten sposób fragmenty będą miały stosunkowo wysokie energie kinetyczne. Aby to jednak w pełni udowodnić, konieczne jest zbadanie rozkładów energii kinetycznej fragmentów, które rejestrowane są w początkowym czasie trwania symulacji, co też uczynione zostanie w jednym z dalszych rozdziałów tej pracy (patrz rozdział 4.3.2).



Rys. 4.8 Rozkład czasowy cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego cienką warstwą benzenu bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Detektor umieszczony był ~20 Å ponad powierzchnią badanej próbki

Znaczna część powstających fragmentów ulega rozpyleniu, są jednak również i takie, które poruszając się wraz z atomami rozbitego pocisku C_{60} w kierunku podłoża, prowadzą do dalszej emisji cząstek z wnętrza warstwy organicznej. Pomimo, iż pocisk rozpada się na pojedyncze atomy, to jednak ruch tych atomów nadal pozostaje skorelowany przestrzennie. W

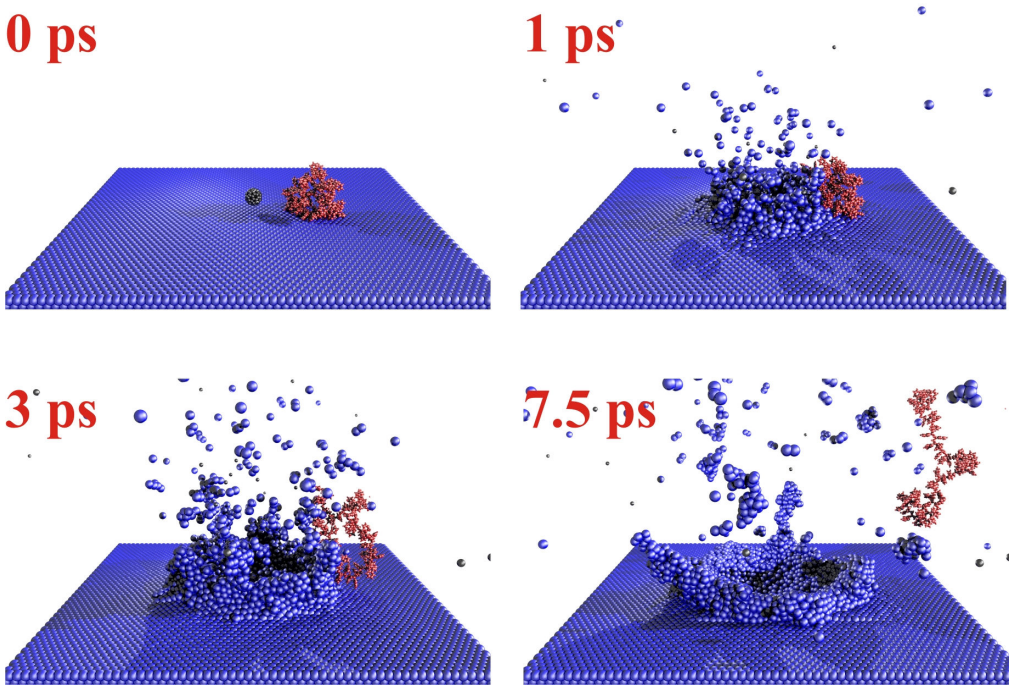
rezultacie C_{60} deponuje resztę swojej energii w podłożu, inicjując procesy podobne do tych inicjowanych w czystszym krysztale Ag. Prowadzi to do emisji ogromnej liczby cząstek podłoża oraz do powstania półkolistego krateru. Aczkolwiek ze względu na znacznie niższą energię uderzających atomów węgla wielkość oraz proporcje powstałego krateru są inne niż w przypadku czystego srebra (patrz rozdział 3.5). Te różnice nie mają jednak wpływu na mezoskopowy charakter tego procesu, dzięki czemu nadal słabo zależy on od punktu padania pocisku. Proces „otwierania się" krateru prowadzi do skorelowanego czasowo i przestrzennie ruchu cząstek (Rys. 4.5), które stanowią główną siłę napędową emisji całych molekuł C_6H_6 w tzw. **mechanizmie katapulty**. Aby pokazać jak dokładnie przebiega ten proces wykonano dodatkowe obliczenia, w których pociskiem C_{60} o energii 20 keV bombardowano kryształ srebra z naniesioną pojedynczą molekułą polimeru PS61 dla trzech różnych położeń jej środka masy. I tak w pierwszej uruchomionej trajektorii środek masy molekuły pokrywał się ze środkiem masy oraz punktem padania pocisku, natomiast w dwóch pozostałych przypadkach środek masy molekuły został przesunięty odpowiednio o 30 i 45 Å w stosunku do punktu padania pocisku (Rys. 4.9).



Rys. 4.9 Położenia molekuły PS61 na krysztale srebra

Analiza otrzymanych wyników pokazuje, iż w pierwszym przypadku, gdy molekuła znajduje się bezpośrednio pod bombardującym pociskiem ulega fragmentacji (nie pokazano), w przypadku, gdy znajduje się daleko od punktu padania pocisku (45 Å) – nie jest emitowana (nie pokazano), natomiast gdy znajduje w odpowiedniej odległości – zostaje rozpylona wspomnianym powyżej mechanizmem katapulty (Rys. 4.10). Jak pokazano na Rys. 4.10 proces ten przebiega w trzech etapach. Pierwszy etap to inicjacja procesu powstawania krateru (~1 ps), drugi etap to wyrzucenie molekuły, które dokonywane jest przez atomy „otwierającego się" krateru, których ułożenie przypomina ramię katapulty (~3 ps) i wreszcie etap trzeci – swobodny „odlot" wyrzuconej molekuły (~7.5 ps). W rezultacie to co dzieje się z molekułą zależy od jej położenia względem punktu padania pocisku. Stąd też powierzchnię

badanej próbki można podzielić na trzy obszary: pierwszy to kołowy obszar otaczający punkt padania, z którego emitowane są fragmenty molekuły, drugi to toroidalny obszar, z którego emitowane są całe molekuły, natomiast trzeci obszar stanowi reszta powierzchni próbki, z której cząstki nie są emitowane. Dodatkowo należy również zwrócić uwagę na fakt, iż przedstawiona powyżej molekuła została wyemitowana pod dużym kątem w stosunku do normalnej do powierzchni. Należy się zatem spodziewać, iż również molekuły benzenu i tetrameru polistyrenowego, które emitowane są mechanizmem katapulty powinny tworzyć toroidalny obszar emisji (rozdział 4.2), oraz wykazywać znaczne odchylenie maksimów rozkładów kątowych od normalnej do powierzchni próbki (rozdział 4.4).

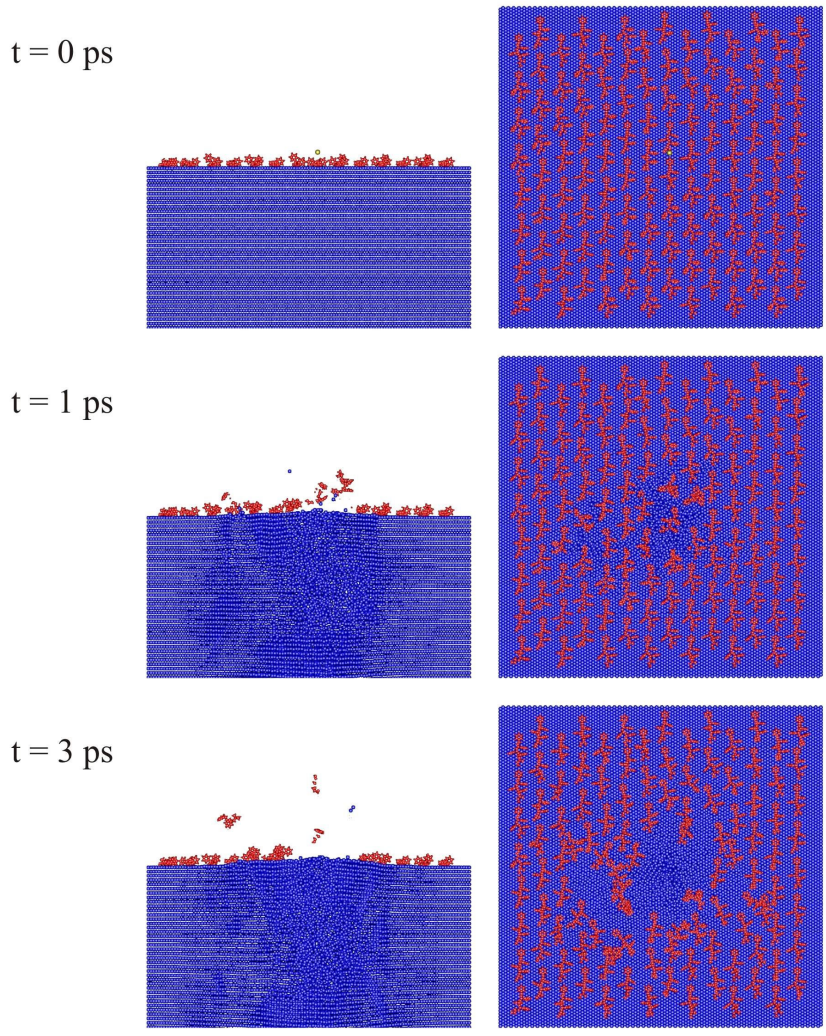


Rys. 4.10 Emisja molekuły PS61 mechanizmem katapulty

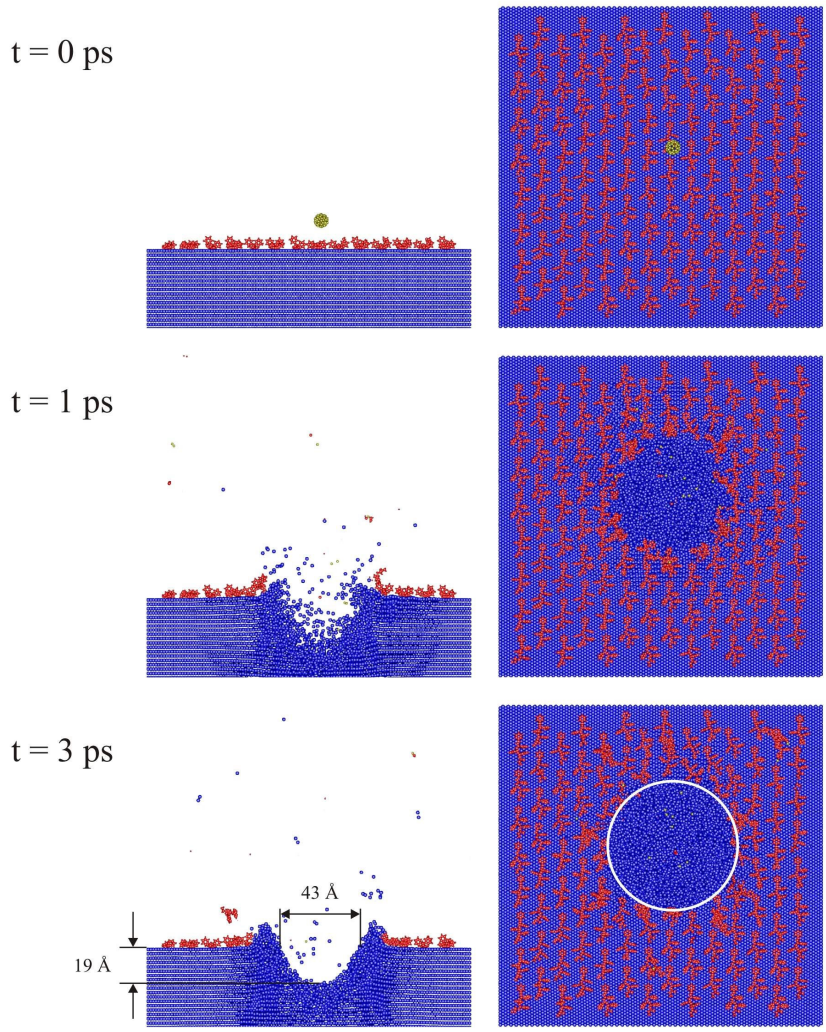
Podsumowując podobnie jak miało to miejsce w przypadku pocisku Ga proces rozpylania pociskiem C_{60} można podzielić trzy główne etapy czasowe. Pierwszy z nich rozpoczyna się w chwili zetknięcia się padającego pocisku C_{60} z warstwą organiczną, a jego czas trwania wynosi ~1 ps. W tej fazie ruchu emitowane są głównie cząstki powstałe w wyniku fragmentacji molekuł benzenu. Ponadto dla czasu ~0.5 ps widoczna jest inicjacja emisji całych molekuł benzenu oraz atomów Ag, która jest ściśle skorelowana z maksimum rozkładu emitowanych fragmentów. Drugi etap ruchu to proces „otwierania" się krateru, którego wynikiem jest głównie emisja całych molekuł benzenu i dimerów srebra poprzez opisany powyżej mechanizm katapulty oraz powstawanie obręczy otaczającej krawędź utworzonego krateru [POS05]. Maksima obu tych rozkładów czasowych zlokalizowane są dla

czasu ~1.7 ps, a sam proces emisji cząstek trwa do ~3 ps (Rys. 4.5). Ostatni etap procesu rozpylania to stopniowa relaksacja układu, której towarzyszy obfita, ale zanikająca stopniowo emisja całych molekuł benzenu oraz znikoma emisja fragmentów i cząstek podłoża.

Ostatnim istotnym zagadnieniem, na które należy zwrócić szczególną uwagę w tej części pracy jest powstawanie fali uderzeniowej wewnątrz warstwy organicznej podczas bombardowania pociskiem C_{60} (żółte okręgi na Rys. 4.5). Fala ta propagując równolegle do powierzchni podłoża odsuwa molekuły benzenu z dala od punktu padania pocisku zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo ich oddziaływania z cząstkami emitowanymi z podłoża oraz z cząstkami podłoża, które tworzą pierścień otaczający powstały krater [POS05]. Końcowym efektem propagacji tej fali jest powstawanie benzenowego pierścienia otaczającego obszar powierzchni, z którego całe molekuły benzenu oraz ich fragmenty są emitowane (Rys. 4.5 dla czasu 7.5 ps).



Rys. 4.11 Czasowa ewolucja układu PS4/Ag{111} bombardowanego pociskiem Ga o energii 15 keV

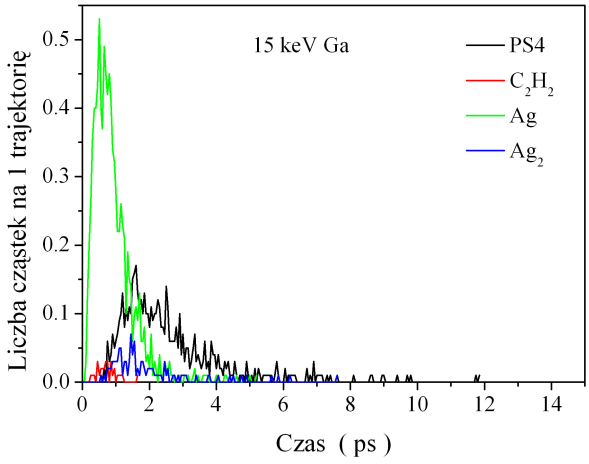


Rys. 4.12 Czasowa ewolucja układu PS4/Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 15 keV. Biały okrąg wyznacza zewnetrzną krawędź krwteru powstałego w podłożu Ag

Czasowa ewolucja kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą PS4 bombardowanego pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV przedstawiona została odpowiednio na Rys. 4.11 i Rys. 4.12. Podobnie jak miało to miejsce dla układu zawierającego molekuły benzenu oba te pociski wprawiają w ruch podobną liczbę molekuł, z których część ulega rozpyleniu zarówno w postaci całych molekuł, jak również ich fragmentów, natomiast część zmienia tylko swoje początkowe położenie na powierzchni metalicznego podłoża. Aczkolwiek natura procesów, które prowadzą do tych zmian jest jednak inna w zależności od użytego pocisku.

Monoatomowy pocisk Ga bez trudu przebija się przez warstwę organiczną prowadząc do fragmentacji tylko tych molekuł PS4, z którymi bezpośrednio oddziałuje. Ze względu na swe niewielkie rozmiary oraz stosunkowo luźną strukturę warstwy ilość energii, jaką pocisk Ga przekazuje molekułom organicznym jest znacznie mniejsza niż w przypadku trzech warstw benzenu. Efektywnie prowadzi to tego, iż naniesiona warstwa organiczna powoduje tylko niewielkie zmiany przebiegu zachodzących procesów w porównaniu do bombardowania

czystego kryształu srebra i reszta energii niesionej przez pocisk deponowana jest głęboko wewnątrz podłoża, co prowadzi do powstania cylindrycznego obszaru wypełnionego silnie wzbudzonymi atomami Ag. Dalszy scenariusz jest bardzo podobny do scenariusza opisanego dla czystego kryształu srebra (rozdział 3.5, POS03.2, POS04.1). Jedyną różnicę stanowi fakt, iż naniesiona warstwa molekuł PS4 stanowi, wprawdzie słabą, ale nadal barierę dla emisji cząstek podłoża. W rezultacie liczba rozpylonych cząstek srebra maleje na rzecz emisji całych molekuł PS4 oraz ich fragmentów (rozdział 4.2). Rozkłady czasowe rejestrowanych cząstek (Rys. 4.13) pokazują, iż istnieje silna korelacja pomiędzy emisją cząstek srebra a rozpylaniem cząstek organicznych. Wynika stąd, iż głównym źródłem emisji całych molekuł tetrameru polistyrenowego jest oddziaływanie z atomami podłoża [DEL00.1, DEL01, GAR00], co widoczne jest zarówno w animacjach jak również na prezentowanym rozkładzie czasowym, jako przesunięcie maksimum rejestracji molekuł PS4 w kierunku wyższego czasu w stosunku do maksimum emisji atomów srebra (Rys. 4.13). Dodatkowo ze względu na rozległy obszar generowanej kaskady zderzeń istnieje duże prawdopodobieństwo emisji całych molekuł w dużej odległości do punktu padania pocisku, co widoczne jest na Rys. 4.11 dla czasu ~3 ps.

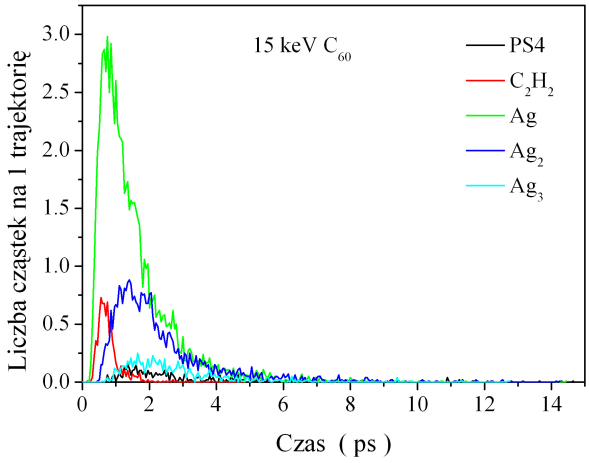


Rys. 4.13 Rozkład czasowy cząstek rejestrowanych podczas bombardowania kryształu srebra pokrytego monowarstwą molekuł PS4 pociskiem Ga o energii 15 keV

Analizując dalej rozkłady czasowe rejestrowanych cząstek, można zauważyć, iż proces emisji całych molekuł PS4 podczas bombardowania pociskiem Ga różni się nieco od procesu emisji cząstek z trójwarstwy benzenu bombardowanej tym samym pociskiem (Rys. 4.6). Pomimo, iż maksimum detekcji całych molekuł organicznych obserwowane jest w obu przypadkach dla czasu ~2 ps, to jednak sygnał od molekuł PS4 szybko spada i kończy się średnio dla czasu ~4 ps, podczas gdy molekuły benzenu rejestrowane są praktycznie do czasu ~6 ps. Głównym czynnikiem warunkującymi taki przebieg obu procesów jest energia wiązania, która wynosi odpowiednio ~2.3 eV i ~0.49 eV dla PS4 i C_6H_6, oraz ilość molekuł w warstwie, która w

przypadku benzenu jest ~22 razy większa niż w przypadku PS4. W rezultacie prowadzi to do znacznych różnic w przekroju czynnym na oddziaływanie, czego końcowym efektem jest olbrzymia dysproporcja efektywności emisji molekuł benzenu w porównaniu do PS4, co ma swoje odbicie w wartościach całkowitego współczynnika rozpylenia całych molekuł (Tabela 4.1 i Tabela 4.2).

Ewolucja czasowa układu PS4/Ag{111} bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 15 keV jest zupełnie inna niż dla bombardowania pociskiem Ga (Rys. 4.12). Pocisk C_{60}, ze względu na swój znacznie większy rozmiar, silnie oddziałuje z monowarstwą molekuł PS4, podobnie zresztą jak miało to miejsce dla układu zawierającego benzen. Efektywnie prowadzi to do powstania dużej liczby małych fragmentów, które w większości emitowane są z układu. Maksimum rejestracji tych cząstek przypada dla czasu ~0.2 ps (Rys. 4.14), czyli znacznie wcześniej niż maksimum detekcji fragmentów molekuł benzenu (Rys. 4.8), który wynosił ~0.5 ps. Różnica ta wynika z różnicy grubości oraz gęstości upakowania molekuł w obu warstwach. Obydwa te parametry są większe dla warstwy zawierającej molekuły benzenu, co prowadzi do tego, iż całkowita energia pozostawiona w warstwie PS4 przez padający pocisk wynosi ~0.5 keV, co stanowi wartość bardzo małą w porównaniu do ~8.8 keV deponowanych w warstwie C_6H_6. Różnica tych wartości przekłada się bezpośrednio na rozmiary powstałego krateru, który w przypadku bombardowania układu zawierającego molekuły PS4 jest prawie tak wielki, jak w przypadku bombardowania czystego kryształu srebra (patrz rozdział 3.5).



Rys. 4.14 Rozkład czasowy cząstek rejestrowanych podczas bombardowania kryształu Ag{111} pokrytego cienką warstwą molekuł PS4 pociskiem C_{60} o energii 15 keV

Dalszy przebieg zdarzeń jest analogiczny do przebiegu trajektorii dla bombardowania układu benzenu tym samym pociskiem. Mianowicie, po przejściu przez warstwę organiczną pocisk deponuje swoją energię w metalicznym podłożu, tuż pod jego powierzchnią, inicjując tym samym opisywany już (patrz rozdział 3.5 oraz bombardowanie warstwy C_6H_6 powyżej)

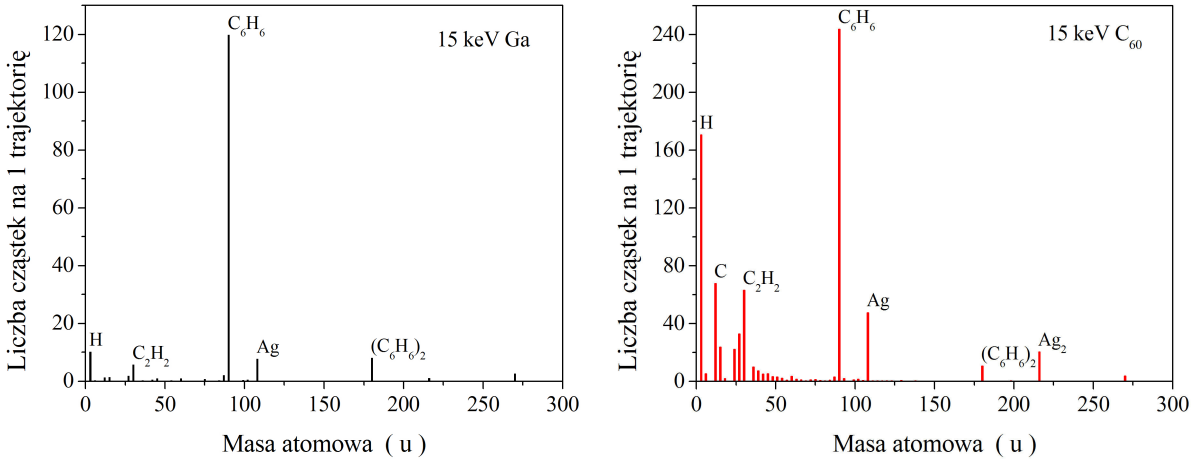
proces powstawania krateru z równoczesną emisją dużej liczby atomów podłoża. Proces ten ze względu na swój mezoskopowy charakter, jest prawie niezależny od punktu padania pocisku. Jak stwierdzono powyżej, ilość energii jaką pocisk deponuje w warstwie molekuł PS4 jest znikoma, toteż rozmiary powstałego krateru są bardzo zbliżone do rozmiarów krateru powstałego podczas bombardowania czystego srebra (rozdział 3.5). Atomy „otwierającego się" krateru kolektywnie oddziałują z molekułami PS4 leżącymi w najbliższym jego sąsiedztwie, co prowadzi do emisji zarówno całych molekuł PS4, jak również klasterów Ag_n (głównie Ag_2 i Ag_3) (Rys. 4.14). Podobnie jak miało to miejsce w przypadku układu trzech warstw benzenu i układu z molekułą PS61, proces ten przypomina wyrzut cząstek z katapulty (Rys. 4.12).

Istotną różnicą, w porównaniu do bombardowania układu zawierającego molekuły benzenu jest brak fali uderzeniowej powstającej we wnętrzu warstwy organicznej. Jest to najprawdopodobniej wynikiem dużo większej energii wiązania molekuł PS4 do powierzchni metalicznego podłoża oraz niskiej gęstości upakowania tychże molekuł [CZE06.1, CZE06.2]. Jednak w chwili obecnej nie można do końca stwierdzić, w jakim stopniu każdy z tych czynników ma na to wpływ.

4.2 Efektywność rozpylania

Badania procesów prowadzących do emisji cząstek z monowarstw organicznych pokazały, iż emisja tych cząstek następuje głównie na skutek oddziaływania z atomami metalicznego podłoża [CHA99, GAR00]. Z kolei, jak pokazano w poprzednim rozdziale liczba cząstek emitowanych z kryształu srebra podczas bombardowania 15keV pociskiem C_{60} jest znacznie większa niż dla bombardowania pociskiem Ga o tej samej energii. Co więcej cząstki te emitowane podczas bombardowania pociskiem C_{60} mają średnio niższe energie kinetyczne niż cząstki emitowane podczas bombardowania pociskiem Ga (patrz rozdział 3.6.1), co sugerowałoby, iż emitowane atomy podłoża powinny łagodniej oddziaływać z molekułami organicznymi w nałożonej warstwie, prowadząc do emisji chłodniejszych i bardziej stabilnych całych molekuł [CHA99, POS03.1]. Jednak wyniki otrzymane dla bombardowania trzech warstw benzenu są zupełnie inne od oczekiwanych (Rys. 4.15, Tabela 4.1). Pomimo, iż wzmocnienie emisji **atomów podłoża** podczas bombardowania pociskiem C_{60} w porównaniu do bombardowania pociskiem Ga wynosi ~10.4, a całkowity współczynnik rozpylenia cząstek organicznych z nałożonej cienkiej warstwy benzenu bombardowanej pociskiem C_{60} o energii 15 keV jest stosunkowo wysoki (~400), to jednak wzmocnienie

emisji molekuł organicznych w porównaniu do bombardowania pociskiem Ga wynosi zaledwie ~1.8.



Rys. 4.15 Widma masowe cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego trzema warstwami benzenu

Tabela 4.1 Całkowity współczynnik rozpylenia cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego trzema warstwami benzenu bombardowanego pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV. Wszystkie wartości znormalizowano do 1 trajektorii

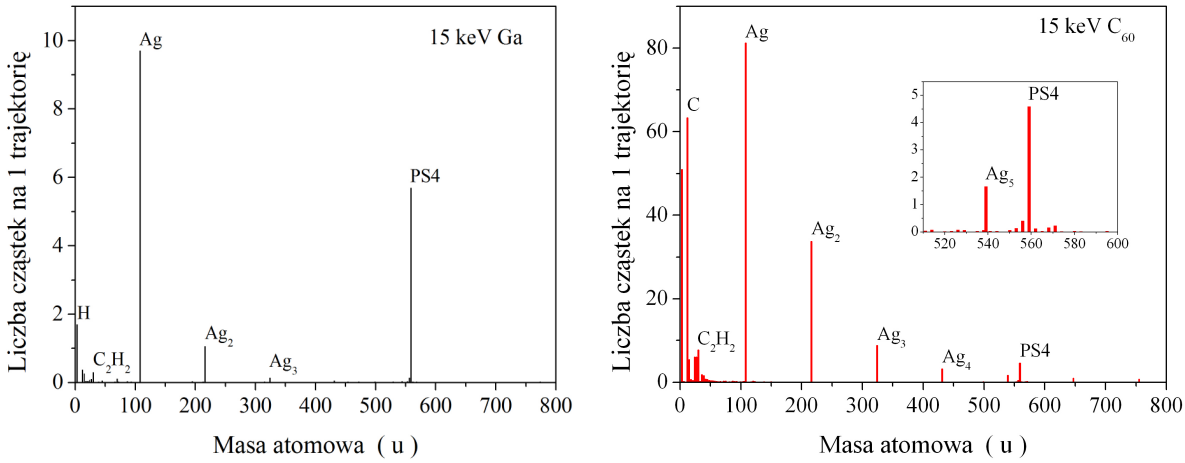
Całkowity współczynnik rozpylenia	Ga	C_{60}	Wzmocnienie C_{60} / Ga
Cząstki podłoża Ag	12 ± 3	125 ± 20	10.4
Molekuły organiczne, w tym:	227 ± 32	400 ± 8	1.8
- całe molekuły benzenu	120 ± 18	244 ± 3	2.0
- fragmenty i małe klastery	8.5 ± 3	82 ± 4	9.6
- duże klastery	99 ± 22	75 ± 5	0.8

Oczywiste pytanie, jakie się tutaj nasuwa dotyczy stwierdzenia, dlaczego dążymy do tego, aby mieć duże wzmocnienie emitowanych cząstek. Odpowiedź jest bardzo prosta – duże wzmocnienie emisji cząstek, to możliwość uzyskania silnego sygnału, co z kolei prowadzi do znacznego skrócenia czasu trwania eksperymentów dzięki dużej statystyce, o której będzie mowa w dalszej części tego rozdziału. Wszystkie te cechy sprawiają, iż techniki SIMS/SNMS zaopatrzone w źródła jonów C_{60}^+ mogą być z powodzeniem wykorzystane do eksperymentów profilowania głębokościowego z równoczesnym obrazowaniem powierzchni badanych próbek [WIN06].

Inną ciekawą obserwacją jest pojawienie się emisji klasterów $(C_6H_6)_n$ (Tabela 4.1). Jednak ze względu na brak jakichkolwiek wskazówek dotyczących oszacowania stabilności

oraz możliwych sposobów rozpadu tych cząstek dla μs czasów, jakie potrzebne są na ich dotarcie do detektora [POS05], bardziej szczegółowa interpretacja wyników otrzymanych dla tych klasterów zostanie w tej pracy pominięta.

Dla kryształu srebra pokrytego monowarstwą molekuł tetrameru polistyrenowego bombardowanego 15 keV pociskiem C_{60} wyniki są jeszcze mniej satysfakcjonujące (Rys. 4.16, Tabela 4.2).



Rys. 4.16 Widma masowe cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą tetrameru polistyrenowego

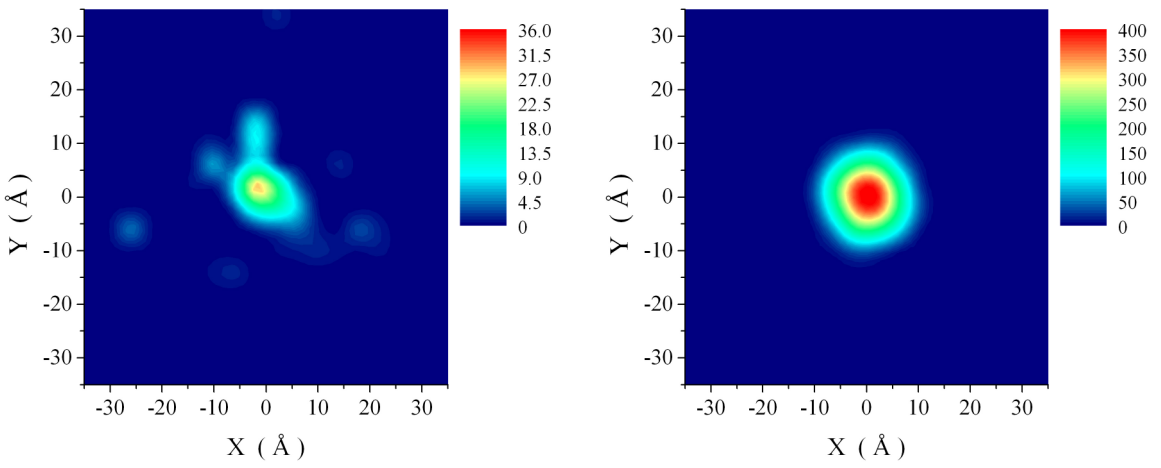
Tabela 4.2 Całkowity współczynnik rozpylenia cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą molekuł PS4 bombardowanego pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV. Ze względu na złożoność widma masowego cząstek emitowanych z układu oraz dużą liczbę obliczonych trajektorii pominięto obliczenia niepewności pomiarowych, które z punktu widzenia przeprowadzonej analizy mają drugorzędne znaczenie

Całkowity współczynnik rozpylenia	Ga	C_{60}	Wzmocnienie C_{60} / Ga
Cząstki podłoża Ag	13	241	18.5
Molekuły organiczne, w tym:	7.5	12.6	1.7
- całe molekuły PS4	5.8	4.7	0.8
- fragmenty i małe klastery	0.1	6.8	68
- duże klastery	1.2	1.1	0.9

Zmiana rozmiaru molekuły oraz jej energii wiązania do powierzchni (~2.3 eV) powoduje, iż wartość współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 wynosi zaledwie ~4.7. Przy emisji średnio ~5.8 molekuł podczas bombardowania pociskiem Ga o identycznej energii kinetycznej powoduje to, iż współczynnik wzmocnienia jest mniejszy od 1. Należy tutaj jednak zauważyć, iż wartość współczynnika wzmocnienia emisji **wszystkich cząstek**

organicznych jest znacznie wyższa i wynosi ~1.7. Oznacza to, iż efektywność emisji cząstek organicznych przez pocisk C_{60} jest porównywalna dla obu badanych układów, jednak w przypadku molekuł PS4 wzrasta efektywność fragmentacji w stosunku do monoatomowego pocisku Ga, co wynika ze znacznie większej wielkości tych molekuł (Rys. 4.16, Tabela 4.1 i Tabela 4.2). Istotna zmiana widoczna jest również dla całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek podłoża emitowanych podczas bombardowania 15 keV pociskiem C_{60}. Wartość tego współczynnika wzrasta z ~125 dla układu z trzema warstwami benzenu do ~241 dla układu zawierającego molekuły PS4. Jak stwierdzono w poprzednim rozdziale, jest to wynikiem różnicy grubości obu badanych warstw organicznych oraz gęstości upakowania molekuł.

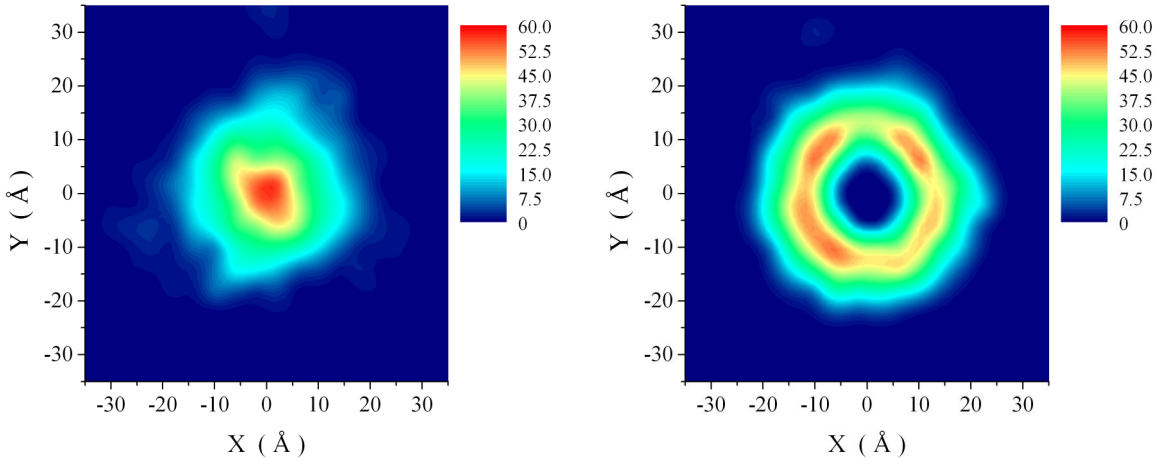
Kolejnym ważnym wynikiem, który może pozwolić na identyfikację mechanizmu desorpcji cząstek organicznych jest rozkład ich oryginalnych położeń w krysztale. Jak zostało to pokazane na Rys. 4.17 i Rys. 4.18 wykresy konturowe otrzymane dla cząstek rozpylonych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} różnią się w zależności od tego jakiego pocisku użyto do bombardowania. I tak, w przypadku 15 keV pocisku Ga (lewa strona obu rysunków) emisja zarówno fragmentów (Rys. 4.17), jak również całych molekuł C_6H_6 (Rys. 4.18) następuje głównie z obszaru zlokalizowanego w bezpośrednim sąsiedztwie punktu padania pocisku, co jest zachowaniem zupełnie charakterystycznym dla pocisków monoatomowych [CHA99].



Rys. 4.17 Rozkłady oryginalnych położeń fragmentów molekuł benzenu emitowanych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} bombardowanego pociskami Ga (lewa strona) i C_{60} (prawa strona) o energii 15 keV. Wykresy wycentrowano względem punktu padania pocisku

W przypadku bombardowania pociskiem C_{60} sytuacja jest zupełnie odmienna. Widać wprawdzie, iż podobnie jak miało to miejsce dla atomowego pocisku Ga fragmenty molekuł benzenu emitowane są z obszaru znajdującego się tuż pod uderzającym pociskiem C_{60} lub też w bezpośrednim jego sąsiedztwie, to jednak istotną obserwowaną zmianą jest różny kształt

tego obszaru, który dla tego przypadku jest większy ze względu na większy rozmiar pocisku i bardzo zbliżony do koła. Natomiast dla rozpylania całych molekuł benzenu różnice te są o wiele bardziej znaczące. W przypadku pocisku Ga obszar emisji w dalszym ciągu otacza punkt uderzenia, podczas gdy w przypadku pocisku C_{60} obszar emisji całych molekuł kształtem zbliżony jest do pierścienia otaczającego obszar emisji fragmentów molekuł (Rys. 4.18). Zatem zgodnie z analizą przeprowadzoną w rozdziale 4.1, gdzie pokazano, że mechanizm katapulty prowadzi do emisji cząstek z obszarów, których kształty mają strukturę pierścieniową można stwierdzić, iż prezentowane w tej części pracy rozkłady początkowych położeń cząstek potwierdzają, iż podczas bombardowania pociskiem C_{60} molekuły benzenu emitowane są poprzez **mechanizm katapulty**.

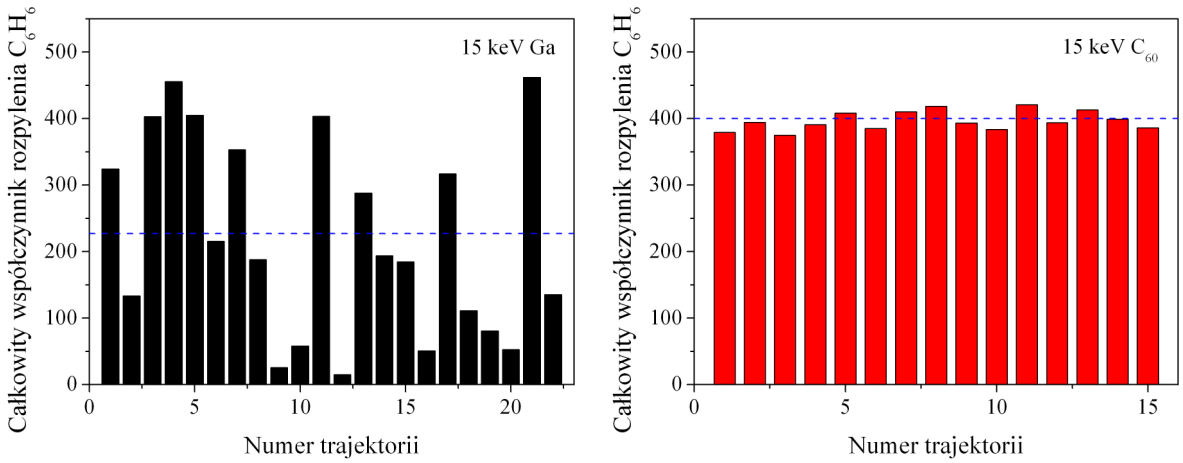


Rys. 4.18 Rozkłady oryginalnych położeń całych molekuł benzenu emitowanych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} bombardowanego pociskami Ga (lewa strona) i C_{60} (prawa strona) o energii 15 keV. Wykresy wycentrowano względem punktu padania pocisku

Również nowym i zarazem ciekawym wynikiem jest zmiana statystyki rozpylania, którą obserwuje się w przypadku bombardowania układu trzech warstw benzenu pociskiem Ga o energii 15 keV. W odróżnieniu do czystego kryształu srebra, gdzie w celu osiągnięcia satysfakcjonującej dokładności statystycznej konieczne było uruchomienie aż 300 trajektorii (patrz rozdział 3.4.1), w przypadku trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} dostateczną dokładność obliczeń otrzymuje się już dla 23 trajektorii. Odchylenie standardowe całkowitego współczynnika rozpylenia emitowanych cząstek organicznych obliczone na podstawie uzyskanych danych wynosi ~14.5% jego średniej wartości (Rys. 4.19). Dokładność tego wyniku jest porównywalna z dokładnością otrzymaną dla czystego srebra, gdzie obliczona z 300 trajektorii wartość odchylenia standardowego całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek rozpylonych z kryształu Ag stanowiła ~9.5% jego średniej wartości (patrz rozdział 3.4.1). Rezultat ten wynika z faktu, iż energia wiązania molekuł benzenu (~0.4 eV)

jest znacznie mniejsza niż energia wiązania atomów srebra w krysztale Ag{111}, która wynosi ~2.95 eV.

Dodatkowym, niemniej jednak istotnym wnioskiem, który wynika z analizy Rys. 4.19 jest stwierdzenie, iż podobnie jak miało to miejsce w przypadku bombardowania czystego kryształu srebra proces emisji molekuł w niewielkim tylko stopniu zależy od punktu padania pocisku C_{60}.



Rys. 4.19 Statystyka rozpylania wyrażona poprzez wartość całkowitego współczynnika rozpylania cząstek organicznych. Przerywaną linią oznaczono średnie wartości całkowitych współczynników rozpylenia

Ostatnim zagadnieniem, które zostanie poruszone w tej części pracy jest zbadanie wpływu warstw organicznych na efektywność rozpylania atomów i dimerów Ag. Wartość współczynnika rozpylenia atomów srebra w zależności od rodzaju naniesionej warstwy organicznej przedstawia Tabela 4.3, natomiast wartości współczynnika rozpylenia dimerów Ag dla identycznej zależności przedstawia Tabela 4.4.

Tabela 4.3 Wartości współczynnika rozpylenia atomów Ag w zależności od naniesionej warstwy organicznej i użytego pocisku

	Ag{111}	PS4/Ag{111}	C_6H_6/Ag{111}
15 keV Ga	16	9.7	7.9
15 keV C_{60}	115	81.3	47.5

Otrzymane wyniki wskazują, iż efektywność emisji cząstek podłoża maleje wraz ze wzrostem grubości i gęstości upakowania molekuł w naniesionej warstwie organicznej tak w przypadku bombardowania pociskiem Ga, jak również dla bombardowania pociskiem C_{60}.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż pomimo wyraźnego spadku emisji cząstek podłoża współczynniki rozpylenia atomów i dimerów srebra z układu pokrytego trzema warstwami molekuł benzenu bombardowanego pociskiem C_{60} są nadal stosunkowo wysokie, pomimo iż naniesiona warstwa jest już dosyć gruba i gęsta.

Tabela 4.4 Wartości współczynnika rozpylenia dimerów Ag w zależności od naniesionej warstwy organicznej i użytego pocisku

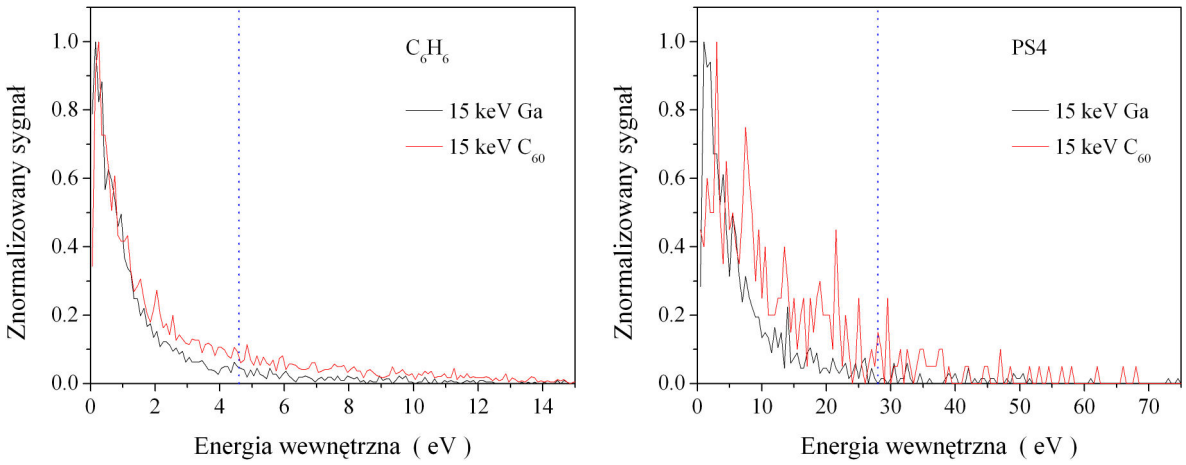
	Ag{111}	PS4/Ag{111}	C_6H_6/Ag{111}
15 keV Ga	2	1.1	1.0
15 keV C_{60}	55	33.8	20.4

4.2.1 Energia wewnętrzna molekuł organicznych i ich dysocjacja

Analizując procesy rozpylania cząstek z układów zawierających warstwy organiczne istotnym zagadnieniem, na które należy zwrócić uwagę jest energia wewnętrzna i związana z nią stabilność emitowanych molekuł organicznych oraz ich ewentualna fragmentacja. Jak wspomniano, molekuły benzenu i tetrameru polistyrenowego traktuje się jako stabilne, jeśli ich energie wewnętrzne nie przekraczają pewnych wartości granicznych, które wynoszą odpowiednio 4.6 i 28 eV [DEL00.1].

Analiza rozkładu energii wewnętrznej całych molekuł C_6H_6 emitowanych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} (Rys. 4.20) wskazuje, iż ~9% i ~21% z tych molekuł w przypadku bombardowania odpowiednio pociskiem Ga i C_{60} posiada energię wewnętrzną wyższą od założonego progu dysocjacji [POS05, CZE06.2]. W rezultacie prowadzi to do zmniejszenia współczynnika wzmocnienia emisji całych molekuł benzenu z wartości ~2.0 do ~1.8, a tym samym do zmniejszenia współczynnika wzmocnienia emisji wszystkich cząstek organicznych z wartości ~1.8 do ~1.6 [POS05]. Identyczna analiza, którą przeprowadzono dla kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą polistyrenu tetramerowego pokazuje, iż procentowy udział molekuł PS4 o energii wewnętrznej przekraczającej próg dysocjacji (28 eV) wynosi odpowiednio ~5% dla monoatomowego pocisku Ga oraz ~14% dla pocisku C_{60} mających tą samą energię początkową (15 keV). Efektywnie prowadzi to do niewielkiego spadku wartości współczynnika wzmocnienia emisji całych molekuł PS4 z ~0.8 do ~0.7, ale nie wpływa na wartość współczynnika wzmocnienia emisji wszystkich cząstek organicznych, która nadal wynosi ~1.7.

Podczas bombardowania część energii pocisku C_{60} deponowana jest w atomach powstającego krateru i jego sąsiedztwie, do którego należą również atomy, które oddziałując bezpośrednio z molekułami organicznymi przekazują im tą energię kinetyczną. W pracy Chatterjee i in. pokazano, iż istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy energią kinetyczną a energią wewnętrzną emitowanych molekuł organicznych [CHA99]. Zatem łącząc ze sobą obydwa fakty można stwierdzić, iż obserwowany powyżej efekt wynika stąd, iż pocisk C_{60} prowadzi do emisji bardziej wzbudzonych molekuł.



Rys. 4.20 Rozkład energii wewnętrznej molekuł benzenu i tetrameru polistyrenowego emitowanych podczas bombardowania pociskami C_{60} i Ga o enegiach 15 keV. Pionowe linie przerywane oznaczają energie progowe rozpadu tych molekuł [DEL00.1]

Procedura eliminacji molekuł, które podlegają procesowi fragmentacji na drodze do detektora w oparciu o metodę progowej wartości energii wewnętrznej wymaga obliczenia wartości tej energii dla wszystkich analizowanych molekuł. W niniejszej pracy obliczenia te wykonywane są zgodnie ze wzorem [TAY95, DEL00.1]:

$$E_{\text{int}} = V(r_{ij}) + KE(r_{ij}) - V_{eq} \qquad (4.2)$$

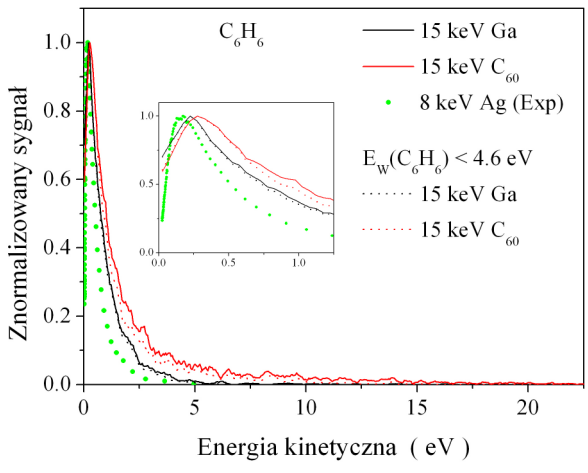
gdzie E_{int} to energia wewnętrzna cząstki, $V(r_{ij})$ i $KE(r_{ij})$ to odpowiednio końcowa energia potencjalna i kinetyczna molekuły liczona względem środka jej masy, natomiast V_{eq} to równowagowa energia potencjalna tej cząstki w próżni. Istotnym mankamentem tej metody jest całkowity brak informacji o tym, na co dane molekuły się rozpadają. W rezultacie widma masowe pokazane na Rys. 4.15 i Rys. 4.16 mogą różnić się od tych, które mogłyby być zarejestrowane przez urządzenia pomiarowe w układach eksperymentalnych [POS05].

4.3 Rozkłady energii kinetycznej rozpylonych cząstek

Ze względu na dużą różnorodność cząstek emitowanych z obu badanych układów analizę rozkładów energii kinetycznej otrzymanych dla pocisków Ga i C_{60} podzielono na trzy części zgodnie z rodzajem emitowanych cząstek według następującej kolejności – całe molekuły organiczne, fragmenty oraz cząstki metalicznego podłoża. Ze względu na fakt, iż w eksperymentach SIMS/SNMS istnieje możliwość rejestracji cząstek tylko o określonej masie spośród wszystkich fragmentów wybrano tylko cząstkę C_2H_2, ponieważ jej współczynnik rozpylenia jest najwyższy spośród wszystkich emitowanych fragmentów we wszystkich analizowanych przypadkach.

4.3.1 Całe molekuły organiczne

Rozkłady energii kinetycznej całych molekuł benzenu, które zostały wyemitowane podczas bombardowania pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV przedstawia Rys. 4.21. Łatwo zauważyć, iż kształty rozkładów otrzymane dla obu padających pocisków są do siebie bardzo zbliżone, oraz że maksima wszystkich krzywych występują w okolicy ~0.25 eV.



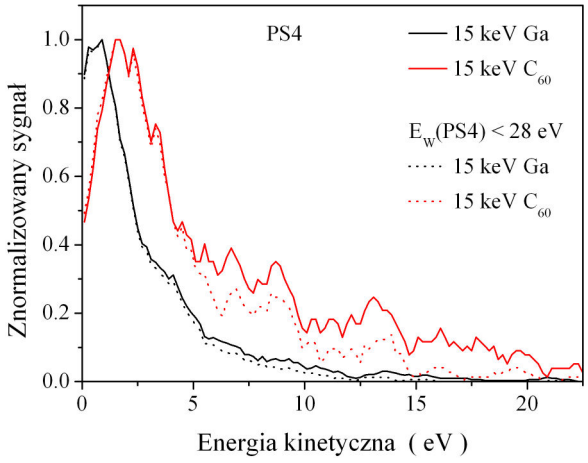
Rys. 4.21 Rozkłady energii kinetycznej molekuł C_6H_6 emitowanych podczas bombardowania pociskami Ga (czarny) i C_{60} (czerwony) o energii 15 keV. Linią kropkowaną oznaczono rozkłady otrzymane dla molekuł mających energie wewnętrzne niższe od energii progu dysocjacji, natomiast zielony wykres punktowy jest wynikiem otrzymanym ekspetymentalnie [MES02]

Istotną różnicę stanowi jednak względny udział wysokoenergetycznych cząstek w obu badanych przypadkach, który dla pocisku C_{60} jest znacznie wyższy. Jest to bezpośrednim

wynikiem odmiennego charakteru procesów prowadzących do rozpylania molekuł benzenu podczas bombardowania tymże pociskiem, a równocześnie stanowi potwierdzenie, iż procesy te są o wiele bardziej energetyczne niż w przypadku bombardowania pociskiem Ga. Należy również zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż podczas bombardowania klasterem C_{60} duża liczba wspomnianych powyżej wysokoenergetycznych molekuł C_6H_6 ma energię wewnętrzną wyższą niż wartość przewidziana jako próg dysocjacji i najprawdopodobniej rozpadnie się na drodze do detektora (linie kropkowane na Rys. 4.21, rozdział 4.2.1). W rezultacie prowadzi to do redukcji wysokoenergetycznej części otrzymanych rozkładów energii kinetycznej i wynika z proporcjonalności energii kinetycznej i wewnętrznej emitowanych cząstek organicznych [CHA99]. Efekt ten zaobserwowano również podczas bombardowania monowarstwy benzenu naniesionej na kryształ Ag monoatomowymi pociskami Ar [CHA99].

Dodatkowym widmem, które pokazano na Rys. 4.21 jest rozkład energii kinetycznej emitowanych całych molekuł C_6H_6 otrzymany w eksperymencie, w którym wielowarstwa benzenu bombardowana była atomowym pociskiem Ar o energii 8 keV [MES02]. Biorąc pod uwagę różnice w rodzaju oraz energii użytego pocisku, można stwierdzić, iż otrzymane w modelowaniu komputerowym widma energii kinetycznej są w zadowalającym stopniu zgodne z przedstawionym rozkładem zarejestrowanym doświadczalnie [POS05].

Rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 zarejestrowanych podczas bombardowania pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV przedstawiono na Rys. 4.22.



Rys. 4.22 Rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 emitowanych podczas bombardowannia pociskami Ga (czarny) i C_{60} (czerwony) o energii 15 keV. Linią przerywaną oznaczono rozkłady otrzymane dla molekuł mających energie wewnętrzne niższe od energii progu dysocjacji

Istotne zmiany, jakie można zaobserwować w porównaniu do przedstawionych powyżej widm otrzymanych dla całych molekuł benzenu, to przede wszystkim o wiele większy względny udział emisji molekuł wysokoenergetycznych widoczny zarówno dla

bombardowania pociskiem Ga jak i pociskiem C_{60}, co dobitnie świadczy, iż ze względu na znacznie wyższą energię wiązania molekuł PS4 do powierzchni potrzeba więcej energii by molekuły te oderwały się od metalu. Potwierdza to tezę, iż procesy prowadzące do emisji molekuł PS4 są znacznie bardziej energetyczne niż w przypadku słabo związanych molekuł C_6H_6.

Drugą istotną różnicą jest wyraźne przesunięcie maksimum rozkładu molekuł PS4 zarejestrowanych podczas bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} w stosunku do maksimum otrzymanego dla bombardowania pociskiem Ga w kierunku wyższych wartości energii kinetycznej, co z kolei potwierdza, iż podobnie jak miało to miejsce w przypadku benzenu, procesy prowadzące do emisji całych molekuł PS4 w przypadku klastera C_{60} są bardziej energetyczne niż w przypadku monoatomowego Ga.

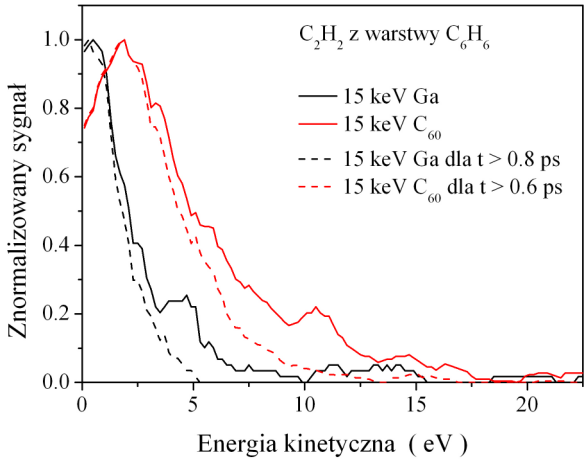
Analizując z kolei widma energii kinetycznej tylko tych molekuł PS4, których energia wewnętrzna była niższa niż zakładany próg dysocjacji (linie kropkowane na Rys. 4.22), można stwierdzić, iż wysokoenergetyczne molekuły PS4 emitowane podczas bombardowania pociskiem C_{60} są o wiele bardziej niestabilne niż w przypadku bombardowania pociskiem Ga co w rezultacie oznacza, iż większa ich liczba najprawdopodobniej rozpadnie się na drodze do detektora. Bezpośrednim efektem działania tego zjawiska jest spadek efektywności procesu rozpylania całych molekuł PS4, co zostało już przedyskutowane w rozdziale 4.2.1.

4.3.2 Fragmenty molekuł organicznych – cząstki C_2H_2

Rozkłady energii kinetycznej molekuł C_2H_2 pochodzących z fragmentacji molekuł benzenu emitowanych podczas bombardowania pociskami C_{60} i Ga o energii 15 keV zostały przedstawione na Rys. 4.23. Podobnie jak w przypadku emisji całych molekuł, maksimum rozkładu, który otrzymano dla pocisku C_{60} jest przesunięte w stronę wyższych wartości energii kinetycznej w stosunku do maksimum rozkładu otrzymanego dla monoatomowego pocisku Ga, co pokazuje, iż procesy prowadzące do emisji fragmentów molekuł organicznych podczas bombardowania klasterem C_{60} są znacznie bardziej energetyczne niż w przypadku bombardowania atomem Ga.

Analizując ewolucję czasową układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} oraz zniszczenia dokonywane przez padający pocisk C_{60} (rozdział 4.1), postawiono hipotezę mówiącą, iż w pierwszej fazie ruchu cząstek, podczas której klaster ten penetruje warstwę organiczną emitowana jest duża liczba wysokoenergetycznych fragmentów. Aby w

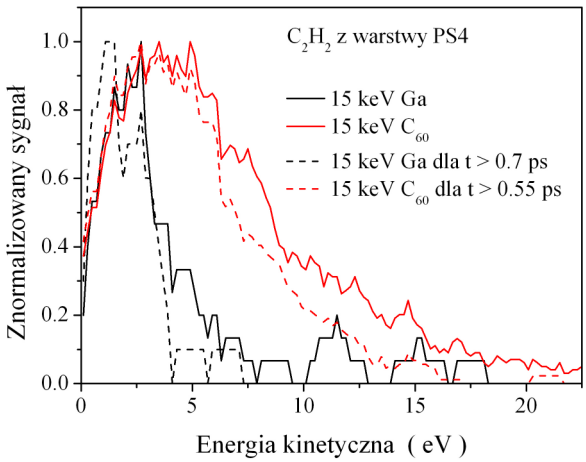
pełni udowodnić tą tezę wyliczono rozkłady energii kinetycznej cząstek C_2H_2 rejestrowanych po czasie t > 0.8 ps, przy którym obserwuje się maksimum detekcji tych cząstek (Rys. 4.23).



Rys. 4.23 Rozkłady energii kinetycznej cząstek C_2H_2 będących fragmentami molekuł C_6H_6 emitowanych podczas bombardowania pociskami Ga (czarny) i C_{60} (czerwony) o energii 15 keV. Linią przerywaną oznaczono rozkłady otrzymane dla fragmentów emitowanych po czasie, dla którego zaobserwowano najwyższe wartości detekcji tych cząstek (Rys. 4.6 i Rys. 4.8)

Dla porównania analogiczny rozkład wyznaczono dla fragmentów emitowanych podczas bombardowania pociskiem Ga dla czasu t > 0.6 ps. Jak łatwo zauważyć otrzymane w ten sposób rozkłady energetyczne pozbawione są w dużej mierze części wysokoenergetycznej, co dowodzi, iż istotnie w pierwszym etapie trwania symulacji emitowane są głównie fragmenty molekuł benzenu mające wysokie energie kinetyczne. Ponadto efekt ten jest o wiele silniejszy w przypadku bombardowania pociskiem C_{60}, co niewątpliwie wynika z różnicy ilości energii deponowanej w warstwie organicznej, która dla tego pocisku wynosi ~8.8 keV, podczas gdy dla monoatomowego pocisku Ga wynosi zaledwie ~0.4 keV.

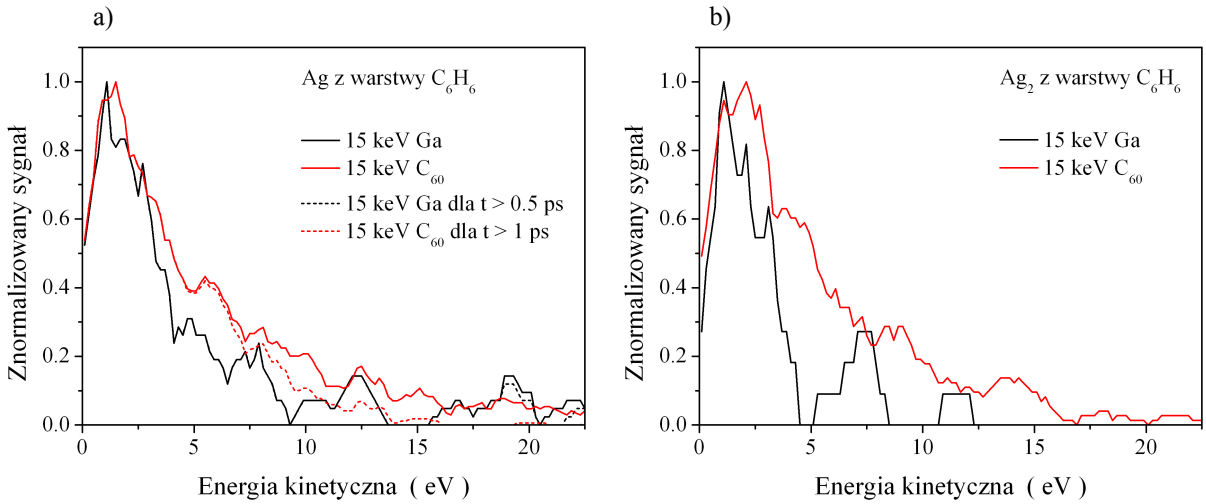
Sytuacja zmienia się, gdy warstwa molekuł benzenu zastąpiona została monowarstwą molekuł tetrameru polistyrenowego (Rys. 4.24). Zmiana wielkości molekuł, ich gęstości upakowania na powierzchni oraz energii wiązania do metalicznego podłoża powoduje, iż maksimum rozkładu energii kinetycznej emitowanych fragmentów przesuwa się w stronę wyższych energii zarówno dla bombardowania 15 keV C_{60}, jak również dla bombardowania atomem Ga o tej samej energii. Przesunięcie to jest jednak stosunkowo niewielkie w porównaniu do maksimów obserwowanych dla przypadku trzech warstw benzenu. Bardziej widoczna różnica dotyczy natomiast wysokoenergetycznej części widma, co świadczy o tym, iż fragmenty emitowane z układu, w którym monowarstwę molekuł PS4 naniesiono na kryształ Ag{111}, mają znacznie wyższe energie niż fragmenty emitowane z układu z trzema warstwami benzenu, co niewątpliwie spowodowane jest przede wszystkim zmianą energii wiązania molekuł do powierzchni srebra.



Rys. 4.24 Rozkłady energii kinetycznej cząstek C_2H_2 będących fragmentami molekuł PS4 emitowanych podczas bombardowania pociskami Ga (czarny) i C_{60} (czerwony) o energii 15 keV. Linią przerywaną oznaczono rozkłady otrzymane dla fragmentów emitowanych po czasie, dla którego zaobserwowano najwyższe natężenie detekcji tych cząstek (Rys. 4.13 i Rys. 4.14)

4.3.3 Cząstki podłoża

Ostatnim typem cząstek emitowanych podczas bombardowania pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV z obu badanych układów są cząstki metalicznego podłoża, które rozpylane są zarówno w postaci monoatomowej, jak również klastrowej (Ag_n). Ponieważ jednak względny udział emisji klasterów większych od Ag_2 w przypadku bombardowania pociskiem Ga, jest znikomy ($Y < 0.5$), analizę porównawczą rozkładów energii kinetycznej ograniczono tylko do cząstek Ag i Ag_2 w obu badanych przypadkach (Rys. 4.25 i Rys. 4.26).



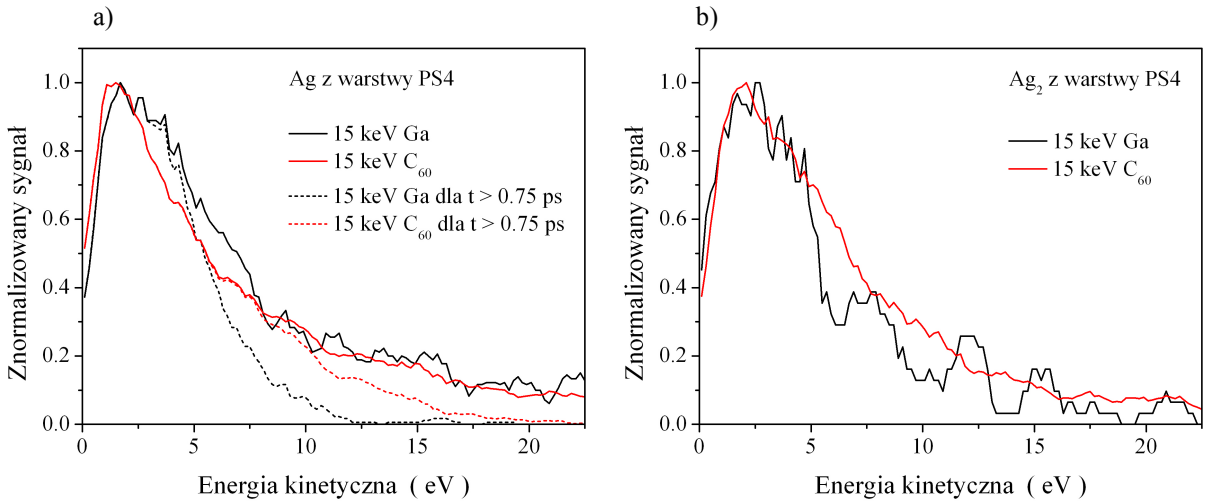
Rys. 4.25 Znormalizowany rozkład energii kinetycznej a) atomów oraz b) dimerów srebra emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego trzema warstwami benzenu, który bombardowano pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV

Dla kryształu Ag{111} pokrytego trzema warstwami benzenu można zauważyć, iż zarówno maksima rozkładów energetycznych otrzymanych dla atomów srebra emitowanych podczas bombardowania pociskami Ga i C_{60}, jak również ich przebieg są do siebie zbliżone (Rys. 4.25a). Wartość energii kinetycznej, dla której występują owe maksima wynosi ~1 eV i jest porównywalna dla obu badanych pocisków. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku rozkładów energii kinetycznej całych molekuł benzenu oraz ich fragmentów (Rys. 4.21 i Rys. 4.23), również i tutaj obserwuje się zanik wysokoenergetycznej części widma dla atomów Ag rejestrowanych podczas bombardowania pociskiem C_{60} po czasie ~1 ps, który odpowiada maksimum ich detekcji. Oznacza to, iż emisja wysokoenergetycznych atomów metalicznego podłoża następuje również w pierwszej fazie procesu rozpylania, podczas której cząstki rozpylane są głównie w wyniku bezpośredniego oddziaływania z atomami bombardującego pocisku C_{60} (patrz rozdział 4.1).

Dla rozpylonych dimerów srebra sytuacja wydaje się być zupełnie podobna, jak w przypadku atomów, na co względnie wskazuje niskoenergetyczna część rozkładów energii kinetycznej (Rys. 4.25b). Jednak ze względu na słabą statystykę rozkładu otrzymanego dla 15 keV pocisku Ga, pełne potwierdzenie tego podobieństwa nie jest możliwe bez wykonania dodatkowych obliczeń, toteż pozostanie ono bez dalszego komentarza. Porównując natomiast rozkłady energetyczne atomów i dimerów srebra, które zostały wyemitowanych podczas bombardowania pociskiem C_{60} łatwo zauważyć, iż maksimum rozkładu dla rozpylonych dimerów jest wyraźnie przesunięte w stronę wyższych energii kinetycznych w porównaniu do maksimum obserwowanego dla emitowanych atomów Ag. Efektywnie oznacza to, iż proces prowadzący do emisji dimerów jest bardziej energetyczny niż proces prowadzący do emisji atomów Ag.

Znormalizowane rozkłady energii kinetycznej atomów i dimerów Ag emitowanych z kryształu srebra z naniesioną monowarstwą molekuł PS4, bombardowanego pociskami Ga i C_{60} o energii początkowej 15 keV przedstawiono na Rys. 4.26. Pierwszą istotną różnicą, jaką można zaobserwować dla tego układu, w porównaniu do bombardowania kryształu Ag pokrytego benzenem, to przede wszystkim znaczny wzrost emisji wysokoenergetycznych cząstek srebra zarówno dla bombardowania klasterem C_{60}, jak również atomem Ga. Jest to spowodowane znacznym zmniejszeniem się grubości warstwy organicznej, dzięki czemu uderzające pociski znacznie szybciej i o wiele bardziej efektywnie deponują swoją energię w metalicznym podłożu. Proces ten występuje głównie w pierwszej fazie trwania ruchu, o czym świadczą rozkłady energii kinetycznej cząstek, które zostały wyemitowane po czasie odpowiadającym maksimum emisji, który w tym wypadku wynosi ~0.75 ps (linie przerywane na Rys. 4.26). Druga obserwowana zmiana, która również stanowi potwierdzenie faktu, iż

procesy emisji cząstek podłoża są o wiele bardziej energetyczne w przypadku układu z molekułami PS4 jest przesunięcie maksimum otrzymanych rozkładów średnio o ponad 0.5 eV w kierunku wyższych energii kinetycznych osiągając wartość ~1.7 eV dla emitowanych atomów oraz ~2.5 eV dla dimerów Ag.



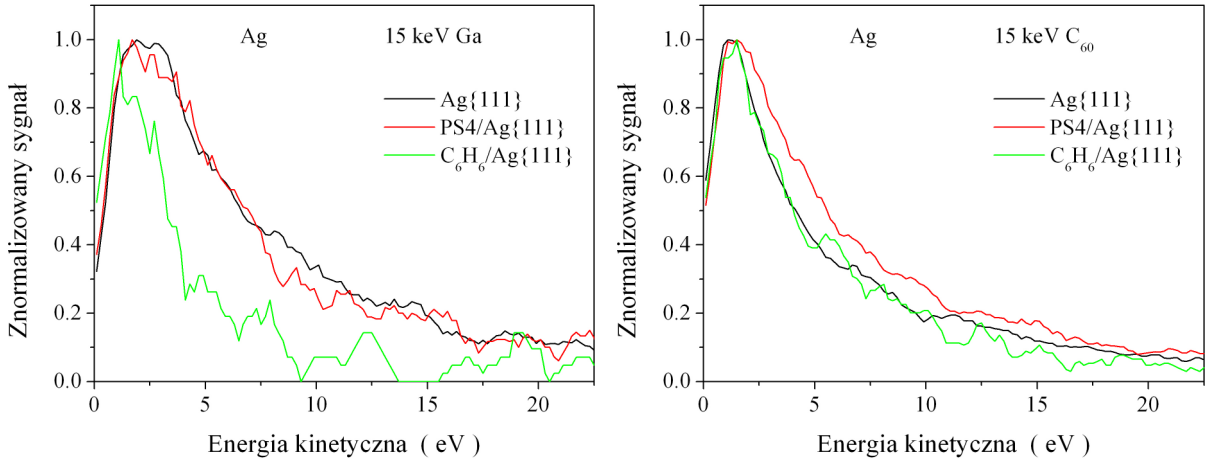
Rys. 4.26 Znormalizowany rozkład energii kinetycznej a) atomów oraz b) dimerów Ag emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą molekuł PS4, który bombardowano pociskami Ga i C_{60} o energii 15 keV

Istotnym zagadnieniem, które należy poruszyć na zakończenie tego rozdziału jest porównanie rozkładów energii kinetycznej cząstek Ag emitowanych z wszystkich dotychczas badanych układów. Analiza ta da odpowiedź na pytanie: jak naniesione warstwy molekuł organicznych wpływają na dynamikę emisji atomów i dimerów Ag.

Jak pokazano na Rys. 4.27 rozkład energii kinetycznej, który zarejestrowano dla atomów srebra emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego warstwą benzenu, który bombardowano pociskiem Ga wyróżnia się na tle pozostałych rozkładów. Obserwowany drastyczny spadek emisji atomów sAg o wyższych energiach kinetycznych jest wynikiem sporej grubości warstwy i stosunkowo dużej gęstości upakowania molekuł benzenu. Efekt ten widać również w omawianej w rozdziale 4.2 efektywności emisji cząstek. W przypadku kryształu pokrytego monowarstwą molekuł PS4 bombardowanego pociskiem Ga rozkład energii kinetycznej atomów srebra jest podobny do rozkładu otrzymanego dla czystego kryształu Ag{111}.

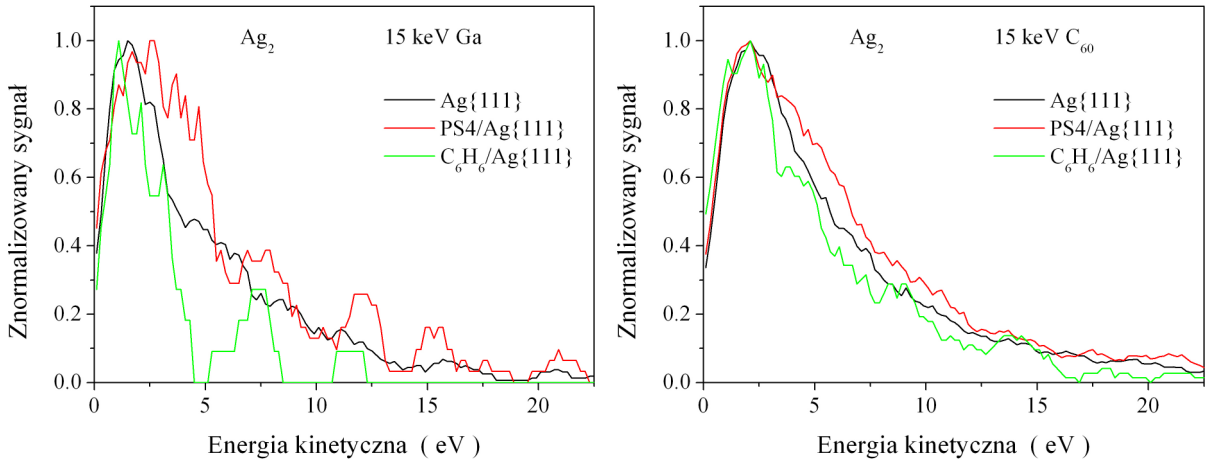
Sytuacja w przypadku bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} jest zupełnie inna. Tutaj wszystkie rozkłady energii kinetycznej emitowanych atomów srebra są do siebie bardzo podobne, a ich maksima lokalizowane są praktycznie przy tej samej wartości, która wynosi ~1.5 eV. Jedynie w przypadku cienkiej warstwy molekuł PS4 widać niewielki względny

wzrost liczby atomów o wyższych energiach kinetycznych jednak nie jest to jakaś drastyczna różnica, która warta byłaby poświęcenia większej uwagi.



Rys. 4.27 Porównanie rozkładów energii kinetycznej atomów Ag emitowanych z czystego kryształu srebra oraz kryształu srebra pokrytego warstwami benzenu i tetrameru polistyrenowego, które bombardowano pociskami Ga iC_{60} o energii 15 keV

Rozkłady energii kinetycznej emitowanych dimerów przedstawiono z kolei na Rys. 4.28. Można zauważyć, iż w tym przypadku sytuacja jest zupełnie podobna do tej, która miała miejsce dla rozkładów energii kinetycznej emitowanych atomów przedstawionych powyżej.



Rys. 4.28 Porównanie rozkładów energii kinetycznej dimerów srebra emitowanych z czystego kryształu srebra oraz kryształu srebra pokrytego warstwami benzenu i tetrameru polistyrenowego, które bombardowano pociskami Ga iC_{60} o energii 15 keV

Dla bombardowania 15 keV pociskiem Ga widać duży względny spadek liczby emitowanych dimerów o wysokich energia kinetycznych względem pozostałych badanych układów. Z kolei dla przypadku kryształu srebra z naniesioną warstwą molekuł PS4 obserwuje się niewielki wzrost względnej liczby dimerów o wyższych energiach. Należy jednak pamiętać, iż liczba

emitowanych dimerów z obu układów zawierających warstwy organiczne jest bardzo mała (patrz rozdział 4.2), a zatem efekty te mogą raczej wynikać ze słabej statystyki obliczeń, niż być wynikiem procesów zachodzących podczas bombardowania 15 keV pociskiem Ga.

Podczas bombardowania pociskiem C_{60} sytuacja jest równie klarowna co w przypadku rozkładów energii kinetycznej emitowanych atomów srebra. Poza ogólnym spadkiem liczby rozpylonych dimerów wraz ze wzrostem grubości naniesionej warstwy organicznej (rozdział 4.2) nie da się zauważyć praktycznie żadnych większych różnic w ich rozkładach energii kinetycznej w żadnym z analizowanych układów. Co więcej maksimum wszystkich tych rozkładów przypada prawie dla tej samej wartości energii kinetycznej wynoszącej ~2.1 eV.

4.4 Rozkłady kątowe i kierunkowość rozpylania

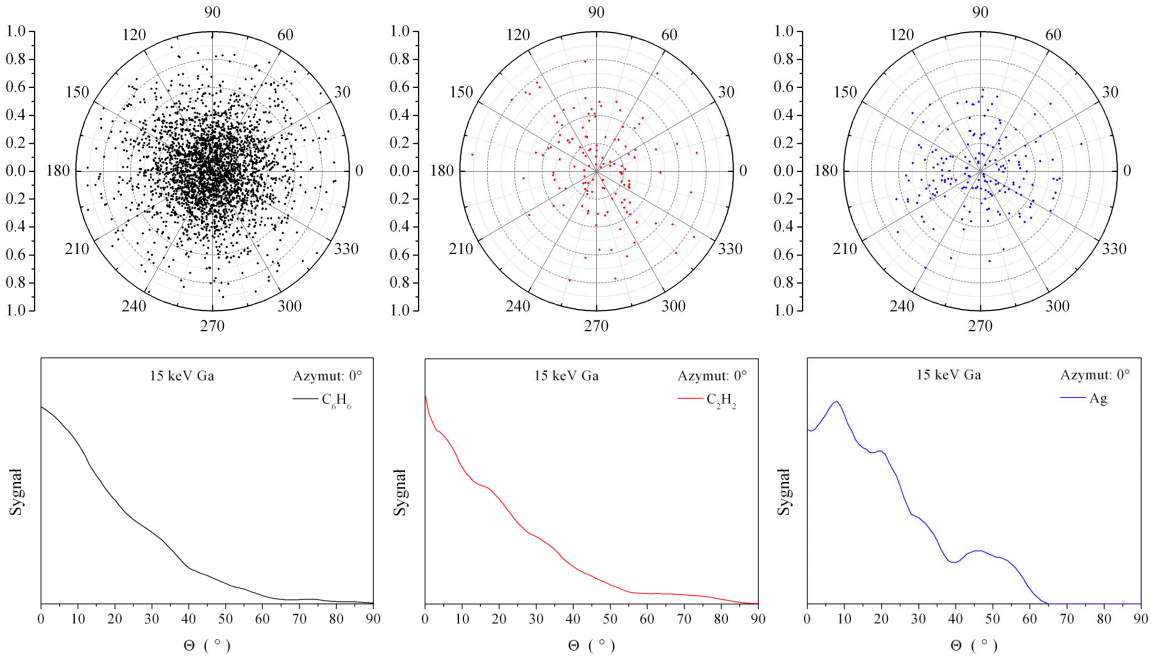
Opis dynamiki procesów rozpylania bazujący tylko na analizie rozkładów energii kinetycznej emitowanych cząstek jest opisem niekompletnym. Jak wspomniano w rozdziale 3.6, z eksperymentalnego punktu widzenia ważne jest, aby przeprowadzona została również analiza kierunków emisji czyli rozkładów kątowych rozpylonych cząstek, czemu poświęcony jest poniższy rozdział tej pracy. Należy zwrócić uwagę, iż analiza wszystkich rozkładów punktowych i kątowych emitowanych fragmentów przedstawiona zostanie dla cząstki C_2H_2, która, jak już wspomniano, ma najwyższą wartość współczynnika rozpylenia spośród wszystkich emitowanych fragmentów dla bombardowania każdym z wybranych pocisków. Ponadto we wszystkich analizowanych przypadkach polarne rozkłady kątowe przedstawione zostaną dla kąta azymutalnego wynoszącego 0° (patrz Rys. 3.2).

4.4.1 Kryształ Ag{111} pokryty trzema warstwami benzenu

Przestrzenne rozkłady cząstek emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego trzema warstwami molekuł benzenu, który bombardowano pociskiem Ga o energii 15 keV wraz z odpowiadającymi im polarnymi rozkładami kątowymi przedstawiono na Rys. 4.29. Jak można się było tego spodziewać wszystkie rodzaje cząstek rozpylane są głównie pod kątami bardzo zbliżonymi do kierunku normalnego do powierzchni. Jest to bezpośrednim wynikiem procesów, jakie zachodzą podczas bombardowania pociskiem monoatomowym (rozdział 4.1). Podobne efekty obserwowano zarówno w eksperymentach [CHA98, MES00, VAN00], jak

również w symulacjach komputerowych [CHA99], w których badano kryształ srebra pokryty monowarstwą benzenu.

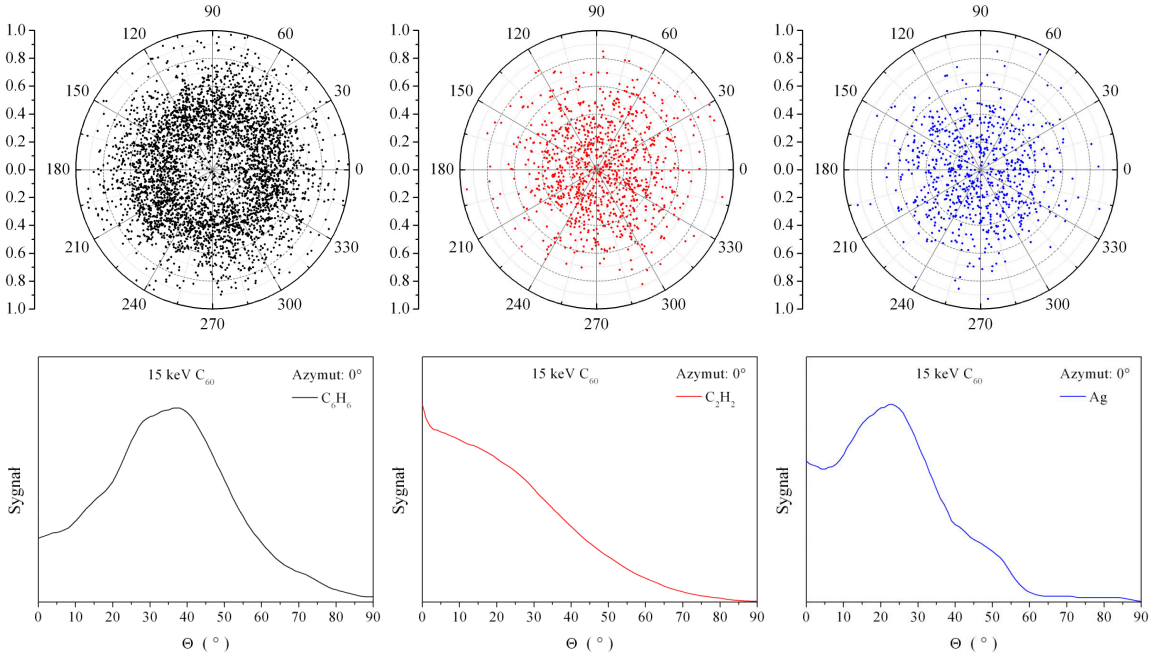
O ile sytuacja w przypadku bombardowania pociskiem Ga jest mało interesująca, o tyle wykorzystanie klastera C_{60} dostarcza zupełnie nowych i ciekawych wyników (Rys. 4.30). Jak już to zostało częściowo pokazane w rozdziałach 4.1 i 4.2, rozpylanie całych molekuł benzenu podczas bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} następuje poprzez działanie tzw. mechanizmu katapulty polegającego na emisji cząstek organicznych poprzez kolektywne oddziaływanie z atomami powstającego w podłożu krateru. Zgodnie z postawioną w rozdziale 4.1 tezą, cząstki, które emitowane są poprzez ten mechanizm oprócz pierścieniowego ułożenia swoich oryginalnych położeń powinny charakteryzować się kierunkami rozpylania odbiegającymi od normalnej do powierzchni bombardowanej próbki. Przedstawiony rozkład kątowy rozpylonych molekuł C_6H_6 potwierdza tą tezę, a jego analiza wskazuje, iż wartość kąta, przy którym występuje maksimum emisji całych molekuł C_6H_6 wynosi ~40°.



Rys. 4.29 Przestrzenne rozkłady molekuł benzenu (czarny), cząstek C_2H_2 (czerwony) oraz atomów Ag (niebieski) emitowanych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} podczas bombardowania pociskiem Ga o energii 15 keV wraz z odpowiadającymi im polarnymi rozkładami kątowymi wyznaczonymi wzdłuż kąta azymutalnego równego 0°

Dalsza analiza otrzymanych rozkładów pokazuje, iż podobnie jak miało to miejsce w przypadku bombardowania monoatomowym pociskiem Ga, maksimum emisji fragmentów molekuł benzenu przypada dla kątów zbliżonych do normalnej do powierzchni, co jest wynikiem bezpośredniego oddziaływania padającego pocisku C_{60} z molekułami warstwy organicznej. Odmienna nieco sytuacja występuje natomiast w przypadku atomów srebra, dla

których preferowany kierunek rozpylania nachylony jest średnio ~20° w stosunku do normalnej do powierzchni. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, iż pierwsze atomy podłoża, które poruszają się w kierunku próżni nie opuszczają próbki, ponieważ oddziałują z leżącymi powyżej molekułami benzenu. W miarę upływu czasu powstająca wewnątrz warstwy organicznej fala uderzeniowa odsuwa molekuły benzenu dalej od punktu padania pocisku (patrz rozdział 4.1), otwierając tym możliwość rozpylania atomów metalicznego podłoża. Zjawisko przesuwania molekuł zaobserwowano również podczas bombardowania cienkich warstw lodu naniesionych na kryształ srebra jonami C_{60}^{+} o energii 20 keV [SZA06].

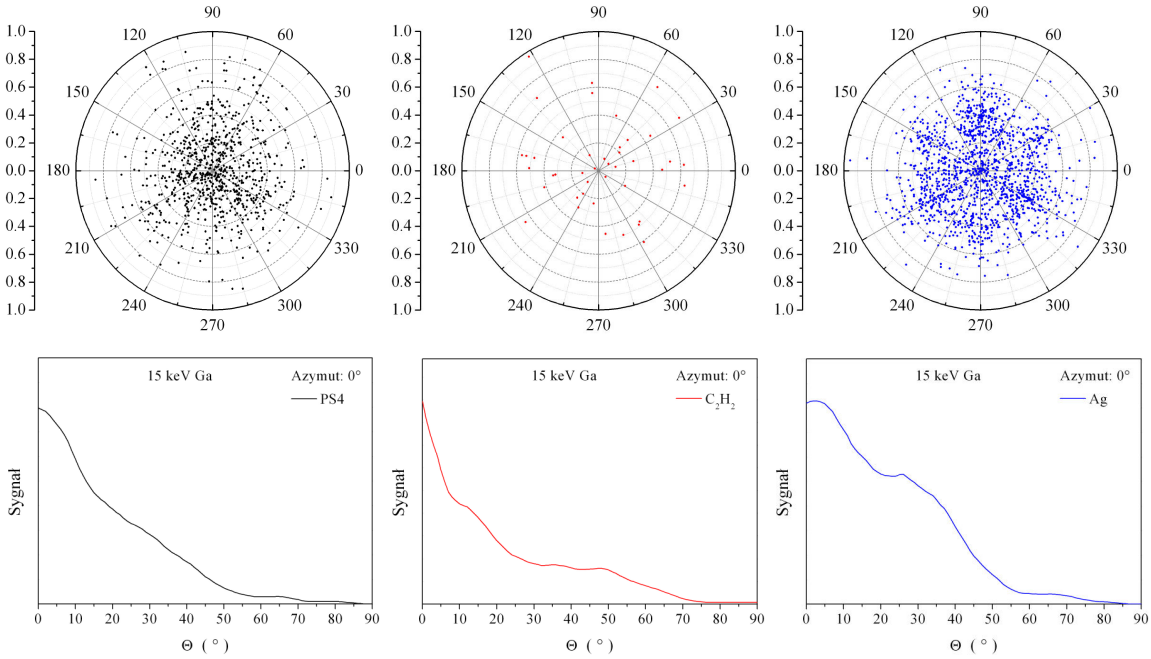


Rys. 4.30 Przestrzenne rozkłady molekuł benzenu (czarny), cząstek C_2H_2 (czerwony) oraz atomów Ag (niebieski) emitowanych z układu trzech warstw benzenu naniesionych na kryształ Ag{111} podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energii 15 keV wraz z odpowiadającymi im polarnymi rozkładami kątowymi wyznaczonymi wzdłuż kąta azymutalnego równego 0°

Ostatnim zagadnieniem, na które należy zwrócić szczególną uwagę jest fakt, iż zarówno w przypadku bombardowania monoatomowym pociskiem Ga, jak również dla bombardowania klasterem C_{60} wszystkie rozkłady przestrzenne cząstek organicznych wykazują **dużą izotropowość**. O ile z punktu widzenia symulacji komputerowych nie ma to większego znaczenia, o tyle dla osób zajmujących się eksperymentami jest to zagadnienie dość ważne. Duża izotropowość emisji molekuł benzenu ułatwia bowiem konfigurowanie układów eksperymentalnych, dając możliwość ustawienia detektora pod dowolnie wybranym kątem azymutalnym. Ograniczenie stanowi natomiast wybór kąta polarnego, pod którym należy ustawić detektor, aby rejestrować jak najmocniejszy sygnał. Zgodnie z wynikami przedstawionymi w tej części pracy kąt ten wynosi ~40° w stosunku do kierunku normalnego do powierzchni badanej próbki.

4.4.2 Kryształ Ag{111} z naniesioną monowarstwą molekuł PS4

Przestrzenne rozkłady rejestrowanych cząstek, które zostały wyemitowane z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą molekuł PS4 podczas bombardowania 15 keV pociskiem Ga wraz z odpowiadającymi im rozkładami kątowymi przedstawiono na Rys. 4.31.

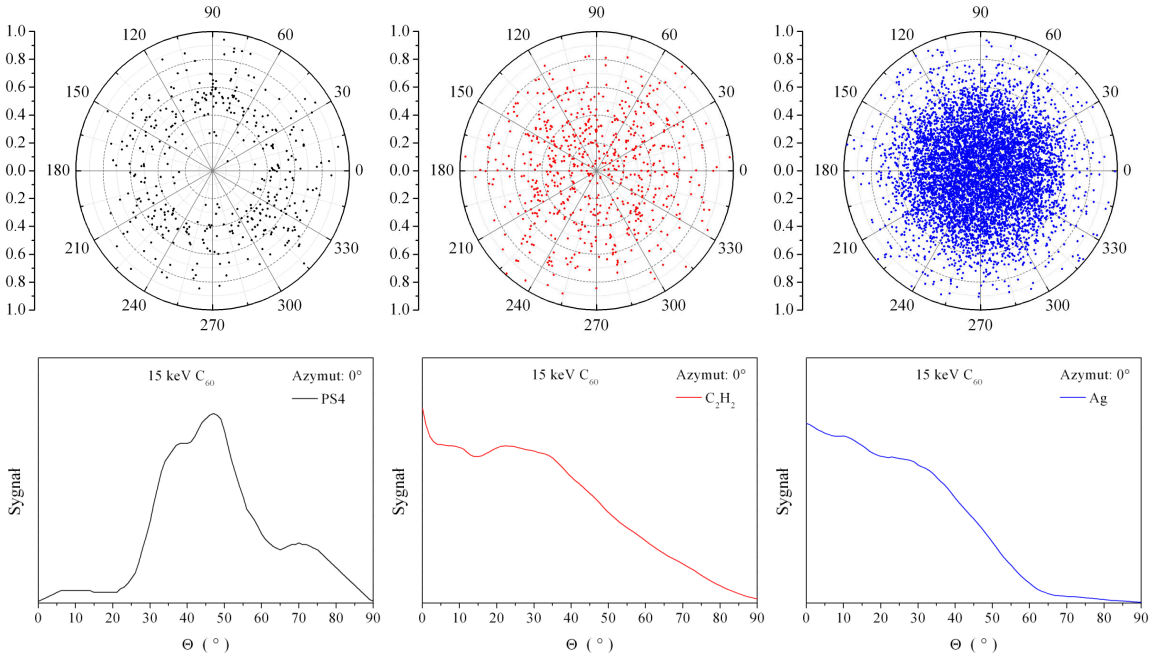


Rys. 4.31 Przestrzenne rozkłady molekuł PS4 (czarny), cząstek C_2H_2 (czerwony) oraz atomów Ag (niebieski) emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą PS4 bombardowanego pociskiem Ga o energii 15 keV wraz z odpowiadającymi im rozkładami kątowymi wyznaczonymi wzdłuż kąta azymutalnego równego 0°

Pierwszą istotną zmianą jaką można zaobserwować w porównaniu do układu zawierającego molekuły benzenu, to bardzo widoczne zmniejszenie efektywności rozpylania zarówno całych molekuł ograniczanych, jak również ich fragmentów. Jak zostało to już szerzej opisane w rozdziale 4.2, jest to wynikiem znacznie mniejszej gęstości upakowania molekuł PS4 na powierzchni wybranego kryształu srebra oraz ich znacznie większej energii wiązania do tej powierzchni. Podobnie jednak, jak miało to miejsce w przypadku benzenu, wartości kątów, dla których obserwowane jest maksimum rozpylania całych molekuł PS4 oraz ich fragmentów nadal pozostaje zbliżony do kąta normalnego do powierzchni badanej próbki. Drugą istotną zmianą jest zwiększona emisja atomów podłoża (patrz rozdział 4.2), dla których punktowy rozkład emisji oraz otrzymane rozkłady kątowe bardziej przypominają obraz obserwowany dla czystego kryształu srebra (Rys. 3.34) niż dla kryształu pokrytego trzema warstwami benzenu (Rys. 4.29). Wynika to ze zmiany grubości warstwy organicznej oraz wspomnianej powyżej gęstości upakowania molekuł PS4. Obydwa te parametry są w tym

przypadku znacznie mniejsze, co powoduje, iż charakterystyka procesów prowadzących do emisji atomów podłoża jest bardziej zbliżona do przypadku czystego kryształu srebra.

Punktowe rozkłady przestrzenne wraz z odpowiadającymi im rozkładami kątowymi cząstek emitowanych z kryształu srebra z naniesioną warstwą molekuł PS4 bombardowanego 15 keV pociskiem C_{60} przedstawiono na Rys. 4.32.



Rys. 4.32 Przestrzenne rozkłady molekuł PS4 (czarny), ich fragmentów (czerwony) oraz atomów Ag (niebieski) emitowanych z kryształu Ag{111} pokrytego monowarstwą PS4 bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 15 keV wraz z odpowiadającymi im rozkładami kątowymi wyznaczonymi wzdłuż trzech głównych kątów azymutalnych

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku pocisku Ga, przejście z układu zawierającego molekuły C_6H_6 do układu z molekułami PS4 generuje pewne różnice, aczkolwiek zachowuje również pewne podobieństwa. Pierwsza i chyba najbardziej istotna różnica widoczna jest dla emitowanych całych molekuł organicznych. W układzie zawierającym benzen, pomimo iż preferowany kierunek rozpylania całych molekuł odchylony był od normalnej do powierzchni o kąt ~40º, to jednak pewna ich część nadal emitowana była w kierunkach bardziej zbliżonych do normalnej. W układzie zawierającym molekuły PS4 sytuacja jest nieco odmienna. Analiza otrzymanego rozkładu kątowego wskazuje, iż emisja całych molekuł PS4 dla kątów mniejszych od ~25º praktycznie nie występuje (patrz Rys. 4.32). Głównym czynnikiem mającym wpływ na takie zachowanie się układu jest znacznie mniejsza grubość warstwy organicznej oraz niska gęstość upakowania molekuł PS4 w tej warstwie.

Druga różnica obserwowana jest w rozkładach kątowych emitowanych atomów Ag dla niewielkich kątów rozpylania. Jak pokazano w poprzedniej części tej pracy, maksimum

rozpylania atomów srebra w przypadku układu zawierającego molekuły benzenu występuje dla kąta ~20º. Natomiast w przypadku molekuł PS4 kąt ten jest równy kątowi normalnemu do powierzchni (Rys. 4.32).

Z kolei pierwszym ze wspomnianych podobieństw w obu analizowanych układach są otrzymane podczas bombardowania 15 keV pociskiem C_{60} rozkłady kątowe emitowanych fragmentów C_2H_2. Jak pokazano na otrzymanych rozkładach masowych małe fragmenty o masach mniejszych od 31 u są dominującym kanałem rozpadu zarówno molekuł benzenu jak również molekuł PS4 (Rys. 4.15 i Rys. 4.16).

Drugie podobieństwo w stosunku do układu zawierającego molekuły C_6H_6 widoczne jest w rozkładach punktowych. Praktycznie wszystkie rozkłady otrzymane dla cząstek, które zostały wyemitowane z układu zawierającego cienką warstwę molekuł PS4 wykazują dużą izotropowość, niezależnie od rodzaju użytego pocisku. Jedynym wyjątkiem jest tutaj rozkład otrzymany dla atomów Ag emitowanych podczas bombardowania 15keV Ga, który bardziej przypomina sytuację obserwowaną w przypadku bombardowania czystego kryształu srebra tym samym pociskiem (Rys. 3.34 i Rys. 3.36).

4.5 Podsumowanie

Rozdział ten poświęcony był analizie danych, jakie uzyskano dla bombardowania dwóch próbek zawierających cienkie warstwy organiczne pociskiem klasterowym C_{60} o energii 15 keV oraz monoatomowym pociskiem Ga o identycznej energii początkowej. Pierwszą z tych próbek stanowił kryształ srebra, który pokryto trzema warstwami benzenu, natomiast w skład drugiej próbki wchodził identyczny kryształ Ag{111}, na który z kolei naniesiono monowarstwę molekuł PS4. Krótkie wyjaśnienie powodów, dla których wybrano te, a nie inne układy badawcze zostało przedstawione w części wstępnej do powyższego rozdziału. Należy jednak dodać, iż głównym bodźcem do przeprowadzenia tej analizy były zaskakujące wyniki eksperymentów, w których obserwowano różne stopnie wzmocnienia emisji cząstek podczas bombardowania układów zawierających warstwy organiczne pociskami monoatomowymi i klastrowymi w zależności od grubości tej warstwy [KOT98]. Dla przykładu, cienkie warstwy polimerowe naniesione na kryształ srebra nie wykazywały istotnego wzmocnienia emisji cząstek organicznych podczas bombardowania pociskami klasterowymi w porównaniu do bombardowania pociskami monoatomowymi, podczas gdy dla grubej warstwy polimerowej rejestrowane widma SIMS charakteryzowały się zarówno

wyższymi sygnałami, jak również znacznie wyższym względnym udziałem emisji całych molekuł [KOT98].

Opisane powyżej niezwykłe własności wiązek klastrowych nie były do końca zrozumiałe, toteż głównym celem tej pracy stała się chęć znalezienia odpowiedzi na pytanie, dlaczego bombardowanie pociskami klastrowymi wykazuje tak zróżnicowane efekty. Aby tego dokonać konieczne było przeprowadzenie analizy procesów, które prowadzą do emisji cząstek z cienkich warstw organicznych, zbadanie energetyki oraz kierunkowości tych procesów, oraz sprawdzenie, jaki wpływ na te procesy mają zarówno użyte pociski, jak również najważniejsze parametry bombardowanego materiału, takie jak: grubość warstwy organicznej, gęstość upakowania molekuł w tej warstwie oraz ich energia oddziaływania z podłożem.

Analiza efektywności rozpylania cząstek pokazała, iż zarówno w przypadku kryształu srebra pokrytego trzema warstwami benzenu, jak również dla kryształu Ag{111} pokrytego monowartswą molekuł PS4 bombardowanie 15 keV pociskiem C_{60} rzeczywiście wykazuje tylko niewielkie wzmocnienie emisji cząstek organicznych w porównaniu do bombardowania atomem Ga o tej samej energii kinetycznej. Wartość tego wzmocnienia jest na poziomie ~1.7 niezależnie rodzaju rozpylanej warstwy organicznej, aczkolwiek same wartości odpowiednich współczynników rozpylenia są znacznie wyższe dla kryształu pokrytego molekułami benzenu (patrz rozdział 4.2). Drugą różnicą, obserwowaną dla obu badanych próbek, jest wzmocnienie emisji cząstek podłoża, które w przypadku układu zawierającego molekuły PS4 jest ~2 razy wyższe niż dla układu zawierającego molekuły benzenu. Jak pokazano w rozdziale 4.1, jest to wynikiem spadku gęstości molekuł w naniesionej warstwie organicznej oraz grubości tej warstwy.

Analiza czasowej ewolucji układów pokazuje z kolei, iż pomimo oczywistych różnic ilościowych, jakościowy opis procesów zachodzących w obu badanych próbkach podczas bombardowania pociskiem C_{60} jest do siebie bardzo podobny. Analogiczna sytuacja występuje również dla bombardowania atomem Ga. Jak pokazano w rozdziale 4.1, 15 keV pocisk Ga łatwo przechodzi przez warstwę organiczną deponując większość swojej energii wewnątrz metalicznego podłoża, czego wynikiem jest silne „wybrzuszenie" powierzchni metalu, będące głównym źródłem emisji całych molekuł organicznych. Jak się okazuje sam ten proces jest prawie niezależny od grubości nałożonej warstwy organicznej, o czym świadczy bardzo zbliżona wartość całkowitego współczynnika emisji cząstek podłoża w obu badanych przypadkach (patrz Tabela 4.1 i Tabela 4.2). Podobieństwo wykazuje również rozpylanie fragmentów molekuł organicznych podczas bombardowania pociskiem Ga, które, jak pokazują rozkłady czasowe emitowanych fragmentów, emitowane są głównie na skutek

bezpośredniego oddziaływania pocisku z molekułami warstwy organicznej. Procentowy udział rozpylanych fragmentów w stosunku do wartości całkowitego współczynnika emisji wszystkich molekuł organicznych wynosi ~3.7 i ~1.7 % odpowiednio dla warstwy C_6H_6 i PS4. Ta ilościowa różnica wynika z większej gęstości upakowania molekuł benzenu na powierzchni srebra oraz ich mniejszej energii dysocjacji (patrz rozdział 4.2.1).

Procesy prowadzące do emisji cząstek podczas bombardowania klasterem C_{60} są zupełnie inne oraz o wiele bardziej złożone niż w przypadku atomu Ga. Jak pokazano w rozdziałach 4.1 i 4.2, 15 keV pocisk C_{60} o wiele silniej oddziałuje z naniesioną warstwą organiczną, co prowadzi do tworzenia się dużej liczby fragmentów, z których większość emitowana jest na zewnątrz kryształu. Wraz ze wzrostem rozmiarów i energii wiązania molekuł organicznych procentowy udział ich emisji w stosunku do wartości całkowitego współczynnika rozpylenia wszystkich cząstek organicznych rośnie z ~20.5 % dla benzenu do ~54 % dla PS4. Widać zatem, iż występująca podczas bombardowania klasterem C_{60} fragmentacja jest jednym z głównych procesów, który silnie ogranicza efektywność rozpylania całych molekuł organicznych. Efekt ten dodatkowo nasila się wraz ze wzrostem energii wiązania molekuł do podłoża. Równocześnie do trwającego procesu fragmentacji molekuł, w warstwie organicznej powstaje kolejne zjawisko, które istotnie wpływa na efektywność rozpylania, a które również inicjowane jest przez uderzający pocisk. Owym osobliwym zjawiskiem jest utworzona fala uderzeniowa, która poruszając się wewnątrz warstwy organicznej równoległe do powierzchni metalicznego podłoża odsuwa molekuły organiczne z dala od punktu padania pocisku, co istotnie zmniejsza prawdopodobieństwo ich emisji na skutek zmniejszenia się możliwości zderzeń z poruszającymi się atomami podłoża. Jak się okazuje efekt ten silnie zależy od grubości warstwy organicznej oraz energii wiązania molekuł, co potwierdza analiza ewolucji czasowej układu, gdzie doskonale widać jak taka fala propaguje w cienkiej warstwie benzenu (Rys. 4.5), podczas gdy dla warstwy molekuł PS4 jest ona praktycznie niezauważalna (Rys. 4.12).

Po przejściu przez warstwę organiczną pocisk C_{60} deponuje resztę swojej energii kinetycznej tuż pod powierzchnią srebra, rozpoczynając tym samym proces tworzenia się krateru (Rys. 4.5 i Rys. 4.12), który przebiega zupełnie podobnie do tego obserwowanego dla bombardowania czystego srebra (Rys. 3.7). Ze względu na znacznie niższą energię pocisku rozmiary utworzonych kraterów są mniejsze niż dla czystego srebra, przy czym najmniejsze są dla kryształu pokrytego trzema warstwami benzenu, gdzie warstwa organiczna jest najgrubsza. „Otwierający" się krater inicjuje proces emisji zarówno cząstek podłoża, które przyczyniają się do dalszej emisji molekuł organicznych. Proces rozpylania całych molekuł ze względu na swoją charakterystykę nazywany jest mechanizmem katapulty (Rys. 4.10). Istotne

jest, iż emisja całych molekuł organicznych silnie zależy od wszystkich parametrów badanego układu, to jest: grubości warstwy organicznej, gęstości upakowania molekuł oraz energii ich wiązania. Ponadto, szczególnie w przypadku warstwy benzenu, istotny wpływ na rozpylanie całych molekuł ma opisana powyżej propagująca fala uderzeniowa.

Analiza rozkładów energii kinetycznej pozwala stwierdzić, iż procesy zachodzące podczas bombardowania pociskiem C_{60} w obu badanych układach są znacznie bardziej energetyczne niż procesy zachodzące podczas bombardowania monoatomowym pociskiem Ga, co ma wyraźne odzwierciedlenie w widmach energetycznych wszystkich emitowanych cząstek. Istotnym uzupełnieniem powyższego stwierdzenia jest fakt, iż emisja większości wysokoenergetycznych atomów i klasterów następuje w pierwszej fazie rozwoju kaskady zderzeń, w czasie której uderzające pociski bezpośrednio oddziałują zarówno z warstwą organiczną, jak również z atomami podłoża. Jak pokazano w rozdziale 4.1, efektywnym zakończeniem tej fazy ruchu jest osiągnięcie maksimum detekcji poszczególnych typów cząstek, które obserwowane jest na przedstawionych rozkładach czasowych. Dodatkowo zauważono również, iż zastąpienie molekuł benzenu molekułami PS4 istotnie wpływa na energetykę zachodzących procesów. Wzrost energii wiązania molekuł organicznych do metalicznego podłoża powoduje znaczny wzrost emisji zarówno wysokoenergetycznych całych molekuł organicznych, jak również ich fragmentów, natomiast zmniejszenie grubości i gęstości warstwy organicznej wpływa dodatnio na emisję cząstek podłoża. Ważne jest również, iż wszystkie zależności, jakie występują w rozkładach energii kinetycznej cząstek emitowanych z układu zawierającego molekuł tetrameru polistyrenowego są zgodne z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie [DEL06].

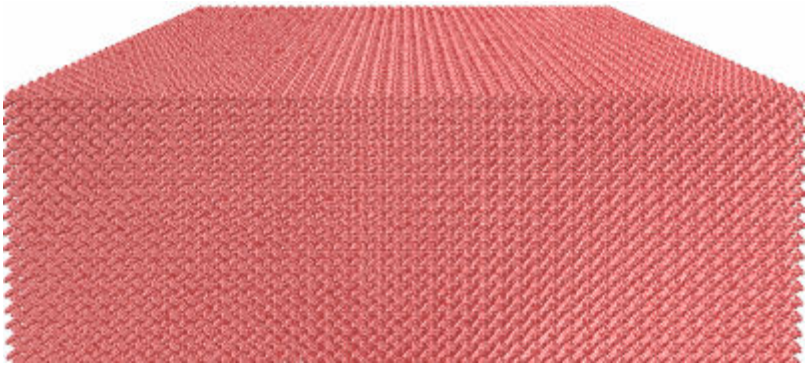
Z kolei otrzymane rozkłady kątowe i przestrzenne stanowią doskonałe potwierdzenie, iż istotnie emisja całych molekuł organicznych odbywa się poprzez mechanizm katapulty. Dodatkowo widać również, że wraz ze wzrostem rozmiaru molekuł oraz ich energii wiązania do powierzchni rośnie również kąt, pod jakim są one rozpylane. Przechodząc z układu zawierającego molekuły benzenu, do układu z molekułami PS4 kąt ten zmienia się z ~37 do ~47°.

Ostatecznie podsumowując należy stwierdzić, iż obserwowane eksperymentalnie niewielkie wzmocnienie emisji molekuł organicznych lub wręcz jego całkowity brak podczas bombardowania cienkich warstw organicznych naniesionych na metaliczne podłoże pociskami klastrowymi w stosunku do bombardowania pociskami atomowymi istotnie ma miejsce. Głównym czynnikiem decydującym o takim stanie rzeczy jest interfejs warstwa organiczna / metaliczne podłoże, który powoduje postawanie całego szeregu opisanych w tym

rozdziale zjawisk, a które w ujemny sposób wpływają na emisję całych molekuł organicznych z takich układów.

5 Gruba warstwa organiczna

Ostatnim etapem badań w tej pracy, było przeprowadzenie analizy bombardowania grubej warstwy organicznej pociskiem C_{60}, którą wykonano w celu uzupełnienia wiedzy o tym jak zmienia się zakres zniszczeń generowanych przez pocisk C_{60} przy przejściu do grubszych warstw organicznych. Zagadnienie to jest niezwykle istotne z punktu widzenia eksperymentów profilowania głębokościowego połączonego z obrazowaniem powierzchni. Pierwotnie badania te miały zostać wykonane na opisanym już w rozdziale 2.5 30-warstwowym krysztale benzenu, który docelowo miał być bombardowany klasterem C_{60} o energii 15 keV. Jednak już wstępne wyniki uzyskane dla bombardowania pociskiem C_{60} o energii 5 keV pokazały, że procesy, jakie zachodzą w wybranym krysztale wykraczają daleko poza jego granice. Drugim istotnym problemem, który się pojawił był bardzo duży czas potrzebny na wykonanie obliczeń. Nawet dla energii kinetycznej pocisku równej 0.5 keV czas ten przekroczył kilka miesięcy. Aby wykonać badania przy wyższych energiach kinetycznych pocisku rozmiary kryształu benzenu zwiększono 2 razy w każdym kierunku (Rys. 5.1). To jednak dodatkowo wydłużyłoby i tak już bardzo długi czas obliczeń. Dlatego też kryształ ten zbudowano w oparciu o logikę „coarse-grain" (patrz rozdział 2.5). Wszystkie podstawowe jego parametry przedstawiono w Tabela 5.1.



Rys. 5.1 Gruba warstwa organiczna zbudowana z 60 warstw benzenu „coarse-gain"

Niestety pomimo, iż zarówno wymiary przestrzenne, jak również całkowita liczba atomów w nowej próbce były ogromne, to jednak procesy zachodzące podczas bombardowania tego kryształu mieściły się w jego objętości tylko dla pocisku o energii 5 keV. Przy takiej energii kinetycznej pocisku obliczenia trwały ~1.5 miesiąca. Wstępne oszacowania wskazywały, że dla zbadania procesów indukowanych bombardowaniem pociskiem 15 keV C_{60} wymiary kryształu powinny zostać po raz kolejny powiększone 2-krotnie w każdym kierunku. To

jednak spowodowałoby, że obliczenia musiałyby trwać ponad rok. Kolejnym argumentem, który przemawiał na korzyść zaprzestania dalszego powiększania próbki, było pojawienie się modelu MEDF (ang. Mesoscale Energy Deposition Footprint), który daje możliwość przewidywania wartości współczynników rozpylenia dla bombardowania pociskami o wyższych energiach bez konieczności przeprowadzania długoczasowych obliczeń [RUS06].

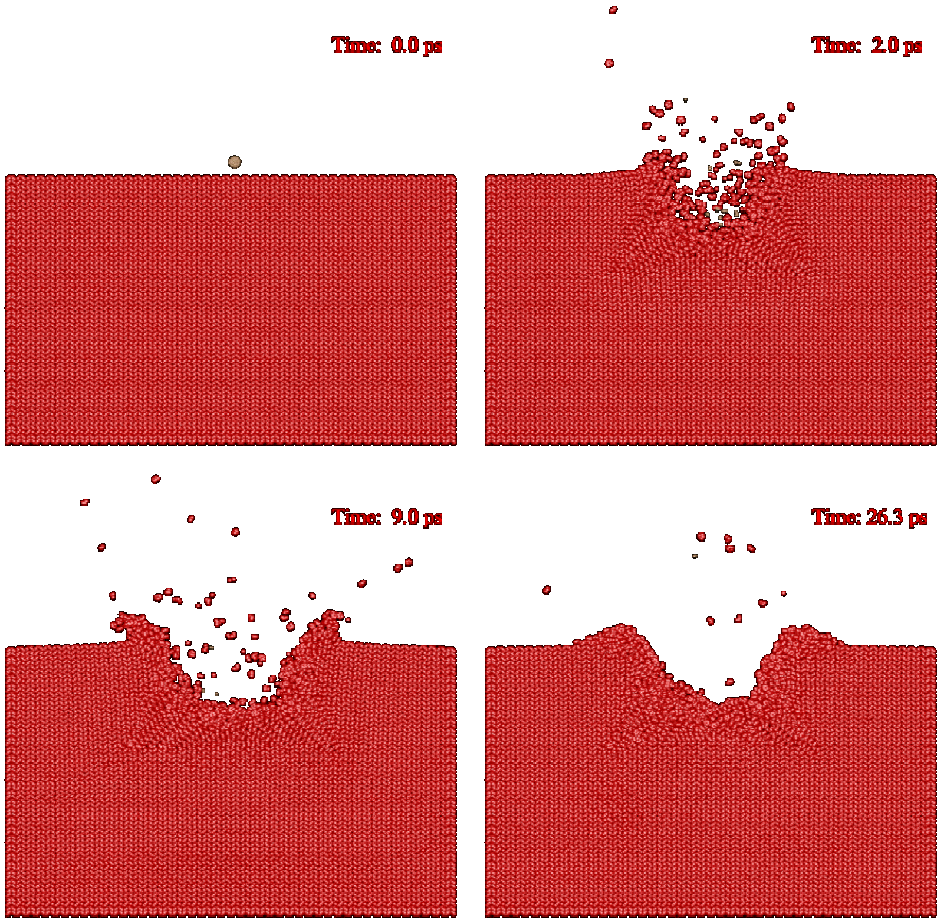
Tabela 5.1 Parametry kryształu benzenu utworzonego w logice „coarse-grain”

Parametr kryształu	Wartość
Rozmiary	338.3 × 337.1 × 202.2 Å
Liczba kwasi „atomów”	1 192 320
Całkowita liczba molekuł benzenu	198 720
Liczba molekuł w jednej warstwie	3 312
Liczba warstw	60
Energia wiązania	~0.49 eV

Stąd też analiza rozpylania grubych warstw organicznych pociskiem C_{60} została wykonana w oparciu o bombardowanie 60-warstwowego kryształu benzenu „coarse-grain” pociskiem C_{60} o energii 5 keV. Należy jednak mieć na uwadze, iż metoda „coarse-grain” jest przybliżona (patrz rozdział 2.5). Jej zastosowanie wyklucza na przykład występowanie reakcji chemicznych, jakie zachodzą w rzeczywistym układzie. Zatem przedstawione dalej badania ograniczone zostaną do analizy czasowej ewolucji układu, efektywności rozpylania cząstek oraz analizy zniszczeń kryształu, czyli wielkości ważnych z punktu widzenia eksperymentów profilowania głębokościowego [CHE05, CHE06, FLE06, CON06, BRA06, HIN07] oraz obrazowania [XU04, OST05, MCD07, FLE07, JON07, WUC07] grubych warstw organicznych i materiałów biologicznych przy użyciu techniki SIMS, które obecnie znajdują się w centrum zainteresowania wielu grup badawczych. Należy tutaj jeszcze dodać, iż ze względu na silne ograniczenia czasowe uruchomiono tylko jedną trajektorię, co oznacza, iż otrzymane wyniki należy traktować z pewną ostrożnością. Należy jednak podkreślić, co pokazały badania przeprowadzone dla bombardowania czystego kryształu srebra (rozdział 3.3) oraz cienkich warstw organicznych (rozdział 4.2), iż w przypadku pocisków C_{60} zaledwie kilka trajektorii wystarcza do uzyskania statystycznie wiarygodnych i poprawnych wyników.

5.1 Ewolucja czasowa układu

Ewolucja czasowa grubej warstwy benzenu, którą bombardowano pociskiem C_{60} o energii 5 keV przedstawiona została na Rys. 5.2. Łatwo zauważyć, że ze względu na swe duże rozmiary uderzający pocisk silnie oddziałuje z warstwą organiczną, deponując swoją energię tuż pod powierzchnią kryształu. W wyniku tego oddziaływania pocisk ulega rozpadowi na pojedyncze atomy, które poruszając się we wnętrzu bombardowanego kryształu inicjują procesy fragmentacji oraz proces rozpylania molekuł benzenu.

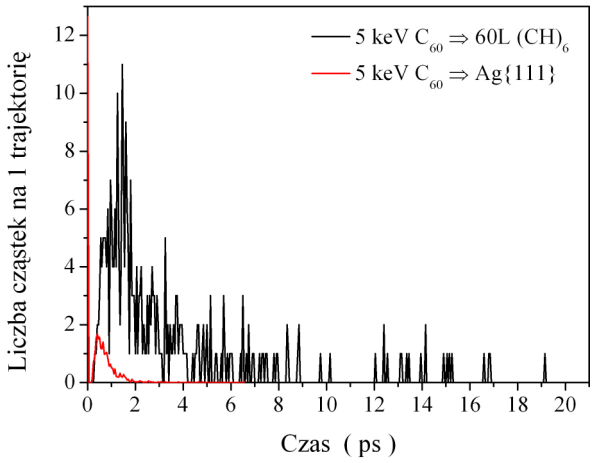


Rys. 5.2 Czasowa ewolucja kryształu benzenu „coarse-grain" bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 5 keV

Po uderzeniu pocisku w układzie generowana jest niewielka fala uderzeniowa, która propaguje we wszystkich kierunkach wewnątrz kryształu. Niwelowanie ewentualnych artefaktów związanych z odbiciem tej fali od granicy fazowej kryształu odbywa się metodą analogiczną do tej, która stosowana była w przypadku czystego kryształu srebra [POS03.1, POS04.1]. Większość atomów pocisku wraz z dużą liczbą molekuł benzenu ulega rozpyleniu w ciągu pierwszych dwóch pikosekund. Po czasie ~2 ps rozpoczyna się proces tworzenia

prawie półkolistego krateru otoczonego pierścieniem zbudowanym z molekuł benzenu, które nie mają dostatecznie dużej energii, aby opuścić kryształ.

Procesy występujące podczas bombardowania grubej warstwy benzenu pociskiem C_{60} o energii 5 keV są bardzo podobne do procesów, jakie zachodzą w przypadku czystego srebra, który bombardowano pociskiem C_{60} o identycznej energii kinetycznej (patrz rozdział 3.5). Aczkolwiek pewne różnice pomiędzy oboma przypadkami są widoczne. Najważniejszą różnicą jest skala czasowa. Jak pokazano na Rys. 5.3 emisja cząstek z czystego kryształu srebra spada całkowicie do zera dla czasu ~6 ps, podczas gdy emisja cząstek z grubej warstwy benzenu trwa praktycznie do czasu zakończenia symulacji, czyli ~26 ps. Jest to wynikiem różnicy wartości energii wiązania cząstek w krysztale, która dla czystego srebra wynosi ~2.95 eV, podczas gdy dla kryształu benzenu wynosi zaledwie ~0.49eV. Efektywnie oznacza to, iż słabozwiązane molekuły C_6H_6 mają sporą szansę zostać wyemitowane w końcowej fazie rozpylania poprzez proces odparowywania molekuł z powierzchni, który jest głównym źródłem emisji bardzo niskoenergetycznych cząstek.

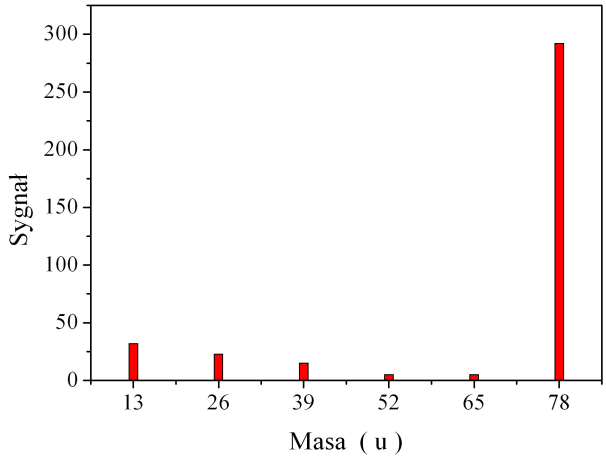


Rys. 5.3 Porównanie rozkładu czasowego cząstek rejestrowych podczas bombardowania kryształu benzenu (linia czarna) pociskiem C_{60} o energii 5 keV do rozkładu czasowego cząstek rejestrowanych podczas bombardowania czystego kryształu srebra (linia czerwona) pociskiem C_{60} o identycznej energii kinetycznej

5.2 Efektywność rozpylania

Widmo masowe cząstek emitowanych z grubej warstwy benzenu bombardowanej pociskiem C_{60} o energii 5 keV przedstawia Rys. 5.4. Charakterystyczną cechą tego widma, jest to, że występują w nim tylko i wyłącznie cząstki postaci $(CH)_n$, gdzie n = 1, …, 6, co jest bezpośrednim wynikiem stosowanego przybliżenia „coarse-grain". O wiele jednak bardziej interesujące są dwa inne efekty, będące wynikiem procesów zachodzących w próbce podczas

bombardowania. Pierwszy z nich to zaskakująco wysoki całkowity współczynnik rozpylenia całych molekuł benzenu, który wynosi 292 i jest wyższy od całkowitego współczynnika rozpylenia tych samych molekuł emitowanych z cienkiej warstwy organicznej, którego wartość wynosiła 244 (patrz Tabela 4.1) pomimo, iż energia pocisku C_{60} w przypadku grubej warstwy benzenu była trzy razy mniejsza o energii tego pocisku w przypadku bombardowania cienkich warstw organicznych. Efekt ten wynika z faktu, iż liczba dostępnych molekuł w przypadku grubej warstwy organicznej jest znacznie większa niż w przypadku bombardowania cienkiej warstwy benzenu.

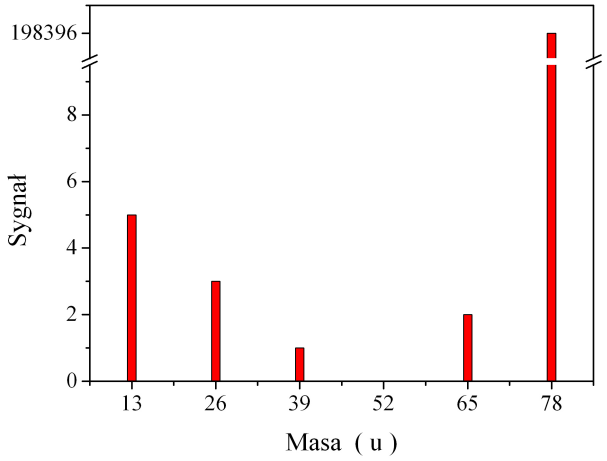


Rys. 5.4 Widmo masowe cząstek emitowanych z kryształu benzenu podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energii 5 keV wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni

Drugim obserwowanym zjawiskiem jest niska liczba emitowanych fragmentów. Ich całkowity współczynnik rozpylenia wynosi 28, co stanowi zaledwie ~9 % wartości całkowitego współczynnika rozpylenia wszystkich cząstek organicznych emitowanych z układu. Dla porównania procentowy udział liczby fragmentów w całkowitej emisji wszystkich cząstek organicznych z kryształu srebra pokrytego trzema warstwami benzenu wynosił ~20.5 % i aż ~54 % dla kryształu srebra pokrytego monowarstwą molekuł PS4 (patrz rozdział 4.5). Zatem oczywiste pytanie, jakie się nasuwa, to czy mamy tu do czynienia ze znacznie mniej efektywnym procesem fragmentacji molekuł benzenu związanym z mniejszą energią pocisku, czy też może powstające fragmenty nie są emitowane i pozostają we wnętrzu bombardowanej próbki?

Odpowiedź na to pytanie można uzyskać przeprowadzając analizę widma masowego uzyskanego dla całego kryształu benzenu po zakończeniu symulacji. Widmo to przedstawione zostało na Rys. 5.5. Już na pierwszy rzut oka widać, iż proces fragmentacji molekuł jest o wiele mniej efektywny niż miało to miejsce w przypadku bombardowania kryształu srebra pokrytego cienkimi warstwami organicznymi. Liczba molekuł benzenu, które ulegają

fragmentacji, ale nie są emitowane na zewnątrz wynosi 4, co stanowi zaledwie 12.5 % całkowitej liczby wszystkich fragmentowanych molekuł.



Rys. 5.5 Widmo masowe cząstek pozostałych w krysztale po bombardowaniu pociskiem C_{60} o energii 5 keV wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni

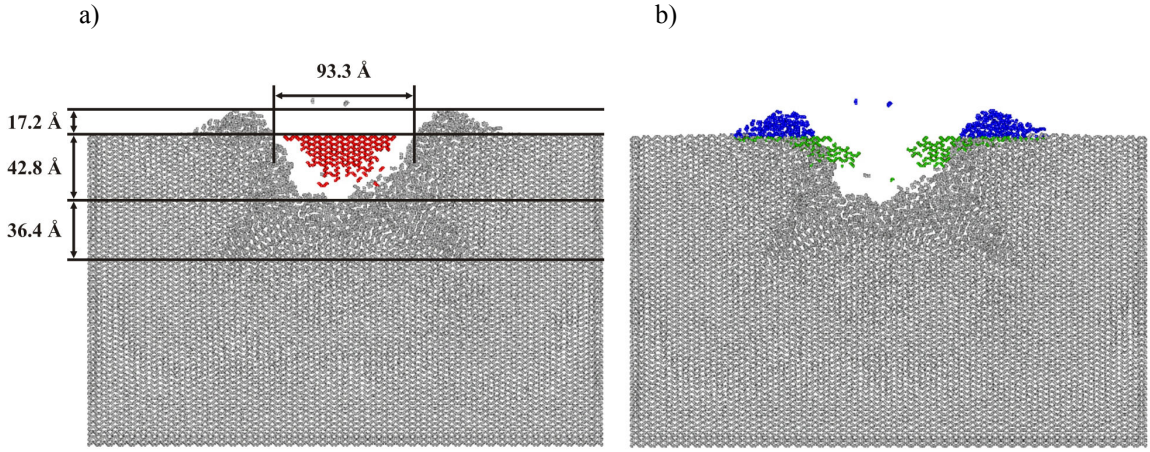
Zatem końcowym wnioskiem powyższej analizy jest stwierdzenie, iż z punktu widzenia efektywności rozpylania 5 keV pocisk C_{60} jest doskonałym kandydatem do wykorzystania w eksperymentach profilowania głębokościowego, ponieważ nie tylko prowadzi on do emisji dużej liczby całych molekuł organicznych, ale również generuje niewielką liczbę fragmentów, z których ~90 % ulega rozpyleniu, co efektywnie prowadzi do niewielkiej akumulacji uszkodzeń w bombardowanym materiale, redukując tym samym prawdopodobieństwo zmiany składu chemicznego badanej próbki. Wynik ten pokazuje, iż klaster C_{60} ma unikatową zdolność usuwania zniszczeń chemicznych w grubych warstwach organicznych prawie równie szybko, jak one powstają. Obie wyżej wymienione własności, które obserwowane są w przypadku pocisku C_{60} stanowią jedno z głównych wymagań do sukcesywnego przeprowadzania eksperymentów profilowania głębokościowego grubych warstw organicznych [WUC06, WIN06, MCD07].

5.3 Analiza zniszczeń

Częstym efektem obserwowanym w trakcie trwania eksperymentów profilowania głębokościowego jest nagły spadek analizowanego sygnału po pewnym czasie analizy [SUN04, WUC06]. Efekt ten jest spowodowany dwoma głównymi przyczynami, które wynikają bezpośrednio z własności pocisku użytego do badań. Pierwsza z nich dotyczy zmian składu chemicznego analizowanej powierzchni, jakie generowane są przez padający pocisk.

Analiza widm masowych i efektywności rozpylania przeprowadzona w rozdziale 5.2 pokazała, iż klaster C_{60} radzi sobie z tym problemem nadzwyczaj dobrze. Drugie zjawisko, które istotnie wpływa na obserwowany eksperymentalnie spadek sygnału, związane jest z kolei z modyfikowaniem struktury morfologicznej powierzchni [WUC06]. Aby zbadać prawdopodobieństwo ewentualnego występowania tego efektu w przypadku pocisku C_{60} konieczne jest przeprowadzenie dokładnej analizy modyfikacji powierzchni, jakie pocisk ten generuje podczas bombardowania grubej warstwy benzenu.

Na Rys. 5.6a przedstawiono krater jaki powstaje w krysztale benzenu podczas bombardowania pociskiem C_{60} o energii 5 keV z naniesionymi początkowymi położeniami wszystkich molekuł, które podlegają procesowi rozpylania zarówno w całości, jak również w postaci fragmentów (kolor czerwony). Jak już wcześniej wspomniano, krater ten ma kształt zbliżony do półkuli. Jego średnica, zmierzona tuż przy powierzchni próbki wynosi ~93.3 Å i jest ponad dwa razy większa od jego głębokości, która z kolei wynosi ~42.8 Å.

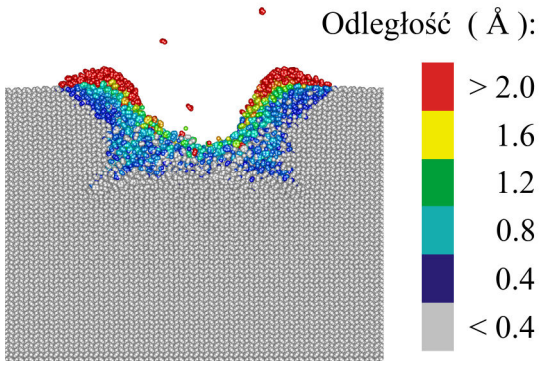


Rys. 5.6 Widok z boku na przecięcie o grubości 15 Å przez krater utworzony w krysztale benzenu podczas bombardowania pociskiem 5 keV C_{60} z uwzględnieniem a) położeń początkowych emitowanych molekuł (kolor czerwony) oraz b) położeń początkowych (kolor zielony) molekuł wchodzących w skład pierścienia otaczającego powstały krater (kolor niebieski)

Łatwo zauważyć, iż wszystkie cząstki emitowane są głównie z centralnej części powstałego krateru, a więc z obszaru, w którym padający pocisk bezpośrednio oddziałuje z warstwą organiczną, co wyjaśnia, dlaczego prawie wszystkie molekuły, które ulęgają fragmentacji są emitowane na zewnątrz (patrz rozdział 5.2). Widać również, iż nie wszystkie molekuły, które wprawiane są w ruch podczas bombardowania są emitowane na zewnątrz. Jak pokazano na Rys. 5.6b część z tych molekuł (kolor zielony), pierwotnie zlokalizowana w kilku pierwszych warstwach, osadza się na powierzchni badanej próbki w postaci pierścienia otaczającego krater (kolor niebieski). Maksymalna wysokość tego pierścienia wynosi ~17.2 Å, co stanowi ~40 % maksymalnej głębokości powstałego krateru. Przyglądając się uważnie obu obrazom

pokazanym na Rys. 5.6 zauważyć można, iż jest jeszcze grupa molekuł, zlokalizowana pierwotnie w pobliżu dna krateru, które ani nie są emitowane, ani też nie wchodzą w skład powstającego pierścienia. Jak pokazano na Rys. 5.7 molekuły te wciskane są pomiędzy molekuły niższych warstw kryształu tworząc w ten sposób warstwę o zaburzonej strukturze, która jednak jest stosunkowo cienka.

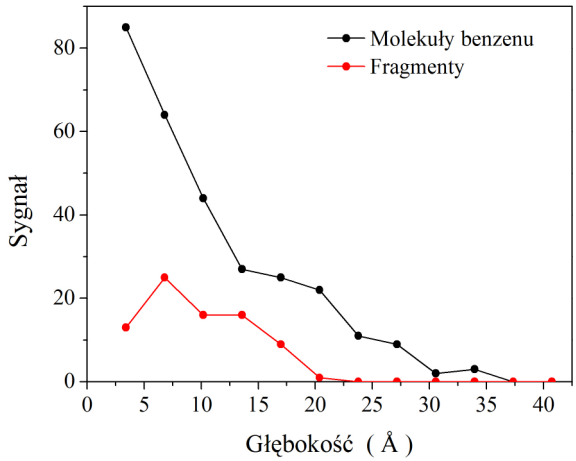
Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale procesy, jakie zachodzą w przypadku bombardowania grubej warstwy benzenu pociskiem C_{60} są bardzo podobne do procesów obserwowanych w przypadku czystego kryształu. Przedstawiona powyżej analiza pokazuje, iż oprócz dyskutowanych w rozdziale 5.1 różnic czasowych w emisji cząstek, pojawia się również różnica w rozmiarach obszaru, na którym procesy te mają miejsce. Jak pokazano na Rys. 3.24 średnica krateru powstałego podczas bombardowania czystego srebra pociskiem C_{60} **o energii 15 keV** wynosi ~25Å i jest prawie 4 razy mniejsza od średnicy krateru powstałego w grubej warstwie benzenu, która wynosi ~93.3 Å, przy **energii pocisku 5 keV**. Głębokość krateru w przypadku srebra również jest znacznie mniejsza. Wynosi ona ~15Å i jest prawie 3 razy mniejsza od głębokości krateru powstałego w krysztale benzenu, która wynosi ~42.8 Å. Głównym czynnikiem, jaki wpływa na obserwowany efekt jest energia wiązania, która dla kryształu srebra wynosi ~2.95 eV, natomiast dla grubej warstwy benzenu zaledwie ~0.49 eV. Co ciekawe, pomimo zupełnie innego charakteru obu tych materiałów widać tutaj również efekt związany z preferencyjnym powiększaniem się obszaru zniszczeń w kierunku równoległym do powierzchni, który obserwowany był w przypadku bombardowania kryształu srebra pociskiem C_{60} o coraz większych energiach kinetycznych, który został szczegółowo opisany w rozdziale 3.5.



Rys. 5.7 Widok z boku na przecięcie o grubości 15 Å przez krater utworzony w krysztale benzenu podczas bombardowania 5 keV pociskiem C_{60} z uwzględnieniem odległości, na jaką cząstki przesuwają się względem swoich oryginalnych położeń

Aby przedstawiona charakterystyka modyfikacji kryształu benzenu powstałych na skutek bombardowania pociskiem C_{60} była kompletna z punktu widzenia eksperymentów

profilowania głębokościowego konieczne jest pokazanie jak liczba cząstek emitowanych z układu zmienia się w funkcji ich oryginalnego położenia. Mowa jest tutaj o tzw. profilach głębokościowych emitowanych cząstek, które przedstawiono na Rys. 5.8. Analiza tych rozkładów wskazuje, iż maksymalna głębokość, z jakiej rozpylane są całe molekuły benzenu wynosi ~35 Å, co jest odpowiednikiem ~10 górnych warstw badanego kryształu. Aczkolwiek ~91 % tych molekuł emitowane jest z głębokości nie większej niż ~20.5 Å, co odpowiada ~6 warstwom. Przy czym należy jeszcze zauważyć, iż maksimum emisji całych molekuł przypada dla molekuł znajdujących się pierwotnie w pierwszej warstwie, co odpowiada głębokości ~3.5 Å.



Rys. 5.8 Profile głębokościowe cząstek emitowanych z kryształu benzenu bombardowanego pociskiem C_{60} o energii 5 keV. Kropki odpowiadają średniej głębokości poszczególnych warstw molekuł benzenu

Sytuacja jest nieco odmienna w przypadku emisji fragmentów. Jak pokazano na Rys. 5.8, wszystkie te cząstki emitowane są z głębokości nie większej niż ~20.5 Å (6 warstwa), czyli mniej więcej z obszary, z którego rozpylane jest ~91 % całych molekuł benzenu, przy czym maksimum występuje dla drugiej warstwy, co odpowiada głębokości ~ 5 Å. Zjawisko to jest bardzo interesujące jednak na tym etapie badań nie można określić dlaczego największa fragmentacja występuje w drugiej warstwie bombardowanego kryształu benzenu.

5.4 Podsumowanie

Podsumowując rozdział ten poświęcony był analizie danych, które uzyskano dla bombardowania grubej warstwy organicznej reprezentowanej przez 60-warstwowy kryształ benzenu utworzony w logice „coarse-grain” pociskiem C_{60} o energii 5 keV. Głównym celem

tej analizy było zbadanie procesów mających wpływ na wykorzystanie klastera C_{60} w eksperymentach z profilowaniem głębokościowym grubych warstw organicznych.

Zgodnie z pracami Wuchera i in. oraz Winodrada i in. [WUC06, WIN06] istnieje szereg wymogów, które muszą zostać spełnione, aby wspomniane powyżej eksperymenty były możliwe do zrealizowania. Pierwszym z nich jest konieczność uzyskania możliwie jak najwyższego współczynnika rozpylania interesujących cząstek. Jak pokazano w rozdziale 5.2 użycie klastera C_{60} daje taką gwarancję. Ponadto ogromną zaletą tego pocisku jest niezwykła umiejętność szybkiego usuwania tworzonych przez siebie zniszczeń, co istotnie zmniejsza możliwość występowania ich akumulacji i zmian w składzie chemicznym bombardowanej próbki. Drugie, niemniej jednak równie ważne zagadnienie dotyczy przestrzennej i głębokościowej zdolności rozdzielczej. W tym wypadku użycie klastera C_{60} również daje bardzo pozytywne efekty. Jak pokazano w rozdziałach 5.1 i 5.3 procesy, jakie występują podczas bombardowania pociskiem C_{60} są ograniczone do niewielkiego obszaru będącego stosunkowo bliskim sąsiedztwem punktu padania pocisku, który zlokalizowany jest tuż pod powierzchnią organicznej próbki. Rozmiary powstającego w wyniku tych procesów krateru są stosunkowo niewielkie, biorąc pod uwagę fakt, iż energia oddziaływania molekuł benzenu, która wynosi ~0.49 eV, jest minimalna w stosunku do energii padającego pocisku, co implikuje dobrą zarówno przestrzenną, jak i głębokościową zdolność rozdzielczą, jaką daje klaster C_{60}.

Kolejnym dyskutowanym zagadnieniem był problem mieszania bombardowanego materiału oraz nagromadzania zniszczeń. Jak pokazano w rozdziale 5.3 efekt „miksowania" materiału próbki ograniczony jest tylko i wyłącznie do wąskiego obszaru znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie utworzonego krateru. Istnieje, zatem duże prawdopodobieństwo, iż kolejny pocisk, który uderzy w próbkę usunie nie tylko zaburzony obszar, ale również doprowadzi do emisji dużej liczby cząstek z niezaburzonego kryształu.

Ostatnim istotnym wnioskiem, na który należy zwrócić szczególną uwagę jest fakt, iż wszystkie procesy zachodzące wewnątrz badanej grubej warstwy benzenu są wręcz bliźniaczo podobne do procesów, jakie zachodzą w czystym krysztale srebra (patrz rozdział 3) pomimo tego, że własności tych dwóch układów są bardzo różne. Jedyną różnicę stanowi rozmiar obszaru występujących zjawisk, który jest znacznie większy w przypadku grubej warstwy benzenu (Rys. 5.6) oraz ich skala czasowa (Rys. 5.3). Obie te różnice wynikają z różnicy energii wiązania cząstek w obu tych układach.

Wnioskiem końcowym z przeprowadzonych badań, może być zatem stwierdzenie, iż pocisk C_{60} świetnie nadaje się do eksperymentów profilowania głębokościowego nie tylko układów nieorganicznych, ale również grubych układów organicznych.

Należy również dodać, iż nie wykonano pełnych badań dla bombardowania atomowym pociskiem Ga o energii 5 keV, ponieważ pocisk ten przebijał 60-warstwowy kryształ benzenu. Jednak korzystając z tego „wyniku" oraz z wyników uzyskanych dla czystego kryształu srebra (rozdział 3) i układów cienkowarstwowych (rozdział 4) można pokusić się o przeprowadzenie pewnych przewidywań co do możliwego zachowania się tego pocisku. I tak, użyty kryształ benzenu charakteryzuje się mniejszą gęstością cząstek, niż kryształ Ag{111}. Zatem bombardujący pocisk Ga łatwiej penetruje do wnętrza kryształu (co zaobserwowano) i znacznie głębiej deponuje swoją energię. Należy się spodziewać, iż spowoduje to utworzenie znacznie większego obszaru zaburzeń kryształu benzenu niż w przypadku czystego kryształu srebra. Drugim efektem, którego można oczekiwać w związku z głęboką depozycją energii pocisku Ga jest mały współczynnik rozpylenia. Biorąc pod uwagę fakt, iż z kolei pocisk C_{60} stosunkowo płytko deponuje swoją energię należy się spodziewać się wzrostu współczynnika wzmocnienia emisji cząstek definiowanego jako ($Y_{C_{60}} / Y_{Ga}$), co rzeczywiście obserwowane jest w eksperymentach.

Podsumowanie pracy

W tej pracy badano procesy jakie zachodzą, kiedy klaster C_{60} o energii z przedziału 5-20 keV bombarduje powierzchnię czystego metalu reprezentowanego przez kryształ srebra, powierzchnię cienkich warstw organicznych, reprezentowanych przez trzy warstwy benzenu i monowarstwę molekuł tetrameru polistyrenowego naniesionych na kryształ Ag{111}, oraz powierzchnię grubej warstwy organicznej reprezentowanej przez 60-warstwowy kryształ benzenu wykonany w logice „coarse-grain". Wyniki otrzymane dla pocisku C_{60} o energii kinetycznej równej 15 keV porównano z wynikami uzyskanymi z bombardowania wszystkich powyżej wymienionych układów atomowym pociskiem Ga o identycznej energii początkowej oraz z wynikami uzyskanymi dla czystego kryształu Ag{111} bombardowanego atomowym pociskiem węgla, którego energia kinetyczna zmieniała się w przedziale 88-333 eV. Głównym celem tej analizy porównawczej było sprawdzenie, czy procesy jakie zachodzą podczas bombardowania pociskiem C_{60} są podobne, czy też zupełnie odmienne od procesów zachodzących podczas bombardowania pociskami monoatomowymi. Zakres energii wybrano w uwagi na chęć przeprowadzenia analizy i przewidywań odnośnie procesów, jakie zachodzą podczas profilowania głębokościowego z równoczesnym obrazowaniem bombardowanej powierzchni, które wykonywane są przy użyciu technik SIMS i SNMS w podobnych zakresach energetycznych. Z kolei wybór atomowego pocisku Ga związany był faktem, iż jest on praktycznie wykorzystywany w obu powyżej wymienionych technikach. Przyjmując kolejność zgodną porządkiem występowania w pracy, główne rezultaty można streścić w następujących punktach:

1. Pokazano, iż procesy prowadzące do emisji cząstek metalu, które występują podczas bombardowania pociskiem C_{60} mają definitywnie charakter nieliniowy. Nie są one jednak wynikiem nakładania się na siebie szeregu liniowych kaskad zderzeń (jak było to sugerowane w licznych pracach poprzedzających te badania), lecz mają silnie kolektywny i mezoskopowy charakter. Ich końcowym wynikiem jest powstawanie prawie półkolistego krateru otoczonego wąskim obszarem przemieszanych atomów we wnętrzu próbki, oraz toroidalnym pierścieniem powstającym na jej powierzchni, który zbudowany jest z niewyemitowanych atomów. Należy tutaj również wspomnieć, iż wraz ze wzrostem energii padającego pocisku nasilenie efektów nieliniowych rośnie, co jest wynikiem znacznego wzrostu emisji cząstek, w tym szczególnie emisji większych klasterów srebra.

2. Analizując efektywność rozpylania, jego statystykę oraz zniszczenia generowane przez padający pocisk C_{60} pokazano, iż bombardowanie tym pociskiem prowadzi do znacznego wzmocnienia emisji cząstek Ag w porwaniu do bombardowania pociskiem monoatomowym o takiej samej energii początkowej oraz że każde pojedyncze uderzenie klasterem C_{60} jest reprezentatywne, tzn. prowadzi do emisji podobnej i co ważne dużej liczby cząstek. Ponadto pokazano, iż C_{60} ma unikatową zdolność do efektywnego usuwania prawie wszystkich generowanych przez siebie zniszczeń, które ograniczone są do najbliższego otoczenia powstającego krateru, którego głębokość jest relatywnie mała, co gwarantuje uzyskanie dobrej głębokościowej zdolności rozdzielczej. Co równie istotne, wraz ze wzrostem energii pocisku powyżej pewnej energii progowej (w tym wypadku ~5 keV) obserwowany jest prawie liniowy wzrost całkowitego współczynnika rozpylenia cząstek, a tym samym wzrost efektywności usuwania generowanych zniszczeń przy niewielkim spadku głębokościowej zdolności rozdzielczej. Okazuje się bowiem, iż rosnąca energia pocisku C_{60} powoduje, iż rozmiary obszaru zniszczeń rosną bardziej w kierunku równoległym do powierzchni kryształu, niż w kierunku od niej prostopadłym. Wszystkie te wyżej wymienione cechy, sprawiają, iż techniki SIMS/SNMS, które zaopatrzone są w źródła jonów C_{60}^{+} mogą być z powodzeniem wykorzystane do profilowania głębokościowego połączonego z równoczesnym obrazowaniem powierzchni badanych próbek. Z kolei analiza bombardowania atomem Ga o energii 15 keV pokazała, iż pocisk ten z łatwością penetruje do wnętrza kryształu srebra deponując większość swojej energii głęboko w jego wnętrzu. Tylko niewielka część energii niesionej przez pocisk pozostaje w warstwach przypowierzchniowych. W rezultacie prowadzi to do emisji niewielkiej liczby cząstek. Podczas penetracji kryształu pocisk wzbudza dużą liczbę atomów w skutek czego powstaje duży prawie cylindryczny obszar przemieszanych atomów pochodzących z różnych warstw. Mała liczba emitowanych cząstek oraz duży obszar mieszania atomów powodują, iż pocisk Ga w zasadzie nie nadaje się do profilowania głębokościowego połączonego z równoczesnym obrazowaniem badanej powierzchni.

3. Wyjaśniono obserwowany w eksperymentach brak wzmocnienia emisji całych molekuł organicznych podczas bombardowania pociskami C_{60} w stosunku do bombardowania pociskami monoatomowymi. Jak pokazano, za taki stan rzeczy odpowiedzialny jest duży rozmiar tego klastera, który prowadzi do znacznego wzrostu procesu fragmentacji molekuł organicznych. Drugim zjawiskiem mającym niekorzystny wpływ ma liczbę emitowanych molekuł, a które związane jest z rozmiarem bombardującego klastera oraz z występującym interfejsem cienka warstwa organiczna (CWO)/metaliczne podłoże (MP), jest powstawanie fali uderzeniowej we wnętrzu warstwy organicznej. Proces jej powstawania inicjowany jest w

momencie, gdy klaster C_{60} przebija się przez naniesioną warstwę organiczną i uderza w powierzchnię metalu. W rezultacie ze względu na dużą różnicę energii wiązania molekuł warstwy organicznej (~0.49 dla C_6H_6) i atomów metalicznego podłoża (~2.95 eV dla Ag) znaczne część energii pocisku (~8.8 keV dla warstwy benzenu) deponowana jest w warstwie organicznej i rozchodzi się wewnątrz niej w postaci charakterystycznej fali uderzeniowej, która odsuwa molekuły z dala od punktu padania pocisku. W efekcie zmniejsza to liczbę rozpylanych molekuł, które emitowane są z uwagi na oddziaływanie z poruszającymi się atomami podłoża, a jak pokazano, ruch tych atomów odbywa się głównie w sąsiedztwie punktu padania pocisku oraz powstającego w podłożu krateru. Dodatkowo pokazano, iż zmniejszenie grubości warstwy organicznej i gęstości upakowania w niej molekuł z równoczesnym zwiększeniem energii wiązania molekuł do podłoża prowadzi do dalszego zmniejszania współczynnika rozpylenia całych molekuł oraz do znacznego zwiększenia stopnia ich fragmentacji. Dla bombardowania pociskiem Ga pokazano z kolei, iż pomimo że pocisk ten dosyć swobodnie przechodzi przez naniesioną warstwę organiczną to jednak ilość energii jaką deponuje we wnętrzu tej warstwy oraz tuż pod powierzchnią metalicznego podłoża jest wystarczająca do tego, aby liczba wyemitowanych całych molekuł organicznych była zbliżona do liczby molekuł emitowanych podczas bombardowania pociskiem C_{60}. Dodatkowym atutem pocisku Ga jest jego niewielki rozmiar, co prowadzi do znacznego obniżenia stopnia fragmentacji molekuł organicznych.

4. Pokazano, iż emisja całych molekuł z cienkich warstw organicznych bombardowanych pociskiem C_{60} zachodzi poprzez działanie tzw. mechanizmu katapulty. Mechanizm ten inicjowany jest przez kolektywny ruch atomów podłoża, które podczas „otwierania się" powstającego w metalicznym podłożu krateru przybierając kształt przypominający ramię katapulty (stąd nazwa mechanizmu) oddziałują ze znajdującymi się powyżej molekułami organicznymi prowadząc do ich rozpylania. Pokazano również, iż taki mechanizm emisji molekuł przejawia w postaci pierścieniowego rozkładu oryginalnych położeń emitowanych molekuł organicznych oraz przesunięcia maksimum ich rozkładu kątowego w kierunku dużych wartości (~40° dla benzenu).

5. Dla grubego kryształu benzenu pokazano, iż ogólna charakterystyka bombardowania pociskiem C_{60} jest bardzo podobna do sytuacji jaka ma miejsce w przypadku bombardowania czystego metalu. Jedyną istotną różnicą jest fakt, iż energia wiązania molekuł w takim krysztale (~0.49 eV) jest znacznie mniejsza od energii wiązania atomów w krysztale srebra (~2.95 eV). Wynika stąd, iż zakres obserwowanych zmian jest znacznie większy niż w

przypadku czystego metalu. Jednak własności takie jak: duży sygnał, szybkie usuwanie generowanych zniszczeń przez padający pocisk oraz niewielki obszar mieszania molekuł benzenu ograniczony do najbliższego sąsiedztwa powstającego krateru sprawiają, iż również w tym przypadku klaster C_{60} może być z powodzeniem wykorzystywany do przeprowadzania profilowania głębokościowego z równoczesnym obrazowaniem bombardowanej powierzchni grubych warstw organicznych.

Literatura

[ALL92] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *„Computer Simulations of Liquids*", Oxford Science Publications (1992).

[ADE74] S.A. Adelman, J.D. Doll, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4242.

[ADE00] R. Aderjan, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 697.

[AND79] H.H. Andersen, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 770.

[AND05] C. Anders, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*. 228 (2005) 84.

[AND07] C. Anders, H. Kirihata, Y. Yamaguchi, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 255 (2007) 247.

[AOK98] T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, Z. Insepov, I. Yamada, *Mater. Chem. Phys.* 54 (1998) 139.

[AOK99] T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, Z. Insepov, I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 153 (1999) 264.

[APP89] A.D. Appelhans, J.E. Delmore, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1087.

[ASH76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *„Solid State Physics"* Saunders College Publishing, Orlando U.S.A. (1976).

[BAL90] V. Balaji, D.E. David, T.F. Magnera, J. Michl, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 46 (1990) 435.

[BAR90] I.A. Baranov, V.V. Obnorskii, S.O. Tsepelevich, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 52 (1990) 9.

[BEG94] L.B. Begrambekov, A.M. Zakharov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 90 (1994) 477.

[BEH93] R. Behrisch, W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 82 (1993) 255.

[BEN75] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* 53 (1975) 596.

[BER73] M. Bernheim, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 18 (1973) 231.

[BER76] F. Bernhardt, H. Oechsner, E. Stumpe, *Nucl. Instrum. Meth.* 132 (1976) 329.

[BES82] K. Besocke, S. Berger, W.O. Hofer, U. Littmark, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 66 (1982) 35.

[BHA72] R.S. Bhattacharya, D.K. Mukherjee, S.B. Karmohapatro, *Nucl. Instrum. Meth.* 99 (1972) 509.

[BHA94] S.R. Bhattacharyya, D. Ghose, D. Basu, *J. Mat. Sci. Lett.* 13 (1994) 1192.

[BOH87] J. Bohdansky, J. Roth, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 23 (1987) 518.

[BIT84] I.S. Bitensky, E.S. Parilis, *Poverkhnost* 7 (1984) 14.

[BIT87] I.S. Bitensky, E.S. Parilis, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 21 (1987) 26.

[BRA06] R.M. Braun, J. Cheng, E.E. Parsonage, J. Moeller, N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6615.

[BRE90] D.W. Brenner, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 9458.

[BRE91] D.W. Brenner, J.A. Harrison, C.T. White, R.J. Colton, *Thin Solid Films* 206 (1991) 220.

[BRE02] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 783.

[BRI89] R.A. Brizzolara, C.B. Cooper, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 43 (1989) 136.

[CAS03] D.G. Castner, *Nature* 422 (2003) 129.

[CHA98] R. Chatterjee, D.E. Riederer, Z. Postawa, N. Winograd, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4176.

[CHA99] R. Chatterjee, Z. Postawa, N. Winograd, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 151.

[CHE05] J. Cheng, N. Winograd, *Anal. Chem.* 77 (2005) 3651.

[CHE06] J. Cheng, A. Wucher, N. Winograd, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8329.

[COL00.1] T.J. Colla, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 687.

[COL00.2] T.J. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, H.M. Urbassek, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8487.

[CON06] X.A. Conlan, I.S. Gilmore, A. Henderson, N.P. Lockyer, J.C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6562.

[COO84] C.B. Cooper, H.A. Hamed, *Surf. Sci.* 143 (1984) 215.

[COO91] S.R. Coon, W.F. Calaway, J.W. Burnett, M.J. Pellin, D.M. Gruen, D.R. Spiegel, J.M. White, *Surf. Sci.* 259 (1991) 275.

[CZE06.1] B. Czerwinski, A. Delcorte, B.J. Garrison, R. Samson, N. Winograd, Z. Postawa, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6419.

[CZE06.2] B. Czerwinski, R. Samson, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, *Vacuum* 81 (2006) 167.

[DEL00.1] A. Delcorte, X. Vanden Eynde, P. Bertrand, J.C. Vickerman, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2673.

[DEL00.2] A. Delcorte, P. Bertrand, J.C. Vickerman, B.J. Garrison w *„Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry”* Ed. A. Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon, H.W. Werner, Elsevier Science B.V. (2000) 27.

[DEL00.3] A. Delcorte, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6785.

[DEL01] A. Delcorte, B.J. Garrison, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 180 (2001) 37.

[DEL06] A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6542.

[DIE01] C.W. Diehnelt, M.J. Van Stipdonk, E.A. Schweikert, *Int. J. Mass. Spec.* 207 (2001) 111.

[DUT95] L. Dutkiewicz, R. Pedrys, J. Schou, K. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1407.

[ECK91] W. Eckstein w *„Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*", Springer-Verlag (1991).

[ELL90] O. Ellegaard, J Schou, H. Sorensen, *Europhys. Lett.* 12 (1990) 459.

[FLE65] R.L. Fleischner, P.B. Price, R.M. Walker, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3645.

[FLE06] J.S. Fletcher, X.A Conlan, N.P. Lockyer, J.C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6513.

[FLE07] J.S. Fletcher, N.P. Lockyer, S. Vaidyanathan, J.C. Vickerman, *Anal. Chem.* 79 (2007) 2199.

[GAR80] B.J. Garrison, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6553.

[GAR83] B.J. Garrison, *Int. J. Mass. Spec. Ion. Phys.* 53 (1983) 243.

[GAR92] B.J. Garrison, *Chem. Soc. Rev.* 21 (1992) 155.

[GAR96] B.J. Garrison, P.B.S. Kodali, D. Srivastava, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1327.

[GAR00] B.J. Garrison, A. Delcorte, K.D. Krantzman, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 69.

[GAR01] B.J. Garrison w *„ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry"* Ed. J.C Vickerman, D. Briggs, SurfaceSpectra Ltd. & IMPublications: Manchester and Chichester, U.K. (2001) 223.

[GHA02] S. Ghalab, C. Staudt, S.E. Maksimov, P. Mazarov, V.I. Tugushev, N.Kh. Dzhemilev, A. Wucher, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 197 (2002) 43.

[HAB95] H. Haberland, Z. Insepov, M Moseler, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11061.

[HAF77] P.K. Haff, Z.E. Switkowski, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3383.

[HAM99] A.V. Hamza, T. Schenkel, A.V. Barnes, *Eur. Phys. J. D* 6 (1999) 83.

[HAR68] D.E.Harrison Jr, N.S. Levy, J.P. Johnson III, H.M. Effron, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3742.

[HAR87] R.A. Haring, H.E. Roosendaal, P.C. Zalm, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 28, (1987) 205.

[HAY77] Y. Hayashiuchi, Y. Kitazoe, T. Sekiya, Y. Yamamura, *J. Nucl. Mater.* 71 (1977) 181.

[HEI00.1] R. Heinrich, C. Staudt, M. Wahl, A. Wucher w *„Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry"* Ed. A.

Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon, H.W. Werner, Elsevier Science B.V. (2000) 111.

[HEI00.2] R. Heinrich, A. Wucher, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 720.

[HIL04] R. Hill, P.W.M. Blenkinsopp, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 936.

[HIN07] S.J. Hinder, C. Lowe, J.F. Watts, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 467.

[HOO87] R. Hoogerbrugge, P.G. Kistemaker, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 21 (1987) 37.

[ISH75] T. Ishitani, R. Shimizu, H. Tamura, *Appl. Phys.* 6 (1975) 277.

[JAK02] M.M. Jakas, E.M. Bringa, R.E. Johnson, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165425.

[JON07] E.A. Jones, N.P. Lockyer, J.C. Vickerman, *Int. J. Mass Spectrom.* 260 (2007) 146.

[KEL80] R. Kelly, *Surf. Sci.* 100 (1980) 85.

[KEL94] C.L. Kelchner, D.M. Halstead, L.S. Perkins, N.M. Wallace, A.E. DePristo, *Surf. Sci.* 310 (1994) 425.

[KER99] M.Kerford, R.P. Webb, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 153 (1999) 270.

[KER01] M.Kerford, R.P. Webb, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 180 (2001) 44.

[KIT80] Y. Kitazoe, Y. Yamamura, *Radiat. Eff. Lett.* 50 (1980) 39.

[KIT81] Y. Kitazoe, N. Hiraoka, Y. Yamamura, *Surf. Sci.* 111 (1981) 381.

[KIT99] Ch. Kittel, „*Wstęp do fizyki ciała stałego*", PWN (1999).

[KON75] G.P. Können, A. Tip, A.E. de Vries, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 26 (1975) 23.

[KOT98] F. Kotter, A. Benninghoven, *Appl. Surf. Sci.* 133 (1998) 47.

[KOW83] Z.W. Kowalski, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1 (1983) 494.

[MCD07] L.A. McDonnell, R.M.A. Heeren, *Mass Spectrom. Rev.* 26 (2007) 606.

[MES00] C.A. Meserole, E. Vandeweert, R. Charrerjee, A. Sostarecz, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa w *„Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry"* Ed. A. Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon, H.W. Werner, Elsevier Science B.V. (2000) 321.

[MES01] C.A. Meserole, E. Vandeweert, Z. Postawa, Y. Dou, B.J. Garrison, N. Winograd, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 180 (2001) 53.

[MES02] C.A. Meserole, E. Vandeweert, Z. Postawa, B.C. Haynie, N. Winograd, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12929.

[MES04] C.A. Meserole, E. Vandeweert, Z. Postawa, N. Winograd, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15686.

[MOL47] G. Moliere, *Z. Naturforsch. A* 2 (1947) 133.

[MOR29] P.M. Morse, *Phys. Rev.* 34 (1929) 57.

[OCO77] D.J. O'Connor, R.J. MacDonald, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 34 (1977) 247.

[OND66] D. Onderdelinden, *Appl. Phys. Lett.* 8 (1966) 189.

[OST05] S.G. Ostrowski, C. Szakal, J. Kozole, T.P. Roddy, J. Xu, A.G.Ewing, N. Winograd, *Anal. Chem.* 77 (2005) 6190.

[OSW03] S. Oswald, S. Baunack, *Thin Solid Films* 425 (2003) 9.

[PED90] R. Pedrys, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 48 (1990) 525.

[PHI82] V. Philipps, K. Flaskamp, E. Vietzke, *J. Nucl. Mat.* 111-112 (1982) 781.

[POS03.1] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison, *Anal. Chem.* 75 (2003) 4402.

[POS03.2] Z. Postawa, K. Ludwig, J. Piaskowy, K. Krantzman, N. Winograd, B.J. Garrison, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 202 (2003) 168.

[POS04.1] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7831.

[POS04.2] Z. Postawa, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 22.

[POS05] Z. Postawa, B. Czerwinski, N. Winograd, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11973.

[ROS96] S.W. Rosencrance, N.Winograd, B.J. Garrison, Z. Postawa, *Phys. Rev. B*. 53 (1996) 2378.

[RUS06] M.F. Russo, B.J. Garrison, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7206.

[SAI84] M. Saidoh, *J. Nucl. Mat.* 128-129 (1984) 540.

[SAM05] A.V. Samartsev, A. Duvenbeck, A. Wucher, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115417.

[SIG69] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383 i *Phys. Rev*. 187 (1969) 768.

[SIG80] P. Sigmund, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 396.

[SIG81] P. Sigmund w *„Sputtering by Particle Bombardment I", Topics in Appl. Phys.* 47 (1981) 9.

[SIG84] P. Sigmund, M. Szymonski, *Appl. Phys. A* 33 (1984) 141.

[SIG87] P. Sigmund, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 27 (1987) 1.

[SIG93] P. Sigmund, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*. 43 (1993) 7.

[SMI06] E.J. Smiley, Z. Postawa, I.A. Wojciechowski, N. Winograd, B.J. Garrison, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6436.

[STA90] M.S. Stave, D.E. Sanders, T.J Reaker, A.E. DePristo, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 4413.

[STA00.1] C. Staudt, R.Heinrich, A. Wucher, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 677.

[STA00.2] C. Staudt, R.Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V.I. Tugushev, N.Kh. Dzhemilev, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 715.

[STA00.3] C. Staudt, R.Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V.I. Tugushev, N.Kh. Dzhemilev w *„Proceedings of the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry"* Ed. A. Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon, H.W. Werner, Elsevier Science B.V. (2000) 169.

[STU00] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6472.

[SUN04.1] S. Sun, C. Szakal, E.J. Smiley, Z. Postawa, A. Wucher, B.J. Garrison, N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 64.

[SUN04.2] S. Sun, A. Wucher, C. Szakal, N. Winograd, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5177.

[SUN04.3] S. Sun, C. Szakal, T.Roll, P. Mazarov, A. Wucher, N. Winograd, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1367.

[SUN05] S. Sun, C. Szakal, A. Wucher, N. Winograd, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 16 (2005) 1677.

[SZA06] C. Szakal, J. Kozole, M.F. Russo Jr, B.J. Garrison, N. Winograd, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 216104.

[SZY93] W. Szymczak, K. Wittmaack, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 82 (1993) 220.

[TAY95] R.S. Taylor, B.J. Garrison, *Langmuir* 11 (1995) 1220.

[THO81] M.W. Thompson, *Phys. Rep.* 69 (1981) 335.

[TIE97] D.P. Tieleman, S.J. Marrink, H.J.C. Berendsen, *Biochim. Biophys. Acta* 1331 (1997) 235.

[TOM86] M. Tomita, T. Nate, S. Miyagi, M. Sakisaka, *J. Nucl. Mat.* 138 (1986) 248.

[TOM89] M. Tomita, K. Masumori, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 39 (1989) 95.

[TOR72] I.M. Torrens, *„Interatomic Potentials*", Academic Press, New York and London (1972).

[URB87] H.M. Urbassek, *J. Phys. B* 20 (1987) 3105.

[URB88] H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 31 (1988) 541.

[URB91] H.M. Urbassek, K.T. Waldeer, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 105.

[URB01] H.M. Urbassek, w *„ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry"* Ed. J.C Vickerman, D. Briggs, SurfaceSpectra Ltd. & IMPublications: Manchester and Chichester, U.K. (2001) 139.

[VAN00] E. Vandeweert, C.A. Meserole, A. Sostarecz,Y. Dou, N. Winograd, Z. Postawa, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 164-165 (2000) 820.

[VRI87] A.E De Vries, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 27 (1987) 137.

[WAH94] M. Wahl, A. Wucher, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 94 (1994) 36.

[WAL93] K.T. Waldeer, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 73 (1993) 14.

[WEB97] R.P. Webb, M. Kerford, M. Kappes, G. Brauchle, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 122 (1997) 318.

[WEB01] R.P. Webb, M. Kerford, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 180 (2001) 32.

[WEH55] G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 1056.

[WEI03] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P Blenkinsopp, R. Hill, J.C. Vickerman, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1754.

[WEI04] D. Weibel, N. Lockyer, J.C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 146.

[WIN76] H.M. Windawi, *Surf. Sci.* 55 (1976) 573.

[WIN93] N. Winograd, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*. 43 (1993) 223.

[WIN05] N. Winograd, *Anal. Chem.* 77 (2005) 142A.

[WIN06] N. Winograd, Z. Postawa, J. Cheng, C. Szakal, J. Kozole, B.J. Garrison, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6836.

[WON03] S.C.C. Wong, R. Hill, P. Blenkinsopp, N.P. Lockyer, D.E. Weibel, J.C. Vickerman, *Appl. Surf. Sci.* 203-204 (2003) 219.

[WUC92] A. Wucher, B.J. Garrison, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4855.

[WUC96] A. Wucher, B.J. Garrison, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 5999.

[WUC06] A. Wucher, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6482.

[WUC07] A. Wucher, J. Cheng, N. Winograd, *Anal. Chem.* 79 (2007) 5529.

[XU04] J. Xu, S. Ostrowski, C. Szakal, A.G. Ewing, N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004) 159.

[YAM82] Y. Yamamura, *Nucl. Instrum. Meth*. 194 (1982) 515.

[ZWA73] E. Zwangobani, R.J. Macdonald, *Radiat. Eff. Def. Sol.* 20 (1973) 81.