Uniwersytet Jagielloński
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki
Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Praca Doktorska

Modelowanie komputerowe mechanizmu erozji warstw organicznych wywołanej strumieniem klasterów o niewielkich prędkościach, zbudowanych z atomów gazów szlachetnych

---

Autor:
mgr Łukasz Rzeźnik

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dra hab. Zbigniewa Postawy

Kraków 2010

Korzystając z możliwości,
chciałbym w tym miejscu serdecznie podziękować:

mojemu promotorowi prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie
– za cenne porady oraz sugestie,
– za cierpliwość i wyrozumiałość oraz
– za ogrom wsparcia udzielonego mi podczas pisania tej pracy;

kolegom dr Bartłomiejowi Czerwińskiemu i mgr Robertowi Paruchowi
– za praktyczne porady i sugestie pozwalające na rozwiązanie wielu problemów, z którymi przyszło mi się zmierzyć przez ostatnie cztery lata;

Rodzinie
– za wsparcie, wyrozumiałość oraz akceptację moich zainteresowań i pasji;

Narzeczonej Dorotce
– za to, że jesteś i będziesz ze mną ... na zawsze ♡

Spis treści

Wprowadzenie . . . 7

1. Rozpylanie . . . 13

1.1. Efekty liniowe . . . 16

1.1.1. „Recoil sputtering" . . . 16

1.1.2. Liniowa kaskada zderzeń . . . 17

1.2. Efekty nieliniowe . . . 18

2. Dynamika Molekularna . . . 31

2.1. Uwagi wstępne . . . 31

2.2. Metoda predictor-corrector . . . 35

2.3. Metoda Coarse-Grained . . . 36

2.3.1. Molekuła benzenu w logice coarse-grained . . . 38

2.3.2. Molekuła kwasu arachidowego w logice coarse-grained . . . 38

2.4. Potencjały . . . 39

2.4.1. Potencjał Lennarda - Jonesa . . . 40

2.4.2. Potencjał KrC . . . 45

2.4.3. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC . . . 45

2.4.4. Potencjał Morse'a . . . 48

2.4.5. Potencjał MD/MC-CEM . . . 49

2.4.6. Potencjał AIREBO . . . 50

2.5. Program obliczeniowy SPUT2006 . . . 52

2.5.1. Strefa padania . . . 54

2.5.2. Atomy stochastyczne i nieruchome . . . 56

2.5.3. Temperatura . . . 57

2.5.4. Idea detektora . . . 57

2.5.5. Czas trwania obliczeń . . . 59

3. Układy badawcze . . . 62

3.1. Pocisk . . . 62

3.2. Monowarstwa PS4 . . . 65

3.3. Monowarstwa benzenu . . . 67

3.4. Kwas arachidowy . . . 69

3.5. Grube warstwy organiczne . . . 71

3.6. Czyste podłoże Ag{111} . . . 72

Wyniki . . . 75

4. Warstwy organiczne . . . 75

4.1. Monowarstwa PS4 . . . 75

4.1.1. Informacje ogólne . . . 75

4.1.2. Widma masowe . . . 77

4.1.3. Współczynnik rozpylenia . . . 86

4.1.4. Energia wewnętrzna oraz rozkłady energii kinetycznej . . . 96

4.1.5. Rozkłady kątowe . . . 109

4.1.6. Rozkłady prędkości . . . 112

4.1.7. Mechanizm emisji molekuł . . . 115

4.1.8. Zmiana masy atomów Ar . . . 120

4.1.9. Podsumowanie . . . 128

4.2. Monowarstwa benzenu . . . 134

4.2.1. Współczynnik rozpylenia . . . 134

4.2.2. Energia wiązania . . . 142

4.2.3. Rozkłady energii kinetycznej . . . 145

4.2.4. Podsumowanie . . . 145

4.3. Bombardowanie pociskiem neonowym . . . 147

4.4. Monowarstwa kwasu arachidowego . . . 151

4.4.1. Widma masowe . . . 151

4.4.2. Współczynnik rozpylenia . . . 153

4.4.3. Rozkłady kątowe . . . 155

4.4.4. Podsumowanie . . . 158

4.5. Grube struktury organiczne . . . 159

4.5.1. Układy wielowarstwowe zbudowane z molekuł kwasu arachidowego . . . 160

4.5.2. Układ zbudowany z molekuł benzenu coarse-grained . . . 167

4.5.3. Podsumowanie . . . 186

5. Efekty akumulacyjne . . . 189

5.1. Ewolucja topografii powierzchni kryształu srebra . . . 193

5.2. Profilowanie głębokościowe . . . 200

5.3. Podsumowanie . . . 208

Podsumowanie pracy . . . 211

Literatura . . . 218

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój techniki na przestrzeni ostatnich lat spowodował powszechne zainteresowanie fizykochemią powierzchni w skali nanometrowej. Doprowadziło to do wzrostu znaczenia chemicznych technik analitycznych pozwalających na określenie własności powierzchni badanych materiałów z dokładnością submikronową, takich jak SIMS (spektrometria masowa wtórnych jonów) czy SNMS (spektrometria masowa wtórnych cząstek neutralnych) [BEN94b], [KOT98], [CAS03], [WIN05], [GAR08]. Techniki te polegają na wykorzystaniu wiązki energetycznych pocisków do wyemitowania cząstek z analizowanych powierzchni do próżni. Takie zjawisko nazywamy rozpylaniem. Rozpylone cząstki są następnie analizowane przy pomocy spektrometrii masowej. Zastosowanie znajdują tu zarówno kwadrupolowe spektrometry masowe, jak i bardziej wydajne spektrometry masowe typu czasu przelotu (TOF)[WIN05]. Z widm masowych otrzymanych przy pomocy powyższych spektrometrów można wnioskować o składzie chemicznym badanej próbki. W zależności od głębokości, z której usuwany jest materiał, analiza składu chemicznego dzieli się na: obrazowanie i profilowanie głębokościowe. Obrazowanie polega na określaniu składu chemicznego powierzchni próbki w kierunku xy, podczas gdy profilowanie głębokościowe umożliwia głębokościową analizę składu chemicznego próbki w miarę usuwania kolejnych warstw układu.

SIMS i SNMS nie są jedynymi technikami pozwalającymi badać skład chemiczny powierzchni. Znane oraz szeroko stosowane są również techniki bazujące na naświetlaniu próbki promieniami X (XPS - spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X oraz UPS - spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania ultrafioletowego), a także wiązkami elektronów (AES - spektroskopia elektronami Augera) lub też analizie rozproszonych od powierzchni próbki niskoenergetycznych jonów (LEIS - Low Energy Ion Scattering, inna nazwa ISS - Ion Scattering Spectroscopy). Mimo niewątpliwych zalet (np. niewystępowaniu procesu usuwania materiału z analizowanej próbki podczas jej analizy), okazuje się, że metody ISS, XPS i AES nie są wyjątkowo skuteczne, kiedy bada się materiały organiczne i próbki biologiczne. Problemem jest tu zarówno mała czułość kształtująca się na poziomie kilku cząstek na tysiąc, jak również degradacja materiału organicznego w wyniku oddziaływania z wiązką jonów, fotonów lub elektronów [BER86], [BEA92], [TET95], [BEA98], [BUN00], [CRI04], [GRO08]. Jest to konsekwencja zarówno dużej energii kinetycznej padających cząstek, jak również efektów związanych z długim

czasem prowadzenia pomiaru, wynikającym ze słabej czułości wyżej wymienionych technik. Typowe energie dla ISS, XPS i AES są rzędu kilku keV, co skutkuje rozpadem molekuł tworzących struktury organiczne na mniejsze fragmenty, co znacznie utrudnia późniejszą identyfikację cząstki macierzystej [BEN94b], [KOT98], [CAS03], [WIN05]. Do efektów związanych z długim czasem pomiaru zalicza się przede wszystkim nagrzewanie próbki (XPS) oraz jej jonizację (AES) [CAR75], [BRI93], co również wpływa na zmianę stanu chemicznego próbki w trakcie zbierania danych. Z kolei technika UPS umożliwia uzyskanie informacji o energiach wiązania elektronów z pasma walencyjnego analizowanych molekuł. Energie wiązania dla poziomów walencyjnych są cechą charakterystyczną całej cząsteczki. Widma uzyskane przy pomocy UPS stanowią swoisty "*odcisk palca*" cząsteczki i mogą w całości posłużyć do jej identyfikacji. Jednak przypisanie obserwowanych pasm określonym orbitalom walencyjnym jest procedurą bardzo skomplikowaną, co sprawia, że zastosowanie techniki UPS do celów identyfikacyjnych jest ograniczone do małych prostych cząsteczek [WAG77], [JAMWP].

Do niedawna również techniki SIMS i SNMS okazywały się mało skuteczne w kontekście analizy materiału organicznego, szczególnie jeśli połączono ją z obrazowaniem xyz. Było to związane z używaniem pocisków monoatomowych wynikającym po części z technologicznego ograniczenia wykorzystywanych dział jonowych. Niestety wiązki jonów Ar^+, Ga^+, Xe^+ czy Cs^+ o energiach <30 keV posiadają szereg własności, które silnie ograniczają możliwość ich zastosowania do desorpcji materiału organicznego [BEN94a], [DEL96], [DEL98], [DEL99], [DEL00], [DEL01], [DEL03], [POS04], [WIN05], [GAR08]. Tym samym, przy ich zastosowaniu, nie jest możliwa analiza materiałów organicznych: cienkich warstw ani grubych struktur. Dzieje się tak dlatego, iż pocisk o energii kinetycznej rzędu kilkunastu keV deponuje swoją energię kinetyczną głęboko wewnątrz bombardowanego materiału organicznego i tylko przez krótki czas oddziałuje z molekułami organicznymi znajdującymi się na powierzchni. Krótkotrwałe w czasie oddziaływanie z wysokoenergetycznym pociskiem prowadzi głównie do fragmentacji materiału organicznego w rejonach próbki, z których może dojść do emisji cząstek [DEL96], [DEL98], [DEL99], [DEL00], [DEL01], [DEL03], [POS04]. Sprawia to, iż użyteczny sygnał jest bardzo słaby. Równocześnie fragmentacja molekuł organicznych znajdujących się głębiej wewnątrz układu, mieszanie molekuł oraz ich fragmentów (tzw. mieszanie jonowe), implantacja kolejnych pocisków wewnątrz próbki prowadzi do akumulacji uszkodzeń, co szybko i wyraźnie zmienia skład chemiczny badanego układu [BEN94a]. Rozwiązaniem problemu mogłoby tu być

obniżenie energii pierwotnej padających jonów, jednak wtedy pojawiają się bardzo duże problemy z ogniskowaniem wiązki [BEN94a] oraz znacząco spada prawdopodobieństwo jonizacji emitowanych cząstek. Dobrze skolimowana wiązka jest niezbędna do przeprowadzenia powierzchniowego obrazowania próbki.

Chcąc zoptymalizować analizę składu chemicznego warstw organicznych i struktur biologicznych powinno się położyć nacisk na:
a) możliwość uzyskania jak najsilniejszego sygnału, tzn. zarejestrowanie jak największej liczby molekuł po uderzeniu pojedynczego pocisku;
b) możliwie niewielką fragmentację rejestrowanych molekuł organicznych;
c) jak najmniejszą ingerencję pocisku w strukturę i skład chemiczny powierzchni analizowanego układu.

Kilka lat temu zauważono, że zastosowanie pocisków klasterowych, Bi_3^+, Au_n^+, SF_5^+, C_n^+ pozwala znacznie lepiej spełnić powyższe postulaty, niż użycie standardowych pocisków monoatomowych, szczególnie dla cięższych molekuł, których detekcja często była nieosiągalna przy zastosowaniu pocisków atomowych [KOT98], [GILM00], [GIL01], [BRU01], [GIL03], [CAS03], [SOS04], [TOU04], [GIL04], [TOU05], [WIN05], [GUI06], [GAR08]. Rezultat ten dał początek bardzo intensywnym pracom mającym na celu użycie źródeł pocisków klasterowych w zastosowaniu do SIMS czy SNMS. Między innymi zauważono, że pocisk C_{60} może posłużyć do analizy niektórych grubych warstw organicznych [WEI03], [SOS04], [WEI04], [WUC04], [WIN05], [FLE06], [JON06]. Niestety nie można przy jego zastosowaniu przeprowadzać profilowania głębokościowego układów zbudowanych z pewnych typów polimerów, jak np. polistyren [BRO99], [WEI04], [MAH06], [MÖL06], [MAH09]. Głównym problemem jest tutaj tzw. "*cross-linking*", czyli łączenie się ze sobą łańcuchów należących do różnych polimerów. W ten sposób w miejscu poddanemu bombardowaniu szybko może wytworzyć się zbita masa połączonych skupisk polimerowych, co zmienia skład chemiczny próbki, jak również drastycznie obniża współczynnik rozpylenia [NOB09]. Podobna sytuacja występuje także dla małych pocisków poliatomowych, jak SF_5 [BRO99], [WAG04], [WAG06], [MAH06], [MAH09].

Również w zastosowaniach do cienkich warstw organicznych ani pocisk C_{60}, ani żaden inny klaster składający się z kilku czy kilkudziesięciu atomów nie przynosi prawie żadnych korzyści, w porównaniu z pociskiem atomowym. W licznych publikacjach stwierdzono, że wzmocnienie emisji cząstek inicjowane takim pociskiem, w porównaniu do pocisku atomowego o podobnej energii kinetycznej i masie w ogóle nie występuje lub jest bardzo

niewielkie [HAG98], [GIL98], [WEI03], [WEI04], [POS04], [WIN05], [GAR08]. Dzieje się tak dlatego, iż klaster kilkudziesięcioatomowy wciąż ma za dużą energię, której nie jest w stanie wytracić penetrując cienką warstwę. A zatem do oddziaływania atomów pocisku z warstwą dochodzi, gdy ich energia jest jeszcze znaczna. Rezultatem powyższego oddziaływania jest desorpcja fragmentów, podobnie jak to ma miejsce w przypadku pocisków atomowych.

Sytuacja ulega zmianie, gdy użyje się pocisków zbudowanych z kilkuset, a nawet kilku tysięcy atomów, w których energia pojedynczego atomu tworzącego klaster jest bardzo mała, rzędu kilku eV i mniejsza. Pozwala to zmniejszyć stopień fragmentacji molekuł przy zachowaniu silnego sygnału z próbki. Tym samym efektywność analizy cienkich warstw organicznych istotnie wzrasta [MAH92], [TAK04], [RIC05], [COO06], [ASA07], [ICH07], [NIN07], [GAR08]. Zaobserwowanie tego faktu zaowocowało szybkim rozwojem komercyjnych zestawów wykorzystujących tego typu wiązki [MAH92], [TAK04], [COO06], [ASA07], [ICH07], [NIN07], [GAR08], [MAT08]. Niektóre z nich mogą pracować nawet pod ciśnieniem atmosferycznym [TAK04], [COO06], co okazuje się być szczególnie ważne w przypadku badań kryminalistycznych czy też eliminacji zagrożeń terrorystycznych, np. na lotniskach. Całkiem niedawno okazało się, że SIMS wykorzystujący wiązki dużych klasterów do desorpcji materiału organicznego może być z powodzeniem użyty nie tylko do powierzchniowego obrazowania składu chemicznego, lecz także bardzo dobrze sprawdza się w kontekście profilowania głębokościowego struktur organicznych [NIN09]. Może być zatem zastosowany również do badań biologicznych, takich jak obrazowanie powierzchni oraz wnętrza tkanek czy badanie kinetyki rozprzestrzeniania się leków [WIN05].

W literaturze znajdują się informacje o następujących technikach analitycznych wykorzystujących duże pociski: bombardowanie masywnymi klasterami (Massive Cluster Impact – MCI) [MAH92], desorpcyjna spektrometria elektrorozpylająca DESI [TAK04], [COO06], kroplowa spektrometria elektrorozpylająca EDI [ASA07] oraz spektrometria z wykorzystaniem klasterów gazowych (Gas Cluster Ion Beam - GCIB) [ICH07], [NIN07].

O ile technologiczny aspekt budowy spektrometrów wykorzystujących wiązki rozpylające złożone z dużych klasterów jest stosunkowo dobrze opanowany, to znacznie gorzej jest ze zrozumieniem zjawisk zachodzących w bombardowanych materiałach, szczególnie jeśli są to materiały organiczne. W literaturze opublikowano kilka prac teoretycznych dotyczących zjawisk towarzyszących oddziaływaniu niewielkich klasterów z materiałami organicznymi [CAS03], [POS04], [DEL05], [WIN05], [DEL08], [GAR08], [DEL09a]. W

chwili obecnej wiedza na temat procesów indukowanych przez duże pociski wciąż nie jest zbyt duża. Poza wynikami grupy Matsuo (wcześniej Yamada), dotyczącymi modelowania komputerowego procesów związanych z bombardowaniem powierzchni półprzewodników klasterami złożonymi z atomów gazów szlachetnych, przed rokiem 2008 brak było uznanych prac na ten temat [COO06], [GAR08]. Przewiduje się, że silnie mezoskopowy charakter zjawisk towarzyszących uderzeniu dużych klasterów spowoduje istotne różnice w przebiegu procesu rozpylania cząstek organicznych wchodzących w skład cienkich, jak również grubych warstw organicznych w porównaniu do małych klasterów. Celem niniejszej pracy będzie wypełnienie tej luki. W pracy poruszone zostaną między innymi następujące zagadnienia:

— Czy możliwa jest desorpcja molekuł organicznych przy pomocy dużych klasterów? Jakie mechanizmy decydują o emisji molekuł?
— Jak rozmiar, całkowita energia kinetyczna oraz energia na poszczególny atom klastera wpływa na efektywność emisji oraz stopień fragmentacji molekuł? Czy przy pomocy zmiany parametrów wiązki można kontrolować proces fragmentacji molekuł?
— Jak rozmiar molekuł, ich energia wiązania do podłoża oraz przestrzenna orientacja wpłyną na uzyskiwane wartości współczynnika rozpylenia?
— Czy możliwa jest emisja materiału organicznego z układów wielowarstwowych i grubych struktur? Jakie są różnice w przebiegu procesu rozpylania w porównaniu do układów jednowarstwowych?

Jest to praca teoretyczna, bazująca na modelowaniu komputerowym procesów inicjowanych w cienkich i grubych warstwach organicznych uderzeniem dużych klasterów posiadających niewielkie prędkości i tym samym niewielkie energie kinetyczne na pojedynczy atom pocisku. Ma ona na celu wyjaśnienie, co dzieje się w układzie, prowadząc do emisji cząstek. Wraz z prezentacją na konferencji IUVSTA 2007 oraz pojawieniem się pierwszych prac doświadczalnych dotyczących mechanizmu rozpylania molekuł PS4 przy pomocy dużych pocisków argonowych [NIN07], wzrosło zainteresowanie tego typu pociskami w kontekście analizy materiałów organicznych oraz struktur biologicznych [MOR08], [HOU08], [MOR09].

Niniejsza praca została podzielona na pięć rozdziałów. W rozdziale pierwszym zostaną przedstawione informacje dotyczące teorii procesu rozpylania. W rozdziale drugim omówiona zostanie metoda dynamiki molekularnej. W oparciu o tą metodę wykonane zostały

obliczenia komputerowe. W rozdziale trzecim opisany zostanie proces tworzenia pocisków oraz układów użytych w niniejszych badaniach. Wreszcie, począwszy od rozdziału czwartego rozpocznie się prezentacja wyników. W rozdziale czwartym zostaną przedstawione procesy prowadzące do desorpcji molekuł organicznych z układów cienkowarstwowych: monowarstwy polistyrenu (PS4), benzenu oraz kwasu arachidowego oraz grubych struktur: układu zbudowanego z molekuł benzenu oraz systemu składającego się z wielu warstw kwasu arachidowego. Rozdział piąty dotyczyć będzie omówienia procesów towarzyszących wielokrotnemu uderzeniu dużych klasterów w czystą powierzchnię srebra, Ag{111}, szczególnie w odniesieniu do ewolucji morfologii powierzchni próbki oraz możliwości użycia dużych klasterów Ar_n do przeprowadzenia profilowania głębokościowego materiałów nieorganicznych. Rozdział ten jest punktem wyjścia do wykonania modelowania 3D struktur organicznych, która na razie nie jest możliwa z uwagi na wciąż niewystarczające możliwości komputerów. Ostatnia, nienumerowana część pracy zawierać będzie podsumowanie uzyskanych wyników wraz z najważniejszymi wnioskami z nich wypływającymi.

Obliczenia komputerowe przeprowadzone były na naszych komputerach w Polsce (klaster SP2) oraz na komputerach w centrum obliczeniowym znajdującym się w Stanowym Uniwersytecie Pensylwanii w USA. Możliwość korzystania z tych komputerów zawdzięczamy współpracy z B.J. Garrison. Na przestrzeni ostatnich lat komputery wykorzystywane do obliczeń ulegały modernizacji, zmieniał się także kod programu liczącego (procedury optymalizujące krok czasowy). W 2006 r. obliczenia wykonywano na komputerach 2.0-GHz AMD Opteron Processor, a czas potrzebny na obliczenie pojedynczej trajektorii (36 ps) wynosił nieco ponad miesiąc czasu rzeczywistego. Obecnie w użyciu są komputery Dual 3.0 GHz Intel Xenon E5450 (Harpertown) Quad-Core Processors. Czas obliczeń pojedynczej trajektorii skrócił się do około tygodnia. Program nie pracował w wersji równoległej — zadania były umieszczane w kolejce i wykonywane w miarę wolnej mocy obliczeniowej. Ostatnia modernizacja kodu programu mająca miejsce na początku 2010 r. umożliwiła prowadzenie obliczeń w wersji równoległej przy użyciu bibliotek OpenMP. Pozwoliło to na skrócenie czasu obliczeń do około dwóch dni. Więcej informacji na ten temat znajduje się w części 2.5.

1. Rozpylanie

Rozpylaniem określa się proces emisji atomów z podłoża w wyniku uderzenia wiązki jonów lub cząstek neutralnych o masach równych lub większych od masy protonu. Cząstki uderzające w powierzchnię nazywa się pociskiem, a bombardowany układ określa się mianem tarczy. Przekaz energii odbywający się w wyniku zderzenia pocisku z tarczą, powoduje wprawienie w ruch atomów podłoża, co w konsekwencji może doprowadzić do emisji jonów, jak również cząstek neutralnych z bombardowanego układu. Miarą efektywności emisji cząstek z układu jest współczynnik rozpylenia Y. Definiuje się go następująco:

$$Y = \frac{N_{at}}{N_{poc}}, \tag{1}$$

gdzie N_{at} oznacza liczbę wyemitowanych atomów, a N_{poc} określa liczbę użytych w tym celu pocisków. Dla pojedynczego uderzenia N_{poc} jest zawsze równe 1, niezależnie od tego czy użyto pocisku jedno-, czy wieloatomowego. Odmianą całkowitego współczynnika rozpylenia jest parcjalny współczynnik rozpylenia określający liczbę wyemitowanych z układu atomów/cząstek danego rodzaju, np.: Ag, Ag_2, Ag_3, C_6H_6, itd., pod wpływem uderzenia jednego pocisku. Pojęcie współczynnika rozpylenia jest bardzo ważnie w teorii rozpylania, ponieważ świadczy o efektywności emisji cząstek z bombardowanego układu. Spektroskopia masowa wtórnych jonów (SIMS) i wtórnych cząstek neutralnych (SNMS) umożliwia badanie składu chemicznego powierzchni w oparciu o analizę rozpylonych cząstek. Zatem im większy jest współczynnik rozpylenia, tym więcej cząstek będzie mogło być poddane analizie, a w związku z tym dokładniejsza powinna być sporządzona charakterystyka powierzchni.

Podstawowym zagadnieniem w teorii rozpylania jest fizyczna natura procesów towarzyszących przekazowi energii padającego pocisku atomom podłoża oraz dalsza propagacja energii wewnątrz materiału, co w konsekwencji prowadzi do emisji cząstek. Proces przekazu energii pocisku atomom układu nazywa się deponowaniem energii pierwotnej pocisku. I tak, pierwotna energia kinetyczna pocisku może zostać zdeponowana zarówno w układzie jądrowym, jak również w układzie elektronowym tarczy [SIG79]. W pierwszym przypadku transport energii odbywa się w wyniku elastycznych zderzeń pomiędzy padającymi pociskami, a atomami układu. Można wtedy mówić o rozpylaniu elastycznym (“recoil sputtering”, kaskada zderzeń lub spike). Z drugiej strony, rozpylanie nieelastyczne,

związane z transportem energii do stanu elektronowego atomów tarczy, charakteryzuje się wykorzystaniem części energii pocisku na wzbudzenia oraz jonizację atomów podłoża. W niektórych materiałach ten przekaz energii też może doprowadzić do emisji cząstek. Chodzi tutaj np. o halogenki metali alkalicznych [SZY83], [SZY90].

Charakter przekazu energii silnie zależy od właściwości fizycznych tarczy oraz parametrów bombardującej wiązki, takich jak energia kinetyczna pocisku (E), masa (M_1, M_2) oraz liczba porządkowa (Z_1, Z_2) oddziałujących atomów pocisku oraz atomów tarczy. Definiuje się specjalny parametr zwany energią zredukowaną (ϵ_z), który łączy powyższe wielkości zależnością [YAM95]:

$$\epsilon_z = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 \sqrt{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E(eV). \tag{2}$$

Znając wartość energii zredukowanej ϵ_z, można oszacować, czy dla danych warunków eksperymentu/symulacji komputerowej, straty energii będą następowały w wyniku elastycznych czy nieelastycznych oddziaływań. Pomocne będzie tu zdefiniowanie jądrowej ($S_n(\epsilon_z)$) oraz elektronowej ($S_e(\epsilon_z)$) zredukowanej zdolności hamowania atomów tarczy [YAM95]. Wielkości te mówią o rozmiarze strat energii pocisku na jednostkę drogi w bombardowanym materiale. Istnieje co najmniej kilka formuł analitycznych pozwalających oszacować wartość $S_n(\epsilon_z)$ oraz $S_e(\epsilon_z)$ [AND77], [WIL77], [ZIE85], [ECK93], [MAT84], [YAM95]. W pracy zdecydowano się przyjąć formułę na $S_n(\epsilon_z)$ zaproponowaną przez Ecksteina [ECK93], [YAM95]:

$$S_n(\epsilon_z) = \frac{0.5 \ln(1 + 1.2288\epsilon_z)}{\epsilon_z + 0.1728\sqrt{\epsilon_z} + 0.008\epsilon_z^{0.1504}}, \tag{3}$$

ponieważ aby ją wyprowadzić założono, że straty energii pocisku następują wskutek oddziaływań, dających się opisać potencjałem KrC [WIL77]. Jak zostanie pokazane w dalszej części pracy, wysokoenergetyczna część potencjału KrC została wybrana między innymi do opisu oddziaływania pomiędzy atomami pocisku i atomami podłoża w układach modelowanych komputerowo na potrzeby niniejszej pracy. Zatem naturalnym wydaje się wybór takiej formuły opisującej straty energii atomów pocisku w wyniku oddziaływania z podłożem, która wynika z uwzględnienia takiego potencjału oddziaływania, jaki wybrano do opisu tego oddziaływania w niniejszej pracy.

Wzór na $S_e(\epsilon_z)$ ma postać [YAM95]:

$$S_e(\epsilon_z) = k_e\sqrt{\epsilon_z}, \tag{4}$$

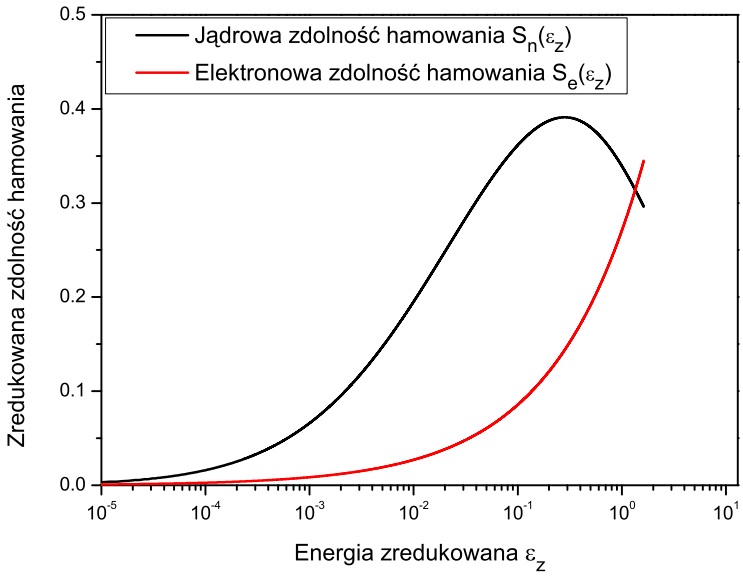
gdzie parametr $k_e = f(M_1, M_2, Z_1, Z_2)$ jest zależny od liczb masowych (M_1, M_2) oraz liczb atomowych (Z_1, Z_2) oddziałujących atomów. Wartość tego parametru można otrzymać stosując formułę podaną przez Lindharda [LIN68], [YAM95]:

$$k_e = 0.079 \cdot \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}. \tag{5}$$

Dla oddziaływania Ar-Ag, obliczona przy pomocy wzoru 5, wartość parametru k_e wynosi 0.27, co będzie potrzebne do określenia udziału procesów elastycznych oraz nieelastycznych strat w przekazie energii przy danych warunkach eksperymentu, wyrażonych przy pomocy energii zredukowanej ϵ_z (patrz rys. 1).

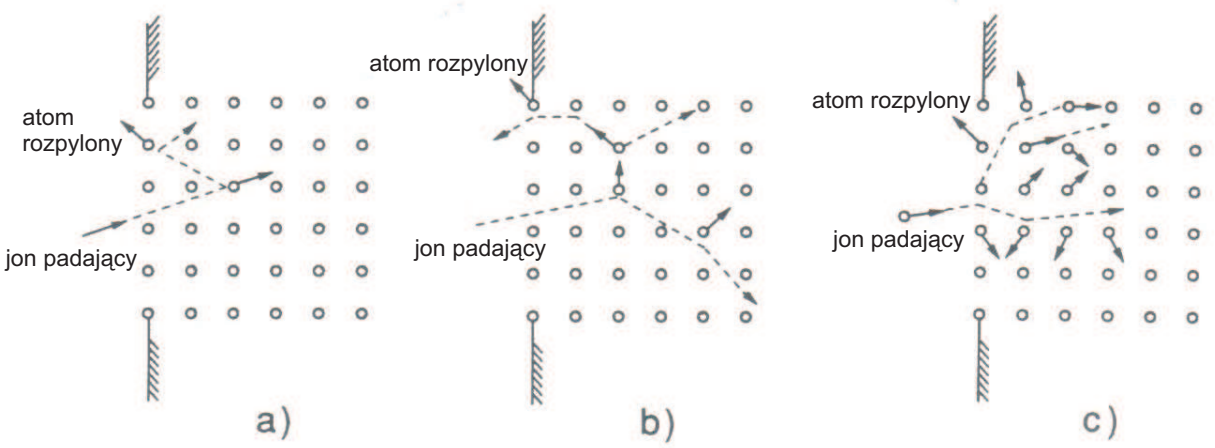
Na rys. 1 przedstawiono porównanie wartości $S_n(\epsilon_z)$ oraz $S_e(\epsilon_z)$ dla układów modelowanych w niniejszej pracy (pocisk – Ar_n, podłoże – Ag). Typowe stosowane energie pocisku (<50 eV) odpowiadają energii zredukowanej $\epsilon_z \simeq 3 \cdot 10^{-4}$. Maksymalna energia na atom pocisku stosowana w tej pracy, 500 eV, odpowiada energii zredukowanej równej $\epsilon_z \simeq 3 \cdot 10^{-3}$. Z rys. 1 można odczytać, że w tym zakresie energii dominują procesy elastycznego przekazu energii pomiędzy atomami pocisku i tarczy. Zatem, modelując proces rozpylania cząstek organicznych oraz atomów srebra pod wpływem uderzenia pocisków zbudowanych z atomów gazów szlachetnych o energii kinetycznej do 500 eV/atom, można zaniedbać straty energii powstałe na skutek oddziaływania ze strukturą elektronową atomów tarczy. Tak też właśnie zostało uczynione w niniejszej pracy.

Wiedząc w wyniku jakich procesów jest tracona pierwotna energia kinetyczna pocisku uderzającego w podłoże, trzeba zadać sobie pytanie: w jaki sposób depozycja energii pocisku w próbce przyczynia się do emisji atomów z układu? Innymi słowy, jak wartość współczynnika rozpylenia zależy od warunków eksperymentu? Nie istnieje jedna, uniwersalna odpowiedź na to pytanie, tak jak i nie istnieje jeden model analityczny opisujący przebieg procesu rozpylania. W literaturze spotyka się liczne modele analityczne próbujące wyjaśnić przebieg procesu rozpylania pod wpływem uderzenia zarówno pociskiem monoatomowym, jak i klasterowym. Zostanie to pokrótce omówione w kolejnych podrozdziałach.



Rysunek 1: Wartości jądrowej oraz elektronowej zdolności hamowania w zależności od energii zredukowanej. Wykresy sporządzono dla układu Ar–Ag

1.1. Efekty liniowe



Rysunek 2: Rozpylanie pociskiem monoatomowym: a) „recoil sputtering", b) liniowa kaskada zderzeń, c) procesy nieliniowe (spike). Rysunek pochodzi z pracy [SIG93]

1.1.1. „Recoil sputtering"

Tym terminem określa się przypadek, w którym niskoenergetyczny (E<1 keV) lekki pocisk, np. jon H^+ uderza w podłoże złożone z atomów posiadających dużą masę. W tym przypadku (patrz rys. 2a) padający pocisk penetruje w głąb kilku pierwszych

warstw próbki, a następnie odbija się od któregoś z atomów układu i zaczyna poruszać się w kierunku powierzchni. Energia przekazana w tym czasie atomom tarczy nie jest zbyt duża, rzędu kilku eV, co sprawia, że większość atomów tarczy nie zmieni znacząco swojego położenia. Z drugiej strony mała efektywność przekazu energii atomu pocisku atomom tarczy sprawia, iż wydostający się z układu pocisk ma wciąż wystarczająco dużą energię kinetyczną, aby wybić do próżni zagradzający mu drogę atom leżący w pierwszej warstwie. Oczywiście do emisji dojdzie tylko w wypadku, gdy przekazana w ten sposób energia jest na tyle duża, aby pokonać powierzchniową barierę potencjału. Z tego powodu współczynnik rozpylenia dla tego typu procesów jest zwykle mniejszy niż jeden, najczęściej dużo mniejszy [SIG93].

1.1.2. Liniowa kaskada zderzeń

Kiedy energia padającego pocisku zwiększa się, w układzie może dojść do zainicjowania serii kolizji. Z założenia modelu liniowej kaskady zderzeń, do oddziaływania dochodzi zawsze pomiędzy poruszającym się atomem i jego nieruchomym sąsiadem [SIG79]. W ten sposób energia pierwotna pocisku jest rozprzestrzeniana wewnątrz objętości próbki. Część z tej energii rozchodzi się do wnętrza (m. in. w postaci focusonów [YOU82], [GUA97]), a część w kierunku powierzchni układu. Transfer energii do obszarów powierzchniowych próbki prowadzi do wybicia atomów z najbardziej zewnętrznych warstw układu. Z uwagi na efektywniejszy przekaz energii pierwotnej pocisku, większa liczba atomów podłoża ma wystarczająco dużą energię kinetyczną, aby pokonać powierzchniową barierę potencjału. Tym samym zwiększeniu ulega współczynnik rozpylenia. Na rys. 2b pokazano schemat powstania oraz propagacji liniowej kaskady zderzeń. Padający pocisk uderza w kilka atomów tarczy, przekazując im część swojej energii kinetycznej. Przekaz energii kinetycznej pocisku atomom, w które uderzył, wymusza ruch tych atomów. Poruszające się atomy tarczy uderzają w kolejnych sąsiadów, co wymusza ruch kolejnych atomów. Zderzenia są rzadkie, co oznacza, że średnia droga swoboda każdego poruszającego się atomu jest stosunkowo duża. Dzięki temu można mówić o liniowej zależności pomiędzy liczbą atomów partycypujących w podziale pierwotnej energii pocisku, a energią dostarczoną przez tenże pocisk do układu [SIG93]. Okazuje się to być szczególnie ważne podczas analitycznego przewidywania wartości współczynnika rozpylenia. Zakłada się mianowicie liniową zależność pomiędzy współczynnikiem rozpylenia, a gęstością energii zdeponowanej przez pocisk

w obszarze przypowierzchniowym tarczy [SIG87], [SIG93]:

$$Y = \Lambda F_D, \tag{6}$$

gdzie F_D określa wielkość zdeponowanej energii na jednostkę głębokości.

$$F_D = (\frac{dE}{dx})_n \alpha_D(\frac{M_2}{M_1}, \theta, E), \tag{7}$$

gdzie $(\frac{dE}{dx})_n$ oznacza straty energii pocisku, powstałe w wyniku oddziaływania z jądrami atomów tarczy, na jednostkę długości drogi w układzie; α_D jest bezwymiarową funkcją zależną od stosunku mas atomowych pocisku i tarczy, kąta padania pocisku θ oraz energii kinetycznej E bombardującego pocisku.

Współczynnik proporcjonalności wiążący wielkości występujące we wzorze 6 jest zależny od właściwości materiałowych tarczy oraz pocisku:

$$\Lambda = \frac{\Gamma_\gamma}{8(1-2\gamma)} \frac{1}{N_0 C_\gamma U^{1-2\gamma}}, \tag{8}$$

N_0 - gęstość atomowa tarczy, U - powierzchniowa energia wiązania, γ, C_γ, Γ_γ - bezwymiarowe parametry związane z przekrojem czynnym na zderzenia pomiędzy atomami pocisku i tarczy [SIG87]. Model liniowej kaskady zaproponowany przez Sigmunda przewiduje również kształt rozkładu energii kinetycznej rozpylonych cząstek:

$$\Phi(\theta_e, E_k) d\Omega dE_k = \frac{E_k}{(E_k + U)^{3-2\gamma}} \cos\theta_e d\Omega dE_k, \tag{9}$$

w którym $\Phi(\theta_e, E_k) d\Omega dE_k$ oznacza strumień cząstek o energii kinetycznej z przedziału (E_k,E_k+dE_k) wyemitowanych pod kątem polarnym θ_e w kąt bryłowy $d\Omega$.

Wartość stałej materiałowej γ zależy od pierwotnej energii kinetycznej padającego pocisku i przyjętego potencjału oddziaływania. Dla niewielkich energii pocisku γ=0 i jej wartość rośnie do γ=1 wraz ze wzrostem energii bombardującego pocisku [SIG81], [ZAL88].

1.2. Efekty nieliniowe

Jeżeli proces przekazu energii padającego pocisku atomom tarczy prowadzi do poruszenia tylu atomów układu, że kolejne zderzenia przestają zachodzić pomiędzy atomem poruszającym się i atomem spoczywającym, to jest to przyczyna wystąpienia efektów

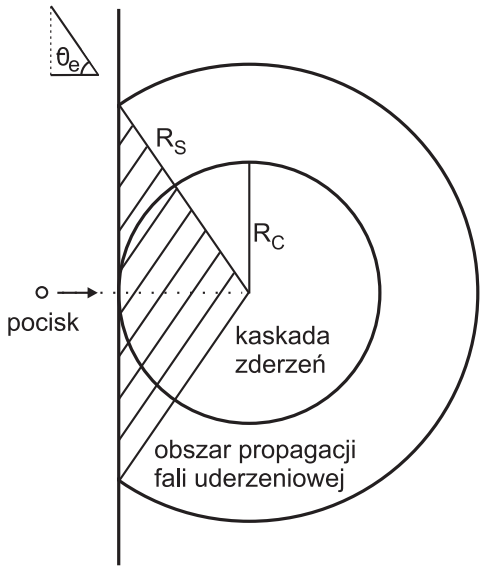
nieliniowych (rys. 2c). Efekty nieliniowe pojawiają się, gdy średnia energia przekazana atomowi tarczy przekroczy pewną progową wartość charakterystyczną dla bombardowanej próbki [SIG87], [SIG93]. Za energię progową Sigmund przyjmuje tu powierzchniową energię wiązania atomów w próbce [SIG93]. Zderzenia zachodzące pomiędzy poruszającymi się atomami wpływają na obniżenie strat energii pocisku penetrującego w głąb układu na jednostkę długości drogi w tarczy. Fakt ten ma istotny wpływ na wzrost współczynnika rozpylenia [YAM82]:

$$Y \sim \left(\frac{dE}{dx}\right)^{k}, \tag{10}$$

gdzie k>1. Wystąpieniu efektów nieliniowych towarzyszy silna emisja klasterów, znacznie większa niż obserwowana dla liniowej kaskady zderzeń, oraz powstanie krateru w miejscu uderzenia pocisku [YAM82], [SIG87]. Zbocza krateru tworzą atomy, które w procesie rozpylania uzyskały pęd skierowany w kierunku próżni oraz energię kinetyczną o niewystarczającej wartości, aby pokonać powierzchniową barierę potencjału. Rozkład energii kinetycznej atomów wyemitowanych z układu w wyniku wystąpienia procesów nieliniowych może być opisany zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmanna [AND65], [SZY77]:

$$\Phi_{SPIKE}(E_k) \sim E_k e^{\frac{-3E_k}{2\Lambda_S}}, \tag{11}$$

gdzie Λ_S jest średnią energią kinetyczną atomu wyemitowanego wskutek wystąpienia spike'u.



Rysunek 3: Schemat modelu fali uderzeniowej

Zaproponowany przez Andersena i Sigmunda [AND65] model zwany termicznym spike'm zakłada, że nieliniowy przekaz energii pomiędzy atomami układu może prowadzić do powstania w układzie termicznego impulsu [THO62] o temperaturze kilku tysięcy stopni [SIG74], [SIG77]. Konkurencyjne teorie twierdzą, że wystąpieniu efektów nieliniowych towarzyszy powstanie w układzie fali uderzeniowej [YAM78], [CAR79], [KAR82]. Szerzej omówione zostaną dwa modele: model fali uderzeniowej [YAM82] i model dynamicznego przepływu płynów Jakasa [JAK02].

Model fali uderzeniowej zakłada, że jeśli gęstość energii zdeponowanej, w wyniku propagacji w układzie kaskady zderzeń, przez pocisk w pewnej części objętości układu przekroczy wartość krytyczną ϵ_C [YAM82]:

$$\epsilon_C = \frac{3\beta_f}{4\pi R_C^3 N_0} \int_0^{2R_C} S_n(E)dz, \tag{12}$$

to w tej części objętości próbki dojdzie do powstania fali uderzeniowej mającej odprowadzić nadmiar energii oraz obniżyć ciśnienie powstałe w tym obszarze. Fala uderzeniowa rozchodząc się we wszystkich kierunkach w układzie w pewnym momencie uderza od spodu w powierzchnię układu powodując powstanie pęknięć na powierzchni, czego wynikiem jest emisja atomów znajdujących się w obszarze przypowierzchniowym. Schemat powstania oraz rozchodzenia się fali uderzeniowej został zaprezentowany na rys. 3. Okrąg o promieniu R_C określa obszar, w którym doszło do zdeponowania pierwotnej energii pocisku. Krytyczna gęstość energii ϵ_C zależy od atomowej gęstości ośrodka (N_0), strat energii pocisku wskutek zderzeń elastycznych na jednostkę długości drogi w próbce $S_n(E)$ oraz od parametru $\beta_f = 1/ < \cos\theta_e >$, gdzie $< \cos\theta_e >$ określa średni kąt rozpraszania atomów (patrz rys. 3). Okrąg opisany promieniem R_S oznacza obszar, w którym rozchodzi się fala uderzeniowa. Emisja atomów następuje z objętości o kształcie stożka (zakreślony obszar na rys. 3), a współczynnik rozpylenia można oszacować wg następującej formuły [YAM82]:

$$Y = \frac{\pi N_0 R_C^3}{3}\left(\frac{1}{\cos^2\theta_e} - 1\right), \tag{13}$$

gdzie $\cos\theta_e = \frac{R_C}{R_S}$ jest funkcją ϵ_C i powierzchniowej energii wiązania U dla rozpylania powodowanego procesami nieliniowymi.

W modelu Jakasa penetracja pocisku, posiadającego energię kinetyczną rzędu MeV, w głąb objętości próbki powoduje wzbudzenie energetyczne atomów podłoża w obszarze o kształcie walca o promieniu R_{cyl}, którego oś stanowi tor penetrującego w podłożu pocisku.

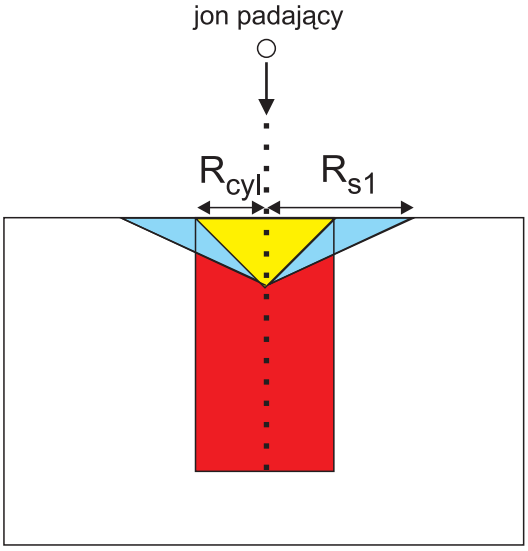
Obszar o dużej gęstości energii zdeponowanej przez pocisk oznaczono kolorem czerwonym na rys. 4. Wprawione w ruch atomy tarczy znajdujące się na głębokości mniejszej niż R_{cyl} (obszar oznaczony żółtym kolorem na rys. 4) są w stanie poruszać się ku powierzchni próbki i w konsekwencji zostać wyemitowane. Biorąc pod uwagę, że rzeczywiste usuwanie materiału następuje z większego obszaru, wprowadza się dodatkowy parametr R_{s1} określający obszar, z którego może dojść do emisji atomów,

$$R_{s1} = \sqrt{E_{ex}} R_{cyl}, \tag{14}$$

gdzie E_{ex} jest definiowane jako stosunek średniej energii wzbudzenia atomów znajdujących się wewnątrz cylindra o promieniu R_{cyl} do energii kohezji atomów podłoża. Powyższe rozumowanie prowadzi do prostej formuły szacującej wartość współczynnika rozpylenia [JAK02]:

$$Y = N_0(\pi/3){R_{cyl}}^3 E_{ex}, \tag{15}$$

gdzie N_0 jest atomową gęstością tarczy.



Rysunek 4: Schemat modelu dynamicznego wypływu Jakasa [JAK02]

Teorie opisujące liniowe oraz nieliniowe efekty generowane w układzie w wyniku uderzenia pocisku mogą być użyte nie tylko do wyjaśnienia emisji atomów z układu, lecz również do opisu emisji klasterów (rozumianych tutaj jako skupiska atomów podłoża), a także molekuł organicznych z cienkich (teorie liniowe) oraz grubych (teorie nieliniowe) struktur. Procesy prowadzące do desorpcji molekuł organicznych są przedmiotem szczegółowych analiz teoretycznych, nie tylko z uwagi na wagę badań dotyczących oddziały-

wania promieniowania z substancjami organicznymi. W literaturze można znaleźć prace dotyczące przede wszystkim emisji molekuł organicznych z grubych struktur [URB87b], [BIT87], [KEL90], [MEN95]. Emisja molekuł z cienkich warstw organicznych jest wyjaśniana jedynie na bazie modelu liniowej kaskady zderzeń Sigmunda [HAR87], [HOO87], [URB87a]. Inicjalizacja, przez padający pocisk, kaskady zderzeń prowadzi do przekazu pędu w wyniku zderzeń pomiędzy atomami podłoża, a następnie przekazu pędu molekułom w wyniku jedno- lub kilkukrotnej kolizji z atomami podłoża [URB87a]. Jeśli dostarczona energia pozwoli pokonać powierzchniową barierę potencjału, molekuła zostanie usunięta z powierzchni układu. Jedyna różnica pomiędzy rozpylaniem pojedynczych atomów, a emisją skupisk atomów (molekuły, klastery) jest taka, że rozpatrując struktury złożone z więcej niż jednego atomu, trzeba rozważyć zagadnienie stabilności molekuł. W wyniku oddziaływania z atomami podłoża, może zwiększyć się zarówno energia kinetyczna, jak i energia wewnętrzna molekuły. Jeśli ta druga przekroczy wartość energii dysocjacji, molekuła rozpada się.

Oprócz modelu fali uderzeniowej oraz modelu Jakasa również model termicznej desorpcji [URB87b], [KEL90] oraz model Bitensky'ego i Parilisa [BIT87] mogą posłużyć do opisu przebiegu emisji molekuł z grubych struktur organicznych. Do termicznej desorpcji dochodzi w momencie, kiedy gęstość energii zdeponowanej przez pocisk w pewnej części objętości próbki jest tak duża, że prowadzi do przekroczenia punktu krytycznego. Wtedy następuje przejście tej części objętości układu do stanu gazowego. Wysokie ciśnienie działające w tym obszarze wymusza ruch atomów w kierunku próżni prowadząc do emisji cząstek [URB87b]. Nie wszystkie cząstki z tego obszaru zostają usunięte z powierzchni. Część atomów ulega rekondensacji osadzając się na zboczach krateru, którego powstanie towarzyszy procesowi penetracji pocisku w głąb objętości próbki. Model zaproponowany przez Bitensky'ego i Parilisa [BIT87] ma na celu wyjaśnienie procesu emisji molekuł organicznych tworzących grube struktury, tzn. takie które absorbują całą energię padającego pocisku. Jest to model zakładający emisję cząstek pod wpływem procesów elektronowych. Pierwotna energia padającego pocisku jest deponowana w strukturze elektronowej atomów układu, prowadząc do jonizacji atomów, a tym samym do powstania wielu jednoimiennych ładunków. Nagromadzenie w niewielkim obszarze układu znacznej ilości ładunku tego samego znaku prowadzi do eksplozji kulombowskiej [FLE65]. W wyniku eksplozji kulombowskiej w układzie zaczyna rozchodzić się fala uderzeniowa. Fala uderzeniowa rozchodzi się nie tylko do wnętrza układu, ale jej propagacja następuje również w kierunku

powierzchni układu. Odbicie fali uderzeniowej od powierzchni powoduje powstanie naprężeń na powierzchni. Jeśli to naprężenie przekroczy pewną krytyczną wartość, następuje złamanie struktury powierzchni, która ostatecznie rozpada się na makroskopowe kawałki. Z uwagi na korelację prędkości atomów tworzących front fali uderzeniowej, możliwy jest przekaz pędu znacznej ilość materii umożliwiając jej emisję bez spowodowania jej dalszej destrukcji.

Każdy z wyżej wymienionych modeli przewiduje inną dynamikę przebiegu procesu rozpylania, czego wyrazem są różnice w przewidywanych kształtach rozkładów energii kinetycznej rozpylonych molekuł. Modele związane z desorpcją molekuł następującą wskutek zainicjowania w układzie kolizji zderzeń przewidują, że rozkład energii kinetycznej wyemitowanych cząstek będzie zgodny z rozkładem Thompsona, z ewentualną korektą dla wysokich energii [HAR87], [HOO87], podczas gdy termiczna emisja molekuł jest postulowana, kiedy rozkład energii kinetycznej cząstek usuniętych z układu ma kształt rozkładu Maxwella-Boltzmanna. Z kolei desorpcja wywoływana procesami elektronowymi sprawia, że otrzymane rozkłady posiadają maksima związane ze strukturą elektronową analizowanych molekuł [MEN95].

Teorie analityczne wyjaśniające przebieg procesu rozpylania odniosły duży sukces opisując układy jednoskładnikowe cechujące się amorficzną lub polikrystaliczną strukturą. Ogromną ich zaletą jest uniwersalność - zmiana wartości liczb cechujących system pozwala otrzymać przewidywania dotyczące całkiem innego układu. Dzięki temu teorie analityczne można zastosować do wielu różnych układów natychmiast otrzymując wyniki.

Niestety żadna z powyżej przedstawionych teorii nie opisuje poprawnie emisji cząstek z monokryształów, a więc struktur anizotropowych. Tam, gdzie zawodzą teorie analityczne, uznanie zdobyły symulacje komputerowe, które pozwalają uzyskać mikroskopowy wgląd do wnętrza każdego układu. Niestety symulacje komputerowe są bardzo szczegółowe, zmiana wartości tylko jednego parametru charakteryzującego badany system (np. energii pocisku) powoduje konieczność uruchomienia obliczeń od początku. Dużo czasu zabiera zatem zebranie takiej liczby danych, aby uzyskane wyniki miały przeglądowy charakter. Stąd też powstały próby zaproponowania modeli, bazujących na wynikach modelowania komputerowego, opisujących przebieg procesu rozpylania oraz dające ilościowe przewidywania na temat uzyskiwanych wyników.

Ciekawy model zaproponowała ostatnio Garrison ze współpracownikami w pracach [RUS06], [RUS07]. W tych pracach została podjęta unikalna próba połączenia teorii ana-

litycznej Jakasa z modelowaniem komputerowym. Mianowicie Garrison i współpracownicy wykorzystali model Jakasa [JAK02] w celu sprawdzenia jego użyteczności w kontekście bombardowania klasterem Au_3 i C_{60}. Zaproponowany przez nich model MEDF [RUS06], [RUS07] pozwala oszacować końcową wartość współczynnika rozpylenia modelując ewolucję stanu układu do mniej niż jednej pikosekundy od momentu uderzenia klastera w podłoże. Po tym czasie 90% energii kinetycznej pocisku zostało zdeponowanych w podłożu. Możliwe staje się więc znalezienie rozmiarów obszaru zaburzonego uderzeniem pocisku. Dzięki temu możliwe jest zaoszczędzenie znacznego czasu potrzebnego na wykonanie pełnej symulacji. Autorzy szacują go nawet na cztery miesiące w przypadku modelowania układu zbudowanego z cząstek wody [RUS06]. Dodatkowo, rozmiar układu nie musi być związany z energią pocisku – można zastosować dużo mniejszy układ, tak aby można było przeprowadzić obliczenia do czasu 1 ps. Model MEDF został stworzony przede wszystkim do opisu układów nieorganicznych. I bardzo dobrze się dla nich sprawdza. Porównanie współczynników rozpylenia uzyskanych dla długoczasowego modelowania komputerowego z ich krótkoczasowym oszacowaniem przy pomocy modelu MEDF wykazało dobrą zgodność dla szerokiego typu materiałów: cząstek wody [RUS06], [RUS07], czystej powierzchni srebra Ag{111} [CZE08a], krzemu, grafitu oraz diamentu [KRA08]. Dla systemu złożonego z cząstek wody znaleziono, w pewnych zakresach energii pocisku, liniową zależność współczynnika rozpylenia od energii pocisku Au_3 i C_{60} [RUS07]. Dla tego samego systemu wykonany eksperyment wykazał dobrą zgodność współczynników rozpylenia molekuł wody dla pocisku Au_3 i niewielkie odstępstwa dla C_{60} [RUS06], wynikające z depozycji energii pocisku w próbce zachodzącej w inny sposób, w związku z duzo mniejszą energią na atom pocisku, niż to zakładał model Jakasa

Modelowanie komputerowe zostało wykorzystane nie tylko do szacowania współczynników rozpylenia dla szerokiej gamy materiałów pod wpływem uderzenia pocisku klasterowego, jak to miało miejsce w modelu MEDF. Zostało również użyte do wizualizacji oraz jakościowej interpretacji zjawisk towarzyszących uderzeniom dużych klasterów. Pierwsze takie próby zostały podjęte jeszcze przez Sigmunda w okresie, kiedy powstawała teoria liniowej kaskady zderzeń. Został przez niego znaleziony typowy scenariusz przebiegu procesu rozpylania inicjowany uderzeniem małych klasterów składających się z kilku atomów. Scenariusz emisji jest następujący [SIG90]. Uderzający w podłoże pocisk wieloatomowy, ulega rozpadowi w wyniku kontaktu z atomami tarczy. Po rozpadzie klastera, każdy z jego atomów penetruje w głąb próbki mniej lub bardziej niezależnie od pozostałych atomów.

Taki scenariusz przebiegu procesu rozpylania zakłada, że straty energii każdego z atomów klastera powinny być niezależne od jego rozmiarów.

Oczywiście powyższy scenariusz może być zastosowany jedynie do małych klasterów. Wzrost liczby atomów tworzących klaster powoduje, iż przemieszczenia atomów tarczy nie mogą być wyjaśniane zderzeniem z tylko jednym atomem pocisku. Duży pocisk klasterowy penetrując w głąb objętości próbki, wprawia w ruch wszystkie atomy tarczy leżące na jego drodze. Tym samym przekaz energii pocisku następuje w stosunkowo niewielkim fragmencie objętości próbki. Sprawia to, iż gęstość zdeponowanej energii jest znaczna [SIG89], co musi prowadzić do pojawienia się widocznych nieliniowości w przebiegu procesu rozpylania, które znajdują potwierdzenie w znacznym wzmocnieniu współczynnika rozpylenia. W wyniku nieliniowego przekazu energii pomiędzy atomami padającego klastera i atomami bombardowanego układu, możliwa jest emisja atomów posiadających znacznie większą energię kinetyczną, niż energia pojedynczego atomu tworzącego klaster [SIG89].

Nieliniowości w przebiegu procesu rozpylania zostały zaobserwowane także dla małych klasterów. Już w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia zauważono, że bombardowanie ciała stałego pociskiem dimerowym (np. Au_2) prowadzi do zainicjowania w układzie zjawisk, których skala przekracza sumę efektów wywołanych w próbce niezależnym bombardowaniem atomami wchodzącymi w skład dimeru [AND74]. Podobne spostrzeżenia zostały poczynione również dla klasterów złożonych z trzech i większej liczby atomów [AND98].

Z tego powodu aktu bombardowania zarówno małym, jak i dużym pociskiem klasterowym nie można opisywać poprzez superpozycję trajektorii każdego z atomów niezależnie. Konsekwencją nieliniowości w przebiegu procesu rozpylania pociskami klasterowymi jest obserwacja mówiąca, że współczynnik rozpylenia uzyskany w wyniku bombardowania pociskiem klasterowym znacznie przewyższa sumę współczynników rozpylenia, którą otrzymano by bombardując powierzchnię każdym z atomów klastera osobno [AND74], [AND98].

Kolejnym ciekawym efektem, związanym z zastosowaniem modelowania komputerowego do analizy procesów inicjowanych w podłożu uderzeniem dużych klasterów jest obserwacja mówiąca, że podczas penetracji pocisku wewnątrz objętości próbki, straty energii na atom klastera na jednostkę długości są różne niż dla pojedynczego atomu posiadającego taką samą energię. Zaobserwowano zarówno większą, jak i mniejszą wielkość strat energii na jednostkę długości drogi w próbce [BEU86], [SIG89]. Zaproponowano dwa niezależne

wyjaśnienia spadku strat energii na jednostkę drogi [YAM88], [SIG89]. Obydwa z nich bazują na obserwacji, że podążające w przednim szeregu atomy klastera napotykają na swojej drodze niezaburzoną strukturę tarczy, podczas gdy nadciągające za nimi kolejne atomy pocisku oddziałują głównie z zaburzonymi już wcześniej atomami podłoża. Sigmund wprowadza pojęcie „czyszczenia drogi" (z ang. „*clearing the way*") kolejnym atomom pocisku przez te podążające w pierwszym szeregu. Dzieje się tak wtedy, gdy w wyniku zderzenia ciężkiego atomu pocisku z lżejszym od niego atomem podłoża, atom podłoża nabywa wystarczająco dużą prędkość by opuścić rejon kolizji przed nadejściem kolejnych atomów pocisku. Z kolei Yamamura i współpracownicy mówią o wprawianiu w ruch atomów podłoża w wyniku oddziaływania z czołem padającego pocisku. Tym sposobem dalsze atomy pocisku tracą mniej energii w wyniku kolizji z poruszającymi się już atomami próbki.

Modelowanie komputerowe, w połączeniu z badaniami eksperymentalnymi, posłużyło także do kompleksowego zbadania procesów towarzyszących uderzeniom dużych klasterów argonowych w powierzchnię półprzewodnika. Badania zostały wykonane przez japońską grupę z uniwersytetu w Kioto pod przewodnictwem Matsuo (wcześniej Yamada) [MAT03a], [AOK03]. Prace wykonywane były na krzemie, jednak nie należy się spodziewać znaczących różnic jakościowych dla podłoża srebrnego. Wpływ parametrów pocisku, takich jak jego całkowita energia kinetyczna, energia na atom pocisku, liczba atomów wchodzących w skład pocisku oraz ich masa, a także kąt uderzenia w próbkę, na przebieg procesu rozpylania został dogłębnie przedyskutowany przez tą grupę [AOK97], [AOK03], [AOK05], [AOK06], [AOK07a], [AOK09a].

Autorzy powyższych prac próbują wyjaśnić naturę oddziaływania dużych klasterów z powierzchnią przy pomocy kilku charakterystycznych efektów, stanowiących istotną różnicę w porównaniu do pocisków atomowych. Pierwszym z nich są wspomniane już wcześniej wielokrotne kolizje atomów pocisku z atomami próbki (z ang. tzw. „*cluster effect*"), czego wynikiem jest inny mechanizm strat energii w porównaniu do pocisku monoatomowego. Wystąpienie wielokrotnych zderzeń pomiędzy atomami pocisku i tarczy powoduje przemieszczenia atomów układu z ich położeń początkowych. Liczba relokacji jest silnie zależna od liczby wielokrotnie oddziałujących ze sobą atomów. Największe klastery posiadające nawet bardzo małe energie na poszczególny tworzący je atom są w stanie powodować uszkodzenia powierzchni bez penetracji w głąb objętości tarczy. Kolejnym efektem jest tzw. efekt „samoamorfizacji powierzchni" towarzyszący pociskowi kla-

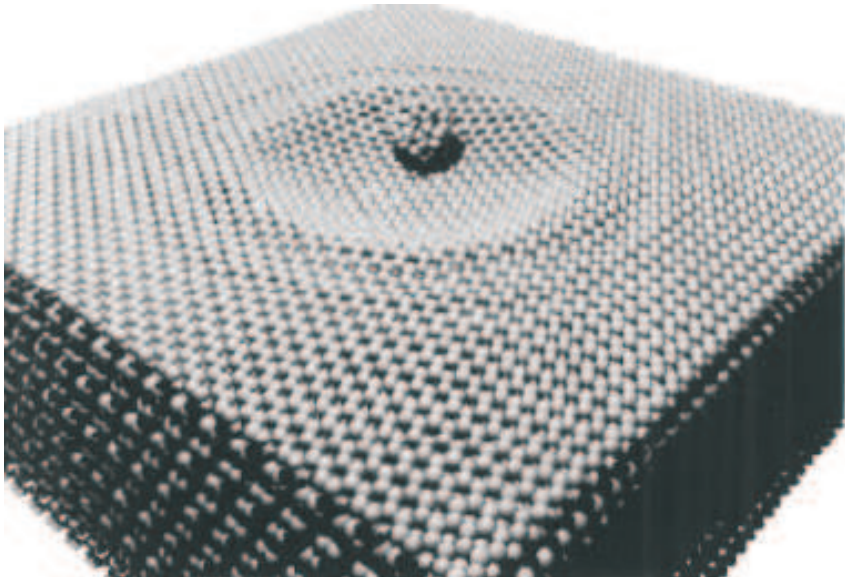
sterowemu podczas penetracji tarczy [MAT97]. Front „grzęznącego" w układzie pocisku oddziałując z atomami próbki powoduję ich relokację. Z uwagi na dużą liczbę napierających od góry atomów pocisku oraz dużą liczbę powstałych dyslokacji, przemieszczone z pierwotnych położeń atomy układu nie mogąc opuścić strefy oddziaływania z atomami pocisku, tworzą wokół penetrującego klastera amorficzny obszar. Amorfizacja próbki wokół atomów pocisku sprawa, że nie jest możliwy proces kanałowania pojedynczych atomów klastera daleko w głąb objętości próbki. Sprawia to, że nie występuje, charakterystyczne dla substancji krystalicznych, zjawisko odprowadzania części energii pocisku do obszarów tarczy leżących daleko od punktu uderzenia pocisku, a cała pierwotna energia pocisku jest deponowana w niewielkiej objętości, w pobliżu punktu uderzenia, co również przyczynia się do wzmocnienia współczynnika rozpylenia. Kanałowanie atomów pocisku w głąb próbki było obserwowane przez tych autorów podczas bombardowania powierzchni grafitu wysokoenergetycznymi (5 keV/atom) klasterami C_{60} [SEK98], [AOK08].

Modelowanie komputerowe zostało również wykorzystane do wyjaśnienia procesów desorpcji materiału organicznego, odnosząc szczególne sukcesy dla systemów cienkowarstwowych, dla których przewidywania teorii analitycznych są dosyć ubogie [HAR87], [HOO87], [URB87a]. W oparciu o mikroskopową analizę procesów modelowanych komputerowo udało się znaleźć mechanizm emisji molekuł benzenu tworzących cienką warstwę na powierzchni srebra [CHA99], [CZE06a] oraz grafitu [WEB99], [WEB01]. Znalezione mechanizmy emisji cząstek benzenu zostaną zaprezentowane poniżej.

Proces emisji molekuł benzenu tworzących monowarstwę na powierzchni Ag{111} w wyniku bombardowania atomem Ar o energii 500 eV został zbadany przez Garrison i współpracowników [CHA99]. Możliwości modelowania komputerowego pozwalające na wizualizację procesu rozpylania doprowadziły do następującego scenariusza emisji molekuł. Padający pocisk penetrując cienką warstwę prowadził do fragmentacji leżących mu na drodze molekuł benzenu. Następnie deponował swoją energię w podłożu prowadząc do powstania kaskady zderzeń pomiędzy atomami Ag. W wyniku rozchodzenia się kaskady zderzeń, część atomów Ag uzyskała składową pędu w kierunku próżni, co prowadziło do kolizji z molekułami benzenu. Oddziaływanie cząstek benzenu z uderzającymi w nie od spodu atomami srebra było bezpośrednią przyczyną emisji molekuł. Zostało pokazane, że energia kinetyczna oraz kąt emisji molekuł zależały od tego, ile atomów Ag przyczyniło się do rozpylenia danej molekuły. Kolizja z jednym tylko atomem podłoża prowadziła do emisji molekuł posiadających dużą energię kinetyczną, z uwagi na fakt, iż przekaz

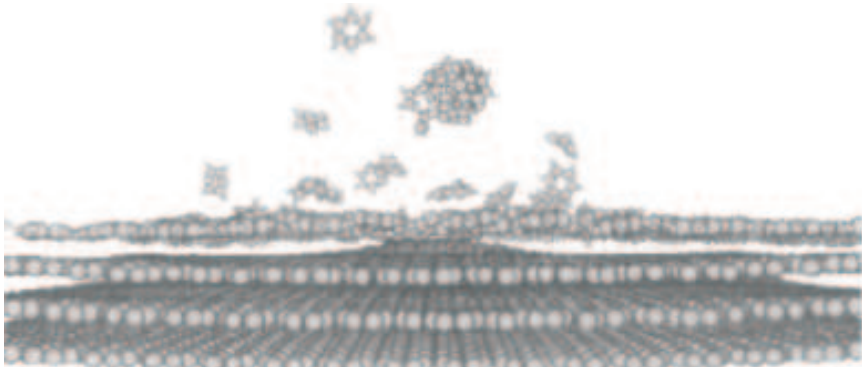
energii pomiędzy atomem Ag, a molekułą musiał być wystarczająco duży, aby umożliwić pokonanie powierzchniowej bariery potencjału. Molekuły emitowane w wyniku pojedynczego zderzenia z atomem Ag, usuwane były z układu pod kątami różnymi od normalnej do powierzchni (emisja następowała najczęściej pod kątami 25° i 40°). Natomiast, jeśli molekuła została rozpylona z uwagi na jednoczesne oddziaływanie z kilkoma atomami Ag, to jej końcowa energia kinetyczna była mniejsza, a kąt emisji bliższy normalnej do powierzchni.

Przy pomocy modelowania komputerowego zostało również pokazane, że pociski C_{60} oraz C_{300} o niewielkich energiach mogą posłużyć do desorpcji cząstek benzenu związanych siłami fizysorpcji do grafitu [WEB99], [WEB01]. Emisja molekuł następuje z uwagi na rozchodzącą się po powierzchni układu falę akustyczną powstałą w wyniku uderzenia pocisku w podłoże [WEB99], [WEB01]. Generacja fali akustycznej jest możliwa z uwagi na płaską strukturę sieci krystalicznej tego materiału. W pobliżu punktu uderzenia pocisku w tarczę tworzy się niewielkie zgrubienie powierzchni. To poprzeczne zaburzenie powierzchni propaguje się następnie na zewnątrz od punktu uderzenia sprawiając, że powierzchnia układu naprzemiennie podnosi się i opada. Zostało to pokazane na rys. 5 wziętym z pracy [WEB01]. Propagująca po powierzchni fala akustyczna wprawia w ruch molekuły benzenu.



Rysunek 5: Fala akustyczna na powierzchni grafitu wywołana uderzeniem pocisku C_{60} o energii 250 eV. Rysunek pochodzi z pracy [WEB01]

Jeżeli przekaz energii będzie wystarczająco duży, to molekuły mogą zostać oderwane od powierzchni i zacząć poruszać się w kierunku próżni, tak jak to zostało zaprezentowane na rys. 6 pochodzącym z tej samej pracy [WEB01].



Rysunek 6: Emisja molekuł benzenu z uwagi na rozchodzącą się po powierzchni układu falę akustyczną. Rysunek pochodzi z pracy [WEB01]

Ostatni omawiany w tym miejscu model emisji cząstek organicznych został zaproponowany przez Postawę i współpracowników. Dotyczył on desorpcji trójwarstwy benzenu zdeponowanej na srebrze Ag{111} pod wpływem uderzenia 15 keV Ga i 15 keV C_{60} [CZE06a]. Pocisk Ga z łatwością penetruje warstwę molekuł organicznych deponując w niej niewiele swojej pierwotnej energii kinetycznej. Krótkotrwałe w czasie oddziaływanie pocisku z molekułami benzenu prowadzi głównie do fragmentacji tych cząstek. Po przejściu przez warstwę organiczną, pocisk penetruje w głąb podłoża deponując większość swojej energii na znacznej głębokości, podobnie jak to ma miejsce w przypadku bombardowania czystego podłoża [POS03a], [POS04]. Tylko niewielka część energii pocisku jest deponowana w pobliżu powierzchni nadając atomom podłoża pęd skierowany w kierunku próżni. Poruszające się w górę atomy Ag zderzają się ze znajdującymi się nad nimi molekułami benzenu prowadząc do emisji całych molekuł, jak również fragmentów organicznych. Scenariusz emisji molekuł benzenu pod wpływem uderzenia pociskiem C_{60} jest zupełnie inny. Z uwagi na większy rozmiar pocisku oraz niższą energię przypadającą na każdy jego atom, fulleren C_{60} znacznie dłużej oddziałuje z trójwarstwą organiczną, deponując w niej około połowy pierwotnej energii kinetycznej. W momencie kontaktu z podłożem, penetrujący w głąb srebra pocisk natychmiast traci jednolitość swojej struktury, a poszczególne atomy węgla, z uwagi na dużo niższą masę niż wynosi masa atomów srebra, są bardzo szybko odbijane od podłoża w kierunku warstwy organicznej. Procesowi depozycji energii pocisku w płytkim obszarze objętości próbki towarzyszy powstanie krateru, tak jak w przypadku bombardowania czystej powierzchni [POS03a], [POS04], oraz emisja wielu atomów podłoża. Proces formowania się krateru ma charakter mezoskopowy i bardzo słabo zależy od punktu uderzenia pocisku w podłoże. Otwierający się krater powoduje emisję molekuł

benzenu znajdujących się niedaleko. Efektywność emisji molekuł z obszarów, gdzie tworzy się krater jest jednak tłumiona poprzez propagację fali uderzeniowej wzdłuż powierzchni układu. Rozchodząca się fala odsuwa cząstki benzenu na zewnątrz od miejsca, z którego mogłyby zostać wyemitowane. Efekt odsuwania molekuł z dala od miejsca, gdzie tworzy się krater wzmacnia słaba energia wiązania molekuł benzenu do powierzchni srebra. Bardzo podobny mechanizm emisji został zaobserwowany przez tych samych autorów dla układu z monowarstwą zbudowaną z molekuł PS4 zdeponowaną na podłożu Ag{111}, poddanego bombardowaniu pociskiem C_{60} o energiach keV-owych [CZE06b].

Wyraźnie różne mechanizmy emisji molekuł organicznych znalezione dla bombardowania pociskiem Ga i klasterem C_{60} były silną sugestią, że nie tylko energia pocisku, ale również jego rozmiar ma istotny wpływ na sposób emisji molekuł z układu. Naturalną kontynuacją badań stało się znalezienie mechanizmu emisji molekuł organicznych, wchodzących w skład cienkich warstw, pod wpływem uderzenia naprawdę dużego klastera.

2. Dynamika Molekularna

2.1. Uwagi wstępne

Gwałtowny rozwój techniki komputerowej dokonujący się w czasie ostatnich dziesięcioleci umożliwił wykorzystanie mocy obliczeniowej komputerów do modelowania dynamiki procesów zachodzących w układach fizycznych. Celem modelowania komputerowego systemów złożonych z atomów i cząsteczek jest obliczenie makroskopowego zachowania układu mając do dyspozycji wiedzę na temat mikroskopowych oddziaływań pomiędzy atomami tworzącymi modelowany system. Opis makroskopowej ewolucji układu osiąga się poprzez obliczenie zmiany położeń atomów układu w czasie, otrzymując w rezultacie tzw. trajektorie ruchu atomów. Możliwość wizualizacji trajektorii ruchu cząstek w połączeniu z względnie szybkim czasem ich otrzymania umożliwia [ALL92]:

— zrozumienie oraz interpretację wyników doświadczalnych,

— szacowanie wyników eksperymentu,

— wspomaganie badań doświadczalnych poprzez dostarczanie danych niemożliwych lub trudnych do zrealizowania w laboratorium.

Ostatni z powyżej przedstawionych punktów należy rozumieć jako możliwość bardzo precyzyjnego zaplanowania oraz zaimplementowania warunków eksperymentu. W kontekście analizy powierzchni techniką SIMS/SNMS będzie to: brak zanieczyszczeń oraz defektów powierzchni, możliwość ustalenia dowolnej energii kinetycznej wiązki rozpylającej, a także rodzaju pocisków wchodzących w jej skład. Daje to zatem możliwość wyjścia poza ograniczenia warunków eksperymentu wynikające z posiadanej aparatury pomiarowej. Modelowanie komputerowe jest stosowane także do weryfikacji modeli teoretycznych [ALL92]. Przy pomocy modelowania komputerowego można zobaczyć czy układ rzeczywiście zachowuje się tak, jak to przewiduje teoria analityczna. Zgodność wyników stanowi pozytywną weryfikację modelu teoretycznego.

Modelowanie komputerowe posiada też szereg ograniczeń. Po pierwsze wynik symulacji komputerowej jest uzyskiwany dla bardzo szczegółowo zdefiniowanego stanu początkowego układu. Z tego powodu zmiana wartości nawet jednego z parametrów określających warunki symulacji (np. energii pocisku) powoduje konieczność wykonania powtórnych obliczeń. Tym samym, aby uzyskane wyniki miały przeglądowy charakter, trzeba poświęcić

wiele czasu, aby obliczyć ewolucje wielu różniących się nieznacznie układów. Problemem może być też szybkość obliczeń oraz precyzja obliczeń, a także konieczność składowania ogromnych ilości danych. Problem czasu obliczeń jest związany z niedoskonałością komputerów. Nawet najszybszy komputer nie może prowadzić obliczeń z nieskończoną prędkością. Tym samym niemożliwe jest modelowanie ewolucji układu oraz śledzenie trajektorii cząstek przez tak długi czas, jak to ma miejsce w eksperymencie, gdzie rejestracja cząstek następuje po czasie rzędu mikrosekund. W symulacjach prowadzonych metodą dynamiki molekularnej trzeba ograniczyć się najczęściej do czasów rzędu pikosekund. Metody Monte Carlo pozwalają śledzić układ do czasów rzędu nanosekund. Drugim powodem ograniczenia czasowego trwania obliczeń jest kwestia błędów zaokrągleń. Niektóre parametry atomów układu są opisane przy pomocy liczb zmiennoprzecinkowych. Wykonując obliczenia komputer dokonuje konwersji liczb zmiennoprzecinkowych zapisanych w formacie dziesiętnym do postaci binarnej, która jest przez niego obsługiwana. Każda liczba zmiennoprzecinkowa po konwersji do systemu binarnego ma postać nieskończonego ciągu zerojedynkowego. Ponieważ obliczenia są prowadzone ze skończoną precyzją, w pewnym momencie ciąg zerojedynkowy, reprezentujący położenie, prędkość czy przyspieszenie danego atomu, ulega obcięciu wprowadzając niedokładności w opisie stanu układu. Im dłuższy czas obliczeń, tym większe są rozbieżności pomiędzy reprezentacją stanu układu, a jego stanem „rzeczywistym". Niedoskonałość mocy obliczeniowej komputerów wpływa także na konieczność modelowania układów znacznie mniejszych niż te badane w prawdziwym eksperymencie. Obecnie maksymalna liczba atomów w modelowanym układzie może wynosić kilka milionów. Dla porównania liczba atomów w jednym molu substancji to około $6.02 \cdot 10^{23}$, czyli dużo, dużo więcej. Ograniczenie maksymalnej liczby atomów w układzie poważnie ogranicza skalę zjawisk, które mogą być poddane modelowaniu.

Niedokładności w opisie stanu układu są również związane z wyborem konkretnej metody prowadzenia obliczeń. Typowe problemy, z którymi trzeba się zmierzyć, zostaną przedstawione na przykładzie dynamiki molekularnej, ponieważ program obliczeniowy, z którego korzystano, został napisany w myśl założeń tej metody.

Zagadnienie ewolucji układu fizycznego może być modelowane przy zastosowaniu dwóch podejść: deterministycznego i stochastycznego [HEE97]. Metody deterministyczne polegają na numerycznym rozwiązywaniu równań ruchu. Zaczynając od dobrze zdefiniowanych punktów początkowych w przestrzeni fazowej, otrzymuje się nowe położenia i pędy opisu-

jące stan cząstek w modelowanym układzie. Metody stochastyczne wykorzystują rachunek prawdopodobieństwa.

Dynamika molekularna jest przedstawicielem metod deterministycznych. Pozwala ona na wyznaczenie trajektorii w przestrzeni fazowej zbioru N atomów, z których każdy podlega klasycznym równaniom ruchu Netwona [ALL92]:

$$\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m_i}\sum_{i<j}\vec{F}_{ij}, \qquad i,j = 1,...,N. \tag{16}$$

We wzorze 16, $\vec{F}_{ij}$ jest siłą oddziaływania atomów i oraz j, m_i jest masą i-tego atomu, a $\vec{r}_i(t)$ jego wektorem położenia. Aby znaleźć siłę oddziaływania pomiędzy atomami, konieczna jest znajomość potencjału ich oddziaływania:

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla V_{ij}(r). \tag{17}$$

Już w tym momencie można zauważyć, że założony newtonowski charakter ruchu cząstek wyklucza możliwość modelowania przy pomocy dynamiki molekularnej efektów kwantowych. Wszystkie cząstki wchodzące w skład układu są neutralne bez możliwości wzbudzenia czy jonizacji. Zderzenia pomiędzy nimi zachodzą na zasadzie balistycznych kolizji zachowujących całkowitą energię, pęd oraz liczbę cząstek.

Istnieje wiele algorytmów całkujących równanie 16. W dalszej części tego rozdziału zostanie zaprezentowany jeden z nich - metoda predictor–corrector rzędu piątego [ALL92], która została zaimplementowana do programu liczącego, z którego korzystano podczas prowadzenia obliczeń. Jednak idea każdego z algorytmów jest podobna. Mianowicie, przy pomocy znanych wielkości opisujących stan układu w chwili „t", zostają obliczone nowe wartości położeń, prędkości oraz przyspieszeń atomów w czasie „t+δt". Wprowadzenie kroku czasowego δt oznacza, że problem ciągły zostaje zastąpiony problemem dyskretnym. Najbardziej bezpośrednim sposobem dyskretyzacji równania 16 jest zastosowanie rozwinięcia w szereg Taylora, np. dla dowolnej zmiennej K [RAL75], [HEE97]:

$$K(t+\delta t) = K(t) + \sum_{i=1}^{n-1}\frac{(\delta t)^i}{i!}\frac{d^iK(t)}{dt^i} + R_n, \tag{18}$$

gdzie $\frac{d^iK(t)}{dt^i}$ oznacza i-tą pochodną po czasie zmiennej K. Dyskretyzacja problemu powoduje powstanie błędu aproksymacji R_n, związanego z obcięciem szeregu zdefiniowanego

równaniem 18 na wyrazie rzędu n. Im więcej uwzględni się członów rozwinięcia (im większy rząd metody), tym większa będzie dokładność obliczeń. Równocześnie wydłuży się jednak czas obliczeń.

Bardzo ważne jest, aby właściwie dobrać wartość kroku czasowego. Wybór zbyt dużego kroku czasowego spowoduje pominięcie, w procesie modelowania ewolucji systemu, wielu stanów pośrednich układu, które istotnie mogłyby wpłynąć na stany następne. Tym samym otrzymany wynik końcowy nie byłby zbyt wiarygodny. Z kolei wybór zbyt małego kroku czasowego sprawi, że moc komputera zostanie użyta do obliczenia wielu praktycznie identycznych stanów pośrednich układu, a otrzymanie każdego z nich zabierze pewien czas. Idealny wybór wartości kroku czasowego to taki, który umożliwia jak najszybsze prowadzenie obliczeń, nie powodując przy tym utraty dokładności obliczeń. Należy pamiętać również, że modelowane zjawisko może być charakteryzowane przez więcej niż jedną skalę czasową. Wtedy należy rozważyć wprowadzenie kroku czasowego o zmiennej wartości, automatycznie dopasowującej się do aktualnych potrzeb. Praktyczna wskazówka dotycząca wyboru kroku czasowego stwierdza, że wybór jego wartości powinien być taki, aby fluktuacje wartości energii całkowitej nie przekroczyły kilku procent fluktuacji wartości energii potencjalnej [HEE97]. Krok czasowy rzędu 10^{-14} s jest wystarczającą wartością wg [HEE97] dla układów, których atomy oddziałują potencjałem Lennarda-Jonesa [AZI86].

Poza wyborem rzędu metody oraz wartości kroku czasowego jest jeszcze kilka kwestii, które mogą wpłynąć na szybkość obliczeń nie pogarszając znacząco ich jakości. Jedną z nich jest nieuwzględnianie oddziaływania pomiędzy istotnie oddalonymi od siebie atomami. Okazuje się, że uwzględnianie w obliczeniach oddziaływań zachodzących pomiędzy bardzo odległymi od siebie atomami jest najbardziej czasochłonną częścią każdego kroku maszynowego symulacji. Przez krok maszynowy można rozumieć jeden cykl obliczeń „przenoszący" układ ze stanu opisanego w czasie „t", do stanu w czasie „t+δt". Dla oddziaływań dwuciałowych w celu obliczenia pełnej siły (uwzględniając przyczynki do siły od wszystkich atomów w układzie) działającej na dany atom, trzeba wykonać $\sim N^2$ operacji, ponieważ tyle oddziaływań dwuciałowych trzeba obliczyć w układzie składającym się z N atomów. Większość z nich jest zupełnie niepotrzebna. Dlatego korzystne byłoby pominięcie oddziaływań pomiędzy atomami odległymi o taką odległość, dla której potencjał ich oddziaływania jest bliski zeru. Definiuje się odległość obcięcia potencjału R_{CUT} (z ang. *„cut off"*), powyżej której uznaje się, że atomy nie oddziałują. Aby nie sprawdzać za każdym razem, które atomy oddziałują ze sobą, a które nie, dla każdego atomu sporządza

się listę jego najbliższych sąsiadów [ALL92]. Tylko oddziaływania z atomami z tej listy są brane do wyliczenia całkowitej siły działającej na dany atom. Koszt aktualizacji listy dalej jest rzędu N^2, ale nie wykonuje się jej w każdym kroku.

2.2. Metoda predictor-corrector

Metoda prodictor-corrector rzędu piątego jest wykorzystywana do rozwiązania równania 16 w programie, który był używany do obliczeń. Ogólna idea działania tego typu algorytmów jest następująca. Za pomocą algorytmu predykcyjnego przewiduje się wartość położenia (r_P) oraz przyspieszenia ($\ddot{r}_P$) atomu w czasie „t+δt" [ALL92]:

$$r_P^{(1)}(t+\delta t) = r(t-\delta t) + 2\delta t\dot{r}(t), \tag{19}$$

$$\ddot{r}_P^{(1)}(t+\delta t) = \frac{1}{m}F(r_P(t+\delta t)), \tag{20}$$

gdzie $\dot{r}(t)$ oznacza prędkość w czasie t, a indeks $^{(1)}$ oznacza pierwsze przewidywanie położenia atomu w czasie t+δt (wzór 19) oraz przyspieszenia atomu w czasie t+δt (wzór 20).

Przewidziane rozwiązanie poprawia się następnie algorytmem korygującym [ALL92]:

$$\dot{r}_C^{(1)}(t+\delta t) = \dot{r}(t) + \frac{\delta t}{2}[\ddot{r}_P^{(1)}(t+\delta t) + \ddot{r}(t)], \tag{21}$$

$$r_C^{(1)}(t+\delta t) = r(t) + \frac{\delta t}{2}[\dot{r}_C^{(1)}(t+\delta t) + \dot{r}(t)]. \tag{22}$$

Zarówno przewidywań, jak i korekt można dokonywać wielokrotnie zależnie od wyboru rzędu metody (n). Formuły mają postać [ALL92]:

$$\ddot{r}_P^{(n)}(t+\delta t) = \frac{1}{m}F(r_C^{(n-1)}(t+\delta t)), \tag{23}$$

$$\dot{r}_C^{(n)}(t+\delta t) = \dot{r}(t) + \frac{\delta t}{2}[\ddot{r}_P^{(n)}(t+\delta t) + \ddot{r}(t)], \tag{24}$$

$$r_C^{(n)}(t+\delta t) = r(t) + \frac{\delta t}{2}[\dot{r}_C^{(n)}(t+\delta t) + \dot{r}(t)]. \tag{25}$$

Czy algorytm predictor-corrector jest dobrym algorytmem? Dlaczego autorzy programu SPUT (patrz 2.5) zdecydowali się na jego zaimplementowanie w programie używanym do

wykonywania obliczeń? Odpowiedź na to pytanie nie jest łatwa, szczególnie gdyby przyjąć następujące kryteria wyboru idealnego algorytmu [ALL92]:

— powinien być szybki i obciążać niewiele pamięci komputera,

— powinien dopuszczać użycie długiego kroku czasowego,

— powinien odtwarzać trajektorie ruchu cząstek tak dokładnie, jak to tylko możliwe,

— powinien spełniać prawa zachowania energii i pędu oraz być odwracalny w czasie,

— powinien mieć prostą formę i być łatwy do zaprogramowania.

Jednak już sam autor tych kryteriów [ALL92] stwierdza, że bardzo ciężko znaleźć algorytm spełniający wszystkie powyższe postulaty. Zwykle wybór algorytmu używanego do numerycznego całkowania równań ruchu jest pewnego rodzaju kompromisem pomiędzy szybkością obliczeń, a ich dokładnością. Największą zaletą metody predictor-corrector jest bardzo dobre, najlepsze ze wszystkich konkurencyjnych algorytmów, zachowanie energii i pędu cząstek w układzie, w którego skład wchodzą molekuły organiczne. Daje również bardzo dobry opis ruchów rotacyjnych oraz wibracyjnych molekuł organicznych, co w głównej mierze wpłynęło na jego implementację do programu liczącego.

2.3. Metoda Coarse-Grained

W procesie tworzenia układów zawierających cząstki organiczne zastosowano dwa podejścia: atomistyczne i tzw. przybliżenie Coarse-Grained [TIE97]. Podejście atomistyczne nie wymaga większego komentarza. W tym podejściu modelowana jest ewolucja czasowa każdego pojedynczego atomu tworzącego badany układ, dlatego molekuły PS4 (wzór półsumaryczny $C_4H_9 - (C_8H_8)_4 - H$), benzenu (wzór sumaryczny C_6H_6) oraz kwasu arachidowego (wzór półsumaryczny $CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$) składają się odpowiednio z 36 atomów węgla i 42 atomów wodoru, 6 atomów węgla i 6 atomów wodoru oraz 2 atomów tlenu, 20 atomów węgla i 40 atomów wodoru. Podejście atomistyczne zastosowano do budowy cienkowarstwowych układów organicznych zawierających molekuły PS4 i benzenu. Takie układy liczą kilkaset molekuł organicznych, a czas rzeczywisty potrzebny do obliczenia ich wzajemnego oddziaływania jest do zaakceptowania.

Niestety indywidualne modelowanie każdego atomu C, H i O budującego molekułę kwasu arachidowego nie jest możliwe. Powodem jest tu brak potencjału opisującego oddziaływanie pomiędzy atomami węgla i tlenu. Dodatkowym, bardzo często spotykanym problemem w modelowaniu dużych układów składających się z węglowodorów jest szyb-

kość prowadzenia obliczeń. W szczególności dla systemów zbudowanych z molekuł kwasu arachidowego liczba molekuł organicznych wynosi kilka tysięcy, a liczba pojedynczych atomów wodoru i węgla przewyższa kilkaset tysięcy. Potencjał AIREBO (patrz 2.4.6) używany do opisu oddziaływania pomiędzy organicznymi komponentami układu jest dokładny, ale bardzo wolny. Obliczenia czasowej ewolucji układu składającego się z tylu atomów C i H przebiega tak długo, że konieczne stało się poszukiwanie alternatywnych podejść opisu molekuł organicznych pozwalających na przyspieszenie obliczeń.

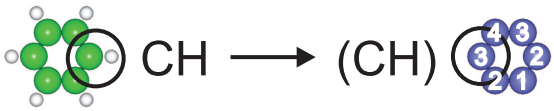
Jedną ze strategii jest tutaj wspomniana już wcześniej metoda Coarse-Grained (CG), która pozwala pokonać czasowe ograniczenia symulacji atomistycznych, nie powodując równocześnie utraty znaczącej mikroskopowej informacji na temat badanego układu. Metoda Coarse-Grained, w postaci używanej przez program liczący, została zaadoptowana do rozpylania przez Garrison i współpracowników [YIN04]. Główną ideą metody CG jest zignorowanie w opisie zbędnych składników systemu lub zastąpienie najmniejszych części systemu większymi odpowiednikami. W odniesieniu do molekuł organicznych będzie to realizowane poprzez zastąpienie grupy atomów tworzących molekułę – jednym, większym atomem. Zastąpieniu mogą ulec wszystkie atomy w molekule, zbiór atomów tworzących charakterystyczny chemicznie fragment molekuły lub też pojedynczy mer budujący związki polimerowe. Przykładowo, benzen (C_6H_6) w ujęciu Coarse-Grained będzie zbudowany z sześciu pseudoatomów, z których każdy odpowiada cząsteczce C-H. Idea łączenia atomów w większe struktury była znana wcześniej. Została z powodzeniem zastosowana m.in. do modelowania samoorganizujących się warstw organicznych na powierzchni metali [HAU89], kwasu DNA [MAR03] czy procesów związanych z usuwaniem materiału z układów molekularnych przy pomocy promieniowania laserowego [ZHI03], [YIN05].

Do zalet metody Coarse-Grained zalicza się ograniczenie liczby oraz rodzaju modelowanych cząstek, a co za tym idzie pojawia się możliwość zastosowania prostszych i szybszych potencjałów do opisu oddziaływań pomiędzy pseudo atomami [dwuciałowe potencjały Lennarda-Jonesa (2.4.1) i Morse'a (2.4.4) zamiast wielociałowego potencjału AIREBO (2.4.6)] [SMI06]. Dodatkowo z układu są usuwane lekkie atomy wodoru, których wibracje nie pozwalają na zastosowanie dłuższego kroku czasowego. Stosując to podejście trzeba się niestety liczyć z tym, że niemożliwe staje się modelowanie reakcji chemicznych zachodzących w układzie. Nie wyklucza to jednak zastosowania metody Coarse-Grained w badaniach prowadzonych na potrzeby niniejszej pracy, ponieważ wszystkie modelowane molekuły łączą się do podłoża przy pomocy sił fizysorpcji. Zastosowanie metody

Coarse-Grained nie powoduje zniekształcenia wyników dotyczących erozji podłoża, współczynnika rozpylenia czy rozkładów kątowych rozpylonych molekuł. W pracy [SMI06] zastosowanie logiki Coarse-Grained do opisu molekuł benzenu tworzących układ molekularny spowodowało przyspieszenie obliczeń, wykonywanych na komputerze dwurdzeniowym, jednej trajektorii o około pół roku w stosunku do podejścia atomistycznego. Poniżej zostanie przedstawiony opis molekuły benzenu i kwasu arachidowego w logice Coarse-Grained.

2.3.1. Molekuła benzenu w logice coarse-grained

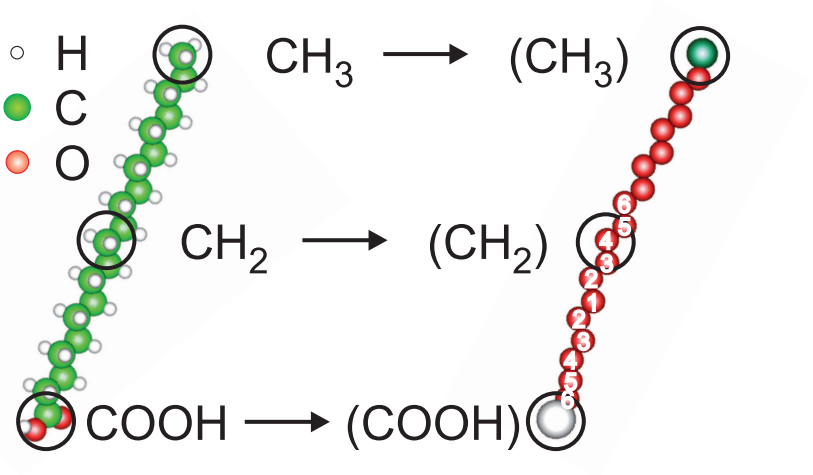
Przybliżenie Coarse-Grained molekuły benzenu (wzór sumaryczny C_6H_6) zakłada zastąpienie pary atomów C–H przez jeden pseudoatom (CH) o masie $M_{(CH)} = M_C + M_H$. Molekuła benzenu w ujęciu Coarse-Grained zbudowana jest zatem z 6 pseudoatomów (CH). Na rys. 7 przedstawiono molekułę benzenu w ujęciu atomistycznym i w logice Coarse-Grained.



Rysunek 7: Po lewej: atomistyczny model molekuły benzenu zbudowanej z atomów C (kolor zielony) i H (kolor biały); po prawej: molekuła benzenu w logice Coarse-Grained zbudowana z kwazicząstek CH (kolor niebieski). Pseudoatomy oznaczone są cyframi. Oznaczają one najbliższych sąsiadów względem pseudoatomu nr 1, co będzie potrzebne do zrozumienia opisu oddziaływania wewnątrz molekuły benzenu

2.3.2. Molekuła kwasu arachidowego w logice coarse-grained

Przybliżenie Coarse-Grained molekuły kwasu arachidowego (AA, wzór półsumaryczny $CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$) zakłada zastąpienie każdej kwazicząsteczki (CH_2, CH_3, COOH) pojedynczym pseudoatomem. Tym samym całkowita liczba pseudoatomów tworzących molekułę kwasu arachidowego wynosi 20. Na rys. 8 przedstawiono molekułę AA w ujęciu atomistycznym i Coarse-Grained. Poprawny opis kształtu molekuł benzenu i kwasu arachidowego został zapewniony poprzez wprowadzenie zróżnicowanego oddziaływania, w obrębie pojedynczej molekuły, pomiędzy najbliższymi pseudoatomami (1-2) oraz ich dalszymi sąsiadami (1-3, 1-4 itd.). Podobną procedurę zastosował Delcorte podczas modelowania cząsteczek eikozanu [DEL07a]. Dokładny opis oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych został przedstawiony w kolejnym rozdziale (2.4) poświęconym potencjałom.



Rysunek 8: Po lewej: atomistyczny model molekuły kwasu arachidowego (AA) zbudowanej z atomów C (kolor zielony), H (kolor biały) i O (kolor czerwony); po prawej: molekuła kwasu arachidowego w logice Coarse-Grained zbudowana z kwaziczastek CH_3 (kolor zielony), CH_2 (kolor czerwony), COOH (kolor biały). Pseudoatomy oznaczone są cyframi. Oznaczają one najbliższych sąsiadów względem pseudoatomu numer 1, co będzie potrzebne do zrozumienia opisu oddziaływania wewnątrz molekuły AA

2.4. Potencjały

Odpowiednie zdefiniowanie potencjału oddziaływania pomiędzy atomami jest bardzo ważne, aby prawidłowo modelować trajektorie cząstek w układzie. Istnieje wiele potencjałów opisujących oddziaływanie pomiędzy różnymi atomami. Rozróżnia się między innymi potencjały dwuciałowe oraz wielociałowe. Potencjały dwuciałowe to takie, które opisują oddziaływanie pomiędzy dwoma konkretnymi atomami. Całkowity potencjał oddziaływania konkretnego atomu z resztą układu jest wtedy sumą potencjałów oddziaływania obliczonych pomiędzy danym atomem, a kolejnymi atomami systemu:

$$V_i = \sum_{j \neq i} V_{ij}. \tag{26}$$

Inaczej ma się w sytuacji oddziaływań, które nie mogą zostać podzielone na szereg oddziaływań dwuciałowych. W takim przypadku trzeba zastosować potencjały wielociałowe. Potencjały wielociałowe polegają na opisie oddziaływań zachodzących pomiędzy wieloma atomami układu. Oddziaływanie cząstek w układzie opisywane potencjałem wielociałowym zależy nie tylko od odległości międzyatomowych, ale także od wzajemnego rozmieszczenia atomów.

W niniejszej pracy używano pocisków i tarcz, których wzajemne oddziaływania opisano przy pomocy potencjałów przedstawionych w tabeli 1. W tabeli 1 cząstki oznaczone indeksem górnym ^{CG} oznaczają molekuły, które zostały utworzone w logice Coarse-Grained (CG) [SMI06] (patrz 2.3). Indeks dolny $_{i,j}$ oznacza, że dane quazicząstki CH_2, CH_3, COOH należą do i-tej lub j-tej molekuły. Dodatkowy indeks dolny $_{(1,2,>2)}$ oznacza oddziaływanie w obrębie tej samej molekuły (patrz rys. 7 i rys. 8), w którym oddziałujące quazicząstki są pierwszym (oddziaływanie 1-2), drugim (1-3) lub dalszym (1-4, 1-5, ...) najbliższym sąsiadem.

2.4.1. Potencjał Lennarda - Jonesa

Potencjał Lennarda - Jonesa (LJ) został wymyślony do opisu oddziaływań zachodzących pomiędzy atomami gazów szlachetnych, jak np. Ar czy Ne [LEN24], [AZI86]. Atomy gazów szlachetnych nie posiadają żadnych niezapełnionych w pełni orbitali elektronowych, które mogłyby uczestniczyć w tworzeniu wiązań chemicznych, co decyduje o ich niewielkiej reaktywności. Jednak w układzie składającym się z atomów gazów szlachetnych może dojść do niewielkich zaburzeń stanów elektronowych poszczególnych atomów. Zaburzenia te mogą być opisane za pomocą fluktuujących oddziaływań dipolowych (siły Van der Waalsa), prowadzących do powstania słabego oddziaływania przyciągającego pomiędzy atomami. Część przyciągająca potencjału Lennarda-Jonesa (typu 6-12) jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości pomiędzy atomami. To właśnie istnienie słabych sił przyciągających zapewnia dynamiczną trwałość struktur złożonych z atomów gazów szlachetnych. Potencjał Lennarda-Jonesa uwzględnia również wzajemne odpychanie rdzeni jonowych pomiędzy atomami, jeśli znajdą się one zbyt blisko siebie. Siła oddziaływania odpychającego jest odwrotnie proporcjonalna do dwunastej potęgi odległości między atomami. Pełna postać potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) jest następująca [LEN24], [AZI86], [ATK01]:

$$V_{LJ}(r) = \epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - 2(\frac{\sigma}{r})^{6}], \tag{27}$$

gdzie ϵ jest głębokością studni potencjału, a σ odległością, dla której potencjał przyjmuje wartość minimalną.

Tak skonstruowany potencjał, z odpowiednio dobranymi wartościami parametrów ϵ i σ pozwala bardzo dobrze opisać własności termodynamiczne gazowego neonu, argonu,

Tabela 1: Potencjały użyte do opisu oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elementami układów badawczych

Oddziaływanie	Nazwa potencjału	Typ potencjału
Ar-Ar	Lennard-Jones połączony z KrC	dwuciałowy
Ne-Ne	Lennard-Jones połączony z KrC	dwuciałowy
Ar/Ne-Ag	Lennard-Jones połączony z KrC	dwuciałowy
Ar/Ne-C	KrC	dwuciałowy
Ar/Ne-H	KrC	dwuciałowy
Ag-C	Lennard-Jones	dwuciałowy
Ag-H	Lennard-Jones	dwuciałowy
Ag-Ag	MD/MD-CEM	wielociałowy
C-C	AIREBO	wielociałowy
C-H	AIREBO	wielociałowy
H-H	AIREBO	wielociałowy
Ar-AA^{CG}	KrC	dwuciałowy
AA^{CG}-Ag	Lennard-Jones	dwuciałowy
$AA_i^{CG} - AA_j^{CG}$	Lennard-Jones	dwuciałowy
$(AA_i^{CG} - AA_i^{CG})_{(1,2)}$	Morse	dwuciałowy
$(AA_i^{CG} - AA_i^{CG})_{(>2)}$	Morse	dwuciałowy

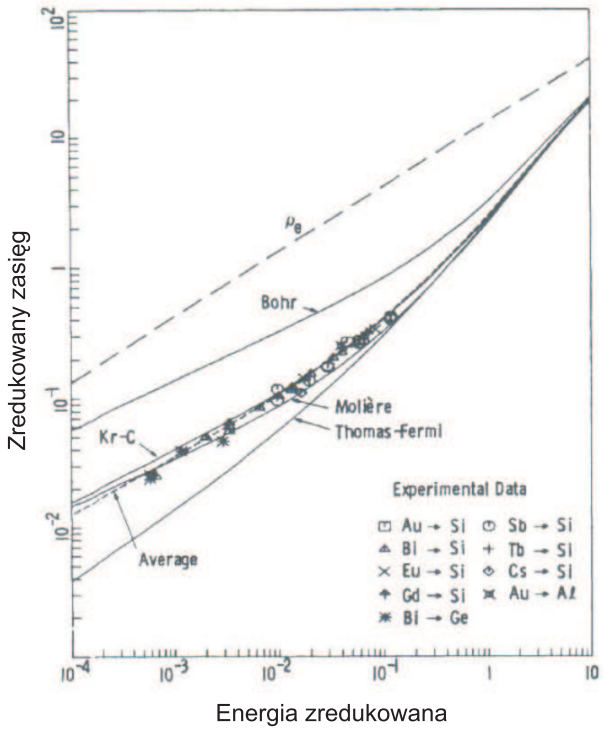
kryptonu i ksenonu posiadających niewielkie gęstości. Dla argonu wybór wartości parametrów: ϵ=0.0103 eV i σ=3.82 Å [AZI86] prowadzi do dobrej zgodności obliczonej energii sublimacji E_S=0.085 eV, z wartością zmierzoną eksperymentalnie E_S=0.08 eV [DOB57], [BAT67], [KLE67]. W tabelach 2, 3, 4 przedstawiono przyjęte w niniejszej pracy wartości parametrów potencjału Lennarda-Jonesa.

Niestety potencjał Lennarda-Jonesa nie sprawdza się najlepiej dla niewielkich odległości pomiędzy oddziałującymi atomami. Okazuje się, że wysokoenergetyczna część oddziaływania Van der Waalsa może być znacznie lepiej opisana przy pomocy potencjału KrC, omówionego poniżej.

W pracy [WIL77] pokazano, że modelowanie komputerowe wykorzystujące potencjał KrC najlepiej przewiduje zmierzone eksperymentalnie zasięgi pocisków w tarczach. Zredukowany zasięg zdefiniowano następująco [WIL77]:

$$\rho(\epsilon_z) = \int_0^{\epsilon_z} d\epsilon_z'/(S_n(\epsilon_z') + S_e(\epsilon_z')). \tag{28}$$

Na rys. 9 pokazany został wynik wzięty z tej pracy.



Rysunek 9: Porównanie znalezionych doświadczalnie zredukowanych zasięgów (*reduced range*) różnych pocisków w tarczach z wynikami modelowania komputerowego uzyskanych dla czterech potencjałów: Bohra [BOH48], Moliere [WIL77], Thomasa-Fermiego [KOB55] i KrC [WIL77]

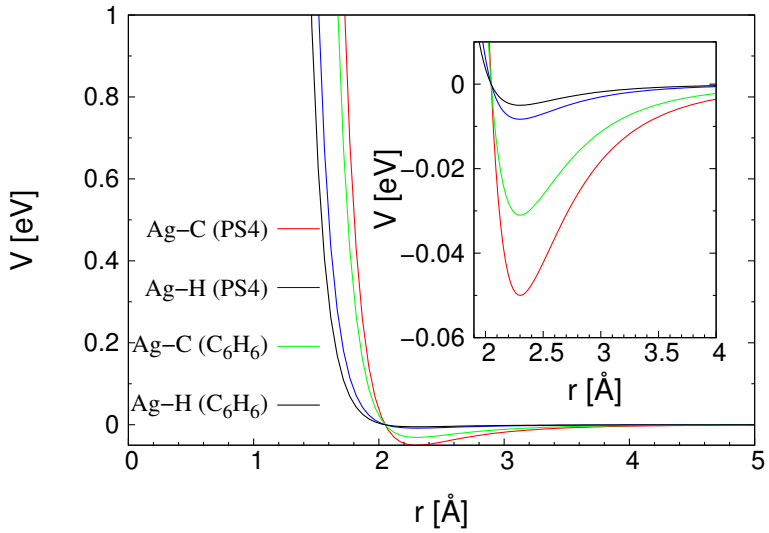
Różne wartości parametrów ϵ i σ dla oddziaływania Ar-C i Ar-H dla systemu składającego się z monowarstwy C_6H_6 oraz PS4 zdeponowanej na srebrze wynikają z konieczności uwzględnienia różnej energii wiązania molekuł benzenu (∼0.4 eV) i polistyrenu (∼2.1 eV) do powierzchni srebra. Na rys. 10 pokazano kształt potencjałów oddziaływania srebra z węglowodorami dla przypadku PS4 i benzenu. Podobna sytuacja występuje w przypadku bombardowania pociskiem neonowym.

Tabela 2: Wartości parametrów ϵ i σ potencjału Lennarda-Jonesa opisującego oddziaływanie molekuła organiczna/podłoże w układach z monowarstwą zbudowaną z molekuł PS4, C_6H_6 i AA oraz pomiędzy pociskiem, a podłożem, a także pomiędzy atomami pocisku

System	Oddziaływanie	ϵ[eV]	σ[Å]	R_{CUT}[Å]	Zaadoptowano z pracy
	Ar-Ar	0.0103	3.82	11.0	[AZI86]
	Ar-Ag	0.0103	3.82	11.0	
	Ne-Ne	0.003	3.13	11.0	[HER01]
	Ne-Ag	0.003	3.13	11.0	
Ar/Ne→PS4/Ag{111}	Ag-C	0.05	2.3	6.0	[DEL00]
	Ag-H	0.0083	2.3	6.0	[DEL00]
Ar/Ne→C_6H_6/Ag{111}	Ag-C	0.031	2.3	3.0	[CHA99]
	Ag-H	0.005	2.3	3.0	[CHA99]
Ar→AA^{CG}/Ag{111}	Ag-CH_2^{CG}/CH_3^{CG}	0.015	3.47	6.0	[HAU89],[BAL95]
	Ag-$COOH^{CG}$	0.21	2.3	5.0	[HAU89],[BAL95]

Tabela 3: Wartości parametrów ϵ i σ potencjału Lennarda-Jonesa opisującego oddziaływania pomiędzy dwiema molekułami kwasu arachidowego

Oddziaływanie	ϵ[eV]	σ[Å]	R_{CUT}[Å]	Zaadoptowano z pracy
$COOH^{CG}$-$COOH^{CG}$	0.14	4.95	7.65	[HAU89],[BAL95]
$COOH^{CG}$-CH_2^{CG}	0.005	4.95	7.65	
CH_3^{CG}-CH_3^{CG}	0.14	4.95	7.65	
CH_3^{CG}-CH_2^{CG}	0.005	4.95	7.65	
CH_2^{CG}-CH_2^{CG}	0.0048	4.95	7.65	



Rysunek 10: Porównanie potencjałów LJ opisujących oddziaływania Ag-C i Ag-H dla dwóch typów molekuł: PS4 (linie czerwona i niebieska) oraz benzenu (zielona i czarna)

Tabela 4: Wartości parametrów ϵ i σ potencjału Lennarda-Jonesa opisującego (wespół z pot. Morse'a) oddziaływania wewnątrz molekuły kwasu arachidowego

Oddziaływanie	Najbliższy sąsiad[1]	ϵ[eV]	σ[Å]	R_{CUT}[Å]	Zaadoptowano z pracy
$CH_2 - CH_2$	1-4	0.0052	3.80	7.65	[HAU89],[BAL95]
$CH_2 - CH_2$	1-5	0.0039	5.09	7.65	
$CH_2 - CH_2$	1-6	0.00312	6.36	7.65	
$CH_2 - CH_3$	1-4	0.0062	3.80	7.65	
$CH_2 - CH_3$	1-5	0.00465	5.09	7.65	
$CH_2 - CH_3$	1-6	0.00372	6.36	7.65	
$CH_2 - COOH$	1-4	0.0062	3.80	7.65	
$CH_2 - COOH$	1-5	0.00465	5.09	7.65	
$CH_2 - COOH$	1-6	0.00372	6.36	7.65	

[1] Oznaczenia w tej kolumnie odnoszą się do rys. 7 i rys. 8. Oznaczenie 1-2 określa oddziaływanie pomiędzy najbliższymi pseudoatomami w molekule CG, oznaczenie 1-3 określa oddziaływanie pomiędzy sąsiadami rozdzielonymi jednym pseudoatomem, itd. Oczywiście numerowane w ten sposób oddziaływania tyczą się wszystkich pseudoatomów, nie tylko tych oznaczonych numerem 1 na rys. 7 i rys. 8

2.4.2. Potencjał KrC

Potencjał KrC składa się z części kulombowskiej oraz z części ekranującej [WIL77]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r), \tag{29}$$

gdzie Z_1e i Z_2e stanowią informację o ładunkach (e-ładunek elektronu) oddziałujących atomów znajdujących się w odległości r.
Część ekranująca [WIL77]:

$$\Phi(r) = \sum_{i=1}^{N} C_i e^{-b_i r/a} \tag{30}$$

modyfikuje siłę oddziaływania między atomami w miarę wzrostu odległości pomiędzy nimi. Stanowi to odzwierciedlenie rzeczywistej sytuacji, w której dla znacznych odległości pomiędzy atomami elektron dużo silniej oddziałuje z własnym jądrem atomowym. Jądro drugiego atomu jest dla niego niewidoczne z uwagi na ekranowanie ładunku przez chmurę elektronów tegoż jądra. Tak skonstruowany potencjał jest bardzo uniwersalny. Zmiana parametrów C_i oraz b_i pozwala otrzymać nowe potencjały posiadające inne właściwości. We wzorze 30 zmienna $a = \frac{0.8853 a_0}{(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2})^{2/3}}$ jest odległością ekranowania, w której $a_0 = 0.529$Å jest promieniem Bohra. Wartości parametrów potencjału KrC zamieszczono w tabeli 5.

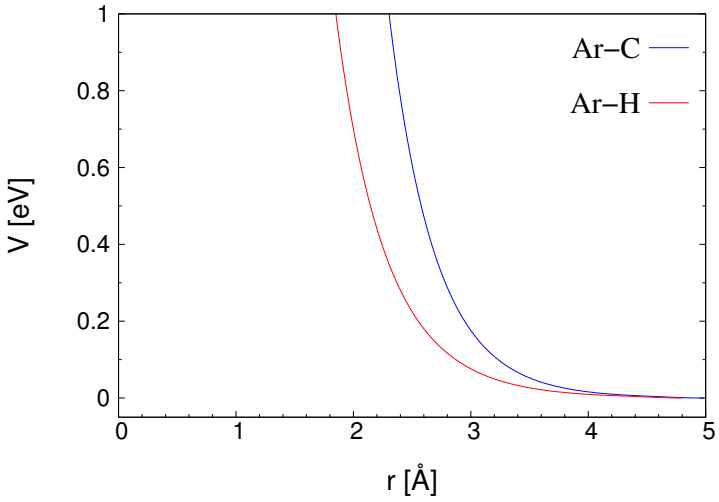
Tabela 5: Wartości parametrów C_i oraz b_i potencjału KrC

Potencjał	C_1 [eV]	C_2 [eV]	C_3 [eV]	b_1	b_2	b_3
KrC	0.190945	0.473674	0.335381	0.278544	0.637174	1.919249

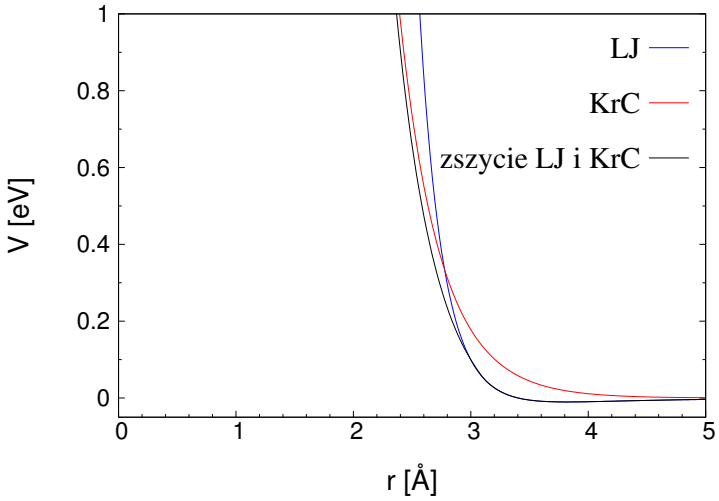
Potencjał KrC użyty do opisu oddziaływania pomiędzy Ar-C i Ar-H został przedstawiony na rys. 11. Potencjał KrC jest potencjałem czysto odpychającym, stąd też używa się go przede wszystkim do opisu wysokoenergetycznych oddziaływań, do których dochodzi, gdy odległości pomiędzy atomami są niewielkie.

2.4.3. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa i KrC

Potencjały Lennarda-Jonesa i KrC użyte do opisu oddziaływania pomiędzy Ar-Ar oraz Ar-Ag oraz ich połączenie zostały przedstawione na rys. 12. Procedura łącząca dwa potencjały jest realizowana automatycznie przez program wykonujący obliczenia po zgłoszeniu takiego zapotrzebowania. Wykorzystuje do tego interpolację funkcjami sklejanymi



Rysunek 11: Potencjał KrC opisujący oddziaływanie Ar-C (niebieska linia) i Ar-H (czerwona linia)



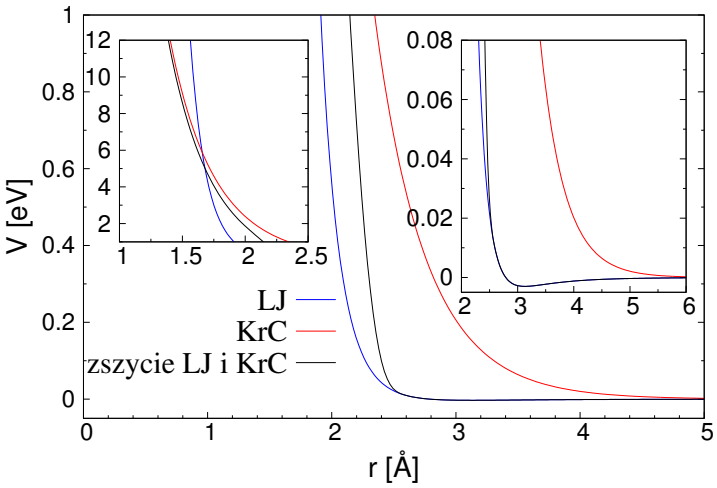
Rysunek 12: Potencjał Lennarda-Jonesa opisujący oddziaływanie Ar-Ar (niebieska linia), KrC (czerwona linia) oraz ich połączenie (czarna linia) wykonane przy pomocy procedury interpolacyjnej funkcjami sklejanymi (spline)

(„spline") [RAL75]. Połączenie potencjałów Lennarda-Jonesa oraz KrC jest optymalne do poprawnego opisu oddziaływania pomiędzy atomami gazów szlachetnych. Zapewnia stabilność systemu poprzez istnienie minimum potencjału, a także poprawnie opisuje zachowanie atomów dla niewielkich odległości pomiędzy nimi. Potencjał KrC jest bardziej elastyczny dla niewielkich odległości pomiędzy atomami w porównaniu do potencjału Lennarda-Jonesa.

Wyjaśnienia wymaga zastosowanie podobnej konstrukcji potencjału (LJ+KrC) do opisu oddziaływania pomiędzy atomami pocisku oraz atomami podłoża, podczas gdy w pracach [CHA99] oraz [DEL00] użyto w tym celu stricte odpychającego potencjału

Moliere [WIL77], a w pracy [CZE07] również odpychającego potencjału KrC. Odpowiedź jest następująca. W badaniach prowadzonych na potrzeby niniejszej pracy oddziaływania pomiędzy atomami argonu oraz innymi atomami układu są w większości odpychającymi oddziaływaniami wysokoenergetycznymi. Jak to zostanie pokazane w części wynikowej niniejszej pracy, największa ingerencja padającego klastera w bombardowany układ następuje w momencie uderzenia w podłoże. To w jaki sposób, w późniejszych czasach symulacji, pozbawione większości swojej początkowej energii kinetycznej atomy pocisku oddziałują z resztą układu ma niewielkie znaczenie dla procesów prowadzących do desorpcji materiału organicznego, ponieważ to oddziaływanie jest już bardzo słabe. Podobne wyjaśnienie dał w swojej pracy Delcorte [DEL00]. Można zatem przyjąć, że wysokoenergetyczne oddziaływania są znacznie ważniejsze od niskoenergetycznych dla przypadków badanych na potrzeby niniejszej pracy. Oczywiście, gdyby badano np. depozycję dużych klasterów argonowych na powierzchni Ag, to wtedy kwestia wiążącego lub nie charakteru potencjału byłaby bardzo istotna. Takie badania nie były jednak prowadzone, co sprawia, że obydwa podejścia dotyczące kształtu części niskoenergetycznej potencjału Ar-Ag (oraz Ne-Ag) wydają się zasadne. Zdecydowano się na opis oddziaływania atomów pocisku i podłoża zachowującego kształt potencjału Lennarda-Jonesa dla części niskoenergetycznej z uwagi na większą naturalność takiego podejścia, wynikającą z konstrukcji tego potencjału specjalnie do opisu oddziaływania atomów gazów szlachetnych [LEN24], [AZI86].

Procedurę „zszycia" potencjału Lennarda-Jonesa i KrC zastosowano również do opisu oddziaływania pomiędzy atomami neonu (rys. 13) oraz pomiędzy neonem, a srebrem.



Rysunek 13: Potencjały opisujące oddziaływanie Ne-Ne: Lennard-Jones (niebieska linia), KrC (czerwona linia) oraz ich połączenie (czarna linia)

2.4.4. Potencjał Morse'a

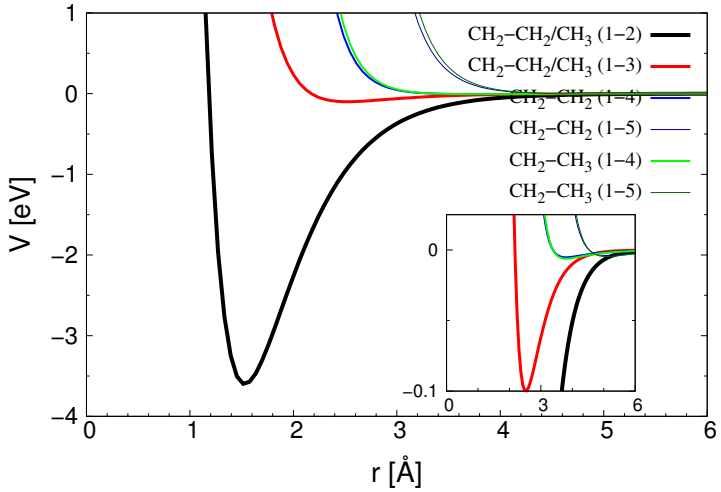
Do opisu zachowania oscylującego układu dwuatomowego można użyć potencjału zaproponowanego przez Morse'a [MOR29]:

$$V(r) = D_e(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2 + V(r_0), \tag{31}$$

gdzie r_0 oznacza położenie równowagi, $r - r_0$ stanowi wychylenie z położenia równowagi, D_e jest głębokością, a α szerokością studni potencjału. W porównaniu do potencjału Lennarda-Jonesa, potencjał Morse'a posiada znacznie węższą studnię potencjału. Okazuje się, że kombinacja potencjałów Lennarda-Jonesa i Morse'a jest w stanie bardzo dobrze opisać oddziaływanie wewnątrz pojedynczej molekuły kwasu arachidowego [DEL07a], [DEL07b], [PAR09]. Potencjał Morse'a został wybrany do opisu oddziaływania pomiędzy najbliższymi (1-2) sąsiadami w molekule AA. Parametry tego potencjału zostały tak dobrane, aby odzwierciedlać siłę wiązania oraz położenie równowagi charakterystyczne dla liniowych węglowodorów [HAU89], [BAL95]. Ten sam potencjał z parametrami odpowiadającymi płytszej studni potencjału został także użyty do opisu oddziaływań pomiędzy kolejnymi (1-3) najbliższymi kwazicząstkami budującymi molekułę kwasu arachidowego. W wyniku zastosowania powyższej procedury kwazicząstki mogą oddziaływać, nawet jeśli molekuła kwasu arachidowego ulegnie dysocjacji. Dodatkowo molekuły zachowują poprawny zygzakowaty kształt w położeniu równowagi. Potencjał Lennarda-Jonesa jest z kolei odpowiedzialny za opis oddziaływań kwazicząstek, które są dalszymi sąsiadami w molekule kwasu arachidowego. Umożliwia to utrzymanie słabego przyciągającego oddziaływania pomiędzy bardziej odległymi kwazicząstkami, co również przyczynia się do zachowania poprawnego kształtu molekuły. Odrzucone zostało podejście zachowujące kształt molekuły poprzez ustalenie stałych kątów, które mogą tworzyć sąsiednie kwazicząstki w molekule. To podejście, znane z badań dotyczących tłuszczów, nie pozwala na dysocjację molekuł, co wyklucza jego zastosowanie do modelowania procesów rozpylania [DEL07a]. W tabelach 4 i 6 przedstawiono wartości parametrów potencjałów LJ i Morse'a użytych do modelowania wewnętrznych oddziaływań w molekułach kwasu arachidowego. Z kolei na rys. 14 pokazano porównanie kształtów potencjałów LJ i Morse'a skonstruowanych w oparciu o dane z powyższych tabel.

Tabela 6: Wartości parametrów D_e, r_e i α potencjału Morse'a opisującego (wespół z pot. Lennarda-Jonesa) oddziaływania wewnątrz molekuły kwasu arachidowego. Wartości parametrów potencjału zaadoptowano z pracy [DEL07a]

Oddziaływanie	Najbliższy sąsiad	D_e[eV]	r_e[Å]	α[Å^{-1}]	R_{CUT}[Å]
$CH_2 - CH_2/CH_3/COOH$	1-2	3.6	1.53	2.0	5.0
$CH_2 - CH_2/CH_3/COOH$	1-3	0.01	2.52	2.0	5.0



Rysunek 14: Potencjał Morse'a oddziaływania (1-2) i (1-3) oraz potencjał Lennarda-Jonesa oddziaływania (pozostałe przypadki) wewnątrz pojedynczej molekuły AA. Numery w nawiasie oznaczają kolejnych najbliższych sąsiadów kwazicząsteczek budujących kwas arachidowy. Wartości parametrów potencjału przedstawiono w tabelach 4 i 6

2.4.5. Potencjał MD/MC-CEM

Potencjał wielociałowy MD/MC-CEM (z ang. *„molecular dynamics and Monte Carlo–corrected effective medium potential"*), wymyślony przez DePristo i współpracowników [STA90], [RAE91], został użyty do opisu oddziaływania pomiędzy atomami srebra. W potencjale tym modelowany układ opisuje się w postaci jąder atomowych osadzonych (embedded) w morzu swobodnych elektronów. W układzie składającym się z N atomów, energia oddziaływania i-tego atomu A_i jest definiowana następująco:

$$\Delta E_i = \sum \Delta F_j(A_i, n_i) + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j V_C(A_i, A_j). \tag{32}$$

W powyższym wyrażeniu n_i oznacza całkowitą gęstość gazu swobodnych elektronów opi-

saną w pozycji i-tego atomu. Z kolei wyrażenie $V_C(A_i, A_j)$ opisuje kulombowskie oddziaływanie jąder oraz elektronów pomiędzy atomami i oraz j. Kluczową wielkością we wzorze 32 jest empiryczna funkcja osadzania ΔF_j. Sposób jej obliczenia jest dość skomplikowany. Został szczegółowo opisany w pracach [STA90], [KEL94]. Potencjał MD/MC-CEM może być używany do obliczeń związanych z procesem rozpylania, ponieważ wystarczająco dobrze opisuje odpychające oddziaływanie dla niewielkich odległości pomiędzy atomami. Potencjał MD/MC-CEM stosuje się do opisu oddziaływania jednoskładnikowych układów metalicznych. Jego użyteczność została potwierdzona między innymi dla przypadków bombardowania powierzchni Ni{001}, Rh{001}, Au{111} [ROS95], [ROS96] oraz Ag{111} [WUC96].

2.4.6. Potencjał AIREBO

Potencjał AIREBO (*Adaptive Intermolecular REBO potential*) [STE00] stanowi rozszerzenie potencjału REBO (*Reactive Empirical Bond-Order potential*) zaproponowanego przez Brennera i współpracowników [BRE90], [BRE91], [BRE02]. Aby lepiej zrozumieć zalety potencjału AIREBO trzeba, choć pokrótce, zapoznać się z możliwościami zastosowania oraz ograniczeniami wynikającymi z konstrukcji potencjału REBO.

Potencjał REBO opisuje oddziaływania, w układach złożonych z węglowodorów, wynikające z istnienia kowalencyjnych wiązań pomiędzy atomami. Daje poprawny opis energetycznych, elastycznych oraz wibracyjnych właściwości małych węglowodorów oraz ciała stałego zbudowanego z atomów węgla. Niestety w oryginalnie rozwijanej postaci, potencjał REBO jest wyłącznie krótkozasięgowy. Umożliwia oddziaływanie atomów wyłącznie wtedy, gdy dzieląca je odległość jest mniejsza niż odległość obcięcia wiązania kowalencyjnego (2 Å dla wiązania pomiędzy atomami węgla). Potencjał oddziaływania [BRE90], [BRE91], [STE00], [BRE02]:

$$V_{ij}^{REBO} = V_{ij}^{R}(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^{A}(r_{ij}) \tag{33}$$

składa się z członu odpychającego V_{ij}^{R} i członu przyciągającego V_{ij}^{A}, zależnych od typu oddziałujących atomów i oraz j, a także odległości r_{ij} między nimi. Czynnik b_{ij} stanowi poprawkę wielociałową, ponieważ na siłę wiązania kowalencyjnego pomiędzy dwoma atomami wpływają także atomy znajdujące się w pobliżu. Potencjał REBO skutecznie opisuje wewnątrzcząstkowe oddziaływania w układach węglowych i węglowodorowych. Umożliwia on modelowanie przerywania oraz tworzenia się wiązań kowalencyjnych pomiędzy węglo-

wodorami, ponieważ jego konstrukcja dopuszcza wymianę atomów, pomiędzy którymi jest tworzone wiązanie, jak również zmianę hybrydyzacji wiązania. Niestety potencjał ten nie posiada żadnego mechanizmu umożliwiającego uwzględnienie dalekozasięgowych oddziaływań międzycząsteczkowych, co uniemożliwia opis wielu właściwości charakterystycznych dla cieczy, polimerów, a także cienkich warstw węglowodorowych [STE00].

Potencjał AIREBO jest rozszerzeniem potencjału REBO. Pozostawiając w niezmienionej postaci część potencjału REBO opisującą wkład pochodzący od wiązań kowalencyjnych, potencjał AIREBO dodatkowo uwzględnia dalekozasięgowe słabo przyciągające oraz krótkozasięgowe odpychające oddziaływania międzycząstkowe oraz wprowadza człon odpowiedzialny za torsyjne ruchy atomów w obrębie pojedynczego wiązania. Tym samym potencjał AIREBO przyjmuje postać [STE00]:

$$\mathrm{V}^{\mathrm{AIREBO}} = \mathrm{V}^{\mathrm{REBO}} + \mathrm{V}^{\mathrm{LJ}} + \mathrm{V}^{\mathrm{TORS}}. \tag{34}$$

Człon realizujący oddziaływania międzycząstkowe ma postać potencjału Lennarda-Jonesa [STE00]:

$$\mathrm{V}^{\mathrm{LJ}}(\mathrm{r}) = 4\epsilon[(\frac{\tilde{\sigma}}{\mathrm{r}})^{12} - (\frac{\tilde{\sigma}}{\mathrm{r}})^{6}]. \tag{35}$$

Wzór 35 przedstawia potencjał Lennarda-Jonesa (6-12) zapisany w nieco innej postaci, niż w rozdziale 2.4.1. We wzorze 35, $\tilde{\sigma} = \sigma/(\sqrt[6]{2})$ jest odległością, dla której potencjał przyjmuje wartość równą zeru, $\mathrm{V}^{\mathrm{LJ}}(\tilde{\sigma}) = 0$.

Zastosowanie potencjału Lennarda-Jonesa jako części składowej potencjału AIREBO (wzór 34) niesie jednak pewne trudności. Otóż, silnie odpychająca część potencjału LJ nie dopuszcza niezwiązane, pojedyncze atomy na taką odległość, przy której mogłyby oddziaływać potencjałem REBO i tym samym utworzyć wiązanie kowalencyjne. Dlatego konieczne jest zdefiniowanie dodatkowych kryteriów, dzięki którym człon związany z oddziaływaniem międzycząstkowym byłby włączany lub wyłączany w zależności od konkretnej sytuacji. Kryteria te powinny zależeć od [STE00]: odległości między parą atomów, siły wiążących oddziaływań pomiędzy nimi, sieci wiązań łączących je. W ogólności, dwa atomy poczują krótkodystansowe odpychające oddziaływanie $\mathrm{V}_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{LJ}}$ tylko wtedy, gdy jest małe prawdopodobieństwo utworzenia chemicznego wiązania pomiędzy nimi, a także w sytuacji, gdy nie są najbliższymi (1-2, 1-3, 1-4) sąsiadami w tej samej molekule [STE00]. Kompletne matematyczne wyrażenie na włączanie/wyłączanie członu $\mathrm{V}_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{LJ}}$ zostało podane

w pracy [STE00] i nie będzie tutaj przytaczane, podobnie jak postać członu odpowiedzialnego za ruchy torsyjne związanych atomów V^{TORS}.

Podsumowując potencjał AIREBO zachowując zalety potencjału REBO dotyczące możliwości modelowania reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy węglowodorami, dodatkowo uwzględnia istnienie niewiążących oddziaływań pomiędzy sąsiednimi molekułami. Siła tych oddziaływań jest adaptacyjnie modyfikowana w odniesieniu do konkretnego przypadku. Wartości parametrów potencjału REBO znalezione dla różnych układów węglowodorowych zachowują ważność również w momencie zastosowania do opisu oddziaływania pomiędzy składnikami układu potencjału AIREBO.

2.5. Program obliczeniowy SPUT2006

Historia programu SPUT sięga połowy ubiegłego wieku. Rozwój kodu programu SPUT został zapoczątkowany przez Dona E. Harrisona Jr i współpracowników [HAR73]. Obecnie kod programu jest pod opieką Barbary J. Garrison. Ponad dziesięcioletnia współpraca z Garrison oraz aktywny udział promotora niniejszej pracy Z. Postawy w rozwoju programu SPUT zaowocował możliwością korzystania z tego programu. Jak już zostało wcześniej wspomniane obliczenia były prowadzone w dwóch miejscach:

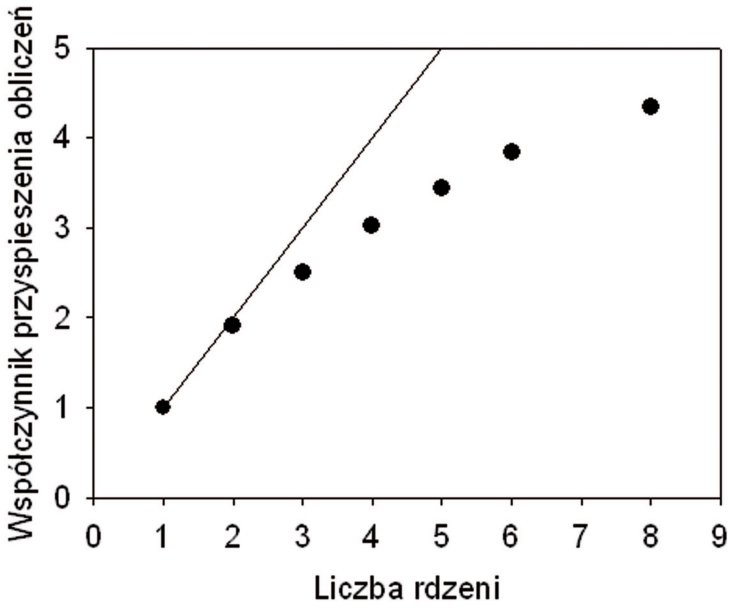
— na komputerach wchodzących w skład centrum obliczeniowego Stanowego Uniwersytetu w Pensylwanii w USA. Informacje na temat mocy obliczeniowej stosowanych tam komputerów można uzyskać z oficjalnej strony internetowej centrum obliczeniowego – HCP Group [HCP10]. Obecnie w użyciu są procesory czterordzeniowe, na których czas pojedynczego obliczenia (36 ps) trwa od kilku godzin do dziesięciu dni, w zależności od złożoności modelowanego systemu. Najdłużej trwają obliczenia układów organicznych bombardowanych największymi używanymi klasterami (n=9000 i 27000) o największych stosowanych energiach (ponad 5 eV/atom). W momencie rozpoczynania obliczeń w 2006 roku, w użyciu były przede wszystkim komputery dwurdzeniowe, na których czas pojedynczej trajektorii dochodził nawet do jednego miesiąca.

— komputery wchodzące w skład klastera SP2 zakupione w latach 2006-08. Są to komputery jedno, dwu i czterordzeniowe. Obecnie są sporadycznie wykorzystywane do obliczeń, aczkolwiek doskonale sprawdzają się w czasie planowych przerw w dostępności komputerów w USA, związanych z modernizacja oprogramowania lub koniecznością rozwiązania problemów technicznych.

Obliczenia są realizowane poprzez system kolejkowy, który rozdziela zadania – każde zadanie jest liczone na jednym procesorze. Zwykle nie ma problemów, aby uruchomić nawet do 40-50 zadań naraz, choć oczywiście zależy to też od aktualnych potrzeb innych użytkowników. Większość z zaprezentowanych w niniejszej pracy wyników została uzyskana przy użyciu programu pracującego w wersji szeregowej. Jedynie wyniki uzyskane dla rozpylania grubych warstw zbudowanych z molekuł benzenu, zostały otrzymane przy użyciu programu, którego najbardziej czasochłonne procedury zostały na początku 2010 roku „urównoleglone". Zostało to osiągnięte przez wykorzystanie bibliotek z pakietu OpenMP. Przewiduje się, że urównoleglenie kodu pozwoli na kilkukrotne przyspieszenie obliczeń. Zależność współczynnika przyspieszenia obliczeń zdefiniowanego jako czas pracy programu z wykorzystaniem jednego rdzenia (procesora) podzielony przez czas potrzebny na wykonanie obliczeń przy użyciu n-rdzeni (procesorów) od liczby użytych procesorów została pokazana na rys. 15. W idealnym przypadku zależność ta powinna mieć postać liniową, tj. program wykorzystujący n rdzeni powinien się liczyć n razy szybciej. Jednak jak widać na rys. 15 już dla 3 rdzeni następuje odchylenie od idealnego przebiegu. Odchylenie to jest tym większe, im większa jest liczba rdzeni użytych do obliczeń. Jest to spowodowane rosnącym czasem potrzebnym na wymianę informacji i synchronizację pracy poszczególnych rdzeni, rosnącymi problemami z efektywnym wykorzystaniem pamięci cache, oraz faktem, że w programie obliczeniowym wciąż występują elementy szeregowe, których czas wykonania jest taki sam bez względu na liczbę użytych rdzeni. Biorąc pod uwagę wartość współczynnika przyspieszenia obliczeń, oraz koszt użycia dużej liczby procesorów, wydaje się, że najkorzystniej będzie wykonywać obliczenia przy użyciu 4 rdzeni, co prawdopodobnie pozwoli na około 3-krotne przyspieszenie obliczeń.

Wprowadzenie zadania do kolejki odbywa się poprzez uruchomienie programu liczącego w katalogu zawierającym niezbędne pliki wejściowe jednoznacznie definiujące parametry tarczy oraz padającego pocisku. Większość z parametrów definiujących modelowany system ma postać osobnego pliku (np. zawierającego położenia atomów podłoża) lub pojedynczej liczby, dlatego ich modyfikacja odbywa się poprzez podmianę pliku lub zmianę wartości zmiennej (np. energii padającego klastera czy liczby atomów wchodzących w jego skład). Jednak pewne aspekty związane z przygotowaniem modelowanego układu wymagają nieco głębszego potraktowania.

Zacząć należy od tego, że poza częścią pracy dotyczącą wielokrotnego bombardowania powierzchni srebra wszystkie obliczenia dotyczyły modelowania zjawisk towarzyszących

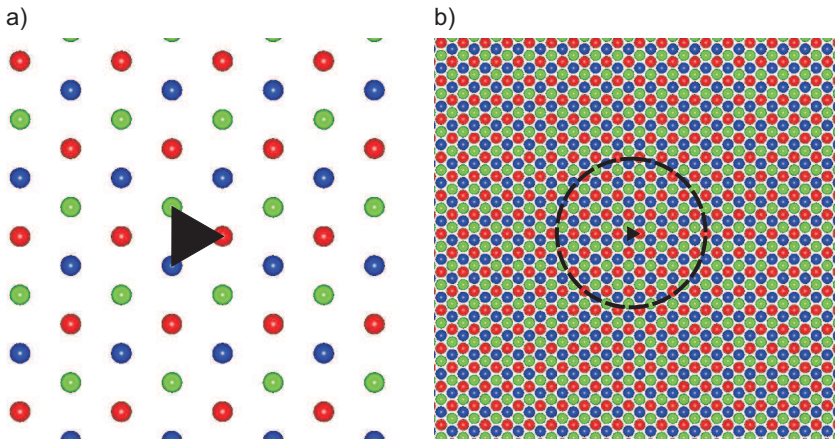


Rysunek 15: Zależność współczynnika przyspieszenia obliczeń od liczby użytych rdzeni dla przypadku modelowania procesu rozpylania grubej warstwy benzenu pociskiem 20 keV Ar_{872} padającym prostopadle do powierzchni próbki. Obliczenia wykonano na systemie ze współdzieloną pamięcią zbudowanym z podwójnych czterordzeniowych procesorów Intel Xeon E5472 (Woodcrest) taktowanych częstotliwością 3.0 GHz

statycznemu SIMS. W statycznym SIMS zakłada się, że każdy kolejny pocisk uderza w wyjściową, niezaburzoną powierzchnię. W odniesieniu do modelowania komputerowego oznacza to, że za każdym razem do obliczeń wczytywany jest ten sam plik określający wyjściowy stan układu. W ten właśnie sposób prowadzone były badania dla warstw organicznych.

2.5.1. Strefa padania

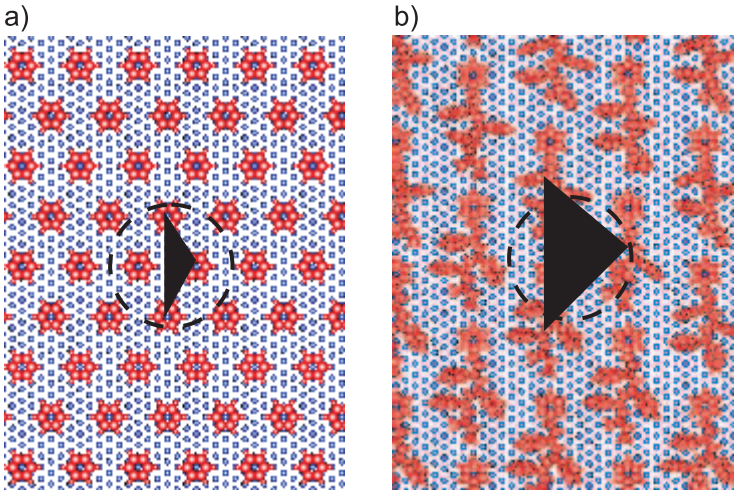
Bardzo ważną, z punktu widzenia modelowania komputerowego procesów związanych ze statycznym SIMS, kwestią jest odpowiedni dobór punktów uderzenia pocisku w podłoże. Wybór ten ma ścisły związek z budową krystalograficzną badanej próbki, ponieważ bardzo często podłożem jest kryształ, a więc struktura charakteryzująca się przestrzennym uporządkowaniem tworzących ją atomów. Uporządkowanie to polega na regularnym powtarzaniu się identycznych elementów, tzw. komórki elementarnej. Tym samym również własności pojedynczej komórki elementarnej są powielane w przestrzeni. Stąd też, jeśli wiadomo, że układ posiada symetrię translacyjną lub rotacyjną, unika się sytuacji, w której licząc więcej niż jedną trajektorię bombarduje się to samo miejsce w odniesieniu do komórki elementarnej. Tylko uderzenia w różne miejsca w stosunku do komórki elementarnej spowodują inną odpowiedź układu, a tym samym lepszą staty-



Rysunek 16: a) Modelowa strefa padania dla podłoża Ag{111} - kolor czarny. Kolorem czerwonym oznaczono atomy pierwszej warstwy, zielonym - drugiej, a niebieskim - trzeciej. b) Rozmiar strefy padania w odniesieniu do rozmiaru najmniejszego używanego pocisku (obwiednia) Ar_{101} o średnicy 2 nm

stykę uzyskanych wyników. Jak zatem poprawnie zdefiniować punkty padania tak, aby nie powielać takiej samej informacji? Najprościej będzie rozważyć prosty przykład z powierzchnią srebra Ag{111}, jako że stanowiła ona podłoże w badaniach prowadzonych na potrzeby niniejszej pracy. Powierzchnia srebra Ag{111} została pokazana na rys. 16a. Kolorem czerwonym oznaczono atomy pierwszej warstwy, zielonym – drugiej, a niebieskim – trzeciej. Kolorem czarnym oznaczono również optymalną strefę padania mającą kształt trójkąta równobocznego rozciągającego się pomiędzy najbliższymi atomami: czerwonym, zielonym i niebieskim. Czytelnik musi wszakże pamiętać, że jest to sytuacja optymalna z punktu widzenia bombardowania pojedynczym atomem. W przypadku bombardowania pociskami klasterowymi znaczenie strefy padania ulega częściowej dewaluacji, jako że sam pocisk nie jest skupiony w jednym tylko punkcie. Rysunek 16b pokazuje, jaki jest rozmiar pocisku klasterowego względem optymalnej strefy padania dla podłoża Ag{111}. Do porównania został wzięty najmniejszy klaster argonowy, Ar_{101} o średnicy wynoszącej około 2 nm. Widać wyraźnie, iż jego przekrój poprzeczny w całości pokrywa strefę padania, zatem uzyskane wyniki nie będą bardzo zależeć od punktu uderzenia pocisku. Sugeruje to, że miarodajne wyniki dotyczące współczynnika rozpylenia uzyska się już po jednym bombardowaniu.

Sytuacja robi się nieco trudniejsza w momencie, gdy na powierzchni została zdeponowana warstwa materiału organicznego. Wtedy rozmiar strefy padania powinien dodatkowo uwzględniać położenie molekuł na powierzchni. Na rys. 17 przedstawiono strefę padania



Rysunek 17: Kształt strefy padania dla: a) układu z monowarstwą benzenu, b) układu z monowarstwą polistyrenu PS4. Linią przerywaną oznaczono obwiednię pocisku Ar_{101}

dla układu z monowarstwą benzenu i PS4. Widać, że najmniejszy z używanych w badaniach pocisków może nie prowadzić do wiarygodnych statystycznie wyników uzyskanych po obliczeniu pojedynczej trajektorii. Jednak zasadnicze badania dotyczące desorpcji materiału organicznego z układów cienkowarstwowych zostały wykonane przy pomocy pocisków Ar_{872} i Ar_{2953}, których średnica (4 nm i 5.8 nm) jest znacznie większa od rozmiarów przyjętej strefy padania, pokazanej na rys. 17 przy pomocy trójkątów koloru czarnego.

2.5.2. Atomy stochastyczne i nieruchome

Kolejną kwestią, którą należy wziąć pod uwagę przygotowując układ modelowy jest ograniczenie związane z jego rozmiarem. Modelując układ o skończonej liczbie atomów, należy zminimalizować rolę tzw. efektów brzegowych związanych z innymi własnościami fizycznymi atomów leżących w pobliżu ścian bocznych układu. Szczególnym problemem jest tu propagacją energii w kierunku brzegów modelowanego układu. Problem ten jest szczególnie istotny dla uderzeń pociskami klasterowymi generującymi w układzie falę uderzeniową [POS03a]. Zastosowanie w tym momencie swobodnych warunków brzegowych może doprowadzić do deformacji bocznych ścian układu, a w konsekwencji do znacznego zwiększenia rozmiaru układu, co bezpośrednio wpływa na istotne wydłużenie czasu obliczeń. Z kolei unieruchomienie atomów tworzących boczne ściany systemu może wywołać bardzo niepożądane odbicie energii od ścian układu, co może spowodować powtórne dostarczenie energii do obszarów przypowierzchniowych i w konsekwencji wpłynąć na sztuczny wzrost współczynnika rozpylenia. Dobrze byłoby zatem posiadać procedurę umożliwiającą odprowadzenie nadmiaru energii propagującej do wnętrza układu. Z drugiej strony nieodzowna

wydaje się również możliwość zadania określonej temperatury układu oraz późniejszej jej kontroli.

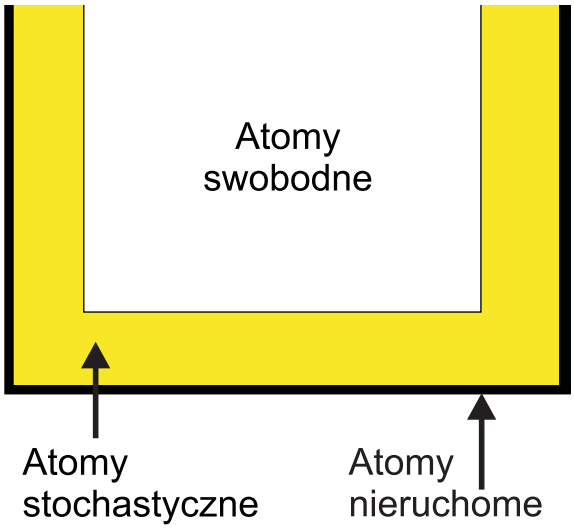
Powyższe postulaty można spełnić wprowadzając do układu termostat. Tworzą go atomy znajdujące się blisko ścian bocznych układu. Utrzymywanie stałej temperatury termostatu jest realizowane w wyniku zastosowania formalizmu GLE (z ang. *Generalized Langevin Equation*) [ADE74]. Na każdy atom znajdujący się w obrębie termostatu działają siły tarcia o wartości proporcjonalnej do prędkości atomu oraz siły pobudzające o losowym kierunku. Wartość stałej tłumienia jest proporcjonalna do temperatury Debye'a (T_D) atomów układu [GAR96] ($\sim$215 K dla srebra [ASH76]). Wielkość sił pobudzających jest z kolei zależna od zadanej temperatury termostatu (T_t). Możliwość ustalenia wartości T_D i T_t daje kontrolę nad szybkością dyssypacji energii lub ogrzania układu do odpowiedniej temperatury. Atomy termostatu nazywa się atomami stochastycznymi z uwagi na losowy charakter sił, którym podlegają. W używanym programie SPUT istnieją dwie możliwości wprowadzenia do układu termostatu: podanie współrzędnych określających grubość termostatu w kierunku x, y, z lub podanie explicite numerów atomów mających tworzyć termostat. W pierwszym przypadku grubość termostatu odpowiada zwykle grubości 5-6 warstw atomowych [POS03b]. W podobny sposób zadaje się rozmiar strefy zawierającej atomy nieruchome. Schematyczny widok podziału układu na strefę atomów podlegających klasycznym, niezmodyfikowanym równaniom ruchu Newtona, strefę atomów wchodzących w skład termostatu oraz atomów nieruchomych (z ang. *rigid atoms*) zaprezentowano na rys. 18.

2.5.3. Temperatura

Obliczenia procesu desorpcji zostały wykonane przy założeniu stałej początkowej temperatury układu równiej 0K. Oznacza to, że wszystkie cząstki znajdujące się w układzie były w spoczynku w momencie uderzenia pocisku (t=0 ps). W czasie trwania obliczeń nadmiar energii był odciągany z układu przez warstwę atomów stochastycznych, boczne i dolna ścianka próbki zawsze miały temperaturę 0 K. Prowadzenie obliczeń w temperaturze 0 K sprawia, że wyniki niniejszych obliczeń mogą być porównywane z eksperymentami przeprowadzonymi w niskich temperaturach, np. temperaturze ciekłego azotu.

2.5.4. Idea detektora

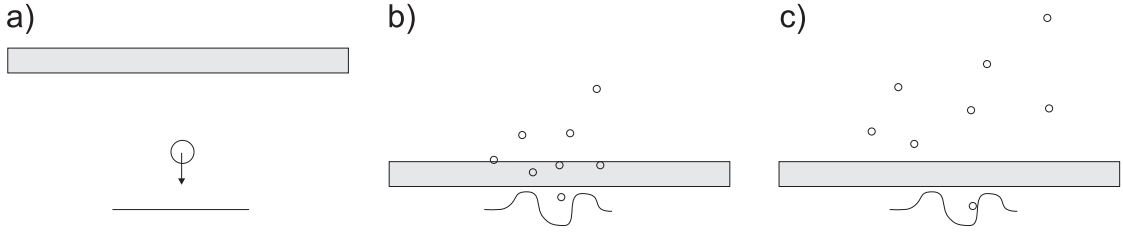
W tej części pracy wypada również poruszyć zagadnienie konstrukcji detektora rejestrującego rozpylone cząstki. W symulacji, w przeciwieństwie do rzeczywistego eksperymentu, detektor nie rejestruje cząstek wyemitowanych w określony kąt bryłowy, lecz



Rysunek 18: Przekrój poprzeczny układu widzianego z boku, mający zobrazować podział układu na strefę atomów podlegających klasycznym, niezmodyfikowanym równaniom ruchu Newtona (kolor biały), strefę atomów stochastycznych (termostat, kolor żółty) oraz strefę atomów nieruchomych (kolor czarny). Strefa atomów stochastycznych oraz atomów nieruchomych ogranicza układ z pięciu stron, powierzchnię układu tworzą w większości atomy wolne

jest w stanie „wyłapać" wszystkie rozpylone atomy. Detektor w programie SPUT (patrz rys. 19) można rozważać jako płaszczyznę równoległą do powierzchni układu, znajdującą się na pewnej wysokości powyżej niej. Rozpatrując pojedyncze atomy uznaje się je za rozpylone, jeśli znajdują się poza zasięgiem oddziaływania z powierzchnią. Jednak samo kryterium odległość od powierzchni okazuje się niewystarczające. Problemy pojawiają się, gdy modyfikacji ulega powierzchnia układu. Proces formowania się krateru polegający na ruchu wielu atomów w przypowierzchniowych obszarach próbki może skutecznie doprowadzić do rozmycia granicy powierzchni. Dlatego początkowo umieszcza się detektor na wysokości znacznie większej niż wysokość struktur mogących powstać na powierzchni, a następnie, już po zakończeniu obliczeń, obniża się go tak, aby zarejestrować cząstki, które poruszają się w kierunku próżni, lecz do czasu zakończenia obliczeń nie zdążyły osiągnąć zadanej wysokości. Pomocne tu okazują się oczywiście możliwość wizualizacji układu wraz z określeniem, na jaką odległość można obniżyć detektor, aby nie zarejestrować struktur wchodzących w skład powierzchni. Okazuje się jednak, że i ta procedura często jest niewystarczająca. Dużym problemem mogą być bowiem rotujące molekuły poruszające się w kierunku detektora. Może się zdarzyć, że w danej chwili pewna część molekuły znajdzie się powyżej linii detektora, podczas gdy jej drugi kawałek wciąż znajdowałby się poniżej granicznej wysokości. Wtedy jedna część molekuły zostałaby uznana za rozpyloną i śledzenie toru jej ruchu byłoby zatrzymane, podczas gdy ruch drugiej części tej molekuły

wciąż byłby obliczany. Doprowadziłoby to do sztucznego rozerwania molekuły. Aby uniknąć takich problemów została utworzona strefa bezpieczeństwa. Jeśli jakakolwiek cząstka znajduje się wewnątrz tej strefy to obliczenia muszą być kontynuowane. Atomy znajdujące się w strefie bezpieczeństwa muszą albo wylecieć z niej w kierunku próżni, albo w kierunku kryształu.



Rysunek 19: Schemat wyjaśniający zasadę działania detektora w programie SPUTS. Początkowo detektor (zaznaczony kolorem szarym) znajduje się na znacznej wysokości ponad powierzchnią (a); po zakończeniu czasu przeznaczonego na obliczenia, detektor jest obniżany jak najbliżej powierzchni (b); w nowym położeniu detektora obliczenia są ponownie uruchamiane i kontynuowane do momentu, aż wszystkie cząstki opuszczą strefę bezpieczeństwa

2.5.5. Czas trwania obliczeń

Długość pojedynczej symulacji może zostać określona na dwa sposoby. Pierwszym z nich jest zdefiniowanie minimalnej wartości energii kinetycznej atomów układu (jeden z parametrów wejściowych w programie SPUT). Jeśli w trakcie trwania obliczeń okaże się, że energia kinetyczna najszybszego atomu układu (wyłączając rozpylone atomy) jest mniejsza niż zadana progowa wartość, to obliczenia są przerywane. Czerwiński w swojej pracy doktorskiej przyjął wartość progową energii kinetycznej na poziomie 0.1 eV, co spowodowało, że czas wykonywanych przez niego symulacji wynosił od 4 do 13 ps [CZE08b].

Drugim sposobem jest możliwość zadania konkretnego czasu trwania symulacji, niezależnie od energii zmagazynowanej w układzie. To drugie podejście stosuje się, gdy badane mają być procesy zachodzące długo po czasie potrzebnym na ustalenie stanu równowagi bombardowanego układu. W niniejszych badaniach desorpcja niskoenergetycznych molekuł PS4 oraz benzenu jest przykładem zjawisk zachodzących w późnych stadiach procesu rozpylania. Determinuje to wybór drugiej metody zakończenia symulacji. Czas zakończenia obliczeń został ustalony na 36 ps dla większości badanych systemów oraz 56 ps dla układów cienkowarstwowych bombardowanych największymi pociskami (Ar_{27372} o energii większej niż 15 eV/atom. Czas 36 ps był wystarczający, aby po obniżeniu granicy detektora zarejestrować wszystkie wyemitowane molekuły. Wydłużenie obliczeń do 56 ps dla kilku testowych trajektorii nie spowodowało zmiany współczynnika rozpylenia cząstek organicz-

nych. Dla grubych struktur organicznych (układ wielowarstwowy zbudowany z molekuł AA oraz układ zbudowany z molekuł benzenu) czas zakończenia pojedynczej symulacji wynosił 36 ps, a o ewentualnym wydłużeniu obliczeń do 46 ps lub 56 ps decydowano w każdym przypadku indywidualnie.

Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż wszystkie wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy dotyczą stanu układu po czasie rzędu kilkudziesięciu pikosekund (36 ps) od uderzenia pocisku. Dane otrzymane po takim czasie prowadzenia obliczeń okazały się wystarczająco wiarygodne w kontekście określenia wpływu parametrów pocisku na efektywność procesu rozpylania oraz stopnia uszkodzenia podłoża. Pozwoliły także na zaproponowanie mechanizmu emisji molekuł organicznych wchodzących w skład badanych systemów. Jednak w eksperymentach cząstki docierają do detektora w czasie mikrosekund, co stanowi czas kilka rzędów wielkości dłuższy, niż ma to miejsce w symulacjach. Dlatego, o ile otrzymane dane dobrze oddają wpływ parametrów pocisku na efektywność procesu fragmentacji molekuł organicznych, o tyle zagadnienie stabilności wyemitowanych całych molekuł organicznych nie jest w ogóle uwzględniane. Problem ten nie został jednak całkowicie pominięty, poruszono go w części pracy dotyczącej układu z monowarstwą PS4. W tym celu należało zdecydować w jaki sposób uwzględnić w obliczeniach proces dysocjacji cząstek organicznych. Istnieją dwie możliwości, aby tego dokonać.

Jedną ze strategii uwzględnienia możliwości rozpadu wzbudzonych molekuł jest śledzenie ich ruchu przez wystarczająco długi czas, aby prawdopodobieństwo ich dalszej dysocjacji było niewielkie [WUC92]. Ta strategia jest efektywna, jeśli potencjał oddziaływania uwzględnia proces dysocjacji oraz kiedy czas rozpadu jest mniejszy niż 10^{-9} s. Zastosowanie tego podejścia w przypadkach bombardowania czystych powierzchni metalicznych pokazało, że występują znaczne różnice we współczynniku rozpylenia klasterów i pojedynczych atomów oraz w rozkładach energii kinetycznej wyemitowanych cząstek pomiędzy stanem układu zmierzonym kilka pikosekund po bombardowaniu, a czasem rzędu kilkuset pikosekund [WUC92], [WUC96].

Alternatywnym podejściem jest użycie z góry ustalonej wartości energii wewnętrznej do określenia, które molekuły ulegną dysocjacji [CHA99], [DEL00]. To rozwiązanie jest najlepsze, kiedy potencjał oddziaływania nie jest wystarczający do prawidłowego opisu kanałów dysocjacji, jak to ma miejsce w przypadku węglowodorów w niniejszych badaniach. Wadą tego podejścia jest niemożliwość określenia dokładnego przebiegu procesu dysocjacji, a także nieuwzględnianie wtórnych dysocjacji.

Dla potrzeb symulacji została użyta stała wartość granicznej energii wewnętrznej, powyżej której uznawano, że molekuła rozpadnie się. Przepis na znalezienie krytycznej wartości energii wewnętrznej został podany w pracy [DEL00]. Teoria unimolekularnej dekompozycji przewiduje, że więcej niż 90% molekuł PS4 zostanie zarejestrowana w czasie rzędu milisekund, jeśli ich energia wewnętrzna nie przekroczy 28 eV [WUC92], [DEL00]. Dlatego ta właśnie wartość energii wewnętrznej została użyta jako próg dysocjacji. Dodać należy, iż usunięcie z widma rozpylonych cząstek molekuł wzbudzonych wewnętrznie powyżej granicy dysocjacji prowadzi do dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi [WUC92], [WUC96], [CHA99], [DEL00].

3. Układy badawcze

W niniejszym rozdziale zostaną omówione systemy, które były używane w badaniach prowadzonych na potrzeby tej pracy. Jako podłoża Ag{111} użyto brył posiadających kształt prostopadłościanu, walca, półkuli oraz półkuli połączonej z walcem. Na tak wybranym podłożu osadzano molekuły PS4, benzenu oraz kwasu arachidowego. Zastosowanie tak wielu różnych kształtów układów badawczych wymaga niewielkiego komentarza w tym miejscu. Jako pierwsze modelowane były układy z cienką warstwą polistyrenu i benzenu. Osadzono je na podłożu o kształcie prostopadłościanu, ponieważ taki układ jest bardzo prosty do wygenerowania. Badania, szczególnie dla największych używanych pocisków, trwały jednak bardzo długo (ponad miesiąc), dlatego zdecydowano o zmianie kształtu kolejnych układów. Zauważono, że z uwagi na symetrię przestrzenną zjawisk inicjowanych w podłożu uderzeniem pocisków klasterowych, można pozbyć się atomów Ag znajdujących się w narożach prostopadłościanu, otrzymując w rezultacie układ o kształcie walca [PAR08]. Walcowe podłoże zastosowano w badaniach dotyczących desorpcji molekuł kwasu arachidowego [PAR08], [PAR09], [RZE09B]. Analizę grubej struktury zbudowanej z cząstek benzenu oraz wielokrotne uderzenia w czystą powierzchnię kryształu srebra wykonano już jednak na układzie o kształcie półkuli, który pozwolił na dalsze ograniczenie liczby „nieużywanych" atomów podłoża, w stosunku do układów o kształcie walca.

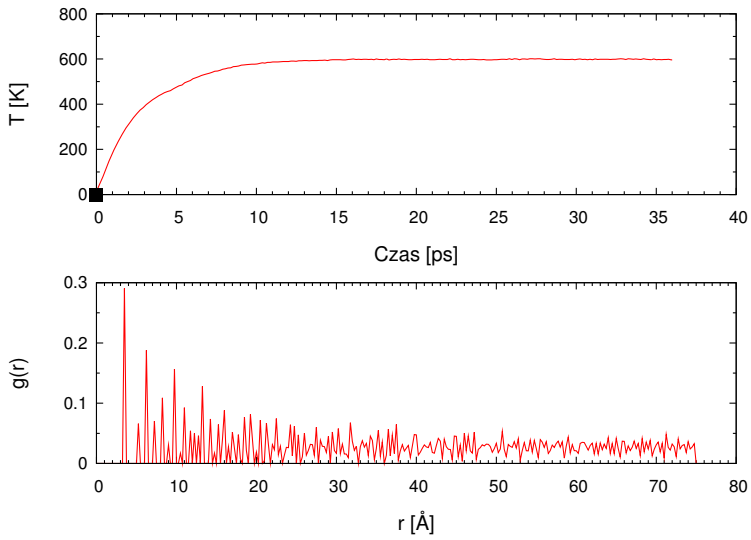
3.1. Pocisk

Duże klastery złożone z atomów argonu (Ar_n) oraz neonu (Ne_n) zostały użyte do stymulowania procesów desorpcji molekuł organicznych z metalicznego podłoża. Pocisk Ar_n wykorzystano dodatkowo do przeprowadzenia profilowania głębokościowego podłoża metalicznego Ag{111}. W skład pojedynczego pocisku wchodziło od kilkuset (Ar_{101}) do kilkudziesięciu tysięcy (Ar_{27372}) atomów. Zdecydowano się użyć klasterów o amorficznej strukturze [AND04], [AND05], chociaż istnieją również prace, w których pociski argonowe mają krystaliczną strukturę [AOK09c]. Klastery zostały stworzone poprzez wycięcie kolistego obszaru o zadanym promieniu z amorficznego układu zawierającego atomy argonu lub neonu. Procedura kreacji pocisków zostanie przedstawiona poniżej na przykładzie klasterów Ar_n.

Kryształ typu fcc o strukturze {111} złożony z 111300 atomów Ar został ogrzany, przy pomocy procedury Langevin'a [ALL92], do wysokiej temperatury (600K) przy zastosowaniu periodycznych warunków brzegowych. W metodzie Langevin'a dostarczanie energii do układu związane jest z zastosowaniem sił o losowej wartości i kierunku. Modyfikują one ruch cząstek wynikający z oddziaływania z pozostałymi atomami zgodnie ze wzorem:

$$\overrightarrow{\mathrm{F}}_{\mathrm{tot}} = \overrightarrow{\mathrm{F}_{\mathrm{i}}} + \overrightarrow{\mathrm{R}_{\mathrm{i}}} + \mathrm{m}\beta_l \overrightarrow{\mathrm{v}_{\mathrm{i}}} \tag{36}$$

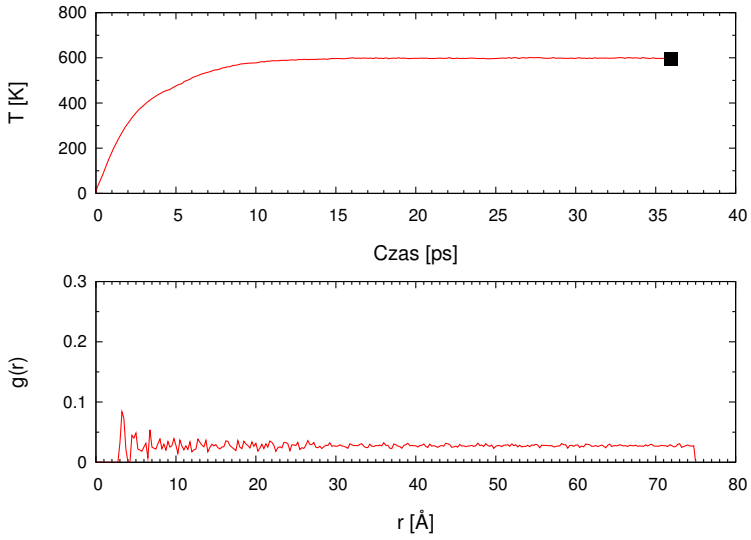
gdzie $\mathrm{F_i}$ - siła będąca wynikiem oddziaływania i-tego atomu z sąsiednimi atomami, $\mathrm{R_i}$ - siła losowa działająca na i-ty atom, $\mathrm{m}\beta_l\mathrm{v_i}$ - człon odpowiedzialny za tarcie, w którym m jest masą atomu, $\mathrm{v_i}$ jego wektorem prędkości, a parametr β_l określa wielkość sił tarcia. Proces ogrzewania trwał 35 ps, jednak już po chwili od jego rozpoczęcia układ osiągnął zadaną temperaturę, co zostało przedstawione w górnym panelu na rysunku 20. Przez pozostały



Rysunek 20: Zależność temperatury układu od czasu ogrzewania (górny panel). Przy pomocy czarnego kwadratu oznaczono stan układu (t=0 ps), dla którego sporządzono funkcję korelacji par, g(r) (dolny panel) - patrz opis w tekście

czas temperatura oscylowała wokół temperatury docelowej powodując mieszanie atomów. Rozgrzany w ten sposób układ utracił swój krystaliczny charakter. Informację na temat rozmieszczenia atomów w badanym układzie można wyciągnąć badając tzw. funkcję korelacji par, g(r) (z ang. *pair correlation function*) [GAR82], [ALL92]. Algorytm obliczenia g(r) jest następujący. Wybiera się atom, najlepiej znajdujący się w środku układu, dla którego oblicza się wielkość g(r). Następnie sporządza się histogram informujący o liczbie atomów znajdujących się w odległości $(0, \mathrm{dr})$, $(\mathrm{dr}, 2\mathrm{dr})$, itd. od wybranego, centralnego

atomu. Szerokość histogramu, dr, jest kwestią umowną. W pracy zdecydowano się przyjąć wartość dr=0.25 Å. Wyniki należy oczywiście znormalizować do jednostkowej objętości. W dolnych panelach na rys. 20 oraz 21 pokazano funkcję g(r) obliczoną dla wyjściowej struktury fcc przed rozpoczęciem ogrzewania (t=0 ps) oraz po ogrzaniu układu do temperatury 600 K (t=36 ps). Występowanie wyraźnych maksimów w przebiegu g(r) dla małych odległości na rys. 20 świadczy o tym, że najbliżsi sąsiedzi atomu, dla którego wyliczana jest funkcja g(r), znajdują się w ściśle określonych odległościach, co jest cechą układów krystalicznych. Brak wyraźnych, powtarzających się maksimów funkcji g(r) obliczonej dla ogrzanego układu jest znakiem utraty krystalicznej postaci.

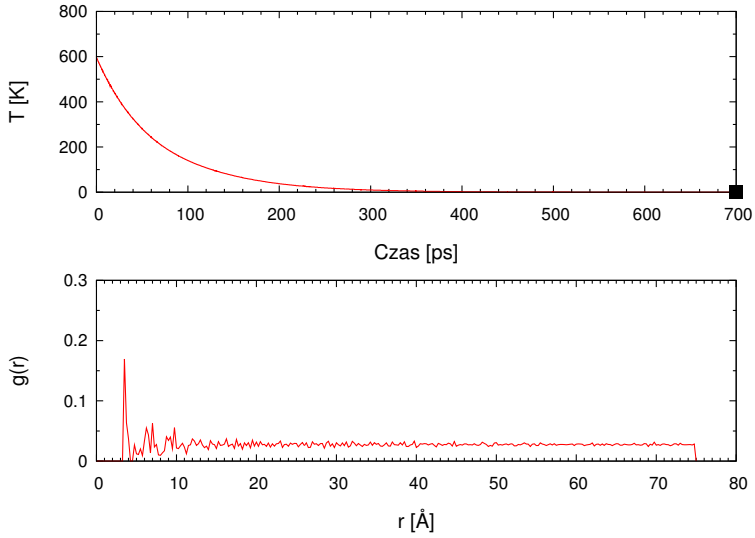


Rysunek 21: Zależność temperatury układu od czasu ogrzewania (górny panel). Przy pomocy czarnego kwadratu oznaczono stan układu (t=36 ps), dla którego sporządzono funkcję korelacji par, g(r) (dolny panel) - patrz opis w tekście

Następnie układ został schłodzony do T=0 K, a nadmiar energii odprowadzony na zewnątrz. Proces ochładzania polegał na zastosowaniu niewielkich sił tarcia spowalniających ruch atomów w układzie. Wielkość sił tarcia można kontrolować zmieniając parametr β_l we wzorze 36. Ochładzanie trwało 700 ps, co zostało przedstawione na rys. 22. Wybór tak długiego czasu studzenia układu podyktowany był chęcią uniknięcia sytuacji, w której atomy zostałyby zamrożone w położeniach dalekich od minimum energetycznego.

W wyniku przeprowadzonej procedury otrzymano nieuporządkowaną strukturę (patrz dolny panel na rys. 22) o rozmiarach 16.2x16.7x16.8 nm, która po zrelaksowaniu (czas relaksacji 100 ps, bez periodycznych warunków brzegowych) posłużyła jako materiał do tworzenia pocisków Ar_n użytych w niniejszych badaniach. Pociski wycięte z amorficznej, zrelaksowanej struktury również poddano procedurze relaksacji, w wyniku której uzyska-

ły stabilny kształt. W podobny sposób przygotowano klastery Ne_n. W niniejszej pracy



Rysunek 22: Zależność temperatury układu od czasu ochładzania (górny panel). Przy pomocy czarnego kwadratu oznaczono stan układu (t=700 ps), dla którego sporządzono funkcję korelacji par, g(r) (dolny panel) - patrz opis w tekście

zostaną przedstawione wyniki dla klastera Ne_{2953}, którego rozmiar wynosił 5.0 nm.

W tabeli 7 podano rozmiary użytych klasterów, a na rysunku 23 przedstawiono schematyczny widok klasterów argonowych.

Tabela 7: Średnica [nm] pocisków Ar_n oraz Ne_n użytych w badaniach na potrzeby niniejszej pracy

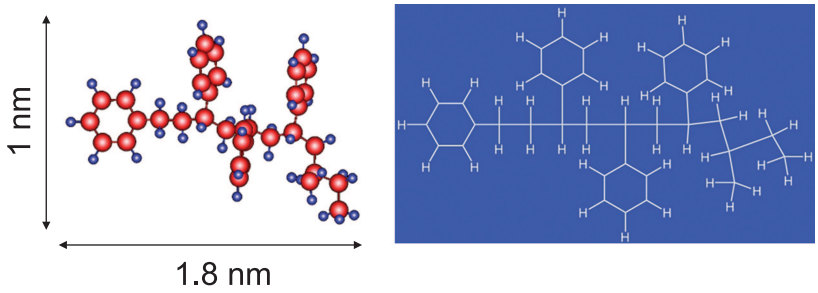
Pocisk	n=	101	205	366	872	2953	9000	27372
		Średnica [nm]						
Ar_n		2.0	2.5	3.0	4.0	5.8	8.6	12.6
Ne_n		-	-	-	-	5.0	-	-

3.2. Monowarstwa PS4

Badania nad procesem desorpcji cząstek organicznych tworzących cienką warstwę na powierzchni Ag{111} rozpoczęto od monowarstwy utworzonej z molekuły PS4. Angielska nazwa tej cząstki brzmi sec-butyl-terminated polystyrene tetramer. Jest to oligomer o wzorze półsumarycznym $C_4H_9 - [C_8H_8]_4 - H$. Rozmiar tej molekuły wynosi w przybliżeniu

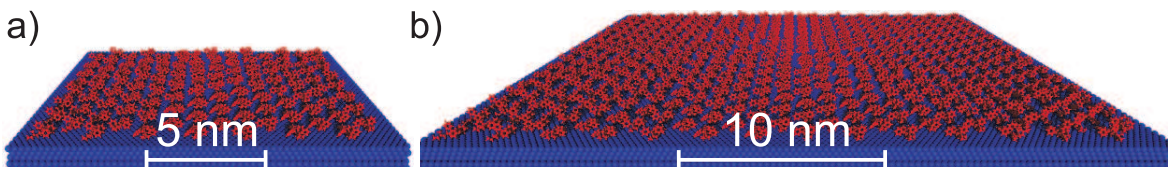
Rysunek 23: Graficzna wizualizacja pocisków argonowych użytych w niniejszych badaniach. Średnicę pocisków podano w tabeli 7

1.0x1.8x0.5 nm, a jej masa 474 amu. W niniejszych badaniach masa tejże cząstki została zwiększona do 559 amu, z uwagi na zastąpienie atomów wodoru atomami trytu. Celem użycia większej masy atomu wodoru była chęć ograniczenia wibracji tych atomów, co pozwoliło na zastosowanie w obliczeniach dłuższego kroku czasowego nie powodując przy tym istotnych różnic w przebiegu modelowanych procesów [CHA99]. Widok molekuły PS4 został przedstawiony na rys. 24. Z uwagi na fakt, iż aranżacja tych molekuł na podłożu srebrnym nie została zbadana i określona doświadczalnie [DEL00], osadzając molekuły na powierzchni posłużono się metodą minimalizacji energii, podobnie jak to uczynił Delcorte badając proces rozpylania polimerów przy pomocy atomów Ar [DEL00]. Stąd też molekuły mimo równomiernego ułożenia na powierzchni, nie wykazują regularnego uporządkowania względem atomów podłoża.



Rysunek 24: Graficzna wizualizacja molekuły PS4

Badania były prowadzone na dwóch układach różniących się wielkością. System o rozmiarze 17x17x10 nm składający się z 166 530 atomów Ag, ułożonych w 39 warstwach po 4270 atomów w każdej, został użyty dla mniejszych pocisków ($Ar_{101} - Ar_{872}$) oraz dla pocisku Ar_{2953} o energii nie przekraczającej 5 eV/atom. Na tym podłożu osadzono 112 molekuł PS4. Duży system o rozmiarze 37x34x10 nm, użyty w przypadku większych pocisków, składał się z 39 warstw po 15 678 atomów w każdej, co dało łączną liczbę atomów



Rysunek 25: Graficzna wizualizacja układów badawczych z monowarstwą PS4 osadzoną na powierzchni kryształu srebra Ag{111}; a) „mały" system; b) „duży" system

srebra równą 611 442. Liczba molekuł PS4 osadzonych na takim podłożu wynosiła 448. Układ ten okazał się wystarczający dla zakresów wielkości $Ar_{2953} - Ar_{27372}$ i energii (5-40 eV/atom) pocisków użytych w niniejszych badaniach. Widok obu systemów badawczych został przedstawiony na rysunku 25. Tych samych układów użyto w przypadku bombardowania pociskiem Ne_n.

Wybór wartości parametrów ϵ i σ potencjału Lennarda-Jonesa użytego do opisu oddziaływania pomiędzy węglowodorami budującymi molekuły, a atomami Ag (patrz tabela 2) zostały wybrane w taki sposób, aby uzyskać podobną energię wiązania molekuły PS4 do podłoża, do wartości otrzymanej przez Delcorte'a [DEL00] 2.3 eV.

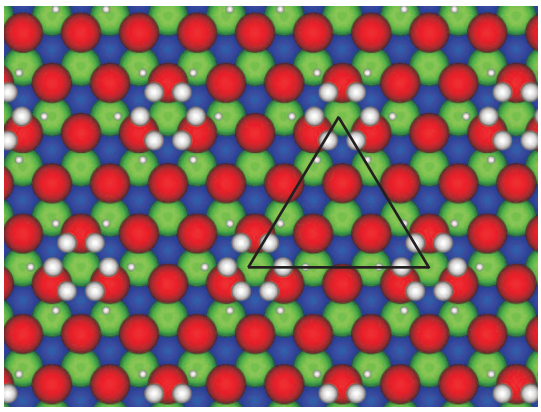
Uwzględniając wartości parametrów ϵ i σ potencjału Lennarda-Jonesa, energię wiązania pojedynczej molekuły PS4 do srebra obliczono w sposób następujący:

$$E_{W\{PS4-Ag\}} = \frac{1}{n_{PS4}}(E_{C\{Ag,PS4\}} - E_{C\{PS4\}} - E_{C\{Ag\}}), \tag{37}$$

gdzie $E_{C\{Ag,PS4\}}$ jest całkowitą energią „pełnego" systemu, $E_{C\{Ag\}}$ to całkowita energia zredukowanego systemu, z którego usunięto wszystkie molekuły PS4, a $E_{C\{PS4\}}$ jest całkowitą energią samych n_{PS4} molekuł PS4. Wyrażenie w nawiasie występujące po prawej stronie równania 37 określa zatem całkowitą energię oddziaływania wszystkich n_{PS4} molekuł PS4 z podłożem. Po podzieleniu przez liczbę molekuł występującą w układzie otrzymuje się energię wiązania pojedynczej molekuły do podłoża. Obliczona w ten sposób energia wiązania wynosiła około 2.1 eV.

3.3. Monowarstwa benzenu

Drugim rodzajem cząstek organicznych użytych w badaniach prowadzonych na potrzeby niniejszej pracy był benzen (C_6H_6). Molekuła benzenu jest przykładem cząstki dużo lżejszej (78 amu, 90 amu po zastąpieniu atomów wodoru atomami trytu) niż molekuła

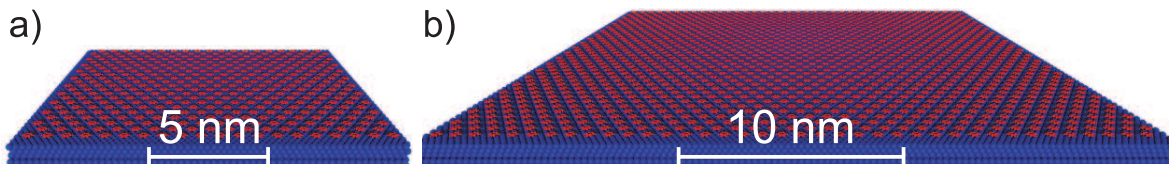


Rysunek 26: Ułożenie molekuł benzenu na powierzchni Ag{111}. W aranżacji 3x3 molekuły benzenu (kolor biały) układają się w narożach trójkąta o długości boku równej trzem odległościom pomiędzy atomami Ag leżącymi w tej samej warstwie. Środek ciężkości molekuł znajduje się nad atomami drugiej warstwy [DUD90], które zostały oznaczone kolorem zielonym. Atomy pierwszej warstwy podłoża zostały pokolorowane na czerwono, a atomy trzeciej warstwy na niebiesko

PS4 (559 amu). Jest też od niej dużo mniejsza. Cząstka benzenu jest płaska, a jej długość i szerokość wynoszą w przybliżeniu 0.5x0.5 nm. Molekuła benzenu została wybrana nieprzypadkowo. Przede wszystkim sposób ułożenia molekuł benzenu na podłożu Ag{111} jest dobrze zbadany [DUD90]. W 1990 r. Dudde określił, że molekuły benzenu osadzone na srebrze układają się równolegle do podłoża, w aranżacji 3x3, a środek ciężkości molekuł znajduje nad atomami drugiej warstwy [DUD90]. Dodatkowo wybór takiej kombinacji podłoże/warstwa jest także korzystny z innego powodu. Mianowicie benzen, podobnie jak PS4, wiąże się ze srebrnym podłożem wyłącznie przy pomocy sił fizysorpcji [MES02]. Nie dochodzi zatem do reakcji chemicznych pomiędzy warstwą, a podłożem [MES02]. Sprawia to, że adsorpcja benzenu na powierzchni Ag{111} jest odwracalna z temperaturą i w eksperymencie proces pokrycia powierzchni molekułami benzenu może być łatwo kontrolowany [MES99], [MES02], [MES04]. Co więcej, przy pomocy spektroskopii UV określono stany podstawowe oraz wzbudzone molekuł benzenu oraz atomów srebra [CAL66], [MOO71].

Również w kontekście modelowania komputerowego prostota oddziaływania benzenu ze srebrem ma wiele zalet. Przede wszystkim, znacznie upraszcza opis oddziaływania pomiędzy węglowodorami, a srebrem. Zastosowanie do opisu oddziaływania C\H-Ag potencjału zależnego od odległości (LJ) jest zupełnie wystarczające. Dodatkowo benzen z uwagi na swoją nieskomplikowaną budowę i własności jest chętnie wykorzystywany w eksperymentach, co stwarza możliwość weryfikacji wyników otrzymanych drogą modelowania komputerowego.

Modelowanie komputerowe procesu desorpcji molekuł benzenu tworzących cienką war-



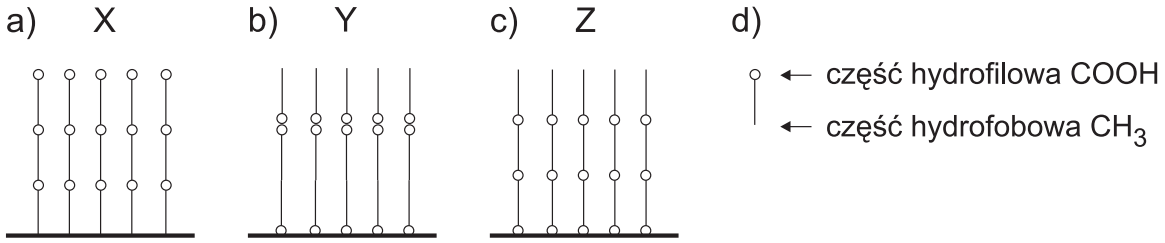
Rysunek 27: Graficzna wizualizacja układów badawczych z monowarstwą C_6H_6 osadzoną na powierzchni kryształu srebra Ag{111}; a) „mały" system; b) „duży" system

stwę na powierzchni srebra Ag{111} prowadzone było na dwóch układach. Mniejszy z nich zawierający 166530 atomów Ag posiadał rozmiary 17x17x9 nm i był wykorzystywany w przypadkach, gdy bombardującym klasterem był Ar_{101}, Ar_{205}, Ar_{366} lub Ar_{872}. W pozostałych przypadkach badania wykonywano na większym układzie, o rozmiarach 37x37x10 nm, zbudowanym z 470340 atomów Ag. Ułożenie molekuł na powierzchni pokazano na rys. 26. „Mały" system zawierał 429 molekuł benzenu, podczas gdy 1634 molekuły C_6H_6 zostały osadzone na powierzchni „dużego" układu. Opis oddziaływania pomiędzy komponentami układu został przedstawiony w rozdziale 2.4.1 dotyczącym potencjałów, a użyte wartości parametrów potencjałów (patrz tabela 2) pozwoliły uzyskać energię wiązania molekuł benzenu do srebrnego podłoża wynoszącą około 0.4 eV. Energia wiązania benzenu do srebra została obliczona wg procedury wyjaśnionej w części poświęconej układowi z monowarstwą molekuł PS4 (patrz wzór 37). Widok srebrnego podłoża z naniesioną warstwą molekuł benzenu został pokazany na rys. 27. Tych samych układów użyto w przypadku bombardowania pociskiem Ne_{2953}.

3.4. Kwas arachidowy

Molekuła kwasu arachidowego $CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$ składa się z części hydrofilowej (COOH) i części hydrofobowej (CH_3), co determinuje jej zachowanie na granicy ośrodka woda/powietrze. Część hydrofilowa chce być jak najbliżej wody, natomiast część hydrofobowa ustawia się jak najdalej od niej. Takie zachowanie molekuł na granicy dwóch ośrodków można wykorzystać do wytworzenia warstw o dobrze określonej grubości. Służy do tego m.in. technika zwana Langmuir-Blodgett (LB) pochodząca od nazwisk jej prekursorów [LAN35]. Sposób wytworzenia warstw jest następujący. Molekuły umieszcza się w roztworze wodnym, a następnie ogranicza się powierzchnię, którą zajmują przy użyciu specjalnych barier znajdujących się tuż nad powierzchnią roztworu. Amfifiliczny charakter molekuł oraz wzrost odpychającego oddziaływania pomiędzy sąsiednimi molekułami

prowadzi do utworzenia uporządkowanej struktury na granicy ośrodków. Następnie wsuwając i wysuwając płytkę, na której molekuły mają być osadzone można uzyskać układy jedno- jak i wielowarstwowe. Kierunek osadzania molekuł zależy od charakteru (hydrofilowe/hydrofobowe) podłoża. Na rys. 28 pokazano trzy typy warstw LB: X, Y oraz Z. Dodatkowo do roztworu wprowadza się jony $Cd^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}$, aby wzmocnić wią-



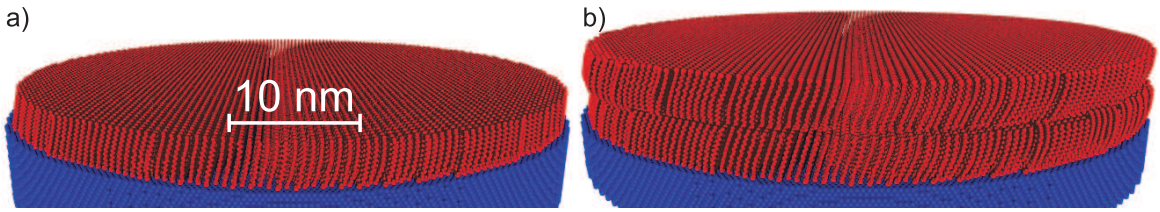
Rysunek 28: Typy warstw LB: X - osadzanie molekuł następuje „główką do góry", Y - naprzemienne osadzanie molekuł „główką w dół" oraz „główką do góry", Z - osadzanie molekuł „główką w dół"

zanie molekuł do podłoża [KON96]. Można to osiągnąć dzięki temu, że grupa karboksylowa kwasu arachidowego w roztworze wodnym nieustająco dysocjuje: $COOH \leftrightarrow COO^- + H^+$. Stąd dwudodatnie kationy są swego rodzaju mostem pomiędzy warstwą, a powierzchnią tworząc strukturę typu COO-Ba-(podłoże). Odczyn roztworu wpływa istotnie na ilość oraz stosunek jonów COO^- i H^+. Aby efektywność tworzenia warstw była największa pH powinno oscylować wokół neutralnego, co zapewnia odpowiedni balans jonów dodatnich i ujemnych [KUR96].

Molekuły kwasu arachidowego tworzące warstwy Langmuir-Blodgett nie ustawiają się prostopadle do powierzchni, lecz są nieznacznie pochylone. Preferowane kąty to 22°, 32° i 48° w stosunku do normalnej do powierzchni. Zostało to pokazane w pracy [ONC08] przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM). Z kolei w pracy [EVE96] pokazano, że molekuły układają się na powierzchni tak, aby ich końce znajdowały się w wierzchołkach sześciokąta foremnego. Komórka elementarna ma kształt równoległoboku o rozmiarach zależnych od warunków tworzenia warstwy, średnio około 0.55x0.9 nm. Dane eksperymentalne były ważnym czynnikiem determinującym proces przygotowania układu jedno- i wielowarstwowego [PAR08].

Molekuła kwasu arachidowego w ujęciu Coarse-Grained została opisana w rozdziale 2.3.2. Do zawartego tam opisu dodać należy fakt, iż celem zapewnienia silniejszego wiązania do powierzchni srebra, atom wodoru w grupie COOH zastąpiono atomem baru (Ba), co ma odzwierciedlać wpływ jonów $Cd^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}$ na proces formowania

warstw. Ta modyfikacja została uwzględniona przy wyborze potencjałów oddziaływania oraz wartość parametrów potencjałów (patrz tabela 2). Molekuły ułożono pod kątem 22° w układzie heksagonalnym. Molekuły zorientowano w ten sposób, żeby część COOBa znajdowała się najbliżej podłoża. Wartości parametrów potencjałów przyjęto za pracą [PAR08] uzyskując energię wiązania molekuły AA w warstwie równą 2.1 eV zgodnie z pomiarem doświadczalnym [MER67]. Układy wielowarstwowe uzyskano stosując naprzemienne ułożenie molekuł w warstwach (połączenie typu *head to head and tail to tail*, typ Y z rys. 28). Układ z monowarstwą kwasu arachidowego miał kształt cylindra i



Rysunek 29: Graficzna wizualizacja układów badawczych: a) monowarstwa kwasu arachidowego osadzona na powierzchni kryształu srebra Ag{111}, b) układ dwuwarstwowy

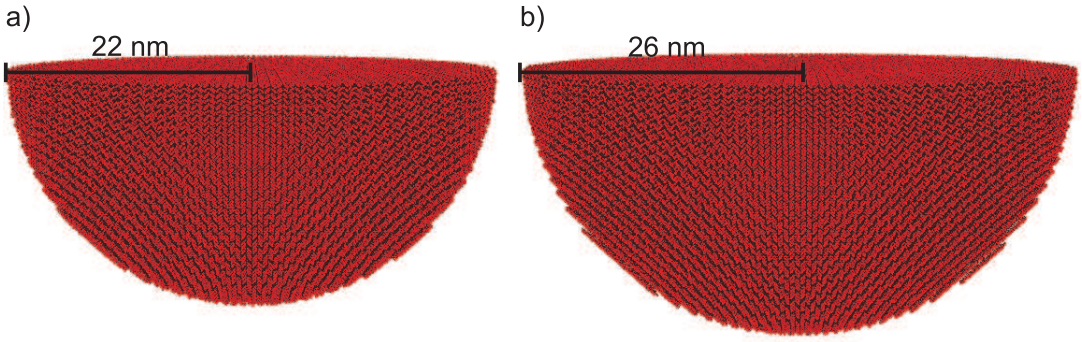
był zbudowany z 347 960 atomów Ag, ułożonych w 30 warstwach oraz 6496 molekuł kwasu arachidowego. Promień układu wynosił 43 nm, a jego wysokość 9.1 nm, w tym 2.5 nm wynosiła grubość warstwy organicznej. Układy wielowarstwowe zbudowane były z mniejszej liczby atomów Ag z uwagi na fakt, iż większość pierwotnej energii pocisku była deponowana w warstwach AA. Grubość podłoża w układzie z dwoma warstwami AA wynosi 33 nm, co stanowi odpowiednik 15 warstw Ag. Widok układu z monowarstwą kwasu arachidowego pokazano na rys. 29. Poza zaprezentowanymi układami modelowano również układy trój-, cztero- i sześciowarstwowe.

Do obliczeń użyto pocisku Ar_{872} o energii 5 keV, 6.1 keV, 8.72 keV, 10 keV, 15 keV, 26.16 keV i 43.6 keV. Pocisk skierowano normalnie do powierzchni układu. Czas zakończnia pojedynczej trajektorii ustawiono na 36-56 ps.

3.5. Grube warstwy organiczne

Desorpcja materiału organicznego z grubych warstw została zbadana na przykładzie układu zbudowanego z molekuł benzenu. Struktura warstwy została zbudowana zgodnie z danymi doświadczalnymi dotyczącymi ułożenia molekuł w grubym krysztale benzenu [COX58], [COX64], [STE89]. Utworzone zostały dwa systemy, które zostały przedstawione na rys. 30. Obydwa miały kształt półkulisty. Mniejszy z nich o promieniu 22 nm

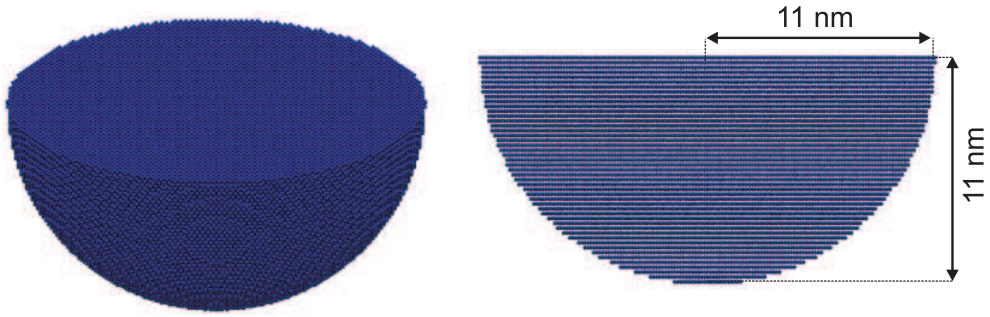
był zbudowany z 185 788 molekuł benzenu utworzonych w logice Coarse-Grained (patrz 2.3.1). Większy składał się z 307 366 molekuł benzenu, a jego rozmiar wynosił 26 nm. Przyjęte za pracą [SMI06] wartości parametrów potencjałów pozwoliły uzyskać energię wiązania pojedynczej molekuły benzenu o wartości 0.5 eV, co dobrze zgadza się z danymi eksperymentalnymi 0.45 eV [COX64] – 0.57 eV [STE89].



Rysunek 30: Graficzna wizualizacja grubych struktur organicznych zbudowanych z molekuł benzenu w przybliżeniu Coarse-Grained: a) „mały" system, b) „duży" system

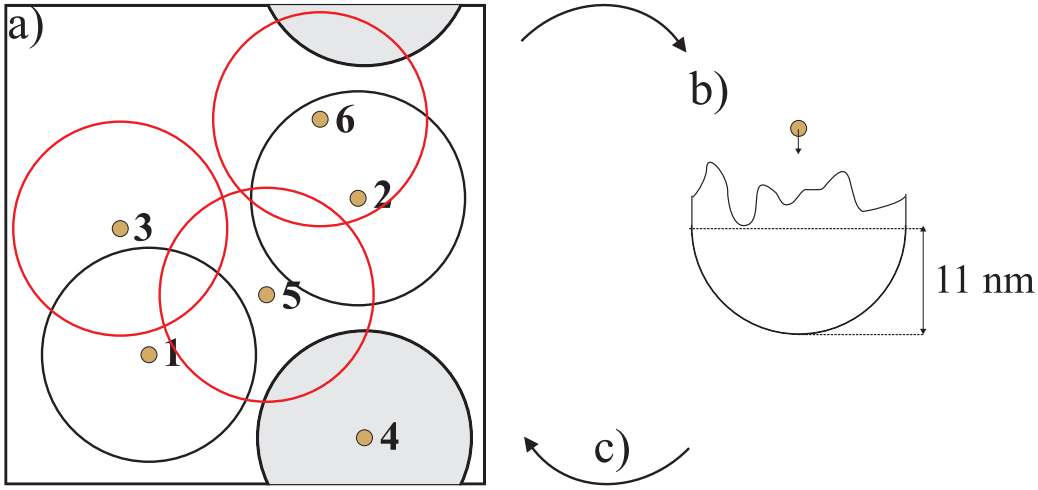
3.6. Czyste podłoże Ag{111}

Układ używany do obliczeń pojedynczych uderzeń w czystą powierzchnię srebra został pokazany na rys. 31. Promień półkuli r=11 nm został dobrany na podstawie wizualnych obserwacji kolizji zderzeń rozchodzącej się w układzie w wyniku uderzenia pociskiem argonowym [POS10]. Układ składał się z około 165 000 atomów Ag.

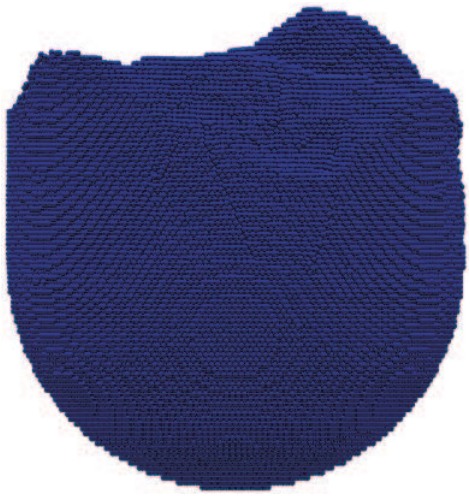


Rysunek 31: Podłoże Ag{111} używane do pojedynczych bombardowań klasterami argonowymi

Dużo bardziej skomplikowana procedura była używana do obsługi wielokrotnych uderzeń w powierzchnię Ag{111} [RUS09]. Jej idea została zaprezentowana na rys. 32. Wyjściowy układ o rozmiarze 53x53x27 nm, zawierał 4.5 miliona atomów Ag. Przy pomocy generatora liczb losowych ustalono punkty uderzenia pocisków w powierzchnię (rys. 32a).



Rysunek 32: Schemat procedury umożliwiającej wielokrotne bombardowania: a) wybór punktów uderzenia oraz ustalenie kolejności ich obliczania; b) każda pojedyncza trajektoria jest liczona na mniejszej lokalnej próbce, mającej kształt walca i półkuli, wyciętej z dużego układu; c) po zakończeniu obliczeń zmodyfikowane obszary są wkładane na swoje miejsce w dużym układzie



Rysunek 33: Przykład podłoża stanowiącego połączenie walca i półkuli. Podłoże posłużyło do obliczenia jednej trajektorii w projekcie związanym z wielokrotnym bombardowaniem powierzchni srebra

Każde pojedyncze uderzenie było liczone na mniejszej, lokalnej próbce, wyciętej z dużego układu (patrz rys. 32b i rys. 33). Kształt próbki używanej do symulacji pojedynczego uderzenia był zbliżony do pokazanego na rys. 31. Jedyną różnicą jest to, że półkula była doczepiona od spodu do walca o promieniu 11 nm i wysokości zależnej od aktualnej morfologii powierzchni. Im głębiej sięgały uszkodzenia w układzie, tym większa była wysokość walca. Kolejność ustalona podczas losowania punktów uderzenia jest istotna. Jednocześnie oblicza się tyle uderzeń, ile lokalnych, niezachodzących na siebie próbek można wyciąć z dużego układu. Po zakończeniu obliczeń, lokalne próbki były wstawiane z powrotem do

dużego układu (rys. 32c), a obliczenia były kontynuowane dla kolejnych punktów uderzenia. Na rys. 32a w pierwszej kolejności do obliczeń zostaną wybrane punkty 1, 2 i 4. Mogą one być liczone równocześnie, ponieważ nie zachodzą na siebie. Pozostałe punkty mają wspólny obszar z trajektoriami oznaczonymi niższym numerem. Mogą być zatem obliczone dopiero po ich zakończeniu. Będą więc uwzględniały zmiany morfologii podłoża wywołane uderzeniami pocisków w punkty 1, 2 i 4. W drugiej serii obliczeń znajdą się zatem punkty 3 i 6, a na końcu obliczone zostanie uderzenie w punkt o numerze 5. Promień lokalnego obszaru r=11 nm umożliwia jednoczesne obliczanie do 3 trajektorii dla pocisku Ar_{872} o energii 20 keV, 40 keV i 80 keV, który był używany do wielokrotnego bombardowania powierzchni srebra. Czas potrzebny na obliczenie, na maszynie dwurdzeniowej, pojedynczej trajektorii dla pocisku Ar_{872} wynosił zwykle około jednego dnia.

Wyniki

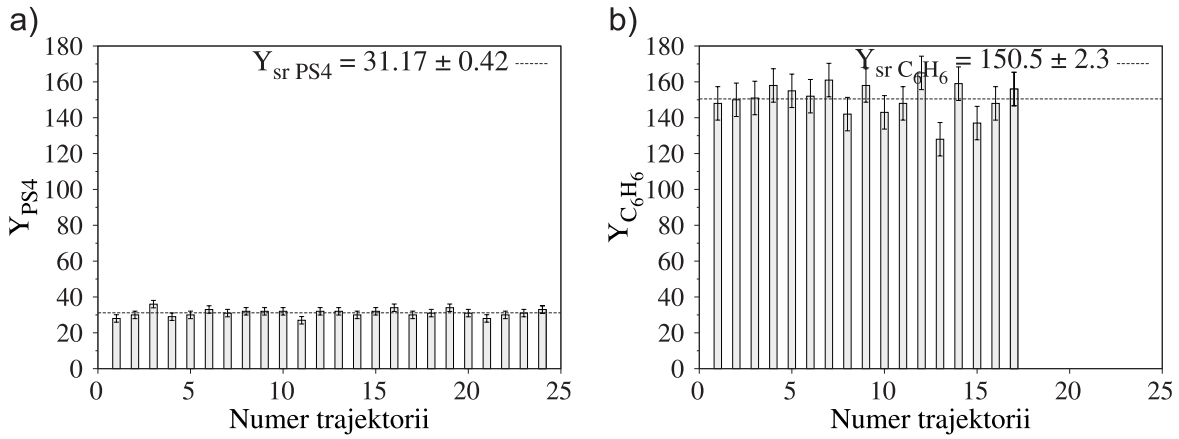
4. Warstwy organiczne

4.1. Monowarstwa PS4

4.1.1. Informacje ogólne

Badanie procesu rozpylania materiału z cienkich warstw organicznych rozpoczęto od monowarstwy PS4. Dla większości analizowanych przypadków obliczono po 1 trajektorii. Wyjątek stanowiły uderzenia pociskiem Ar_{2953} o energii 1 eV/atom i 5 eV/atom, dla których obliczono odpowiednio 33 i 24 trajektorii. Większa liczba obliczonych uderzeń była potrzebna w celu sporządzenia rozkładów energii kinetycznej.

Pierwszą nasuwającą się refleksją musi być niepokój związany z faktem, iż dla większości przypadków obliczono tylko jedną trajektorię. Czy zatem taki wynik może być wiarygodny? Odpowiedź na tą wątpliwość wiąże się z pokazaniem, iż dla przypadku bombardowania powierzchni dużym pociskiem klasterowym wyniki otrzymane dla różnych punktów uderzenia nie zmienią się istotnie. W tym celu wykorzystano fakt, że ponad 20 trajektorii zostało obliczonych dla przypadków: 1 i 5 eV/atom Ar_{2953}. Otrzymane wartości współczynników rozpylenia wyniosły $Y_{śr}(PS4) = 6.0 \pm 0.4$ oraz $Y_{śr}(PS4) = 31.17 \pm 0.42$, odpowiednio dla pocisku 1 i 5 eV/atom Ar_{2953}. 17 trajektorii obliczonych zostało dla przypadku bombardowania monowarstwy molekuł benzenu (analiza w rozdziale 4.2) pociskiem Ar_{2953} o energii 14.76 keV (5 eV/atom). Dla tego przypadku $Y_{śr}(C_6H_6) = 150.5 \pm 2.3$. Zebrane dane zostały zaprezentowane na rys. 34. Jak widać na rys. 34 otrzymane wartości współczynnika rozpylenia molekuł PS4 i C_6H_6 leżą bardzo blisko wartości średniej i w zasadzie nie zależą od numeru trajektorii (punktu uderzenia). Czytelnik może porównać powyższe wyniki z danymi otrzymanymi przez B. Czerwińskiego dla przypadku bombardowania trójwarstwy benzenu osadzonej na podłożu Ag{111} atomem Ga oraz C_{60} o energii 15 keV [CZE06a]. Pocisk Ga rozpyla średnio 227 molekuł benzenu, jednak dla poszczególnych trajektorii sygnał waha się od 0 do prawie 500 molekuł. To olbrzymia



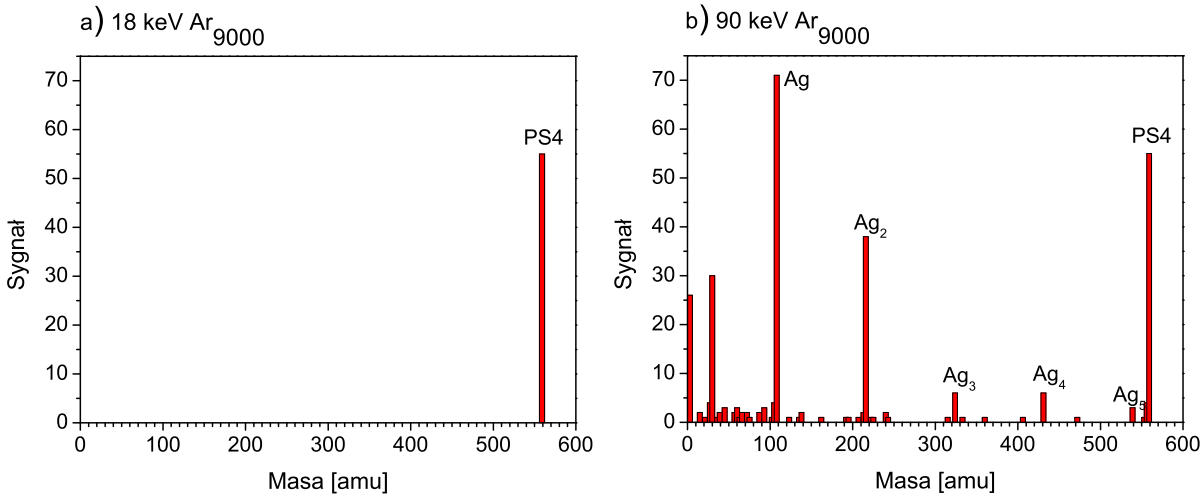
Rysunek 34: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł: a) PS4 oraz b) benzenu od numeru uderzenia. W obu przypadkach emisja cząstek została wywołana uderzeniem klastera Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Błąd pojedynczego pomiaru wyniósł: σ_e(PS4)=2 oraz $\sigma_e(C_6H_6)$=9.4

różnica. Tak duża rozbieżność powoduje konieczność wykonania obliczeń dla wielu punktów uderzenia pocisku w celu uzyskania wiarygodnej statystyki. Konsekwencją tego jest wydłużenie czasu obliczeń. Na szczęście duże klastery, C_{60} nie jest jeszcze wystarczająco dużym pociskiem, dają wiarygodne wyniki już dla pojedynczego uderzenia. Mezoskopowy charakter procesu rozpylania inicjowanego przez te pociski sprawia, że każde uderzenie prowadzi do mniej więcej podobnej odpowiedzi badanego układu, co z kolei decyduje o tym, że nie występują przypadki skrajnie niskich lub skrajnie wysokich współczynników rozpylenia. Zdolność do usuwania podobnej ilości materiału przez wiązkę analizującą jest bardzo cenna z praktycznego punktu widzenia. Na przykład umożliwia to zebranie wiarygodnej informacji już po jednokrotnym skanowaniu powierzchni w obrazowaniu SIMS/SNMS [WIN06].

Jak już zostało powiedziane we wstępie, inspiracją badań dotyczących możliwości desorpcji molekuł organicznych tworzących monowarstwę na podłożu dużymi i powolnymi pociskami klasterowymi, stały się niebywałe sukcesy techniki DESI [TAK04], [COO06]. Używane w niej pociski w postaci kropli wody prowadzą do uzyskania bardzo czytelnych widm masowych charakteryzujących się brakiem fragmentacji oraz bardzo wyraźnym maksimum sygnału pochodzącego od cząstek znajdujących się na analizowanej próbce. Jednak wraz z postępami w budowie układów eksperymentalnych nie idzie zrozumienie zjawisk zachodzących podczas procesu rozpylania inicjowanego ogromnymi, bardzo powolnymi cząstkami. Chęć wypełnienia tej luki była głównym powodem rozpoczęcia badań, które przyczyniły się do powstania niniejszej pracy. Zaobserwowanie oraz zaproponowanie wyjaśnienia procesów prowadzących do desorpcji cząstek organicznych z układów cien-

kowarstwowych inicjowanych uderzeniem bardzo dużego pocisku o niewielkiej prędkości, miało przyczynić się do lepszego zrozumienia zdarzeń dziejących się w warstwie organicznej od momentu uderzenia pocisku do czasu emisji ostatniej molekuły. Wiedza ta miała przyczynić się do wydajniejszego wykorzystania istniejących już układów eksperymentalnych, jak również do wytyczenia kierunku rozwoju klasterowego SIMS/SNMS. Pierwotnie w badaniach jako pociski miały być użyte cząstki wody. Jednak trudności w modelowaniu cząstek wody przejawiające się brakiem odpowiedniego potencjału zadecydowały o wyborze klasterów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych jako pocisków. Tego typu pociski nie cieszyły się dużym zainteresowaniem w kontekście zastosowania SIMS/SNMS, choć oczywiście wytwarzanie stabilnych wiązek dużych klasterów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych zostało dużo wcześniej opanowane przez grupę Yamady z uniwersytetu w Kioto. Obecnie tej grupie przewodzi Matsuo. Jednak przed 2008 r. wytwarzane tam pociski gazowe używane były prawie wyłącznie do modyfikowania powierzchni półprzewodników, a prowadzone prace badawcze dotyczyły przede wszystkim możliwości wygładzania powierzchni wafelków krzemowych oraz osiągnięciu ultrapłytkiej depozycji domieszek [ICH07], [AOK07a], [SEK07].

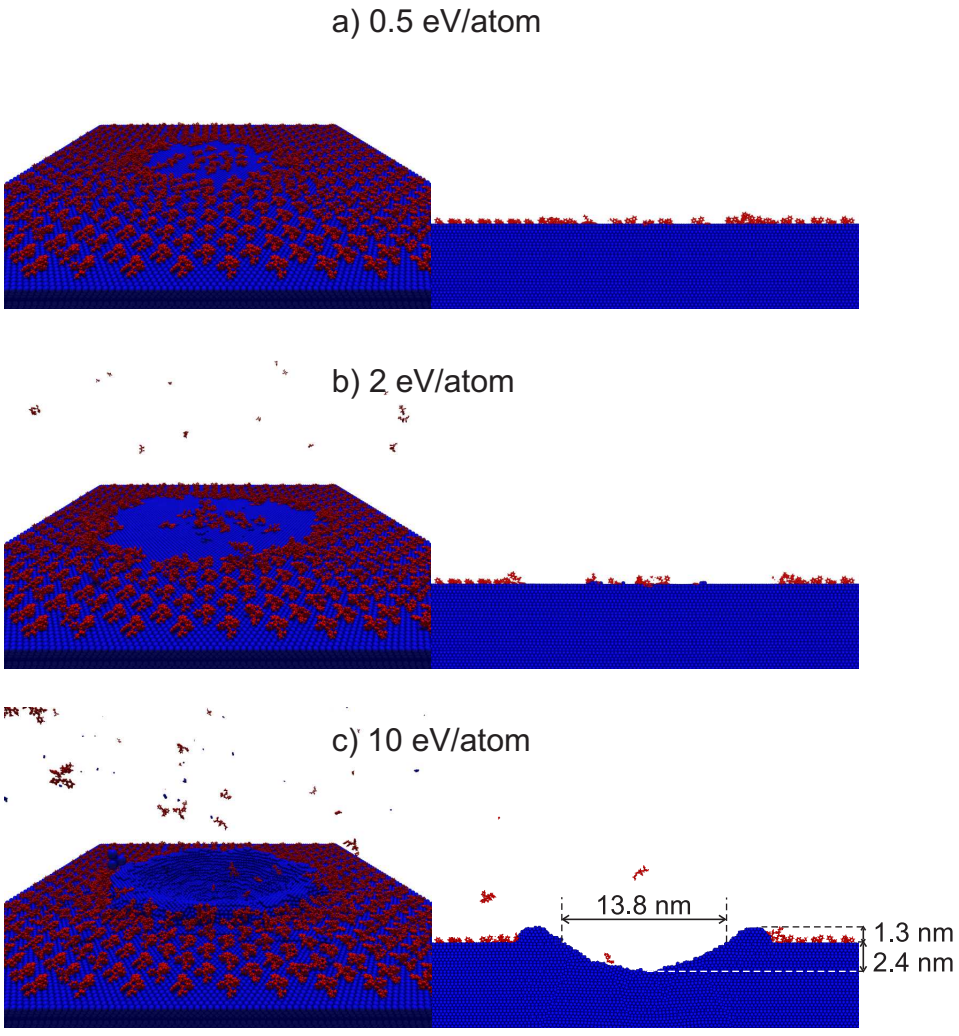
4.1.2. Widma masowe



Rysunek 35: Widma masowe otrzymane w wyniku bombardowania układu z monowarstwą PS4 pociskiem: a) 18 keV Ar_{9000} oraz b) 90 keV Ar_{9000}. W widmach masowych pominięte zostały sygnały pochodzące od odbitych od powierzchni atomów Ar

Na rys. 35 zostały przedstawione widma masowe uzyskane w wyniku uderzenia klastera Ar_{9000} o energii początkowej 2 eV/atom (a) i 10 eV/atom (b). Z widm masowych zostały usunięte sygnały pochodzące od atomów pocisku celem lepszej wizualizacji danych pocho-

dzących od materiału organicznego i atomów podłoża. Nie zostanie to tutaj pokazane, lecz obserwuje się silną zależność pomiędzy energią na atom pocisku, a procesem formowania małych klasterów złożonych z atomów Ar. Im większa energia padającego klastera, tym więcej pojedynczych atomów pocisku zostało zarejestrowanych po czasie 36 ps. Wraz ze spadkiem energii na atom pocisku, coraz silniejszy jest udział małych klasterów złożonych z atomów Ar w strumieniu wyemitowanych cząstek. Uzupełnieniem widm masowych jest rysunek 36, na którym został przedstawiony, odpowiadający uzyskanym widmom masowym, stan układu po czasie 36 ps od momentu uderzenia pocisku Ar_{9000}.



Rysunek 36: Stan końcowy układu po czasie 36 ps poddanego bombardowaniu pociskiem Ar_{9000} o początkowej energii kinetycznej na atom: 0.5 eV (a), 2 eV (b) i 10 eV (c). Lewy panel prezentuje widok z ukosa badanej powierzchni. Prawy panel przedstawia przecięcie próbki o szerokości 1.5 nm, widziane z boku. Na wszystkich obrazkach pominięto atomy argonu w celu lepszej wizualizacji stanu powierzchni

Dla wszystkich trzech przypadków można zaobserwować znaczącą ingerencję pocisku w układ. Duża liczba molekuł PS4 tworzących początkowo monowarstwę na powierzchni

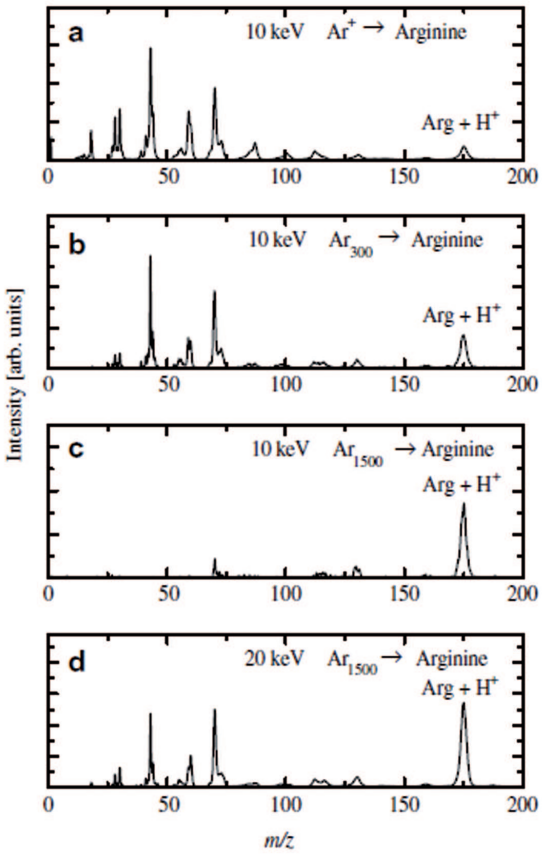
srebra została zaburzona w wyniku uderzenia. Dla 10 eV/atom, większość energii pocisku została zdeponowana w płytkim obszarze przypowierzchniowym próbki, prowadząc do ogromnych zniszczeń i, w konsekwencji, do emisji wielu cząstek z układu: molekuł PS4, fragmentów materiału organicznego oraz atomów podłoża. Duży hemisferyczny krater o średnicy zbliżonej do 14 nm i głębokości 2.4 nm, został uformowany na powierzchni. W tym przypadku mechanizmy formowania krateru, jak również emisji cząstek, są takie same jak dla przypadków bombardowania małymi, energetycznymi klasterami [MAT97], [AOK97], [SEK98], [TOY98], [AOK03], [AND04], [POS05], [CZE06b], [AOK09b]. Z uwagi na małą grubość, jak również dużą otwartość monowarstwy PS4, zaledwie mała część pierwotnej energii pocisku jest deponowana w obrębie warstwy organicznej. Kolizje pomiędzy padającymi atomami argonu oraz molekułami zaadsorbowanymi na powierzchni są bardziej energetyczne niż siły wiążące atomy w molekułach. W rezultacie wiele molekuł ulega fragmentacji. Emisja materiału organicznego następuje na skutek oddziaływania z atomami pocisku oraz z atomami podłoża w sposób, w jaki zostało to opisane dla małych klasterów [POS05], [CZE06b]. W tej pracy uwaga została skupiona głównie na zbadaniu oraz opisaniu procesów prowadzących do emisji całych molekuł dla energii pocisku niewystarczającej do usuwania atomów podłoża. Tego typu procesy nie były jeszcze badane.

Widma masowe pokazane na rys. 35 wskazują na silną zależność pomiędzy emisją atomów podłoża, a całkowitą energią kinetyczną klastera. Emisja atomów srebra szybko spada wraz ze zmniejszaniem energii kinetycznej padającego pocisku. Dla energii pocisku równej 18 keV (2 eV/atom) uderzenie w powierzchnię nie prowadzi do emisji atomów Ag. Niespodziewanie, emisja całych molekuł PS4 jest znacznie mniej wrażliwa na spadek energii pocisku. Jak zostało pokazane na rys. 35 i rys. 36b, dla energii pocisku równej 2 eV/atom, nie ma emisji atomów Ag, a równocześnie wiele molekuł PS4 jest wciąż obecnych w strumieniu rozpylonych cząstek. Te molekuły zostały usunięte z obszaru o kształcie pierścienia. Co więcej, wydaje się, że większość molekuł znajdujących się początkowo w obszarze leżącym pod pociskiem nie zostało rozpylonych, ale również oddziaływanie z pociskiem nie doprowadziło do ich fragmentacji, ani też do relokacji. W dalszych częściach tego rozdziału zostanie pokazane, że emisja molekuł z obszarów leżących pod pociskiem jest możliwa, aczkolwiek wydajność emisji z tego rejonu jest słaba. Sprawia to, że jedynie pojedyncze molekuły z tego obszaru mogą opuścić powierzchnię. Oczywiście pod warunkiem zastosowania pocisków o odpowiednio wysokiej energii na atom. Wracając do przypadku z rys. 36a, dla energii pocisku równej 0.5 eV/atom emisja cząstek z układu w

ogóle nie występuje. Stąd brak jest odpowiedniego rysunku przedstawiającego widmo masowe otrzymane dla tego wyboru energii pocisku. Powierzchnię opuszczają tylko odbite od podłoża atomy Ar. Oddziaływanie atomów pocisku z materiałem organicznym prowadzi jedynie do przemieszczenia molekuł PS4 na zewnątrz obszaru zaburzonego uderzeniem dużego klastera. Zaburzony obszar ma tutaj również kształt pierścienia.

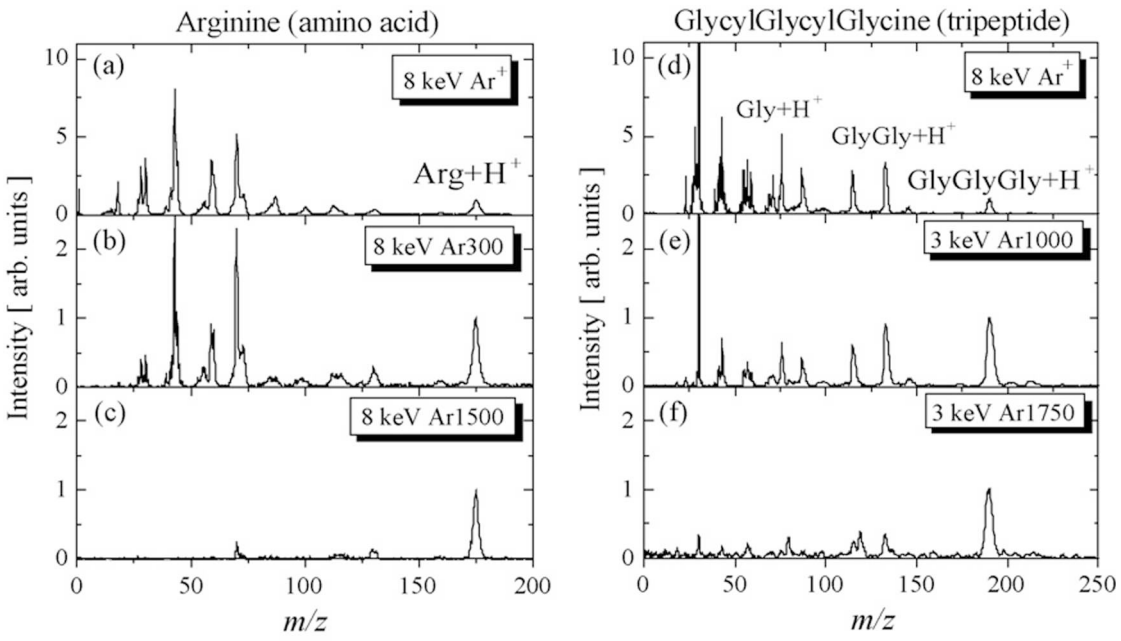
Sygnał pochodzący od całych molekuł nie zmienia się istotnie przy zwiększeniu energii pocisku z 2 eV/atom do 10 eV/atom. Inaczej zachowuje się jednak sygnał pochodzący od fragmentów organicznych. Dla przypadku największej badanej energii pocisku (10 eV/atom) na rys. 35b zaobserwować można szereg słupków odpowiadających cząstkom o masie niższej niż 100 amu, nieobecnych przy energii pocisku równej 2 eV/atom. Zagadnienie wpływu energii pocisku na fragmentację materiału organicznego zostanie omówione szerzej w paragrafie poświęconemu współczynnikowi rozpylenia, ale już teraz widać, iż korzystne jest obniżanie energii na atom pocisku w celu ograniczenia fragmentacji molekuł. Oczywiście, zbyt drastyczna redukcja energii kinetycznej bombardującego klastera zaowocuje brakiem użytecznego sygnału, jak dla przypadku 0.5 eV/atom. Bardzo podobny wynik został uzyskany eksperymentalnie w grupie Matsuo dla molekuł argininy bombardowanej klasterami złożonymi z atomów Ar [NIN07]. Widma masowe otrzymane w przypadku uderzenia klastera Ar_{1500} o energii 10 i 20 keV zostały pokazane na rys. 37 c i d. Liczba rejestrowanych fragmentów w stosunku do sygnału pochodzącego od całych molekuł argininy jest zdecydowanie niższa dla mniejszej energii pocisku, 10 keV, co odpowiada energii 6.67 eV na pojedynczy atom tworzący klaster.

W zacytowanej powyżej pracy [NIN07] zaobserwować można jeszcze jeden bardzo ciekawy efekt wpływający na zmianę postaci rejestrowanych widm masowych. Jest on związany ze zwiększaniem rozmiaru padającego pocisku przy zachowaniu jego całkowitej energii kinetycznej. Na rys. 37 a, b i c zostało pokazane, jak zmienia się względny udział sygnału pochodzącego od całych molekuł argininy oraz fragmentów tej cząstki przy zmianie liczby atomów tworzących padający pocisk. Dla jonu Ar^+ emisja fragmentów jest dominującym efektem procesu rozpylania. Przy zwiększeniu liczby atomów tworzących klaster do trzystu, obserwuje się niewielki wzrost udziału całych cząstek w rejestrowanym widmie. Lecz wciąż sygnał generowany przez fragmenty jest bardzo wyraźny. Dalsze zwiększenie rozmiaru klastera do Ar_{1500} pozwala prawie całkowicie wyeliminować proces fragmentacji molekuł. Co więcej, korzystny wpływ zwiększania liczby atomów tworzących klaster na uzyskiwane widma masowe nie został zaobserwowany tylko dla pocisków o energii 10 keV. W



Rysunek 37: Widma masowe otrzymane w wyniku bombardowania cienkiej warstwy argininy ($C_6H_{14}N_4O_2$, 174.21 amu) pociskiem a) 10 keV Ar^+, b) 10 keV Ar_{300}, c) 10 keV Ar_{1500} i d) 20 keV Ar_{1500}. Rysunek pochodzi z pracy [NIN07]

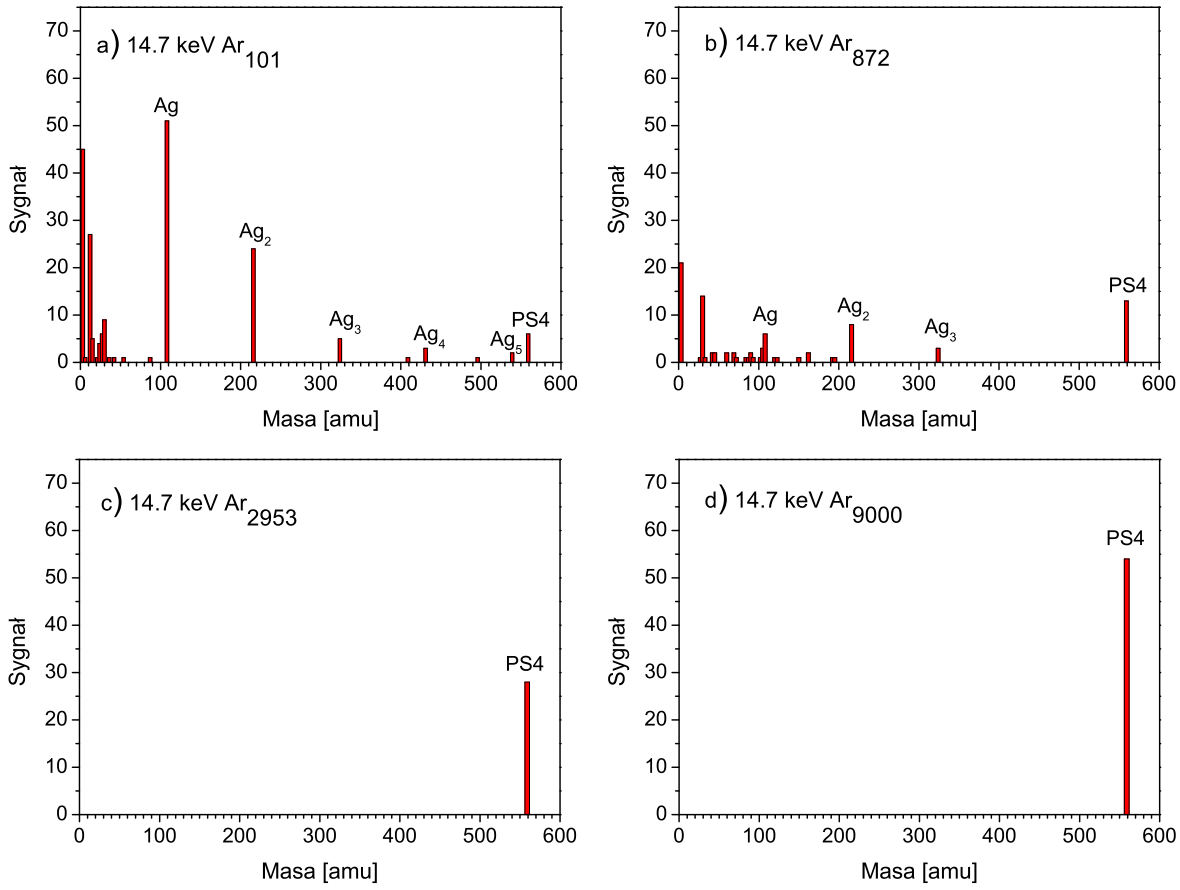
pracy [NIN08] zaobserwowano znaczną redukcję fragmentów organicznych pochodzących od molekuł argininy (rys. 38 a, b i c) oraz od molekuł glycyl-glycyl-glycyny (rys. 38 d-f) przy zmianie rozmiarów pocisków posiadających energię kinetyczną 8 i 3 keV, odpowiednio. Również obliczenia wykonane na potrzeby niniejszej pracy umożliwiają sprawdzenie, jak zmieniają się otrzymane widma masowe, jeśli przy tej samej całkowitej energii kinetycznej pocisku zmianie będzie ulegać jego rozmiar. Na rys. 39 pokazano widma masowe otrzymane w wyniku uderzenia klasterów Ar_{101}, Ar_{872}, Ar_{2953} oraz Ar_{9000} o energii 15 keV w każdym przypadku. Obserwacje jakie można wyciągnąć na podstawie powyższych widm masowych są identyczne z tymi, uzyskanymi na podstawie widm masowych otrzymanych eksperymentalnie dla argininy [NIN07] (rys. 37) oraz glycyl-glycyl-glycyny [NIN08] (rys. 38). Przy zachowanej całkowitej energii kinetycznej pocisku, zwiększanie rozmiaru klastera bombardującego warstwę organiczną sprawia, że rośnie sygnał pochodzący od całych molekuł PS4 przy jednoczesnym zaniku fragmentacji molekuł organicznych oraz emisji atomów podłoża. Jest to oczywiście spowodowane malejącą energią na pojedynczy



Rysunek 38: Widma masowe otrzymane w wyniku bombardowania cienkiej warstwy argininy pociskiem a) 8 keV Ar^+, b) 8 keV Ar_{300}, c) 8 keV Ar_{1500} oraz molekuł o angielskiej nazwie glycylglycylglycine ($C_6H_{11}N_4O_2$, 189.17 amu) pociskiem d) 8 keV Ar^+, e) 3 keV Ar_{1000}, f) 3 keV Ar_{1500}. Rysunek pochodzi z pracy [NIN08]

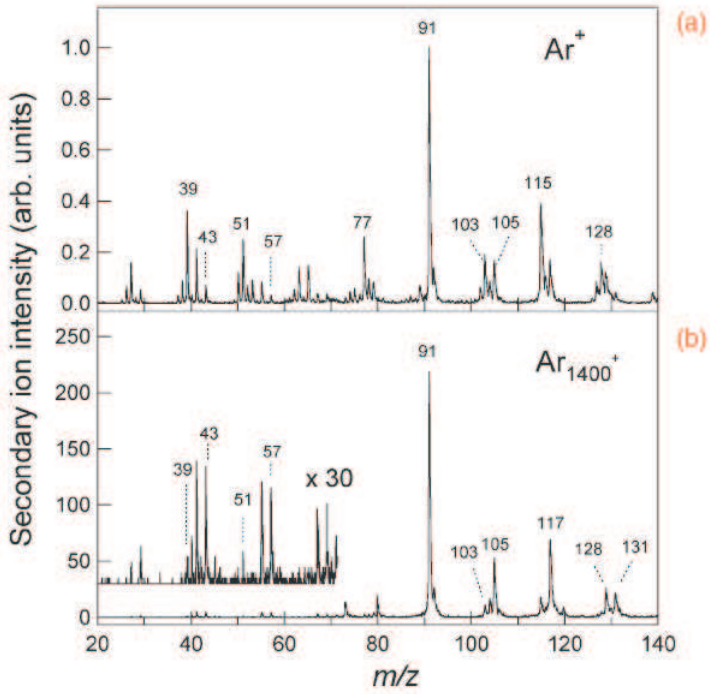
atom pocisku. Interesujące jest porównanie widm z rys. 39c i d. Pocisk Ar_{2953} posiada wystarczająco małą energię na atom, żeby nie doszło do fragmentacji materiału organicznego podczas desorpcji całych molekuł PS4. Jednakże jeszcze większy od niego klaster, Ar_{9000}, jest w stanie wyemitować znacznie większą liczbę cząstek PS4, również przy braku fragmentacji molekuł PS4. Jest to efekt znacznie większych rozmiarów tego klastera w stosunku do pocisku Ar_{2953}. Co za tym idzie, klaster Ar_{9000} jest w stanie oddziaływać ze znacznie większą liczbą molekuł. Stąd obserwowane wzmocnienie sygnału. W podrozdziale poświęconemu współczynnikowi rozpylenia zostanie przedstawiona obszerniejsza analiza wpływu rozmiaru oraz energii całkowitej, a także energii na atom pocisku w kontekście efektywności emisji całych molekuł organicznych, fragmentów oraz atomów podłoża. Zostanie tam także pokazane, że dla ustalonej całkowitej energii pocisku istnieje optymalny rozmiar klastera, dla którego wzmocnienie sygnału pochodzącego od całych molekuł PS4 jest największe. Dla mniejszych, jak również dla większych pocisków, sygnał jest słabszy.

Całkiem niedawno został wykonany pierwszy eksperyment dotyczący desorpcji molekuł polistyrenowych z podłoża Si przy pomocy dużych klasterów argonowych [MOR09]. Badany w nim polistyren (PS2000) był jednak znacznie większych rozmiarów, niż analizowany w niniejszej pracy. Średni stopień jego polimeryzacji wynosił 2000 (stopień po-



Rysunek 39: Widma masowe otrzymane w wyniku bombardowania pociskiem a) Ar_{101}, b) Ar_{872}, c) Ar_{2953}, d) Ar_{9000}. Energia kinetyczna każdego klastera wynosiła 14.76 keV

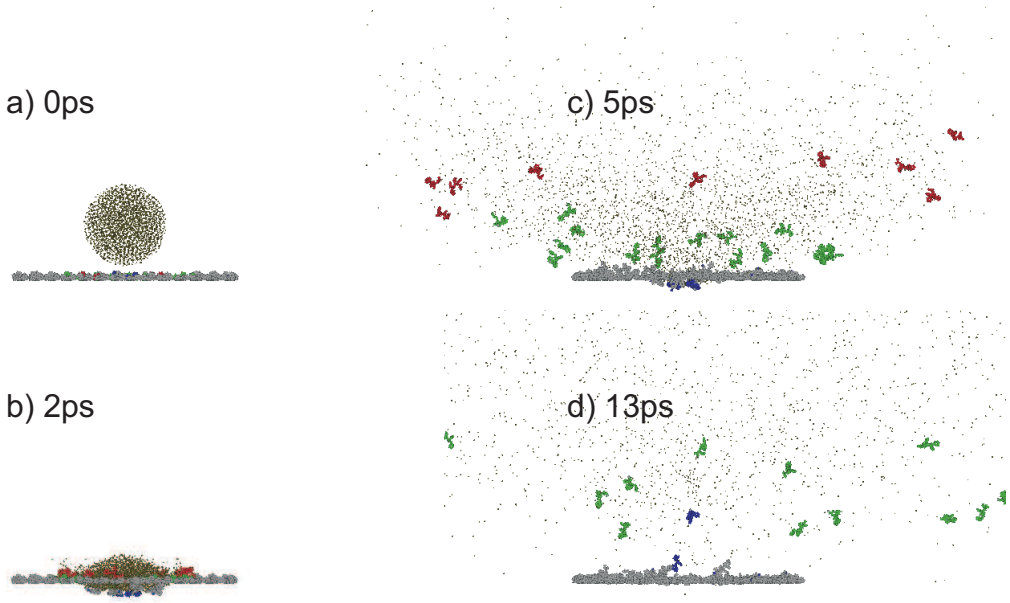
limeryzacji molekuły PS4 wynosi 4). Wykonane badania dotyczyły określenia zmiany efektywności rozpylania fragmentów organicznych w zależności od rodzaju pocisu (klaster Ar^+_{1400} i jon Ar^+ o energii 5 keV), a także od energii na atom klastera Ar^+_{1400}. Otrzymane widma masowe pokazano na rys. 40. Zarówno w przypadku bombardowania pojedynczym jonem, jak i pociskiem klasterowym autorzy pracy zaobserwowali sygnał pochodzący od fragmentów organicznych typowych dla polistyrenu [LEG92], [DEL00]. Duże wzmocnienie intensywności sygnału pochodzącego od wtórnych jonów zostało zaobserwowane dla bombardowania klasterem Ar^+_{1400}, szczególnie dla cząstek o stosunku masy do ładunku m/z>91. Równocześnie, dla pocisku klasterowego, zaobserwowano spadek względnego sygnału fragmentów o m/z<91 w porównaniu do sygnału pochodzącego od fragmentu m/z=91. Poczynione przez autorów pracy [MOR09] obserwacje są zgodne z danymi zaprezentowanymi na rys. 39. Brak sygnału pochodzącego od całych molekuł PS2000 można wytłumaczyć ich bardzo dużą masą (około 216 000 amu), co uniemożliwia desorpcję takiej molekuły w całości przy pomocy pocisku Ar^+_{1400}.



Rysunek 40: Widma masowe fragmentów organicznych otrzymanych w wyniku uderzenia pocisku: a) 5 keV Ar^+ oraz b) 5 keV Ar^+_{1400} w cienką warstwę polistyrenu PS2000 zdeponowaną na podłożu krzemowym. Rysunek pochodzi z pracy [MOR09]

Do tej pory informacje na temat efektywności procesu rozpylania dużymi klasterami były wyciągane na podstawie wyników końcowych, uzyskanych po czasie 36 ps od momentu uderzenia pocisku. Analizując przebieg procesu emisji cząstek można również posłużyć się animacjami i/lub obrazkami prezentującymi stan układu tuż po uderzeniu klastera. Korzystając z możliwości jakie daje modelowanie komputerowe, wykonano obrazki prezentujące ewolucję czasową kaskady zderzeń prowadzącą do rozpylenia molekuł organicznych pociskiem Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Na rys. 41 pokazano widok z boku układu (przecięcie o grubości 1.5 nm) w czasie 0, 2, 5 i 13 ps od momentu uderzenia pocisku w układ. Atomy podłoża zostały usunięte, aby umożliwić lepszą wizualizację zachowania molekuł PS4. Kolory molekuł odpowiadają ich końcowej energii kinetycznej. Na rysunku można również zobaczyć proces ewolucji kształtu dużego klastera po uderzeniu w próbkę. Jednak proces ten nie będzie w tym miejscu szczegółowo dyskutowany, gdyż istnieją już prace opisujące taką ewolucję dla metalicznego oraz półprzewodnikowego podłoża [LES81], [REI93], [AOK97], [HAL02], [AND06], [ZIM06], [AOK09c]. W skrócie, klaster w momencie kontaktu z podłożem ulega deformacji, a na granicy próbka–klaster tworzy się obszar wysokiej gęstości i wysokiego ciśnienia. Ciśnienie wytworzone w tym obszarze jest następnie rozładowywane przez powstającą w układzie falę uderzeniową propagującą się

od miejsca uderzenia do wnętrza układu [INS96], [SCH96], jak również wewnątrz samego klastera [HEY69], [LES81], [REI93], [HAL02]. Drugim sposobem rozładowania ciśnienia jest boczny wyrzut atomów pocisku towarzyszący powolnej ekspansji objętościowej spłaszczanego pocisku [LES81], [HAL02], [ZIM06]. Ponieważ pierwotna energia kinetyczna na atom pocisku jest niska, energia wiązania atomów klastera z molekułami i podłożem niewielka, a masa atomów podłoża jest dużo większa od masy atomów pocisku, większość atomów rozpadającego się klastera jest odbijana w kierunku próżni.



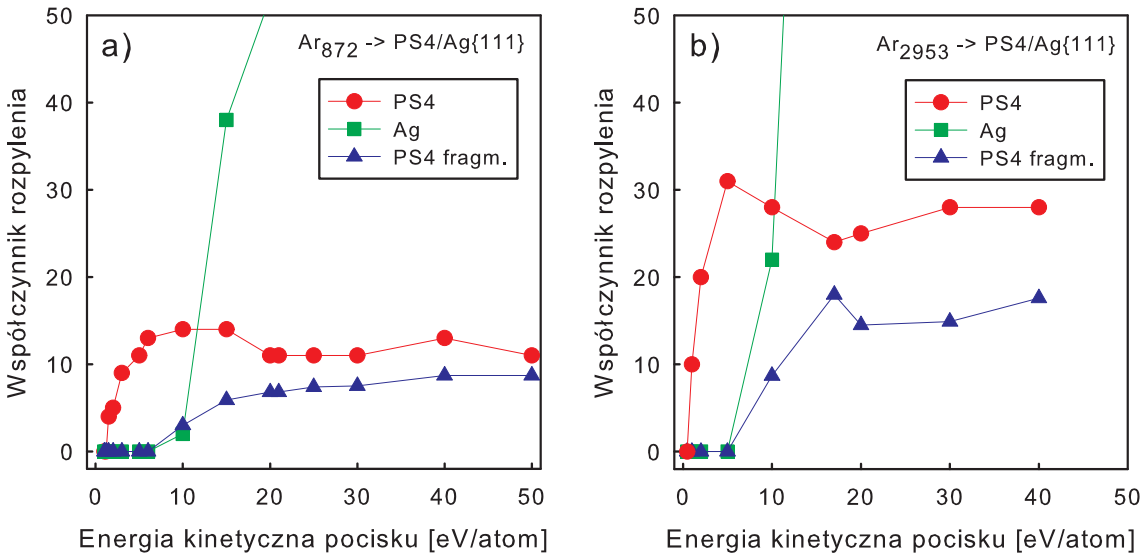
Rysunek 41: Ewolucja czasowa kolizji zderzeń zachodzących w układzie bombardowanym pociskiem Ar_{2953} o energii 14.76 keV. Atomy srebra zostały usunięte w celu lepszej wizualizacji molekuł PS4. Molekuły pokolorowane na czerwono, zielono lub niebiesko oznaczają cząstki usunięte z powierzchni. Kolor molekuł odpowiada ich końcowej energii kinetycznej: >30 eV - kolor czerwony; 2-30 eV - kolor zielony; <2 eV - kolor niebieski

Uderzenie powolnego i masywnego klastera prowadzi do widocznej deformacji metalicznego podłoża zlokalizowanej w pobliżu punktu uderzenia, co można wywnioskować ze zdjęcia zrobionego w czasie 2 ps (rys. 41 i rys. 47e), omawianego w dalszej części pracy. Jednakże, z uwagi na fakt, iż gęstość zdeponowanej w czasie uderzenia energii jest niewielka, emisja atomów podłoża nie występuje dla tej wartości początkowej energii kinetycznej. Podłoże powraca po pewnym czasie do swojej pierwotnej postaci. W odróżnieniu od badań wykonanych z pociskami atomowymi oraz małymi klasterami, wiele molekuł organicznych jest jednak emitowanych. Ten wynik implikuje spostrzeżenie, że zupełnie nowy mechanizm jest odpowiedzialny za emisję molekuł w tym obszarze. Animacje oraz zdjęcia prezentowane na rysunku 41 pokazują, że materiał organiczny wydaje się być „wy-

mywany" przez strumień wyrzucanych bocznie odbitych od podłoża atomów Ar. Analiza danych pokazuje również, że emisja molekuł nie jest jednorodna w czasie, ale występuje falami. Generacja tych fal wydaje się być skorelowana z energią kinetyczną emitowanych molekuł i ich rozkładem przestrzennym. Bardziej szczegółowa analiza tego zagadnienia będzie dyskutowana w sekcji 4.1.4, poświęconej rozkładom energii kinetycznej oraz w podrozdziale 4.1.7, w którym wyjaśniany będzie scenariusz emisji molekuł.

4.1.3. Współczynnik rozpylenia

Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4, jak również fragmentów organicznych i atomów podłoża, od początkowej energii kinetycznej pocisku została pokazana na rys. 42 dla przypadków uderzenia klasterem Ar_{872} oraz Ar_{2953}. Pocisk padał w kierunku normalnym do powierzchni. Rozważając większy z wyżej wymienionych pocisków



Rysunek 42: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 (czerwone koła), fragmentów PS4 (niebieskie trójkąty) oraz atomów podłoża (zielone kwadraty) od energii na atom pocisków Ar_{872} (a) i Ar_{2953} (b)

(rys. 42b) okazuje się, że dla bardzo niskich energii nie dochodzi do emisji żadnych cząstek z układu. Kiedy energia pocisku przekroczy wartość około 1 eV/atom, inicjowana jest emisja molekuł PS4, a współczynnik rozpylenia tych cząstek gwałtownie rośnie wraz z energią. Do około 5 eV/atom tylko całe molekuły są emitowane. Dla wyższych energii, emisja całych molekuł wysyca się, a widoczna zaczyna być również emisja fragmentów oraz atomów podłoża. Emisja fragmentów także wysyca się w okolicy 17 eV/atom, natomiast sygnał pochodzący od atomów Ag rośnie prawie liniowo z pierwotną energią kinetyczną,

począwszy od wartości granicznej wynoszącej około 10 eV, aż do wartości ∼900 dla energii pocisku równej 40 eV/atom.

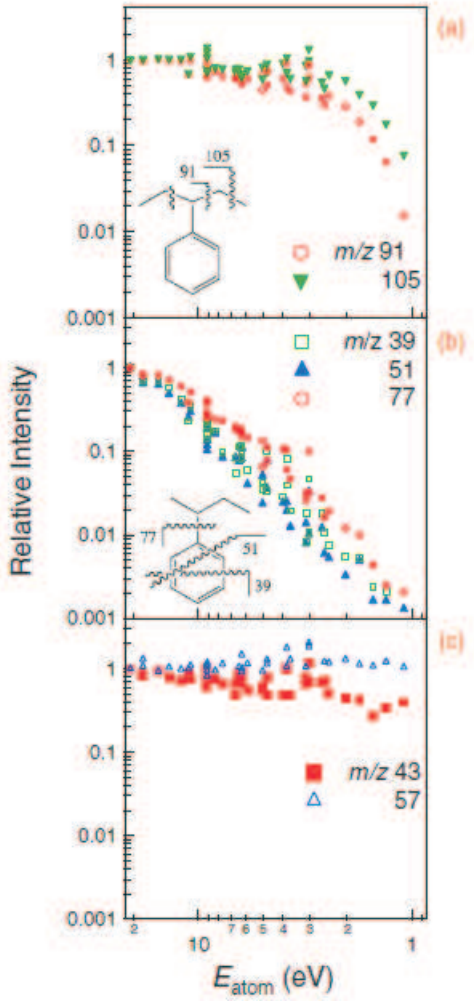
Liniowy charakter wzrostu współczynnika rozpylenia powyżej pewnej granicznej wartości energii pocisku klasterowego był obserwowany już wcześniej zarówno eksperymentalnie, jak również w modelowaniu komputerowym układów organicznych [GUI06], [DEL09b], jak i nieorganicznych [AND04], [RUS06], [RUS07]. Takie zachowanie współczynnika rozpylenia jest związane z deponowaniem pierwotnej energii wyłącznie w objętości próbki, z której następuje emisja [RUS06].

Podobne zmiany współczynnika rozpylenia z energią na atom pocisku mają miejsce również dla mniejszego z zaprezentowanych pocisków (rys. 42a), choć dynamika zmian może wydawać się mniej wyraźna z uwagi na niższe wartości współczynnika rozpylenia. W tym przypadku emisja całych molekuł rozpoczyna się po przekroczeniu energii 1.5 eV/atom. Maksimum sygnału pochodzącego od molekuł PS4 występuje w okolicy 10 eV/atom. Dla wyższych energii sygnał ten również wysyca się. W obszarze 5-10 eV/atom rozpoczyna się emisja fragmentów materiału organicznego, a jej wysycenie występuje po przekroczeniu energii 20 eV/atom. Występuje tu zatem lekkie przesunięcie omawianych krzywych w prawo, w kierunku wyższych energii, w porównaniu do większego pocisku Ar_{2953}.

W cytowanej już wcześniej pracy [MOR09] badano także względną zmianę intensywności sygnałów pochodzących od fragmentów o różnej masie m/z w zależności od energii pocisku, modyfikowanej w zakresie 1-22 eV/atom. Autorzy pracy zaobserwowali, że emisja fragmentów organicznych bardzo różnie zmienia się wraz ze zmianą energii pocisku Ar_n^+ (n=480–4600). Ze względu na charakter tych zmian, emisję każdego fragmentu organicznego zaklasyfikowano do jednej z trzech grup (a), (b) lub (c), co zostało pokazane na rys. 43. Otrzymane rezultaty wyjaśniono zrywaniem wiązań chemicznych w molekule polistyrenu. Zasugerowano, że odpowiednio wybierając energię na atom pocisku można wybierać, które wiązanie ma zostać zerwane.

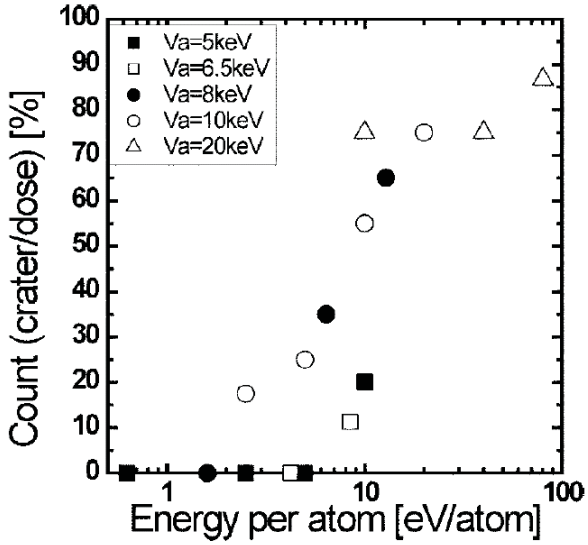
Wynik uzyskany w pracy [MOR09] stanowi zatem uzupełnienie rezultatu pokazanego na rys. 42. Odpowiednio dobierając energię na atom pocisku klasterowego można nie tylko kontrolować stopień fragmentacji molekuł organicznych, ale również wpływać na to, które fragmenty będą obecne w strumieniu rozpylonych cząstek.

Prawdopodobieństwo wystąpienia erozji podłoża w zależności od energii na atom pocisku badano również eksperymentalnie dla układu składającego się z cząstek DNA zde-



Rysunek 43: Znormalizowana do maksimum intensywność sygnałów pochodzących od różnych fragmentów polistyrenu w zależności od energii na atom pocisku. Rysunek pochodzi z pracy [MOR09]

ponowanych na graficie (HOPG - highly oriented pyrolytic graphite), bombardowanego klasterami Ar_n [MOR08]. Prawdopodobieństwo utworzenia krateru zostało zdefiniowane jako stosunek liczby powstałych kraterów do całkowitej liczby pocisków uderzających w układ. Na rys. 44 pokazano wynik wzięty z powyższej pracy. Uzyskany rezultat może być porównany z danymi zaprezentowanymi na rys. 42. Okazuje się, że wynik eksperymentalny bardzo dobrze zgadza się z danymi pochodzącymi z obliczeń komputerowych. W pracy [MOR08] dla większości badanych klasterów erozja podłoża zaczynała być widoczna dla energii na atom pocisku wynoszącej od 5 do 10 eV/atom. Praktycznie identyczna energia progowa na rozpoczęcie emisji atomów Ag została znaleziona w niniejszej pracy. Doskonała zgodność wyników eksperymentu i modelowania świadczy o tym, że przy pomocy zmiany energii na atom pocisku faktycznie można kontrolować stopień erozji podłoża. W cytowanej już w tym akapicie pracy [MOR08] zaobserwowano również wpływ rozmiaru pocisku



Rysunek 44: Zależność prawdopodobieństwa erozji podłoża w wyniku uderzenia klasterów Ar_n o różnych wielkościach i energiach na atom. Prawdopodobieństwo erozji zdefiniowano jako stosunek liczby powstałych kraterów do liczby padających pocisków. Rysunek pochodzi z pracy [MOR08]

na efektywność procesu rozpylania molekuł DNA. Stwierdzono, że pocisk klasterowy o energii 10 keV (14 eV/atom) Ar_{700} znacznie skuteczniej usuwa molekuły DNA, niż pocisk atomowy Ar o tej samej energii. Zaobserwowano także drastyczny spadek efektywności emisji DNA przy obniżeniu energii na atom pocisku do 1.3 eV.

Proces emisji całych molekuł PS4 stymulowanej uderzeniem dużych klasterów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych może być całkiem wydajny. Jak pokazuje rysunek 42b, klaster Ar_{2953} o energii 15 keV prowadzi do emisji 33 molekuł PS4. Zaledwie 4 molekuły PS4 zostały rozpylone przez pocisk C_{60} mający tą samą całkowitą energię kinetyczną [CZE06b]. Jako, że silny sygnał jest zawsze znaczącym czynnikiem w spektrometrii SIMS/SNMS, wspomniane wyżej właściwości mogą uczynić duże, powolne klastery Ar_n atrakcyjnym narzędziem w kontekście analizy chemicznej próbek organicznych. W szczególności, analiza cienkich warstw organicznych może zyskać na efektywności, jako że zastosowanie do niej małych klasterów nie przynosi żadnych korzyści we wzmocnieniu sygnału, w porównaniu do pocisków monoatomowych [GIL01], [GIL03], [WIN05]. Mimo, że wyniki pokazane na rysunku 42 dotyczą pocisków Ar_{872} i Ar_{2953}, podobny trend w zachowaniu współczynnika rozpylenia został zaobserwowany również dla innych pocisków. Analiza danych uzyskanych przy pomocy bombardowania pociskami o różnych rozmiarach pozwala stwierdzić, że próg desorpcji dla wszystkich trzech typów badanych procesów

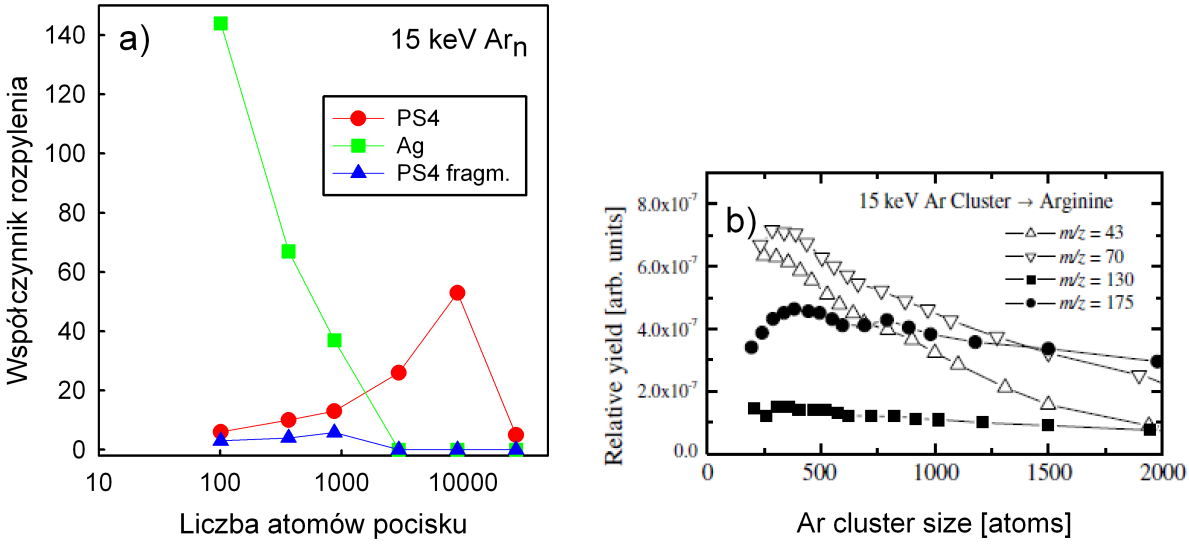
(emisja całych molekuł, emisja fragmentów oraz emisja atomów podłoża) przesuwa się w kierunku niższych energii na atom wraz ze wzrostem rozmiaru pocisku.

W obydwu przypadkach prezentowanych na rys. 42 zauważyć można, że istnieje optymalna energia pocisku, przy której otrzymane widma masowe będą miały cechy dyskutowane wcześniej, tzn. silny sygnał, brak fragmentacji oraz emisji atomów podłoża. Dla klastera Ar_{872} jest to energia z przedziału 5-10 eV/atom, dla pocisku Ar_{2953} wydaje się, że najlepsza byłaby energia 5 eV/atom. Powyżej tych energii w widmach masowych pojawią się sygnały pochodzące od fragmentów oraz atomów Ag, poniżej zaś znacząco spada sygnał pochodzący od całych molekuł PS4. Uwaga ta została przytoczona w tym miejscu, aby wyjaśnić, że nie zawsze obniżanie energii na atom da pożądane efekty. W cytowanej wyżej pracy będącej wynikiem badań w grupie Matsuo obniżenie energii na atom padającego klastera poprawiło jakość rejestrowanych widm masowych [NIN07]. Jednak dalsza redukcja energii kinetycznej pocisku z pewnością doprowadzi do sytuacji pokazanej na rys. 36a, czyli znacznego spadku użytecznego sygnału, a nawet jego całkowitego zaniku.

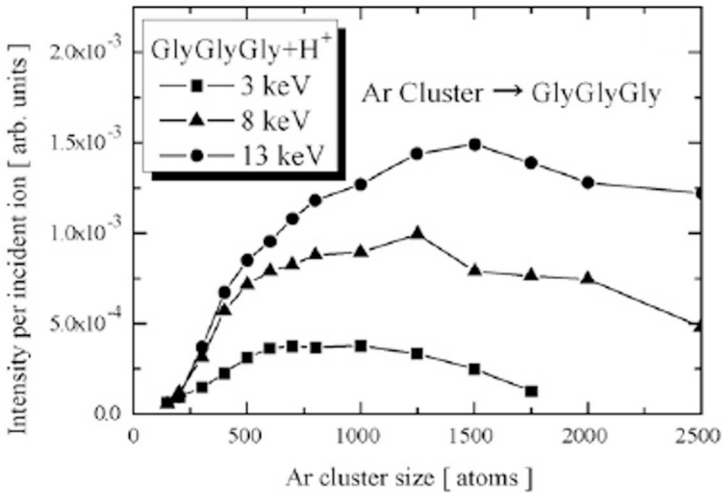
Kolejną kwestią wymagającą poruszenia jest problem ogniskowania wiązki. Zostało pokazane, że przyspieszanie pocisków do coraz mniejszych energii stwarza poważne problemy w zakresie ogniskowania wiązki [WIN05], [RUS07]. Problem ten dotyka szczególnie duże klastery, które po zjonizowaniu są przyspieszane do znacznie mniejszych energii na pojedynczy tworzący je atom, niż ma to miejsce dla pocisku jednoatomowego. Dzieje się tak z uwagi na fakt, iż przy założeniu takiego samego zjonizowania obu pocisków, całkowita energia, do której przyspieszany jest pocisk klasterowy, musi rozłożyć się na dużo większą liczbę atomów. Tym samym energia na atom pocisku złożonego z wielu atomów będzie dużo mniejsza niż w przypadku pocisku monoatomowego lub małego klastera. Szerokość wytwarzanych w Kioto wiązek klasterów argonowych jest rzędu dziesiątych części mm [NIN07]. Na przykład szerokość wiązki klasterów Ar_{700} o energii 5.5 keV (7.8 eV/atom) wynosi 0.2-0.4 mm [NIN09]. Z drugiej strony duży pocisk klasterowy powoduje mniejsze zjonizowanie badanej próbki, co zapobiega zbyt szybkiej zmianie składu chemicznego analizowanego podłoża.

Współczynnik rozpylenia atomów podłoża oraz cząstek organicznych zachowuje się różnie wraz ze zmianą rozmiaru pocisku przy ustalonej całkowitej początkowej energii kinetycznej. Wartość energii kinetycznej wynosiła 15 keV. Jak pokazano na rys. 45, współczynnik rozpylenia atomów Ag monotonicznie opada wraz ze wzrostem rozmiaru klastera. Z drugiej strony współczynnik rozpylenia całych molekuł oraz fragmentów organicznych

cechuje niemonotoniczna zmiana wraz z rozmiarem pocisku. Maksimum sygnału występuje dla pocisku Ar_{9000} (całe molekuły) oraz Ar_{872} (fragmenty).

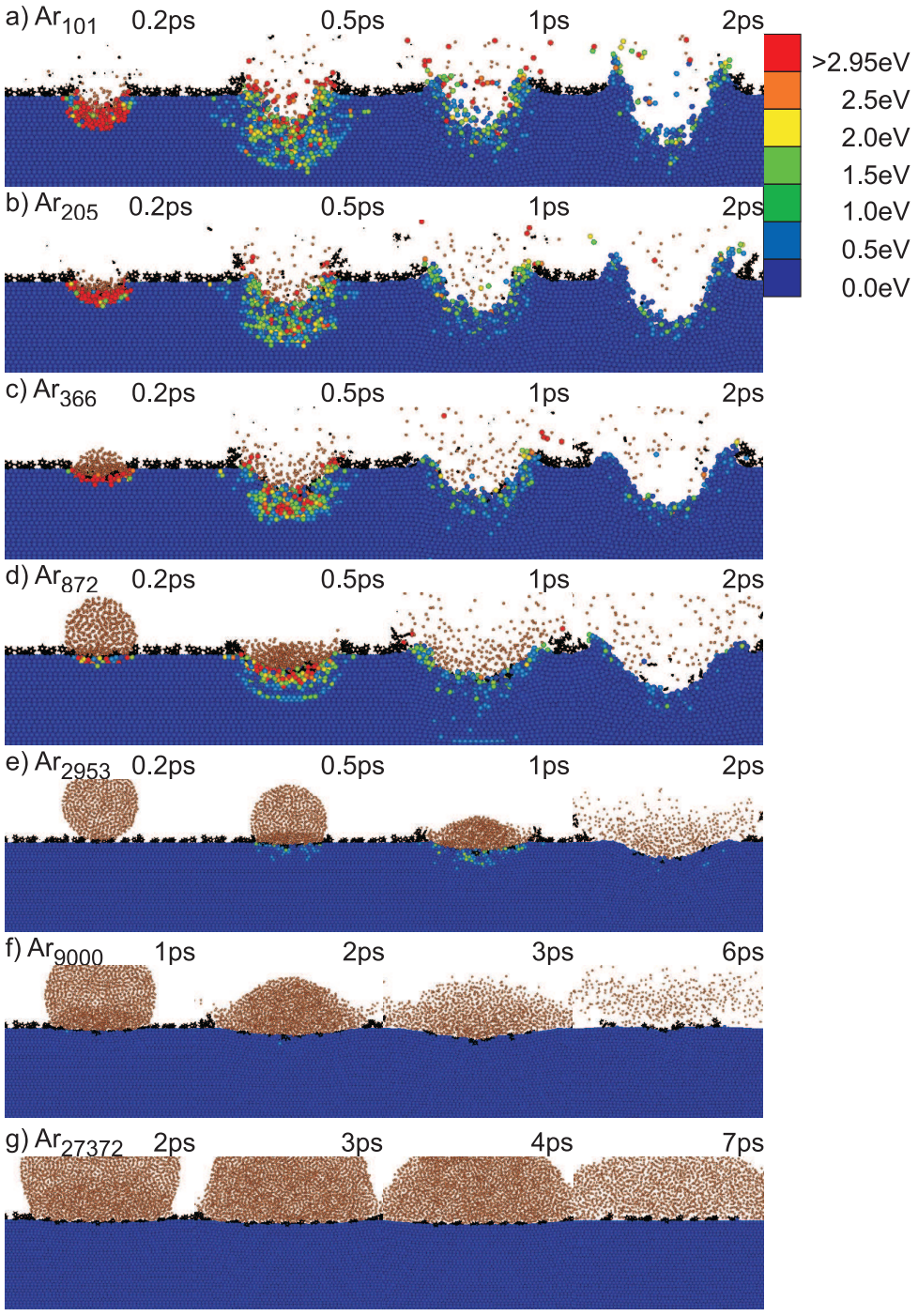


Rysunek 45: a) Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 (czerwone koła), fragmentów PS4 (niebieskie trójkąty) oraz atomów podłoża (zielone kwadraty) od liczby atomów tworzących klaster Ar_n uderzający w podłoże srebrne pokryte monowarstwą polistyrenu. Całkowita energia kinetyczna każdego klastera Ar_n wynosiła 15 keV. b) Wynik eksperymentalny uzyskany w grupie Matsuo pokazujący zależność współczynnika rozpylenia molekuł argininy (czarne koła) i trzech rodzajów fragmentów tej molekuły (trójkąty i kwadraty) od rozmiaru klastera argonowego o energii 15 keV. Rysunek pochodzi z pracy [NIN07]



Rysunek 46: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł glycyl-glycyl-glycyny w zależności od rozmiarów bombardującego pocisku. Trzy krzywe pokazują wynik uzyskany dla różnych wartości początkowej energii kinetycznej uderzającego pocisku: 3 keV (kwadraty), 8 keV (trójkąty) oraz 13 keV (koła). Rysunek pochodzi z pracy [NIN08]

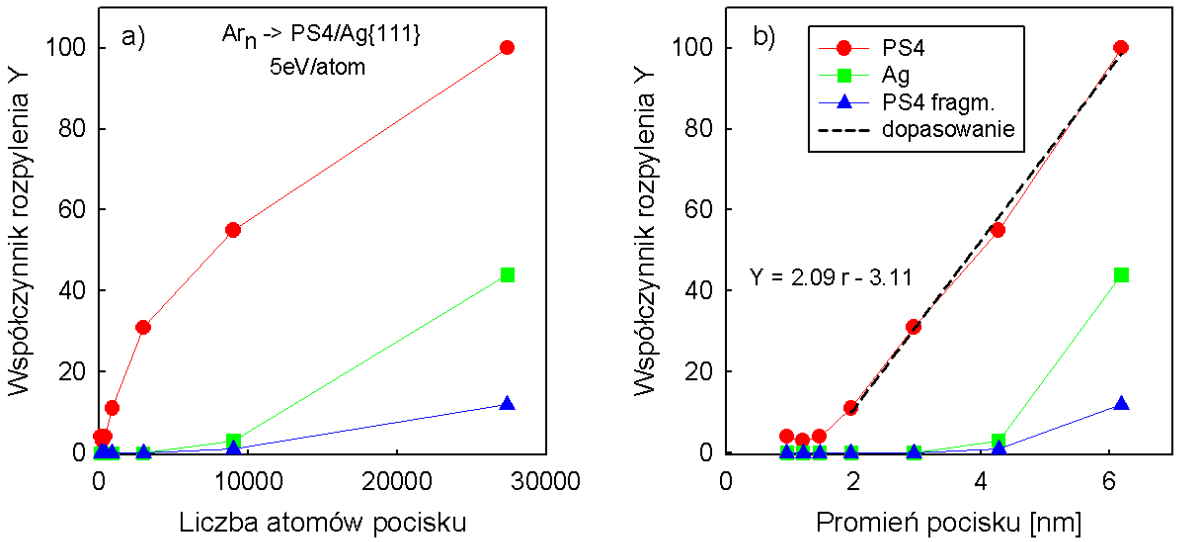
Podobne zachowanie emisji całych molekuł i fragmentów materiału organicznego zostało zaobserwowane eksperymentalnie przez J. Matsuo dla molekuł argininy zdeponowanych na krzemie, bombardowanych klasterami argonowymi o energii 15 keV [NIN07]. Na rys. 45b zaprezentowano wynik z pracy [NIN07]. W tej samej grupie wykonano również badania, których wynikiem jest rys. 46. Rysunek ten pokazuje zmianę współczynnika rozpylenia molekuł glycyl-glycyl-glycyny pod wpływem zwiększania rozmiaru padającego klastera dla trzech wartości początkowej energii kinetycznej pocisku. Dla każdego wyboru energii kinetycznej obserwowano maksimum współczynnika rozpylenia dla pewnego rozmiaru klastera. Jednak to maksimum przesuwało się w stronę mniejszego rozmiaru klastera wraz z obniżaniem całkowitej energii kinetycznej pocisku. Nie do końca można tłumaczyć tą obserwację istotnością wartości energii na atom pocisku, a nie wartością całkowitej energii klastera, gdyż dla energii 13 keV maksimum sygnału występuje dla pocisku Ar_{1500}, co daje wartość energii na atom równą 8.7 eV, a dla energii pocisku równej 3 keV maksimum występuje dla $Ar_{700-1000}$, co daje energię na atom z przedziału 3-5 eV. W cytowanej pracy brak jest wyjaśnienia tego efektu. Oczywiście, koncentrując się na jednej krzywej z rys. 46 lub z rys. 45, wyjaśnienie obserwowania wyraźnego maksimum współczynnika rozpylenia całych molekuł organicznych dla pewnego rozmiaru klastera jest stosunkowo proste. Pomocny w tym może być rysunek 47 pozwalający zrozumieć zmianę charakteru oddziaływania padającego klastera z próbką wraz ze wzrostem wielkości pocisku. Wszystkie sytuacje pokazane na tym rysunku dotyczą bombardowania klasterem o energii 15 keV. Dla małych pocisków Ar_n, każdy atom tworzący klaster o całkowitej energii 15 keV, posiada relatywnie wysoką energię kinetyczną. W konsekwencji, atomy pocisku mogą penetrować w głąb podłoża, deponując swoją energię w obszarze znajdującym się blisko powierzchni. W rezultacie podłoże zostaje deformowane, co skutkuje emisją wielu atomów Ag. Atomy podłoża wydostając się z obszarów przypowierzchniowych do stanu gazowego mogą oddziaływać z molekułami prowadząc do emisji materiału organicznego, podobnie jak to ma miejsce w przypadku małych klasterów C_{60} [AND04], [POS05], [CZE06b]. Jako, że pocisk jest mały, możliwe oddziaływanie Ar–molekuła PS4 jest ograniczone do niewielu przypadków. Prowadzi to do niewielkiej emisji molekuł. Co więcej, atomy tworzące klaster posiadają dużą energię kinetyczną, zatem emisja fragmentów jest preferowanym kanałem oddziaływania pocisk–materiał organiczny. Sytuacja zmienia się wraz ze wzrostem rozmiaru pocisku: spada początkowa energia kinetyczna pojedynczego atomu tworzącego klaster. Równocześnie zwiększa się powierzchnia obszaru, w którym



Rysunek 47: Przebieg oddziaływania klaster–próbka w zależności od rozmiarów pocisku posiadającego energię 15 keV. Molekuły PS4 pokolorowano na czarno. Atomy Ag zostały pokolorowane zgodnie z ich aktualną energią kinetyczną (patrz legenda). Kolor czerwony oznacza atomy Ag o energii kinetycznej większej niż wynosi energia kohezji atomów srebra, 2.95 eV. Dla klasterów Ar_{101} i Ar_{205} przebieg procesu rozpylania jest bardzo podobny do obserwowanego dla bombardowania małymi klasterami, jak C_{60} [AND04], [POS05], [CZE06b]

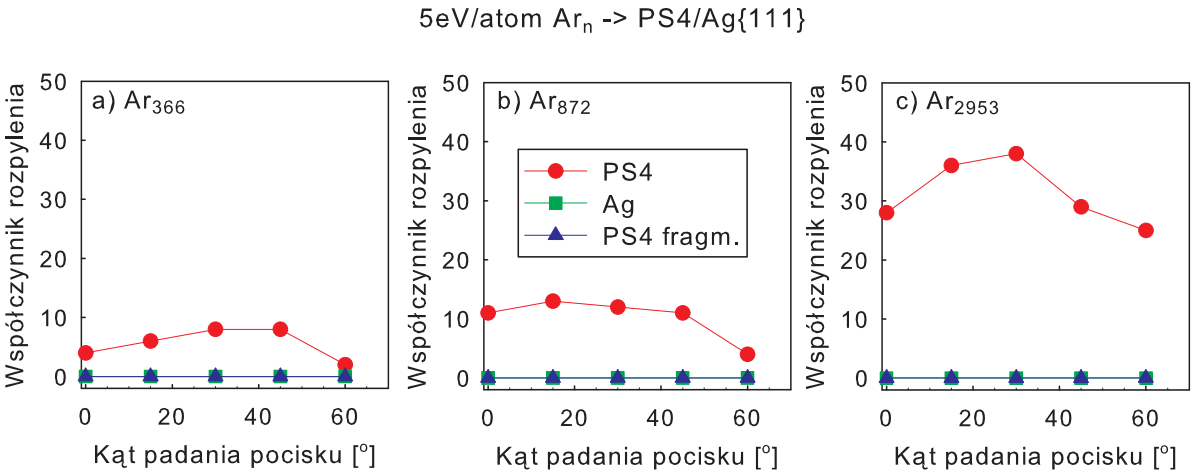
dochodzi do oddziaływania pocisku z materiałem organicznym. Obydwa te czynniki prowadzą do spadku przestrzennej gęstości deponowanej energii i w konsekwencji zarówno do zmniejszenia erozji podłoża oraz procesu fragmentacji molekuł organicznych. Dalszy wzrost liczby atomów tworzących pocisk sprawia, że w pewnym momencie atomy pocisku nie mają już wystarczająco dużej energii kinetycznej, aby penetrować w głąb próbki i emisja atomów podłoża ustaje. Molekuły PS4 są jednak wciąż emitowane, co pokazuje, że głównym motorem napędowym ich emisji nie są procesy biorące swoje źródło z oddziaływania Ag–PS4, ale siły pochodzące z oddziaływania Ar–PS4. Współczynnik rozpylenia całych molekuł początkowo rośnie wraz ze wzrostem rozmiarów padających klasterów, jako że spada efektywność procesów fragmentacji oraz zwiększa się rozmiar obszaru, w którym molekuły mogą oddziaływać z atomami pocisku. Jednak po przekroczeniu pewnego krytycznego rozmiaru pocisku, energia niesiona przez każdy z jego atomów staje się na tyle mała, że mimo korzystnych warunków (duży obszar oddziaływania, brak fragmentacji) emisja całych molekuł zanika. W tym momencie w strumieniu rozpylonych cząstek obserwowane są jedynie, odbite od powierzchni, atomy pocisku.

Wynik zaprezentowany na rys. 45 może się wydawać mało czytelny z uwagi na fakt, że zmiany we współczynniku rozpylenia są powodowane zarówno przez zmianę rozmiaru pocisku, jak również przez zmianę energii kinetycznej na atom pocisku. Aby rozdzielić te dwie zależności, zostały wykonane obliczenia, w których wielkością stałą nie była całkowita energia kinetyczna pocisku, lecz energia przypadająca na jeden atom pocisku. Wyniki tych obliczeń zostały pokazane na rys. 48. Początkowa energia kinetyczna została ustalona na 5 eV/atom. Widać wyraźnie, że dla tak zdefiniowanych warunków początkowych, współczynnik rozpylenia rośnie ze wzrostem rozmiaru pocisku. Co więcej, wydaje się, że począwszy od klastera Ar_{366}, wzrost współczynnika rozpylenia całych molekuł zależy w sposób prawie liniowy od promienia pocisku. Taka zależność implikuje, że promień pierścienia, z którego emitowane są molekuły powinien być proporcjonalny do promienia pocisku. Naturalną konsekwencją tej obserwacji w kontekście zastosowania dużych powolnych klasterów do analizy SIMS/SNMS jest konkluzja, że analiza powierzchni prowadzona przy użyciu największych dostępnych pocisków z pewnością da najsilniejszy sygnał pochodzący od molekuł znajdujących się na podłożu, jednak niekoniecznie jest najlepszym rozwiązaniem z uwagi na szybko rosnącą fragmentację oraz powiększające się uszkodzenia powierzchni.



Rysunek 48: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 (czerwone koła), fragmentów (niebieskie trójkąty) oraz atomów Ag (zielone kwadraty) wyemitowanych z układu składającego się z monowarstwy PS4 osadzonej na podłożu srebrnym od: a) liczby atomów tworzących pocisk; b) promienia pocisku. Energia pocisku została ustalona na 5 eV/atom. Przerywana linia oznacza dopasowanie linii prostej do danych uzyskanych dla całych molekuł

Także zależność efektywności emisji od kąta padania wiązki jest bardzo ważnym czynnikiem w analizie SIMS/SNMS. Dla pocisku atomowego bombardującego czyste podłoże, teoria Sigmunda przewiduje zmianę współczynnika rozpylenia, która może być opisana zależnością $\cos^{-n}\theta$, n=1-2 [SIG69]. Z kolei dla pocisku klasterowego współczynnik rozpylenia spada szybciej niż $\cos\theta$ wraz ze wzrostem kąta padania pocisku, co zostało zaobserwowane eksperymentalnie m.in. dla podłoża Ag i Cu bombardowanego pociskiem Ar_{2953} o energii 20 keV (6.3 eV/atom) [TOY97]. Obliczenia wykonane dla monowarstwy PS4, osadzonej na Ag{111} i bombardowanej klasterami Ar_{366}, Ar_{872} oraz Ar_{2953} o energii 5 eV/atom, dały wynik różny od tych otrzymanych dla czystego podłoża. Rezultat otrzymany za pomocą modelowania komputerowego został przedstawiony na rys. 49, na którym, zwłaszcza dla klasterów Ar_{366} i Ar_{872}, nie odnotowano szczególnie wyraźnej zmiany współczynnika rozpylenia molekuł PS4 wraz ze zmianą kąta padania pocisku dla kątów padania mniejszych niż 60°. Oczywiście trzeba pamiętać o różnicach występujących pomiędzy modelowaniem komputerowym, a eksperymentem. Dynamika molekularna pozwala na opis ruchu cząstek neutralnych, a wirtualny detektor znajduje się na pewnej wysokości nad powierzchnią i rejestruje wszystkie cząstki, które przekroczyły zadaną wysokość. Natomiast w eksperymencie, w procesie rozpylania powstają zarówno cząstki neutralne, jak i jony. Co więcej, detektor rejestruje tylko cząstki wyemitowane w dany kąt bryłowy. Dlatego, jeśli nie ma

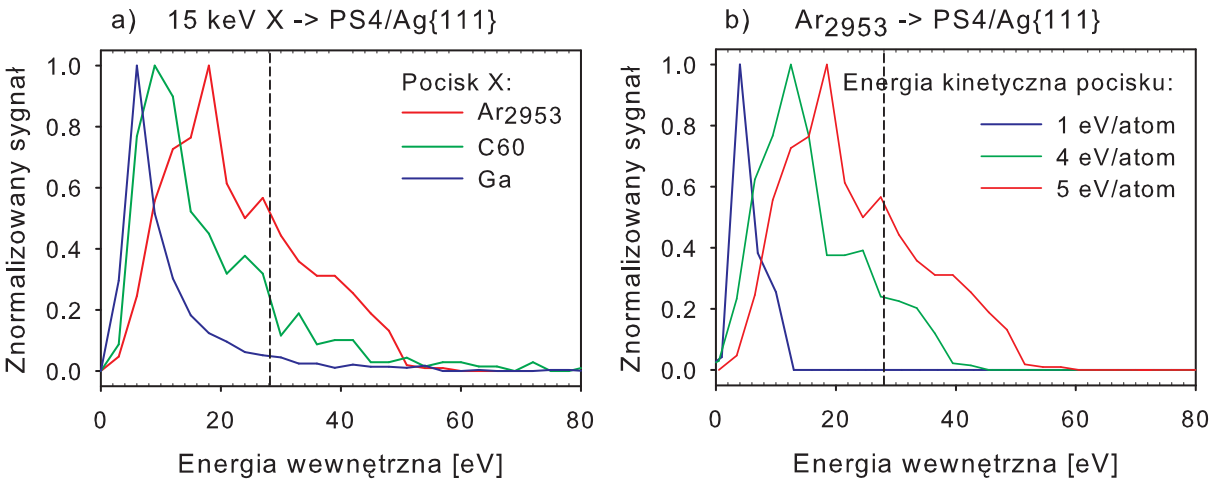


Rysunek 49: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 (czerwone koła), fragmentów (niebieskie trójkąty) oraz atomów Ag (zielone kwadraty) wyemitowanych z układu składającego się z monowarstwy PS4 osadzonej na podłożu srebrnym bombardowanej pod różnymi kątami pociskiem a) Ar_{366}, a) Ar_{872}, b) Ar_{2953}. Energia każdego pocisku została ustalona na 5 eV/atom

pola elektrycznego przyspieszającego cząstki w kierunku detektora, to faworyzowane jest bombardowanie pod kątem ukośnym, tak aby zoptymalizować detekcję cząstek.

4.1.4. Energia wewnętrzna oraz rozkłady energii kinetycznej

Kolejnym ważnym aspektem spektrometrii masowej SIMS/SNMS jest rozpad badanych molekuł na drodze od powierzchni do detektora. Modelowanie komputerowe napotyka spore trudności w uwzględnieniu tego typu procesów, ponieważ z uwagi na błędy zaokrągleń, obliczenia są ograniczone do opisu zjawisk dziejących się do kilkuset pikosekund. W eksperymencie cząstki rejestrowane są w czasie rzędu mikrosekund. Tak duża rozbieżność pomiędzy możliwościami modelowania, a potrzebami eksperymentu spowodowała konieczność zastosowania pewnych przybliżeń, stanowiących oszacowanie efektywności procesu dysocjacji na drodze próbka–detektor. Między innymi zostało pokazane, że stopień fragmentacji jest ściśle związany z energią wewnętrzną wyemitowanych molekuł [WUC92]. Molekuły bardziej wzbudzone wewnętrznie mają mniejszą szansę na przeżycie w jednym „kawałku" [WUC92], [CHA99], [DEL00]. Rozkłady energii wewnętrznej molekuł PS4 zebranych w czasie 36 ps po uderzeniu pocisków Ga, C_{60} oraz Ar_{2953} o energii 15 keV, zostały pokazane na rys. 50. Większość molekuł PS4 rozpylonych pociskiem Ga ma energię wewnętrzną niższą niż przyjęty za pracą [DEL00] próg graniczny dysocjacji, 28 eV. Z drugiej strony, odpowiednio 14% i 23% molekuł wyemitowanych pod wpływem uderzenia pocisku 15 keV C_{60} oraz 15 keV Ar_{2953} ma energię wewnętrzną przewyższają-



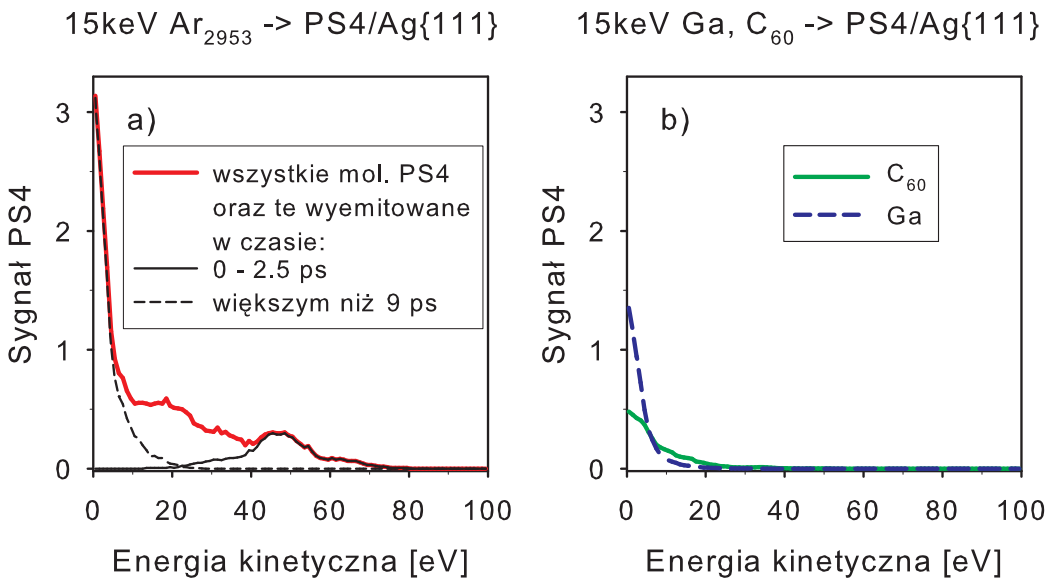
Rysunek 50: a) Energia wewnętrzna rozpylonych molekuł PS4 dla trzech typów pocisków: Ga (linia niebieska), C_{60} (linia zielona) oraz Ar_{2953} (linia czerwona); b) Energia wewnętrzna rozpylonych molekuł PS4 w zależności od energii kinetycznej pocisku Ar_{2953}. Wartości na osi rzędnych zostały znormalizowane do maksimum

cą wartość progową. Wszystkie te molekuły ulegną dysocjacji i w konsekwencji zostaną zarejestrowane jako fragmenty. Uderzenie klastera argonowego sprawia, że w strumieniu rozpylonych cząstek udział wewnętrznie wzbudzonych molekuł jest większy niż dla fullerenu C_{60} o tej samej początkowej energii kinetycznej. Dzieje się tak z uwagi na różnice w rozmiarze oraz energii na atom pocisku. To z kolei sprawia, że materiał organiczny jest emitowany z próbki na zupełnie innej drodze przez pociski Ga, C_{60}, niż Ar_{2953} (patrz rozdział 4.1.7). Jedną z konsekwencji różnic w mechanizmie emisji molekuł stanowią rozkłady energii kinetycznej rozpylonych całych molekuł PS4. Zostały one pokazane na rys. 51. Ich dokładniejsze omówienie będzie miało miejsce w kolejnych paragrafach tej części pracy. W tym momencie istotna jest obserwacja mówiąca, że pocisk Ar_{2953} prowadzi do emisji całych molekuł organicznych posiadających dużo wyższe końcowe energie kinetyczne (rys. 51a), niż pocisk Ga czy C_{60} o tej samej początkowej energii kinetycznej (rys. 51b). Tą obserwację należy połączyć z faktem istnienia zarówno modeli teoretycznych [SNO85], [SIG86], [DEL96], jak również wyników modelowania komputerowego [CHA99], stwierdzających występowania liniowej zależności pomiędzy energią kinetyczną, a energią wewnętrzną rozpylonego materiału organicznego. To wyjaśnia, dlaczego pocisk Ar_{2953} usuwa z systemu więcej wzbudzonych wewnętrznie molekuł PS4, niż klaster C_{60}.

Zebrane dane pokazują również, że energia wewnętrzna jest czuła na zmianę początkowej energii kinetycznej pocisku, co zostało pokazane na rys. 50b. Zmiana energii pocisku

z ∼15 keV (5 eV/atom) do ∼12 keV (4 eV/atom) jest wystarczająca, aby obniżyć energię wewnętrzną większości molekuł na tyle, aby zapewnić ich stabilność na drodze do detektora. Zatem obniżanie pierwotnej energii kinetycznej na atom pocisku skutkuje nie tylko obniżeniem liczby rejestrowanych fragmentów materiału organicznego, powstających w wyniku bezpośredniego oddziaływania z atomami padającego klastera (rys. 42), lecz również powoduje emisję mniej wzbudzonych wewnętrznie, a zatem bardziej stabilnych molekuł. Tych własności nie mają pociski atomowe, ani małe klastery zastosowane do desorpcji cienkich warstw organicznych. Dla tych pocisków użyteczny sygnał bardzo szybko spada wraz z obniżeniem energii pierwotnej pocisku poniżej progu fragmentacji molekuł [CZE07].

Rozkłady energii kinetycznej rozpylonych cząstek są wielkością, którą można łatwo zmierzyć i często mogą być pomocne w zrozumieniu mechanizmów odpowiedzialnych za emisję. Wycałkowane po kątach rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 usuniętych z układu na skutek uderzenia pociskiem 15 keV Ar_{2953}, 15 keV Ga i 15 keV C_{60} zostały pokazane na rysunku 51.

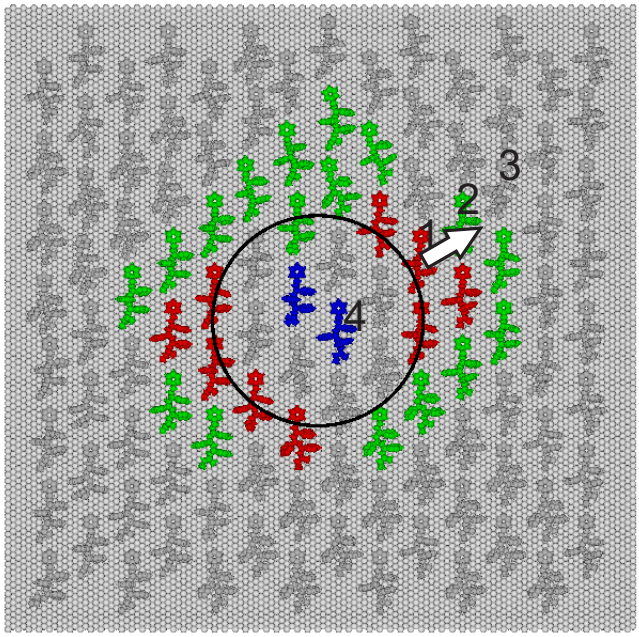


Rysunek 51: Rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 rozpylonych pod wpływem uderzenia 15 keV Ar_{2953} (a) oraz 15 keV C_{60} i Ga (b). W a) czerwona linia określa sygnał pochodzący od wszystkich zarejestrowanych molekuł PS4, czarna ciągła linia - od molekuł rozpylonych do czasu 2.5 ps, a linia przerywana - od molekuł PS4 rozpylonych później niż 9 ps od momentu uderzenia.

Widmo energii kinetycznej otrzymane w wyniku zastosowania pocisku argonowego posiada kilka charakterystycznych własności, które nie zostały zaobserwowane dla małych klasterów. Po pierwsze, nawet kiedy energia kinetyczna na pojedynczy atom pocisku jest

bardzo niska (5 eV/atom), wiele molekuł PS4 jest rozpylanych z bardzo dużą energią kinetyczną. Jak to pokazuje rys. 51b, rozkłady energii kinetycznej zebrane dla tych samych molekuł w wyniku bombardowania pociskami Ga i C_{60} o tej samej całkowitej energii kinetycznej są dużo węższe. W dwóch ostatnich przypadkach, większość molekuł PS4 jest usuwana z systemu z energią kinetyczną mniejszą niż 20 eV [CZE06b], podczas gdy klaster Ar_{2953} prowadzi do emisji cząstek o energiach kinetycznych osiągających nawet 60-70 eV. Drugą ciekawą cechą widm energii kinetycznej, uzyskanych dzięki pociskom Ar_{2953}, jest ich skomplikowana struktura. W otrzymanym widmie zidentyfikować można kilka maksimów. Pierwsze z nich występuje dla energii około 0.1 eV. Kolejny pik można odnaleźć w okolicy 20 eV, a jeszcze następny w rejonie 50 eV. Co ciekawe, występowanie tych pików jest związane z czasem emisji molekuł oraz ich początkowym położeniem. Jak pokazano na rys. 51a, molekuły PS4 o energii $\sim$50 eV są usuwane z układu w bardzo wczesnych fazach procesu rozpylania ($<$2.5 ps). Z kolei niskoenergetyczne molekuły o energii $\sim$0.1 eV opuszczają powierzchnię dużo później ($>$9 ps). Podobne wnioski można wyciągnąć z informacji przedstawionych na rys. 41, gdzie zostało pokazane, że molekuły posiadające różną energię kinetyczną są wyrzucane z układu falami. W jednej fali znajdują się cząstki posiadające mniej więcej tą samą energię kinetyczną. Pierwsza fala niesie molekuły posiadające najwyższą energię kinetyczną. Potem następuje emisja cząstek o pośredniej wartości energii kinetycznej. Na końcu układ opuszczają najwolniejsze molekuły. Rozdzielona w czasie emisja molekuł różniących się końcową energią kinetyczną jest wynikiem zarówno dużej energii wiązania do podłoża jak również rzadkim przestrzennym rozmieszczeniem molekuł. Obydwa te czynniki sprawiają, że przekaz energii pocisku wzdłuż warstwy organicznej następuje z pewnym opóźnieniem, stąd cząstki emitowane są w wyraźnych odstępach czasu.

Końcowa energia kinetyczna rozpylonych molekuł może również zostać skorelowana z ich początkowym położeniem w odniesieniu do punktu uderzenia pocisku. Prezentuje to rys. 52, na którym przedstawiono widok z góry próbki przed bombardowaniem. Kolorowanie zostało tak dobrane, aby można było zaklasyfikować molekuły do jednego z trzech pików pojawiających się w widmie energii kinetycznej (rys. 51). Molekuły oznaczone kolorem czerwonym to takie, które na końcu mają energię wyższą niż 30 eV. Są one początkowo zlokalizowane w obszarze znajdującym się nieco na zewnątrz od obwiedni pocisku. Pocisk został przedstawiony na rysunku ciągłą linią. Obszar ograniczony okręgiem symbolizującym pocisk znajduje się w bezpośredniej strefie oddziaływania pocisku, tzn.

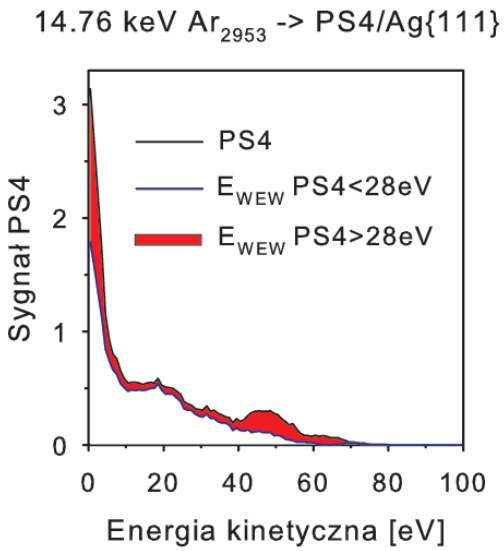


Rysunek 52: Widok z góry układu przed bombardowaniem pociskiem Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Molekuły PS4 zostały pokolorowane z uwagi na końcową energię kinetyczną: <2 eV - kolor niebieski; 2-30 eV - kolor zielony; >30 eV - kolor czerwony. Pocisk przedstawiono w postaci obwiedni. Strzałka określa kierunek ruchu molekuł 1, 2 i 3. Analiza ruchu molekuł oznaczonych numerem 1, 2 i 3 zostanie przeprowadzona części poświęconej rozkładom prędkości i mechanizmowi rozpylania molekuł

w momencie uderzenia molekuły zlokalizowane w tym obszarze oddziałują z atomami pocisku. Na zewnątrz od linii określającej pocisk znajdują się molekuły, które zostają wyemitowane z powierzchni z mniejszymi energiami kinetycznymi. Im dalej od punktu uderzenia, tym energia ta jest mniejsza, molekuły pokolorowane na zielono mają energię kinetyczną z przedziału 2-30 eV, a na niebiesko mniejszą niż 2 eV. Dalej na zewnątrz znajdują się molekuły szare, czyli te, które nie zostały usunięte z układu. Ale to nie wszystko. Molekuły oznaczone niebieskim kolorem obecne są także w obszarze leżącym pod pociskiem, choć zaledwie dwóm cząstkom zlokalizowanym w tym rejonie próbki udaje się opuścić powierzchnię. Rys. 52 prezentuje wynik uzyskany dla klastera Ar_{2953}, choć oczywiście podobny trend występuje dla każdego pocisku, większego niż Ar_{205}.

Powyżej zostało pokazane, że pocisk 15 keV Ar_{2953} prowadzi do emisji całkiem sporej liczby wzbudzonych wewnętrznie molekuł, posiadających energię wewnętrzną przekraczającą wartość 28 eV. Wartość ta została wcześniej uznana za granicę, powyżej której cząstki ulegną dysocjacji. Interesujące byłoby określenie, które molekuły rozpadną się na drodze do detektora. Czy będą to wyłącznie molekuły rozpylone z największymi energiami kinetycznymi, znajdujące się początkowo na granicy obszaru, w który uderza padający pocisk?

Czy też może skomplikowana struktura rozkładów energii kinetycznej (rys. 51) znajdzie odzwierciedlenie w nietrywialnej zależności energii wewnętrznej od końcowej energii kinetycznej rozpylonych molekuł? W celu znalezienia odpowiedzi na powyższe pytania zmodyfikowano rozkład energii kinetycznej cząstek rozpylonych pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}, zaznaczając na nim kolorem czerwonym obszar pochodzący od molekuł posiadających energię wewnętrzną większą niż 28 eV. Wynik powyższej procedury został przedstawiony na rys. 53. Po wyłączeniu z rozkładów energii kinetycznej wzbudzonych wewnętrznie mole-

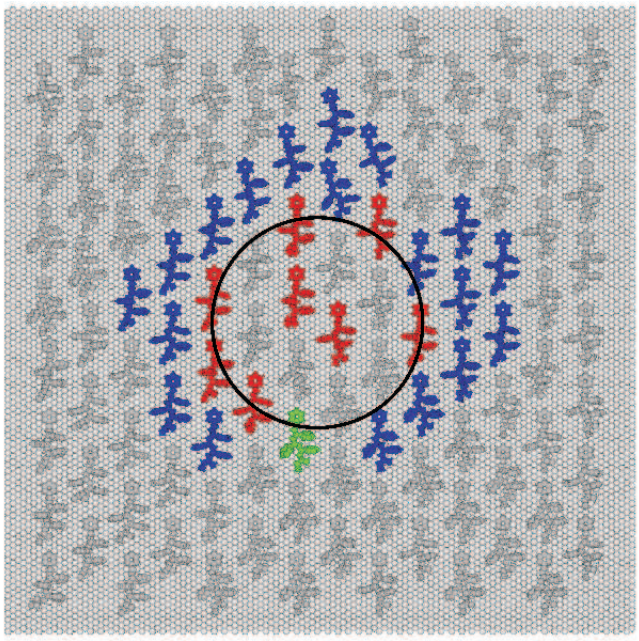


Rysunek 53: Zmodyfikowane rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 rozpylonych w wyniku uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Niebieską linią zaznaczono sygnał pochodzący od stabilnych molekuł PS4, posiadających energię wewnętrzną niższą niż 28 eV

kuł (obszar pokolorowany na czerwono) okazuje się, że nie tylko wysokoenergetyczna, lecz również niskoenergetyczna część widma jest modyfikowana. Spośród wszystkich molekuł PS4, które ulegną rozpadowi, aż 40% stanowią te, których końcowa energia kinetyczna nie przekracza 5 eV. A w grupie molekuł rozpylonych z energiami kinetycznymi mniejszymi niż 2 eV, molekuły wzbudzone wewnętrznie powyżej 28 eV stanowią 31% wszystkich cząstek. To jest istotna różnica w porównaniu do bombardowania małymi klasterami, gdzie wysokoenergetyczna część widma jest głównie modyfikowana, kiedy z rozkładów energii kinetycznej wyłączy się wzbudzone wewnętrznie molekuły [DEL00], [CHA99].

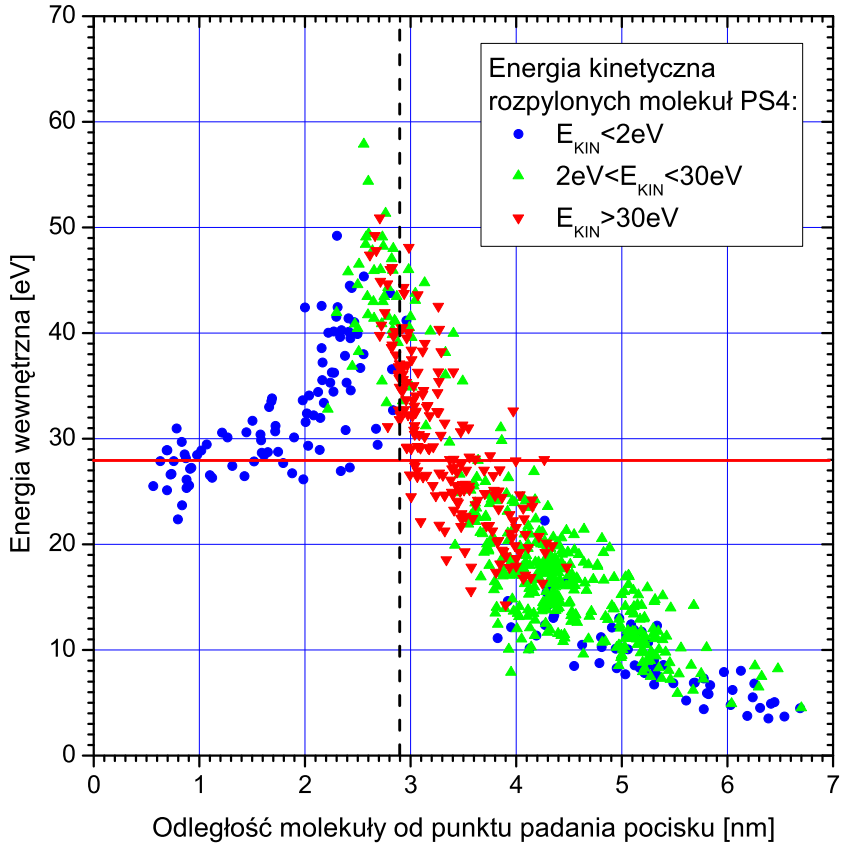
Znaczna modyfikacja zarówno wysoko- jak i niskoenergetycznej części rozkładów energii kinetycznej po odrzuceniu cząstek, które ulegną dysocjacji, skłania do refleksji na temat wpływu początkowej lokalizacji cząstek na energię wewnętrzną uzyskaną przez nie w procesie rozpylania. Na rys. 54 został pokazany widok z góry systemu przed uderzeniem

pocisku. Obwiednią zaznaczono padający klaster Ar_{2953} o energii 14.76 keV. Molekuły



Rysunek 54: Widok z góry układu przed bombardowaniem pociskiem Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Molekuły PS4 zostały pokolorowane z uwagi na końcową wartość energii wewnętrznej: <27 eV - kolor niebieski; 27-28 eV - kolor zielony; >28 eV - kolor czerwony. Pocisk przedstawiono przy pomocy okręgu

pokolorowane na czerwono oznaczają cząstki wyemitowane jako całe z energią wewnętrzną przewyższającą 28 eV. Zielone molekuły to te, które opuściły powierzchnię z energią wewnętrzną tylko niewiele niższą niż próg dysocjacji (27 eV< E_{WEW} <28 eV), a na niebiesko pokolorowano pozostałe wyemitowane całe cząstki (E_{WEW} <27 eV). Uzupełnieniem informacji zawartych na rys. 54 jest rysunek 55, na którym została pokazana zależność końcowej energii wewnętrznej oraz kinetycznej rozpylonych molekuł od ich początkowej odległości od punktu uderzenia centrum masy pocisku. Na tym rysunku, pionowa przerywana linia koloru czarnego oznacza brzeg padającego pocisku, a jej odległość od początku układu współrzędnych jest równa promieniowi klastera. Punkty przecinające tą linię przedstawiają molekuły PS4 zlokalizowane początkowo w okolicy obwiedni z rys. 52 i rys. 54. Nie jest zaskoczeniem silne wzbudzenie wewnętrzne tych cząstek. Molekuły te najwcześniej rozpoczynają oddziaływanie z atomami deformującego się pocisku. W wyniku tego, do oddziaływania Ar–PS4 dochodzi w momencie, kiedy atomy pocisku posiadają jeszcze znaczną część swojej pierwotnej energii kinetycznej i są zdolne do rozpędzenia molekuł do dużych prędkości sprawiając, że molekuły z tego obszaru opuszczą układ z wysokimi energiami kinetycznymi (patrz rys. 52). Straty występujące podczas propagacji energii wzdłuż warstwy organicznej na zewnątrz od punktu uderzenia pocisku sprawiają,

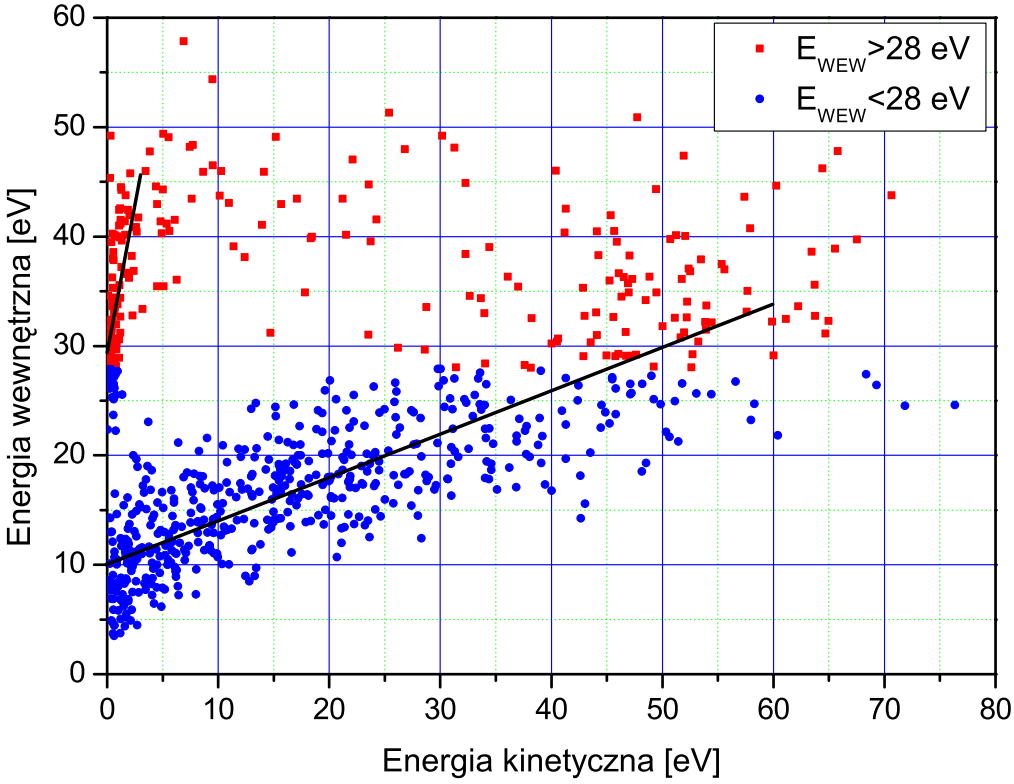


Rysunek 55: Zależność końcowej energii kinetycznej oraz wewnętrznej molekuł PS4 rozpylonych pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Energia wewnętrzna została odłożona na osi rzędnych, natomiast wartość końcowej energii kinetycznej rozpylonych molekuł przedstawiono za pomocą zróżnicowanego formatowania punktów wykresu — patrz legenda. Czerwona pozioma linia oznacza próg graniczny dysocjacji molekuł PS4. Punkty o rzędnej równej zeru, określają miejsce uderzenia centrum masy pocisku. Pionową przerywaną linią oznaczono odległość obrzeży padającego klastera od miejsca, w które uderzył środek jego masy. Jest ona oczywiście równa promieniowi pocisku. Dane zostały uzyskane po obliczeniu 24 trajektorii w każdym przypadku

że cząstki zlokalizowane dalej od punktu uderzenia są usuwane z coraz mniejszą energią kinetyczną oraz energią wewnętrzną. Tak więc dysocjacja cząstek w obszarze na zewnątrz od krańców padającego pocisku decyduje o modyfikacji głównie wysokoenergetycznej części widma. Nawet jeśli z najdalszych zewnętrznych obszarów zostanie wyemitowana molekuła posiadająca bardzo niewielką energię kinetyczną, to uzyskana przez taką cząstkę energia wewnętrzna będzie na tyle niewielka, że na pewno nie dojdzie do dysocjacji tej molekuły. Zatem modyfikacja niskoenergetycznej części rozkładów energii kinetycznej z rys. 53 jest związana z rozpadem cząstek znajdujących się pierwotnie pod pociskiem, które jak się okazuje, są usuwane z systemu z energiami wewnętrznymi przekraczającymi założony próg dysocjacji. Emisja molekuł z tego obszaru jest możliwa dopiero w późnych czasach

procesu rozpylania, w momencie kiedy gęsta chmura atomów padającego klastera rozrzedzi się wystarczająco, aby umożliwić ruch molekuł w kierunku próżni. Skutkuje to emisją molekuł posiadających niewielkie prędkości w wyniku zupełnie innych mechanizmów, niż te związane z propagacją energii wzdłuż warstwy organicznej.

Dyskusja przeprowadzona powyżej sugeruje istnienie dwóch zupełnie różnych trendów opisujących zależność pomiędzy energią kinetyczną, a energią wewnętrzną rozpylonych molekuł. Interesujące byłoby sprawdzenie czy tak jest istotnie. W tym celu sporządzono wykres, na którym przedstawiono zależność energii wewnętrznej od energii kinetycznej rozpylonych molekuł PS4. Zależność ta została zaprezentowana na rys. 56. Kolorem nie-



Rysunek 56: Zależność energii wewnętrznej od energii kinetycznej molekuł PS4 otrzymana w czasie t=36 ps od momentu uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 5 eV/atom. Kolorem niebieskim oznaczono stabilne molekuły. Czerwone punkty na wykresie oznaczają wzbudzone wewnętrznie molekuły, które rozpadną się na mniejsze fragmenty. Dopasowano dwie zależności liniowe opisujące zmiany energii wewnętrznej w zależności od końcowej energii kinetycznej. Przedstawiono je liniami ciągłymi. Patrz opis w tekście

bieskim pokolorowano stabilne molekuły, a na czerwono przedstawiono cząstki o energii wewnętrznej większej niż 28 eV. Faktycznie, jak można było oczekiwać po analizie danych z rys. 55, punkty na wykresie układają się w dwóch dobrze określonych skupiskach. Pierwsze z nich, znacznie szersze, rozciąga się przez cały zakres energii kinetycznych, od cząstek rozpylonych z energią kinetyczną bliską 0 eV, do tych usuwanych z układu z

bardzo wysokimi energiami, 70-80 eV. Energia wewnętrzna molekuł PS4 należących do tej grupy stosunkowo wolno zmienia się wraz ze wzrostem energii kinetycznej. Zależność tą można próbować przybliżyć linią prostą o współczynniku kierunkowym $R_1 = \sim 0.4$. Oznacza to, że aby energia wewnętrzna wyemitowanej molekuły wzrosła o 1 eV, musi być ona wyemitowana z energią kinetyczną wyższą o 2.5 eV. Dysocjacja molekuł należących do tego skupiska, rozpoczyna się po przekroczeniu granicy 25-30 eV, choć równocześnie zidentyfikować można stabilne cząstki posiadające energię kinetyczną zbliżoną i wyższą niż 70 eV. Cząstek należących do tej grupy jest dużo więcej, niż molekuł wchodzących w skład dyskutowanej poniżej drugiej grupy. Można zatem przypuszczać, że zostają one usunięte w wyniku przekazu energii wzdłuż warstwy organicznej zainicjowanej przez boczny wytrysk atomów deformującego się dużego klastera argonowego. Drugie skupisko punktów zawiera molekuły wyemitowane w znacznie węższym zakresie końcowych energii kinetycznych, od 0 do 5-10 eV. Z drugiej strony wszystkie cząstki należące do tej grupy, posiadają energie wewnętrzne bardzo zbliżone lub wyższe niż wynosi granica dysocjacji. Nie wydaje się, aby jakakolwiek cząstka z tego skupiska miała energię wewnętrzną niższą niż 22-25 eV. O tym, że punkty na wykresie należące do różnych grup nie przekrywają się w zakresie bardzo niskich energii kinetycznych przekonuje rys. 55, na którym najmniej wzbudzona molekuła spod pocisku ma energię wewnętrzną równą 22 eV. Zależność pomiędzy energią wewnętrzną, a energią kinetyczną molekuł z tej grupy można przybliżyć prostą o nachyleniu $R_2 = \sim 5.15$, co świadczy o znacznie większym transferze energii do wewnętrznych modów molekuł, odpowiedzialnych za wibracje i oscylacje, niż do centrum ich masy związanej z ruchem translacyjnym molekuł. Można również zauważyć obszar przejściowy zawierający molekuły posiadające wysokie energie wewnętrzne (40-50 eV) oraz energie kinetyczne z zakresu 10-30 eV. Do tego obszaru zaliczają się niektóre molekuły znajdujące się początkowo na granicy obwiedni padającego pocisku.

Znalezione dwie, zupełnie różne, zależności końcowej energii wewnętrznej od końcowej energii kinetycznej rozpylonych molekuł są kolejnym dowodem na występowanie dwóch, niezależnych od siebie, procesów prowadzących do emisji molekuł z cienkiej warstwy organicznej podczas rozpylania cząstek przy pomocy dużych klasterów Ar_n posiadających niewielkie prędkości. Co ciekawe, prace opisujące proces rozpylania warstw organicznych przy pomocy pocisków atomowych lub małych klasterów (n.p. Ar, Ga, czy C_{60}) przewidują istnienie tylko jednego trendu wiążącego końcową wartość energii wewnętrznej molekuł z energią kinetyczną, z jaką zostały one wyemitowane z układu [CHA99], [DEL00]. Między

innymi Delcorte znalazł, że dla molekuł PS4 osadzonych na podłożu Ag{111} bombardowanych pojedynczym atomem Ar o energii 500 eV, wartość współczynnika R powinna wynosić około 5 [DEL00]. Zadziwiające, ale wartość ta jest bardzo bliska tej uzyskanej w niniejszych badaniach dla molekuł zlokalizowanych pierwotnie w obszarze leżącym pod padającym klasterem Ar_n.

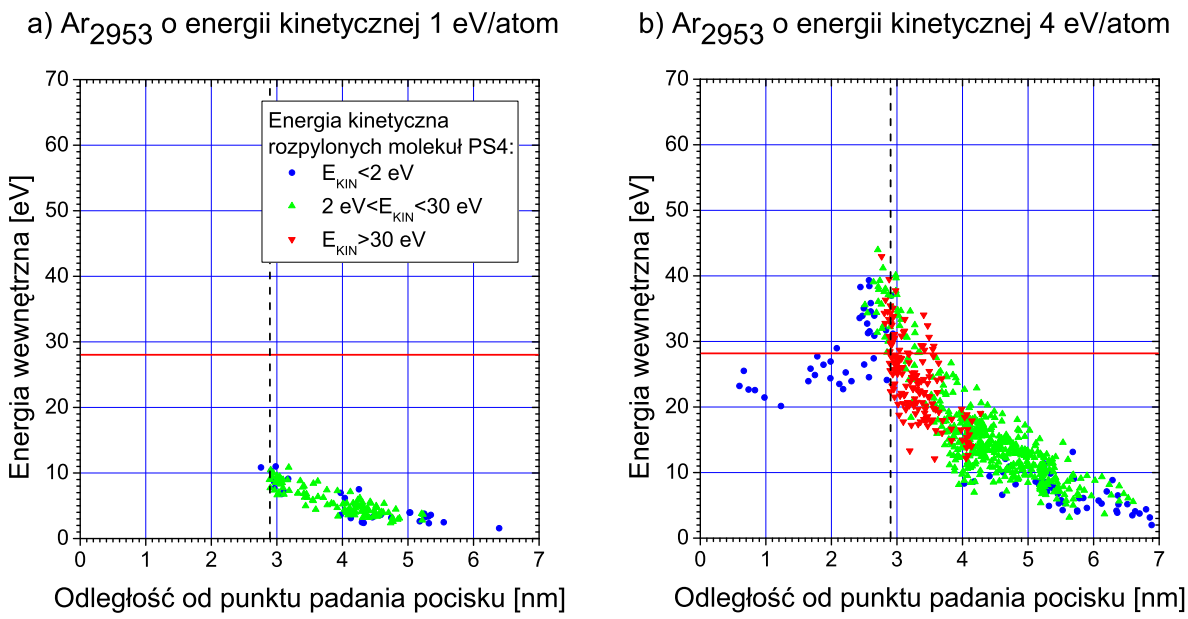
Modelowanie komputerowe procesów prowadzących do emisji molekuł organicznych pod wpływem padania pocisku atomowego, pokazało, że cząstki są usuwane z powierzchni w wyniku selektywnego oddziaływania z kilkoma zaledwie atomami podłoża [CHA99]. Można zatem przypuszczać, że również w niniejszych badaniach to atomy podłoża są w dużym stopniu odpowiedzialne za emisję molekuł leżących pierwotnie pod pociskiem. Z drugiej strony nie wydaje się, aby oddziaływanie Ag–PS4 decydowało o emisji cząstek znajdujących się początkowo w rejonach leżących na zewnątrz padającego klastera. Świadczy o tym zupełnie inne nachylenie prostej przybliżających zależność końcowej energii wewnętrznej od energii kinetycznej dla tej grupy molekuł. Scenariusz emisji molekuł pod wpływem uderzenia dużego klastera argonowego będzie szczegółowo przedstawiony w dalszej części pracy (rozdział 4.1.7), jednak każda ewidencja świadcząca, że jest to zupełnie inny mechanizm, niż znaleziony dla małych klasterów czy pocisków złożonych z jednego atomu, jest na bieżąco sygnalizowana.

Na rys. 50 została pokazana zmiana energii wewnętrznej rozpylonych molekuł PS4 dla trzech wartości początkowej energii kinetycznej pocisku Ar_{2953}. Zaobserwowano, że nawet niewielkie obniżenie energii kinetycznej pocisku, z 5 eV/atom do 4 eV/atom, bardzo korzystnie wpłynie na stabilność cząstek usuniętych z układu przy niewielkim zaledwie spadku wartości współczynnika rozpylenia. Na zakończenie tego paragrafu warto byłoby przyjrzeć się dokładniej, jak zmienią się wartości energii wewnętrznej i energii kinetycznej wyemitowanych molekuł PS4 w zależności od ich początkowej lokalizacji na powierzchni przy obniżeniu energii kinetycznej padającego klastera Ar_{2953} do 1 i 4 eV/atom. Otrzymane wyniki zostały pokazane na rys. 57. W porównaniu do danych zaprezentowanych na rys. 55 oraz rys. 57, obniżanie energii kinetycznej pocisku powoduje:

1) spadek wydajności emisji — mniej punktów na wykresie,

2) kurczenie się rejonów próbki, z których molekuły są dostępne do emisji,

3) obniżenie maksymalnych energii wewnętrznych, do których mogą być wzbudzane rozpylone molekuły.



Rysunek 57: Zależność końcowej energii kinetycznej oraz energii wewnętrznej molekuł rozpylonych pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii kinetycznej: a) 1 eV/atom i b) 4 eV/atom. Energia wewnętrzna wyemitowanych molekuł PS4 została odłożona na osi rzędnych, natomiast wartość końcowej energii kinetycznej rozpylonych molekuł przedstawiono za pomocą zróżnicowanego formatowania punktów wykresu — patrz legenda. Czerwona pozioma linia oznacza próg graniczny dysocjacji molekuł PS4. Punkty o rzędnej równej zeru, określają miejsce uderzenia centrum masy pocisku. Pionową przerywaną linią oznaczono brzeg uderzającego w układ pocisku. Odległość 2.9 nm jest równa promieniowi klastera Ar_{2953}

Spadek wydajności emisji następuje z uwagi na mniejszą energię dostarczoną do układu. To z kolei decyduje o kurczeniu się obszaru, z którego emitowane są molekuły. Dla 5 eV/atom wiele cząstek oddalonych początkowo nawet o 6-7 nm jest usuwanych. Zmniejszenie energii kinetycznej pocisku do 4 eV/atom nie prowadzi do widocznego spadku rozmiaru obszaru, z którego dochodzi do emisji molekuł PS4. Jednak dla energii kinetycznej pocisku równej 1 eV/atom ta odległość wynosi już tylko 5-5.5 nm. Na krańcach obszarów, z których może dojść do emisji znajdują się przeważnie molekuły usunięte z najmniejszymi energiami kinetycznymi. Zatem spadek całkowitego współczynnika rozpylenia z uwagi na zmniejszenie energii na atom padającego klastera nie wpływa bardzo wyraźnie na zmianę liczby najwolniejszych molekuł wyemitowanych z najdalszych obszarów. Te molekuły po opuszczeniu powierzchni układu mają bardzo małe energie wewnętrzne, znacznie poniżej progu dysocjacji.

Dane zaprezentowane na rys. 57b pokazują jednak, że wolno poruszające się, lecz dużo silniej wzbudzone molekuły są emitowane z obszarów leżących pod pociskiem. Część z nich ma energię wewnętrzną niższą, a część wyższą niż wynosi próg dysocjacji, 28 eV. Liczba

molekuł znajdujących się początkowo poniżej padającego klastera jest ściśle ograniczona rozmiarem pocisku, dlatego ich emisja jest znacznie bardziej wrażliwa na zmianę jego energii na atom. Sprawia to, że każda zmiana wydajności emisji z tego obszaru będzie widoczna dużo silniej, niż zmiana liczby cząstek wyemitowanych z rejonów leżących na zewnątrz obwiedni bombardującego klastera. Dlatego zmiana energii kinetycznej padającego klastera z 5 eV/atom do 4 eV/atom sprawia, iż wśród molekuł posiadających energię wewnętrzną >28 eV spada udział cząstek wyemitowanych z najmniejszymi energiami kinetycznymi (<2 eV). Wynosi on 18% dla energii pocisku równej 4 eV/atom w porównaniu do wartości 31% znalezionej dla energii pocisku równej 5 eV/atom. Zatem wraz ze zmniejszaniem energii na atom pocisku, w pierwszej kolejności następuje spadek emisji silnie wzbudzonych wewnętrznie molekuł spod pocisku. Jest on znacznie szybszy niż ogólny spadek wydajności emisji związany z dostarczeniem do układu mniejszej energii. Silnie wzbudzone wewnętrznie molekuły posiadające wysoką energię kinetyczną są emitowane z obszarów leżących w pobliżu obwiedni padającego pocisku. Rozmiar klastera nie zależy od jego początkowej energii, dlatego niewielka zmiana energii z 5 do 4 eV/atom nie prowadzi do dużych różnic w emisji niestabilnych molekuł z tego obszaru. Ten efekt tłumaczy tak duży spadek udziału cząstek o energii kinetycznej niższej niż 2 eV w grupie niestabilnych molekuł wraz ze zmianą energii padającego pocisku. Dalsze obniżanie energii padającego pocisku powoduje coraz większe kurczenie się obszaru, z którego emitowane są molekuły. Dla klastera Ar_{2953} o energii 1 eV/atom, cząstki są usuwane z rejonu o kształcie pierścienia o szerokości równej około 2 nm. Równocześnie silnie maleje liczba cząstek wzbudzonych wewnętrznie powyżej progu dysocjacji. Dla energii 1 eV/atom wszystkie wyemitowane molekuły PS4 są stabilne.

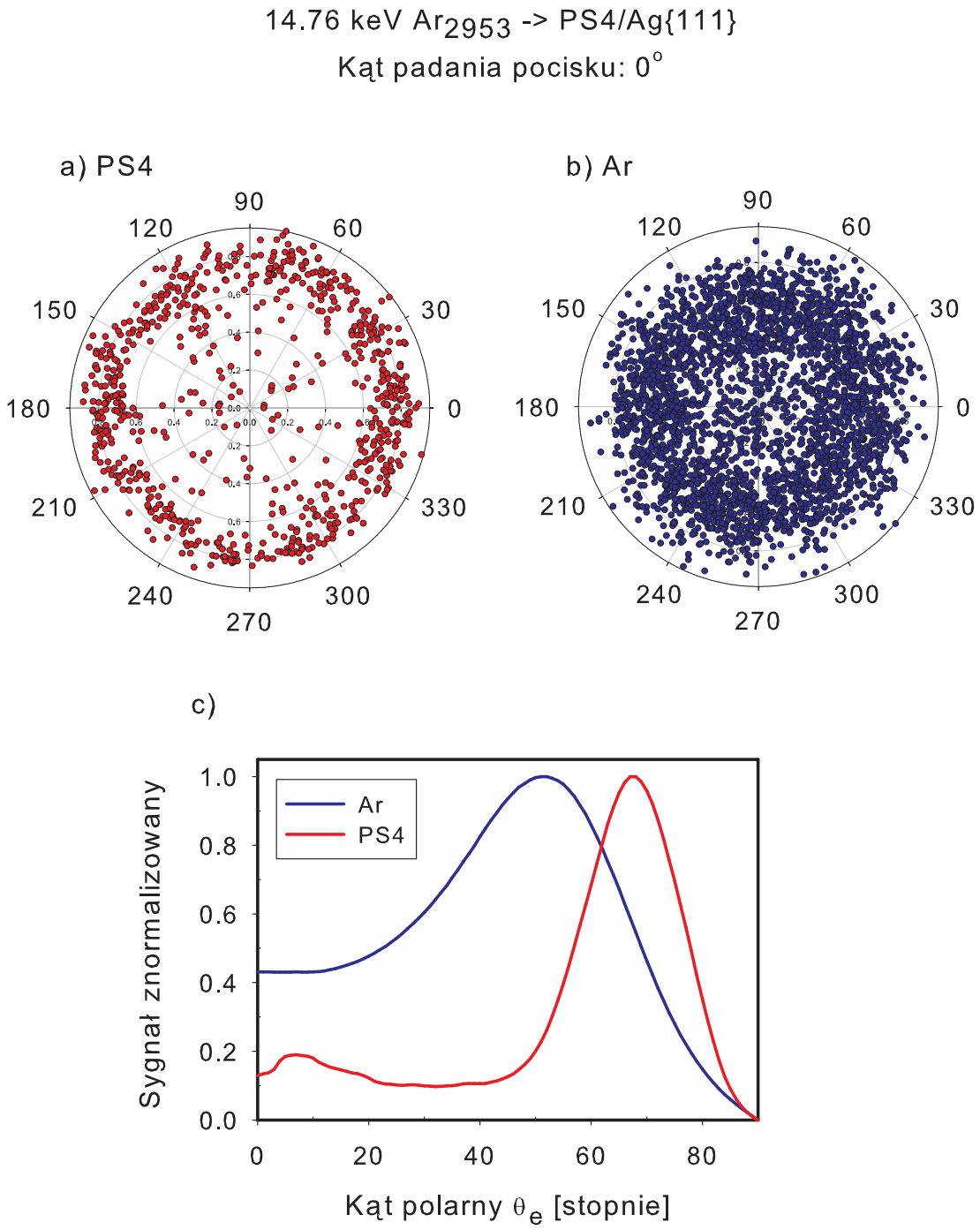
Warte zaznaczenia jest to, iż zaprezentowane w tej części pracy wyniki związane z rozpadem molekuł w czasach późniejszych niż 36 ps, nie zostały uwzględnione w pozostałych częściach pracy, w szczególności wykresy dotyczące współczynników rozpylenia dotyczą stanu w czasie 36 ps po uderzeniu pocisku.

Dyskusja dotycząca charakteru zależności energii wewnętrznej od końcowej energii kinetycznej rozpylonych molekuł, przeprowadzona powyżej doprowadziła do postawienia hipotezy głoszącej, że molekuły znajdujące się początkowo pod pociskiem wydają się być usuwane z powierzchni w wyniku oddziaływania z atomami podłoża. Z drugiej strony porównanie rozkładów energii kinetycznej uzyskanych dla pocisków 15 keV C_{60} i 15 keV Ar_{2953} pokazuje, że emisja wysokoenergetycznych molekuł nie może być wyjaśniona tyl-

ko procesami zachodzącymi podczas bombardowania małymi klasterami: Au_3, SF_5 czy C_{60}. Jak już wcześniej wspomniano, animacje procesu rozpylania pokazują, że molekuły o największej energii kinetycznej zostają „wymiecione" z powierzchni przez strumień wytryskujących bocznie atomów pocisku. Podobna koncepcja została zaproponowana w badaniach, przeprowadzonych przy pomocy modelowania komputerowego, dotyczących desorpcji analizowanej substancji w technice MALDI [ZHI98]. Interesujące jest sprawdzenie, czy dyskutowana tam koncepcja wyjaśniłaby kształt przedstawionych w tej pracy rozkładów energii kinetycznej. Mechanizm emisji molekuł organicznych zaobserwowany w [ZHI98] wymaga, aby wszystkie cząstki wchodzące w skład strumienia wylatującego z układu materiału miały podobne prędkości. Przenosząc to do przypadków badanych w niniejszej pracy, gdzie masa molekuły PS4 jest 14 razy większa niż masa atomu Ar, strumień atomów Ar posiadających energie 5 eV/atom, powinien przyspieszyć molekuły PS4 do energii około 70 eV. Ta wartość jest w istocie bliska tej, którą posiadają najbardziej energetyczne molekuły. Z drugiej strony koncepcja wysunięta w [ZHI98], nie pozwala wyjaśnić, dlaczego w widmie energii kinetycznej wyemitowanych molekuł PS4 pokazanym na rys. 51a obserwowane są trzy maksima. Weryfikacja mechanizmu emisji zaproponowanego w [ZHI98] nastąpi w kolejnych częściach pracy. W szczególności przydatne w tym celu będzie sporządzenie polarnych rozkładów kątowych, a także rozkładów prędkości wyemitowanych molekuł PS4 oraz atomów Ar.

4.1.5. Rozkłady kątowe

Wysumowane po energiach, kątowe rozkłady rozpylonych cząstek zostały pokazane na rys. 58. Dane zostały uzyskane dla przypadku bombardowania klasterem Ar_{2953} o energii 14.76 keV. Pocisk był skierowany w kierunku normalnym do powierzchni. Emisja zarówno atomów Ar, jak i molekuł PS4 jest azymutalnie izotropowa. Brak wyróżnionych kierunków wynika oczywiście z faktu bombardowania pod kątem normalnym do powierzchni oraz z tego, że rozmiar klastera (średnica 5.8 nm) znacznie przewyższa typowe dla kryształu srebra o powierzchni {111}, odległości pomiędzy atomami Ag ($\sim$ 0.3 nm). Depozycja energii pocisku w obszarze przypowierzchniowym próbki oraz sferycznie symetryczny kształt pocisku decydują o azymutalnej symetrii rozkładów kątowych wyemitowanych cząstek. Dane zaprezentowane na rys. 58 pokazują, że większość atomów Ar i molekuł PS4 zostało wyemitowanych pod dużymi kątami polarnymi. Nie jest to wynik nowy. Podobne zachowanie zaobserwowano już dla pocisku C_{60} bombardującego cienkie warstwy organiczne [POS05]. Fakt ten wyjaśniono przy pomocy mechanizmu katapulty, mającego miejsce pod-



Rysunek 58: Przestrzenny rozkład kątowy: a) rozpylonych molekuł PS4 oraz b) odbitych od podłoża atomów Ar; c) znormalizowany do maksimum rozkład polarny rozpylonych molekuł PS4 oraz odbitych od podłoża atomów Ar. Emisja cząstek nastąpiła w wyniku uderzenia klastera o energii kinetycznej równej 14.76 keV Ar_{2953}. Dane zostały uzyskane w wyniku obliczenia 24 trajektorii

czas otwierania się powierzchni w procesie formowania krateru [POS05]. W niniejszych badaniach jest inaczej, gdyż, jak to już zostało wspomniane wcześniej, tutaj skupiono się na zbadaniu i wyjaśnieniu procesów prowadzących do emisji cząstek organicznych w

zakresie tych energii pocisku, które nie zaburzają podłoża na tyle, aby doprowadzić to powstania krateru. Pocisk Ar_{2953} spełnia to założenie w przedziale do 5 eV/atom, jak to zostało pokazane na rys. 42. Zatem nie można zastosować mechanizmu katapulty jako procesu wyjaśniającego emisję cząstek pod tak dużymi kątami. Brak emisji cząstek pod kątami bliskimi 0° można dość łatwo wyjaśnić spoglądając raz jeszcze na rys. 41b i rys. 47. Duży deformujący się klaster przez dość długi czas tworzy swoistą "czapę" nad miejscem, w które uderzył. Gęsta chmura padających atomów pocisku, w pierwszej fazie procesu rozpylania (2 ps) skutecznie blokuje emisję cząstek pod małymi kątami (rys. 47e). Otwartym kanałem emisji są wtedy jedynie kierunki bardzo odległe od normalnej do powierzchni. Ta obserwacja jest bardzo ważna, ale, jak to zostanie pokazane później, jest tylko częściowo odpowiedzialna za obserwowany efekt. Silna emisja pod kątami dalekimi od normalnej do powierzchni stwarza poważne problemy z detekcją cząstek, jako że większość rozpylonego materiału nie zostanie zarejestrowana w eksperymencie, gdyż detektory zwykle mają ograniczony kąt bryłowy, z którego mogą rejestrować cząstki. Ta niedogodność może być znacząco zredukowana, jeśli badana próbka będzie bombardowana pociskiem skierowanym ukośnie, a detektor zostanie ustawiony naprzeciwko źródła jonów. Oczywiście w eksperymencie jonizuje się wyemitowane cząstki, a następnie przyspiesza je przy pomocy pola elektrycznego w kierunku detektora. Wtedy emisja molekuł nawet pod dużymi kątami nie stanowi większego problemu, jednak w wyniku procesu jonizacji molekuł może dojść do ich fragmentacji i w efekcie do spadku rejestrowanego użytecznego sygnału.

Wreszcie, należy tutaj wspomnieć, że charakterystyka przedstawiona na rys. 58 przeczy zasadności koncepcji przedstawionej w [ZHI98]. Gdyby molekuły PS4 były faktycznie emitowane z powierzchni w jednym strumieniu wraz z atomami Ar, to rozkłady polarne z rys. 58 powinny mieć maksimum dla tych samych kątów. Tak oczywiście nie jest. Molekuły PS4 są rozpylane pod znacznie większymi kątami polarnymi niż atomy Ar, co bardzo silnie sugeruje, że atomy Ar i molekuły PS4 są emitowane z powierzchni w dwóch niezależnych od siebie strumieniach. W dwóch kolejnych podrozdziałach dokładniej zweryfikowana zostanie koncepcja unoszenia materiału organicznego we wspólnym strumieniu wraz z wytryskującymi na boki atomami deformującego się pocisku. W celu ostatecznej weryfikacji zasadności modelu z pracy [ZHI98] w zastosowaniu do układu składającego się z monowarstwy polistyrenu na podłożu Ag{111} konieczne jest wyliczenie i porównanie rozkładów prędkości odbitych od podłoża atomów Ar, jak również wyemitowanych molekuł organicznych.

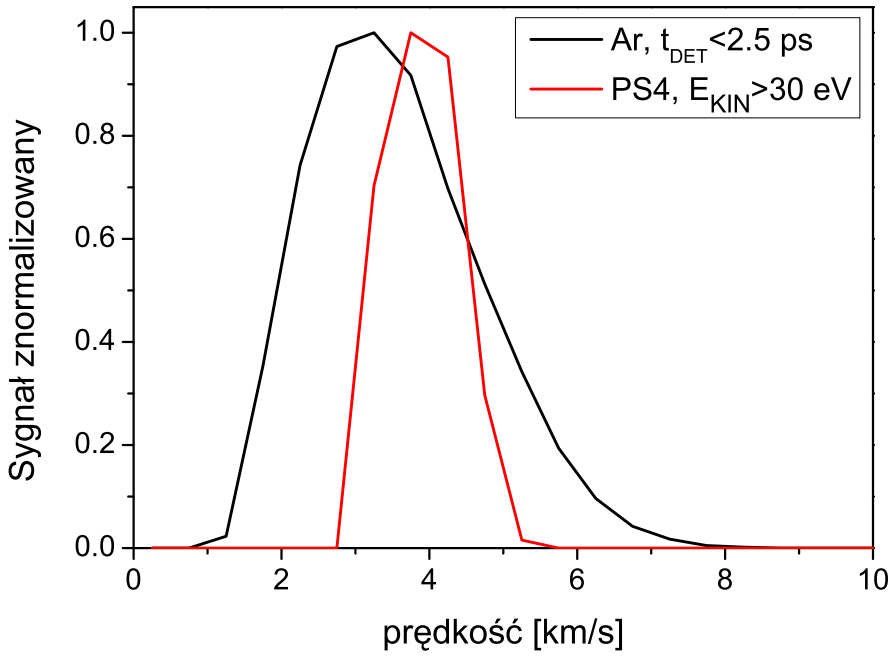
4.1.6. Rozkłady prędkości

Mechanizm emisji molekuł znaleziony w [ZHI98] i zakładający ich „unoszenie" przez strumień atomów pocisku wymaga, aby rozkłady prędkości sporządzone dla atomów pocisku i materiału organicznego pokrywały się. Tylko wtedy sens ma twierdzenie, że to atomy pocisku są w pełni odpowiedzialne za istnienie wysokoenergetycznej części widma energii kinetycznej rozpylonych molekuł (rys. 51). Strumień atomów Ar o energii E_{Ar}=5 eV/atom jest w stanie rozpędzić molekuły do energii równej:

$$E_{PS4} = \frac{m_{PS4}}{m_{Ar}} \cdot E_{Ar} = \frac{559}{40} \cdot 5 \text{ eV} =\sim 70 \text{ eV}, \tag{38}$$

co dość dobrze zgadza się z maksymalną energią kinetyczną rozpylonych molekuł obserwowaną na rys. 51. Aby wnioski wyciągnięte z porównania rozkładów prędkości atomów Ar i molekuł PS4 były wiarygodne konieczne jest określenie, pomiędzy którymi molekułami PS4 i atomami Ar dochodzi do oddziaływania w momencie, w którym atomy pocisku opuszczają powierzchnię układu. Zdecydowano się na następującą selekcję atomów pocisku i molekuł PS4: będą to te atomy Ar i te molekuły PS4, które opuściły powierzchnię w podobnym czasie, licząc od momentu uderzenia pocisku w próbkę. W szczególności najbezpieczniej jest ograniczyć się do cząstek rozpylonych najwcześniej, powiedzmy do 2.5 ps od momentu rozpoczęcia obliczeń. Wydaje się to rozsądne z co najmniej dwóch powodów. Po pierwsze, jak zostało wcześniej wspomniane, molekuły są usuwane z układu falami. Jeśli pierwsza fala molekuł nie będzie zawierała atomów Ar, to jakie jest prawdopodobieństwo, że atomy Ar znajdą się w drugiej lub kolejnej grupie molekuł opuszczających powierzchnie układu? Zapewne mniejsze. Po drugie, chcąc sprawdzić czy koncepcja z [ZHI98] może wyjaśnić, dlaczego tak duża liczba molekuł jest emitowana z wysokimi energiami kinetycznymi, trzeba rozważać właśnie molekuły wyemitowane z wysokimi energiami kinetycznymi. Molekuły usuwane z układu z największymi energiami kinetycznymi są początkowo zlokalizowane w najbliższym sąsiedztwie obwiedni padającego pocisku, jak to pokazano na rys. 52. Te molekuły mają szansę najdłużej oddziaływać z atomami pocisku. Zatem wydaje się zasadne wyliczenie rozkładów prędkości właśnie dla tych, najszybszych molekuł. Na rys. 51a pokazane zostało, że najszybsze molekuły opuściły powierzchnię do czasu 2.5 ps. Stąd właśnie takie ograniczenie czasowe. Na rys. 59 pokazano rozkłady prędkości wyliczone dla atomów pocisku zarejestrowanych w czasie

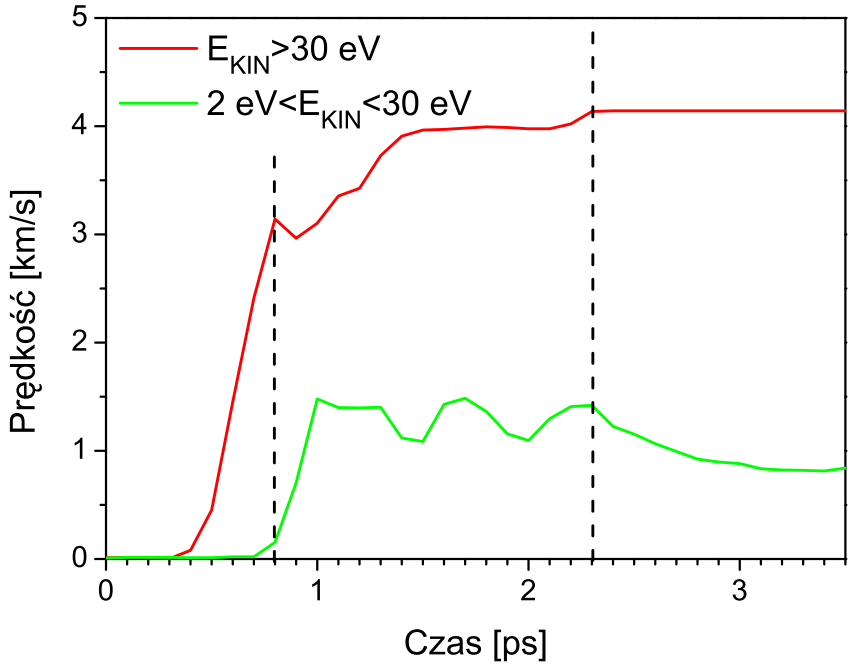
0-2.5 ps od momentu uderzenia opuszczających układ pod kątem $> 55°$ oraz dla molekuł wyemitowanych z systemu z energią >30 eV.



Rysunek 59: Rozkłady prędkości atomów Ar rozpylonych w czasie poniżej 2.5 ps pod kątem większym niż 55° oraz molekuł PS4 rozpylonych z energią kinetyczną E_k >30 eV w wyniku uderzenia pocisku 14.76 keV Ar_{2953}

Rozkład prędkości atomów argonu jest bardzo szeroki, rozciąga się od 0 do 8 km/s, z maksimum w okolicy 3 km/s. W przeciwieństwie do niego, rozkład prędkości molekuł posiadających największe energie kinetyczne jest dużo węższy, sięga od 3 do 5 km/s, a jego maksimum występuje w okolicy 4 km/s. Niepokrywające się rozkłady prędkości również silnie świadczą przeciwko zasadności modelu unoszenia molekuł w strumieniu atomów Ar.

Maksimum rozkładu prędkości molekuł PS4 wyemitowanych z największymi energiami kinetycznymi przypada dla wartości prędkości równej 4 km/s. Interesujące byłoby zobaczenie, jak zmienia się prędkość w czasie dla wybranej molekuły rozpędzonej do 4 km/s. Okazuje się, że dobrym kandydatem do badań jest cząstka oznaczona numerem 1 na rys. 52. Strzałka pokazuje kierunek ruchu tej molekuły. Zmiana wartości prędkości tej molekuły została zaprezentowana na rys. 60 (linia czerwona). Ruch tej cząstki rozpoczyna się w czasie 0.3 ps od momentu uderzenia pocisku w próbkę. W początkowym etapie procesu rozpylania cząstka porusza się ruchem jednostajnie przyspieszonym. Świadczy o tym prawie liniowa zmiana prędkości w okresie 0.4-0.8 ps. Dzieje się tak do czasu 0.8 ps,



Rysunek 60: Zmiana prędkości w czasie wybranej molekuły (patrz rys. 52b) o wysokiej końcowej energii kinetycznej (>30 eV, linia czerwona) i o końcowej energii kinetycznej z zakresu 2-30 eV (linia zielona). Molekuły zostały usunięte z układu w wyniku bombardowania pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}. Linie przerywane oznaczają wspólne dla obydwu molekuł progi czasowe, w których następuje zmiana charakteru ich ruchu

po którym molekuła osiąga prędkość nieco powyżej 3 km/s. Później, do czasu 2.3 ps jej prędkość dalej rośnie, ale ten wzrost nie daje się opisać w systematyczny sposób. Po czasie większym niż 2.3 ps cząstka nie zmienia swojej prędkości. Można uznać, że ustaje wtedy jej oddziaływanie z innymi składnikami układu badawczego i molekuła opuściła powierzchnię układu. Prezentowany powyżej przypadek jest ciekawy z co najmniej dwóch powodów. Po pierwsze, jak już zostało wcześniej wspomniane, końcowa prędkość molekuły wynosi nieco ponad 4 km/s. Jest to z grubsza ta wartość, dla której rozkład prędkości rozpylonych molekuł PS4 ma maksimum. Wybraną molekułę można zatem rozważać jako typowego przedstawiciela cząstek rozpylonych z wysoką energią kinetyczną. Po drugie, do czasu 0.8 ps molekuła osiągnęła prędkość ∼3 km/s, czyli dokładnie tyle, ile wynosi najbardziej prawdopodobna prędkość rozważanych atomów pocisku (czas emisji mniejszy niż 2.5 ps). Można zatem przypuszczać, iż do czasu 0.8 ps śledzona molekuła znajdowała się w tymże strumieniu. Następnie stało się z nią coś, czego wynikiem było przejście molekuły do stanu gazowego po czasie 2.3 ps. Scenariusz zmiany położenia molekuły w czasie mógłby składać się z trzech faz: 1) 0.3-0.8 ps — faza oddziaływania ze strumieniem atomów Ar,

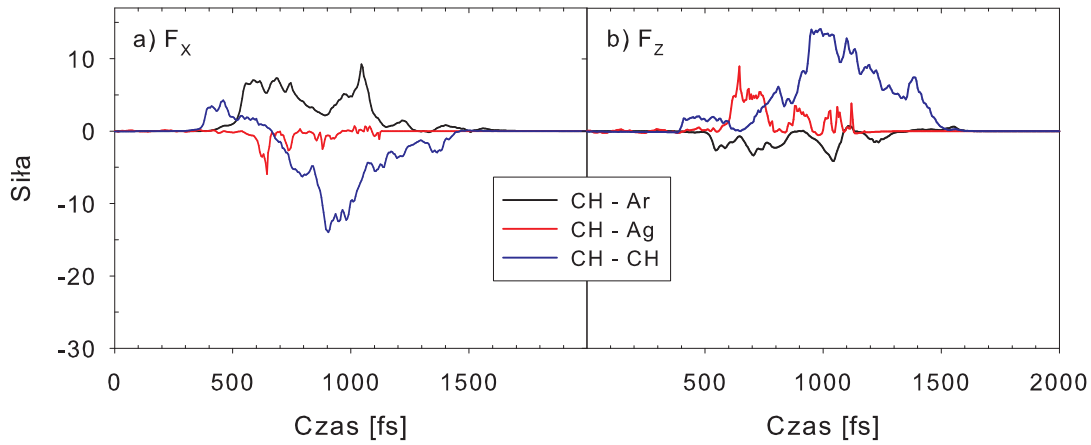
2) faza nieznana, 3) cząstka w stanie gazowym. Etap numer 2 zostanie przeanalizowany dokładniej w kolejnej części pracy (rozdział 4.1.7).

W tym miejscu dodać należy, iż molekuły o pośrednich energiach kinetycznych, to jest z przedziału 2-30 eV z całą pewnością nie podlegają emisji wg scenariusza zaproponowanego w [ZHI98]. Sporządzone dla nich rozkłady prędkości mają maksimum przy mniejszych prędkościach niż odbite od podłoża atomy Ar (niepokazane). Atomy pocisku nie mogą być zatem odpowiedzialne za unoszenie tychże molekuł. Potwierdzeniem tego wniosku jest zmiana wartości prędkości od czasu dla molekuł z tego przedziału końcowej energii kinetycznej. Jako przykład rozważona zostanie molekuła numer 2 z rys. 52. Z rys. 60 (linia zielona) odczytać można, że ruch tej molekuły rozpoczyna się w okolicy 0.7-0.8 ps od momentu uderzenia. Do czasu 1 ps prędkość cząstki wzrasta liniowo w czasie do wartości około 1.5 km/s. Następnie do czasu 2.3 ps jej prędkość zmienia się pomiędzy 1-1.5 km/s, a po tym czasie lekko spada i mniej więcej w 3 ps osiąga swoją finalną wartość na poziomie 0.8 km/s. Interesujące jest to, że progi czasowe, dla których następuje zmiana charakteru ruchu molekuły dokładnie zgadzają się z tymi obserwowanymi dla molekuły numer 1 z rys. 52. Może to sugerować, iż na powierzchni próbki dochodzi do oddziaływania pomiędzy sąsiednimi molekułami i to oddziaływanie może mieć duże znaczenie w procesie emisji cząstek organicznych. Obszerniejsze informacje na ten temat zostaną podane w następnym podrozdziale.

4.1.7. Mechanizm emisji molekuł

Jak zostało wcześniej pokazane, dynamika emisji determinowana przez uderzenie dużym powolnym klasterem jest różna od tej stymulowanej klasterami takimi jak Au_3, SF_5 czy C_{60}. W tej części pracy pokazane zostanie, jak zmienia się w czasie oddziaływanie wybranej molekuły PS4 z atomami Ar, Ag oraz innymi molekułami PS4. Wyniki tej obserwacji powinny rzucić nieco więcej światła na mechanizm emisji cząstek z cienkowarstwowych układów organicznych bombardowanych dużymi klasterami o niewielkich prędkościach.

Jako pierwsza analizie została poddana molekuła leżąca początkowo na obrzeżach strefy bezpośredniego oddziaływania z padającym pociskiem. Testowa molekuła została oznaczona numerem 1 na rys. 52. Ma ona kolor czerwony, co świadczy o tym, że została wyemitowana z układu z wysoką energią kinetyczną (>30 eV). Dla tej molekuły składowe sił wzdłuż kierunków x i y są podobne, dlatego na rys. 61 zdecydowano się pokazać jedynie składowe x (kierunek poziomy, rys. 61a) oraz z (kierunek pionowy, rys. 61b). Dodatnia



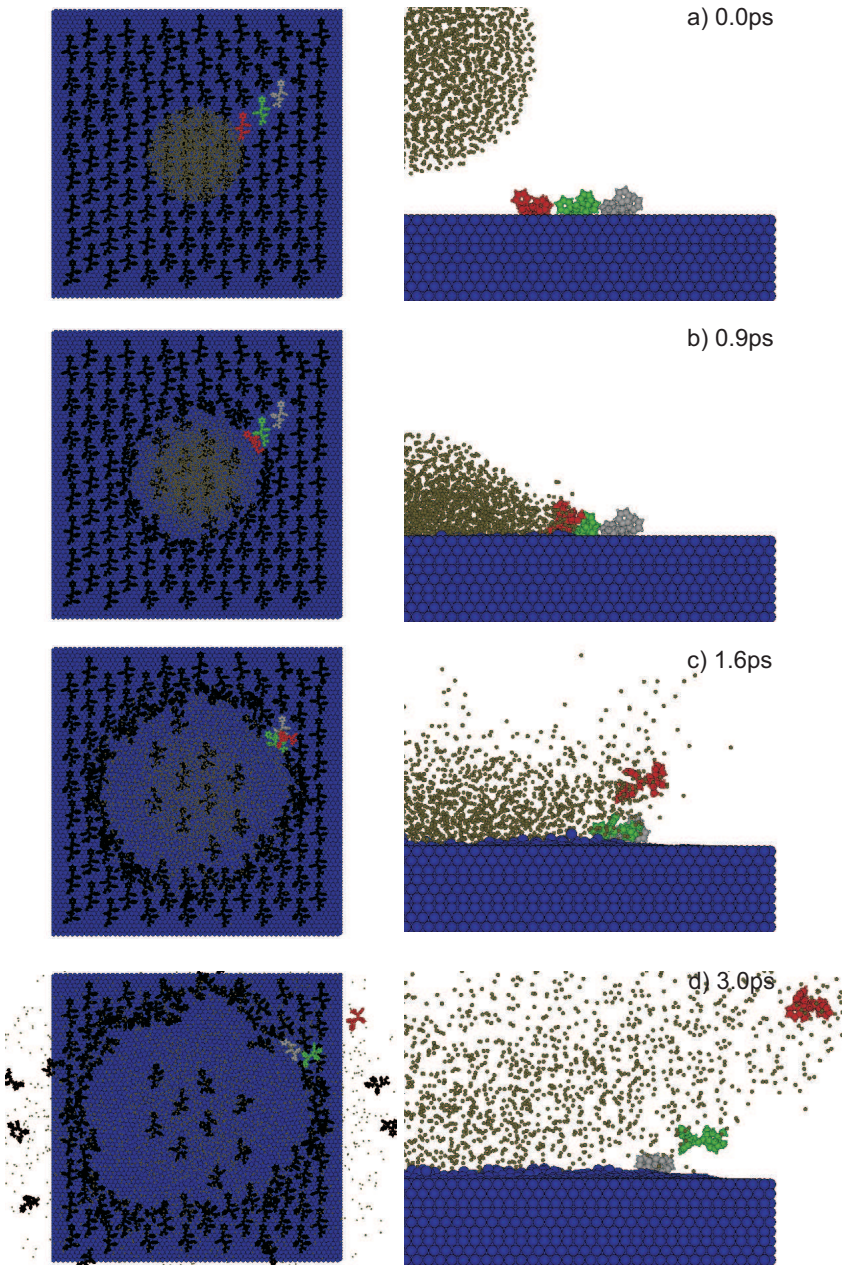
Rysunek 61: Zależność sił działających na testową molekułę PS4 w funkcji czasu liczonego od momentu uderzenia pocisku 14.76 keV Ar_{2953}. Analizowana molekuła jest przedstawicielem cząstek rozpylonych z wysoką energią kinetyczną, E_k >30 eV. Oznaczono ją numerem 1 na rys. 52b

wartość siły oznacza, że cząstka była rozpędzana w danym kierunku, natomiast ujemna wartość wskazuje na występowanie sił hamujących ruch molekuły wzdłuż danej osi. Rozważając siły skierowane w kierunku poziomym (rys. 61a) widać, że oddziaływanie z atomami pocisku powoduje przyspieszanie molekuły. Oddziaływanie z atomami pocisku nie jest wynikiem pojedynczego zderzenia, lecz wynika z kolektywnego działania wielu atomów Ar naraz. Proces rozpędzania molekuły przez atomy argonu trwa ponad 0.5 ps. Czy tak długie w czasie oddziaływanie Ar–PS4 może usunąć cząstkę z powierzchni? Z danych pokazanych na rys. 61b wynika, że odpowiedź na to pytanie jest zdecydowanie negatywna. W żadnym momencie pionowa składowa siły, z jaką atomy pocisku działają na testową molekułę nie jest skierowana w kierunku próżni. Jest wręcz odwrotnie, oddziaływanie z atomami pocisku cały czas „spycha" molekułę w stronę podłoża.

Informacje uzyskane z rys. 61a i b pozwalają określić rolę pocisku w procesie emisji molekuł o najwyższej energii kinetycznej. Atomy pocisku rozpraszane na zewnątrz deformującego się klastera pobudzają najbliższe molekuły do ruchu wzdłuż powierzchni próbki. W takim pseudo strumieniu atomów pocisku i molekuł, atomy Ar zawsze znajdują się powyżej rozpędzanych cząstek organicznych, nie unosząc ich w kierunku próżni, lecz mocno ograniczając ich ruch „do góry". Fakt, iż atomy pocisku są zawsze powyżej rozpylanych molekuł potwierdzają rozkłady kątowe (rys. 58), gdzie widoczne jest, iż emisja molekuł zachodzi pod większymi kątami polarnymi. Potrzeba zatem czegoś więcej, aby usunąć testową molekułę z powierzchni. Tym dodatkowym czynnikiem jest oddziaływanie

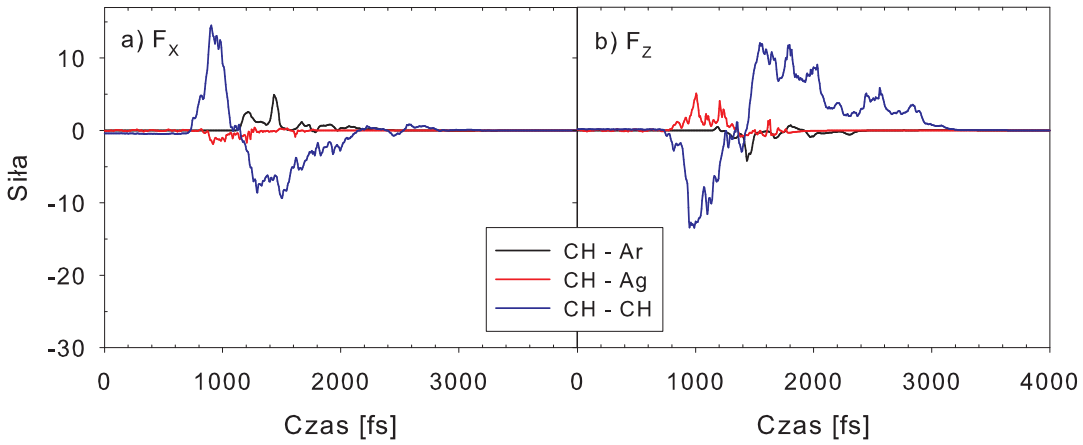
pomiędzy molekułami. W czasie 0.4 ps po uderzeniu pocisku molekuła zaczyna poruszać się wzdłuż powierzchni. Ten ruch trwa do czasu ∼0.7 ps, kiedy molekuła napotyka sąsiada zlokalizowanego nieco dalej od punktu uderzenia. Jest to molekuła oznaczona numerem 2 na rys. 52. W momencie, kiedy dochodzi do kontaktu obu molekuł, silna pionowa składowa pojawia się na wykresach sił. To oddziaływanie sprawia, że analizowana molekuła jest „wyrzucana" do próżni. Innymi słowy, molekuła 2 pełni rolę podobną do progu "skoczni narciarskiej", wyrzucając napierającego na nią partnera, jak to zostało zilustrowane na rys. 62. Na rysunku 61b widać, że obecne jest także oddziaływanie analizowanej molekuły z podłożem, skierowane ku próżni, co w niewielkim stopniu również przyczynia się do emisji, jednak składowa pionowa takiego oddziaływania jest mniejsza, niż ta pomiędzy molekułami. Można zauważyć, że chaotyczne zmiany prędkości molekuły oznaczonej kolorem czerwonym na rys. 60 dokładnie odpowiadają zaobserwowanemu na rys. 61 momentowi oddziaływania z inną molekułą (innymi molekułami). Wyjaśnia się zatem znaczenie tajemniczej fazy numer 2 z poprzedniego podrozdziału. Chaotyczna zmiana prędkości molekuły nr 1 jest skutkiem "wdrapywania" się tejże molekuły na leżącego na jej drodze sąsiada (patrz również rys. 62).

Oczywiście w opisany powyżej sposób nie odbywa się emisja wszystkich molekuł PS4. Molekuły znajdujące się na rys. 52 troszkę dalej od obrzeży pocisku są usuwane z powierzchni na nieco innej drodze. Przykładem takich molekuł jest cząstka numer 2 z rys. 52. Zależność czasowej zmiany siły oddziaływania tej molekuły z innymi składnikami systemu pokazano na rys. 63. Emisja molekuły nr 2 jest co prawda również wynikiem "wdrapywania" się tejże molekuły na sąsiada numer 3 z rys. 52. Jednak w odróżnieniu od poprzedniego przypadku, molekuła nr 2 nie jest przyspieszana dzięki oddziaływaniu z atomami pocisku, lecz w wyniku kolizji z molekułą nr 1. Innymi słowy, molekuła nr 2 pełniąc rolę odskoczni dla molekuły nr 1, w wyniku ich wzajemnego oddziaływania, sama nabywa pewną prędkość wzdłuż powierzchni i najbliższy jej sąsiad staje się odskocznią dla niej samej. Kolejną różnicą w mechanizmie emisji molekuł takich jak cząstka numer 2 jest fakt, iż propagacja energii wzdłuż warstwy organicznej od miejsca uderzenia pocisku w kierunku zewnętrznych obszarów próbki nie jest idealna. Straty energii powodują, iż molekuła nr 1 rozpędzi swojego sąsiada numer 2 do mniejszej prędkości, niż sama została rozpędzona przez atomy pocisku (rys. 60). Zatem końcowa energia kinetyczna molekuły nr 2 będzie mniejsza niż molekuły nr 1. Istotny jest także fakt, że molekuła nr 2 znajduje się dalej niż molekuła nr 1, zatem do inicjacji procesu prowadzącego do jej emisji dochodzi później,



Rysunek 62: Graficzna prezentacja mechanizmu "skoczni narciarskiej" na przykładzie molekuły wyemitowanej z wysoką energią kinetyczną (kolor czerwony), molekuły wyemitowanej z pośrednią energią kinetyczną (kolor zielony) oraz molekuły niewyemitowanej, a jedynie przesuniętej po powierzchni próbki (kolor szary) w wyniku uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 14.76 keV. Widok z góry oraz widok z boku został wykonany dla czasów: a) 0.0 ps, b) 0.9 ps, c) 1.6 ps, d) 3.0 ps. Widok z boku przedstawia pełny system, w którym z wizualizacji usunięto wszystkie molekuły PS4 poza trzema cząstkami, na przykładzie których zademonstrowano mechanizm "skoczni narciarskiej"

niż w wypadku molekuły nr 1. Obydwa te czynniki oraz fakt, że molekuły są ułożone na powierzchni w uporządkowany sposób są odpowiedzialne za wspomnianą i dyskutowaną wcześniej dyskretną w czasie emisję molekuł (rys. 41b i c) oraz za występowanie pików w widmie energii kinetycznej w okolicy 20 i 50 eV. Mechanizm "skoczni narciarskiej" ma

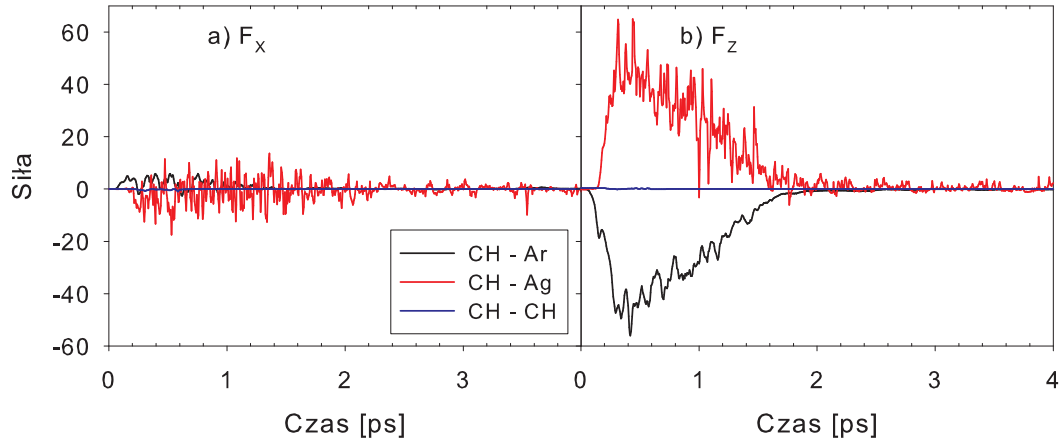


Rysunek 63: Zależność sił działających na testową molekułę PS4 w czasie. Analizowana molekuła jest przedstawicielem cząstek rozpylonych, w wyniku bombardowania pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}, z energią kinetyczną z zakresu 2-30 eV. Oznaczono ją numerem 2 na rys. 52

charakter łańcuchowy: powtarza się dla coraz bardziej oddalonych molekuł, prowadząc do emisji cząstek o coraz mniejszej energii kinetycznej. Jednak w pewnym momencie przestaje prowadzić do emisji cząstek, gdy kolejna rozpędzona molekuła ma już zbyt małą prędkość i po "wdrapaniu" na kolejnego sąsiada, nie jest w stanie oderwać się od niego. Można to zaobserwować na rys. 36b, gdzie zewnętrzny brzeg obszaru oczyszczonego z molekuł składa się z cząstek dosyć wyraźnie zachodzących na siebie. Zwykle mechanizm "skoczni narciarskiej" prowadzi do emisji nie więcej niż 2 lub 3 kolejnych sąsiadujących ze sobą molekuł. Obszar oczyszczony z molekuł na drodze opisanej powyżej ma kształt pierścienia. Grubość tego pierścienia Δr jest równa odległości jaką zajmują 2 lub 3 sąsiadujące ze sobą molekuły. W konsekwencji można powiedzieć, że grubość obszaru, z którego nastąpiła emisja molekuł nie zależy od rozmiaru pocisku. Obserwacja ta jest wyjaśnieniem liniowej zależności współczynnika rozpylenia od wielkości padającego klastera, jeśli tylko energia na atom będzie niezmienna (rys. 48). W takim wypadku powierzchnia obszaru, z którego są emitowane cząstki ($2\pi r\Delta r$) zależy tylko od promienia pocisku.

Emisja molekuł następuje z obszaru o kształcie pierścienia. Wewnętrzny promień tego obszaru z grubsza pokrywa się z promieniem pocisku. A zewnętrzny promień zależy od efektywności mechanizmu "skoczni narciarskiej", który z kolei zależy od energii niesionej przez pocisk. Niespodziewanie, emisja cząstek prawie nie występuje z rejonów leżących początkowo pod pociskiem. Chociaż energia dostarczana do tego miejsca jest duża, to jednak pęd niesiony przez atomy pocisku jest skierowany w kierunku powierzchni. Sprawia to, że molekuły są wciskane w podłoże i nie pojawiają się żadne siły skierowane równo-

legle do powierzchni i zdolne rozpędzić molekuły (patrz rys. 64). Nawet jeśli molekuła

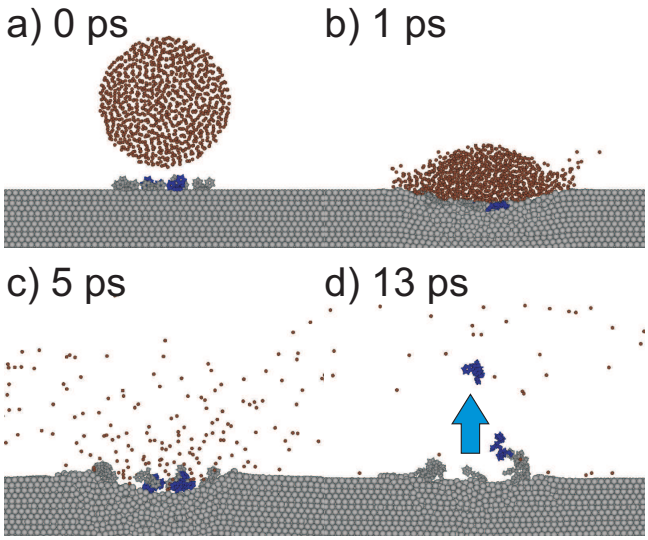


Rysunek 64: Zależność od czasu sił działających na testową molekułę w kolejnych stadiach rozpylania pociskiem 15 keV Ar_{2953}. Analizowana molekuła jest przedstawicielem cząstek znajdujących się początkowo pod pociskiem (numer 4 na rys. 52) i wyemitowanych z układu z bardzo niewielką energią kinetyczną, E_k<2 eV, w późnych stadiach procesu rozpylania

uzyska pęd skierowany w kierunku próżni, nie ma szans zostać wyemitowana z powodu gęstej „chmury" atomów deformującego się pocisku, która blokuje ruch molekuł PS4 w kierunku normalnym do powierzchni. Emisja z tego obszaru może nastąpić dopiero wtedy, kiedy „chmura" atomów Ar rozrzedzi się. W rezultacie, emisja molekuł spod pocisku jest możliwa dopiero w bardzo późnych etapach procesu rozpylania. Obliczenia przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy wskazują, że kilka molekuł zostało wyemitowanych z tego obszaru. Chociaż, jak to pokazują rys. 64 i rys. 65, głównym motorem emisji molekuł z tego obszaru nie jest, jak poprzednio, oddziaływanie z atomami pocisku. Materiał organiczny znajdujący się początkowo pod pociskiem jest emitowany na skutek kolektywnych oddziaływań z powracającym do pierwotnego kształtu, odkształconym przez pocisk, podłożem. Ponieważ proces relaksacji podłoża jest bardzo powolny, molekuły emitowane w wyniku oddziaływania z podłożem mają bardzo niską energię kinetyczną. Podobny mechanizm został zaproponowany do wyjaśnienia emisji molekuł benzenu osadzonych na krzemie, stymulowanej uderzeniem niskoenergetycznego klastera C_{60} [WEB01].

4.1.8. Zmiana masy atomów Ar

Do tej pory zagadnienie wpływu parametrów pocisku na efektywność procesu rozpylania dyskutowano w odniesieniu do rozmiaru, energii oraz kąta padania pocisku. Interesujące może być także sprawdzenie, jak przebieg oraz efektywność procesu rozpylania zmienia się wraz ze zmianą masy pocisku. Zmianę masy klastera można osiągnąć na dwa

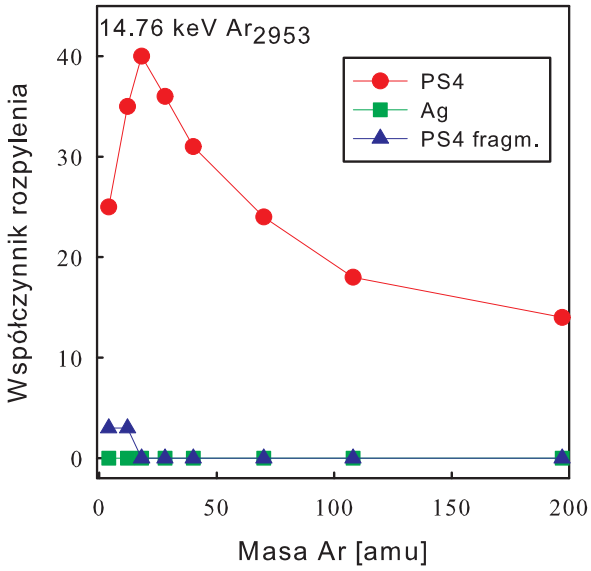


Rysunek 65: Mechanizm emisji niskoenergetycznych molekuł z obszaru leżącego pod pociskiem. Na rysunku pokazano proces rozpylania pociskiem 15 keV Ar_{2953}. Obrazki przedstawiają wycinek układu o grubości 1.5 nm. Przy pomocy programu graficznego zostały usunięte wszystkie molekuły nie znajdujące się pod pociskiem, aby lepiej uwypuklić moment emisji najwolniejszych molekuł. Molekuły usunięte z tego obszaru pokolorowano na niebiesko

sposoby. Pierwszy z nich, bardziej naturalny, jest związany z zastosowaniem pocisków zbudowanych z atomów innego niż argon pierwiastka chemicznego, np. neonu. Wyniki uzyskane dla bombardowania klasterem neonowym zostaną zaprezentowane w rozdziale 4.3. Drugim sposobem zmiany masy pocisku jest, po prostu, przyjęcie innej wartości masy atomów go tworzących. Trzeba zdać sobie sprawę, że jest to podejście sztuczne, ponieważ zmianie masy nie towarzyszy zmiana potencjału oddziaływania. Jednak dzięki temu nieco łatwiej będzie porównać wyniki uzyskane dla tablicowej wartości masy atomów Ar oraz jej zmodyfikowanym odmianom.

W celu określenia wpływu masy pocisku na proces desorpcji molekuł PS4 zmieniano masę atomów argonu w zakresie 4-197 amu. Dla każdego wyboru masy atomu Ar wykonano po jednym uderzeniu pociskiem Ar_{2953} o energii 14.76 keV (5 eV/atom). Zmianę efektywności emisji molekuł PS4 dla różnych mas atomów „Ar" pokazano na rys. 66.

Widać, że współczynnik rozpylenia całych molekuł organicznych bardzo silnie zależy od masy atomów tworzących pocisk. Co więcej, liczba wyemitowanych molekuł PS4 zmienia się niemonotonicznie wraz ze zmianą tej masy. Wyraźne maksimum sygnału może być zaobserwowane dla masy atomu pocisku równej około 18 amu. Współczynnik rozpylenia molekuł PS4 gwałtownie spada dla mas mniejszych niż 18 amu, podczas, gdy dla większych mas spadek liczby wyemitowanych cząstek jest dużo wolniejszy.

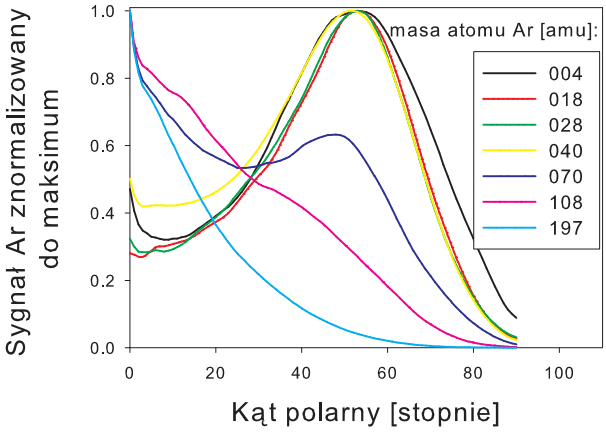


Rysunek 66: Zmiana współczynnika rozpylenia całych molekuł PS4 (czerwone koła), atomów Ag (zielone kwadraty) oraz fragmentów molekuł organicznych (niebieskie trójkąty) w zależności od masy atomu „Ar" wchodzącego w skład pocisku Ar_{2953} o energii 14.76 keV bombardującego podłoże srebrne pokryte monowarstwą PS4. Masa atomu „Ar" równa około 40 amu odpowiada rzeczywistej masie atomu argonu

W rozdziale 4.1.3 pokazano, że pocisk Ar_{2953} prowadzi do fragmentacji materiału organicznego dopiero przy energii około 10 eV/atom. Zmiana masy pocisku ma niewielki, ale jednak zauważalny wpływ na proces niszczenia molekuł organicznych. Dla najmniejszych badanych mas atomów pocisku, masa materiału organicznego usuniętego z układu w postaci fragmentów odpowiada masie równoważnej trzem molekułom PS4. Żadne fragmenty organiczne nie są natomiast emitowane z układu dla największych badanych mas atomów tworzących pocisk. Dodatkowo w żadnym z rozważanych przypadków uderzenie pocisku nie prowadzi do emisji atomów podłoża, co silnie sugeruje brak wystąpienia zniszczeń powierzchni układu.

Co zatem sprawia, że najlżejszy, a przez to poruszający się z największą prędkością, pocisk prowadzi do destrukcji materiału organicznego, a najcięższy (najwolniejszy) pocisk nie? Wydaje się, że to właśnie zmiana prędkości atomów pocisku ma istotny wpływ na dynamikę przebiegu procesu rozpylania. W celu dokładniejszego zbadania wpływu prędkości atomów pocisku warto byłoby sporządzić wykres rozkładu prędkości wyemitowanych całych molekuł PS4. Nie jest to niestety możliwe z uwagi na fakt obliczenia zaledwie jednej trajektorii dla każdego wyboru masy atomu pocisku różnego od 40 amu. Okazuje się jednak, że bardzo cennej informacji na temat różnic w przebiegu procesu emisji dostarczają

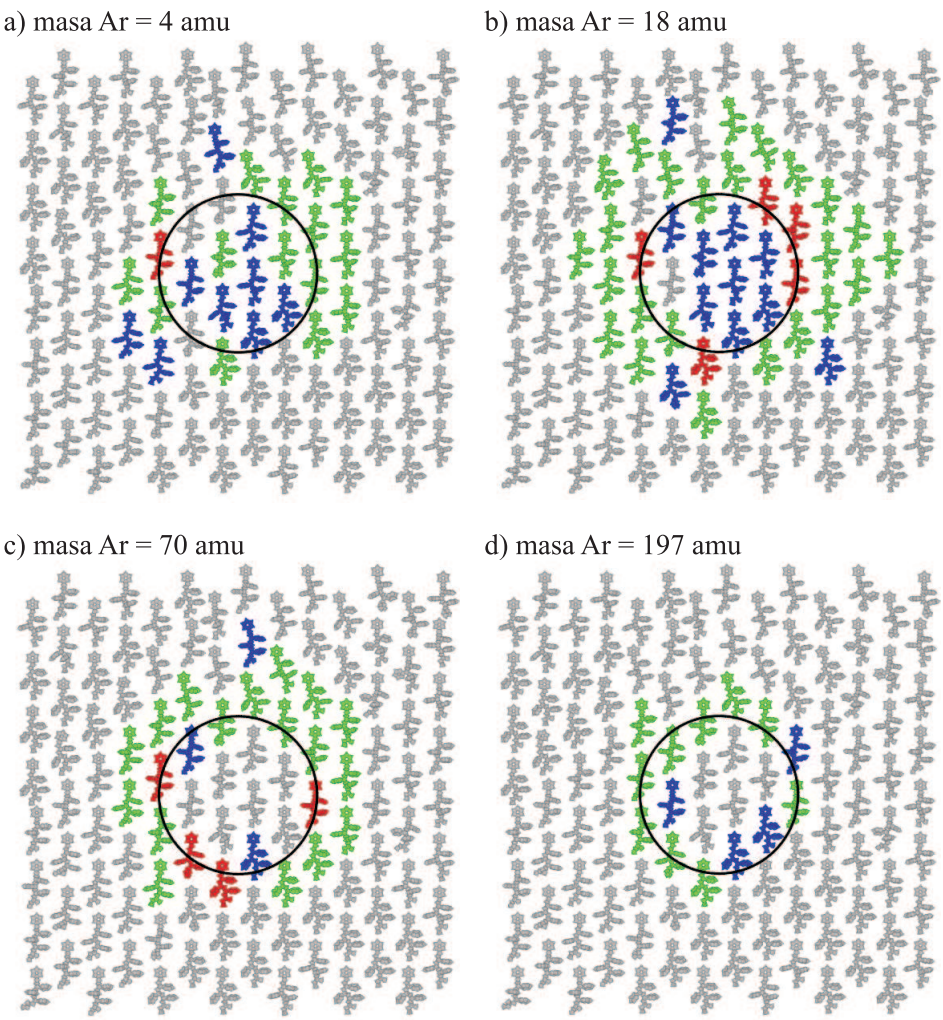
polarne rozkłady kątowe odbitych od podłoża atomów pocisku. Zostały one przedstawione na rys. 67.



Rysunek 67: Znormalizowane do maksimum rozkłady polarne odbitych atomów pocisku. Rozkłady dotyczą sytuacji bombardowania monowarstwy PS4 zdeponowanej na srebrze pociskiem o liczbie atomów równej 2953 i energii 14.76 keV. Żółta linia oznacza przypadek analizowany wcześniej dla właściwej masy atomów Ar (40 amu)

Widać, że kąty emisji odbitych od podłoża atomów pocisku silnie zależą od ich masy. Atomy o masie mniejszej niż 40 amu odbijają się od podłoża pod dużymi kątami, maksimum sygnału dla atomów o tych masach znajduje się w okolicy 50°. Bardzo interesująca jest obserwacja dotycząca pocisku o masie 70 amu. Bombardowanie układu atomami o takiej masie prowadzi do ich odbicia od powierzchni próbki zarówno pod dużymi kątami, z położeniem maksimum jak dla mniejszych mas, ale również znaczna część tych atomów jest usuwana z powierzchni pod kątami bliskimi 0° w odniesieniu do normalnej do powierzchni. Dalszy wzrost masy atomów pocisku prowadzi do zaniku maksimum w obszarze wysokich kątów i przesunięciu sygnału w kierunku niewielkich kątów emisji.

W rozdziale 4.1.7 stwierdzono, że atomy Ar odbite od powierzchni pod dużymi kątami są odpowiedzialne za przyspieszanie molekuł PS4 wzdłuż powierzchni, co przyczynia się do emisji molekuł. Zatem wraz ze wzrostem masy klastera, coraz mniej atomów pocisku jest rozpylanych pod dużymi kątami, co z kolei powinno przełożyć się na spadek liczby rozpylonych molekuł zlokalizowanych początkowo na obrzeżach obszaru, w który uderzył pocisk. Aby zweryfikować to spostrzeżenie określono początkowe położenia rozpylonych molekuł PS4. Zostały one pokazane dla czterech wybranych mas atomów pocisku na rys. 68. Rozpylone molekuły pokolorowano wg ich końcowej energii kinetycznej (patrz opis pod rysunkiem). Przed analizą danych z rys. 68 warto przypomnieć sobie, jak wyglądała początkowa lokalizacja molekuł PS4 wyemitowanych wskutek bombardowania pociskiem,



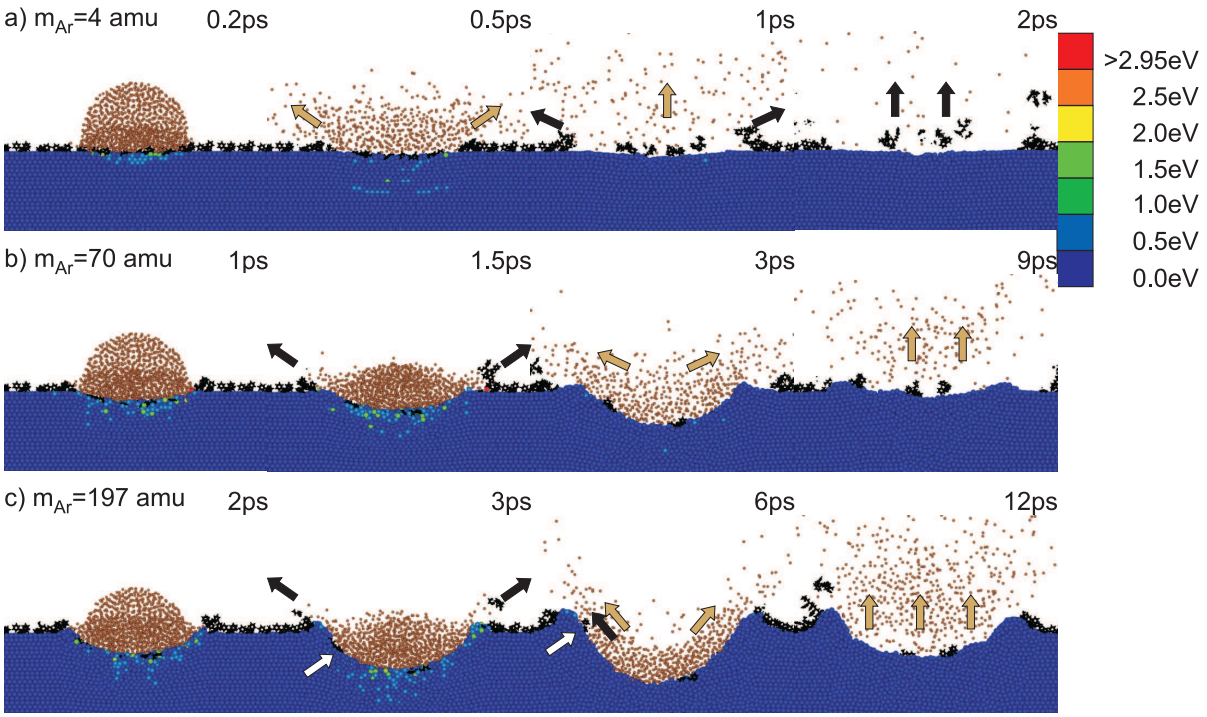
Rysunek 68: Widok z góry układu przed uderzeniem pocisku 14.76 keV Ar_{2953} o masie pojedynczego atomu „Ar" równej: a) 4 amu; b) 18 amu; c) 70 amu; d) 197 amu. Rozpylone molekuły PS4 zostały pokolorowane z uwagi na końcową energię kinetyczną: <2 eV - kolor niebieski; 2-30 eV - kolor zielony; >30 eV - kolor czerwony. Na szaro zaznaczono te molekuły PS4, które nie zostały wyemitowane. Linią ciągłą zaznaczono obwiednię pocisku. Atomy Ag nie zostały pokazane. Patrz również rys. 52 pokazujący początkową lokalizację wyemitowanych molekuł dla rzeczywistej masy atomów pocisku równej 40 amu

w którym nie modyfikowano masy atomów Ar. Prezentuje ją rys. 52. Dla rzeczywistej masy atomów Ar równej 40 amu, obserwowano emisję molekuł leżących na zewnątrz obwiedni oznaczającej padający pocisk oraz jednej lub dwóch molekuł z obszaru znajdującego się pod pociskiem. Zmniejszenie masy atomów pocisku do 18 amu powoduje, że nieznacznie zwiększa się emisja molekuł z zewnętrznych obszarów, lecz przede wszystkim rozpylane są prawie wszystkie molekuły leżące początkowo pod pociskiem. Dla masy atomów pocisku równej 18 amu, współczynnik rozpylenia molekuł PS4 osiąga maksimum. Dalsze zmniejszanie masy atomów pocisku (do wartości 4 amu) sprawia, że gwałtownie maleje liczba emitowanych molekuł znajdujących się na zewnątrz obwiedni oznaczającej pocisk. Jednak

wciąż co najmniej kilka molekuł jest usuwanych z tego obszaru powierzchni. Z drugiej strony zmniejszanie masy atomów pocisku zdaje się nie wpływać na emisję molekuł z obszarów znajdujących się pod pociskiem. Jeśli natomiast zastosuje się pocisk o większej masie to sprawi to, że ograniczona zostanie emisja molekuł PS4 z obszarów leżących „na zewnątrz" obwiedni oznaczającej pocisk z rys. 68. Prawdopodobnie spadek sygnału z tego rejonu ma związek z kształtem rozkładów kątowych odbitych atomów pocisku. Dla dużych mas nie zaobserwowano emisji atomów pocisku pod dużymi kątami. Tym samym molekuły PS4 nie mogą być rozpędzane wzdłuż powierzchni i mechanizm „skoczni narciarskiej" nie zachodzi. W dalszej części pracy zostanie wyjaśnione dlaczego zmiana masy atomów tworzących klaster tak bardzo zmienia obserwowane polarne rozkłady kątowe odbitych od podłoża atomów pocisku.

W celu wyjaśnienia różnic występujących w mechanizmie emisji molekuł PS4, spowodowanych zmianą masy atomów pocisku, konieczne jest sporządzenie graficznej wizualizacji przebiegu procesu rozpylania. Na rys. 69 pokazano ewolucję czasową układu po uderzeniu pocisku 14.76 keV Ar_{2953} o masie atomów pocisku: a) 4 amu; b) 70 amu i c) 197 amu. Zaprezentowane przypadki odniesiono do sytuacji pokazanej na rys. 47e odpowiadającej uderzeniu takiego samego klastera, w którym masa atomów pocisku nie była modyfikowana (40 amu).

Dla najmniejszej badanej masy atomów pocisku równej 4 amu, proces rozpylania przebiega bardzo szybko w czasie. Po czasie 2 ps nie obserwuje się już zbyt wielu atomów pocisku w pobliżu powierzchni układu. Wynika to z faktu posiadania niewielkich mas oraz dużych prędkości. Pojedynczy atom pocisku o energii 5 eV posiada prędkość 4.9 km/s, jeśli jego masa wynosi 40 amu oraz prędkość równą 15.5 km/s, jeśli jego masa wynosi 4 amu. Dzięki niewielkiej masie, uderzający w podłoże pocisk nie powoduje zbytniego ugięcia powierzchni układu. Emisja atomów pocisku zachodzi tylko pod dużymi kątami, podobnie jak w przypadku niemodyfikowanej masy atomów pocisku. Dzieje się tak z uwagi na fakt, iż duży, deformujący się w momencie uderzenia klaster, skutecznie blokuje emisję pod kątami zbliżonymi do normalnej do powierzchni z uwagi na dużą gęstość atomów pocisku w rejonie uderzenia. Z drugiej strony duża prędkość atomów pocisku sprawia, że proces deformacji uderzającego w powierzchnię klastera przebiega bardzo dynamicznie. Tym samym po około 0.5 ps większość atomów pocisku zostało już odbitych od powierzchni układu. Szybkie usunięcie atomów pocisku z obszarów przypowierzchniowych umożliwia emisję molekuł leżących początkowo pod pociskiem. Prawie wszystkie molekuły



Rysunek 69: Widok z boku (przecięcie o grubości 1.5 nm) układu poddanego uderzeniu pocisku 14.76 keV Ar_{2953} o masie pojedynczego atomu pocisku równej: a) 4 amu; b) 18 amu; c) 70 amu; d) 197 amu. Molekuły PS4 pokolorowano na czarno, atomy Ag pokolorowano w zależności od ich energii kinetycznej, patrz legenda. Strzałki koloru czarnego oznaczają kierunki emisji molekuł organicznych, a strzałki koloru złotego określają emisję odbitych od podłoża atomów pocisku

z tego obszaru zostały wyemitowane, a ich emisja następuje znacznie szybciej niż emisja większości molekuł „spod pocisku" dla tablicowej wartości masy atomów Ar. Nie do końca wiadomo, dlaczego tak wysoka jest efektywność emisji z tego obszaru, ale jednak szybki zanik blokującej emisję gęstej chmury atomów Ar wydaje się być decydujący. Pewna liczba molekuł jest również emitowana z uwagi na mechanizm „skoczni narciarskiej". Okazuje się jednak, że szybkie, ale lekkie atomy pocisku bardzo słabo rozpędzają molekuły wzdłuż powierzchni układu, co sprawia, że tylko leżące najbliżej molekuły są ten sposób usuwane z powierzchni.

Dla masy atomów pocisku większej niż 4 amu, początkowo rośnie liczba molekuł wyemitowanych na zasadzie mechanizmu „skoczni narciarskiej". Równocześnie, wciąż prawie wszystkie molekuły są emitowane z obszarów leżących początkowo pod pociskiem (rys. 68b). Prawdopodobne wyjaśnienie tej obserwacji jest podobne do tej udzielonej dla najmniejszej badanej masy atomów. Jedyną różnicą wynikającą ze wzrostu masy pocisku jest efektywniejsza wymiana pędu pomiędzy atomami pocisku i molekułami PS4, co zwiększa liczbę molekuł rozpędzanych wzdłuż powierzchni układu, a to prowadzi do zwiększonej emisji cząstek organicznych na zasadzie „skoczni narciarskiej".

Dalszy wzrost masy pocisku powoduje jednak gwałtowny spadek emisji molekuł z obydwu rozważanych obszarów. Dla największej rozpatrywanej masy atomów pocisku (197 amu) uderzenie klastera o liczbie atomów równej 2953 i energii 14.76 keV powoduje znaczną erozję podłoża. Duży, hemisferyczny krater tworzy się w miejscu uderzenia. Proces formowania się krateru ma niebagatelny wpływ na kierunki emisji atomów pocisku. Na rys. 69c zostało pokazane, że brzegi powstającego krateru blokują dostęp atomom pocisku do znajdujących się dalej molekuł PS4. Tym samym prawie w ogóle nie dochodzi do przekazu energii/pędu pomiędzy atomami pocisku, a molekułami leżącymi „na zewnątrz" obszaru zaburzonego uderzeniem klastera. Z tego powodu nie dochodzi do rozpędzania molekuł wzdłuż powierzchni układu. Mechanizm „skoczni narciarskiej" nie pojawia się w tym przypadku. Drugim efektem związanym z tworzeniem krateru jest emisja, odbitych od podłoża, atomów pocisku zachodząca pod znacznie mniejszymi kątami, niż ma to miejsce dla wartości tablicowej lub mniejszej masy atomów pocisku (patrz rys. 67). Powstający w układzie krater ma długotrwały charakter, ale jednak po czasie 12 ps dochodzi do pewnej relaksacji powierzchni układu. Powracająca częściowo do pierwotnego kształtu powierzchnia układu powoduje emisję atomów pocisku pod kątami zbliżonymi do normalnej. Liczba wyemitowanych w ten sposób atomów pocisku jest duża. Dzieje się tak dlatego, ponieważ większa masa, a tym samym mniejsza prędkość uderzających w układ atomów pocisku powoduje, że proces deformacji klastera przebiega bardzo powoli. Na rys. 69c widać, że nawet po 6 ps od momentu uderzenia, czyli mniej więcej wtedy, kiedy rozpoczyna się proces relaksacji podłoża, wciąż prawie wszystkie atomy pocisku znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie bombardowanego podłoża. Powolna w czasie deformacja klastera ma jeszcze jedną konsekwencję. Długotrwała obecność wielu atomów pocisku w pobliżu punktu uderzenia skutecznie blokuje emisję jakiejkolwiek molekuły PS4 w wyniku oddziaływania z atomami Ag (emisja „spod pocisku"). Na rys. 68d zostało co prawda pokazane, że kilka molekuł, znajdujących się początkowo wewnątrz obwiedni oznaczającej padający pocisku, zostało wyemitowanych. Jedną z takich molekuł zaznaczono na rys. 69c strzałką koloru białego. Jednak tak początkowo zlokalizowane molekuły są wypychane na zewnątrz z wnętrza krateru przez atomy deformującego się pocisku. Dla przypadków, w których nie dochodzi do powstania w układzie krateru, emisja tak położonych molekuł zostałaby zaliczona do mechanizmu „skoczni narciarskiej". W tym przypadku tak jednak być nie może, ponieważ molekuły są co prawda rozpędzane w wyniku oddziaływania z

atomami pocisku, lecz ich emisja następuje wskutek powstałej deformacji powierzchni, a nie w wyniku oddziaływania z blokującą drogę kolejną molekułą.

Wybór masy atomów pocisku równej 70 amu stanowi przypadek pośredni. Na rys. 67 zostało pokazane, że w takim wypadku atomy pocisku są emitowane zarówno pod dużymi, jak i niewielkimi kątami. Emisja pod kątami bliskimi 0° może być wyjaśniona, podobnie jak w przypadku większych mas atomów pocisku, formowaniem się krateru (rys. 69b), który w tym przypadku ma charakter wyłącznie tymczasowy. Jednak wciąż wiele atomów pocisku jest usuwanych z powierzchni pod wysokimi kątami. Może to być związane z większą prędkością, jaką posiadają atomy pocisku o masie 70 amu w porównaniu do atomów o masie 197 amu. Dzięki temu proces deformacji pocisku przebiega szybciej, a sam pocisk nie powoduje powstania tak głębokiego krateru jak dla największych badanych mas atomów pocisku. Sprawia to, iż w początkowej fazie tworzenia krateru, kiedy jego głębokość jest jeszcze niewielka, wiele atomów deformującego sie pocisku opuszcza układ pod znacznymi kątami. Te atomy są w stanie zapoczątkować mechanizm „skoczni narciarskiej" prowadzący do emisji molekuł leżących w bezpośrednim sąsiedztwie padającego klastera. Jednak liczba atomów pocisku przyspieszających molekuły PS4 wzdłuż powierzchni układu nie jest tak duża jak dla masy atomów pocisku równej 40 amu. Sprawia to, że liczba molekuł opuszczających układ w wyniku zadziałania mechanizmu „skoczni narciarskiej" jest mniejsza.

4.1.9. Podsumowanie

Zbadano proces emisji molekuł PS4 z cienkiej warstwy organicznej zaadsorbowanej na metalicznym podłożu, stymulowanej uderzeniem dużych, powolnych klasterów argonowych. Rozmiar (średnica) klasterów zmieniał się od 2 nm (Ar_{101}) do 12.6 nm (Ar_{27372}), a ich początkowa energia kinetyczna była wybierana z przedziału 0.1 - 50 eV/atom.

Zbadano wpływ energii kinetycznej pocisku oraz jego rozmiarów na kształt otrzymanych widm masowych, wartość współczynnika rozpylenia całych molekuł, fragmentów materiału organicznego oraz atomów podłoża. Na przykładzie pocisku Ar_{9000} zostało pokazane, że kształt otrzymanych widm masowych silnie zależał od energii przypadającej na pojedynczy atom klastera. Dla wysokich energii na atom pocisku, oddziaływanie pocisk–próbka przebiegało wg scenariusza znanego już z badań dotyczących procesu desorpcji prowadzonych przy użyciu małych klasterów, jak C_{60}. W tym wypadku atomy pocisku penetrowały w głąb próbki, prowadząc do powstania krateru i w konsekwencji do emisji wielu atomów podłoża, jak również do fragmentacji molekuł PS4. Obniżanie

energii na atom padającego klastera skutkowało spadkiem współczynnika rozpylenia pochodzącym zarówno od atomów Ag, jak i fragmentów molekuł PS4. Okazało się, że poniżej pewnej krytycznej początkowej energii pocisku, emisja ma charakter zdecydowanie różny od tej obserwowanej dla małych klasterów i pocisków monoatomowych. Wartość krytyczna pierwotnej energii pocisku zależna była od jego rozmiaru. Dla pocisków Ar_{872} oraz Ar_{2953} znaleziono, że poniżej 10 eV/atom zanikała emisja zarówno atomów podłoża, jak również nie dochodziło do fragmentacji molekuł PS4. Równocześnie bardzo silny sygnał pochodzący od całych molekuł PS4 był wciąż rejestrowany. Dla tej wartości pierwotnej energii pocisku obszar, z którego dochodziło do emisji molekuł miał kształt pierścienia, a samo podłoże było nieuszkodzone w wyniku uderzenia. Dalsza redukcja energii kinetycznej padającego klastera powodowała szybki zanik emisji także całych molekuł. Jednak nawet dla bardzo małych energii na atom pocisku obserwowano przesuwanie przez atomy pocisku molekuł PS4 na zewnątrz od miejsca uderzenia.

Wykonane animacje procesu rozpylania pokazały, że dla niewielkich energii na atom (∼5-10 eV), atomy pocisku nie mają wystarczająco dużej energii kinetycznej, aby penetrować w głąb próbki. Z tego powodu w wyniku uderzenia pocisku w podłoże, nie dochodzi do uformowania krateru. Podłoże ugina się jedynie pod wpływem uderzenia. Równocześnie padający klaster ulega wyraźnemu spłaszczeniu. W wyniku takiej deformacji klastera dochodzi do bocznego wytrysku tworzących go atomów, co prowadzi do rozpoczęcia oddziaływania atomów Ar i molekuł PS4 zlokalizowanych na brzegach obszaru, w który uderzył klaster.

W wyniku przebiegu procesu rozpylania, wyemitowane molekuły mogą osiągać znaczne prędkości. Dla przypadku uderzenia klasteru Ar_{2953} o energii 14.76 keV, sporządzone rozkłady energii kinetycznej rozpylonych całych molekuł pokazały, że w momencie przekroczenia granicy detektora niektóre molekuły PS4 posiadały energię kinetyczną przekraczającą 70 eV. To bardzo duża wartość energii kinetycznej rozpylonych molekuł, szczególnie jeśli porówna się ją z wynikami otrzymanymi przy zastosowaniu pocisku Ga czy C_{60} o podobnej energii początkowej. Uderzenia 15 keV Ga czy C_{60} prowadziły do emisji molekuł posiadających energię kinetyczną równą co najwyżej 20 eV. Ten wynik również bardzo silnie świadczy o zupełnie innym mechanizmie emisji cząstek wywołanym uderzeniem dużego powolnego klastera.

Sprawdzono czy istnienie molekuł o tak wysokich końcowych energiach kinetycznych da się wyjaśnić przy pomocy koncepcji unoszenia molekuł PS4 we wspólnym strumieniu

razem z tryskającymi na boki atomami deformującego się, w wyniku kontaktu z podłożem, pocisku. Gdyby powyższa koncepcja była słuszna, to zarówno atomy Ar, jak i molekuły PS4 powinny posiadać tą samą prędkość. Stosunek mas molekuły PS4 i atomu Ar wynosi w przybliżeniu 14. Warunek równości prędkości pokazuje, że pocisk o energii 5 eV/atom byłby zdolny do rozpędzenia molekuł do maksymalnej energii kinetycznej równej około 70 eV. Molekuły o takiej energii są emitowane. Koncepcji unoszenia molekuł w strumieniu z atomami pocisku zaprzeczają jednak sporządzone rozkłady polarne rozpylonych cząstek, jak również rozkłady prędkości. Porównanie kątów pod jakimi rozpylane są atomy Ar i molekuły PS4 pokazało, że atomy Ar są emitowane średnio pod znacznie mniejszymi kątami (50°), niż molekuły PS4 (70°). Równocześnie rozkłady prędkości rozpylonych molekuł i atomów Ar nie pokrywają się. Molekuły posiadają większe prędkości niż mające szansę oddziaływać z nimi atomy Ar. Emisja atomów argonu i molekuł PS4 zachodząca pod różnymi kątami oraz z różnymi prędkościami wykluczyła ostatecznie zasadność koncepcji unoszenia cząstek we wspólnym strumieniu z atomami pocisku. Poza tym ta koncepcja i tak nie wytłumaczyłaby, dlaczego obserwuje się trzy wyraźne maksima w rozkładach energii kinetycznej rozpylonych molekuł. Obserwowane maksima występują w okolicy bardzo niskich energii ($\sim$0 eV) oraz w pobliżu 20 i 50 eV. Istnienie tych maksimów jest związane z obserwowaną na animacjach dyskretną w czasie emisją grup molekuł PS4. Molekuły nabywające w wyniku procesu rozpylania podobną energię kinetyczną są usuwane z powierzchni w podobnym czasie od momentu uderzenia pocisku. Najszybciej próbkę opuszczają molekuły posiadające energię 50 eV i wyższą, potem molekuły posiadające pośrednie energie odpowiadające maksimum w okolicy 20 eV z rozkładu energii kinetycznej. Na samym końcu, w późnych stadiach procesu rozpylania, z powierzchni usuwane są najwolniejsze molekuły o energii kinetycznej mniejszej niż 2 eV. Wyraźny odstęp czasu dzieli emisję najszybszych, pośrednich i najwolniejszych molekuł, co skłania do refleksji, że różne są scenariusze emisji tych grup molekuł.

Końcowa energia kinetyczna wyemitowanych molekuł została powiązana z ich początkową lokalizacją na powierzchni próbki. Okazało się, że najszybsze, najwcześniej wyemitowane molekuły znajdowały się początkowo na obrzeżach obszaru ograniczonego przez padający klaster. Dalej za nimi, na zewnątrz od punktu padania pocisku, znajdowały się molekuły wyemitowane w drugiej grupie, posiadające pośrednie energie kinetyczne (2-30 eV). Jeszcze dalej za tymi cząstkami znajdowały się molekuły rozpylane z bardzo niską energią kinetyczną. Molekuły o bardzo niskiej energii kinetycznej były również usu-

wane z obszaru znajdującego się pod pociskiem. Jedna lub dwie molekuły mogły w ten sposób opuścić powierzchnię w wyniku pojedynczego uderzenia klastera Ar_{2953} o energii 14.76 keV.

Sporządzono wykresy pokazujące zmianę siły oddziaływania w czasie pomiędzy przedstawicielami molekuł o najwyższej, pośredniej i najniższej energii kinetycznej, a atomami Ar, Ag oraz pozostałymi molekułami. Pokazano, że molekuły posiadające najwyższe energie kinetyczne są rozpędzane w wyniku oddziaływania z atomami Ar. Tryskające na boki atomy deformującego się pocisku, nadają podłużną składową pędu najbliższym molekułom. W wyniku tego, molekuły zaczynają się poruszać wzdłuż powierzchni układu. Ich ruch trwa do momentu zderzenia z najbliższym sąsiadem znajdującym się na ich drodze. W wyniku zderzenia, molekuły rozpędzone przez atomy pocisku wdrapują się na sąsiadów zagradzających im drogę i opuszczają powierzchnię układu. Końcowe momenty emisji bardzo przypominają to, co obserwuje się na "skoczni narciarskiej" w momencie odbicia skoczka od progu skoczni. Stąd wzięła się nazwa opisująca emisję najszybszych molekuł — mechanizm "skoczni narciarskiej". Okazuje się, że cząstki blokujące drogę najszybszym molekułom są rozpędzane w wyniku wdrapywania na nich szybkich sąsiadów. Jednak prędkości, które uzyskują w wyniku tego oddziaływania są mniejsze niż te, które atomy Ar nadały najszybszym cząstkom. Są jednak zazwyczaj wystarczające, aby mechanizm "skoczni narciarskiej" zadziałał jeszcze raz, prowadząc do emisji molekuł z pośrednimi energiami kinetycznymi.

Opisany powyżej scenariusz emisji molekuł może być również użyty w celu wyjaśnienia pierścieniowego kształtu obszaru, z którego usuwane są molekuły. W wyniku międzycząsteczkowych oddziaływań, pierwotna energia jest dystrybuowana do coraz bardziej oddalonych molekuł. Jednakże, jeśli są one zlokalizowane zbyt daleko, transfer energii jest już mało efektywny i nie dochodzi do emisji cząstki. Jako, że ilość dostępnej energii jest porównywalna dla każdego pocisku posiadającego tą samą energię kinetyczną na atom, długość łańcucha międzycząsteczkowych oddziaływań i, w konsekwencji, grubość obszaru, z którego są usuwane molekuły powinna być zbliżona. Dlatego, wraz ze zmianą wielkości pocisku, zmieni się jedynie wewnętrzny promień obszaru warstwy organicznej, z którego emitowane są molekuły, lecz sama grubość tego pierścienia pozostaje mniej więcej stała. Ta obserwacja wyjaśnia dlaczego zaobserwowano liniową zależność pomiędzy współczynnikiem rozpylenia całych molekuł, a promieniem padającego klastera.

Molekuły emitowane są z obszaru o kształcie pierścienia leżącego na zewnątrz od obrzeży padającego pocisku. Równocześnie kilka molekuł leżących początkowo pod pociskiem może także opuścić powierzchnię. Mechanizm emisji cząstek z tego obszary próbki jest inny niż cząstek leżących na zewnątrz padającego klastera. Molekuły są usuwane z powierzchni w wyniku kolektywnej akcji atomów podłoża powracających do pierwotnego położenia. Podłoże zostało wygięte w wyniku uderzenia pocisku. W momencie usunięcia większości atomów Ar z tego rejonu układu, możliwa staje się relaksacja powierzchni. Przebiega ona jednak bardzo powoli, stąd większość molekuł z tego rejonu nie uzyska wystarczająco dużej energii, aby pokonać powierzchniową barierę potencjału i opuścić powierzchnię. Zwykle w wyniku uderzenia pocisku o energii 5 eV/atom, zaledwie jedna lub dwie molekuły są w stanie zostać wyemitowane z uwagi na powracanie wygiętej powierzchni układu do pierwotnego kształtu. Emisja molekuł z tego obszaru następuje w bardzo późnych stadiach procesu rozpylania prowadząc do emisji cząstek posiadających bardzo niewielkie energie kinetyczne.

Występowanie liniowej zależności pomiędzy energią kinetyczną rozpylonej molekuły, a jej energią wewnętrzną może stworzyć poważne problemy związane z niestabilnością molekuł wyemitowanych ze znacznymi energiami kinetycznymi. Z tego powodu przeanalizowano również zagadnienie stabilności molekuł rozpylonych pod wpływem uderzenia dużego pocisku zbudowanego z atomów Ar. Pokazano, że pocisk Ar_{2953} o energii 5 eV/atom prowadzi do emisji znacznie większej liczby molekuł wzbudzonych wewnętrznie powyżej przyjętego progu dysocjacji, niż pociski Ga, czy C_{60} posiadające tą samą całkowitą energię kinetyczną. Jednak obniżenie energii klastera Ar_{2953} do 4 eV/atom okazało się wystarczające, aby zapewnić stabilność prawie wszystkim wyemitowanym molekułom.

Dla przypadku bombardowania pociskiem Ar_{2953} o energii 5 eV/atom przeanalizowano zmianę kształtu rozkładu energii kinetycznej rozpylonych molekuł PS4 po uwzględnieniu procesu dysocjacji molekuł. Oczekiwano modyfikacji jedynie wysokoenergetycznej części rozkładu, tak jak to było obserwowane dla małych klasterów. Okazało się jednak, że nie tylko wysoko-, ale również niskoenergetyczna część widma została zmodyfikowana. Jest to dowód na to, że nie tylko molekuły posiadające wysoką energię kinetyczną uległy rozpadowi. Niestabilna okazała się również część molekuł rozpylonych z niewielkimi energiami kinetycznymi. Aby wyjaśnić tą zaskakującą obserwację, powiązano rozpylone niestabilne molekuły z ich początkową lokalizacją na powierzchni układu. Okazało się, że oprócz cząstek znajdujących się początkowo na obrzeżach obszaru ograniczonego przez padający

pocisk, dysocjacji uległy również molekuły leżące pod pociskiem. Proces transferu energii do wewnętrznych modów tych molekuł nie został zbadany dostatecznie wnikliwie, jednak wydaje się, że decydujące znaczenie ma tutaj moment spłaszczania i wgniatania molekuł w podłoże przez padający, deformujący się klaster.

Ostatnią sprawą, o której wypada wspomnieć, jest uniwersalność prezentowanego modelu emisji. Zaproponowany scenariusz emisji wyjaśnia w jaki sposób dochodzi do emisji relatywnie płaskich molekuł organicznych wchodzących w skład monowarstwy zdeponowanej na podłożu metalicznym. Jeśli molekuła będzie bardziej wystająca lub bombardowana warstwa będzie grubsza, bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy rozprężającym się pociskiem, a materiałem organicznym powinno mieć pionową składową siły skierowaną w kierunku próżni. W rezultacie oddziaływanie pomiędzy atomami Ar i molekułami organicznymi powinno bezpośrednio prowadzić do emisji materiału organicznego. W takim wypadku można by oczekiwać dalszego wzrostu współczynnika rozpylenia wraz ze wzrostem energii kinetycznej na atom pocisku, z uwagi na fakt, że więcej materiału będzie mogło być usunięte, jeśli więcej energii zostanie doprowadzonej do systemu. Emisja molekuł powinna być także wzmocniona, jeśli słabsze będą siły wiążące molekuły do podłoża. W tym przypadku można oczekiwać, że więcej molekuł z obszarów leżących pod pociskiem zostanie wyemitowanych. W rezultacie być może zmieni się również kształt strefy, z której usuwany jest materiał organiczny. Gdyby wszystkie molekuły znajdujące się początkowo pod pociskiem opuściły powierzchnię, można by mówić o kolistym kształcie tego obszaru. Gdyby tak się stało, zmieniłby się też kształt zależności pomiędzy współczynnikiem rozpylenia, a promieniem pocisku i nie można by już mówić o liniowej zależności tych dwóch wielkości.

Kolejne rozdziały niniejszej pracy poruszą zagadnienie wpływu energii wiązania molekuł do podłoża oraz pionowego ułożenia molekuł w warstwie, jako że zbadany zostanie proces emisji cząstek benzenu oraz molekuł kwasu arachidowego. Są to cząstki organiczne charakteryzujące się słabszym wiązaniem do podłoża Ag{111} (benzen) oraz większymi rozmiarami w kierunku prostopadłym oraz silniejszym kierunkowym wiązaniem (jeden punkt kontaktu) do położa (kwas arachidowy).

Należy także wspomnieć, że zaproponowany model znajduje zastosowanie jedynie w odniesieniu do pocisków zbudowanych z atomów gazów szlachetnych lub innych klasterów utworzonych przez słabo związane ze sobą atomy. Gdyby atomy pocisku były silniej związane, potrzeba by było większych energii na atom, aby występował proces bocznego

wytrysku atomów deformującego się pocisku. Zwiększenie energii na atom pocisku doprowadziłoby prawdopodobnie nie do odbicia, lecz do penetracji atomów pocisku w głąb próbki, prowadząc do powstania krateru, a co za tym idzie do emisji atomów podłoża i w konsekwencji do wystąpienia procesów znanych już z badań nad desorpcją warstw organicznych stymulowanej bombardowaniem małymi klasterami.

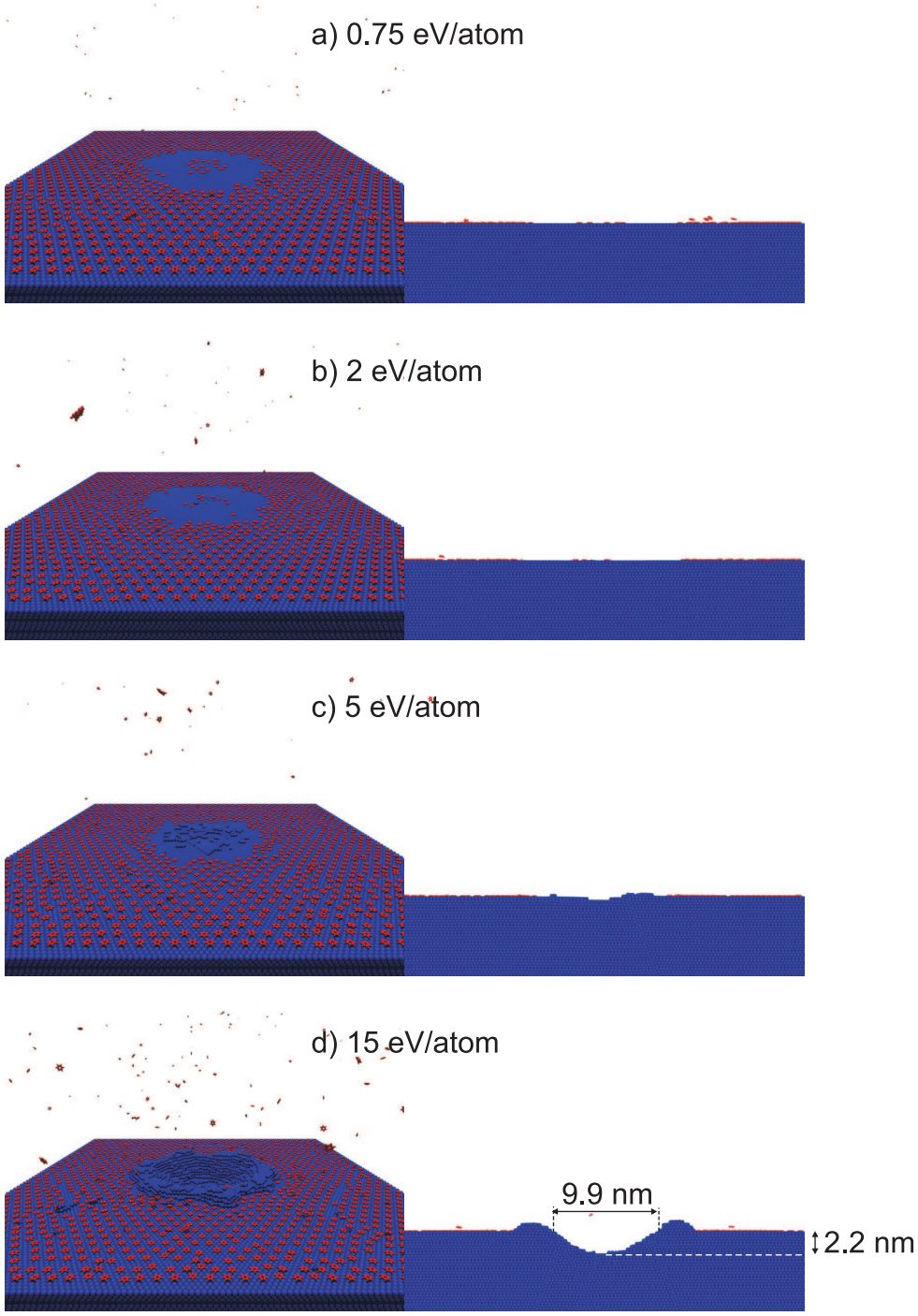
4.2. Monowarstwa benzenu

Molekuła benzenu jest przykładem cząstki organicznej znacznie słabiej związanej do podłoża srebrnego, niż omawiana w poprzednim podrozdziale molekuła PS4. Cząstka benzenu posiada też znacznie mniejszy rozmiar w porównaniu do molekuły PS4. Zatem porównanie wyników uzyskanych dla PS4 oraz danych otrzymanych w wyniku bombardowania molekuł benzenu tworzących monowarstwę na podłożu Ag{111} dostarczy cennej informacji dotyczącej wpływu energii wiązania molekuł do podłoża oraz ich rozmiarów na przebieg oraz efektywność procesu rozpylania.

4.2.1. Współczynnik rozpylenia

Na rys. 70 pokazano stan układu po 36 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{2953} o energii: a) 0.75 eV/atom, b) 2 eV/atom, c) 5 eV/atom i d) 15 eV/atom.

Dla każdego przedstawionego przypadku bardzo wyraźnie widać, że znacząca część warstwy organicznej została zaburzona uderzeniem pocisku. Dla energii pocisku równej 15 eV/atom, większość początkowej energii kinetycznej pocisku została zdeponowana w płytkim obszarze objętości próbki prowadząc do widocznego uszkodzenia podłoża i emisji wielu cząstek z układu. Duży hemisferyczny krater został uformowany w miejscu uderzenia pocisku. Stopień uszkodzenia powierzchni gwałtownie maleje, gdy redukowana jest energia kinetyczna uderzającego w podłoże klastera. Dla energii pocisku równej 0.75 eV/atom, 2 eV/atom i 5 eV/atom w strumieniu rozpylonych cząstek nie obserwuje się atomów Ag, a powierzchnia wydaje się być nienaruszona (rys. 70a i 70b) lub tylko lekko uszkodzona (rys. 70c) uderzeniem dużego klastera. Mimo tego, wciąż wiele molekuł organicznych jest usuwanych z układu i to nie tylko dla energii 2 eV/atom czy 5 eV/atom, ale również dla bardzo małych energii pocisku, jak 0.75 eV/atom. Jak zostało pokazane na rys. 70a i rys. 70c, obszar powierzchni oczyszczony z molekuł benzenu ma kształt pierścienia lub koła. Kształt tego obszaru silnie zależy od energii pocisku. Zmniejszanie energii kinetycznej



Rysunek 70: Stan końcowy układu, po czasie 36 ps, poddanego bombardowaniu pociskiem Ar_{2953} o początkowej energii kinetycznej: 0.75 eV/atom (a), 2 eV/atom (b), 5 eV/atom (c) i 15 eV/atom (d). Lewy panel prezentuje widok z ukosa badanego układu. Prawy panel przedstawia widziane z boku przecięcie próbki o szerokości 1.5 nm, wycentrowane w punkcie padania pocisku. Na wszystkich obrazkach pominięto atomy argonu w celu lepszej wizualizacji stanu powierzchni

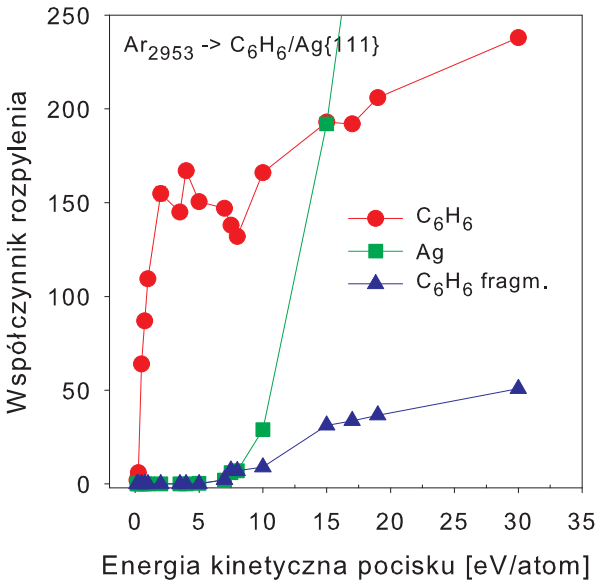
pocisku powoduje spadek liczby rozpylonych molekuł i w konsekwencji zmianę kształtu obszaru, z którego następuje emisja.

Stan układu pokazany na rys. 70 wykazuje wiele podobieństw, ale i kilka zasadniczych różnic w porównaniu do sytuacji obserwowanej dla monowarstwy PS4 (patrz rys. 36).

Dla obydwu rodzajów molekuł uszkodzenia powierzchni oraz mechanizm emisji molekuł w wyniku uderzenia pociskiem o dużej energii kinetycznej (patrz rys. 36 i rys. 70d) jest bardzo podobny do obserwowanego dla małych i średnich klasterów [MAT97], [AOK97], [SEK98], [TOY98], [AOK03], [AND04], [POS05], [CZE06b], [AOK09b]. Obserwowane różnice dotyczą przede wszystkim przypadków bombardowania pociskiem posiadającym małą (<1 eV/atom) i średnią (2-5 eV/atom) energię kinetyczną. Dla bardzo małych energii pocisku molekuły PS4 są tylko przesuwane po powierzchni „na zewnątrz" od miejsca uderzenia pocisku. Dla molekuł benzenu nawet pocisk posiadający niewielką energię kinetyczną sprawia, że wiele molekuł jest usuwanych z powierzchni układu. Inna różnica jest związana z kształtem obszaru, z którego następuje emisja cząstek. Dla energii pocisku wynoszącej 5 eV/atom cząstki benzenu są usuwane z kolistego obszaru powierzchni, podczas gdy obszar o kształcie pierścienia został znaleziony dla molekuł PS4. Obydwie te obserwacje mogą być wyjaśnione mniejszą energią wiązania molekuł benzenu do podłoża. Oczywiście, jak widać na rys. 70a i rys. 70b, w przypadku benzenu również zmiana energii kinetycznej pocisku wpływa na kształt obszaru oczyszczanego z materiału organicznego. Bardziej szczegółowa dyskusja wpływu energii pocisku oraz energii wiązania molekuł do podłoża na uzyskane wyniki zostanie przedstawiona w dalszych częściach tego rozdziału.

Zależność współczynnika rozpylenia od początkowej energii kinetycznej pocisku została pokazana na rys. 71.

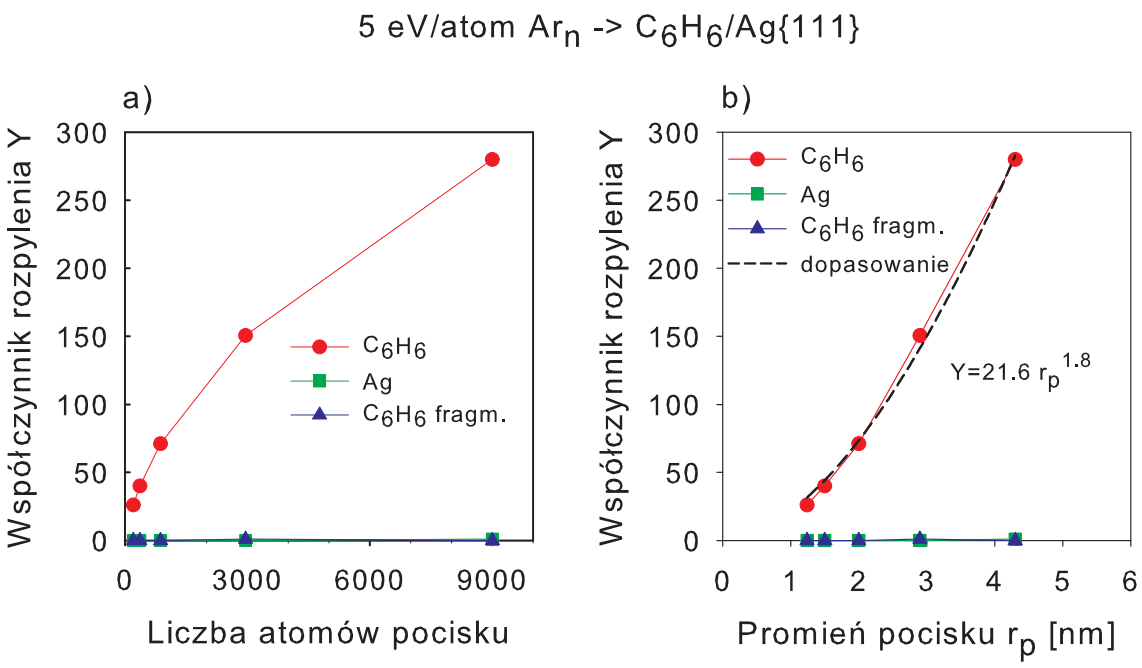
W porównaniu do monowarstwy PS4, dla molekuł benzenu próg energii, powyżej którego rozpoczyna się emisja materiału z układu jest dużo niższy. Już dla energii 0.15 eV/atom obserwowana jest emisja cząstek organicznych z układu. Początkowo, podobnie jak dla molekuł PS4, z układu usuwane są tylko całe molekuły benzenu. Ich liczba szybko rośnie wraz ze wzrostem energii pocisku. Dla energii pocisku większych niż 5 eV/atom zaczyna być obserwowana emisja atomów podłoża i fragmentów organicznych. Co ciekawe, w odróżnieniu od sytuacji obserwowanej dla molekuł PS4, emisja całych molekuł benzenu oraz fragmentów organicznych nie wydaje się nasycać w zakresie badanych energii pocisku. Prawdopodobnie wynika to z dużo mniejszej energii wiązania molekuły benzenu do podłoża, co sprawia, że możliwa jest emisja coraz dalej położonych molekuł wraz ze wzrostem energii pocisku. Dla energii pocisku przekraczającej 10 eV/atom uszkodzenia podłoża stają się znaczne. Świadczy o tym bardzo duża liczba usuniętych atomów Ag, która rośnie prawie liniowo ze wzrostem energii kinetycznej pocisku.



Rysunek 71: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł C_6H_6 (czerwone koła), fragmentów C_6H_6 (niebieskie trójkąty) oraz atomów podłoża (zielone kwadraty) od energii na atom klastera Ar_{2953}

Emisja molekuł benzenu jest bardzo efektywna. Ponad 150 całych molekuł jest emitowanych dla energii pocisku większej niż 2.5 eV/atom. Jest to około pięciokrotnie więcej niż obserwowana, dla tego samego pocisku, emisja molekuł PS4. Równocześnie liczba fragmentów organicznych jest większa dla układu z monowarstwą benzenu, jednak względny udział całych molekuł do fragmentów wypada zdecydowanie korzystniej dla benzenu. Dla cząstek PS4 stosunek masy rozpylonych całych molekuł do masy fragmentów wynosi w przybliżeniu 3:2. Dla benzenu ten stosunek jest większy i wynosi 4:1. Różnice we względnej liczbie wyemitowanych całych molekuł wynikają z mniejszych rozmiarów molekuł benzenu oraz ich słabszego wiązania do Ag, w porównaniu do molekuł PS4. Dzięki temu cząstki benzenu są bardziej „mobilne" do ruchu wzdłuż powierzchni układu, co sprawia że znacznie łatwiej je usunąć z układu niż „rozbić na kawałki".

Współczynnik rozpylenia całych molekuł benzenu zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem liczby atomów pocisku przy ustalonej energii na poszczególny jego atom. Zostało to pokazane na rys. 72a. Dla klasterów rozpatrywanych w niniejszej pracy, największy sygnał otrzymano się dla największego użytego pocisku Ar_{9000}. Oczywiście trzeba pamiętać, że podobnie jak w przypadku molekuł PS4 również i w przypadku molekuł benzenu nieustanne zwiększanie liczby atomów tworzących pocisk w pewnym momencie doprowadzi do pojawienia się procesu fragmentacji molekuł oraz widocznej erozji podłoża (patrz rys. 48a).

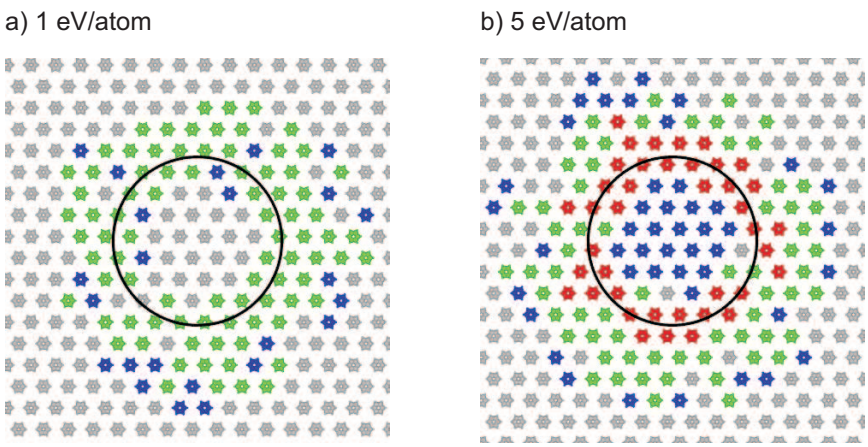


Rysunek 72: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu (czerwone koła), fragmentów (niebieskie trójkąty) oraz atomów Ag (zielone kwadraty) od: a) liczby atomów tworzących pocisk, b) promienia pocisku. Energia pocisku została ustalona na 5 eV/atom. Przerywana linia w b) oznacza dopasowanie funkcji potęgowej do danych uzyskanych dla całych molekuł benzenu

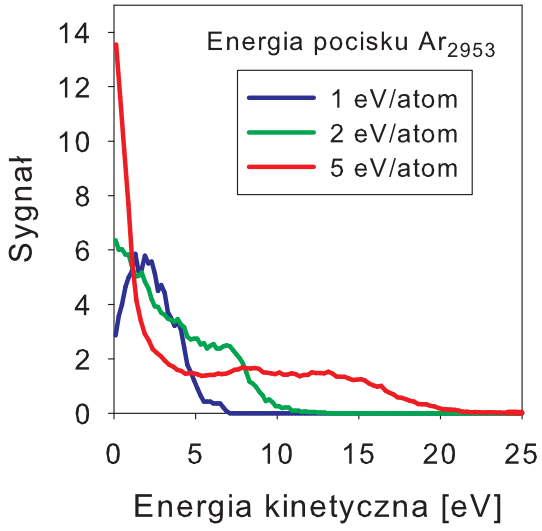
Na rys. 72b pokazano zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu od promienia uderzającego w układ pocisku. Każdy pocisk posiadał energię równą 5 eV/atom. Tutaj również zmiana współczynnika rozpylenia z promieniem pocisku jest nieliniowa, o czym przekonuje sporządzone dopasowanie przy pomocy funkcji potęgowej $Y = 21.6 \cdot r_p^{1.8}$. Ta obserwacja różni się od poczynionej dla bardziej związanych z podłożem molekuł PS4, gdzie obserwowana była liniowa zależność [RZE08A] (patrz również rys. 45). Różnica może być przypisana innym kształtom obszarów, z których molekuły PS4 i benzenu są emitowane. Na rys. 73b zostało pokazane, że pocisk Ar_{9000} o energii 5 eV/atom powoduje usuwanie molekuł benzenu z kolistego obszaru, podczas gdy dla tej samej energii pocisku Ar_{2953}, obszar o kształcie pierścienia był oczyszczany z molekuł PS4 (rys. 52).

Jednak, jak pokazuje rys. 70 oraz rys. 73a, zmniejszanie energii pocisku powoduje zmianę kształtu obszaru, z którego emitowane są molekuły benzenu. Dla energii pocisku równej i mniejszej niż 1 eV/atom jest on zbliżony do obserwowanego dla molekuł PS4.

Zmiana kształtu obszaru, z którego są emitowane molekuły benzenu istotnie modyfikuje otrzymane rozkłady energii kinetycznej. Zostały one pokazane na rys. 74. Kształt rozkładów energii kinetycznej całych molekuł benzenu zależy od energii padającego kla-



Rysunek 73: Widok z góry układu przed bombardowaniem pociskiem Ar_{2953} o energii: a) 1 eV/atom i b) 5 eV/atom. Wyemitowane molekuły benzenu zostały pokolorowane z uwagi na końcową energię kinetyczną: <2 eV - kolor niebieski; 2-10 eV - kolor zielony; >10 eV - kolor czerwony. Szarym kolorem oznaczono cząstki, które nie zostały usunięte z układu. Pocisk przedstawiono w postaci obwiedni



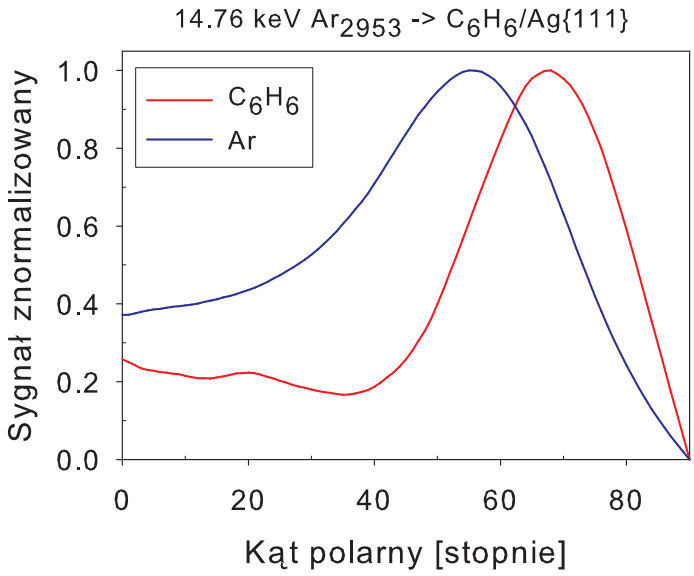
Rysunek 74: Rozkłady energii kinetycznej całych molekuł benzenu wyemitowanych z układu wskutek bombardowania klasterem Ar_{2953} o energii: 1 eV/atom (linia niebieska), 2 eV/atom (linia zielona) i 5 eV/atom (linia czerwona)

stera. Zmiana energii pocisku Ar_{2953} z 5 eV/atom poprzez 2 eV/atom do 1 eV/atom sprawia, że gwałtownie zmniejsza się liczba molekuł benzenu wyemitowanych z wysokimi oraz bardzo niewielkimi energiami kinetycznymi, a rozkład energii kinetycznej zarejestrowanych molekuł staje się bardzo wąski z wyraźnym maksimum w okolicy 2-2.5 eV. Zanik sygnału pochodzącego od cząstek benzenu wyemitowanych z bardzo niewielkimi ener-

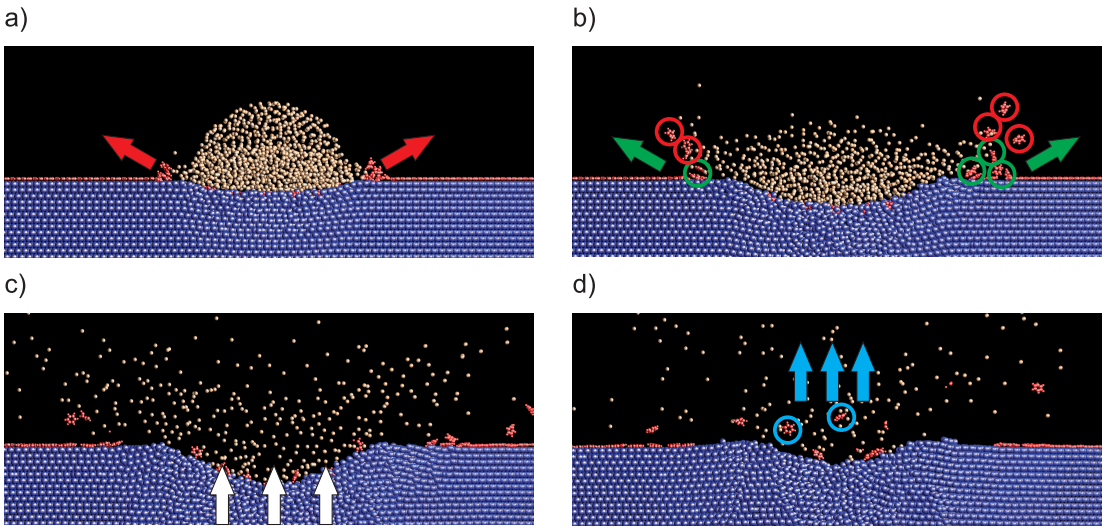
giami kinetycznymi oraz przesunięcie pików wysokoenergetycznych w kierunku niższych energii może być wyjaśnione na podstawie omawianego już wcześniej rys. 73. Molekuły zarejestrowane z najmniejszymi energiami kinetycznymi są początkowo zlokalizowane w obszarze znajdującym się pod padającym pociskiem, a także w najdalszych rejonach warstwy organicznej, z których doszło do emisji cząstek. Zmniejszanie energii padającego klastera powoduje, przede wszystkim, zanik emisji molekuł spod pocisku, co ma decydujący wpływ na wyeliminowanie z widma energii kinetycznej cząstek z energiami o wartości bliskiej 0 eV. Równocześnie zauważalnie spada liczba molekuł emitowanych z najwyższymi energiami kinetycznymi (>10 eV). Te cząstki po obniżeniu energii pocisku są emitowane z dużo mniejszymi energiami kinetycznymi. To samo dotyczy molekuł oznaczonych kolorem zielonym na rys. 73b, czyli rozpylanych z średnimi energiami kinetycznymi. To wszystko przyczynia się do wyraźnego przesunięcia się maksimum rozkładów energii kinetycznej, uzyskanych dla pocisku 2.95 keV Ar_{2953}, w stronę niższych energii.

Rozkład energii kinetycznej molekuł C_6H_6 wyemitowanych przy pomocy pocisku Ar_{2953} o energii 14.76 keV posiada cechy wspólne z rozkładem energii kinetycznej obserwowanym dla molekuł PS4 wyemitowanych z układu pod wpływem uderzenia tego samego pocisku (patrz rys. 51). W obydwu przypadkach maksimum sygnału przypada dla bardzo niskich energii, lecz równocześnie znacząca liczba molekuł jest emitowana z bardzo dużymi energiami kinetycznymi, znacznie większymi niż wynosi wartość energii wiązania molekuł do podłoża czy energii na atom pocisku. Dla benzenu cząstki o energii kinetycznej dochodzącej nawet do 20 eV są usuwane z układu. Dodatkowo molekuły benzenu są, podobnie jak cząstki PS4, emitowane pod bardzo dużymi kątami, co zostało pokazane na rys. 75.

Podobny kształt rozkładów energii kinetycznej oraz rozkładów polarnych rozpylonych molekuł PS4 i benzenu jest konsekwencją faktu, iż ten sam mechanizm jest odpowiedzialny za emisję molekuł zarówno z monowarstwy PS4, jak i benzenu. Dla molekuł benzenu został on w skrócie przedstawiony na rys. 76. Wysokoenergetyczne molekuły są usuwane z rejonów próbki znajdujących się bezpośrednio w pobliżu punktu uderzenia pocisku. Oznaczono je czerwonym kolorem na rys. 73b. Emisja tych molekuł następuje w wyniku bezpośredniego oddziaływania z odbitymi od podłoża atomami Ar. Atomy pocisku biorą udział w rozpędzaniu molekuł, co sprawia, że prędkości rozpylonych cząstek są w pewien sposób powiązane z prędkością atomów Ar. Mniejsza masa oraz energia wiązania do podłoża sprawiają, że molekuły benzenu są usuwane z układu z mniejszymi energiami kinetycznymi, niż cięższe oraz silniej związane do podłoża molekuły PS4. Dalej położone



Rysunek 75: Znormalizowany do maksimum rozkład polarny rozpylonych, w wyniku uderzenia pocisku 14.76 keV Ar_{2953}, molekuł PS4 oraz atomów Ar



Rysunek 76: Widok z boku przecięcia układu o grubości 1.5 nm przedstawiający przebieg procesu rozpylania molekuł benzenu przy pomocy pocisku 14.76 keV Ar_{2953}: a) deformacja pocisku w momencie uderzenia w podłoże, oddziaływanie atomów pocisku z cząstkami C_6H_6 prowadzi do emisji molekuł o najwyższych energiach kinetycznych (oznaczonych czerwoną strzałką); b) oddziaływanie C_6H_6-C_6H_6 prowadzi do emisji molekuł z pośrednimi energiami kinetycznymi (zielona strzałka); c) i d) powracanie podłoża do położenia równowagi decyduje o emisji molekuł o najniższych energiach kinetycznych (niebieskie strzałki). Przy pomocy obwiedni zaznaczono molekuły rozpylone z najwyższymi (kolor czerwony), pośrednimi (zielony) i najniższymi (niebieski) energiami kinetycznymi

cząstki C_6H_6 są wprawiane w ruch w wyniku oddziaływania z sąsiednią molekułą. Im dalej od miejsca uderzenia pocisku znajdują się molekuły, tym są one słabiej rozpędzane,

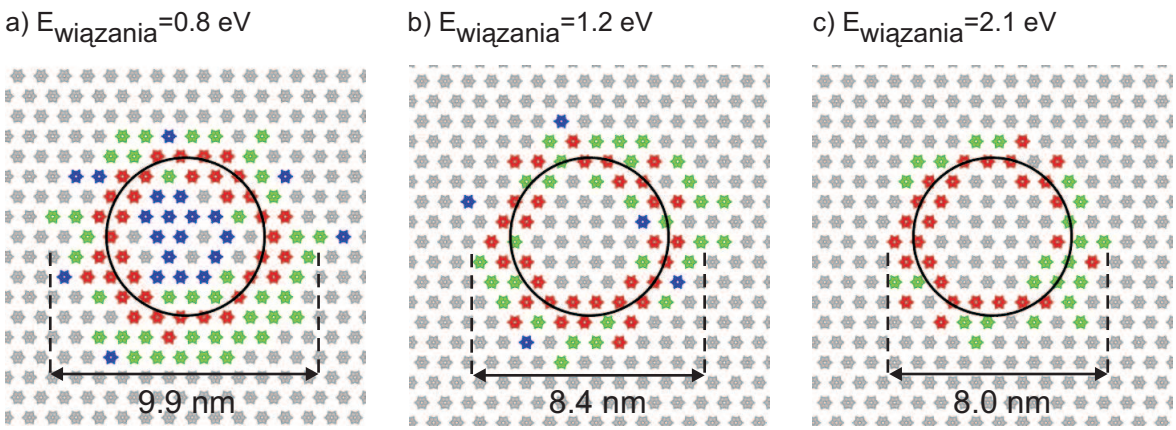
co sprawia, że jeśli zostaną wyemitowane, to ich końcowa energia kinetyczna jest niższa. Z kolei molekuły posiadające najniższe energie kinetyczne, zlokalizowane początkowo w obszarze znajdującym się pod padającym pociskiem, są usuwane z układu w wyniku oddziaływania z atomami podłoża. W wyniku uderzenia dużego pocisku argonowego podłoże zostaje silnie zaburzone. Nawet jeśli w układzie nie dojdzie do powstania krateru, to jednak podłoże jest silnie uginane przez napierające atomy pocisku. Późniejsze powracanie podłoża do pierwotnej postaci powoduje emisję molekuł z tego obszaru. Z uwagi na niewielką energię wiązania molekuł benzenu do srebra, większość z molekuł spod pocisku jest emitowana w wyniku relaksacji podłoża.

Zmniejszanie energii kinetycznej pocisku sprawia, że podłoże nie jest już tak wyraźnie uginane i w związku z tym oddziaływanie pomiędzy relaksującym podłożem, a molekułami benzenu jest dużo słabsze, prowadząc do mniejszej emisji z obszaru spod pocisku. Dodatkowo, mniej zaburzone podłoże dużo szybciej powraca do pierwotnego kształtu, co sprawia, że emisja molekuł niskoenergetycznych może być blokowana z uwagi na obecność „chmury" atomów Ar, które nie zdążą opuścić powierzchni układu.

4.2.2. Energia wiązania

Aby zbadać wpływ energii wiązania na efektywność procesu rozpylania molekuł benzenu, energię wiązania molekuł benzenu zmieniano od wartości 0.4 eV do 4.0 eV [RZE09A]. Zmiana energii wiązania została zrealizowana następująco. Energia wiązania cząstki organicznej do podłoża jest sumą energii potencjalnej oddziaływania atomów wchodzących w skład cząstki z atomami podłoża. Zatem zwiększając x-krotnie wielkość oddziaływania C/H–Ag można x-krotnie zwiększyć energię wiązania molekuły do podłoża. Dla potencjału Lennarda-Jonesa (patrz 2.4.1) użytego do opisu oddziaływania molekuł z podłożem Ag informację o tym, jak duże jest przyciągające oddziaływanie pomiędzy atomami dostarcza parametr ϵ. Modyfikacja wartości tego parametru pozwala zatem uzyskać żądaną energię wiązania molekuły do podłoża. Dla każdej wybranej wartości energii wiązania molekuł benzenu do podłoża wykonano po jednym uderzeniu pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}.

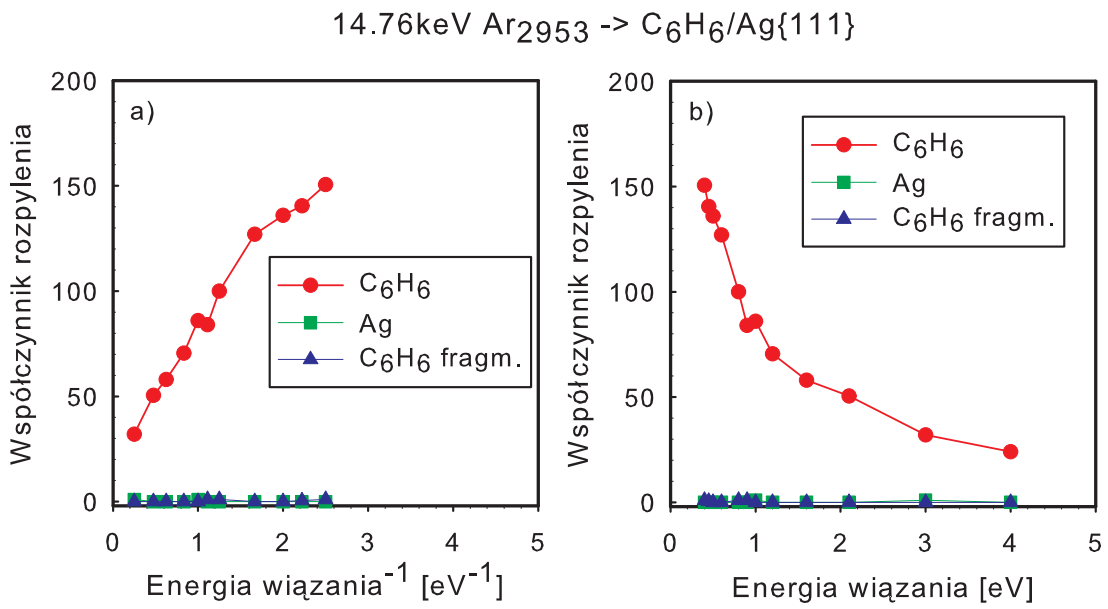
Analizę wyników rozpoczęto od określenia wpływu energii wiązania na rozmiar i kształt obszaru, z którego dochodzi do emisji molekuł benzenu. Na rys. 77 pokazano początkowe położenia usuniętych z układu molekuł C_6H_6 dla trzech różnych wyborów energii wiązania: a) 0.8 eV, b) 1.2 eV i c) 2.1 eV. Molekuły zostały pokolorowane z uwagi na ich końcową energię kinetyczną. Otrzymane wyniki porównano z danymi otrzymanymi dla tablicowej wartości energii wiązania zaprezentowanymi na rys. 73b. Sam mechanizm



Rysunek 77: Początkowe położenia rozpylonych molekuł benzenu dla różnych energii wiązania benzenu do podłoża: a) 0.8 eV, b) 1.2 eV i c) 2.1 eV. Molekuły wyemitowane w wyniku uderzenia klastera 14.76 keV Ar_{2953} pokolorowano w zależności od końcowej energii kinetycznej: 0-1 eV - kolor niebieski; 1-10 eV - kolor zielony; >10 - kolor czerwony). Porównaj z rys. 73b, na którym pokazano sytuację dla tablicowej wartości energii wiązania 0.4 eV

emisji cząstek benzenu nie zmienia się wraz ze zmianą energii wiązania benzenu, choć oczywiście, jak pokazano na rys. 77, efektywność emisji wyraźnie zależy od siły oddziaływania molekuł z podłożem. Dla energii wiązania równej 0.8 eV zaobserwowano powolne zanikanie emisji molekuł spod pocisku. W miarę dalszego wzrostu energii wiązania, obszar emisji zmniejsza się i zmienia swój kształt z kolistego (rys. 73b) na pierścieniowy (rys. 77c). Ta obserwacja dowodzi, że podobny kształt obszaru emisji obserwowany dla cząstek PS4 (patrz rys. 36 oraz rys. 52) może być całkowicie utożsamiany z większą energią wiązania molekuł do podłoża. Interesującym spostrzeżeniem jest brak emisji molekuł benzenu z uwagi na relaksację powierzchni na rys. 77c, podczas gdy analogiczna emisja jest obserwowana dla molekuł PS4 (rys. 52). Wydaje się, że wpływ na to ma różny rozmiar oraz kształt obydwu badanych cząstek organicznych. Mniejszy rozmiar molekuł benzenu sprawia, że ich wiązanie do podłoża jest bardziej przestrzennie zlokalizowane, ponieważ wynika z oddziaływania z mniejszą liczbą atomów Ag. Tym samym emisja cząstek benzenu jest bardziej wrażliwa na zmianę energii wiązania, gdyż mniej atomów powracającego do równowagi podłoża oddziałuje na zasadzie „trampoliny" (patrz rys. 76c i d) z pojedynczą cząstką C_6H_6.

Zredukowanie powierzchni obszaru, z której następuje emisja molekuł, sugeruje istnienie malejącej zależności współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu od ich energii wiązania do podłoża. Na rys. 78a) zostało pokazane, że współczynnik rozpylenia jest odwrotnie proporcjonalny do energii wiązania, co umożliwia stosunkowo łatwe przewidywanie wartości współczynnika rozpylenia dla dowolnej energii wiązania benzenu do podłoża.



Rysunek 78: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu, atomów podłoża oraz fragmentów organicznych w zależności od: a) odwrotności energii wiązania molekuł benzenu, b) energii wiązania molekuł benzenu dla bombardowania pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}

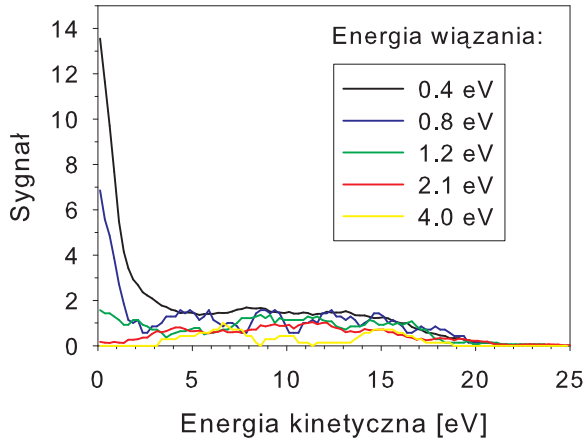
Jeśli natomiast te same dane przedstawi się w postaci zależności $Y(E_{WIĄŻ})$ tak jak na rys. 78, to okaże się, że istnieją dwa trendy opisujące zmianę współczynnika rozpylenia od energii wiązania. Dla niewielkich energii wiązania, wzrost jej wartości powoduje szybki spadek liczby rozpylonych molekuł C_6H_6, podczas gdy jedynie niewielkie zmiany współczynnika rozpylenia towarzyszą modyfikacji energii wiązania powyżej wartości 1.2 eV.

Informacje zawarte na rys. 73b, rys. 77 i rys. 78 wskazują, że spadek współczynnika rozpylenia w rejonie niewielkich energii wiązania może być utożsamiany z osłabieniem emisji molekuł zlokalizowanych poniżej padającego pocisku. Emisja molekuł z tego rejonu próbki jest bardzo wrażliwa nawet na niewielką zmianę energii wiązania, dlatego początkowo współczynnik rozpylenia bardzo szybko maleje ze wzrostem siły wiązania molekuł do podłoża. Całkowity zanik emisji materiału organicznego z obszarów znajdujących się pod pociskiem sprawia, że na zmianę wartości współczynnika rozpylenia wpływa już tylko zmiana efektywności mechanizmu „skoczni narciarskiej" decydująca o ilości usuniętych molekuł z dalej położonych obszarów układu. Z informacji zawartych na rys. 77 i rys. 78 wynika, że emisja dalej zlokalizowanych molekuł dużo słabiej zależy od ich energii wiązania do podłoża, niż ma to miejsce dla emisji „spod pocisku". Decyduje o tym większa dynamika cechująca mechanizm „skoczni narciarskiej" — cząstki organiczne wyemitowane wskutek działania tego mechanizmu posiadają znacznie większe energie kinetyczne,

niż molekuły rozpylone z uwagi na mechanizm „trampoliny". Dzięki temu zanim ustanie emisja z obszarów położonych „na zewnątrz" od miejsca uderzenia pocisku, to prawdopodobnie najpierw jest obniżana energia kinetyczna molekuł rozpylanych z tych rejonów próbki. Prawdziwość ostatniego stwierdzenia nie może zostać zweryfikowana na podstawie danych przedstawionych na rys. 77 z uwagi na przyjętą formę ich prezentacji. Aby dokładniej zweryfikować hipotezę zakładającą spadek energii kinetycznej rozpylonych molekuł benzenu ze wzrostem energii wiązania, konieczne jest sporządzenie zależności rozkładów energii kinetycznej wyemitowanych cząstek od ich energii wiązania do podłoża.

4.2.3. Rozkłady energii kinetycznej

Rozkłady energii kinetycznej rozpylonych całych molekuł benzenu w zależności od energii wiązania benzenu do podłoża zostały pokazane na rys. 79. W miarę wzrostu energii wiązania intensywność zarówno nisko- jak i wysokoenergetycznej części rozkładów została zredukowana. Jednak, jest sprawą oczywistą, że niskoenergetyczna część rozkładów jest dużo bardziej wrażliwa na zmianę energii wiązania. Podczas, gdy zmiana energii wiązania z 0.4 eV do 2.1 eV powoduje redukcję wysokoenergetycznej części sygnałów o około 50%, to taka sama zmiana energii wiązania całkowicie eliminuje niskoenergetyczną część widma. Ta obserwacja stanowi potwierdzenie hipotezy mówiącej o szybkim spadku sygnału na rys. 78 z uwagi na spadek efektywności emisji niskoenergetycznych molekuł.



Rysunek 79: Rozkłady energii kinetycznej rozpylonych molekuł benzenu w zależności od energii wiązania benzenu do podłoża Ag

4.2.4. Podsumowanie

Zbadano proces emisji molekuł benzenu tworzących monowarstwę na powierzchni kryształu srebra Ag{111}. Emisja materiału organicznego stymulowana była uderzeniem: pocisków Ar_n o energii 5 eV/atom oraz klastera Ar_{2953} o energii 0.1-30 eV/atom celem

zbadania wpływu rozmiaru pocisku oraz energii na atom pocisku na efektywność procesu rozpylania cząstek organicznych słabo związanych do podłoża, których przykładem jest benzen. Otrzymane wyniki porównano z danymi uzyskanymi dla układu z monowarstwą silniej związanych do podłoża molekuł PS4. Zaobserwowane różnice w procesie rozpylania molekuł PS4 i benzenu odniesiono do różnic w rozmiarze oraz energii wiązania do podłoża występujących pomiędzy tymi molekułami. W celu rozdzielenia wpływu wielkości cząstki organicznej oraz siły jej wiązania do srebra, modyfikowano energię wiązania molekuły benzenu do podłoża w zakresie 0.4-4.0 eV, a następnie tak otrzymany układ bombardowano pociskiem 14.76 keV Ar_{2953}.

Pokazano, że zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu, atomów Ag oraz fragmentów organicznych od energii na atom pocisku posiada wiele podobieństw, ale i kilka zasadniczych różnic w porównaniu do tego, co obserwowano dla molekuł PS4. Proces emisji całych molekuł benzenu oraz PS4 występuje już dla bardzo niewielkich energii padającego klastera. Dla benzenu znaleziona energia kinetyczna pocisku, przy której rozpoczyna się proces emisji molekuł wynosi około 0.1 eV, dla PS4 jest to energia około 1 eV/atom dla pocisku Ar_{2953}. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż znalezione progowe wartości energii pocisku na emisję materiału organicznego są zdecydowanie niższe niż wynosi energia wiązania badanych molekuł do podłoża. Możliwość emisji molekuł nawet dla tak niewielkich energii pocisku zawdzięcza się unikalnym możliwościom dużych klasterów Ar_n, w których kolektywne działanie wielu atomów Ar sprawia, że możliwa jest emisja materiału organicznego bez równoczesnego uszkodzenia cząstek organicznych i/lub podłoża.

Proces emisji molekuł benzenu jest bardzo efektywny. Nawet 150-200 cząstek benzenu może zostać usuniętych z układu w wyniku pojedynczego uderzenia klastera Ar_{2953}. Jest to wynik dużo wyższy niż uzyskany dla analogicznego pocisku w przypadku molekuł PS4, gdzie nieco ponad 30 molekuł było emitowanych. Różnica została wytłumaczona inną energią wiązania molekuł PS4 i C_6H_6 do podłoża, a także mniejszymi rozmiarami molekuły benzenu, co decyduje o tym, że więcej molekuł ma szanse znajdować się w rejonie uderzenia pocisku.

Emisja atomów podłoża oraz fragmentacja cząstek organicznych rozpoczyna się dla obydwu badanych systemów przy podobnej energii pocisku, 5-10 eV/atom. Liczba usuwanych z układu atomów Ag bardzo szybko rośnie z energią pocisku, podczas gdy emisja fragmentów organicznych wysyca się w przypadku PS4 przy energii klastera około

20 eV/atom, a dla benzenu rośnie powoli. Udział masy całych molekuł do masy fragmentów jest jednak znacznie wyższy dla cząstek benzenu, czego powodem może być mniejszy rozmiar oraz energia wiązania molekuł benzenu do powierzchni próbki.

Zmiana współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu w zależności od promienia padającego klastera, o energii 5 eV/atom, ma charakter bardziej kwadratowy niż liniowy. Sugeruje to inny niż dla molekuł PS4 kształt obszaru, z którego dochodzi do emisji molekuł C_6H_6. Molekuły benzenu są usuwane z kolistego obszaru podczas, gdy obszar o kształcie pierścienia został znaleziony dla cząstek PS4. Kształt obszaru, z którego dochodziło do emisji cząstek benzenu był zależny od energii wiązania benzenu do podłoża oraz od energii padającego pocisku. Wzrost energii wiązania lub obniżenie energii klastera sprawiało, że emisja molekuł następowała z obszaru o kształcie coraz bardziej zbliżonym do pierścienia.

Kształty rozkładów energii kinetycznej oraz polarnych rozkładów kątowych wyemitowanych molekuł benzenu są bardzo podobne do obserwowanych wcześniej dla molekuł PS4. Wizualizacja procesu rozpylania molekuł benzenu sugeruje istnienie tych samych mechanizmów odpowiedzialnych za usuwanie cząstek z układu, które zostały znalezione dla PS4.

Zmiana energii wiązania molekuł benzenu do podłoża wpływa na efektywność emisji. Początkowo współczynnik rozpylenia zmienia się szybko wraz ze wzrostem energii wiązania. Dla dalszego wzrostu energii wiązania liczba wyemitowanych molekuł słabo zmienia się z energią wiązania. Sporządzone rozkłady energii kinetycznej potwierdzają, że najbardziej czuła na siłę wiązania molekuł do podłoża jest emisja niskoenergetycznych cząstek z obszarów znajdujących się pod padającym pociskiem.

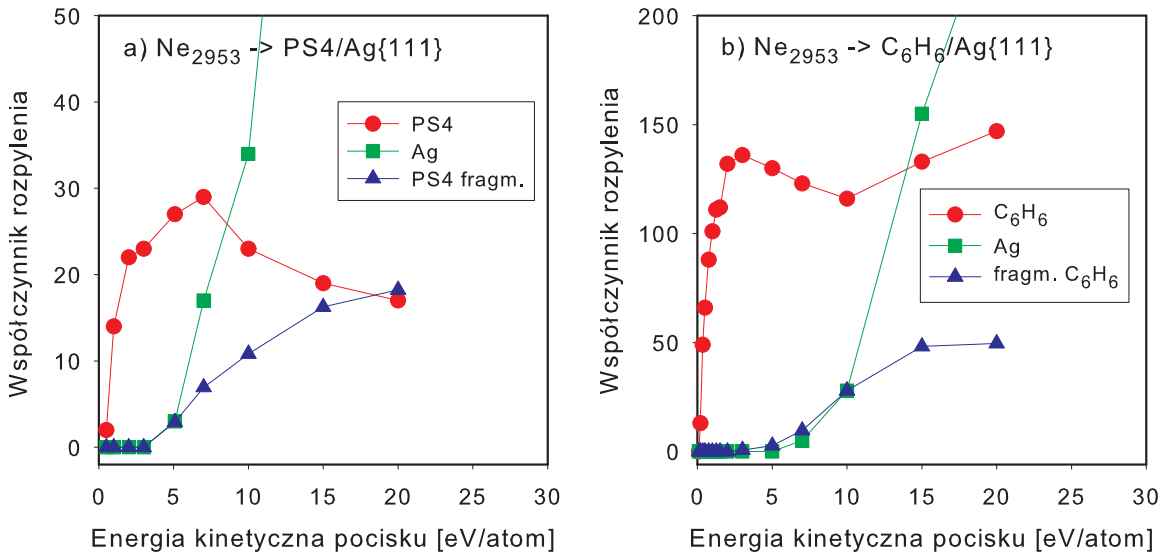
4.3. Bombardowanie pociskiem neonowym

W rozdziale 4.1.8 zauważono, że analiza wpływu parametrów pocisku na przebieg oraz efektywność procesu rozpylania nie musi ograniczać się tylko do jego rozmiaru, energii kinetycznej oraz kąta padania. Można zbadać także wpływ masy atomów pocisku na uzyskiwane wyniki. W tamtym rozdziale przedstawiono analizę dotyczącą sztucznej zmiany masy atomów tworzących klaster. W tym rozdziale zostanie przeanalizowana natomiast druga możliwość uwzględnienia innej masy atomów pocisku, a mianowicie użycie w tym celu zupełnie innych atomów. Temat pracy zakłada użycie atomów gazów szlachetnych, stąd też wybór padł na atom neonu. Bombardowanie klasterem Ne_n rożni się istotnie od

przypadków związanych z bombardowaniem klasterami argonowymi. Nie tylko z uwagi na masę atomów, lecz przede wszystkim na potencjał oddziaływania (patrz tabela 2).

W tym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki dotyczące współczynnika rozpylenia oraz energii kinetycznej molekuł organicznych wyemitowanych z układów cienkowarstwowych zbudowanych z molekuł PS4 i C_6H_6 zdeponowanych na podłożu srebrnym. W celu zbadania wpływu zmiany typu pocisku na efektywność desorpcji molekuł PS4 i benzenu wykonano po jednym uderzeniu pociskiem Ne_{2953} o energiach na atom z przedziału 0-20 eV. Więcej trajektorii obliczono dla energii pocisku 1 eV/atom oraz 5 eV/atom celem sporządzenia rozkładów energii kinetycznej rozpylonych cząstek organicznych.

Na rys. 80 pokazano zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł organicznych, fragmentów materiału organicznego oraz atomów podłoża od energii pocisku Ne_{2953} uderzającego w układ pokryty a) monowarstwą PS4 i b) monowarstwą benzenu. Otrzymane wyniki zostały porównane z danymi uzyskanymi dla pocisku Ar_{2953} w części 4.1.3 i 4.2.1.



Rysunek 80: Zmiana współczynnika rozpylenia: a) całych molekuł PS4 (czerwone koła), atomów Ag (zielone kwadraty) oraz fragmentów molekuł PS4 (niebieskie trójkąty), oraz b) całych molekuł benzenu (czerwone koła), atomów Ag (zielone kwadraty) oraz fragmentów molekuł benzenu (niebieskie trójkąty) w zależności od energii na atom pocisku Ne_{2953}

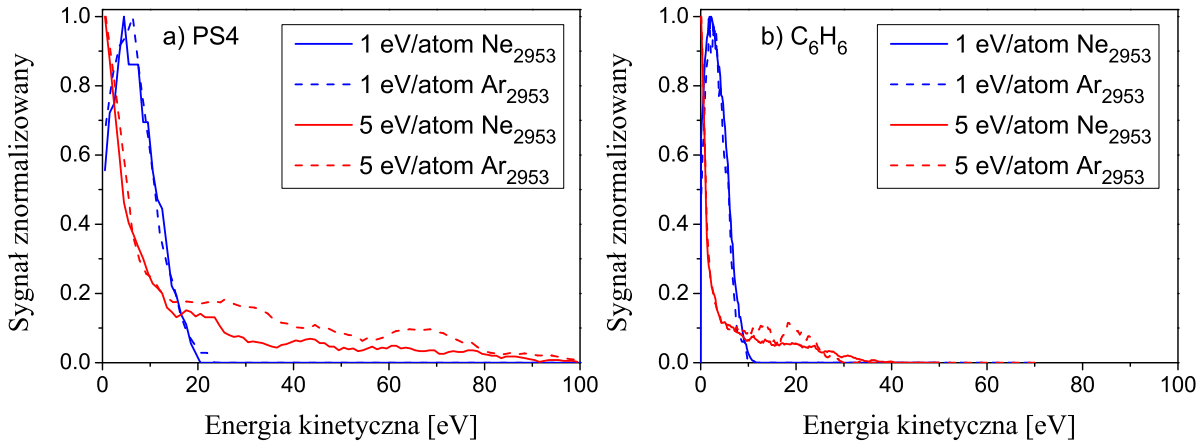
Efektywność emisji materiału organicznego oraz atomów podłoża z układu pokrytego monowarstwą PS4 pod wpływem uderzenia pocisku Ne_{2953} jest bardzo podobna do sytuacji obserwowanej dla pocisku Ar_{2953}, która została pokazana na rys. 42. Jedna z różnic jest taka, że dla pocisku Ne_{2953} proces fragmentacji oraz emisji atomów podłoża rozpoczyna się wcześniej, tzn. dla mniejszej energii na atom pocisku, niż ma to miejsce w przypadku

argonu. Dla energii na atom mniejszych niż 15 eV/atom pocisk Ne_{2953} powoduje emisję większej liczby atomów podłoża. Dla wyższych energii pocisku, to klaster Ar_{2953} usuwa z układu większą liczbę atomów Ag (niepokazane). Występowanie tak nieintuicyjnej na pierwszy rzut oka zależności współczynnika rozpylenia atomów podłoża od energii i masy padającego pocisku zostało zaobserwowane również w pracy [AOK03]. Przy pomocy modelowania komputerowego badano w niej stopień uszkodzenia powierzchni krzemu w wyniku uderzenia pocisków Ne_{10000}, Ar_{10000} i Xe_{10000}. Pokazano, że dla energii pocisku równej 20 keV, pocisk zbudowany z najlżejszych atomów (Ne_{10000}) spowodował największe uszkodzenia powierzchni. Zmniejszenie rozmiaru klasterów do 1000 atomów przy zachowaniu tej samej całkowitej energii kinetycznej pocisku, odpowiadające zwiększeniu energii na atom pocisku, spowodowało natomiast, że najcięższy klaster Xe_{1000} dokonał największych uszkodzeń w podłożu.

Dla molekuł benzenu nie stwierdzono widocznych różnic w zachowaniu współczynnika rozpylenia materiału organicznego pomiędzy bombardowaniem pociskiem argonowym, a neonowym. Emisja molekuł benzenu pod wpływem uderzenia pociskiem Ne_{2953} jest oczywiście mniej wydajna z uwagi na mniejszą masę atomów Ne w porównaniu do masy atomów Ar, jednak sam charakter zmian współczynnika rozpylenia całych molekuł oraz fragmentów wraz ze zmianą energii na atom pocisku pozostaje mniej więcej podobny.

Znaleziony w 4.1.7 mechanizm emisji molekuł PS4 wyklucza unoszenie materiału organicznego we wspólnym strumieniu razem z odbitymi od podłoża atomami pocisku. Dlatego końcowe wartości prędkości atomów pocisku oraz molekuł organicznych nie są porównywalne. Tym niemniej zauważono, że w pewnym stadium emisji molekuły są rozpędzane w wyniku oddziaływania z atomami pocisku. Można więc oczekiwać występowania wpływu początkowej prędkości atomów pocisku na końcową energię kinetyczną wyemitowanych molekuł PS4 i C_6H_6. Szczególnie w odniesieniu do maksymalnych obserwowanych energii cząstek organicznych. Aby zweryfikować czy faktycznie początkowa prędkość atomów pocisku wpływa w konkretny sposób na energie kinetyczne rejestrowanych molekuł, sporządzono rozkłady energii kinetycznej wyemitowanych molekuł PS4 oraz benzenu. Molekuły zostały usunięte z układu pod wpływem bombardowania pociskiem Ne_{2953} o energii 1 eV/atom oraz 5 eV/atom. Otrzymane wyniki porównano z danymi uzyskanymi dla pocisku Ar_{2953} o takich samych energiach. Wyniki porównywano po pomnożeniu przez $\sqrt{2}$ energii wszystkich zarejestrowanych, pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{2953}, molekuł PS4 i benzenu. Zrobiono tak z uwagi na fakt, iż atomy Ne są około dwa razy lżejsze od

atomów Ar. Zatem, aby początkowa energia kinetyczna obydwu klasterów była taka sama, prędkość atomów Ne musi być $\sqrt{2}$ razy większa, niż prędkość atomów Ar. Stąd, aby móc porównać rozkłady energii kinetycznej molekuł wyemitowanych przez pociski posiadające taką samą prędkość, trzeba pomnożyć przez $\sqrt{2}$ energię kinetyczną molekuł PS4 i benzenu wyemitowanych w wyniku bombardowania układu klasterem Ar_{2953}. Zgodność sporządzonych w ten sposób rozkładów energii kinetycznej molekuł organicznych dla pocisku Ar_{2953} oraz Ne_{2953} będzie świadczyła o istnieniu zależności pomiędzy energią kinetyczną rejestrowanych cząstek, a początkową prędkością atomów pocisku. Na rys. 81 przedstawiono porównanie znormalizowanych do maksimum rozkładów energii kinetycznej wyemitowanych molekuł benzenu oraz PS4. Dla obydwu analizowanych typów molekuł, widać bardzo



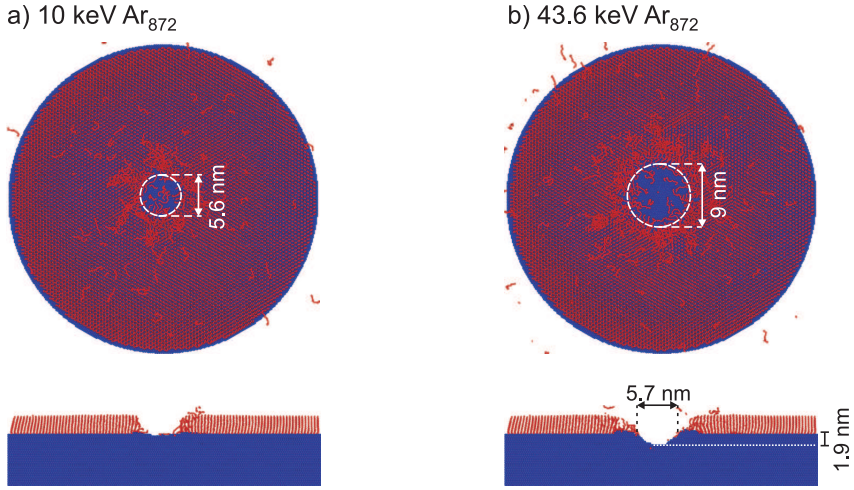
Rysunek 81: Znormalizowane do maksimum rozkłady energii kinetycznej molekuł PS4 (a) oraz molekuł benzenu (b), wyemitowanych z układu pod wpływem uderzenia pocisków Ne_{2953} i Ar_{2953} o energii 1 eV/atom i 5 eV/atom. Energie kinetyczne molekuł wyemitowanych przy pomocy pocisku Ar_{2953} zostały pomnożone przez $\sqrt{2}$ — patrz opis w tekście

dobrą zgodność rozkładów dla energii klasterów 1 eV/atom. Dla 5 eV/atom rozkłady przestają być zgodne, szczególnie w obszarze wysokich energii kinetycznych. Przyznać jednak należy, że różnice nie są dramatycznie duże. Powyższe obserwacje skłaniają więc do podsumowania mówiącego, że początkowa prędkość atomów pocisku ma duży wpływ na końcową energię kinetyczną wyemitowanych molekuł organicznych, zarówno silnie, jak i słabo związanych do podłoża.

4.4. Monowarstwa kwasu arachidowego

Monowarstwa kwasu arachidowego osadzona na podłożu Ag jest przykładem systemu znacząco różniącego się od monowarstwy złożonej z molekuł polistyrenu czy benzenu. Warstwa kwasu arachidowego jest strukturą zbudowaną z długich, dobrze zorganizowanych, gęsto upakowanych liniowych molekuł zorientowanych pionowo w stosunku do podłoża. Różnice wynikają zatem zarówno z kształtu pojedynczej molekuły kwasu arachidowego, jak również ze sposobu utworzenia przez nie warstwy, która jest grubsza niż w przypadku wcześniej badanych układów. Energia wiązania tych molekuł w jest podobna do energii wiązania molekuł PS4 do podłoża i znacznie większa niż energia wiązania cząstek benzenu. Jednak z uwagi na gęste ułożenie molekuł AA w warstwie, wartość energii wiązania wynika nie tylko z oddziaływania z podłożem, ale również z sąsiednimi molekułami. Dodatkową uwagę należy zwrócić na fakt, iż molekuła AA wiąże się z podłożem przez jeden punkt kontaktu. Jest to zatem wiązanie silnie kierunkowo zlokalizowane. Powyższe czynniki sprawiły, że bardzo ciekawe wydało się sprawdzenie czy znaleziony w 4.1.7 mechanizm emisji molekuł organicznych będzie miał zastosowanie w niniejszym przypadku oraz jakie wystąpią różnice w przebiegu procesu rozpylania cząstek kwasu arachidowego. W tym celu wykonano obliczenia 1 trajektorii dla przypadków bombardowania układu jednowarstwowego pociskiem Ar_{872} o energii 5-50 eV/atom.

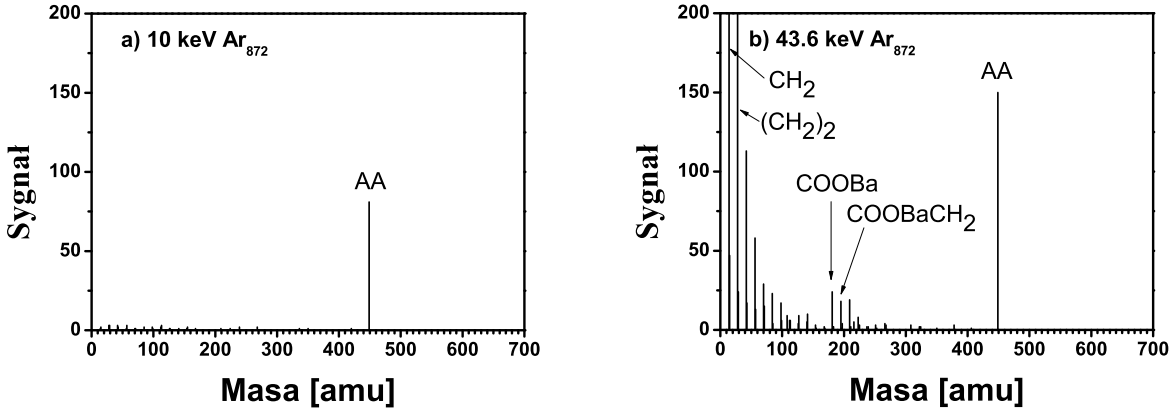
4.4.1. Widma masowe



Rysunek 82: Widok z góry oraz widok z boku (przecięcie o grubości 1.5 nm) układów z monowarstwą AA bombardowanych pociskiem: a) 10 keV Ar_{872} oraz b) 43.6 keV Ar_{872}. W obydwu przypadkach pocisk został skierowany pod kątem 0° w stosunku do normalnej do podłoża. Białą linią zaznaczono obszary, z których został usunięty materiał organiczny

Analizę widm masowych przeprowadzono dla przypadku bombardowania układu pociskiem Ar_{872} o energii kinetycznej równej 10 keV i 43.6 keV. Wybór takich energii początkowych klastera podyktowany był chęcią przedyskutowania wyników uzyskanych w wyniku bombardowania pociskiem posiadającym „małą" oraz „dużą" energię kinetyczną. Należy pamiętać, że sposób ułożenia molekuł AA w warstwie oraz siła ich wiązania do podłoża sprawiają, że aby doprowadzić do emisji molekuł AA należy użyć pocisków posiadających większe energie kinetyczne, niż to miało miejsce w przypadku molekuł PS4 czy benzenu.

Na rys. 82 pokazano stan układu po czasie 36 ps od momentu uderzenia pocisku Ar_{872} o energii 10 keV i 43.6 keV. Widać, że obydwa pociski dokonują znacznych zniszczeń w warstwie organicznej. Obszar „wyczyszczony" z cząstek kwasu arachidowego ma kształt kolisty — wszystkie molekuły znajdujące się początkowo pod padającym pociskiem zostały usunięte z tego rejonu próbki. Uszkodzenia powierzchni dla pocisku o energii 10 keV są niewielkie. Z kolei pocisk o energii 43.6 keV prowadzi do znacznego uszkodzenia powierzchni układu, duży hemisferyczny krater tworzy się w miejscu uderzenia pocisku.



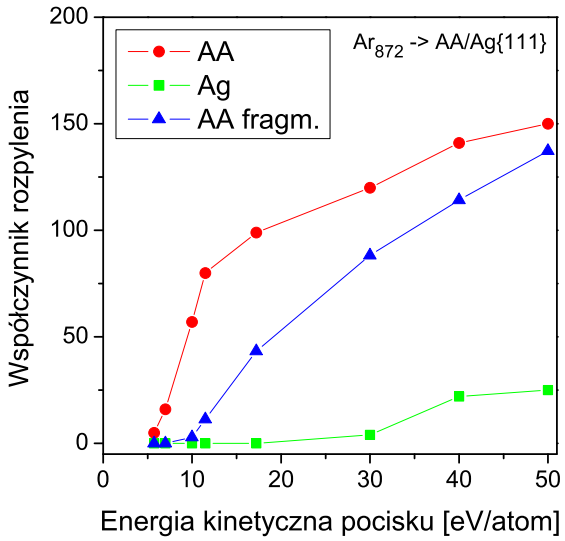
Rysunek 83: Widma masowe uzyskane dla uderzenia pociskiem: a) 10 keV Ar_{872} oraz b) 43.6 keV Ar_{872}. Z obrazków usunięto sygnał pochodzący od atomów Ar

Z widm masowych pokazanych na rys. 83 wynika, że w obydwu badanych przypadkach emisja molekuł kwasu arachidowego jest bardzo wydajna. Równocześnie w widmach masowych brak jest znaczącej liczby atomów podłoża, nawet dla pocisku 43.6 keV Ar_{872}. Świadczy to o tym, że procesowi otwierania warstwy organicznej nie towarzyszy emisja atomów podłoża. Jest to sytuacja różna od tej znalezionej dla układu z monowarstwą PS4 czy benzenu, gdzie dla podobnych parametrów pocisku rezultatem uderzenia pocisku o energii 50 eV/atom była widoczna erozja podłoża oraz emisja wielu atomów Ag. Jak pokazano na rys. 83, zwiększenie energii pocisku prowadzi do wzrostu fragmentacji mate-

riału organicznego. Podobny rezultat zaobserwowano dla molekuł PS4 oraz benzenu. W celu dokładniejszej analizy konieczne wydaje się sporządzenie zależności współczynnika rozpylenia od energii na atom pocisku.

4.4.2. Współczynnik rozpylenia

Na rys. 84 została pokazana zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł kwasu arachidowego, fragmentów organicznych oraz atomów podłoża od energii kinetycznej na atom pocisku Ar_{872}. Dla bardzo niskich energii padającego klastera nie dochodzi do emi-



Rysunek 84: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł kwasu arachidowego (czerwone koła), fragmentów AA (niebieskie trójkąty) oraz atomów podłoża (zielone kwadraty) od energii na atom pocisku Ar_{872}. Linia łącząca punkty na wykresie została pokazana jedynie w celu ustalenia uwagi

sji materiału z układu. Kiedy energia kinetyczna pocisku przekroczy wartość 5 eV/atom, emisja całych molekuł AA jest zapoczątkowywana, a jej wydajność szybko rośnie wraz z energią pocisku. Do około 11 eV/atom tylko całe molekuły kwasu arachidowego są emitowane z układu. Po przekroczeniu tej wartości energii w strumieniu rozpylonych cząstek zaczynają pojawiać się fragmenty molekuł organicznych. Liczba wyemitowanych fragmentów molekuł AA bardzo szybko rośnie wraz z energią pocisku i dla najwyższych zbadanych energii pocisku masa wyemitowanych całych molekuł AA oraz masa fragmentów organicznych zaczyna być porównywalna. Jednocześnie współczynnik rozpylenia całych molekuł kwasu arachidowego cały czas nieznacznie rośnie. Równocześnie emisja atomów podłoża prawie w ogóle nie występuje, zaledwie 25 atomów Ag zostało usuniętych z układu w wyniku uderzenia pocisku 43.6 keV Ar_{872}. Jest to trochę niezwykłe spostrzeżenie w

kontekście erozji podłoża wywołanej uderzeniem tego pocisku (patrz rys. 82b). Może być jednak wytłumaczone znacznie większą grubością warstwy AA w porównaniu do warstwy PS4 czy C_6H_6. Jak zostanie pokazane w dalszej części tego podrozdziału, większość energii pocisku jest deponowana w warstwie organicznej, co znacznie ogranicza emisję atomom podłoża.

Liczba usuniętych całych cząstek AA znacznie przewyższa wartość uzyskaną dla molekuł PS4 (rys. 42), i jest zbliżona do tej obserwowanej dla benzenu (rys. 71), mimo znacznie większej energii wiązania molekuł AA do podłoża. Jednak dużo gęstsze upakowanie molekuł kwasu arachidowego w warstwie sprawia, że więcej molekuł jest dostępnych do emisji, co może wyrównać negatywny efekt związany z większą energią wiązania w porównaniu do molekuły benzenu. Dla niewielkich energii padającego klastera szybki wzrost sygnału pochodzącego od całych molekuł AA nie jest niczym niezwykłym w porównaniu do sytuacji obserwowanej dla dwóch pozostałych rodzajów molekuł organicznych. Zwiększanie energii kinetycznej pocisku powoduje, że coraz więcej molekuł staje się dostępnych do emisji. Dla wszystkich trzech rozważanych typów molekuł organicznych wzrost współczynnika rozpylenia staje się wolniejszy w momencie, gdy w strumieniu rozpylonych cząstek zaczyna pojawiać się sygnał pochodzący od fragmentów organicznych.

Proces fragmentacji molekuł kwasu arachidowego rozpoczyna się dla pocisku Ar_{872} przy energii około 10 eV/atom, podobnie jak w wypadku molekuł PS4 i C_6H_6. Dla kwasu arachidowego, podobnie jak dla benzenu, nie obserwuje się saturacji sygnału pochodzącego od całych molekuł AA w zakresie rozpatrywanych energii pocisku (do 50 eV/atom), podczas gdy podobne zachowanie współczynnika rozpylenia zostało pokazane dla PS4. Stale rosnąca wartość współczynnika rozpylenia molekuł kwasu arachidowego wynika prawdopodobnie z ich niewielkich poprzecznych rozmiarów, a także gęstego upakowania w warstwie. Dzięki temu duża liczba cząstek organicznych znajduje się w bezpośredniej bliskości punktu uderzenia pocisku. Sprawia to, że znaczna ilość materiału organicznego jest stale dostępna do emisji wraz ze wzrostem energii pocisku.

Wyraźne różnice pomiędzy bombardowaniem monowarstwy kwasu arachidowego, a warstwy zbudowanej z molekuł PS4 czy benzenu występują dla współczynnika rozpylenia fragmentów molekuł oraz atomów podłoża. Zwiększanie energii kinetycznej pocisku Ar_{872} powyżej wartości 10 eV/atom sprawia, że gwałtownie zaczyna rosnąć liczba emitowanych fragmentów molekuł kwasu arachidowego przy właściwie zaniedbywalnie małej emisji atomów Ag. Dla benzenu czy PS4, liczba rozpylonych atomów srebra rośnie bardzo szybko po

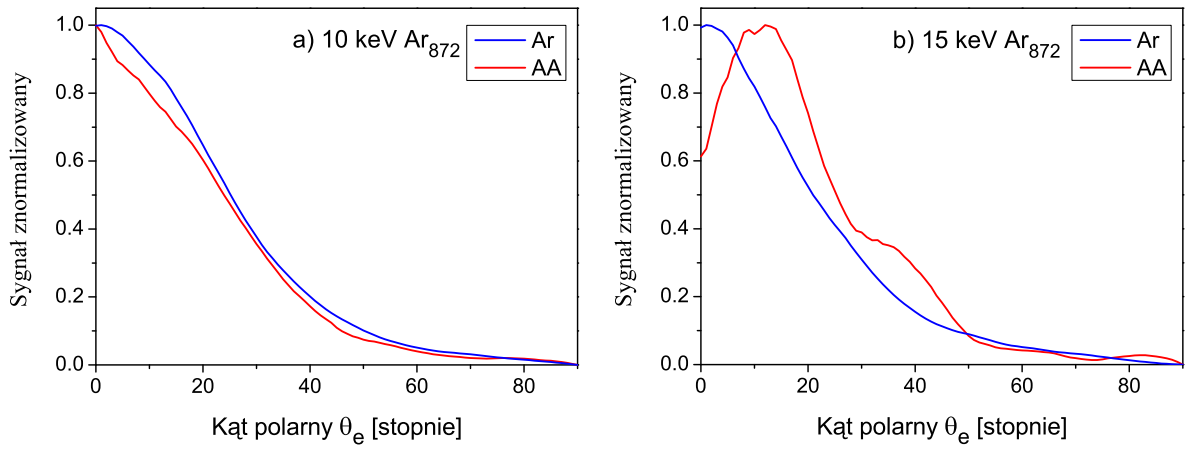
przekroczeniu progowej wartości energii kinetycznej pocisku. Udział masy fragmentów organicznych do masy całych wyemitowanych molekuł jest zdecydowanie najkorzystniejszy dla benzenu (1:4). Dla molekuł PS4 taki stosunek, sporządzony dla energii 30 eV/atom (maksymalna energia pocisku badana dla benzenu) wynosi około 2:3, podczas gdy dla molekuł AA jest to 3:4. Przy czym dla PS4 wraz ze wzrostem energii pocisku względny udział fragmentów i całych molekuł pozostaje stały, podczas gdy dla kwasu arachidowego stosunek fragmentów do całych molekuł rośnie z energią pocisku.

Różnice w emisji fragmentów organicznych oraz atomów podłoża obserwowane dla kwasu arachidowego w porównaniu do benzenu lub polistyrenu wynikają z mniejszej „otwartości" warstwy AA, a także z większej długości molekuł kwasu arachidowego. Sprawia to, że znacznie łatwiej jest uszkodzić długą oraz mało mobilną molekułę AA, niż małe, płaskie, mogące poruszać się po powierzchni cząstki PS4 czy benzenu.

W celu zbadania wpływu właściwości fizycznych warstwy kwasu arachidowego na spadek efektywności emisji atomów podłoża określono wielkość energii deponowanej przez pocisk w warstwie organicznej oraz w podłożu. Okazało się, że pocisk Ar_{872} o energii 10 keV deponuje 91% wartości początkowej energii kinetycznej w warstwie AA, a zaledwie 2% początkowej energii w podłożu. Reszta energii jest unoszona z układu wraz z odbitymi od podłoża atomami pocisku. A zatem okazuje się, że pocisk uderzający w monowarstwę kwasu arachidowego, składającą się z gęsto ułożonych obok siebie molekuł, traci znacznie większą część swojej energii kinetycznej podczas penetracji warstwy, niż to ma miejsce dla molekuł PS4 i benzenu. W związku z tym energia zdeponowana przez pocisk w podłożu jest odpowiednio mniejsza prowadząc do niewielkiej emisji atomów Ag. Z drugiej strony energia zdeponowana w warstwie kwasu arachidowego prowadzi do znacznych zniszczeń materiału organicznego, czemu dodatkowo sprzyja duża liczba molekuł znajdujących się w niedalekiej odległości od punktu uderzenia pocisku, a także mała ruchliwość molekuł wynikająca z ich gęstego upakowania w warstwie.

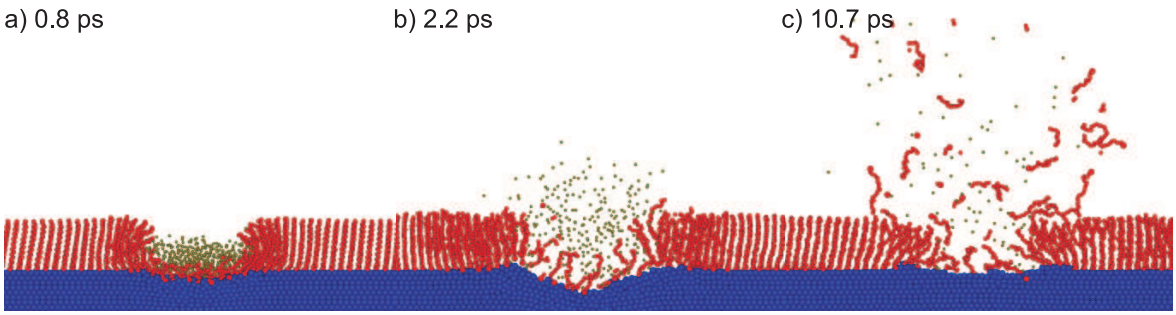
4.4.3. Rozkłady kątowe

Kolejna znacząca różnica występująca w procesie rozpylania molekuł kwasu arachidowego w porównaniu do PS4 czy benzenu może zostać zaobserwowana przy okazji analizy kierunków emisji rozpylonych molekuł AA. Polarne rozkłady kątowe wyemitowanych całych molekuł kwasu arachidowego zostały pokazane na rys. 85. Emisja molekuł kwasu arachidowego następuje pod bardzo małymi kątami w stosunku do normalnej do powierzchni. Równocześnie emisja atomów pocisku odbywa się także pod niewielkimi kątami. Zupełnie



Rysunek 85: Znormalizowany do maksimum polarny rozkład kątowy wyemitowanych molekuł kwasu arachidowego oraz odbitych od podłoża atomów Ar uzyskany dla pocisku a) 10 keV Ar_{872} oraz b) 15 keV Ar_{872}. Kąt padania pocisku wynosił 0° w stosunku do normalnej do powierzchni

inne wyniki otrzymano dla monowarstwy PS4 i benzenu, dla których zarówno atomy Ar, jak i molekuły organiczne rozpylane były, przede wszystkim, pod bardzo dużymi kątami (patrz rys. 58 i rys. 75). Aby znaleźć przyczynę obserwowanych różnic, sporządzono obrazki pokazujące przebieg procesu rozpylania molekuł AA w wyniku bombardowania pociskiem 10 keV Ar_{872}. Zostały one zaprezentowane na rys. 86.



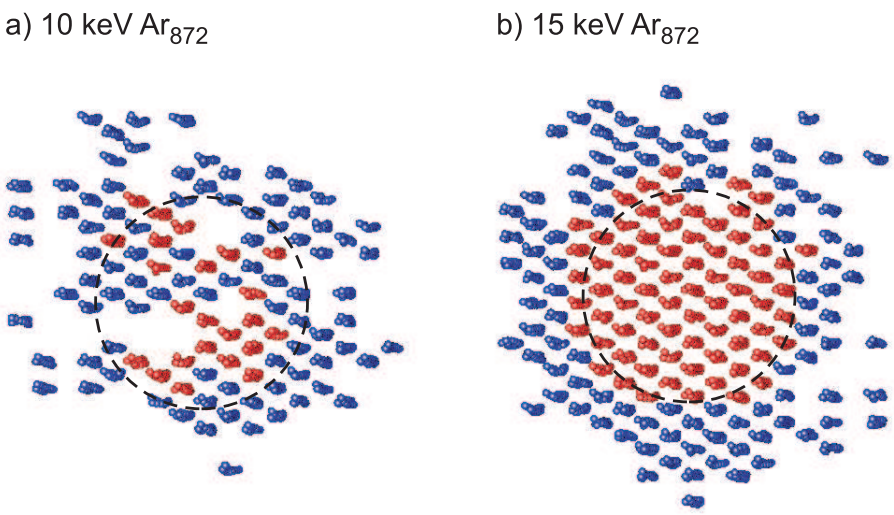
Rysunek 86: Widok z boku wycinka układu o grubości 1.5 nm przedstawiającego przebieg procesu rozpylania zapoczątkowanego w układzie uderzeniem klastera Ar_{872} o energii 10 keV padającego pod kątem 0° w stosunku do normalnej do powierzchni

Przebieg procesu rozpylania jest zupełnie różny od znalezionego wcześniej dla molekuł PS4 czy benzenu. Wyraźne różnice obserwowane w kierunkach emisji molekuł wynikają z względnie dużej grubości warstwy AA oraz gęstego upakowania molekuł kwasu arachidowego w obrębie warstwy. Scenariusz emisji cząstek wygląda następująco. Pocisk uderzając w układ „zgniata" znajdujące się na jego drodze molekuły. Równocześnie pocisk traci swój pierwotny kształt. Deformacji klastera towarzyszy boczny ruch atomów Ar, które oddziałują z najbliżej położonymi molekułami AA próbując odsunąć je na dalsze odległości

od punktu uderzenia. Nie dochodzi jednak do tego z uwagi na dużą liczbę molekuł w warstwie i ich dużą energię wiązania, co decyduje o niewielkiej ruchliwości molekuł kwasu arachidowego w płaszczyźnie równoległej do powierzchni układu. Tym samym niemożliwa staje się emisja cząstek pod bardzo dużymi kątami, jak to miało miejsce dla bardziej otwartych struktur PS4 i benzenu. Warstwa organiczna absorbuje znaczną część energii kinetycznej próbujących rozchodzić się na boki atomów pocisku. Powoduje to nieznaczną zmianę orientacji wielu molekuł w warstwie (prostowanie, patrz rys. 86b), prowadząc do niewielkiego „otwarcia" warstwy, umożliwiając emisję materiału pod małymi kątami. Pozostała część materiału organicznego jest usuwana z powierzchni wskutek oddziaływania z powracającą do pierwotnego kształtu powierzchnią układu. Na rys. 82a zostało co prawda pokazane, że pocisk 10 keV Ar_{872} nie prowadzi do widocznych uszkodzeń podłoża, jednak w momencie uderzenia pocisku podłoże mimo wszystko ugina się pod naporem atomów Ar oraz molekuł AA, co zostało pokazane na rys. 86b. Kąty emisji molekuł zlokalizowanych pod pociskiem są jednak zdecydowanie bardziej zbliżone do normalnej do powierzchni z uwagi na „zamykanie" ukośnych kierunków emisji przez powracające do pierwotnego pochylenia molekuły z nieuszkodzonej części warstwy. Zniszczenie znacznego fragmentu warstwy organicznej skutkuje wyraźnym przechylaniem się molekuł w kierunku miejsca uderzenia pocisku, co zostało dobrze zilustrowane na rys. 86c. Tym samym w późniejszych fazach procesu rozpylania znacznie ograniczana jest emisja pod kątami różnymi od normalnej.

Przedstawiony powyżej scenariusz emisji molekuł z monowarstwy kwasu arachidowego nie wyjaśnia jednak do końca, dlaczego w otrzymanych rozkładach kątowych (rys. 85) obserwuje się przesunięcie maksimum w kierunku wyższych kątów dla energii pocisku Ar_{872} większych niż 10 keV. Wyjaśnienie tej obserwacji jest związane z procesem fragmentacji molekuł kwasu arachidowego. Na rys. 87 dla pocisku Ar_{872} o energii 10 keV (a) oraz 15 keV (b) została pokazana początkowa lokalizacja molekuł wyemitowanych jako całe oraz w postaci fragmentów.

Na rys. 87 zostało pokazane, że fragmentacja molekuł kwasu arachidowego dotyczy przede wszystkim cząstek położonych w miejscu uderzenia pocisku. Materiał organiczny zlokalizowany w tym obszarze jest usuwany z układu pod niewielkimi kątami. Zatem wzrost liczby fragmentów w tym rejonie próbki spowoduje spadek sygnału pochodzącego od całych molekuł dla niewielkich kątów emisji. Jako, że równocześnie nie maleje liczba



Rysunek 87: Widok początkowych położeń molekuł kwasu arachidowego wyemitowanych jako całe molekuły (kolor niebieski) oraz fragmenty (kolor czerwony). Atomy podłoża nie zostały pokazane. Obrazki przedstawiają sytuację powstałą w wyniku bombardowania pociskiem Ar_{872} o energii a) 10 keV i b) 15 keV padającym pod kątem 0° w stosunku do normalnej do powierzchni. Pocisk zaznaczono przy pomocy obwiedni

całych molekuł rozpylonych pod większymi kątami stąd obserwowane przesunięcie maksimów rozkładów polarnych w kierunku większych wartości kątów emisji.

4.4.4. Podsumowanie

Zbadano proces emisji molekuł kwasu arachidowego tworzących monowarstwę na powierzchni srebra. Pionowe ułożenie molekuł AA oraz ich gęste upakowanie sprawiają, że tak zbudowany układ znacznie różnił się w porównaniu do analizowanych wcześniej struktur utworzonych z molekuł PS4 czy benzenu. Cechowała go znacznie mniejsza otwartość warstwy organicznej oraz dużo mniejsza poprzeczna ruchomość molekuł kwasu arachidowego. Zbadano czy wspomniane powyższej różnice znajdą odzwierciedlenie w przebiegu oraz efektywności procesu rozpylania molekuł AA.

Wykonane obliczenia pozwoliły stwierdzić różnice w przebiegu procesu rozpylania molekuł kwasu arachidowego w porównaniu do wyników otrzymanych dla PS4 i benzenu. Emisja materiału z układu rozpoczyna się przy znacznie większej energii pocisku (5 eV/atom) niż to miało miejsce dla PS4 czy C_6H_6. Początkowo tylko całe molekuły AA są emitowane. Po przekroczeniu energii pocisku równej 10 eV/atom rozpoczyna się emisja fragmentów organicznych. Sygnał pochodzący od fragmentów bardzo gwałtownie rośnie przy zwiększaniu energii padającego klastera. Z drugiej strony atomy podłoża są obserwowane w strumieniu cząstek opuszczających powierzchnię dopiero przy energii pocisku

równej około 30 eV/atom i ich liczba bardzo powoli rośnie z energią pocisku. W porównaniu do wyników uzyskanych dla PS4 i benzenu zaskakuje znikomo mały współczynnik rozpylenia pochodzący od atomów podłoża. Powyższą różnicę można wytłumaczyć większą grubością oraz dużo mniejszą otwartością warstwy zbudowanej z cząstek AA, co sprawia, że prawie cała energia kinetyczna pocisku jest deponowana w materiale organicznym. W rezultacie materiał organiczny ulega dużym zniszczeniom, chroniąc równocześnie podłoże układu przed poważniejszymi uszkodzeniami.

Gęste ułożenie molekuł w warstwie uniemożliwia emisję molekuł pod dużymi kątami, co znajduje potwierdzenie w sporządzonych polarnych rozkładach kątowych wyemitowanych cząstek. Zaobserwowano, że dla większych energii padającego pocisku molekuły są rozpylane pod nieco większymi kątami (maksimum w okolicy 15°), niż to ma miejsce dla niewielkich energii. Powyższa obserwacja została wyjaśniona przy pomocy procesu fragmentacji molekuł. Klaster Ar_{872} o energii 10 keV i większej powoduje fragmentację molekuł kwasu arachidowego w miejscu, w którym nastąpiło zdeponowanie jego energii. Rozbite na fragmenty zostają zatem molekuły zlokalizowane początkowo pod padającym pociskiem. Materiał z tego miejsce jest emitowany pod kątem zbliżonym do normalnej do powierzchni układu. Nieco dalej położone molekuły są natomiast usuwane z układu pod niewielkimi kątami. Dla dużych energii padającego pocisku fragmentacja molekuł AA znajdujących się pod padającym pociskiem sprawia, że obserwuje się przesunięcie maksimum polarnych rozkładów kątowych wyemitowanych całych cząstek kwasu arachidowego w kierunku niewielkich kątów.

4.5. Grube struktury organiczne

W tej części pracy zostaną omówione zagadnienia związane z przebiegiem oraz efektywnością procesu rozpylania, dużymi pociskami, materiału organicznego wchodzącego w skład struktur grubszych niż monowarstwa. Analiza wyników dotyczyć będzie układów wielowarstwowych (typu LB), zbudowanych z molekuł kwasu arachidowego oraz grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu utworzonych w logice CG.

W poprzednim rozdziale zostały zaprezentowane wyniki uzyskane dla układu z monowarstwą kwasu arachidowego, stąd też analiza danych otrzymanych przy użyciu systemów wielowarstwowych zbudowanych z tychże molekuł będzie naturalnym przejściem od cienkich warstw do grubych struktur. Warto nadmienić, że proces wytwarzania warstw

LB (oraz SAM) umożliwia uzyskanie układów o bardzo dobrze określonej grubości, co sprawia, że tego typu warstwy są chętnie wykorzystywane w eksperymencie [ZHE08a], [ZHE08b], [ZHE08c]. Również z tego powodu interesujące będzie zbadanie czy, a jeśli tak to jakie różnice pojawiają się w przebiegu oraz efektywności procesu rozpylania materiału organicznego z warstw LB przy przejściu od układów jednowarstwowych do systemów wielowarstwowych.

Tematyka emisji molekuł organicznych tworzących grube struktury będzie następnie kontynuowana w oparciu o analizę procesu rozpylania cząstek z układu zbudowanego z molekuł benzenu, utworzonych w logice Coarse-Grained (patrz 2.3). Celem tych badań będzie określenie mechanizmów propagacji energii w układach zbudowanych z małych, słabo związanych molekuł. Grubość większości struktur organicznych wytwarzanych doświadczalnie, np. przy pomocy techniki spin-casting, wynosi kilkadziesiąt nm i więcej. W tej pracy grubość modelowanego układu wynosiła 22 nm i 26 nm.

4.5.1. Układy wielowarstwowe zbudowane z molekuł kwasu arachidowego

Na rys. 88 przedstawiono czasową sekwencję zderzeń wywołaną w układzie jedno-, dwu- i czterowarstwowym uderzeniem pocisku 15 keV Ar_{872}. Uzupełnieniem rys. 88 jest tabela 8 przedstawiająca efektywność emisji materiału z wyżej wymienionych układów.

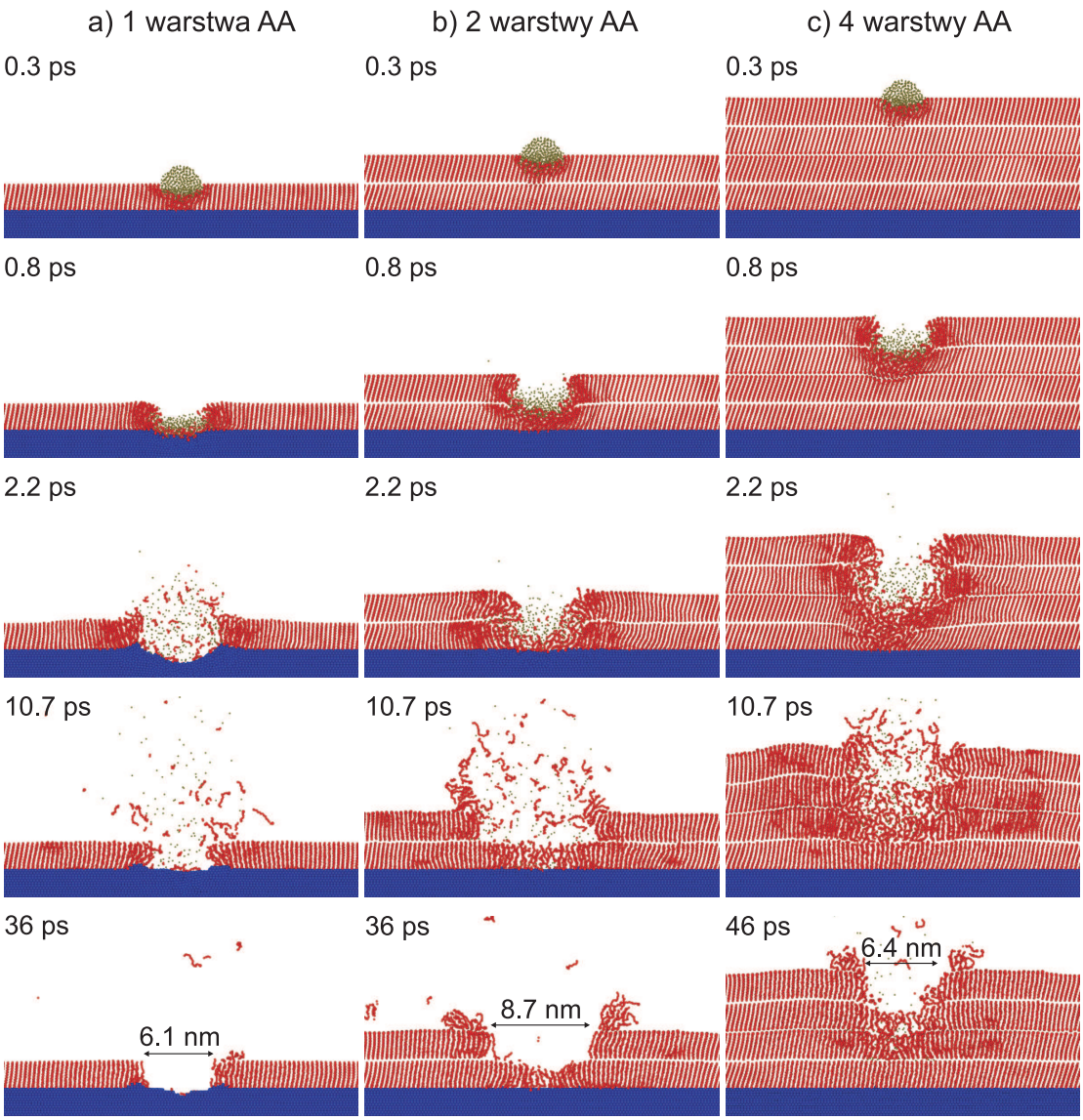
Widać, że bombardowany układ zachowuje się inaczej, gdy zmienia się liczba warstw organicznych:

— im większa jest liczba warstw, tym pocisk penetruje głębiej do wnętrza układu (warstw AA), jednak tylko w przypadku układu jednowarstwowego niewielkiej erozji ulega podłoże Ag,

— stopień uszkodzenia zewnętrznej warstwy AA jest największy dla układu dwuwarstwowego; dla układu jedno- i czterowarstwowego jest bardzo podobny,

— zmienia się ilość materiału usuwanego z układu, w szczególności całych molekuł kwasu arachidowego, co zostało pokazane w tabeli 8 i na rys. 89.

Współczynnik rozpylenia całych molekuł AA rośnie przy przejściu od układu jednowarstwowego do dwuwarstwowego, a następnie maleje przy zwiększeniu liczby warstw do trzech. Dalszy wzrost grubości układu nie powoduje wyraźnych zmian współczynnika rozpylenia całych molekuł AA. Nie jest to wynik, który można by tłumaczyć tylko i wyłącznie powiększaniem się objętości materiału, z której możliwa jest emisja molekuł. Gdyby tylko ten efekt był odpowiedzialny za zmianę współczynnika rozpylenia, to nale-



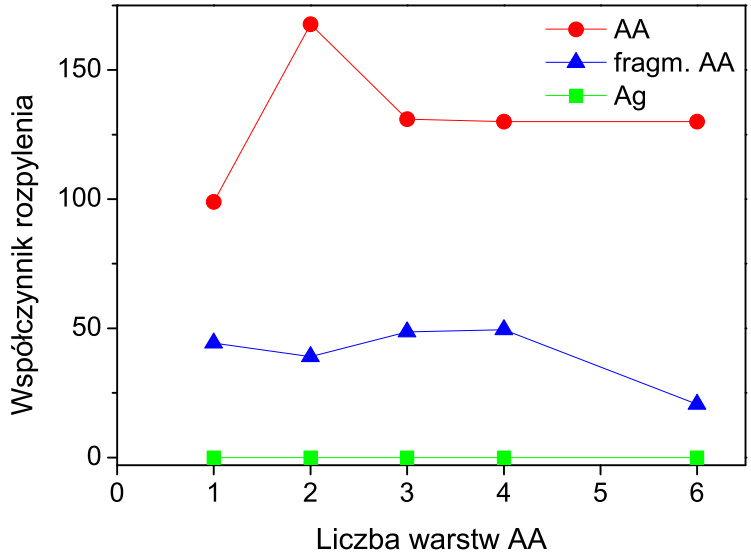
Rysunek 88: Widok z boku (przecięcie o grubości 1.5 nm) przedstawiający czasową kolizję zderzeń w układach składających się z: a) jednej; b) dwóch; c) czterech warstw kwasu arachidowego bombardowanych pociskiem Ar_{872} o energii 15 keV (kąt padania 0°)

żałoby oczekiwać, że po początkowym wzroście, współczynnik rozpylenia ustabilizuje się na pewnym poziomie, co oznaczałoby że atomy pocisku przestały penetrować najniżej położone warstwy organiczne. Jak można wywnioskować z danych zamieszczonych w tabeli 8, z wewnętrznej warstwy układu dwuwarstwowego emitowanych jest zaledwie 11.9 molekuł AA (całe molekuły i fragmenty), podczas gdy masa materiału wyemitowanego z zewnętrznej warstwy odpowiada 197 molekułom kwasu arachidowego. Dla porównania dla układu jednowarstwowego, emisja z zewnętrznej (jedynej) warstwy odpowiada 143.3 molekułom AA. Tak duża różnica musi wynikać z istnienia dodatkowego efektu.

Tabela 8: Współczynnik rozpylenia całych molekuł AA, fragmentów organicznych, całości materiału organicznego wyemitowanego z całego układu oraz z zewnętrznej warstwy układu jedno-, dwu-, trój-, cztero- i sześciowarstwowego uzyskany pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{872} o energii 15 keV i kącie padania równym 0°. $Y_{Ag} = 0$ we wszystkich przypadkach

Liczba warstw	Całe molekuły AA	Fragmenty AA	Całe + fragmenty	Zewnętrzna warstwa	Czas obliczeń
1	99	44.3	143.3	143.3	36 ps
2	170	38.9	208.9	197.0	36 ps
3	131	48.6	179.6	brak danych	46 ps
4	130	49.5	179.5	71.8	56 ps
6	130	20.6	150.6	65.7	66 ps

Podobne zmiany towarzyszące przebiegowi oraz efektywności procesu rozpylania molekuł kwasu arachidowego wraz ze zmianą liczby warstw organicznych były obserwowane eksperymentalnie już wcześniej dla pocisku Ar bombardującego warstwy zbudowane z molekuł adeniny [SCH01], dla fullerenu C_{60} użytego do zbadania warstw cholesterolu [KOZ08] oraz przy pomocy modelowania komputerowego oddziaływania pocisku C_{60} z wielowarstwowymi układami zbudowanymi z molekuł kwasu arachidowego [PAR08], [PAR09]. W pracach [PAR08], [PAR09], których jestem współautorem, wskazano dwa czynniki, które są odpowiedzialne za obserwowane różnice. Jednym z nich jest wspomniany już wyżej wzrost ilości materiału dostępnego do emisji wraz z powiększaniem liczby warstw organicznych. Drugim czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę wyjaśniając zależność z rys. 89 jest obecność srebrnego podłoża. Atomy Ag są cięższe od atomów bombardującego klastera. Większa masa oraz gęste upakowanie atomów podłoża sprawia, że docierające do podłoża atomy pocisku są odbijane z powrotem w kierunku warstwy organicznej. Na granicy interfejsu warstwa organiczna/metaliczne podłoże może dojść także do odbicia energii zdeponowanej w warstwie i rozchodzącej się w kierunku wnętrza układu. Zarówno zjawisko związane z odbiciem atomów pocisku, jak również odbicie energii propagującej wzdłuż warstw organicznych prowadzą do wzrostu współczynnika rozpylenia, jako że dzięki nim energia jest z powrotem dostarczana do obszarów, z których może dojść do emisji cząstek. Jednakże wpływ obecności podłoża staje się coraz mniejszy wraz ze wzrostem liczby warstw organicznych w układzie. Dzieje się tak dlatego, ponieważ większa liczba atomów pocisku jest zatrzymywana w warstwie organicznej i nie dociera do granicy metalicznego podłoża. Sprawia to, że mniej energii jest odbijanej od podłoża w kierunku



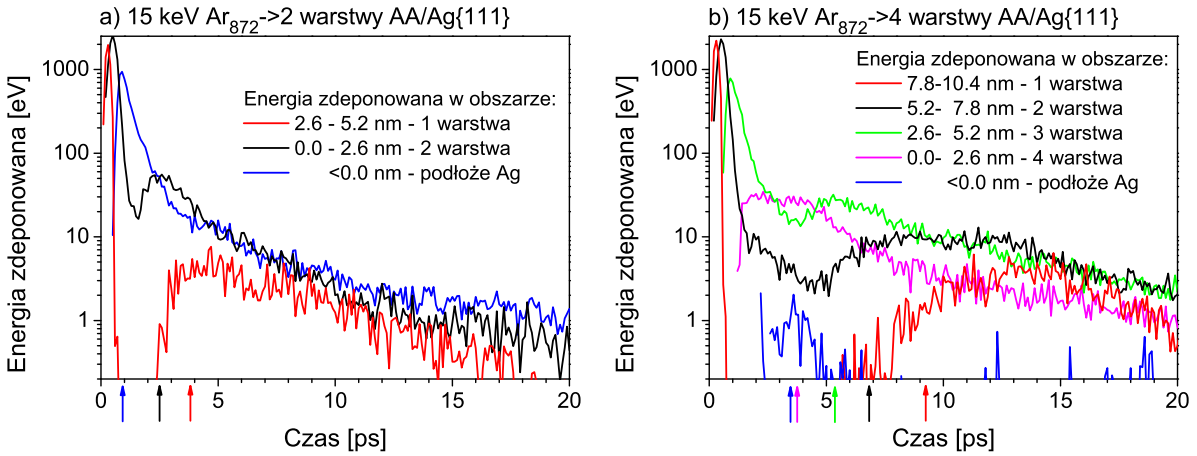
Rysunek 89: Współczynnik rozpylenia całych molekuł kwasu arachidowego (czerwone koła), fragmentów organicznych (niebieskie trójkąty) oraz atomów podłoża (niebieskie trójkąty) z układu jedno-, dwu-, trój-, cztero- i sześciowarstwowego poddanego bombardowaniu pociskiem Ar_{872} o energii kinetycznej 15 keV i kącie padania równym 0°

warstw organicznych, przyczyniając się do spadku gęstości energii w obszarze zewnętrznych warstw, co bezpośrednio wpływa na obniżenie liczby wyemitowanych cząstek. Obserwowane maksimum zależności współczynnika rozpylenia od liczby warstw organicznych jest rezultatem wzajemnego oddziaływania pomiędzy efektem związanym z dostępnością materiału do emisji oraz odbijaniem energii docierającej do metalicznego podłoża. W pracy [PAR09] pokazano dodatkowo, że zmiana energii kinetycznej pocisku wpływa na to, dla jakiej liczby warstw współczynnik rozpylenia osiągnie wartość maksymalną. Zwiększenie energii kinetycznej padającego pocisku sprawia, że maksymalna emisja jest obserwowana dla układu o większej liczbie warstw. Jest to konsekwencja większej głębokości, do której atomy pocisku są w stanie penetrować warstwy organiczne.

Przedstawione powyżej rozumowanie wyjaśniające pojawienie się maksimum na wykresie zależności współczynnika rozpylenia od liczby warstw organicznych znajdujących się w bombardowanym układzie zostało opisane w pracach dotyczących desorpcji molekuł kwasu arachidowego z układów wielowarstwowych pod wpływem uderzenia pocisku C_{60} o energii 15 keV i 30 keV [PAR08], [PAR09]. Układ badany w tej pracy [RZE09B] jest prawie identyczny, jedyna różnica w jego budowie dotyczy nachylenia molekuł AA w warstwie. W pracach [PAR08], [PAR09] molekuły ułożono pod kątem normalnym do

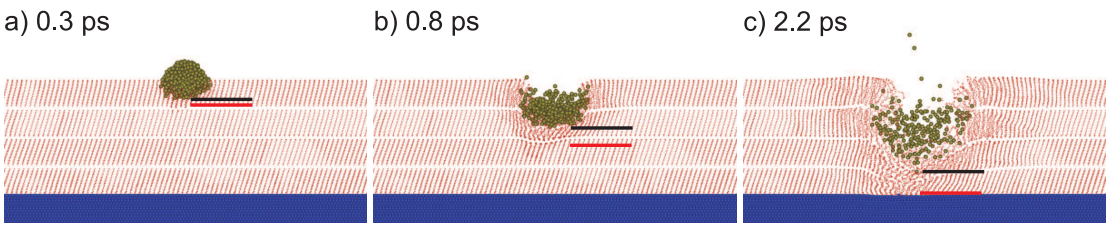
powierzchni układu, podczas gdy w tej pracy molekuły były pochylone pod kątem 22° względem normalnej do powierzchni, gdyż pod takim kątem cząstki AA układają się w warstwie, co zostało zbadane eksperymentalnie [ONC08]. Niewielkie różnice w budowie obydwu systemów sprawiają, że można przypuszczać, że podobny mechanizm będzie odpowiedzialny również w tym przypadku za obserwowane na rys. 89 maksimum efektywności emisji molekuł AA występujące dla układu dwuwarstwowego bombardowanego pociskiem Ar_{872} o energii 15 keV. Rola podłoża Ag będzie polegać tutaj na odbijaniu atomów Ar w kierunku próżni. Prowadzi to do ponownego dostarczenia energii do wierzchniej warstwy układu, co wzmacnia efektywność emisji materiału. Jak się okazuje w przypadku klastera Ar_{872} o energii 15 keV efekt ten jest najsilniejszy dla układu dwuwarstwowego, co również potwierdza największa erozja wierzchniej warstwy AA (patrz rys. 88b). Dla układów trójwarstwowych i grubszych efekt ten jest coraz słabszy, o czym przekonuje m.in. rys. 90, na którym dla układu dwu- i czterowarstwowego pokazano czasową zależność ilości energii zdeponowanej przez atomy pocisku na danej głębokości w układzie, co odpowiada depozycji energii w danej warstwie AA. Widać, że w przypadku układu dwuwarstwowego odbicie energii niesionej przez atomy pocisku od metalicznego podłoża zachodzi znacznie wcześniej, niż to ma miejsce dla układu z czterema warstwami AA, co orientacyjnie zaprezentowano przy pomocy strzałek koloru niebieskiego. Przy pomocy pozostałych strzałek zaprezentowano czas, w którym odbite od podłoża atomy Ar ponownie deponują swoją energię kinetyczną w danych warstwach układu. Wewnętrzne warstwy absorbują większą ilość tej energii niż warstwy znajdujące się na zewnątrz układu.

Efekt odbicia energii od podłoża Ag był w pracach [PAR08], [PAR09] dodatkowo wzmocniony przez, nieobserwowane wcześniej, kanałowanie atomów węgla pochodzących z pocisku przez uporządkowaną warstwę organiczną. Podobny efekt nie został zaobserwowany dla pocisku Ar_{872}, gdzie każdy atom Ar przyczynia się do zniszczeń w warstwie, którą penetruje, co zostało pokazane na rys. 88, jak również na rys. 91. Należy jednak wspomnieć, że układ badany przy pomocy pocisku C_{60} różnił się orientacją ułożenia molekuł AA, które ustawiono pod kątem 0° w stosunku do normalnej do powierzchni układu. Natomiast układ badany w tej pracy charakteryzował się ułożeniem molekuł AA pod kątem 22°. W pracach [PAR08], [PAR09] zmiana kąta ułożenia molekuł względem pocisku (osiągnięta poprzez zmianę kąta padania pocisku) również prowadziła do zaniku zjawiska kanałowania atomów pocisku wzdłuż molekuł AA w warstwie organicznej.



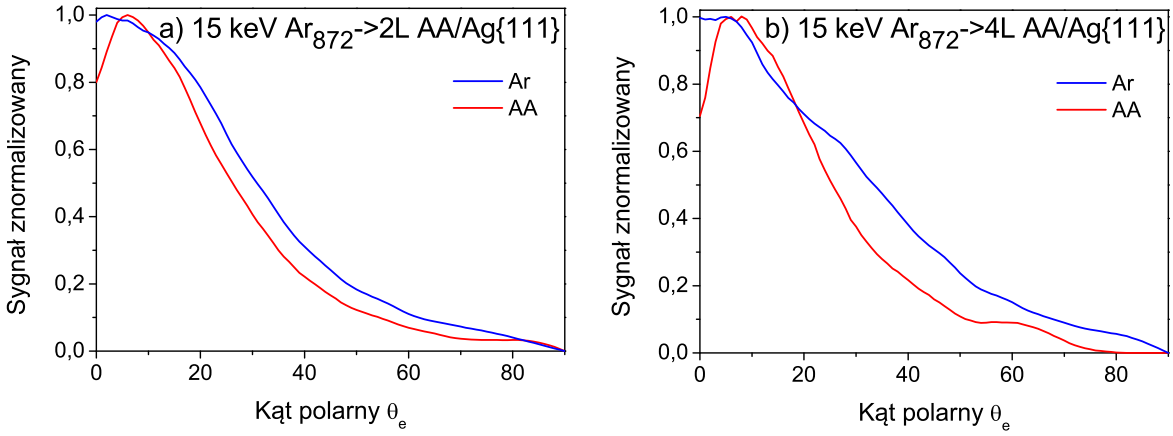
Rysunek 90: Energia zdeponowana przez atomy pocisku na danej głębokości układu: a) dwuwarstwowego, b) czterowarstwowego. Głębokość równa 0 nm oznacza poziom podłoża Ag{111}. Warstwa o numerze 1 oznacza najbardziej zewnętrzną warstwę AA w układzie. Strzałkami oznaczono orientacyjny czas, w którym odbite od podłoża atomy pocisku ponownie deponują energię kinetyczną w danej warstwie

Przebieg procesu rozpylania materiału dla tego typu układów może zostać wyjaśniony na podstawie rys. 89b, c. Pocisk tuż po uderzeniu w układ powoduje ugięcie molekuł AA znajdujących się na jego drodze. W tym samym momencie pocisk napotykając opór warstwy organicznej traci swój pierwotny kształt. W momencie spłaszczania klastera część z tworzących go atomów (atomy znajdujące się na „równiku") uzyskuje składową pędu skierowaną równolegle do oryginalnej powierzchni układu. Próbujące poruszać się na boki atomy Ar napotykają na swojej drodze molekuły AA znajdujące się początkowo nieco na zewnątrz od miejsca, w które uderzył pocisk. Okazuje się, co zostało pokazane na rys. 89b (0.8 ps) i rys. 89c (0.8 ps i 2.2 ps), że atomom pocisku znacznie łatwiej jest doprowadzić do przemieszczenia molekuł AA w kierunku „góra-dół", niż w kierunku „prawo-lewo". Wynika to zarówno z podłużnego kształtu molekuł, któremu towarzyszy silniejsze wiązanie molekuł w warstwie, niż pomiędzy warstwami, jak również z tego, że bocznie wytryskujące atomy pocisku nie posiadają tak dużych prędkości, co atomy penetrujące w głąb warstw AA. Utrudnione rozprzestrzenianie się na boki atomów pocisku sprawia, że w początkowej fazie procesu rozpylenia nie dochodzi do emisji żadnych cząstek. Analiza większej liczby zdjęć niż zaprezentowano na rys. 89 w połączeniu z informacją zawartą na rys. 90 pokazała, że cząstki zaczynają wydostawać się z układu dopiero wtedy, kiedy dojdzie do odbicia atomów pocisku od metalicznego podłoża, co powoduje „otwarcie" warstw AA. Oczywiście w największym stopniu dotyczy to warstwy zewętrznej. W trakcie otwierania zewnętrznej



Rysunek 91: Widok z boku przecięcia o grubości 1.5 nm układu z czterema warstwami kwasu arachidowego bombardowanego pod kątem 0° pociskiem Ar_{872} o energii 15 keV. Dysproporcja dotycząca wielkości atomów tworzących pocisk oraz molekuły AA została wprowadzona celowo, aby lepiej pokazać położenia atomów Ar podczas penetracji warstw materiału organicznego. Linia koloru czarnego oznacza najgłębiej znajdujący się w danej chwili atom pocisku, podczas gdy przy pomocy linii koloru czerwonego zaznaczono orientacyjną głębokość, na której dochodzi do zniekształcenia warstwy organicznej. Gdyby w układzie miało miejsce kanałowanie atomów Ar wzdłuż molekuł AA w warstwie, to linia czerwona powinna się znajdować ponad (na mniejszej głębokości) linią koloru czarnego

warstwy dochodzi do emisji całych molekuł kwasu arachidowego pod niewielkimi kątami, co potwierdzają pokazane na rys. 92 polarne rozkłady kątowe wyemitowanych cząstek dla układu dwu- i czterowarstwowego.



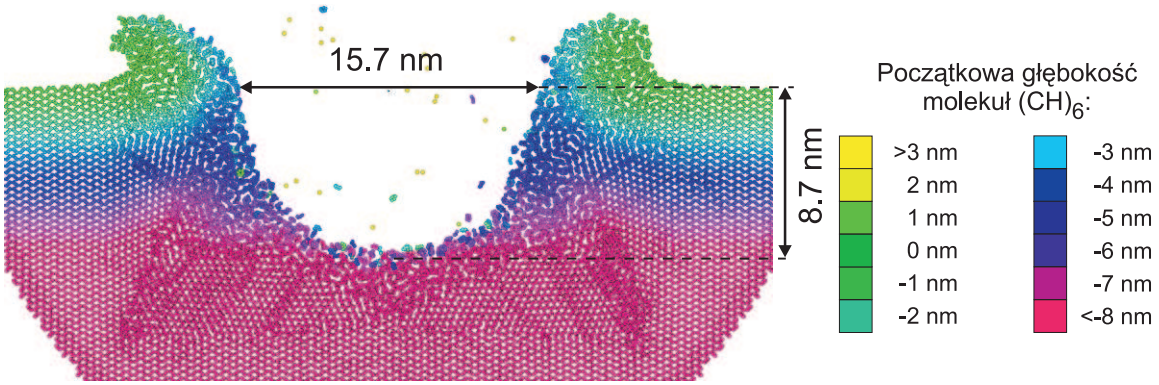
Rysunek 92: Polarne rozkłady kątowe całych molekuł AA oraz atomów Ar wyemitowanych z układu: a) dwu-, b) czterowarstwowego pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{872} o energii 15 keV wzdłuż normalnej do powierzchni próbki

Przedstawiony powyżej proces rozpylania molekuł organicznych z układów wielowarstwowych zostanie następnie uzupełniony o wyniki uzyskane dla grubego układu zbudowanego z molekuł benzenu. Jest to przykład układu słabo związanego, zatem analiza tego typu układu w połączeniu z wynikami otrzymanymi dla układu silnie związanego, jakim był układ wielowarstwowy zbudowany z molekuł kwasu arachidowego pozwoli uzyskać pełny pogląd na temat emisji molekuł z systemów grubszych niż monowarstwa.

4.5.2. Układ zbudowany z molekuł benzenu coarse-grained

Gruba struktura organiczna zbudowana z molekuł benzenu różni się od układów wielowarstwowych składających się z cząstek kwasu arachidowego. Przede wszystkim brak jest obecności metalicznego podłoża, które jak wynika z informacji przedstawionych w poprzednim paragrafie wpływa na efektywność emisji molekuł AA. Dodatkowo, układ zbudowany z molekuł benzenu jest słabiej związany, co w połączeniu z niewielkim rozmiarem cząstek benzenu sprawia, że molekuły te posiadają większą mobilność do ruchu we wszystkich kierunkach, niż to miało miejsce dla cząstek kwasu arachidowego.

Konsekwencją wymienionych powyżej różnic są znacznie większe uszkodzenia układu składającego się z cząstek benzenu pod wpływem uderzeniem dużego klastera Ar_n, niż to miało miejsce podczas bombardowania układów wielowarstwowych zbudowanych z molekuł kwasu arachidowego (patrz rys. 88). Na rys. 93 zostało pokazane, że pocisk 14.75 keV Ar_{872} skierowany wzdłuż normalnej do powierzchni powoduje powstanie krateru o średnicy przekraczającej 15 nm i głębokości zbliżonej do 9 nm. Uderzenie podobnego pocisku (15 keV Ar_{872}) w układ składający się z czterech warstw AA osadzonych na podłożu Ag prowadzi do powstania krateru o znacznie mniejszych rozmiarach (średnica 6.4 nm i głębokość ok. 5-6 nm).

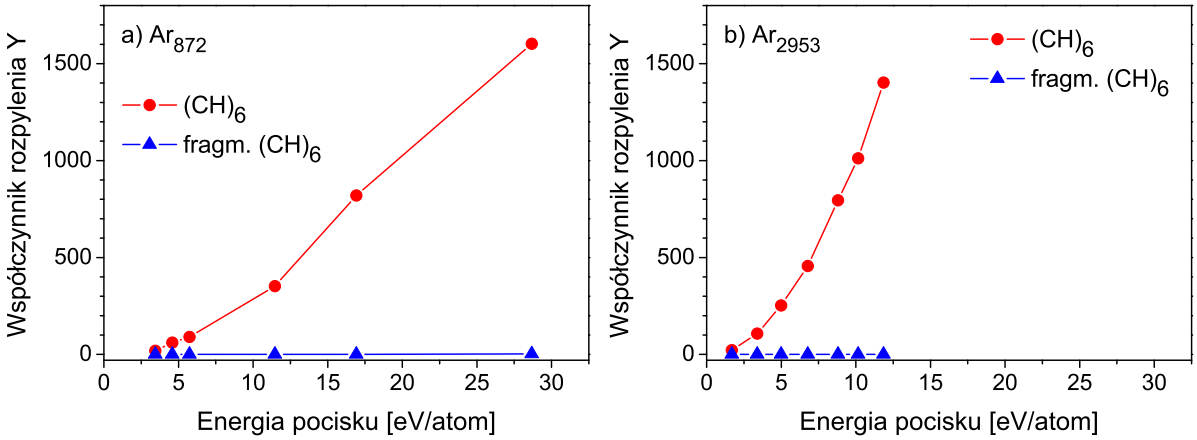


Rysunek 93: Widok z boku (przecięcie o grubości 1.5 nm) przedstawiający stan układu po czasie 46 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{872} o energii 14.75 keV. Pocisk skierowany został wzdłuż normalnej do powierzchni układu

Większa erozja powierzchni oraz mniejsze rozmiary i energia wiązania molekuł benzenu przyczyniają się w tym przypadku do wzrostu wydajności emisji materiału organicznego, opisywanej przez współczynnik rozpylenia. 820 całych cząstek benzenu oraz 130 molekuł AA zostało wyemitowanych pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{872} o energii kinetycznej 14.75 keV i 15 keV. Z drugiej strony, gdyby porównać całkowitą masę rozpylonego mate-

riału organicznego (włączając fragmenty), to okazuje się, że jest ona bardzo podobna dla obydwu układów (ponad 60 tys. amu).

Zagadnienie efektywności emisji materiału z grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu zostanie dokładniej przeanalizowane na podstawie zależności współczynnika rozpylenia od energii przypadającej na atom pocisku sporządzonej dla dwóch klasterów: Ar_{872} i Ar_{2953}. Otrzymane dane zostały zaprezentowane na rys. 94.

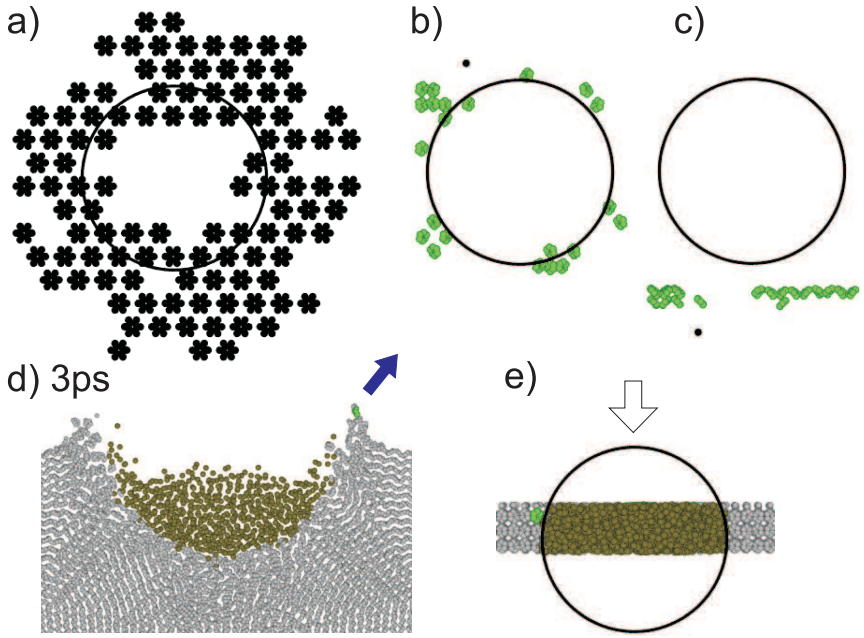


Rysunek 94: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu (czerwone koła) oraz fragmentów organicznych (niebieskie trójkąty) od energii na atom pocisku: a) Ar_{872} oraz b) Ar_{2953}. Linie łączące punkty na wykresach zostały wprowadzone jedynie dla ustalenia uwagi

Porównując wyniki uzyskane dla monowarstwy oraz grubej struktury widać, że zmiana współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu od energii na atom pocisku ma zupełnie różny charakter, jeśli emisja molekuł następuje z monowarstwy (patrz rys. 71) oraz z grubej struktury. Dla układu z monowarstwą, współczynnik rozpylenia dla niewielkich energii pocisku bardzo szybko rośnie z energią na pojedynczy atom padającego klastera. Następnie, dla energii większej niż 2.5 eV/atom, wzrost współczynnika rozpylenia staje się mniej dynamiczny. Spadek tempa wzrostu współczynnika rozpylenia wyjaśniono pojawieniem się dwóch procesów, które obniżają efektywność emisji molekuł benzenu. Mowa tu jest mianowicie o zjawisku fragmentacji cząstek organicznych oraz o erozji podłoża prowadzącej do emisji atomów Ag. Jak widać na rys. 94, dla grubej struktury organicznej zjawisko fragmentacji nie jest obecne dla energii pocisku mniejszej niż 30 eV/atom.

Współczynnik rozpylenia całych molekuł benzenu z energią na atom pocisku rośnie szybciej dla grubej struktury niż w przypadku monowarstwy. Jedyną cechą wspólną charakteryzującą emisję z cienkiej, jak i z grubej struktury jest to, że w obydwu przypadkach emisja całych molekuł benzenu jest możliwa nawet dla bardzo niewielkich energii na atom

pocisku. Dla układu z monowarstwą znaleziona energia progowa dla pocisku Ar_{2953} wynosi około 0.15 eV/atom. Dla grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu najniższa energia pocisku, dla której wykonano obliczenia wynosiła 1.7 eV/atom. W tym przypadku zaobserwowano emisję 22 cząstek. Co ciekawe dla niewielkich energii pocisku wydajniejsza okazuje się być emisja z układu z monowarstwą benzenu, niż z grubej struktury. Wyjaśnienie tej obserwacji jest związane z faktem, iż dla najmniejszych energii kinetycznych pocisku, emisja z obu układów następuje tylko z zewnętrznej warstwy, co zostało pokazane na rys. 95a-c. Jednak dla grubej struktury uderzenie pocisku powoduje ugięcie powierzchni próbki (rys. 95d), co sprawia, że tylko molekuły zlokalizowane naprawdę blisko obrzeży uderzającego w układ klastera mają szanse zostać wyemitowane (patrz rys. 95b, c i d). Z kolei zwiększanie energii kinetycznej pocisku sprawia, że bardzo szybko emisja z grubego układu staje się większa, niż dla układu z monowarstwą benzenu. Wzrost wydajności emisji molekuł benzenu z grubego układu wynika z faktu, iż więcej molekuł benzenu znajduje się w pobliżu miejsca, w które uderza pocisk.

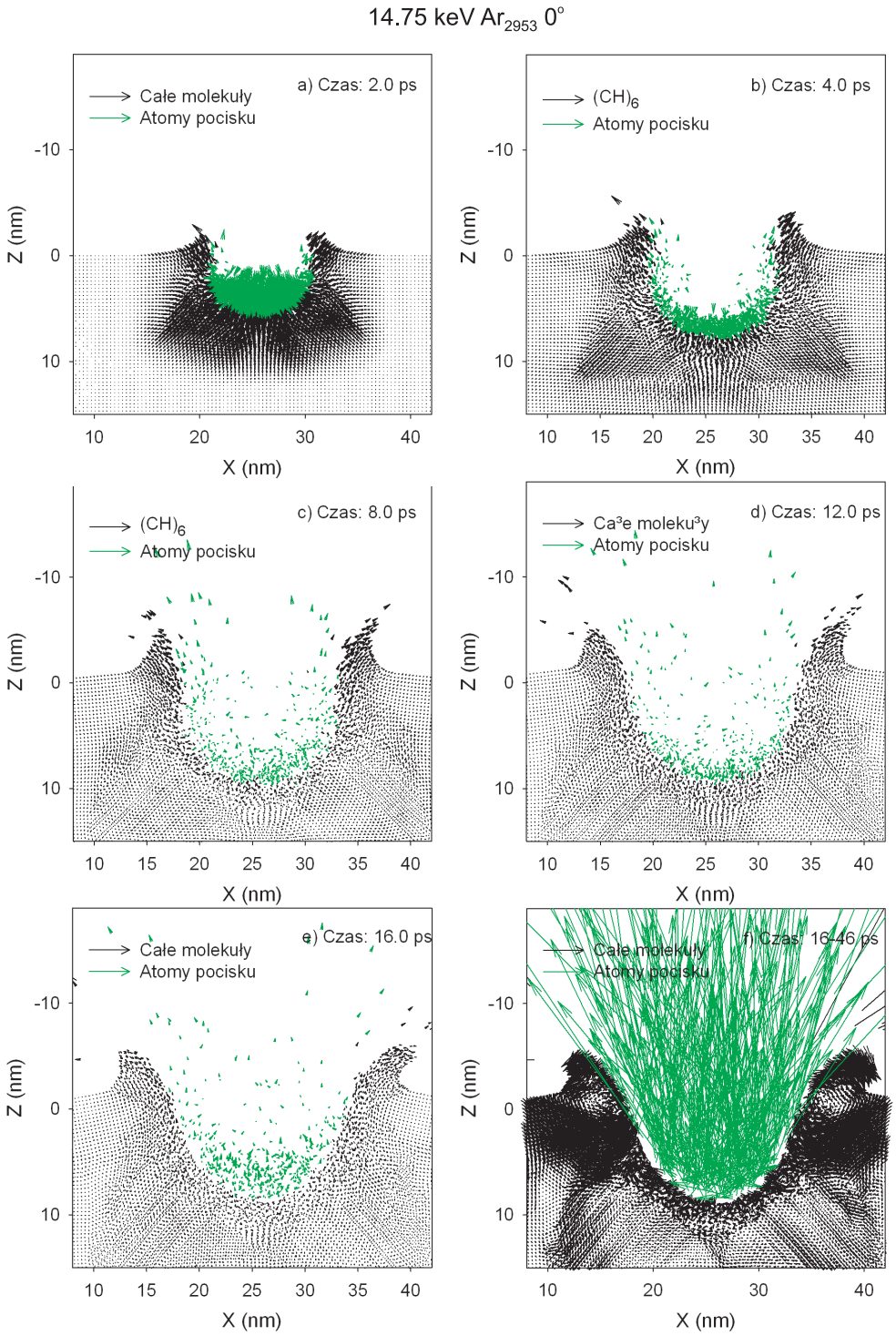


Rysunek 95: Początkowe położenie molekuł benzenu wyemitowanych z: a) układu jednowarstwowego (widok z góry); b) grubej struktury organicznej (widok z góry oraz c) widok z boku), pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 1 eV/atom (a) i 1.7 eV/atom (b i c). Molekuły zostały pokolorowane z uwagi na czas emisji: <2 ps - kolor czerwony, 2-10 ps - kolor zielony, 10-20 ps - kolor niebieski, >20 ps - kolor czarny; d) przecięcie o grubości 1.5 nm pokazujące stan układu w czasie 3 ps od uderzenia pocisku Ar_{2953} o energii 1.7 eV/atom (5 keV) Ar_{2953}, przecięcie zostało sporządzone tak jak to pokazano w e), gdzie przy pomocy strzałki oznaczono front obrazka

Z uwagi na różnice w budowie układu z monowarstwą benzenu oraz grubej struktury, inny jest również przebieg procesu emisji cząstek. Dla układów cienkowarstwowych został

on przedstawiony na rys. 76, natomiast dla grubego układu mechanizm emisji zostanie przedstawiony w tym miejscu. Na rys. 96 została przedstawiona czasowa sekwencja kolizji wywołanych w układzie uderzeniem pocisku Ar_{2953} o energii 14.75 keV. Dla identycznego przypadku wyjaśniono mechanizm emisji molekuł PS4 i benzenu z układów cienkowarstwowych, stąd też wybór tego klastera. Rysunki prezentują przecięcie układu o grubości 1 nm wykonane w punkcie uderzenia pocisku. Dynamikę ruchu cząstek oddano przy pomocy wykresu strzałkowego, na którym początek strzałek odpowiada położeniu środka masy cząstki (molekuły lub atomu) w czasie podanym na obrazku, a grot strzałki określa położenie tejże cząstki w czasie o 0.5 ps późniejszym (a-e) lub w czasie 46 ps (f). Atomy pocisku oznaczono kolorem zielonym, a całe molekuły $(CH)_6$ – czarnym.

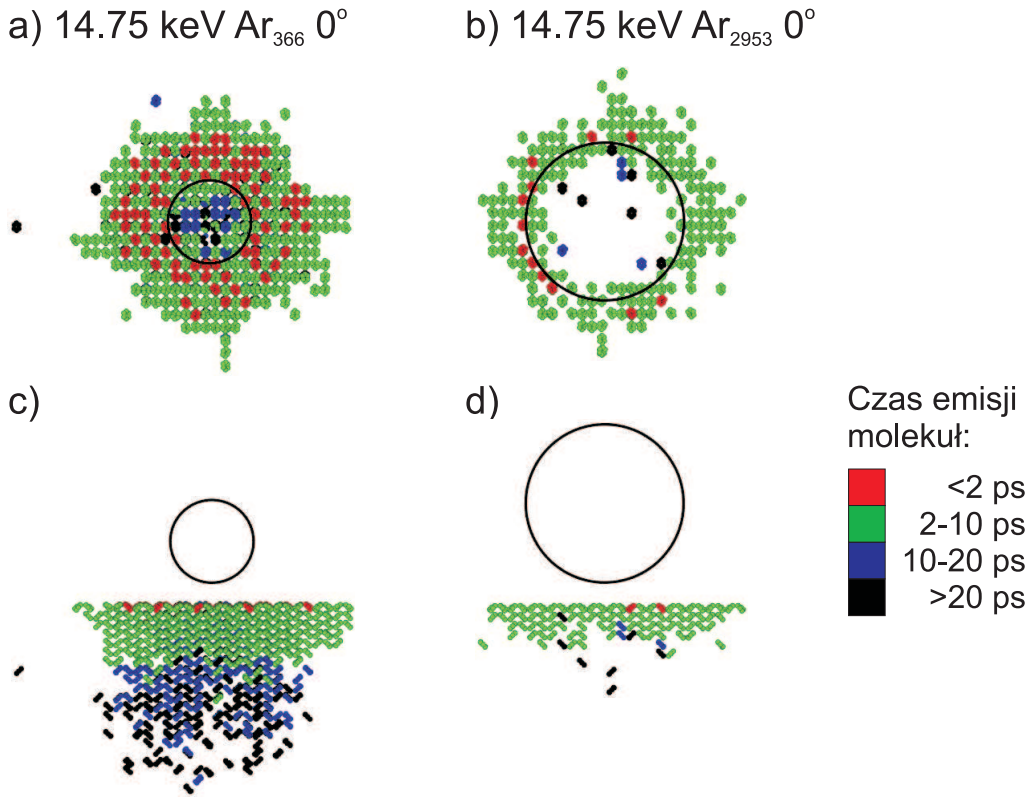
Uderzający w powierzchnię układu pocisk powoduje jej ugięcie. Uginając powierzchnię próbki atomy pocisku nie penetrują pomiędzy molekułami benzenu, o czym świadczy wyraźnie zarysowana linia oddzielająca atomy pocisku i cząstki benzenu na rys. 96a i b. Równocześnie pocisk traci swój pierwotny kształt. Deformacji pocisku towarzyszy boczny wypływ atomów Ar, które poruszają się po powierzchni powstającego krateru w kierunku próżni, tak jak to pokazano na rys. 96b. Docierając do powierzchni układu wprawiają w ruch molekuły znajdujące się na skraju obszaru zaburzonego uderzeniem pocisku. W wyniku tego oddziaływania dochodzi do emisji cząstek organicznych. Emisja molekuł w wyniku otwierania się krateru jest dodatkowo wzmacniana tym, że deformujący się klaster powoduje poszerzenie średnicy tworzącego się krateru poniżej poziomu powierzchni układu. Sprawia to, że w początkowej fazie procesu rozpylania wierzchnia niezaburzona warstwa układu niejako „wystaje" poza zaburzonym przez pocisk obszarem znajdującym się już poniżej oryginalnego poziomu powierzchni (patrz rys. 96a). Warte zaznaczenia jest również to, że we wczesnych fazach procesu rozpylania emisja molekuł benzenu jest możliwa tylko z zewnętrznych rejonów powstającego krateru. Dzieje się tak dlatego, że atomy deformującego się pocisku pokrywają cały wewnętrzny obszar krateru. Boczny wypływ atomów pocisku staje się coraz słabszy z czasem, jako że gęstość atomów Ar znajdujących się poniżej poziomu powierzchni układu zmniejsza się, co zostało pokazane na rys. 96c i d. Wraz ze zmniejszaniem gęstości atomów Ar znajdujących się wewnątrz próbki możliwa staje się emisja cząstek pod kątami bliskimi normalnej do oryginalnej powierzchni. Okazuje się, że tylko atomy Ar są emitowane pod takimi kątami. Są to te atomy pocisku, które nie znalazły się w strumieniu wyrzucanych na boki atomów deformującego się klastera i do końca znajdowały się w centralnym obszarze próbki. W czasie 16 ps od momentu



Rysunek 96: Widok z boku przecięcia układu o grubości 1 nm wycentrowanego w punkcie uderzenia pocisku. Na obrazkach przedstawiono stan układu w czasie: a) 2 ps, b) 4 ps, c) 8 ps, d) 16 ps, e) 16-46 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{2953} o energii 14.75 keV padającego pod kątem 0° w stosunku do normalnej do powierzchni układu. Dynamikę ruchu cząstek pokazano przy pomocy wykresu strzałkowego. Punkt zaczepienia strzałki oznacza położenie środka masy cząstki w czasie podanym na obrazku, a jej grot określa położenie cząstki w czasie 0.5 ps późniejszym (a-e) lub w czasie 46 ps (f). Kolorem zielonym zaznaczono atomy pocisku, czarnym – całe molekuły

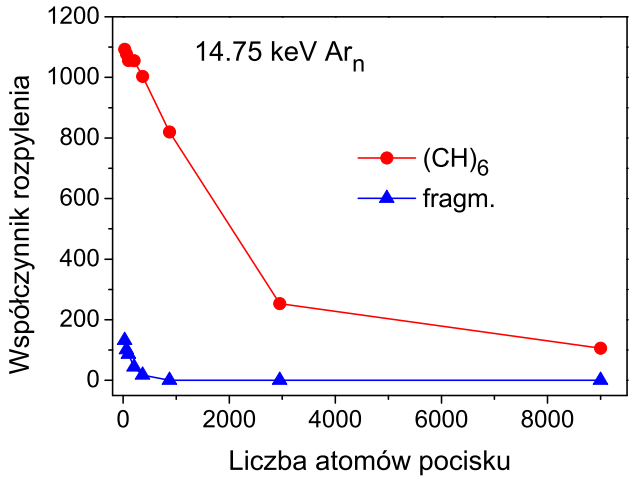
uderzenia większość z tych atomów porusza się już w kierunku próżni. Nie podążają za nimi molekuły benzenu, mimo że gęstość atomów Ar w tym obszarze obniżyła się już na tyle, że przestają blokować ruch cząstek organicznych. Na rys. 96f zostało pokazane, że dla wybranego przecięcia w czasie 16-46 ps żadna molekuła benzenu nie została wyemitowana z obszaru znajdującego się pod pociskiem. Rozważając cały układ okazuje się, że zaledwie kilka molekuł benzenu opuściło układ z rejonu położonego pod padającym pociskiem. Jest to sytuacja inna niż znaleziona dla cienkich warstw, gdzie emisja spod pocisku była możliwa w późnych stadiach procesu rozpylania, czyli wtedy, kiedy gęstość atomów Ar w tym rejonie obniżyła się wystarczająco (patrz rys. 73 i rys. 76). Można zatem mówić o całkowitym zablokowaniu emisji spod pocisku dla dużych powolnych klasterów bombardujących grubą miękką strukturę organiczną.

Wnioski wyciągnięte na podstawie rys. 96 potwierdza rys. 97, na którym pokazano, sporządzone dla tego samego pocisku, początkowe położenie wyemitowanych z układu molekuł $(CH)_6$. Na tym samym obrazku zaprezentowano również wyniki otrzymane dla pocisku Ar_{366} o tej samej energii kinetycznej. Widać, że mimo iż w obydwu przypadkach



Rysunek 97: Początkowe położenia (a,b - widok z góry, c,d - widok z boku) molekuł benzenu wyemitowanych z grubej struktury w wyniku bombardowania pociskiem Ar_{366} i Ar_{2953} o energii 14.75 keV

do układu dostarczona została taka sama ilość energii, to jednak zmiana liczby atomów tworzących pocisk oraz wynikająca z tego inna energia na pojedynczy atom pocisku okazała się istotna w kontekście efektywności emisji. Zmianie uległ także kształt obszaru, z którego cząstki zostały wyemitowane. Dowodzi to, że rozmiar pocisku ma istotny wpływ na przebieg oraz efektywność emisji materiału z grubej struktury organicznej. Potwierdzeniem tej obserwacji są dane zaprezentowane na rys. 98. Zaprezentowano na nim zmianę współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu oraz fragmentów organicznych w zależności od rozmiaru klastera, wyrażonego poprzez liczbę atomów wchodzących w jego skład. Całkowita energia kinetyczna każdego z pocisków wynosiła 14.75 keV. Mimo



Rysunek 98: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu (czerwone koła) oraz fragmentów organicznych (niebieskie trójkąty) od liczby atomów tworzących pocisk. Energia każdego pocisku Ar_n została ustalona na 14.75 keV. Linia ciągła łącząca punkty została umieszczona jedynie dla ustalenia uwagi

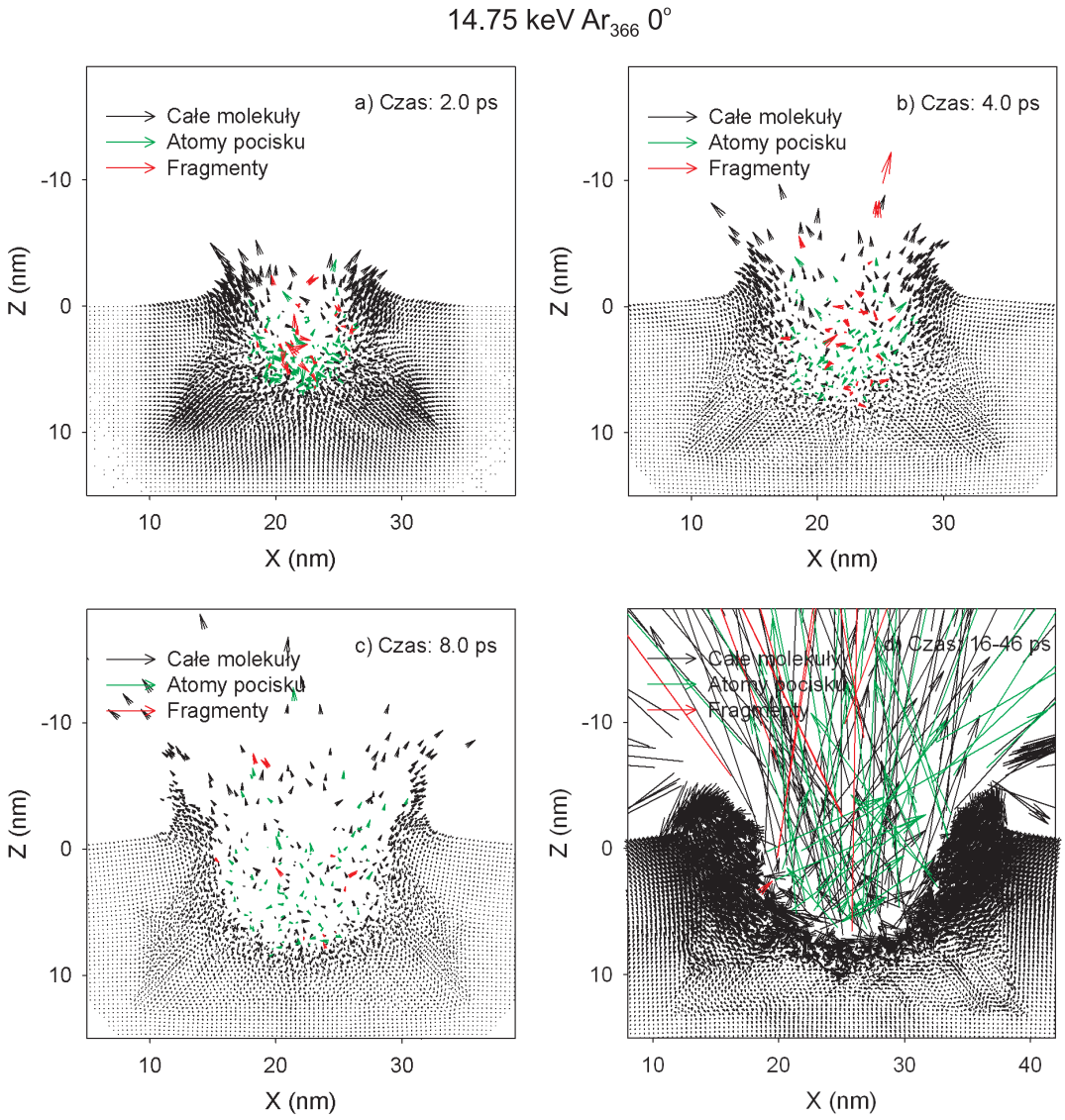
dostarczenia do układu takiej samej energii widać, że efektywność emisji jest najwyższa dla najmniejszych użytych pocisków. Bombardowanie większymi pociskami powoduje gwałtowny spadek współczynnika rozpylenia całych molekuł $(CH)_6$, co jest szczególnie widoczne dla klasterów Ar_{2953} oraz Ar_{9000}. Klaster Ar_{872} stanowi przypadek pośredni, dla którego obserwowane są już pierwsze symptomy spadku wydajności emisji cząstek, lecz ogólnie rzecz biorąc wciąż wiele molekuł benzenu jest emitowanych przy użyciu tego pocisku.

Wzrost liczby atomów tworzących pocisk powoduje, że każdy z atomów wchodzących w jego skład posiada mniejszą energię kinetyczną. Tym samym proces rozpylania przebiega „łagodniej", co jednak okazuje się mieć negatywny wpływ na efektywność emisji

całych molekuł benzenu z grubej struktury. Porównanie danych zawartych na rys. 97 dla pocisku Ar_{366} i Ar_{2953} pokazuje, że różnicę robi tutaj emisja cząstek znajdujących się na dużych głębokościach w obszarze leżącym pod padającym pociskiem. Molekuły te zostały wyemitowane w czasie 10 ps i większym, a więc wtedy, kiedy gęstość atomów Ar znajdujących się w centralnym rejonie próbki powinna zmniejszać się. Świadczy to o tym, że zastosowanie pocisku z mniejszą liczbą atomów prowadzi do zaniku efektu blokowania emisji materiału organicznego spod pocisku. Aby zrozumieć dlaczego tak się dzieje mechanizm emisji cząstek benzenu przedstawiony na rys. 96 na przykładzie klastera Ar_{2953} musi zostać uzupełniony, gdyż jak się okazuje istnieją różnice w przebiegu emisji molekuł organicznych dla bombardowania mniejszym pociskiem, np. Ar_{366}. Informacja dotycząca przebiegu kolizji zderzeń wywołanych uderzeniem klastera Ar_{366} została pokazana na rys. 99. Oczywiście podobna analiza została przeprowadzona także dla pocisków o innych rozmiarach. Rysunki oraz wnioski sporządzone dla pocisków Ar_{366} i Ar_{2953} są reprezentatywne, stąd nie ma konieczności prezentować obrazków otrzymanych dla pozostałych klasterów.

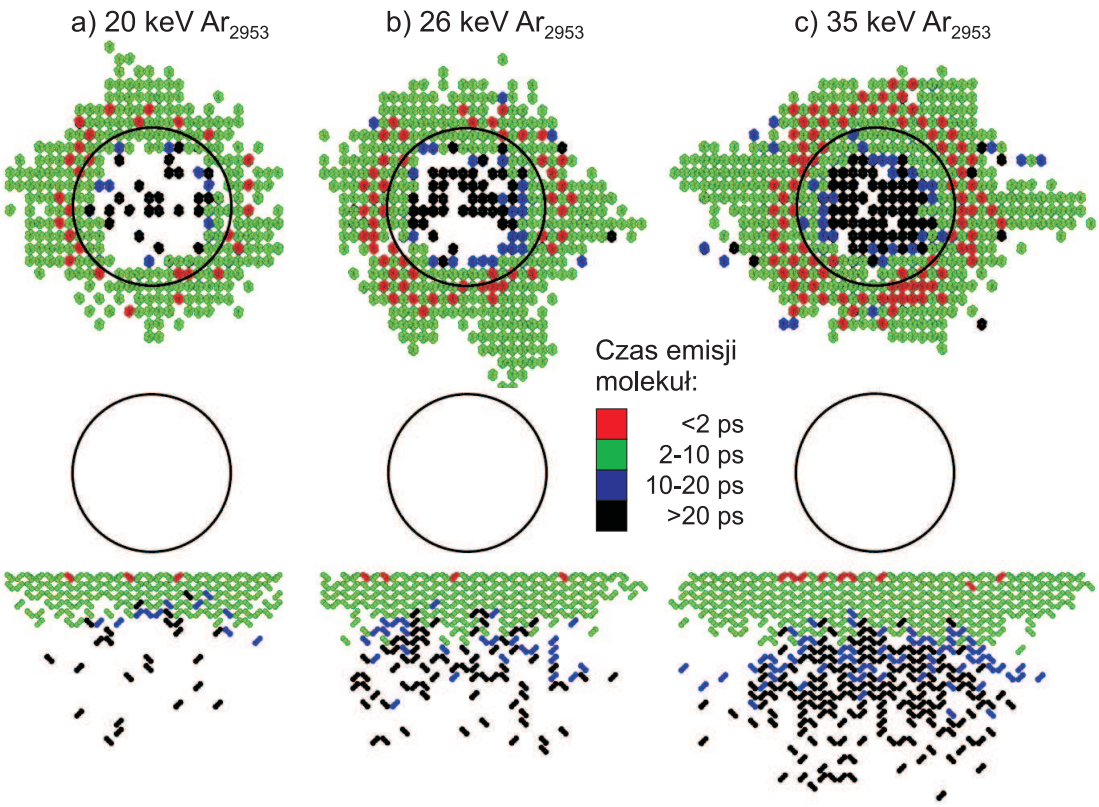
Dla klastera Ar_{366} emisja spod pocisku jest obecna już po czasie 4 ps. Jest to związane z dużo większą dynamiką przebiegu procesu penetrowania atomów pocisku w głąb objętości układu, czego potwierdzeniem jest m. in. pojawienie się procesu fragmentacji molekuł benzenu. Na wzrost dynamiki oddziaływania pocisk–układ wpływa oczywiście większa prędkość atomów Ar. Sprawia to, że pocisk Ar_{366} inaczej niż klastery o większych rozmiarach nie zachowuje swojej integralności i w momencie penetracji objętości próbki bardzo szybko rozpada się. Takie zachowanie klastera Ar_{366} sprawia, że tylko przez niewielką chwilę jest on w stanie blokować ruch w kierunku próżni cząstek organicznych znajdujących się początkowo pod nim. Emisja materiału organicznego zlokalizowanego początkowo na zewnątrz obwodu padającego pocisku przebiega podobnie dla każdego klastera. Molekuły znajdujące się w tym obszarze próbki są emitowane pod dużymi kątami w momencie otwierania się krateru. Na rys. 99d zostało pokazane, że w czasie od 16 ps do 46 ps wiele molekuł benzenu zostaje wyemitowanych nie tylko z obszarów stanowiących brzegi powstałego krateru, ale również z jego dna. Podobna sytuacja występuje dla mniejszych pocisków.

Zjawisko blokowania emisji spod pocisku może zostać wyeliminowane, jeśli zwiększeniu ulegnie energia na atom pocisku. Na rys. 100 zostało pokazane, jak zmienia się kształt obszaru, z którego są emitowane cząstki benzenu pod wpływem uderzenia pocisku Ar_{2953},



Rysunek 99: Widok z boku przecięcia układu o grubości 1 nm wycentrowanego w punkcie uderzenia pocisku. Na obrazkach przedstawiono stan układu w czasie: a) 2 ps, b) 4 ps, c) 8 ps, d) 16-46 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{366} o energii 14.75 keV padającego pod kątem 0° w stosunku do normalnej do powierzchni układu. Dynamikę ruchu cząstek pokazano przy pomocy wykresu strzałkowego. Punkt zaczepienia strzałki oznacza położenie cząstki w czasie podanym na obrazku, a jej grot określa położenie środka masy cząstki w czasie 0.5 ps późniejszym (a-c) lub w czasie 16-46 ps (d). Kolorem zielonym zaznaczono atomy pocisku, czarnym – całe molekuły, a na pomarańczowo – fragmenty organiczne

gdy rośnie jego energia kinetyczna. Zwiększanie energii pocisku sprawia, że coraz więcej molekuł znajdujących się w pod padającym pociskiem zostaje wyemitowanych. Są to molekuły leżące na większych głębokościach, a do ich emisji dochodzi później niż to ma miejsce dla molekuł rozpylanych z zewnętrznej części obszaru zaburzonego uderzeniem pocisku, które opuszczają powierzchnię próbki w wyniku otwierania się krateru. Wzrost emisji cząstek w późnych czasach procesu rozpylania świadczy o zaniku efektu związanego



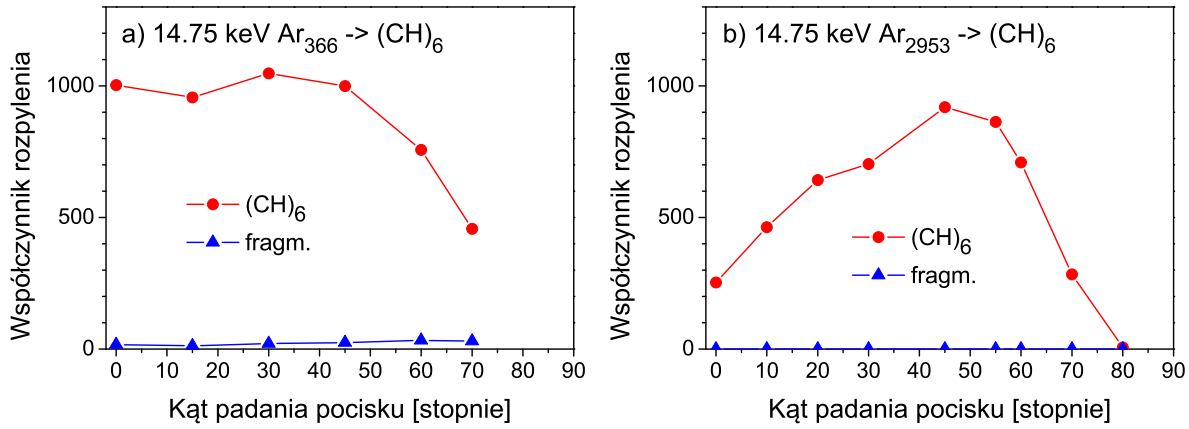
Rysunek 100: Początkowe położenia molekuł benzenu wyemitowanych z grubej struktury w wyniku bombardowania pociskiem Ar_{2953} o energii: a) 20 keV, b) 26 keV, c) 30 keV skierowanym wzdłuż normalnej do powierzchni układu

z blokowaniem emisji molekuł znajdujących się w centrum obszaru, w który uderzył klaster. Przeprowadzona dla przypadku energii pocisku równej 35 keV wizualizacja przebiegu procesu rozpylania pokazuje, że przebieg kolizji zderzeń jest w tym przypadku podobny do tego, co było obserwowane dla pocisku Ar_{366} o energii 14.75 keV. Ugięcie powierzchni w wyniku uderzenia klastera 35 keV Ar_{2953} następuje w sposób bardziej gwałtowny niż to ma miejsce w przypadku niższych energii. Dzięki temu klaster Ar_{2953} szybko ulega dezintegracji i już w czasie 5-6 ps od momentu uderzenia zaobserwowano, że wiele atomów Ar znajdujących się przy dnie powstającego krateru zaczyna poruszać się w kierunku próżni. Sprawia to, że gęstość atomów pocisku w tym rejonie próbki szybko maleje z czasem, co przyczynia się do umożliwienia emisji wielu cząstkom organicznym z obszarów spod pocisku. Prowadzi to do wzrostu współczynnika rozpylenia, tak jak to zostało pokazane na rys. 94.

Współczynnik rozpylenia zależy również od kąta padania pocisku. Wyniki wcześniejszych prac pokazują, że zależność współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku jest inna dla pocisków monoatomowych [SIG81] i pocisków klasterowych [POS04], [RYA08].

Uważa się, że dwa procesy są odpowiedzialne za obserwowane różnice: 1. deponowanie energii pocisku bliżej powierzchni układu, 2. odbijanie energii pocisku od powierzchni próbki. Dla pocisku monoatomowego dominuje proces nr 1, co tłumaczy obserwowany wzrost współczynnika rozpylenia wraz ze wzrostem kąta padania pocisku. Dla pocisków klasterowych proces nr 1 zazwyczaj nie jest aż tak istotny, gdyż zwykle bombardowanie pod kątem 0° prowadzi do zdeponowania energii wystarczająco blisko powierzchni układu. Wtedy niewielka zmiana kąta padania pocisku nie prowadzi do widocznego wzrostu współczynnika rozpylenia. Dla bardzo dużych kątów padania niezależnie od rozmiaru klastera dominuje proces nr 2, co prowadzi do spadku efektywności emisji.

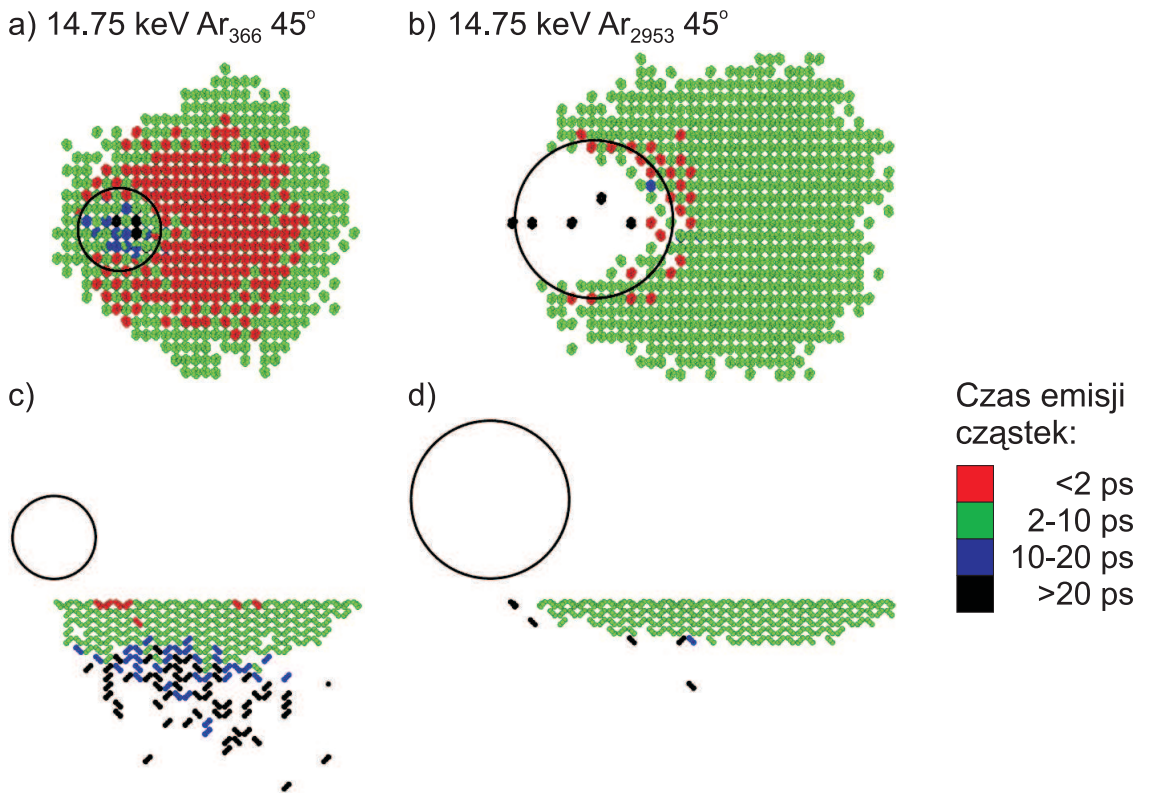
Na rys. 101 została pokazana zmiana współczynnika rozpylenia cząstek $(CH)_6$ w zależności od kąta padania pocisku. Okazuje się, że ukośne skierowanie pocisku niespodziewanie



Rysunek 101: Zależność współczynnika rozpylenia całych molekuł benzenu (czerwone koła) oraz fragmentów organicznych (niebieskie trójkąty) od kąta padania pocisku: a) Ar_{366} oraz b) Ar_{2953}. Energia kinetyczna każdego klastera wynosiła 14.75 keV

prowadzi do wzrostu wydajności emisji materiału organicznego dla pocisku Ar_{2953}. Maksymalny współczynnik rozpylenia został osiągnięty dla kąta padania równego 45°. Jednak taka sytuacja ma miejsce tylko dla bombardowania pociskiem większym niż Ar_{872}. Okazuje się, że użycie mniejszego pocisku, np. Ar_{366} prowadzi do otrzymania zupełnie innej zależności współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku. Wydajność emisji w tym przypadku nie zmienia się istotnie, jeśli tylko kąt padania pocisku będzie mniejszy niż 60°. Skierowanie pocisku pod większym kątem sprawia, że, niezależnie od rozmiaru klastera, wydajność emisji zmniejsza się. Spadek współczynnika rozpylenia dla dużych kątów padania bombardującego układ klastera jest oczywiście związany z odbijaniem od powierzchni próbki coraz większej energii, niesionej przez atomy pocisku (proces nr 2) [AOK07a].

W celu wyjaśnienia dlaczego dla pocisków posiadających różne rozmiary inny jest kształt zależności współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku, określono początkową lokalizację wyemitowanych molekuł benzenu dla pocisków Ar_{366} i Ar_{2953} i kąta padania 45°. Została ona pokazana na rys. 102. Rysunek ten razem z rys. 97 posłuży do analizy wpływu rozmiaru oraz kąta padania pocisku na kształt obszaru, z którego dochodzi do emisji cząstek.

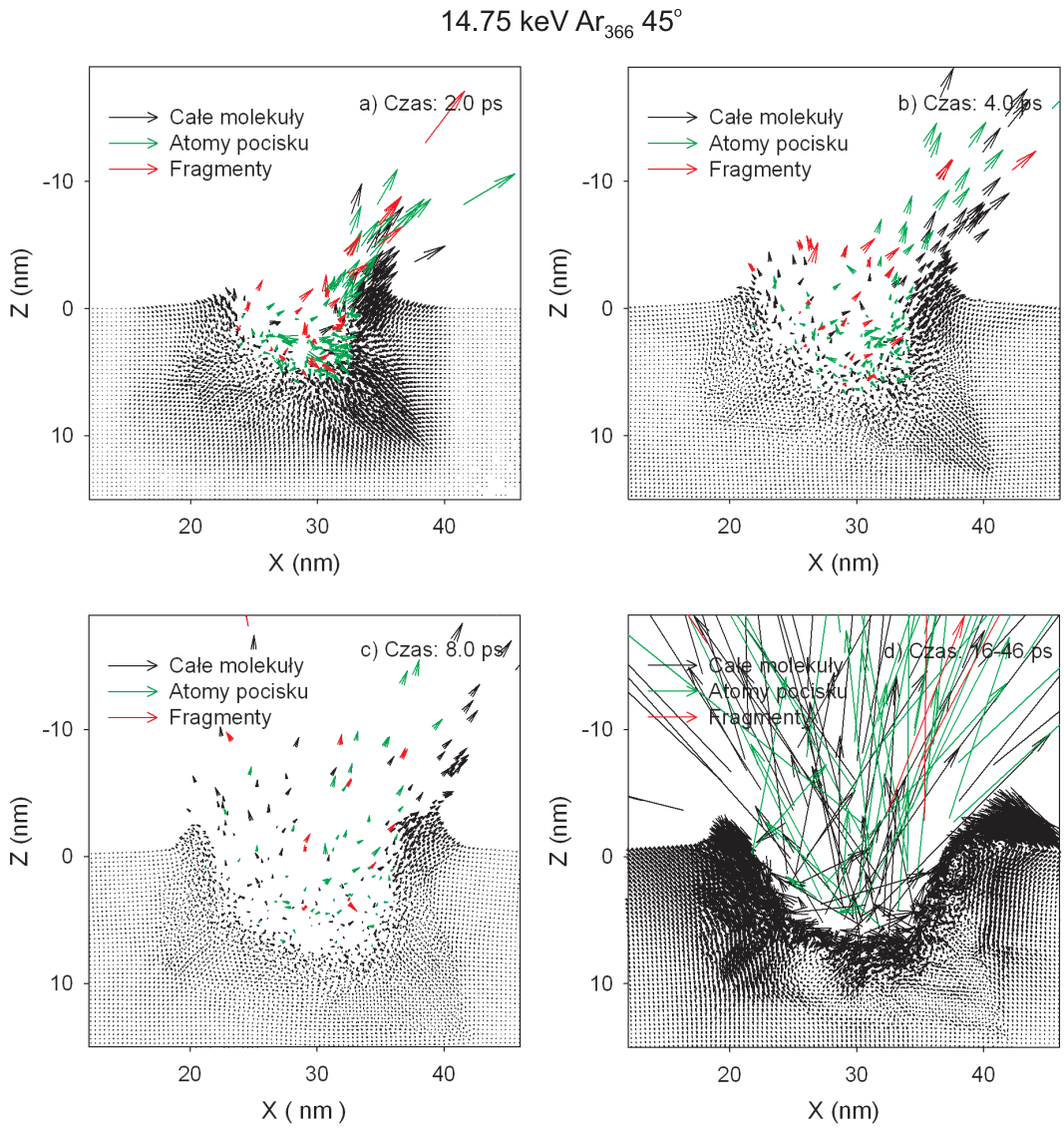


Rysunek 102: Początkowe położenie molekuł benzenu wyemitowanych z grubej struktury pod wpływem uderzenia pocisków Ar_{366} (a – widok z góry, c – widok z boku) oraz Ar_{2953} (b – widok z góry, d – widok z boku) skierowanych pod kątem 45° w stosunku do normalnej do powierzchni. Energia każdego z pocisków wynosiła 14.75 keV. Molekuły zostały pokolorowane z uwagi na czas emisji – patrz legenda

Zmiana kąta padania pocisku z 0° na 45° okazuje się mieć istotny wpływ na efektywność emisji molekuł przy pomocy klasterów Ar_{872} i większych. Mimo, że wciąż nie występuje emisja cząstek organicznych spod pocisku, a głębokość, z której następuje emisja pozostała taka sama, to jednak ukośne bombardowanie sprawia, że znacznie wzmocniona zostaje efektywność emisji materiału wzdłuż azymutu padania pocisku. Dla mniejszych pocisków nie zaobserwowano wzrostu wydajności emisji dla ukośnie padającego pocisku. Dla klastera Ar_{366} padającego pod kątem 45° emisja z wierzchnich warstw układu zwiększa się bardzo nieznacznie, o czym świadczy porównanie wielkości obszaru, z którego doszło do emisji pokazanego na rys. 97a i rys 102a. Jednak równocześnie nieznacznie zmniejsza

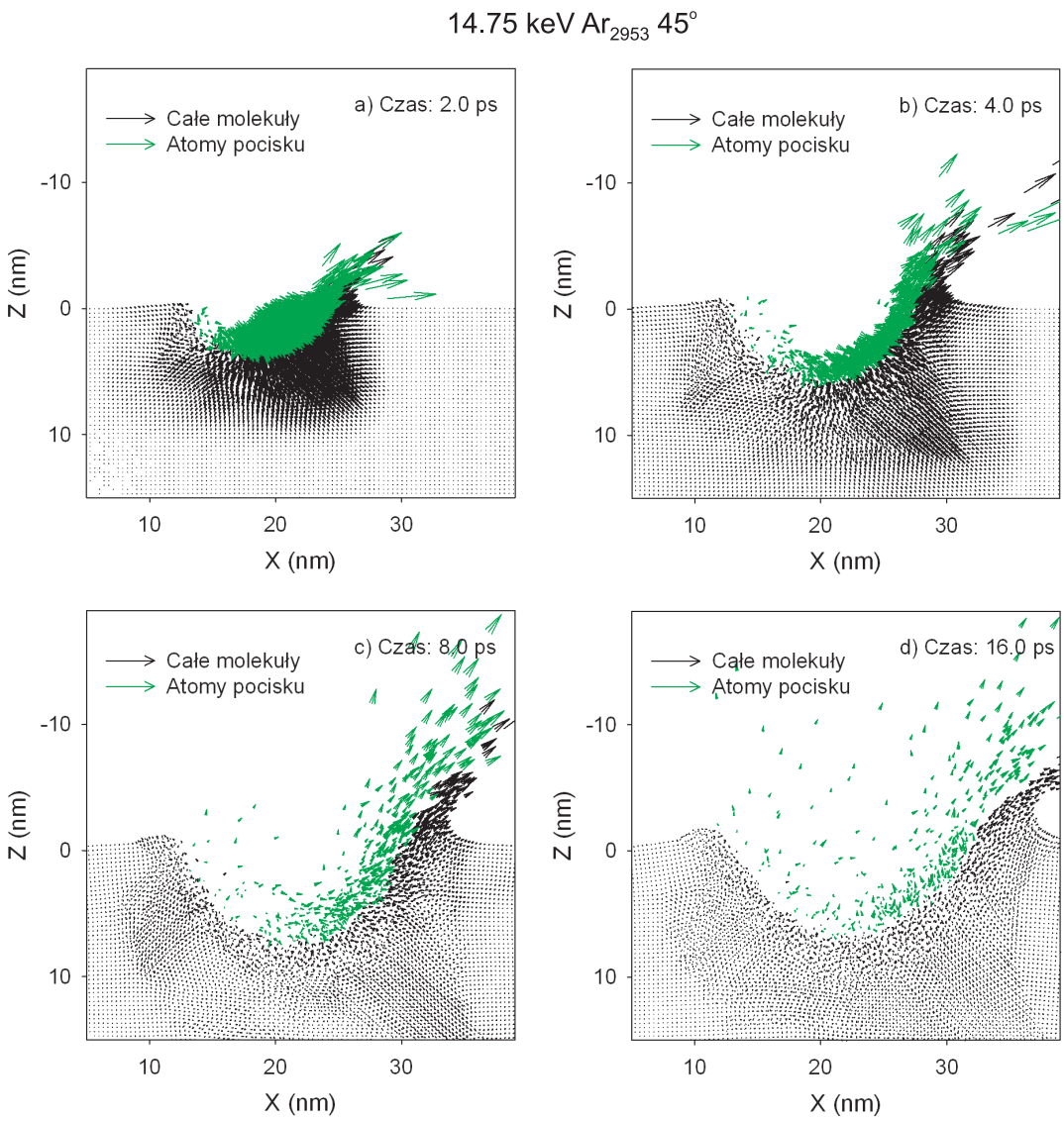
się liczba molekuł rozpylonych w poźniejszych czasach, znajdujących się początkowo na większych głębokościach w układzie, co zostało pokazane na rys. 97c i rys 102c. Sprawia to, że współczynnik rozpylenia dla klasterów Ar_{366} i mniejszych nie zmienia się wyraźnie dla bombardowania pod kątami większymi niż 0° (< 60°). Jest to wynik zbliżony do uzyskanego wcześniej dla monowarstwy PS4 (patrz rys. 49). Z kolei rezultat otrzymany dla większych klasterów jest nietypowy dla dużych pocisków. Nie można go wyjaśnić nagłym wzrostem istotności procesu nr 1. Klaster Ar_{872} i większy, z uwagi na mniejszą energię na tworzący go atom, deponuje swoją energię bliżej powierzchni niż pocisk Ar_{366}.

W celu wyjaśnienia obserwowanej różnicy we wzmocnieniu sygnału dla ukośnie padających pocisków Ar_{366} i Ar_{2953} pomocne okażą się rys. 103 i rys. 104, na których została pokazana czasowa kolizja zderzeń w grubej strukturze benzenu bombardowanej pociskami Ar_{366} i Ar_{2953} o energii 14.75 keV, padającymi pod kątem 45° w stosunku do normalnej do powierzchni. Tak, jak dla bombardowania pod kątem normalnym, uderzenie pocisku pod kątem 45° powoduje ugięcie powierzchni układu. W obydwu przypadkach w układzie dochodzi do powstania krateru. Jednak z uwagi na fakt bombardowania pod stosunkowo dużym kątem energia padającego pocisku nie jest deponowana równomiernie w całej objętości tworzącego się krateru [AOK07a]. Na rys. 103 i rys. 104 widać, że wyniku oddziaływania z atomami pocisku bardziej zaburzony zostaje „prawy" brzeg krateru. W obydwu przypadkach zaburzony brzeg krateru stanowi swoistą barierę, od której atomy pocisku się odbijają. Dla bombardowania pod kątem normalnym do powierzchni podobną barierę stanowiło dno powstającego krateru. Część krateru, od której następuje odbicie atomów pocisku okazuje się mieć znaczenie w odniesieniu do przebiegu emisji cząstek z układu [AOK07a]. Dla ukośnego bombardowania w zależności od rozmiaru (oraz energii na pojedynczy atom pocisku) odbicie może nastąpić pod kątem mniejszym (rys. 104) lub większym (rys. 103) w odniesieniu do normalnej do powierzchni (przed uderzeniem). Penetrujący w głąb objętości układu pocisk Ar_{366} napotyka na swojej drodze praktycznie pionową „ścianę" złożoną z cząstek benzenu. Sprawia to, że odbicie atomów pocisku od brzegu krateru następuje na dwa sposoby. Część atomów deformującego się klastera jest wyrzucana na bok, tak jak to zostało zilustrowane w prawym górnym rogu rys. 103a i b. „Ślizgające się" po prawym brzegu krateru atomy Ar oddziałują z molekułami benzenu znajdującymi się w tym obszarze prowadząc do ich emisji. Jednak wciąż wiele atomów Ar nie zostaje wyemitowanych w ten sposób, co sprawia, że emisja cząstek organicznych na drodze opisanej powyżej nie jest tak wydajna, jak mogłaby być, gdyby wszystkie atomy



Rysunek 103: Widok z boku przecięcia układu o grubości 1 nm wycentrowanego w punkcie uderzenia pocisku. Na obrazkach przedstawiono stan układu w czasie: a) 2 ps, b) 4 ps, c) 8 ps, d) 16-46 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{366} o energii 14.75 keV padającego pod kątem 45° w stosunku do normalnej do powierzchni układu. Dynamikę ruchu cząstek pokazano przy pomocy wykresu strzałkowego. Punkt zaczepienia strzałki oznacza położenie środka masy cząstki w czasie podanym na obrazku, a jej grot określa położenie cząstki w czasie 0.5 ps późniejszym (a-c) lub w czasie 46 ps (d). Kolorem zielonym zaznaczono atomy pocisku, a czarnym – całe molekuły, a na pomarańczowo – fragmenty organiczne

Ar brały udział w emisji molekuł wzdłuż azymutu padania pocisku. Pozostałe atomy Ar opuszczają powierzchnię pod różnymi kątami, co zostało dobrze zilustrowane na rys. 103d. Niektóre z nich są odbijane w kierunku, z którego nadleciały powodując emisje molekuł z przeciwległego („lewego") brzegu krateru. Jeszcze inne atomy Ar wylatują pod kątem zbliżonym do normalnej do oryginalnej powierzchni, nie oddziałując po drodze z cząstkami organicznymi znajdującymi się na obrzeżach powstałego krateru. Podobnie jak to miało



Rysunek 104: Widok z boku przecięcia układu o grubości 1 nm wycentrowanego w punkcie uderzenia pocisku. Na obrazkach przedstawiono stan układu w czasie: a) 2 ps, b) 4 ps, c) 8 ps, d) 16 ps od momentu uderzenia w układ pocisku Ar_{2953} o energii 14.75 keV padającego pod kątem 45° w stosunku do normalnej do powierzchni układu. Dynamikę ruchu cząstek pokazano przy pomocy wykresu strzałkowego. Punkt zaczepienia strzałki oznacza położenie środka masy cząstki w czasie podanym na obrazku, a jej grot określa położenie cząstki w czasie 0.5 ps późniejszym. Kolorem zielonym zaznaczono atomy pocisku, czarnym – całe molekuły, a na pomarańczowo – fragmenty organiczne

miejsce dla bombardowania pod kątem normalnym, również i dla kąta padania równego 45° gęstość atomów Ar w obszarze przypowierzchniowym szybko zmniejsza się. Już po czasie 4-8 ps możliwa jest emisja molekuł benzenu z centralnych rejonów próbki. Porównując ruch molekuł benzenu w czasie 16-46 ps dla normalnego (rys. 99d) oraz ukośnego (rys. 103d) padania pocisku można zauważyć, że kąt padania pocisku słabo wpływa na emisję cząstek znajdujących się początkowo pod padającym pociskiem.

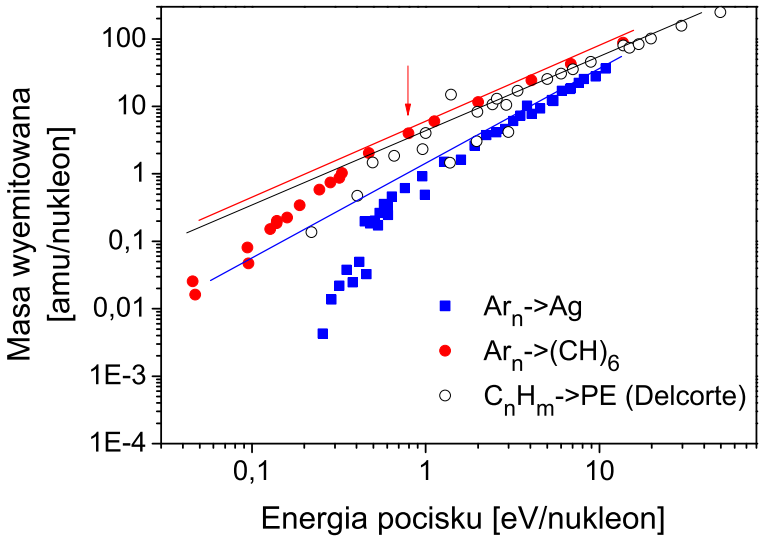
W przypadku bombardowania pociskiem 14.75 keV Ar_{2953} skierowanym pod kątem 45° przebieg emisji cząstek wygląda nieco inaczej (patrz rys. 104). Przede wszystkim odbicie atomów pocisku od brzegu tworzącego się krateru przebiega w sposób bardziej łagodny niż to miało miejsce dla klastera Ar_{366}. Sprawia to, że większość odbitych od ugiętej powierzchni układu atomów Ar opuszcza układ wskutek bocznego wyrzutu atomów, który towarzyszy deformacji klastera (rys. 104a-c). Dzięki temu, że powierzchnia układu, od której następuje odbicie atomów pocisku jest nachylona pod większym kątem w stosunku do normalnej do wyjściowej powierzchni, odbite atomy Ar są emitowane pod większymi kątami, niż to miało miejsce dla pocisku Ar_{366}. Dzięki temu odbite od podłoża atomy Ar są w stanie oddziaływać z dużą liczbą molekuł benzenu, prowadząc do ich emisji. Dla dużych pocisków (niepokazano tutaj, ale dla Ar_{9000} jest to jeszcze bardziej widoczne) emisja molekuł z uwagi na boczny wytrysk atomów pocisku jest bardziej efektywna dla ukośnych kątów padania ($\leqslant 45°$), niż to ma miejsce dla bombardowania pod kątem 0° w stosunku normalnym do powierzchni układu. Wyjaśnia to wzmocnienie współczynnika rozpylenia obserwowane na rys. 101. Na rys. 104 widać, że zmiana kąta padania pocisku Ar_{2953} nie ma większego wpływu na szybkość usuwania atomów Ar z obszarów przypowierzchniowych. Po czasie 16 ps wciąż wiele atomów argonu znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru ugiętego pod wpływem uderzenia klastera Ar_{2953}. Sprawia to, że, tak jak w przypadku bombardowania pod kątem normalnym, emisja molekuł spod padającego pocisku jest bardzo słabo wydajna.

Należy oczywiście zdawać sobie sprawę z tego, iż przedstawione powyżej wyjaśnienie blokowania emisji molekuł spod pocisku dla dużych klasterów zostało zaczerpnięte z prac powstałych w grupie Matsuo (wcześniej Yamada), które poruszają zagadnienie oddziaływania dużych klasterów z podłożem [AOK97], [YAM01]. Najważniejsze wnioski wynikające z tych prac zostały przedstawione w rozdziale 1.2 dotyczącym rozpylania. Na potrzeby zrozumienia zjawiska blokowania emisji spod pocisku najważniejsza była obserwacja mówiąca, że duży klaster penetrując w głąb bombardowanego układu prowadzi do relokacji wszystkich atomów podłoża znajdujących się na jego drodze. W wyniku tego dookoła pocisku tworzy się amorficzna warstwa, która uniemożliwia kanałowanie atomom pocisku w głąb objętości próbki. Tym samym wszystkie atomy pocisku kolektywnie penetrują w głąb objętości próbki prowadząc do powstania nad powierzchnią układu swoistej „czapy", która uniemożliwia, we wczesnych fazach procesu rozpylania, emisję cząstek z rejonu zlokalizowanego pod padającym pociskiem. Z drugiej strony, uderzający w pod-

łoże pocisk szybko traci swój pierwotny kształt. Deformacji klastera towarzyszy boczny wytrysk atomów pocisku (z ang. tzw. *lateral sputtering*), który sprawia, że we wczesnych etapach rozpylania możliwa jest jedynie emisja atomów pod dużymi kątami polarnymi.

Na zakończenie analizy dotyczącej emisji molekuł benzenu z grubej struktury interesujące byłoby sprawdzenie czy wyniki dotyczące wpływu parametrów pocisku na efektywność emisji materiału są uniwersalne, tzn. czy, a jeśli tak to jak bardzo zależą od typu podłoża, z którego dochodzi do emisji. Dane uzyskane dla kryształu benzenu zostały porównane z wynikami otrzymanymi dla kryształu srebra Ag{111} oraz z rezultatami badań prowadzonych przez Delcorte'a i współpracowników dla polietylenu [DEL09b]. Aby wykonać tego typu porównanie należy sporządzić wykres zależności współczynnika rozpylenia na pojedynczy atom pocisku w funkcji jego energii na atom. To pozwoli porównać wyniki uzyskane dla pocisków o dowolnych rozmiarach zbudowanych z atomów tego samego rodzaju. np. atomów Ar. Można jednak spróbować uniezależnić otrzymane wyniki od rodzaju atomów wchodzących w skład pocisku, tak jak to zrobił Delcorte i współpracownicy w pracy [DEL09b]. Mianowicie sporządzenie wykresu zależności masy wyemitowanego materiału na pojedynczy nukleon atomu pocisku od energii na nukleon atomu pocisku pozwoliło na porównanie wyników uzyskanych dla bombardowania grubego układu zbudowanego z molekuł polietylenu pociskami organicznymi o masie dochodzącej do 23 kDa (1 Da=1 amu). Wynik uzyskany przez Delcorte'a i współpracowników został przedstawiony na rys. 105. Na tym samym rysunku zostały również pokazane wyniki otrzymane dla grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu CG oraz dla czystego srebra.

Otrzymane wyniki wykazują bardzo wyraźną zależność opisującą efektywność emisji materiału organicznego wyrażoną w amu/nukleon z energią na pojedynczy nukleon atomu pocisku. Dwa trendy mogą być zauważone. Dla dużych energii na nukleon pocisku masa wyemitowana przez pojedynczy nukleon zależy liniowo od energii (na nukleon) pocisku. Zmiana nachylenia punktów na wykresie, mająca miejsce dla energii 0.5-1 eV/nukleon, jest związana z przejściem pomiędzy dwoma regionami — od obszaru, w którym ilość masy wyemitowanej na nukleon pocisku gwałtownie rośnie z jego energią, do obszaru liniowej zależności (E/nukleon>1 eV). Zmianę nachylenia krzywych z rys. 105 można utożsamiać z sytuacją, w której energia pocisku zaczyna być deponowana coraz głębiej w objętości próbki (E/nukleon>1 eV), a nie tylko w obszarze przypowierzchniowym (E/nukleon<0.5 eV), prowadząc do spadku efektywności emisji materiału z badanego układu [SMI07], [RYA08],



Rysunek 105: Zależność masy wyemitowanej na nukleon atomu pocisku od energii na nukleon atomu pocisku sporządzona dla grubego układu zbudowanego z molekuł benzenu (czerwone koła) oraz podłoża Ag{111} (niebieskie kwadraty) bombardowanego klasterami Ar_n. Na wykresie został także zaprezentowany wynik uzyskany przez Delcorte'a i współpracowników w pracy [DEL09b] (białe koła). Na wykresie umieszczono (narysowane odręcznie) proste mające uwidocznić przejście pomiędzy szybkim wzrostem wydajności emisji wraz z energią pocisku, a obszarem, w którym emisja zależy liniowo od energii pocisku. Czerwona strzałka oznacza energię, dla której rozpoczyna się proces fragmentacji molekuł $(CH)_6$ emitowanych z grubej struktury

[DEL09b]. Dla energii pocisku przekraczającej wartość 1 eV/nukleon rozpoczyna się również emisja fragmentów organicznych. Liczba wyemitowanych fragmentów rośnie z energią pocisku po przekroczeniu wartości progowej energii [DEL09b]. Potwierdzają to dane uzyskane dla grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu, dla której proces fragmentacji rozpoczyna się dla energii ∼0.8 eV/nukleon (masa fragmentów odpowiada masie 2.5 molekuł $(CH)_6$), a masa wyemitowanych fragmentów rośnie wraz ze wzrostem energii na nukleon pocisku, co zostało pokazane w tabeli 9. Na rys. 105 czerwoną strzałką zaznaczono energię, dla której rozpoczyna się emisja fragmentów organicznych z kryształu benzenu.

Z danych przedstawionych w tabeli 9 można odczytać, że proces fragmentacji materiału organicznego można zredukować używając większych pocisków przy ustalonej całkowitej energii kinetycznej pocisku lub też zmniejszając energię kinetyczną padającego klastera dla ustalonych jego rozmiarów. W rezultacie okazuje się, że dane z rys. 105 odpowiadające wysokiej energii na nukleon zostały uzyskane przy pomocy małych klasterów posiadających prędkość kilkudziesięciu km/s, podczas gdy obszar znajdujący się poniżej

1 eV/nukleon zawiera informacje o efektywności procesu rozpylania przy pomocy dużych pocisków o niewielkich prędkościach [DEL09b].

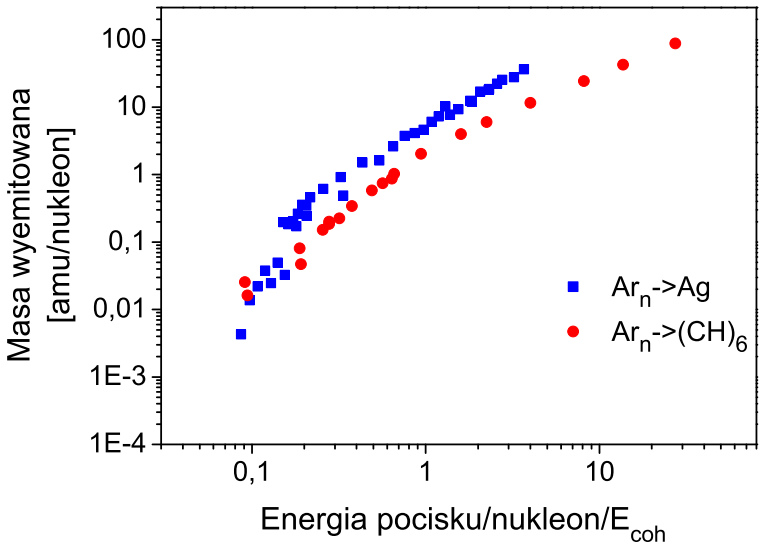
Tabela 9: Współczynnik rozpylenia całych molekuł $(CH)_6$ oraz fragmentów otrzymany w wyniku uderzenia pojedynczego pocisku Ar_n o energii większej niż 0.4 eV/nukleon, w układ zbudowany z molekuł benzenu. Kąt padania pocisków wynosił 0°

Pocisk	Energia [keV]	Współczynnik rozpylenia całych molekuł	fragmentów	Energia [eV/nukleon]	Wyemitowana masa [amu/nukleon]
Ar_{30}	14.75	1093	132	13.66	88.47
Ar_{60}	14.75	1077	100.7	6.83	42.53
Ar_{101}	14.75	1056	86.2	4.06	24.42
Ar_{205}	14.75	1055	44.3	1.99	11.62
Ar_{366}	14.75	1003	17	1.12	6.04
Ar_{872}	25	1603	2.5	0.79	3.99
Ar_{872}	14.75	820	0	0.47	2.04

Jak widać ogólna charakterystyka procesu rozpylania materiału organicznego z grubych struktur jest bardzo podobna do zaobserwowanej wcześniej dla cienkich warstw organicznych. Dla monowarstwy PS4 i benzenu osadzonych na podłożu Ag{111} przejście od „miękkiej desorpcji" do fragmentacji rozpoczyna się dla energii równej około 0.14 eV/nukleon (5 eV/atom). To znacznie mniejsza wartość niż zaobserwowana dla grubych struktur zbudowanych z molekuł benzenu i polietylenu. Zaobserwowane różnice wskazują na wpływ struktury bombardowanego układu, co zdaje się potwierdzać wynik uzyskany dla kryształu srebra pokazany na rys. 105. Dla tego układu przejście pomiędzy dwoma regionami, w których efektywność emisji materiału całkiem inaczej zmienia się z energią pocisku, następuje przy niższych energiach, (ok. 0.5 eV/nukleon), niż to ma miejsce dla struktur organicznych. Ograniczona liczba materiału dostępnego do emisji dla układów jednowarstwowych w połączeniu ze stratą energii pocisku na erozję metalicznego podłoża stanowi wyjaśnienie zaobserwowanych różnic dotyczących progowej wartości energii (na nukleon) pocisku, przy której dochodzi do zmiany charakteru zależności wydajności emisji od energii pocisku [DEL09b].

Obserwacja stwierdzająca istnienie progowej energii, podobnie jak na rys. 105, powyżej której zmienia się zależność współczynnika rozpylenia od energii klastera została tak na prawdę poczyniona już wcześniej dla słabo związanych układów przez Urbasska i współpracowników [AND04], [AND05]. W swoich badaniach Urbassek i współpra-

cownicy zastosowali zmienne przeskalowane: współczynnik rozpylenia na atom pocisku (Y/n) oraz energię na atom pocisku podzieloną przez energię kohezji atomów podłoża. Takie przeskalowanie zmiennych umożliwia porównywanie współczynników rozpylenia z uwzględnieniem wielkości pocisku oraz różnych typów podłoża. Tym samym możliwe jest odniesienie wyników badań dotyczących efektywności emisji atomów z podłoża Ag{111} oraz z grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu. Na rys. 106 pokazano dane z rys. 105 z uwzględnieniem energii kohezji, która dla beznenu wynosi około 0.5 eV, a dla Ag jest równa 2.95 eV. Uwzględnienie energii kohezji podłoża nie prowadzi, jak widać, do



Rysunek 106: Zależność masy wyemitowanej na nukleon atomu pocisku od energii przeskalowanej (energia na nukleon atomu pocisku podzielona przez energię kohezji cząstek podłoża) sporządzona dla grubego układu zbudowanego z molekuł benzenu (czerwone koła) oraz podłoża Ag{111} (niebieskie kwadraty) bombardowanego klasterami Ar_n

nałożenia się krzywych opisujących efektywność emisji od energii pocisku otrzymanych dla różnych układów. Prowadzi to do następującej konkluzji. Zależność znaleziona przez Delcorte'a i współpracowników dla polietylenu [DEL09b], która mówi, że powyżej pewnej progowej energii masa wyemitowana na nukleon atomu pocisku zmienia się liniowo z energią na nukleon atomu pocisku została potwierdzona dla podłoża organicznego jak i nieorganicznego. Z drugiej strony okazuje się, że typ bombardowanego podłoża odgrywa istotną rolę prowadząc do wzajemnego przesunięcia krzywych pokazanych na rys. 105.

4.5.3. Podsumowanie

Celem tego rozdziału było wykonanie analizy procesu rozpylania struktur organicznych grubszych niż monowarstwa. Badania wykonano na przykładzie układu wielowarstwowego

zbudowanego z molekuł kwasu arachidowego oraz układu zbudowanego z molekuł benzenu.

Pokazano, że przebieg oraz efektywność procesu rozpylania molekuł kwasu arachidowego z układów jedno- i wielowarstwowych zależy od liczby warstw AA. Zaobserwowano, że współczynnik rozpylenia całych molekuł ma maksimum dla układu dwuwarstwowego. Stwierdzono, że dwa efekty są za to odpowiedzialne: 1. wraz ze wzrostem liczby warstw w układzie zwiększa się liczba molekuł dostępnych do emisji, 2.obecność metalicznego podłoża, od którego następuje odbicie atomów pocisku i/lub energii propagującej w warstwach, co przyczynia się do ponownego dostarczenia energii do obszarów próbki, z której możliwa jest emisja cząstek.

Nie zaobserwowano kanałowania atomów pocisku wzdłuż warstw AA, co dodatkowo wzmocniłoby efekt nr 2, tak jak to było obserwowane dla pocisku C_{60}.

Dla grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu zaobserwowano wyraźny wzrost współczynnika rozpylenia z energią w zakresie energii pocisku $\leqslant$30 eV/atom, co stanowi różnicę w porównaniu do emisji cząstek z układów cienkowarstwowych. Wynika to z tego, że dla grubego układu więcej molekuł znajduje się w obszarze, w który uderzył pocisk.

Zaobserwowano różnice w przebiegu oraz efektywności procesu rozpylania molekuł benzenu w zależności od rozmiaru i energii na poszczególny atom klastera. Znaleziony przebieg procesu rozpylania cząstek z grubych struktur organicznych powiązał obserwowane różnice we współczynniku rozpylenia ze zjawiskiem blokowania emisji molekuł zlokalizowanych początkowo w obszarze znajdującym się pod padającym pociskiem. Zjawisko to było związane z długą w czasie obecnością atomów argonu blisko ugiętej powierzchni próbki, co nie pozwalało na emisję cząstek organicznych z tych obszarów. Blokowanie emisji spod pocisku było zależne od energii na atom pocisku. Im wyższa energia na atom, tym efekt związany z blokowaniem był słabszy.

Zaobserwowano różne zmiany współczynnika rozpylenia w zależności od kąta padania pocisku w zależności od rozmiaru klastera. Dla pocisku Ar_{366} i mniejszych współczynnik rozpylenia nie zmieniał się dla kątów padania pocisku z zakresu 0-45°. Jest to wynik zgodny z rezultatem obserwowanym w tej pracy dla układu z monowarstwą PS4 oraz z wcześniejszą obserwacją poczynioną dla kryształu srebra bombardowanego pociskiem C_{60}. Z kolei dla klasterów Ar_{872} i większych zaobserwowano maksimum we współczynniku rozpylenia dla kąta padania równego 45°. Taki rezultat był natomiast raportowany głównie dla pocisków monoatomowych, choć istnieją wyniki eksperymentalne dotyczące bombar-

dowania materiałów organicznych klasterem C_{60}, które pokazują taką właśnie zależność współczynnika rozpylenia molekuł organicznych od kąta padania pocisku. Dla wszystkich zbadanych klasterów zaobserwowano spadek sygnału dla kątów padania większych niż 45°. Był on związany z odbijaniem energii padającego pocisku od powierzchni układu, co jest powszechnym zjawiskiem występującym dla bombardowania pod kątami ślizgowymi. Dla klastera Ar_{872} i większych obserwowany wzrost wartości współczynnika rozpylenia z kątem padania pocisku powiązano ze wzrostem efektywności emisji molekuł z wierzchnich warstw układu. Stało się tak dzięki depozycji energii pocisku bliżej powierzchni układu, co ułatwiało emisję cząstek z uwagi na boczny wyrzut atomów deformującego się pocisku. Nie zaobserwowano natomiast tego efektu dla pocisku Ar_{366} i mniejszych. W tym przypadku energia padającego klastera była również deponowana bliżej powierzchni próbki. Jednak z uwagi na większą energię na poszczególny atom pocisku, w wyniku zderzenia atomów Ar z powierzchnią układu, mniejsza liczba atomów argonu była odbijana pod dużymi kątami, co nie prowadziło do wyraźnego wzmocnienia emisji z wierzchnich warstw układu, niż to miało miejsce dla bombardowania pod kątem 0°.

5. Efekty akumulacyjne

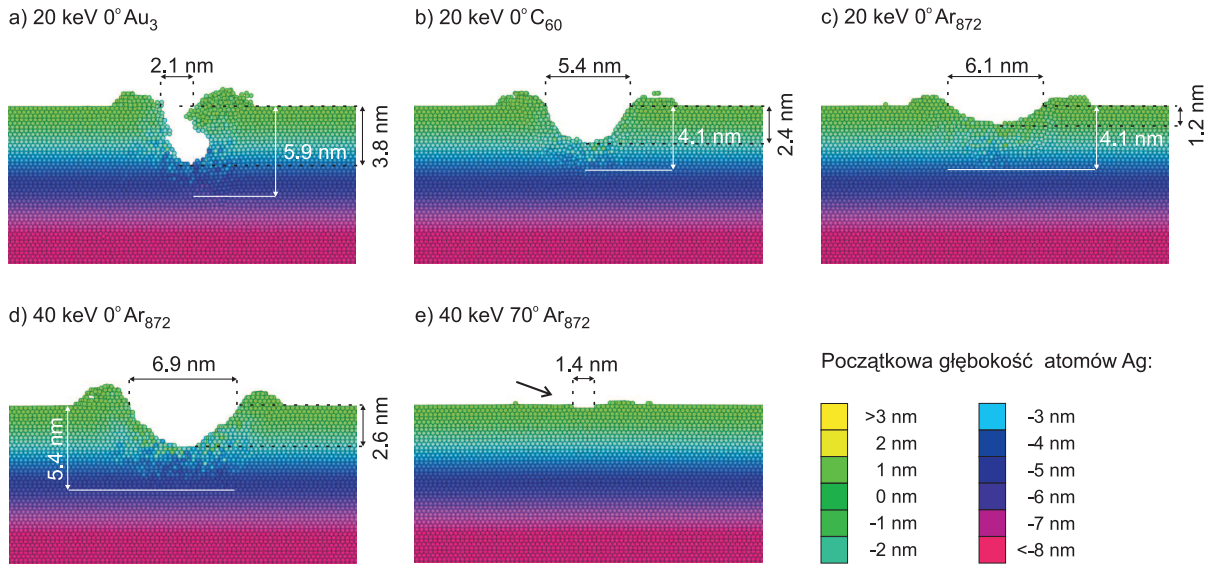
Po omówieniu wyników dotyczących desorpcji cienkich warstw organicznych stymulowanej pojedynczym uderzeniem dużego pocisku Ar_n, naturalną kontynuacją badań powinno być określenie, czy i jak zmieni się przebieg oraz efektywność procesu rozpylania molekuł organicznych, jeśli użyje się w tym celu wielu pocisków, tzn. badany układ będzie się bombardowało wielokrotnie. Takie podejście wymagałoby jednak znacznego powiększenia grubości warstwy organicznej, ponieważ prowadzenie badań na układach cienkowarstwowych szybko doprowadziłoby do całkowitego usunięcia materiału organicznego na skutek zainicjowania mechanizmów omówionych w poprzednim rozdziale. Zbadanie procesu rozpylania grubych struktur organicznych przy pomocy uderzeń wielu pocisków pozwoliłoby określić przydatność dużych klasterów w kontekście analizy 3D próbek biologicznych, a w szczególności znaleźć szybkość usuwania kolejnych warstw układu oraz określić stopień mieszania międzywarstwowego, co nie jest możliwe dla pojedynczego uderzenia.

Niestety modelowanie długoczasowe ewolucji grubych struktur organicznych nie jest obecnie możliwe z uwagi na znaczną liczbę cząstek organicznych występujących w takim w układzie, co znacznie spowalnia obliczenia. Obliczenia wykonane dla grubej struktury zbudowanej z molekuł benzenu pokazały, że nawet po zastosowaniu przybliżenia Coarse-Grained oraz uruchomieniu obliczeń w wersji równoległej na 4 procesorach, czas potrzebny na obliczenie pojedynczego uderzenia był na poziomie kilku dni czasu rzeczywistego, co niestety wyklucza możliwość obliczenia setek, nie mówiąc już o tysiącach uderzeń.

Dlatego, na chwilę obecną, przydatność dużych klasterów w kontekście profilowania głębokościowego może być sprawdzona wyłącznie w odniesieniu do podłoża nieorganicznego. Oczywiście rezygnacja z modelowania grubych struktur organicznych na rzecz podłoża nieorganicznego ma określone konsekwencje przejawiające się tym, że jednak pewnych procesów charakterystycznych dla materiałów organicznych nie będzie się dało zbadać używając w tym celu podłoża nieorganicznego. Mowa jest tu przede wszystkim o procesie fragmentacji molekuł organicznych oraz o wpływie reakcji chemicznych na morfologię powierzchni układu. Z drugiej strony kinematyka oddziaływania pocisku z podłożem powinna mieć uniwersalny charakter. Tym samym badając układ nieorganiczny będzie można wyciągnąć pewne informacje na temat wpływu energii czy kąta padania pocisku na

ewolucje morfologii powierzchni i efektywność procesu usuwania materiału, które znajdą zastosowanie również w odniesieniu do podłoża organicznego.

Dodatkowo, istnieją bardzo silne przesłanki pozwalające przypuszczać, że duże klastery Ar_n są potencjalnie bardzo atrakcyjne dla przeprowadzenia profilowania głębokościowego. Takich przypuszczeń dostarcza na przykład porównanie stopnia uszkodzenia powierzchni Ag{111} dla pojedynczego bombardowania pociskami Au_3, C_{60} i Ar_{872} o energii 20 keV. Erozja powierzchni Ag{111} w wyniku uderzenia pociskiem Au_3, C_{60} oraz Ar_{872} o energii 20 keV została pokazana na rys. 107, a odpowiadająca tym uderzeniom wartość współczynnika rozpylenia znajduje się w tabeli 10.



Rysunek 107: Erozja podłoża wywołana pojedynczym uderzeniem pocisku: a) 20 keV Au_3; b) 20 keV C_{60}; c) 20 keV Ar_{872}; d) 40 keV Ar_{872}; e) 40 keV 70° Ar_{872}. W e) kierunek padania pocisku oznaczono strzałką. Czarną czcionką zaznaczono rozmiary powstałych kraterów, a czcionką białą - orientacyjną głębokość mieszania atomów podłoża. Na obrazku pokazano wycinek układu o grubości 1.5 nm. Tym samym kolorem oznaczono te atomy podłoża, które początkowo (przed bombardowaniem) znajdowały się na tej samej głębokości

Uderzenia wszystkich trzech pocisków powodują powstanie w układzie krateru. Średnica oraz głębokość kraterów zostały pokazane na rys. 107. Oczywistym jest, że kształt oraz rozmiar kraterów zależą od typu pocisku uderzającego w układ. Krater uformowany w wyniku uderzenia klastera Au_3 cechuje mała otwartość oraz wydłużenie w kierunku pionowym. Jednak, mimo znacznej głębokości powstałego krateru, duża część pierwotnej energii kinetycznej pocisku została zdeponowana daleko poniżej głębokości, do której sięga krater, nie przyczyniając się tym samym do emisji atomów z układu [PAR10]. Energia zdeponowana głęboko w objętości próbki, a zatem niewykorzystana w procesie rozpylania, prowadzi do znacznego mieszania atomów podłoża, podobnie jak to zostało zaobserwo-

Tabela 10: Współczynnik rozpylenia atomów Ag otrzymany w wyniku uderzenia pojedynczego pocisku Ar_{872}, C_{60} lub Au_3 w czystą powierzchnię srebra Ag{111}. Indeksem górnym $^{a,b,c,d,e)}$ oznaczono wartość współczynnika rozpylenia dla przypadków zaprezentowanych na rys. 107. Zaznaczyć należy, że są to wartości uzyskane dla pojedynczego uderzenia, stąd szczególnie dla pocisku Au_3 wynik może nie być wiarygodny statystycznie

Pocisk	Energia kinetyczna [keV]	Kąt padania [°]	Współczynnik rozpylenia
Au_3	20	0	$^{a)}$397
C_{60}	20	0	$^{b)}$598
Ar_{872}	20	0	$^{c)}$130
Ar_{872}	20	45	35
Ar_{872}	20	70	0
Ar_{872}	40	0	$^{d)}$409
Ar_{872}	40	70	$^{e)}$3
Ar_{872}	80	0	1301

wane dla pocisków atomowych [POS04]. Krater utworzony w wyniku uderzenia pocisku C_{60} jest bardziej otwarty, a także płytszy w porównaniu do krateru powstałego w skutek bombardowania pociskiem Au_3. Jest on także azymutalnie izotropowy. Najbardziej poprzecznie rozciągnięty, jak również najpłytszy jest jednak krater utworzony przez klaster Ar_{872}. Co więcej, dla pocisków C_{60} i Ar_{872}, zaburzona objętość układu jest ograniczona do cienkiej strefy zlokalizowanej w pobliżu ścian krateru. Uszkodzenia podłoża, rozumiane w sensie głębokości mieszania atomów, wywołane uderzeniem klastera C_{60} i Ar_{872} znajdują się na mniejszej głębokości niż ma to miejsce dla pocisku Au_3. Sprawia to, że dla klasterów C_{60} i Ar_{872} można mówić o znacznie lepszym zlokalizowaniu uszkodzeń w porównaniu do pocisku Au_3. Co więcej, użycie klastera Ar_{872} daje, w porównaniu do fullerenu C_{60}, lepszą możliwość kontroli wielkości zniszczeń powstających w układzie oraz głębokości, z której atomy podłoża są emitowane (mniejsza głębokość krateru).

Różnice w geometrii i rozmiarach kraterów powstałych w wyniku bombardowania pociskami 20 keV Au_3, 20 keV C_{60} i 20 keV Ar_{872} są konsekwencją innych mas, rozmiarów oraz energii przypadających na pojedynczy atom tworzący klaster występujących pomiędzy tymi trzema pociskami, a także siły oddziaływania pomiędzy komponentami układu. Każdy atom Au tworzący klaster Au_3 posiada wysoką energię kinetyczną (6666 eV), co w połączeniu z większą masą, niż wynosi masa atomów podłoża sprawia, że atomy Au mogą penetrować głęboko wewnątrz objętości próbki, powodując przemieszczenia atomów podłoża znajdujących się nawet na znacznych głębokościach. Np. dla przypadku pokazanego

na rys. 107a krater rozciąga się w głąb próbki do 3.8 nm, podczas gdy atomy Au ugrzęzły w podłożu na głębokości równej 2.3, 6.7 i 16.3 nm. Jedna z konsekwencji takiego zachowania została już przed momentem wspomniana, wydłużony kształt powstałego krateru oraz niższy współczynnik rozpylenia towarzyszą uderzeniu klastera Au_3 w porównaniu do bombardowania pociskiem C_{60}. Z uwagi na większy rozmiar, pociski C_{60} i Ar_{872} oddziałują silnie z atomami podłoża. Ten proces jest w zasadzie mezoskopowy, a oddziaływanie pocisku z atomami podłoża ma charakter równoczesnych oddziaływań wielociałowych, w których kilka atomów pocisku równocześnie „uderza" ten sam atom podłoża. Pojedyncze atomy wchodzące w skład klastera nie inicjują w bombardowanym układzie własnych kaskad zderzeń, lecz działają wspólnie w celu poruszenia atomów podłoża. W momencie uderzenia w próbkę atomy klastera C_{60}, a zwłaszcza Ar_{872} tracą kierunkową korelację ruchu zapoczątkowując rozpad klastera. Wynikiem powyższego jest depozycja energii pocisku w płytkiej objętości próbki w stosunkowo krótkim czasie, co prowadzi do emisji wielu cząstek. W rezultacie duży, ale relatywnie płytki i izotropowy krater jest formowany.

Z powodu większej masy atomów Ag, większość atomów C i prawie wszystkie atomy Ar tworzące padający pocisk są odbijane od podłoża w kierunku próżni. Około 5 atomów C jest deponowanych w podłożu, dla przypadku bombardowania pociskiem 20 keV C_{60} pod kątem normalnym do powierzchni [POS10]. Do implantacji dochodzi mimo tego, że oddziaływanie pomiędzy atomami C i Ag jest raczej słabe. Interesujące jest spostrzeżenie, że dla podobnej energii kinetycznej i kąta padania, żaden atom Ar nie jest deponowany w podłożu. Dzieje się tak z uwagi na bardzo niewielką głębokość penetracji atomów Ar spowodowaną bardzo małą energią kinetyczną przypadającą na poszczególny atom tworzący klaster Ar_{872}, oraz z uwagi na bardzo słabe oddziaływanie pomiędzy atomami gazów szlachetnych i Ag. Ze względu na słabe oddziaływanie depozycja niskoenergetycznych atomów Ar będzie bardzo niewielka dla każdego podłoża. Jest to zaleta tych pocisków, ponieważ modyfikacja składu chemicznego powierzchni podczas analizy wiązką złożoną z klasterów Ar_n będzie niewielka. Z kolei, w niektórych przypadkach depozycja atomów węgla tworzących pocisk C_{60} może być znaczna, szczególnie dla układów półprzewodnikowych, w których dochodzi do silnych oddziaływań chemicznych pomiędzy atomami węgla i krzemu [GIL06], [KRA09a].

Przytoczone powyżej obserwacje wynikające z porównania erozji podłoża wywołanej uderzeniem małego, średniego oraz dużego klastera pokazują, że dla ustalonej całkowitej energii kinetycznej największe pociski, zbudowane ze słabo oddziałujących między sobą

atomów, mają szanse najlepiej sprawdzić się w kontekście zastosowania do przeprowadzenia profilowania głębokościowego. Oczywiście zmiana energii lub kąta padania pocisku ma również istotny wpływ na stopień erozji podłoża oraz ilość usuniętego materiału. Zostało to pokazane zarówno w tabeli 10, jak i na rys. 107d i e. Zwiększenie energii pocisku Ar_{872} z 20 keV do 40 keV sprawia, że głębokość obszaru zaburzonego uderzeniem pocisku rośnie z 4.1 nm do 5.4 nm, jednak co ciekawe, głębokość, na której następuje mieszanie atomów podłoża jest bardzo podobna (∼2.8 nm dla przypadków pokazanych na rys. 107c i d). Na rys. 107d i e pokazano, że zmiana kąta padania pocisku ma znaczny wpływ na ilość zniszczeń dokonanych przez pojedynczy pocisk bombardujący płaską powierzchnię. Dla sytuacji pokazanej na rys. 107e współczynnik rozpylenia był bliski zeru (Y=3).

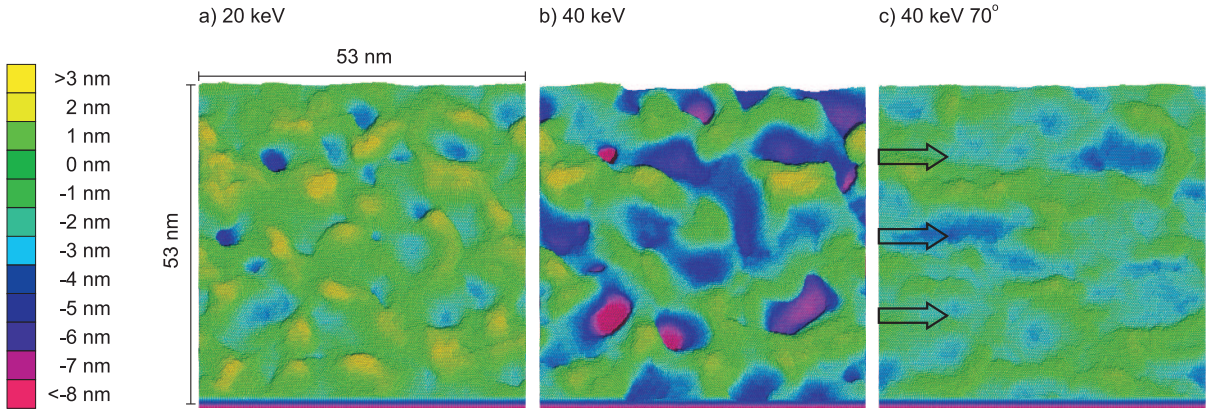
5.1. Ewolucja topografii powierzchni kryształu srebra

Wszystkie wnioski przedstawione do tej pory dotyczą sytuacji związanych z pojedynczym bombardowaniem płaskiej powierzchni. Ewolucja morfologii powierzchni skutkuje pojawieniem się zjawisk, które nie były obecne podczas jednokrotnego bombardowania płaskiej powierzchni [RUS09]. Dlatego ważne jest, aby zbadać, w jakim zakresie te przewidywania pozostaną słuszne, jeśli pomiary będzie się prowadziło na zaburzonych powierzchniach. Aby odpowiedzieć na to pytanie wielokrotnie bombardowano czystą powierzchnię srebra Ag{111} pociskami Ar_{872}. W tabeli 11 znajduje się informacja o energiach oraz kątach padania użytych w tym celu pocisków.

Tabela 11: Energie oraz kąty padania pocisków Ar_{872} użytych do wielokrotnego bombardowania powierzchni srebra

Energia kinetyczna [keV]	Kąt padania [°]	Liczba uderzeń	Fluencja [10^{13} pocisków/cm^2]
20	0	1235	4.40
20	45	1500	5.34
20	70	1349	4.80
40	0	905	3.22
40	70	1500	5.34
80	0	357	1.27

Jak widać w większości przypadków prześledzono ponad 1000 uderzeń, co odpowiada fluencji $> 3.5 \cdot 10^{13}$ pocisków/cm^2. Wyjątkiem były badania wykonane przy pomocy pocisków 40 keV 0° i 80 keV 0° Ar_{872}, w których prześledzono znacznie mniej uderzeń. Wcześniejsze zakończenie obliczeń dla tych przypadków wynikało z faktu ustabilizowania się topografii powierzchni układu, opisanej przy pomocy parametru RMS, który zostanie opisany w dalszej części tego rozdziału (patrz wzór 39 i rys. 109b).



Rysunek 108: Widok z góry podłoża Ag po uderzeniu 900 pocisków Ar_{872} o energii: a) 20 keV i kącie padania 0°; b) 40 keV i kącie padania 0°; c) 40 keV i kącie padania 70°. Tym samym kolorem oznaczono atomy leżące na tej samej wysokości. Wysokość równa 0 nm odpowiada wyjściowemu (0 uderzeń) położeniu powierzchni układu. Dla ukośnego bombardowania (c) przy pomocy strzałek zaznaczono azymutalny kierunek bombardowania układu

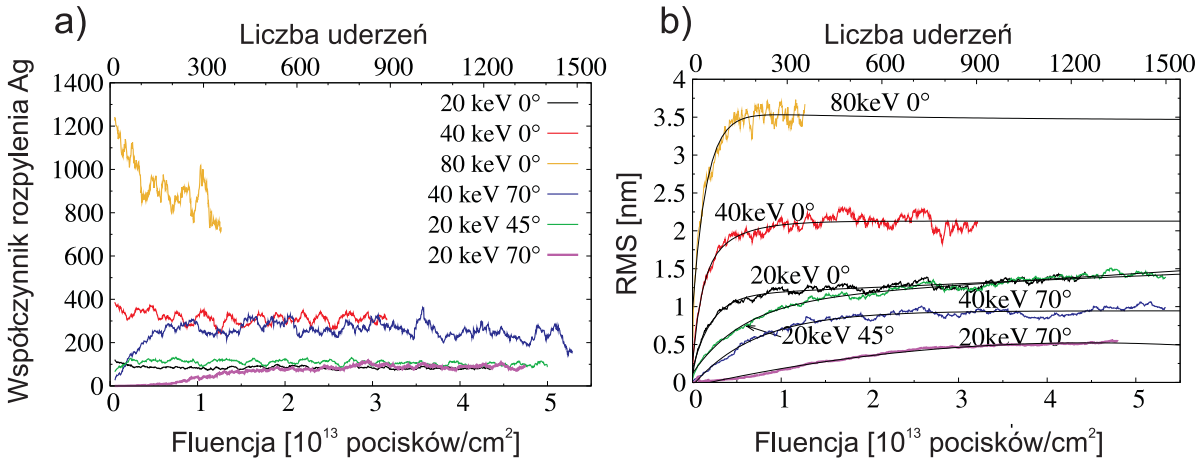
Na rys. 108 pokazano stan układu po 900 uderzeniach pociskiem 20 keV Ar_{872} 0° (a), 40 keV Ar_{872} 0° (b) oraz 40 keV Ar_{872} 70° (c). Na wszystkich trzech obrazkach widać znaczną zmianę morfologii powierzchni. Wielokrotne bombardowanie układu spowodowało, że:

— powierzchnia układu stała się chropowata, o czym świadczy pojawienie się licznych wzniesień i dolin,

— średni poziom powierzchni uległ obniżeniu (patrz skala wysokości), co jest wynikiem usuwania materiału z układu.

Układ poddany wielokrotnemu bombardowaniu pociskami o energii 20 i 40 keV skierowanymi pod kątem normalnym do powierzchni uległ znacznej erozji. Co ciekawe, okazuje się, że strumień klasterów Ar_{872} o energii 40 keV padających pod kątem 70° również jest w stanie znacząco wpłynąć na topografię powierzchni, mimo tego, że pojedyncze uderzenie takim klasterem w płaską powierzchnię nie czyni praktycznie żadnych uszkodzeń (rys. 107e). Co więcej erozja powierzchni układu wywołana wielokrotnym, ukośnym bombardowaniem ma charakter kierunkowy. Długie, wąskie zagłębienia powierzchni położone równolegle do azymutalnego kierunku, pod którym bombardowano układ pokazano

na rys. 108c (np. obszar, na który wskazuje środkowa strzałka). Z badań przeprowadzonych dla pojedynczego uderzenia w powierzchnię krzemu wynika, że ukośnie padający pocisk klasterowy powoduje głównie przemieszczenia atomów wzdłuż powierzchni układu [AOK07a], [AOK07b]. Czy zatem zmiana topografii układu może być wynikiem tylko i wyłącznie przemieszczeń atomów? Okazuje się, że nie. Na rys. 108c widać, że w wyniku 900 uderzeń pociskiem 40 keV 70° Ar_{872}, „zdarta" została znaczna część „zielonych" warstw układu. Warstwy te znajdowały się na głębokości 0-2.5 nm. Pojawieniu się licznych dolin znajdujących się na głębokości większej niż 3 nm nie towarzyszy jednak znaczące „wypiętrzenie" pozostałych rejonów próbki. Wzniesienia tworzą obszary leżące na wysokości około 0 nm, czyli odpowiadające początkowej wysokości powierzchni próbki. Zatem zmianie morfologii powierzchni musi towarzyszyć emisja atomów układu. Zależność ilości usuwanego z układu materiału od fluencji została pokazana na rys. 109a.

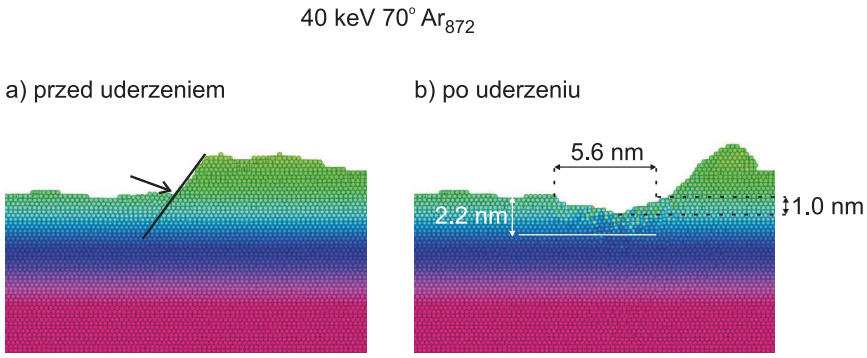


Rysunek 109: a) Zależność współczynnika rozpylenia Ag od fluencji lub liczby uderzeń wykonanych przy pomocy pocisku Ar_{872}. Każdy punkt pokazany na wykresie jest średnią z 30 kolejnych uderzeń. Procedurę uśredniania współczynnika rozpylenia zastosowano w celu redukcji szumów, które towarzyszą zmianom współczynnika rozpylenia; b) Zmiana szorstkości powierzchni, wyrażona przy pomocy współczynnika RMS, bombardowanych układów wraz ze wzrostem fluencji lub liczby uderzeń. Do otrzymanych przebiegów dopasowano funkcję daną wzorem 40 pochodzącą z pracy [RUS09]

Z rys. 109a można odczytać, że współczynnik rozpylenia dla klasterów Ar_{872} uderzających w podłoże Ag{111} pod niedużymi kątami (0°) w stosunku do normalnej do powierzchni, nie zależy od fluencji, za wyjątkiem bardzo niewielkich fluencji, gdzie obserwuje się niewielki spadek liczby wyemitowanych atomów podłoża. Z drugiej strony współczynnik rozpylenia rośnie znacząco z fluencją, jeśli pocisk zostanie skierowany ukośnie. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne dla największych badanych kątów padania, 70°.

Dla kilku/kilkudziesięciu pierwszych uderzeń wartość współczynnika rozpylenia zależy, dla przypadków badanych w pracy, w głównej mierze od kąta padania pocisku oraz dopiero w dalszej części od jego energii. M.in. klaster 20 keV 45° prowadzi do emisji większej liczby atomów niż pocisk 40 keV 70°. Ten fakt można łatwo wytłumaczyć, jeśli przyjmie się, że wkład do współczynnika rozpylenia pochodzi wyłącznie od składowej normalnej wektora prędkości atomów pocisku [AOK07a], a ta dla płaskich powierzchni jest tym większa, im kąt padania pocisku jest bardziej zbliżony do normalnej do powierzchni. Z tego powodu tylko połowa energii pocisku padającego pod kątem 45° oraz zaledwie 11% energii pocisku padającego pod kątem 70° wniesie wkład do współczynnika rozpylenia. Dla klastera o energii 20 keV uderzającego w podłoże pod kątem 45° i 70°, energia wykorzystana w procesie rozpylenia wyniesie odpowiednio 10 keV oraz 2.34 keV.

Można również zauważyć, że bombardowanie pod kątem ukośnym prowadzi, po wielu uderzeniach, do ustalenia się współczynnika rozpylenia na poziomie bardzo zbliżonym do sytuacji obserwowanej dla bombardowania pociskiem o tej samej energii tyle, że skierowanym pod kątem 0°. Można nawet zaryzykować stwierdzenie, że po uderzeniu w układ pewnej ilości pocisków, współczynnik rozpylenia słabo zależy od kąta padania pocisku. Potwierdza to zbieganie się krzywych opisujących zmianę współczynnika rozpylenia dla trzech różnych kątów padania pocisku Ar_{872} o energii 20 keV. Podobny trend występuje dla energii pocisku Ar_{872} równej 40 keV. Warte zauważenia jest, że podobna sytuacja nie ma miejsca dla układów bombardowanych pociskami atomowymi oraz pociskami C_{60}.



Rysunek 110: a) Topografia układu prowadząca do rekordowej emisji atomów podłoża w wyniku uderzenia pocisku 40 keV Ar_{872} skierowanego pod kątem 70°. Linią ciągłą zaznaczono lokalny profil powierzchni, a strzałką kierunek padania pocisku. Atomy pokolorowano z uwagi na aktualną wysokość (patrz skala wysokości z rys. 108); b) Sytuacja po uderzeniu pocisku. Atomy Ag pokolorowano z uwagi na wartość składowej pionowej w odniesieniu do stanu przed uderzeniem pocisku

Zmiany współczynnika rozpylenia z fluencją lub liczbą uderzeń można tłumaczyć zmianą topografii układu. Na przykład dla przypadku bombardowania pociskiem Ar_{872} o energii 40 keV skierowanym pod kątem 70°, największy współczynnik rozpylenia otrzymano dla sytuacji pokazanej na rys. 110. Widać, że w tym przypadku lokalny kąt padania wcale nie wynosi 70°, lecz jest znacznie bliższy normalnej do powierzchni (sporządzonej w punkcie uderzenia). Odpowiada zatem sytuacji bombardowania pod kątem 0°, więc nie powinien dziwić porównywalny współczynnik rozpylenia. Aby dokładniej określić wpływ aktualnej morfologii układu na efektywność emisji atomów podłoża, należy zbadać, jak zmienia się chropowatość układu w miarę bombardowania coraz większą liczbą pocisków.

Aby zbadać ilościowo ewolucje morfologii powierzchni, obliczona została zależność RMS (z ang. *root-mean-square roughness*) od fluencji, którą pokazano na rys. 109b. Współczynnik RMS definiowany jest następująco:

$$\mathrm{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_i}(h_i - \bar{h})^2}{n_i}}. \tag{39}$$

Aby obliczyć RMS układ podzielono na bloki, każdy o długości i szerokości równej 0.42 nm. Liczba bloków wynosiła n_i=17 030. Każdemu blokowi przypisana została wysokość h_i równa wysokości najwyżej położonego atomu znajdującego się w danym bloku. Posiadając zbiór lokalnych wysokości $h_1, h_2, ..., h_{n_i}$ można było obliczyć średni poziom powierzchni ($\bar{h}_i$) oraz odpowiadającą mu wartość RMS.

Poziom chropowatości powierzchni zmienia się bardzo dynamicznie. Dwa trendy mogą być zauważone w ewolucji szorstkości układu. Po pierwsze, na samym początku RMS szybko rośnie. Jest to szczególnie widoczne dla kątów padania równych 0°. Ukośne bombardowanie wydłuża czas narastania RMS. Po początkowym szybkim wzroście pofałdowania powierzchni, układ przechodzi w stan powolnego narastania RMS, a następnie dochodzi wręcz do stabilizacji wartości RMS. Szybki początkowy wzrost wartości RMS powiązano z faktem rozpoczęcia bombardowań na idealnie (nienaturalnie) płaskiej powierzchni. Bombardowanie pod kątem normalnym szybko prowadzi do widocznej erozji powierzchni układu (patrz również rys. 108), co decyduje o wyraźnym, dynamicznym wzroście RMS dla początkowych uderzeń. Klastery uderzające w układ pod większymi kątami potrzebują więcej czasu, aby dokonać widocznych zniszczeń, dlatego obserwuje się znacznie wolniejszy wzrost wartości RMS dla kątów padania 45° i 70°. Jednak w każdym z omawianych przypadków wzrost chropowatości powierzchni sprawia, że kolejne uderzenia

w coraz mniejszym stopniu wpływają na zmianę globalnej topografii powierzchni układu. Krzywe pokazane na rys. 109b wykazują silną tendencję do nasycenia, co oznaczałoby, że morfologia układu po osiągnięciu pewnego poziomu zniszczeń staje się niewrażliwa na kolejne uderzenia. W takim przypadku dalsze bombardowanie wpływałoby jedynie na lokalną, zachodzącą w pobliżu punktu uderzenia zmianę morfologii próbki.

Aby zweryfikować możliwość nasycenia krzywych RMS oszacowano końcową (nieskończona fluencja) wartość parametru RMS. Do danych opisujących zmianę RMS z fluencją dopasowano funkcję [RUS09]:

$$\mathrm{RMS(F)} = \mathrm{y_0} + \mathrm{A}(1 - \mathrm{e}^{-\mathrm{F}/\mathrm{f_1}}) + \mathrm{B}(1 - \mathrm{e}^{-\mathrm{F}/\mathrm{f_2}}), \tag{40}$$

która uwzględnia zaobserwowaną charakterystyczną zmianę wartości RMS dla niskich i wysokich fluencji (F). W równaniu 40 wartości poszczególnych parametrów dopasowania y_0, A, B, f_1 oraz f_2 nie są aż tak bardzo istotne i nie będą tutaj dyskutowane. Znaczenie ma jedynie suma:

$$\mathrm{RMS(F} \rightarrow \infty) = \mathrm{y_0} + \mathrm{A} + \mathrm{B} \tag{41}$$

stanowiąca informację o wartości RMS dla nieskończonej fluencji. W tabeli 12 podano wartość RMS obliczoną po ostatnim uderzeniu oraz wartość, do której dąży RMS w przypadku, gdy chropowatość powierzchni została ustabilizowana.

Tabela 12: Ostatni zmierzony oraz przewidywany, dla nieskończonej fluencji (F), poziom RMS powierzchni badanych układów

Energia kinetyczna [keV]	Kąt padania [°]	RMS	
		ostatnie uderzenie	w granicy F$\rightarrow \infty$
20	0	1.43	-
20	45	1.4	-
20	70	0.54	0.53
40	0	2.11	2.13
40	70	0.86	0.94
80	0	3.68	3.46

Okazuje się, że nie wszystkie badane układy osiągnęły taki stan uszkodzeń, w którym można by mówić, że dalsze bombardowanie nie jest w stanie go istotnie zmienić. Użycie pocisków Ar_{872} o energiach 40 keV i 80 keV szybko prowadzi do znacznej erozji podłoża,

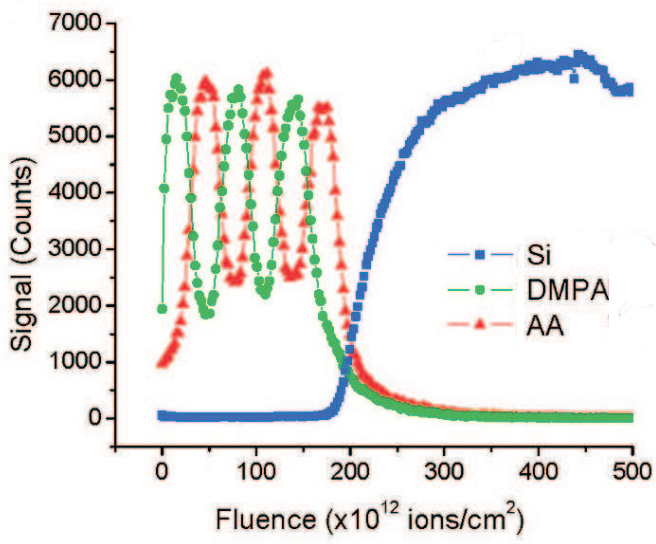
podczas gdy pocisk o energii 20 keV potrzebuje więcej uderzeń, aby doprowadzić do nasycenia RMS, oczywiście przy założeniu, że tak się stanie. Poziom chropowatości powierzchni (wartość RMS) nie jest czynnikiem decydującym w kontekście szybkości nasycania RMS. Przekonuje o tym porównanie przebiegu RMS dla układów bombardowanych pociskami o energiach 20 keV 0° i 40 keV 70°. Układ bombardowany pociskiem 20 keV wykazuje większy poziom chropowatości, a jednak układ jako całość nie ustabilizował swojej szorstkości. Wydaje się, że znacznie większy wpływ na szybkość osiągnięcia nasycenia RMS ma wydajność usuwania atomów z układu.

Na rys. 109a widać, że bombardowanie pociskami Ar_{872} o energiach 40 keV i 80 keV prowadzi do znacznie wydajniejszej emisji atomów Ag, niż ma to miejsce dla pocisków o energii 20 keV. Szybsze tempo usuwania materiału z układów sprawia, że zmiany morfologii powierzchni próbek zachodzą dużo bardziej dynamicznie, co pozwala wcześniej zidentyfikować rządzące nimi prawidłowości. Pocisk 20 keV 0° Ar_{872} nie zawsze usuwa mniejszą liczbę atomów Ag niż pocisk 40 keV 70° Ar_{872}. Dla kilkudziesięciu pierwszych bombardowań jest zupełnie odwrotnie. Gdyby wtedy porównać przebieg RMS dla układów bombardowanych tymi dwoma pociskami, to widać, że krzywa odpowiadająca pociskowi 20 keV 0° Ar_{872} rośnie dynamiczniej i potrzebuje mniejszej liczby uderzeń, aby przejść w fazę powolnego wzrostu. Dla 100, 150 uderzeń RMS układu bombardowanego pociskiem 20 keV 0° Ar_{872} wyraźnie zaczyna się już „przeginać", podczas gdy RMS układu bombardowanego pociskiem 40 keV 70° Ar_{872} wciąż bardzo szybko rośnie. Jednak dla kolejnych bombardowań wolniejsze tempo usuwania materiału przez pocisk 20 keV 0° Ar_{872} sprawia, że bombardowany przez niego układ cały czas znajduje się na etapie powolnej zmiany chropowatości, podczas gdy próbka bombardowana pociskiem 40 keV 70° Ar_{872} stabilizuje swoją szorstkość po znacznie mniejszej liczbie uderzeń. Dodać należy, że niejasne jest, dlaczego krzywe RMS dla układów bombardowanych pociskami 20 keV 0° Ar_{872} i 20 keV 45° Ar_{872} zbiegają się po około 800 uderzeniach. Prawdopodobnie jest to przypadek, choć podobny, poza początkowymi różnicami, współczynnik rozpylenia może sprzyjać podobnej ewolucji szorstkości układu. Dodać wszakże należy, że istnieją prace doświadczalne, w których badano końcowy RMS próbki w funkcji kąta padania wiązki [TOY05], [KAK07]. Prace te podkreślają bardzo istotny wpływ kąta padania wiązki na uzyskaną chropowatość badanej powierzchni.

5.2. Profilowanie głębokościowe

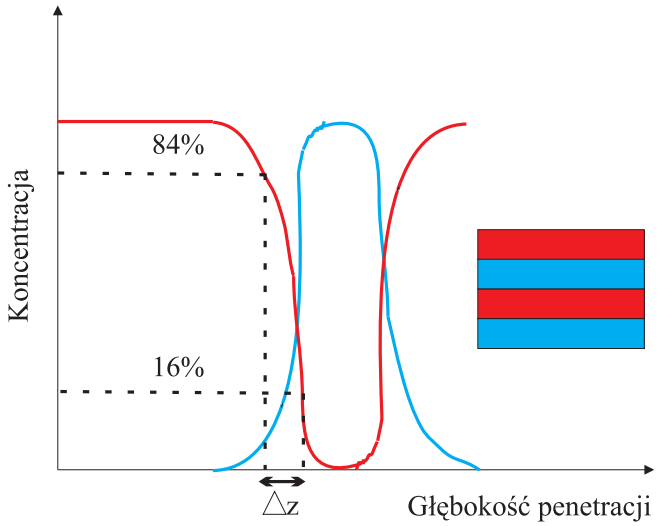
Po określeniu wpływu energii kinetycznej oraz kąta padania pocisku na ewolucję chropowatości powierzchni (RMS) oraz efektywności usuwania materiału z układu (współczynnik rozpylenia) należy się zastanowić, który pocisk najlepiej się sprawdzi w kontekście profilowania głębokościowego. Czy będzie nim pocisk Ar_{872} o energii 80 keV i kącie padania 0° usuwający z układu najwięcej materiału, a zatem najszybciej zdzierający kolejne warstwy układu. Czy też będzie nim pocisk Ar_{872} o energii 40 keV i kącie padania 70° łączący wysoką efektywność usuwania materiału i powodujący przy tym znacznie mniejszą szorstkość układu niż pocisk uderzający pod kątem normalnym do powierzchni. A może najlepszy okaże się pocisk Ar_{872} 20 keV 70° prowadzący do powstania w układzie najmniejszej chropowatości.

Wykonując profilowanie głębokościowe układów dwu- lub wieloskładnikowych sporządza się przede wszystkim profile, dzięki którym można określić koncentrację poszczególnych składników na danej głębokości w próbce. Przykładowy profil głębokościowy układu zbudowanego z grubych warstw kwasu arachidowego oraz DMPA (z ang. *Dimethylolpropionic Acid*), ułożonych naprzemiennie na podłożu Si, a następnie bombardowanych pociskiem C_{60} o energii 40 keV przedstawiono na rys. 111 pochodzącym z pracy [ZHE08c]. Na rys. 111 widać, że na granicy warstw AA i DMPA obserwuje się sygnał pochodzący



Rysunek 111: Profil głębokościowy będący wykresem zależności zmiany koncentracji rejestrowanych molekuł AA i DMPA w funkcji fluencji. Rysunek pochodzi z pracy [ZHE08c]. Zmianę koncentracji rejestrowanego sygnału równie często przedstawia się w funkcji czasu prowadzenia pomiaru (bombardowania) lub głębokości, z której usuwany jest materiał

zarówno od jednego, jak i od drugiego materiału. Dla idealnego profilu głębokościowego sygnały pochodzące od molekuł AA i DMPA powinny mieć kształt prostokątny, tzn. najpierw powinny zostać zarejestrowane molekuły AA, potem DMPA — bez mieszania sygnałów na granicy warstw. Jakość profilowania głębokościowego określa się wyznaczając tzw. zdolność rozdzielczą profilowania głębokościowego (Δz). Zdolność rozdzielcza profilowania głębokościowego jest zdefiniowana jako dystans odpowiadający narastaniu (opadaniu) sygnału danego składnika pomiędzy 16%, a 84% jego wartości. Określa ona szerokość interfejsu międzywarstwowego, tzn. szerokość „rozmycia" sąsiadujących warstw. Schematyczny widok ułatwiający zrozumienie sposobu liczenia Δz został pokazany na rys. 112.



Rysunek 112: Schemat profilu głębokościowego układu składającego się z naprzemiennie ułożonych warstw materiału „czerwonego" i „niebieskiego". Na rysunku pokazano sposób określania zdolności rozdzielczej profilowania głębokościowego Δz

Eksperymentalnie uzyskiwana zdolność rozdzielcza profilowania głębokościowego zależy od wielu czynników:

— głębokości usuwania materiału [SUN04], [ZHE08c], [WUC09],

— aktualnej topografii powierzchni układu (RMS) [SUN04], [SHA08],

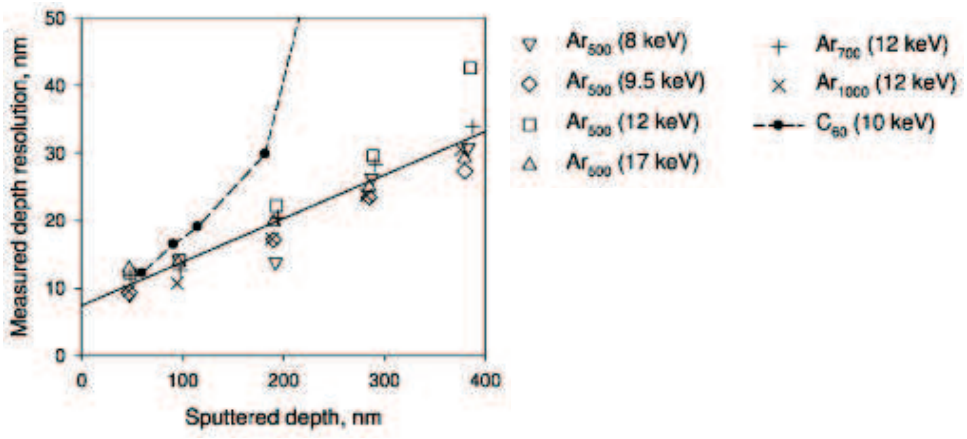
— energii pocisku [ZHE08c], [WUC08],

— rodzaju badanego materiału [ZHE08c].

Wymienione powyżej czynniki wpływają na proces mieszania międzywarstwowego, który ma, jak się przypuszcza istotny wpływ na zdolność rozdzielczą profilowania głębokościowego charakteryzującą jakość otrzymywanych profili głębokościowych.

Przytoczone powyżej prace dotyczą profilowania głębokościowego wykonywanego przy pomocy bombardowania atomem Ga lub klasterem C_{60}. Istnieje zaledwie kilka prac, w

których użyto klasterów argonowych do przeprowadzenia profilowania głębokościowego [TOY02], [NIN09], [LEE10]. Wynika to z faktu, iż jeszcze do niedawna klasterów Ar_n używano przede wszystkim do wygładzania powierzchni półprzewodników [YAM01]. W pracy [TOY02] pokazano, że profilowanie głębokościowe układu Ta(90nm)/SiO_2/Si wykonane przy użyciu pocisku 20 keV Ar_{2000} doprowadziło do uzyskania zdolności rozdzielczej warstw Ta na poziomie 8 nm. Z kolei w pracach [NIN09] i [LEE10] profilowano głęboko-



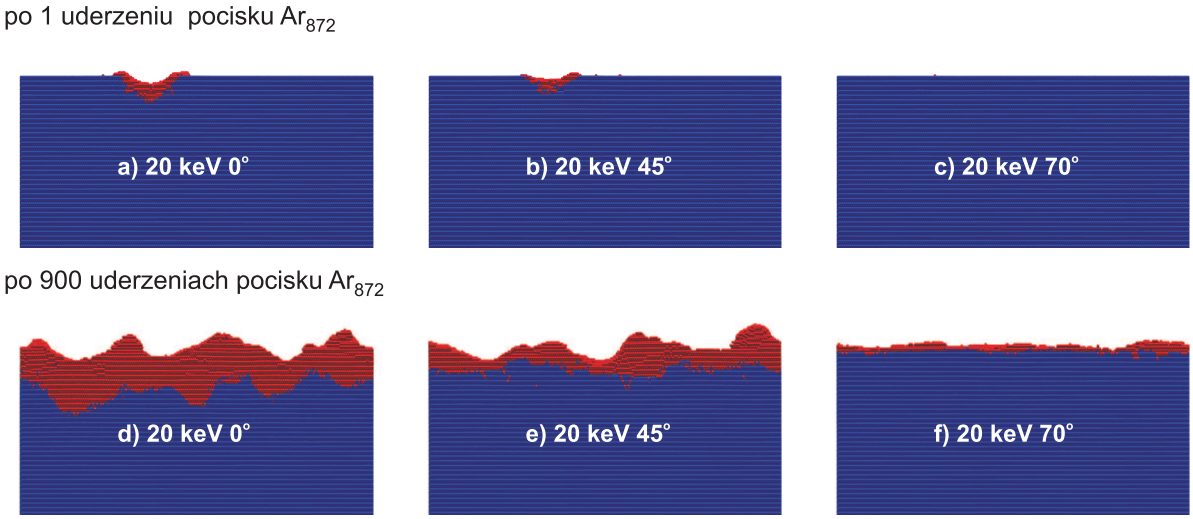
Rysunek 113: Zdolność rozdzielcza profilowania głębokościowego warstw Irganox'u uzyskana eksperymentalnie dla klasterów argonowych o różnej wielkości posiadających energie kinetyczne z zakresu 8-17 keV. Otrzymane wyniki porównano z danymi uzyskanymi dla pocisku C_{60}. Rysunek pochodzi z pracy [LEE10]

ściowo struktury organiczne zbudowane z molekuł PMMA (z ang. *polymethyl methacrylate*), polistyrenu (PS), PC (z ang. *polybisphenol A carbonate*) oraz Irganox'u przy użyciu pocisków 5.5 keV Ar_{700} oraz 8-17 keV $Ar_{500-1000}$ uzyskując zdolność rozdzielczą poniżej 10 nm [NIN09] oraz zdolność rozdzielczą pogarszającą się wraz z głębokością usuwania materiału, jednak znacznie lepszą niż dla pocisku C_{60}, co pokazuje rys. 113 wzięty z pracy [LEE10].

Profilowanie głębokościowe podłoża Ag{111} przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy miało na celu określić, jak parametry pocisku oraz topografia powierzchni wpływają na możliwość usuwania kolejnych warstw układu. Do analizy użyto tych samych danych, które posłużyły do określenia zmian współczynnika rozpylenia oraz RMS z fluencją.

Na rys. 114 znajduje się informacja o przemieszczeniu atomów podłoża wskutek uderzenia 1 oraz 900 pocisków — pokazano widok z boku przecięcia układu o grubości 1.5 nm. Kolorem czerwonym zaznaczono te atomy Ag, które przemieściły się na odległość większą niż 0.12 nm w porównaniu do sytuacji sprzed bombardowania (płaska powierzchnia). Od-

ległość 0.12 nm, powyżej której uznawano, że dany atom uległ przemieszczeniu przyjęto za pracą [AOK07b].



Rysunek 114: Porównanie relokacji atomów podłoża wywołanej 1 oraz 900 uderzeniami pocisku Ar_{872} o energii 20 keV i kącie padania: 0° (a, d); 45° (b, e); 70° (c, f). Kolorem czerwonym zaznaczono te atomy Ag, które przemieściły się na odległość większą niż 0.12 nm w porównaniu do sytuacji sprzed bombardowania (płaska powierzchnia). Dla wszystkich zaprezentowanych przypadków pokazano przecięcie układu o szerokości 1.5 nm wykonane dla punktu uderzenia pierwszego pocisku

W tabeli 13 znajdują się dane obrazujące średnią grubość obszaru, w którym doszło do relokacji atomów po uderzeniu 900 pocisków. Średnią grubość tego obszaru ρ_{m} obliczono w sposób identyczny, co RMS układu. System podzielono na bloki (i, j) o rozmiarze 0.42x0.42 nm i dla każdego bloku znaleziono najwyższe $\rho_{\mathrm{m,max}}$ oraz najniższe położenie atomu $\rho_{\mathrm{m,min}}$, który uległ relokacji większej niż 0.12 nm:

$$\rho_{\mathrm{m}}[\mathrm{i}][\mathrm{j}] = \rho_{\mathrm{m,max}}[\mathrm{i}][\mathrm{j}] - \rho_{\mathrm{m,min}}[\mathrm{i}][\mathrm{j}], \tag{42}$$

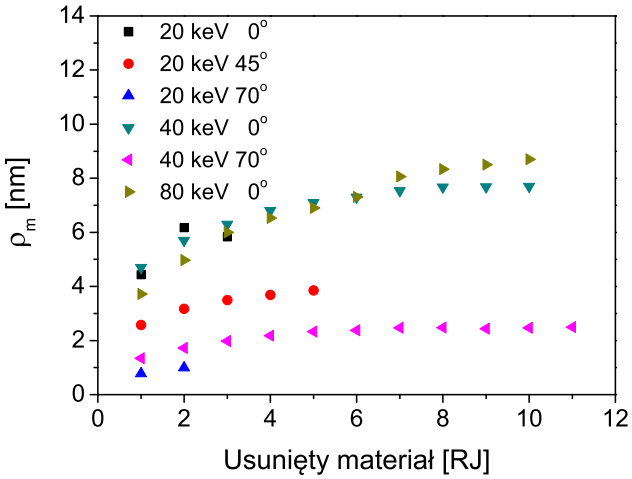
a następnie obliczono średnią oraz odchylenie standardowe na podstawie danych zapisanych w tablicy $\rho_{\mathrm{m}}[\mathrm{i}][\mathrm{j}]$.

W porównaniu do sytuacji powstałej po 1 uderzeniu pocisku, wielokrotne bombardowanie powierzchni doprowadziło do znacznego zwiększenia liczby przemieszczonych, o więcej niż 0.12 nm, atomów podłoża. Atomy przemieszczone o odległość większą niż 0.12 nm ze swoich położeń początkowych wchodzą w skład wzniesień, jak również dolin powstałych w układzie. Oczywiście głębokość, na której doszło do przemieszczenia atomów

Tabela 13: Średnia grubość obszaru, w którym doszło do relokacji atomów obliczona po uderzeniu 900 pocisków

Pocisk	Energia kinetyczna [keV]	Kąt padania [°]	ρ_m [nm]
Ar_{872}	20	0	6.10 ± 0.01
Ar_{872}	20	45	3.53 ± 0.01
Ar_{872}	20	70	0.82 ± 0.03
Ar_{872}	40	0	7.6 ± 0.2
Ar_{872}	40	70	2.5 ± 0.1

zależy, podobnie jak w przypadku pojedynczego uderzenia, od energii oraz kąta padania pocisku. Zaobserwowano, że wzrost energii kinetycznej pocisku oraz bombardowanie pod kątem normalnym do powierzchni powodują relokacje atomów na największej głębokości. Aby zbadać ilościowo proces przemieszczenia atomów, sporządzono zależność średniej grubości obszaru, w którym doszło do przemieszczeń atomów (patrz wzór 42) w funkcji ilości materiału usuniętego z układu, wyrażonego w równoważnikach jednowarstwowych. Przez jeden równoważnik jednowarstwowy (1 RJ) rozumie się liczbę usuniętych atomów Ag odpowiadającą dokładnie liczbie atomów znajdujących się w jednej warstwie układu (38 430 atomów). Otrzymany wynik pokazano na rys. 115.



Rysunek 115: Średnia głębokość relokacji atomów podłoża w funkcji ilości usuniętego z układu materiału, wyrażonej w równoważnikach jednowarstwowych (RJ)

Z powyższego rysunku można odczytać, że im większy jest kąt padania pocisku w odniesieniu do normalnej do podłoża, tym średnia głębokość obszaru zawierającego przemieszczone atomy Ag jest mniejsza. Najmniej relokacji powoduje pocisk o energii 20 keV i kącie padania 70°. Jednak mimo wykonania ∼1350 bombardowań tym pociskiem, ilość

usuniętego przezeń materiału nie przekroczyła 3 RJ. Dużo szybciej atomy srebra usuwa z układu pocisk Ar_{872} 40 keV 70°, jednak średnia głębokość relokacji nieznacznie rośnie w porównaniu do poprzedniego pocisku (20 keV 70°). Pociski uderzające w powierzchnię układu pod kątem 0° powodują z kolei, że atomy z obszaru o grubości 4 nm i większej są przemieszczane ze swoich położeń początkowych o więcej niż 0.12 nm. Interesująca jest obserwacja, że dla niewielkiej ilości usuniętego materiału (RJ=1) średnia grubość obszaru, w którym doszło do relokacji atomów jest mniejsza dla pocisku o energii 80 keV, niż dla pocisków o energii 20 keV czy 40 keV. Można to wytłumaczyć w ten sposób, że pocisk o energii 80 keV znacznie szybciej usuwa materiał z układu niż pociski o mniejszych energiach (patrz rys. 109a). Już kilkadziesiąt uderzeń pociskiem o energii 80 keV wystarcza do usunięcia liczby atomów Ag odpowiadającej 5 równoważnikom jednowarstwowym (5 RJ), podczas gdy pociski posiadające mniejszą energię (20 keV i 40 keV) potrzebują w tym celu setek uderzeń. Dzięki znacznie szybszemu usuwaniu materiału z układu, dla pocisku o energii 80 keV dochodzi do sytuacji, w której ilość usuniętego materiału odpowiada 1 lub 2 RJ, a równocześnie spory obszar powierzchni nie został jeszcze znacząco zaburzony, co nieco sztucznie obniża średnią głębokość obszaru, w którym doszło do relokacji atomów. Dalsze bombardowanie sprawia, że cała powierzchnia próbki zostaje zaburzona, co prowadzi do zwiększenia ρ_{m} powyżej wartości obserwowanej dla niższych stosowanych energii pocisku.

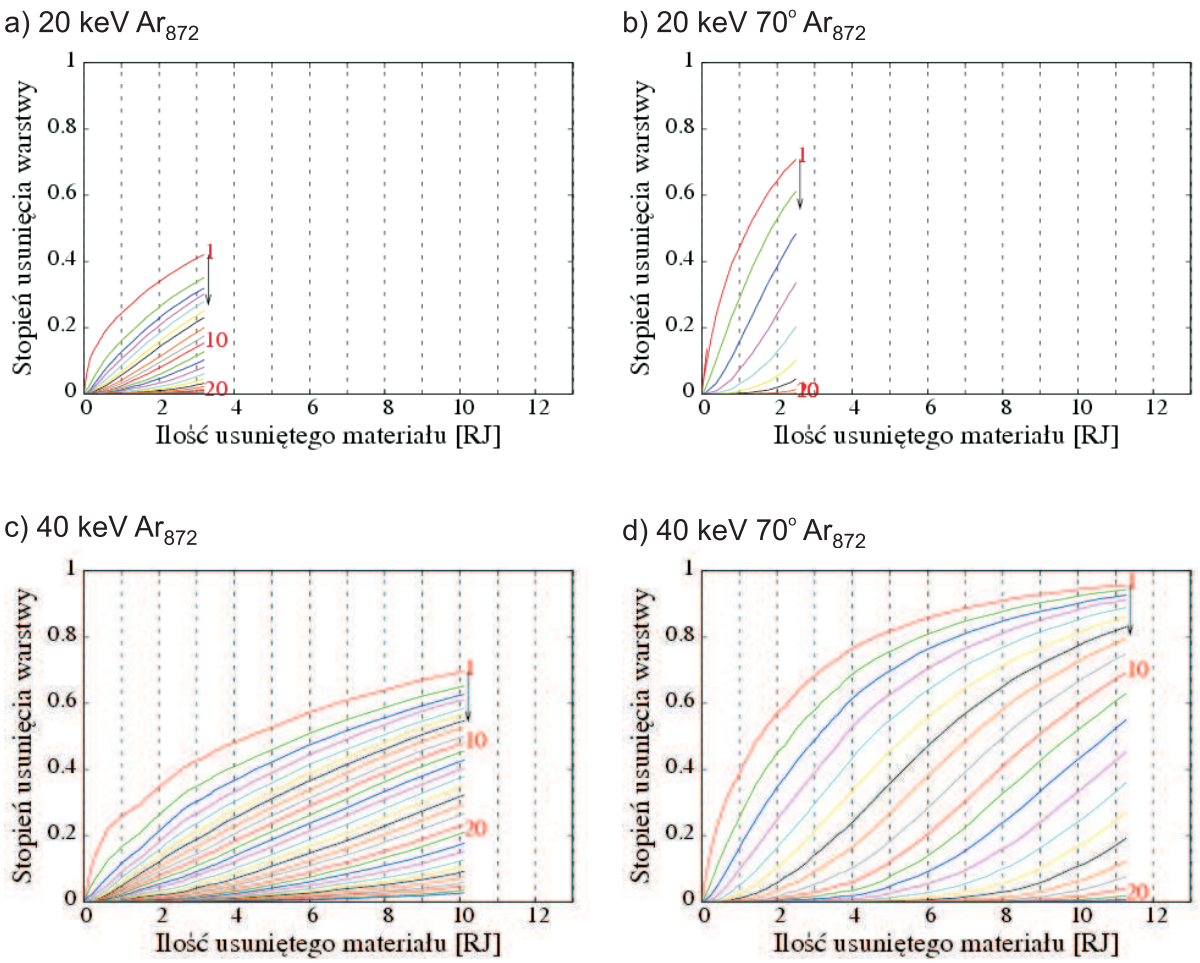
Dla małej liczby usuniętych równoważników jednowarstwowych ρ_{m} rośnie wraz z emisją kolejnych atomów podłoża. Jednak w miarę usuwania kolejnych „warstw", grubość obszaru, w którym dochodzi do relokacji atomów Ag przestaje się powiększać. Jest to szczególnie widoczne dla pocisków o energii 40 keV i kątach padania 0° i 70°. W pozostałych przypadkach zbyt mało materiału zostało usunięte by móc zaobserwować tego typu zachowanie ρ_{m}, choć wydaje się, że dla pocisków 20 keV 45° i 80 keV moment nasycenia ρ_{m} jest już bliski.

Nasycanie się wartości ρ_{m} wraz z rosnącą ilością usuwanego z układu materiału informuje, że w pewnym momencie bombardowana powierzchnia ulega tak dużej modyfikacji (w rozumieniu liczby relokacji atomów Ag), że kolejne uderzenia przestają wpływać na grubość warstwy, w której doszło do relokacji atomów. Innymi słowy, padający pocisk usuwa pewną liczbę przemieszczonych atomów, lecz równocześnie powoduje powstanie mniej więcej takiej samej liczby przemieszczeń niezaburzonych do tej pory atomów. Takie spostrzeżenie jest cenną informacją z punktu widzenia profilowania głębokościowego, a

dokładniej — możliwości oszacowania mieszania międzywarstwowego w miarę usuwania kolejnych warstw układu. Relokacja atomów, wg kryteriów opisanych w jednym z akapitów tego rozdziału, opisuje przemieszczenie w kierunku pionowym, jak i poziomym. Natomiast mieszanie międzywarstwowe uwzględnia tylko przemieszczenia w górę lub w dół. Można zatem uznać, że obszar mieszania międzywarstwowego jest częścią większego rejonu próbki zawierającego atomy przemieszczone w obydwu kierunkach z położenia równowagi. Tym samym również obszar mieszania międzywarstwowego nie powinien w nieskończoność zwiększać swojej grubości wraz z usuwaniem kolejnych warstw układu. Mieszanie międzywarstwowe jest obok wpływu morfologii powierzchni próbki oraz fragmentacji cząstek podłoża uznawane za główną przyczynę pogarszania się zdolności rozdzielczej profilowania głębokościowego wraz z rosnącą głębokością profilowania. W eksperymencie nie ma możliwości rozróżnienia, który z powyższych czynników ma na to decydujący wpływ. Dodatkowo okazuje się, że wcale nie jest jasne czy pogarszanie się zdolności rozdzielczej profilowania głębokościowego nie jest wynikiem niedoskonałości aparatury pomiarowej [ZHE08c]. W eksperymencie nie da się stwierdzić, który z powyżej wymienionych czynników będzie mieć decydujący wpływ na jakość profilowania głębokościowego, dlatego bardzo interesujące wydaje się zbadanie efektu mieszania międzywarstwowego przy pomocy modelowania komputerowego.

Zagadnienie mieszania międzywarstwowego zostanie przeanalizowane na podstawie zależności opisującej stopień usunięcia danej warstwy układu (SUW) w funkcji ilości materiału, który został wyemitowany z układu na skutek uderzeń kolejnych pocisków. Zostało to pokazane na rys. 116.

Gdyby materiał był usuwany z układu warstwa po warstwie, to krzywa opisująca proces usuwania pierwszej warstwy powinna osiągnąć maksimum (SUW=1) w momencie przecięcia pierwszej linii przerywanej (RJ=1). Proces emisji atomów z drugiej warstwy (krzywa numer 2) rozpoczynałby się dopiero po nasyceniu krzywej numer 1. Widać, że dla pokazanych przypadków tak nie jest. W żadnym badanym przypadku materiał nie jest usuwany z układu warstwa po warstwie. Każdy pocisk powoduje równoczesną emisję atomów należących do wielu warstw. Najsilniej jest to widoczne dla pocisków padających pod kątem normalnym do powierzchni. Przy czym w zasadzie nie widać różnicy pomiędzy profilem uzyskanym dla energii 20 keV i 40 keV. Stopień usunięcia kolejnych warstw układu jest dla obydwu tych pocisków bardzo podobny. Nie zostało to tutaj pokazane, ale proces usuwania kolejnych warstw układu bombardowanego pociskiem o energii 80 keV



Rysunek 116: Stopień usunięcia kolejnych warstw (SUW) układu w zależności od ilości wyemitowanego materiału wyrażonego w równoważnikach jednowarstwowych (RJ), czyli liczbie wyemitowanych z układu atomów Ag podzielonej przez liczbę atomów Ag znajdujących się w jednej warstwie układu (38 430). Wartości na osi rzędnych oznaczają ilość usuniętej warstwy: SUW=1.0 oznacza, że cała warstwa została usunięta z układu. Numery warstw zaznaczono liczbą koloru czerwonego znajdującą się z prawej strony opisywanej warstwy. W celu zachowania przejrzystości rysunku, zdecydowano się oznaczyć jedynie warstwy 1, 10 i 20. Strzałką pokazano porządek numerowania warstw. Linie pionowe narysowane przerywaną kreską oznaczają równoważniki jednowarstwowe, odległości pomiędzy liniami oznaczają grubość jednej warstwy układu – 0.236 nm

daje prawie identyczne zależności, w porównaniu do wyników uzyskanych przy pomocy pocisków 20 keV i 40 keV.

Sytuacja znacznie poprawia się, gdy użyje się pocisków skierowanych ukośnie. Dla bombardowania pod kątem 70° usuwanie kolejnych warstw układu następuje znacznie bardziej dynamicznie oraz, dodatkowo, w tym samym czasie (RJ=2) usuwany jest materiał z mniejszej liczby warstw (8-10), niż w przypadku bombardowania pod kątem 0° (około 15). Równoczesne usuwanie materiału z mniejszej liczby warstw układu przez ukośnie padający pocisk wskazuje na mniejsze mieszanie atomów pochodzących z różnych

warstw, co stanowi potwierdzenie wyniku pokazanego na rys. 115. Porównanie profilu uzyskanego dla pocisku o energii 20 keV i kącie padania 70° z profilem uzyskanym przy pomocy pocisku 40 keV 70° wypada nieco korzystniej dla tego pierwszego. Porównując efektywność zdzierania kolejnych warstw układu widać, że dla ilości usuniętego materiału odpowiadającej dwóm warstwom (RJ=2) pocisk 20 keV 70° usuwa ponad 0.6 pierwszej warstwy, podczas gdy pocisk 40 keV 70° mniej niż 0.6. Podobna sytuacja występuje dla kolejnych warstw. Jednak z uwagi na około czterokrotnie niższy współczynnik rozpylenia (patrz rys. 109) profilowanie głębokościowe wykonywane pociskiem o energii 20 keV jest znacznie wolniejsze niż dla pocisku 40 keV. 900 uderzeń pocisku Ar_{872} o energii 40 keV powoduje usunięcie ilości materiału odpowiadającego 10 warstwom układu (10 równoważników jednowarstwowych), podczas gdy pocisk o energii 20 keV usuwa ledwo ponad 3 równoważniki jednowarstwowe. Jeszcze większa różnica występuje dla bombardowania pod kątem 70°. Pocisk 20 keV 70° usunął zaledwie dwa równoważniki jednowarstwowe, podczas gdy pocisk 40 keV 70° — pięć razy więcej materiału. Oczywiście w eksperymencie szybkość usuwania materiału z badanej próbki nie ma decydującego znaczenia, gdyż wystarczy po prostu prowadzić pomiar dłużej. Z tego powodu pocisk Ar_{872} o energii 20 keV i kącie padania 70° będzie najbardziej preferowany w kontekście profilowania głębokościowego spośród pocisków dyskutowanych w tym rozdziale. Warte zauważenia jest, że „zwycięski" pocisk cechował się najmniejszą energią kinetyczną oraz największym kątem padania w stosunku do normalnej do powierzchni.

5.3. Podsumowanie

Celem tego rozdziału było określenie możliwości zastosowania dużych klasterów zbudowanych z atomów Ar i posiadających niewielkie prędkości w kontekście profilowania głębokościowego struktur nieorganicznych. Porównanie uszkodzeń rozumianych w sensie zarówno głębokości powstałego krateru, jak również stopnia mieszania atomów podłoża, wywołanych pojedynczym uderzeniem pocisku Au_3, C_{60}, Ar_{872} o energii 20 keV i kącie padania 0° w stosunku do normalnej do powierzchni pokazało, że duże pociski posiadają ogromny potencjał w kontekście zastosowania ich do profilowania głębokościowego. Bardzo dobre przestrzenne zlokalizowanie uszkodzeń w połączeniu z najpłytszym, powstałym w wyniku uderzenia, kraterem sprawiły, że zdecydowano się sprawdzić czy duże klastery

argonowe okażą się równie skuteczne, jeśli badany układ będzie się bombardowało wielokrotnie.

Dodać w tym miejscu należy, że docelowo duże klastery Ar_n zostaną użyte do analizy grubych struktur organicznych, jednak obecne możliwości komputerów są wciąż niewystarczające, aby móc badać układy zbudowane z setek tysięcy molekuł organicznych. Pokazały to już wyniki uzyskane w tej pracy dla grubej struktury benzenu, gdzie nawet po zastosowaniu przybliżenia Coarse-Grained oraz prowadzeniu obliczeń w wersji równoległej na 4 procesorach czas potrzebny na obliczenie pojedynczego uderzenia pociskiem 20 keV Ar_{872} kształtował się w okolicy kilku dni czasu rzeczywistego. To o wiele za dużo, szczególnie jeśli wziąć pod uwagę, że wykonanie profilowania głębokościowego materiałów organicznych wymagałoby użycia znacznie większego układu oraz, przede wszystkim, wykonaniu setek lub nawet tysięcy uderzeń. Stąd też zdecydowano, że na chwilę obecną dobrym pomysłem będzie sprawdzenie na przykładzie kryształu srebra Ag{111} możliwości klasterów argonowych w kontekście profilowania struktur nieorganicznych.

Wielokrotne bombardowanie czystej powierzchni srebra pozwoliło określić wpływ energii oraz kąta padania pocisku Ar_{872} na ewolucję szorstkości powierzchni (opisaną poprzez zmianę wartości parametru RMS) oraz uzyskany współczynnik rozpylenia atomów Ag. Analiza otrzymanych wyników pokazała, że najmniejszą chropowatość powierzchni uzyskuje się dla bombardowania pod największymi kątami. Zmniejszenie energii pocisku również pozytywnie wpływa na ewolucję szorstkości powierzchni, jednak nie w takim stopniu jak kąt padania. Największe nierówności powierzchni są tworzone w wyniku uderzenia pocisków o największych energiach, padających pod kątem 0°.

Pokazano, że w początkowej fazie bombardowania (mała fluencja) efektywność emisji materiału z układu zależy przede wszystkim od kąta padania. Pocisk padający pod kątem 70° usuwa zaledwie kilka atomów Ag, podczas gdy pocisk posiadający taką samą energię kinetyczną, lecz skierowany normalnie do podłoża, od samego początku prowadzi do emisji wielu atomów Ag. Wielkość emisji pocisku padającego pod kątem 0° zależy też od jego energii kinetycznej — jest największa dla pocisku o energii 80 keV (największa stosowana w tych badaniach energia kinetyczna pocisku). Sytuacja zmienia się wraz z kolejnymi uderzeniami pocisków w powierzchnię próbek. Podczas gdy współczynnik rozpylenia atomów Ag w zasadzie nie zmienia się dla bombardowania pod kątem normalnym do powierzchni, to liczba atomów Ag emitowanych w wyniku bombardowania pociskiem skierowanym ukośnie szybko rośnie, po czym stabilizuje się na poziomie zbliżonym do tego,

który był obserwowany dla normalnego padania pocisku o tej samej energii. Tą zaskakującą obserwację wyjaśniono zmianą topografii układu. Wzrost chropowatości powierzchni sprawia, że lokalne kąty padania dla ukośnie skierowanych pocisków stają się coraz bliższe normalnej do powierzchni (wyznaczonej w punkcie uderzenia pocisku). Decyduje to o obserwowanym wzroście wydajności emisji atomów podłoża. Po uderzeniu kilkuset pocisków szorstkość powierzchni bombardowanych układów rośnie na tyle, że współczynnik rozpylenia przestaje zależeć od kąta padania pocisku, a o jego wartości decyduje jedynie energia kinetyczna uderzającego w powierzchnię klastera.

Zaobserwowano również tendencję do stabilizacji szorstkości powierzchni. Pociski bombardujące układ pod kątem 0° początkowo prowadzą do szybkiego wzrostu poziomu chropowatości powierzchni (RMS). Po początkowym szybkim wzroście RMS ulega saturacji. Ukośnie padające pociski potrzebują więcej czasu (uderzeń), aby bombardowany przez nie układ ustabilizował swoją chropowatość. Dłuższy czas narastania RMS jest związany z początkowo niewielkim współczynnikiem rozpylenia, a co za tym idzie niewielkim wpływem kilkudziesięciu pierwszych pocisków na topografię układu.

Wykonane profilowanie głębokościowe pozwoliło określić, że najlepiej do tego celu nadaje się pocisk posiadający jak najmniejszą energię kinetyczną oraz padający pod jak największym kątem w stosunku do normalnej do powierzchni. Bombardowanie pod kątem normalnym do powierzchni układu prowadzi do równoczesnej emisji atomów ze znacznie większej liczby warstw, co obniża jakość uzyskanego profilu głębokościowego.

Podsumowanie pracy

Przy pomocy modelowania komputerowego metodą dynamiki molekularnej zbadano proces rozpylania molekuł organicznych z cienkich i grubych struktur. Desorpcja materiału organicznego była stymulowana uderzeniem dużych klasterów Ar_n (n=101-27372) lub Ne_{2953} posiadających energie kinetyczne z zakresu 0.01 - 50 eV/atom. Jako materiał organiczny wybrano molekuły PS4, benzenu oraz kwasu arachidowego (AA). Taki wybór był spowodowany chęcią analizy próbek różniących się między sobą zarówno masą, rozmiarem i kształtem molekuł, sposobem ułożenia molekuł w warstwie, a także ich energią wiązania i sposobem wiązania w układzie. Wybór pocisków podyktowany był zamiarem zbadania, jak będzie przebiegał proces emisji materiału z układów organicznych, gdy użyje się pocisków posiadających znacznie większe rozmiary oraz wyraźnie mniejsze prędkości (mniejsza energia na poszczególny atom tworzący pocisk) w porównaniu do powszechnie stosowanych w technikach SIMS/SNMS pocisków monoatomowych (np. Ga), czy małych (Au_3, SF_5) lub średnich klasterów (C_{60}) posiadających podobną całkowitą energię kinetyczną (od kilku do kilkudziesięciu keV).

Zaobserwowano kilka charakterystycznych efektów występujących dla wszystkich badanych układów organicznych. Uniwersalny charakter wymienionych poniżej zjawisk należy łączyć z właściwościami dużych klasterów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych.

1. Emisja większości całych molekuł organicznych następuje w wyniku bezpośredniego oddziaływania z atomami pocisku. Dla pocisków monoatomowych i małych klasterów tego typu oddziaływaniu towarzyszyła najczęściej fragmentacja materiału organicznego.

2. Pokazano, że emisja całych molekuł organicznych jest bardzo wydajna. Analiza współczynnika rozpylenia pokazała, że modyfikując energię na atom padającego klastera można z powodzeniem kontrolować stopień fragmentacji molekuł organicznych oraz ilość zniszczeń wywołanych przez pocisk. Z drugiej strony możliwość kontroli stopnia fragmentacji pozwala skutecznie zidentyfikować molekułę, nawet jeśli istnieją inne cząstki o takiej samej masie. Mowa tu jest m. in. o zjawisku izomerii, które polega na występowaniu różnych związków chemicznych o jednakowym wzorze sumarycznym. Cząsteczki izomerów posiadają odmienna strukturę, jednak mimo jednakowej masy będzie je można odróżnić z uwagi na to, że charakterystyczne dla nich fragmenty będą inne. Zatem manipulując energią na

poszczególny atom padającego pocisku można, rejestrując tylko całe molekuły, wstępnie wyselekcjonować cząstki mogące wchodzić w skład badanej próbki, a następnie dokonać dokładniejszej analizy rejestrując charakterystyczne fragmenty i otrzymując informację o tym, które molekuły faktycznie są obecne w badanym układzie.

3. Większość molekuł organicznych została wyemitowana pod dużymi kątami polarnymi.

Poza efektami związanymi z właściwościami dużych klasterów, poczyniono również wiele interesujących obserwacji charakterystycznych dla układów o danej grubości.

Dla cienkich warstw zdeponowanych na metalicznym podłożu:

— zaobserwowano charakterystyczną deformację dużego klastera w momencie kontaktu z podłożem. W momencie kontaktu z „twardym" podłożem pocisk ulega wyraźnemu spłaszczeniu. Z drugiej strony „twarde" podłoże ulega niewielkiemu ugięciu. Sprawia to, że w momencie spłaszczania pocisku atomy Ar są odbijane od powierzchni pod dużymi kątami w odniesieniu do normalnej do powierzchni,

— boczny „wytrysk" atomów deformującego się pocisku jest podstawą wystąpienia mechanizmu prowadzącego do emisji molekuł znajdujących się na zewnątrz obszaru, w który uderzył pocisk. Molekuły te są przyspieszane wzdłuż powierzchni układu w wyniku oddziaływania z atomami pocisku. Emisja molekuł następuje zaś w wyniku oddziaływania z zagradzającymi im drogę sąsiednimi molekułami,

— do emisji całych molekuł dochodzi również z obszaru znajdującego się pod padającym pociskiem. Emisja całych molekuł z tego obszaru próbki jest możliwa dzięki unikalnym własnościom dużych pocisków, które są w stanie odkształcić powierzchnię układu nie niszcząc przy tym znajdujących się na niej molekuł. Molekuły są emitowane w późnych stadiach procesu rozpylania z uwagi na oddziaływanie z atomami powracającego do pierwotnego kształtu podłoża. Emisja jest możliwa dopiero w momencie obniżenia się gęstości atomów pocisku w tym rejonie próbki. Efektywność emisji jest silnie zależna od energii na atom pocisku i energii wiązania molekuł do podłoża,

— sporządzone rozkłady energii kinetycznej pokazują, że znaczna liczba molekuł PS4 i benzenu jest rozpylana z nieoczekiwanie dużymi energiami kinetycznymi, znacznie większymi niż energia na atom padającego pocisku. Jest to spowodowane rozpędzaniem molekuł organicznych do prędkości posiadanych przez rozpędzające je atomy Ar.

W wyniku tego procesu cięższe od atomu Ar molekuły PS4 i benzenu są emitowane z większymi energiami kinetycznymi. Obecność metalicznego podłoża jest tutaj istotna, gdyż oddziaływanie atomów padającego klastera z „twardym" podłożem prowadzi do odbicia atomów Ar zanim zdążą zdeponować w układzie całą swoją energię kinetyczną. Desorpcja materiału organicznego przy użyciu pocisków Ga i C_{60} o takiej samej całkowitej energii kinetycznej prowadzi do emisji cząstek posiadających znacznie mniejsze energie kinetyczne [CZE06b],

— zmiana orientacji oraz gęstości ułożenia molekuł w warstwie wpływa przede wszystkim na sposób depozycji energii pocisku w układzie. Do deformacji klastera dochodzi już podczas penetracji warstwy organicznej. Większość energii klastera jest deponowana w warstwie organicznej, co w prowadzi do fragmentacji części molekuł znajdujących się pod pociskiem. Strata energii kinetycznej atomów Ar w warstwie organicznej wpływa na to, iż docierające do podłoża atomy pocisku mają znacznie niższe prędkości niż przed uderzeniem. Tym samym ruch na boki odbitych od podłoża atomów Ar zachodzi z mniejszą dynamiką, niż to było obserwowane dla cieńszej warstwy PS4 czy benzenu. Dodatkowo z uwagi na pionowe ułożenie oraz gęste upakowanie molekuł w warstwie, a także dużą energię wiązania, molekuły AA bardzo efektywnie „tłumią" ruch wzdłuż powierzchni odbitych od podłoża atomów Ar. Tym samym niemożliwa staje się emisja cząstek pod bardzo dużymi kątami, jak to miało miejsce dla bardziej otwartych struktur PS4 i benzenu. Warstwa organiczna absorbuje energię kinetyczną próbujących rozchodzić się na boki atomów pocisku. Powoduje to nieznaczną zmianę orientacji wielu molekuł w warstwie (prostowanie), prowadząc do niewielkiego „otwarcia" warstwy, umożliwiając emisję materiału pod małymi kątami.

Dla układów wielowarstwowych osadzonych na metalicznym podłożu:

— wzrost grubości (liczby warstw) układu sprawia, że bombardowany materiał staje się bardziej elastyczny. Sprawia to, że efekty związane z deformacją penetrującego materiał organiczny klastera będą mniejsze. M. in boczne rozpraszanie atomów Ar zostaje znacznie ograniczone,

— emisja materiału organicznego rozpoczyna się w momencie odbicia energii rozchodzącej się w układzie i ponownym dostarczeniu jej do wierzchnich warstw układu. Im cieńszy jest bombardowany materiał organiczny, tym więcej energii ma szanse zostać odbitej

od „twardego” podłoża w kierunku zewnętrznych rejonów próbki, z których dochodzi do emisji. Jednak równocześnie mniejsza ilość molekuł jest dostępna do emisji, jeśli bombardowany materiał organiczny jest cieńszy. Współistnienie opisanych powyżej przeciwstawnych procesów prowadzi do pojawienia się maksimum we współczynniku rozpylenia całych molekuł w zależności od liczby warstw znajdujących się w bombardowanym układzie.

Dla grubych struktur zbudowanych z małych i słabo związanych molekuł:

— mały rozmiar oraz niewielka energia wiązania molekuł tworzących bombardowany układ sprawia, że boczny wypływ atomów deformującego się pocisku nie jest zablokowany. Deformacji klastera towarzyszy jednak znacznie większe ugięcie powierzchni układu, co decyduje o tym, że proces ten przebiega bardzo łagodnie. Tym samym atomy Ar raczej „ślizgają się” po powierzchni powstającego krateru oddziałując w tym czasie z molekułami znajdującymi się na jego brzegach prowadząc do ich emisji,

— jeżeli bombardujący klaster jest duży (Ar_{872} lub większy) i jego energia jest nie większa niż kilkanaście keV to okazuje się, że proces deformacji klastera przebiega na tyle wolno, że bardzo dużo atomów Ar tak długo „zalega” nad uginającą się powierzchnią układu, że nie jest możliwa emisja molekuł znajdujących się pod pociskiem. Dla klasterów Ar_{366} i mniejszych nie zaobserwowano blokowania emisji spod pocisku,

— Rozmiar padającego klastera okazał się być również istotny dla zależności współczynnika rozpylenia całych molekuł od kąta padania pocisku. Dla klastera Ar_{366} i mniejszych współczynnik rozpylenia początkowo słabo zmieniał się z kątem padania pocisku, lecz gdy kąt padania przekroczył 45° — zaczynał zmniejszać się. Z kolei dla pocisków Ar_{872} i większych zaobserwowano maksimum współczynnika rozpylenia dla kąta padania 45°.

Do tej pory rezultaty uzyskiwane dla ukośnego bombardowania były tłumaczone przy pomocy dwóch procesów: a) depozycji energii pocisku bliżej powierzchni układu oraz b) odbijania energii od powierzchni układu. Proces b) tłumaczy obserwowany w tej pracy spadek współczynnika rozpylenia dla bardzo dużych (60° i większych) kątów padania niezależnie od rozmiaru klastera. Dla pocisków monoatomowych w zakresie małych kątów padania dominuje proces a). Dla małych klasterów i średnich klasterów, i niewielkich kątów padania bardziej istotny jest proces b), jeśli tylko można założyć, że bombardowanie pod kątem 0° prowadzi do depozycji energii pocisku wy-

starczająco blisko powierzchni układu. Dla grubej struktury benzenu można przyjąć takie założenie, tym bardziej, że potwierdzają je wyniki uzyskane dla klasterów Ar_{366} i mniejszych. Zatem maksimum współczynnika rozpylenia obserwowane dla klasterów Ar_{872} i większych nie może być wytłumaczone ponownym wzrostem istotności procesu a), jako że, dla ustalonej całkowitej energii kinetycznej pocisku, im większy jest klaster, tym depozycja jego energii następuje bliżej powierzchni układu prowadząc do spadku znaczenia procesu a).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje dodatkowy proces, który występuje tylko dla naprawdę dużych pocisków. Proces ten jest związany z „wymywaniem" materiału organicznego przez ukośnie padający pocisk. Im większy jest klaster, tym proces ten jest bardziej efektywny, jako że więcej atomów może brać w nim udział.

Podsumowując, w pracy zostało pokazanych kilka nieobserwowanych wcześniej efektów związanych z oddziaływaniem dużych pocisków klasterowych zbudowanych z atomów gazów szlachetnych, o niewielkich prędkościach z materiałem organicznym oraz podłożem nieorganicznym. Poniżej krótko wypunktowano kluczowe obserwacje:

— możliwa jest emisja wielu całych molekuł organicznych przy całkowitym braku fragmentacji. Stopień fragmentacji może być kontrolowany przy pomocy energii na poszczególny atom klastera. W szczególności okazuje się, że proces rozpylania całych molekuł organicznych, stymulowany uderzeniem dużego klastera posiadającego niewielką prędkość, jest efektywny nawet wtedy, kiedy nie dochodzi do emisji atomów podłoża, co jest rezultatem nieosiągalnym dla pocisków monoatomowych, małych czy średnich klasterów. Jako, że silny sygnał jest zawsze znaczącym czynnikiem w spektrometrii SIMS/SNMS, wspomniane wyżej właściwości mogą uczynić duże, powolne klastery zbudowane z atomów gazów szlachetnych atrakcyjnym narzędziem w kontekście analizy chemicznej próbek organicznych. W szczególności, analiza cienkich warstw organicznych może zyskać na efektywności, jako że zastosowanie do niej małych klasterów nie przynosi żadnych korzyści we wzmocnieniu sygnału, w porównaniu do pocisków monoatomowych,
— większość całych molekuł organicznych jest emitowanych w wyniku oddziaływania z atomami pocisku. Dla pocisków monoatomowych lub małych klasterów oddziaływanie z atomami pocisku prowadzi głównie do fragmentacji materiału organicznego,

— zaobserwowano blokowanie emisji molekuł znajdujących się pod padającym pociskiem wraz z obniżaniem energii na poszczególny atom pocisku. Wynika to z niewielkich prędkości oraz dużej liczby atomów pocisku, co sprawia, iż nierozproszone na boki atomy pocisku tworzą swoistą „czapę" w centralnym rejonie próbki uniemożliwiając emisję cząstek we wczesnych etapach procesu rozpylania. Dopiero w momencie spadku gęstości atomów możliwa jest emisja cząstek spod pocisku. Jest to efekt niezależny od grubości badanego układu,

— dla układów cienkowarstwowych odpowiedni dobór energii na atom pocisku sprawia, że możliwa staje się emisja całych molekuł z obszarów leżących pod padającym pociskiem,

— dla cienkich warstw emisja molekuł w skutek oddziaływania z atomami pocisku następuje pod dużymi kątami polarnymi. Jest to związane z bocznym wytryskiem atomów deformującego się w momencie kontaktu z metalicznym podłożem klastera. Dla grubych struktur efekt ten jest słabszy z uwagi na znaczne ugięcie powierzchni pod wpływem uderzenia dużego pocisku,

— wiele molekuł wchodzących w skład cienkich warstw jest emitowanych ze znacznymi energiami kinetycznymi, znacznie przewyższającymi energię na pojedynczy atom bombardującego układ klastera. Jest to związane z rozpędzaniem molekuł organicznych do prędkości posiadanych przez odbite od podłoża atomy deformującego się klastera,

— zmiana kąta padania pocisku bombardującego grubą strukturę zbudowaną z małych, słabo związanych molekuł powoduje wzrost efektywności emisji dla klasterów Ar_{872} i większych. Do tej pory przy ukośnym bombardowaniu powierzchni próbki przyjmowano wystąpienie dwóch procesów: a) deponowanie energii pocisku bliżej powierzchni; b) odbijaniu energii niesionej przez atomy pocisku od powierzchni układu, a co za tym idzie zmniejszaniu energii dostarczonej do układu. Przy pomocy procesu a) tłumaczono wzrost współczynnika rozpylenia dla pocisków monoatomowych. Dla pocisków klasterowych efekt ten nie występował przy energii kilku, kilkunastu keV, gdyż już dla kąta padania 0° energia była deponowana wystarczająco blisko powierzchni. Przy pomocy procesu b) tłumaczono natomiast spadek liczby rozpylonych molekuł dla dużych kątów padania. W tej pracy pokazano, że dla dużych klasterów istnieje dodatkowy proces związany z „wymywaniem" materiału organicznego przez ukośnie padający pocisk. Efektywność tego procesu zależy od liczby atomów wchodzących w skład pocisku. Większy rozmiar pocisku oznacza, że więcej atomów będzie mogło

wziąć udział w procesie „wymywania" przyczyniając się do wzrostu współczynnika rozpylenia,

— pokazano, że z uwagi możliwość kontroli fragmentacji cząstek organicznych oraz niewielką erozję podłoża duże klastery zbudowane z atomów Ar mają potencjał w kontekście wykonania profilowania głębokościowego struktur nieorganicznych i organicznych. Dla podłoża nieorganicznego zostało pokazane, że dobierając odpowiednio parametry pocisku można kontrolować stopień mieszania międzywarstwowego,

— pokazano, że wielokrotne bombardowanie próbki pod kątem różnym od normalnej do powierzchni prowadzi do powstania złożonej morfologii bombardowanej powierzchni. Np. wzdłuż azymutu bombardującego pocisku tworzą się rozległe doliny. Jest to związane z zależnością współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku. Jeśli pocisk uderza w miarę gładką powierzchnię (dolina) to lokalny kąt padania jest duży i tym samym ilość zniszczeń w układzie jest mała. Jeśli natomiast pocisk uderzy w miejsce, w którym dolina się kończy, to lokalny kąt padania jest mały, co prowadzi do dużej emisji i wydłużenia rozmiarów doliny.

Bardzo cieszy fakt, iż pierwsze publikacje wyników badań prowadzonych na potrzeby niniejszej pracy sprawiły, że wzrosło zainteresowanie tego typu pociskami w kontekście zastosowania do SIMS/SNMS. Mimo, że zaledwie w dwóch ośrodkach na świecie (obydwa położone są w Japonii) znajduje się aparatura umożliwiająca wytwarzanie stabilnych klasterów argonowych, to jednak w ostatnich dwóch latach, w grupach Matsuo oraz Mochiji, powstało kilka prac poruszających zagadnienie desorpcji materiału organicznego przy pomocy tego typu pocisków. Przed rokiem 2008 brak było publikacji na ten temat. Dodać należy, że dotychczas użycie klasterów argonowych było związane przede wszystkim z wygładzaniem powierzchni elementów półprzewodnikowych wykonywanych na zlecenie przemysłu elektronicznego. Zwrócenie uwagi na nowe możliwości zastosowania dużych klasterów argonowych bardzo dobrze rokuje na przyszłość, tym bardziej, że wyniki wykonanych do tej pory eksperymentów są naprawdę bardzo obiecujące.

Wyniki badań przedstawione w tej pracy zostały opublikowane w następujących czasopismach: Journal Physical Chemistry C [RZE08A], Applied Surface Science [RZE08B], Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B [RZE09A], Vacuum [RZE09B].

Literatura

[ADE74] S. Adelman, J.D. Doll, J. Chem. Phys., 61, 1974, 4242.

[ALL92] M.P. Allen, D.J. Tlidesley, Computer Simulation of liquids, Oxford Science publications, 1992.

[AND65] H.H. Andersen, P. Sigmund, Physics Letters, 15, 1965, 237.

[AND74] H.H. Andersen, H.L. Bay, J. Appl. Phys., 45, 1974, 953.

[AND77] H.H. Andersen, J.F. Ziegler, The stopping and Range of Ions in Matter, vol. 2, Pergamon Press, New York 1977.

[AND98] H.H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont, H. Bernas, Phys. Rev. Lett., 80, 1998, 5433.

[AND04] C. Anders, H.M. Urbassek, R.E. Johnson, Phys. ReV. B 70, 2004, 155404.

[AND05] C. Anders, H.M. Urbassek, Nucl. Instr. Meth. B, 228, 2005, 84.

[AND06] C. Anders, S. Meßlinger, H.M. Urbassek, Surface Science, 600, 2006, 2587.

[AOK97] T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov, I. Yamada, Nucl. Instr. Meth. B, 121, 1997, 49.

[AOK03] T. Aoki, J. Matsuo, G. Takaoka, I. Yamada, Nucl. Instr. Meth. B, 206, 2003, 861.

[AOK05] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B, 228, 2005, 46.

[AOK06] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B, 242, 2006, 517.

[AOK07a] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B, 255, 2007, 265.

[AOK07b] T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B 261, 2007, 639.

[AOK08] T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, 8th International workshop on Junction Technology (IWJT '08) - Extended Abstracts, p 51-6, 2008.

[AOK09a] T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, 2008 8th International workshop on Junction Technology (IWJT '08) - Extended Abstracts, 2008, 51.

[AOK09b] T. Aoki, T. Seki, S. Ninomiya, K. Ichiki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B, 267, 2009, 1424.

[AOK09c] T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B, 267, 2009, 2999.

[ASA07] D. Asakawa, S. Fujimaki, Y. Hashimoto, K. Mori, K. Hiraoka, Rapid Com. In Mass Spec., 21, 2007, 1579.

[ASH76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, „Solid State Physics", Saunders College Publishing, Orlando, USA, 1976).

[ATK01] P.W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa, 2001.

[AZI86] R.A. Aziz, M.J. Slaman, Mol. Phys., 58, 1986, 679.

[BAL95] S. Balasubramanian, M.L. Klein, J.I. Siepmann, Chem. Phys., 103, 1995, 3184.

[BAT67] D.N. Batchelder et al., Phys. Rev., 162, 1967, 767.

[BAZ02] V.E. Bazterra, M.B. Ferraro, J.C. Facellic, J. Chem. Phys., 116, 2002, 5984.

[BEA92] G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA300 Database, Wiley: Chichester, 1992.

[BEA98] G. Beamson, D. Briggs, Surf. Interf. Anal. 26, 1998, 343.

[BEN94a] J. Bennett, J.A. Dagata, J. Vac. Sci. and Tech. B, 12, 1994, 214.

[BEN94b] A. Benninghoven, Angew. Chem. Int. 33, 1994, 630A i odnośniki wewnątrz.

[BER86] P. Bertrand, Y. De Puydt, J.M. Beuken, P. Lutgen, G. Feyder, Nucl. Instr. Meth. B, 19-20, 1986, 887.

[BEU86] R.J. Beuhler, L. Friedman, Chem. Rev. 86, 1986, 521.

[BIT87] I.S. Bitensky, E.S. Parilis, Nucl. Instr. Meth. B, 21, 1987, 26.

[BOH48] N. Bohr, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd., 18, 1948, 8.

[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.

[BRI93] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley: Chichester, 1983.

[BRO99] O. Brox, S. Hellweg, A. Benninghoven, in: A. Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon, H.W. Weiner (Eds.), Proceedings of the 12th International Conference SIMS, Elsevier, Brussels, 1999, 777.

[BRU01] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, K. Baudin and H.H. Andersen, Phys. Rev. A, 63, 2001.

[BUN00] M.C. Buncick, D.E. Thomas, K.S. McKinny, M.S. Jahan, Applied Surface Science, 156, 2000, 97.

[CAL66] J.H. Callomon, T.M. Dunn, I.M. Mills, Philos. Trans. R. Proc. London 259A, 1966, 499.

[CAR75] T.A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press: New York, 1975.

[CAR01] M. Caron, F. Haranger, H. Rothard, B. Ban d'Etat, P. Boduch, A. Clouvas, C. Potiriadis, R. Neugebauer, T. Jalowy, Nucl. Instr. Meth. B, 179, 2001, 167.

[CAR79] G. Carter, Rad. Effects Lett., 43, 1979, 193.

[CAS03] D.G. Castner, Nature 422, 2003, 129 i odnośniki wewnątrz.

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

[COO06] R.G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, J.M. Wiseman, Science, 311, 2006, 1566.

[COR94] D.S. Cornett, T.D. Lee, J.F. Mahoney, Rapid Commun. Mass Spectrom., 8, 1994, 996.

[COX58] E.G. Cox, Rev. Mod. Phys., 30, 1958, 159.

[COX64] E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank, J.A.S. Smith, Proc. R. Soc. A 279, 1964, 98.

[CRI04] B.V. Crist, Handbooks of Monochromatic XPS Spectra Volume 4, published by XPS International LLC 2004 Mountain View, CA USA.

[CZE06a] B. Czerwinski, R. Samson, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, Vacuum, 81, 2006, 167.

[CZE06b] B. Czerwinski, A. Delcorte, B.J. Garrison, R. Samson, N. Winograd, Z. Postawa, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6419.

[CZE07] B. Czerwinski, Ch. Palombo, L. Rzeznik, B.J. Garrison, K. Stachura, R. Samson, Z. Postawa, Vacuum, 81, 2007, 1233.

[CZE08a] B. Czerwinski, L. Rzeznik, K. Stachura, R. Paruch, B.J. Garrison, Z. Postawa, Vacuum, 82, 2008, 1120.

[CZE08b] B. Czerwiński, Praca doktorska, 2008.

[DEL96] A. Delcorte, P. Bertrand, Nucl. Instr. Meth. B, 117, 1996, 235.

[DEL98] A. Delcorte, P. Bertrand, Surf. Sci., 412/413, 1998, 97.

[DEL99] A. Delcorte, X. Vanden Eynde, P. Bertrand, D.F. Reich, Int. J. Mass Spec., 189, 1999, 133.

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

[DEL01] A. Delcorte, P. Bertrand, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 9474.

[DEL03] A. Delcorte, P. Bertrand, B.J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 203, 2003, 166.

[DEL05] A. Delcorte, Phys. Chem. Chem. Phys., 7, 2005, 3395.

[DEL07a] A. Delcorte, B.J. Garrison, Nucl. Instr. Meth. B, 255, 2007, 223.

[DEL07b] A. Delcorte, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 15312.

[DEL08] A. Delcorte, N. Wehbe, P. Bertrand, B.J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 1229.

[DEL09a] A. Delcorte, N. Wehbe, P. Bertrand, B.J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 1229.

[DEL09b] A. Delcorte, B.J. Garrison, K. Hamraoui, Anal. Chem., 81, 2009, 6676.

[DOB57] E.R. Dobbs, G.O. Jones, Rep. Prog. Phys. XX, 1957, 516.

[DUD90] R. Dudde, K.H. Frank, E.E. Koch, Surface Science, 225, 1990, 267.

[ECK93] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, IPP 9/82, 1993.

[EVE96] S. Evenson, J. Badyal, C. Pearson, M. Petty, J. Phys. Chem. 1996.

[FLE65] R. Fleisher, P. Price, R. 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.

[GAR82] S.H. Garofalini, J. Chem. Phys., 76, 1982, 3189.

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

[GAR08] B.J. Garrison, Z. Postawa, Mass Spectrometry Reviews, 27, 2008, 289 i odnośniki wewnątrz.

[GIL98] G. Gillen, S. Roberson, Rapid Commun. Mass Spectrom., 12, 1998, 1303.

[GIL01] G. Gillen, S. Roberson, A. Fahey, M. Walker, J. Bennett, R.T. Lareau, AIP Conf. Proc., 550, 2001, 687.

[GIL03] G. Gillen, A. Fahey, Appl. Surf. Sci., 203-204, 2003, 209.

[GIL04] G. Gillen, C. Zeissler, C. Mahoney, A. Lindstrom, R. Fletcher, P. Chi, J. Verkouteren, D. Bright, R.T. Lareau, M. Boldman, Appl. Surf. Sci., 231-232, 2004, 186.

[GIL06] G. Gillen, J. Batteras, C. Michaels, P. Chi, J. Small, E. Windsor, A. Fahey, J. Verkouteren, K.J. Kim, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6521.

[GILM00] I.S. Gilmore, M.S. Seah, Appl. Surf. Sci., 161, 2000, 465.

[GRO08] T. Gross, G. Kuhn, W.E.S. Unger, Surf. Inter. Anal. 41, 2009, 445.

[GUA97] P. Guan, D.R. McKenzie, B.A. Paithorpe, J. Phys.: Condens. Matter, 9, 1997 5015.

[GUI06] C.Guillermier, S. Della Negra, R.D. Rickman, V. Pinnick, E.A. Schweikert, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6529.

[HAG98] B. Hagenhoff, P.L. Cobben, C. Bendel, E. Niehuis and A. Benninghoven, Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS XI, Wiley, Chichester, G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett and F. Stevie (Eds), 1998, 585.

[HAL02] K.K. Haller, Y. Ventikos, D. Poulikakos, J. Appl. Phys., 92, 2002, 2821.

[HAR87] R.A. Haring, H.E. Roosendaal, P.C. Zalm, Nucl. Instr. Meth. B, 28, 1987, 205.

[HAR73] D.E. Harrison Jr, L.W. Moore Jr, H.T. Holcombe, Radiatt. Eff., 17, 1973, 167.

[HAU89] J. Hautman, M.L. Klein, Chem. Phys., 91, 1989, 4994.

[HCP10] http://rcc.its.psu.edu/hpc/systems/

[HEE97] D.W. Heermann, Podstawy symulacji komputerowych w fizyce, WNT, Warszawa, 1997.

[HER01] C.P. Herrero, Phys. Rev. B, 65, 2001, 014112.

[HEY69] F.J. Heymann, J. Appl. Phys., 40, 1969, 5113.

[HOO87] R. Hoogerbrugge, P.G. Kistemaker, Nucl. Instr. MEth. B, 21, 1987, 37.

[HOU08] S. Houzumi, K. Takeshima, K. Mochiji, N. Toyoda I. Yamada, Electronics and Communications in Japan, 91, 2008, 40.

[ICH07] K. Ichiki, S. Ninomiya, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. B, 256, 2007, 350.

[INS96] Z. Insepov, I. Yamada, Nucl. Instr. Meth. B, 112, 1996, 16

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

[JAMWP] http://www.chemia.uj.edu.pl/∼jamroz/wyklad/UPS.pdf.

[JON06] E.A. Jones, J.S. Fletcher, C.E. Thompson, D.A. Jackson, N.P. Lockyer, J.C. Vickerman, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6844.

[KAK07] S. Kakuta, S. Sasaki, K. Furusawa, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Surface & Coatings Technology 201, 2007, 8632.

[KAR82] S. Karashima, Jpn. J. Appl. Phys., 21, 1982, 434.

[KEL90] R. Kelly, Nucl. Instr. Meth. B, 46, 1990, 441.

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

[KLE67] G.K. Klein, G.K. Horton, J.L. Feldman, Phys. Rev., 184, 1969, 968.

[KOB55] S. Kobayashi, T. Matsukuma, S. Nagai, K. Umeda, J. Phys. Soc. Jpn., 10, 1955, 759.

[KON96] E.A. Kondrashkina, K. Hagedorn, D. Vollhardt, M. Schmidbauer, R. Koöhler, Langmuir 12, 1996, 5148.

[KOT98] F. Kotter and A. Benninghoven, Appl. Surf. Sci. 133, 1998, 47.

[KOZ08] J. Kozole, A. Wucher, N. Winograd, Anal. Chem., 80, 2008, 5293.

[KRA08] K.D. Krantzman, R.P. Webb, B.J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 837.

[KRA09a] K.D. Krantzman, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 3239.

[KUR96] M. Kurnaz, D.K. Schwartz, J. Phys. Chem., 100, 1996, 11113.

[LAN35] I. Langmuir, K.B. Blodgett, Kolloid Zeitschrift, 73, 1935, 257.

[LEE10] J.L. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I.S. Gilmore, M.P. Seah, A.G. Shard, Anal. Chem., 82, 2010, 98.

[LEG92] G.J. Leggett, J.C. Vickerman, Int. J. Mass Spec., 122, 1992, 281.

[LEN24] J.E. Lennard-Jones, Proc. R. Soc. Lond. A 106, 1924, 463.

[LES81] M.B. Lesser, Proc. R. Soc. London, Ser. A 377, 1981, 289.

[LIN68] J. Lindhard, V. Nielson, M. Schaff, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 36, 1968, 10.

[MAH92] J.F. Mahoney, J. Perel, T.D. Lee, P.A. Martino, P. Williams, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 3, 1992, 311.

[MAH06] C.M. Mahoney, A.J. Fahey, G. Gillen, C. Xu, J. D. Batteas, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6502.

[MAH09] C.M. Mahoney, Mass Spectrom, Rev., 29, 2009, 247.

[MAR03] S.J. Marrink, A.E. Mark, J. Am. Chem. Soc. 125, 2003, 15233.

[MAT84] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, At. Data Nucl. Data Tables 31, 1984, 1.

[MAT97] J. Matsuo, D. Takeuchi, T. Aoki, I. Yamada, Ion Implantation Technology - 96. Pro-

ceedings of the Eleventh International Conference on Ion Implantation Technology (Cat. No.96TH8182), 1997, 768.

[MAT03a] J. Matsuo, T. Seki, T. Aoki, I. Yamada, Nucl. Instr. Meth. B, 206, 2003, 838.

[MAT08] J. Matsuo, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 1235.

[MEN95] D. Menzel, Nucl. Instr. Meth. B, 101, 1995, 1.

[MER67] K.S. Merkel, Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Interface Publishers, New York, 1967.

[MES99] C.A. Meserole, E. Vandeweert, R. Chatterjee, A. Sostarecz, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, Proc. 12th Int. Conf. SIMS, Brussels, 1999.

[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.

[MÖL06] R. Möllers, N. Truccitto, V. Torrisi, E. Niehuis, A. Licciardello, Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 6509.

[MOO71] C.E. Moore, in: Atomic Energy Levels, v. 3, Washington, DC.

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

[MOR08] K. Moritani, S. Houzumi, K. Takeshima, N. Toyoda, K. Mochiji, Journal of Physical Chemistry C, 112, 2008, 11357.

[MOR09] K. Moritani, G. Mukai, M. Hashinokuchi, K. Mochiji, Appl. Phys. Express, 2, 2009, 046001.

[NIN07] S. Ninomiya, Y. Nakata, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. B, 256, 2007, 493.

[NIN08] S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Surf. Sci., 255, 2008, 1588.

[NIN09] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, Rapid Com. Mass Spec., 23, 2009, 1601.

[NOB09] T. Nobuta, T. Ogawa, Appl. Surf. Sci., 256, 2006, 1560.

[ONC08] G. Oncins, J. Torrent-Burgues and F. Sanz, J. Phys. Chem. C 2008.

[PAR08] R. Paruch, Praca magisterska, 1998.

[PAR09] R. Paruch, L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 5641.

[PAR10] R. Paruch, L. Rzeznik, M.F. Russo, B.J. Garrison, Z. Postawa, J. Phys. Chemistry C, przyjęte do druku.

[POS03a] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison, Anal. Chem., 75, 2003, 4402.

[POS03b] Z. Postawa, K. Ludwig, J. Piaskowy, K. Krantzman, N. Winograd, B.J. Garrison, Nucl. Instr. Meth. B, 202, 2003, 168.

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

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

[POS10] Z. Postawa, R. Paruch, L. Rzeznik, M.F. Russo, N. Winograd, B.J. Garrison, przyjęte do druku.

[RAL75] A. Ralston, Wstęp do metod numerycznych, PWN, Warszawa, 1975.

[RAE91] T.J. Raeker, A.E. DePristo, Int. Rev. Phys. Chem., 10, 1991, 1.

[REI93] M. Rein, Fluid Dyn. Res., 12, 1993, 61.

[RIC05] R.D. Rickman, S.V. Verkhoturov, G.J. Hager, E.A. Schweikert, Int. J. Mass Spectrom., 245, 2005, 48.

[ROS95] S.W. Rosencrance, J.S. Burnham, D.E. Sanders, C. He, B.J. Garrison, N. Winograd, Phys. Rev. B, 52, 1995, 6006.

[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.

[RUS07] M.F. Russo, C. Szakal, J. Kozole, N. Winograd, B.J. Garrison, Anal. Chem., 79, 2007, 4493.

[RUS09] M.F. Russo, Z. Postawa, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 3270.

[RYA08] K.E. Ryan, B.J. Garrison, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 844.

[RZE08A] L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd and Z. Postawa, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 521.

[RZE08B] L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd and Z. Postawa, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 841.

[RZE09A] L. Rzeznik, B. Czerwinski, R. Paruch, B.J. Garrison, Z. Postawa, Nucl. Instrum. Meth. B, 267, 2009, 1436.

[RZE09B] L. Rzeznik, R. Paruch, B. Czerwinski, B. J. Garrison, Z. Postawa, Vacuum, 83, 2009, S155.

[RYA08] K. Ryan, B.J. Garrison, Anal. Chem. 80, 2008, 6666.

[SCH96] I. Scheck, J. Jorter, J. Chem. Phys., 104, 1996, 11.

[SCH01] A. Schnieders, R. Möllers, A. Benninghoven, surf. Sci 471, 2001, 170.

[SEK98] T. Seki, T. Aoki, M. Tanomura, J. Matsuo, I. Yamada, Mat. Chem. and Phys., 54, 1998, 143.

[SEK07] T. Seki, J. Matsuo, Nucl. Instr. Meth. B,261, 2007, 647.

[SHA08] A.G. Shard, F.M. Green, P.J. Brewer, M.P. Seah, I.S. Gilmore, J. Phys. Chem. B, 112, 2008, 2596.

[SIG69] P. Sigmund, Phys. Rev., 184, 1969, 383.

[SIG74] P. Sigmund, Appl. Phys. Lett., 27, 1975, 52.

[SIG77] P. Sigmund, w: Inelastic Ion-Surface Collisions, eds., N.H. Tolk et al. Academic Press, New York, 1977, 121.

[SIG79] P. Sigmund, J. Vac. Sci. Technol., 17, 1979, 396.

[SIG81] P. Sigmund, Sputtering by Particle Bombardment I, 47, 1981, 9.

[SIG86] P. Sigmund, H.M. Urbassek, D. Matragrano, Nucl. Instr. Meth. B, 14, 1986, 495.

[SIG87] P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth. B, 27, 1987, 1 i odnośniki wewnątrz.

[SIG89] P. Sigmund, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 1989, 585 i odnośniki wewnątrz.

[SIG90] V.I. Shulga, P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth. B, 47, 1990, 236.

[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.

[SMI07] E.J. Smiley, N. Winograd, B.J. Garrison, Anal. Chem., 79, 2007, 494.

[SNO85] K. Snowdon, Nucl. Instr. Meth. B, 9, 1985, 132.

[SOS04] A.G. Sostarecz, S. Sun, C. Szakal, A. Wucher, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 231-232, 2004, 179.

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

[STE89] H.P. Steinrück, Surf. Sci. 218, 1989, 293.

[STE00] S.J. Steven, A.B. Tutein, J.A. Harrison, J. Chem. Phys., 112, 2000, 6472.

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

[SZY77] M. Szymoński, A.E. de Vries, Phys. Let. A, 63, 1977, 359.

[SZY83] M. Szymoński, A.E. de Vries, DIET I. Proceedings of the First International Workshop, 1982.

[SZY90] M. Szymoński, Nucl. Instr. Meth. B, 46, 1990, 427 i referencje wewnątrz.

[TAK04] Z. Takats, J.M. Wiseman, B. Gologan, R.G. Cooks, Science, 306, 2004, 471 i odnośniki wewnątrz.

[TET95] S. Tetsu, I. Nobuyuki, N. Yuji, K. Jun, Surf. Interf. Anal., 23, 1995, 386.

[THO62] M.W. Thompson, R.S. Nelson, Philos. Mag., 7, 1962, 2015.

[TIE97] D.P. Tieleman, S.J. Marrink, H.J.C. Berendsen, Biochimica et Biophysica Acta 1331, 1997, 235.

[TOU04] D. Touboul, F. Halgand, A. Brunelle, R. Kersting, E. Tallarek, B. Hagenhoff, O. Laprevote, Anal. Chem., 76, 2004, 1550.

[TOU05] D. Touboul, F. Kollmer, E. Niehuis, A. Brunelle, O. Laprevote, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 16, 2005, 1608.

[TOY97] N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada, AIP Conference Proceedings, 392, 1997, 483.

[TOY98] N. Toyoda, H. Kitani, N. Hagiwara, T. Aoki, J. Matsuo, I. Yamada, Mat. Chem. and Phys. 54, 1998, 262.

[TOY02] N. Toyoda, J. Matsuo, T. Aoki, I. Yamada, D.B. Fenner, Nucl. Instr. Meth. B, 190, 2002, 860.

[TOY05] N. Toyoda, I. Yamada, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 849, 2005, 109.

[URB87a] H.M. Urbassek, Nucl. Instr. Meth. B, 18, 1987, 587.

[URB87b] H.M. Urbassek, J. Michl, Nucl. Instr. Meth. B, 22, 1987, 480.

[WAG77] C.D. Wagner, Handbook of X-ray and Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy, Ed. D. Briggs, Heyden & Sons, London, 1977.

[WAG04] M.S. Wagner, G. Gillen, Appl. Surf. Sci., 231-232, 2004, 169.

[WAG06] M.S. Wagner, K. Lenghaus, G. Gillen, M.J. Tarlov, Appl. Surf. Sci., 253, 2006, 2603.

[WEB99] M. Kerford, R. Webb, Nucl. Instr. Meth. B, 153, 1999, 270.

[WEB01] R. Webb, M. Kerford, E. Ali, M. Dunn, L. Knowles, K. Lee, J. Mistry, F. Whitefoot, Surf. Interface Anal., 31, 2001, 297.

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

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

[WIL77] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack, Phys. Rev. B, 15, 1977, 2458.

[WIN05] N. Winograd, Anal. Chem. 77, 2005, 142A i odnośniki wewnątrz.

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

[WUC92] A. Wucher, B.J. Garrison, Phys. ReV. B: Condens. Matter Mater. Phys. 46, 1992, 4855.

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

[WUC04] A. Wucher, S. Sun, C. Szakal, N. Winograd, Anal. Chem., 76, 2004, 7234.

[WUC08] A. Wucher, J. Cheng, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 959.

[WUC09] A. Wucher, J. Cheng, L. Zheng, N. Winograd, Anal. Bioanal. Chem., 393, 2009, 1835.

[YAM78] Y. Yamamura, Y. Kitazoe, Radiat. Eff., 39, 1978, 251.

[YAM82] Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth., 194, 1982, 515.

[YAM88] Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. B, 33, 1988, 493.

[YAM95] Y. Yamamura and H. Tawara, Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence. NIFS-DATA-23, 1995.

[YAM01] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, Mater. Sci. Eng. R., 34, 2001, 231 i odnośniki wewnątrz.

[YIN04] Y.G. Yingling, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 108, 2004, 1815.

[YIN05] Y.G. Yingling, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. B, 109, 2005, 16482.

[YOU82] V.E. Yourasova, V.A. Eltekov, Vacuum, 32, 1982, 399.

[ZAL88] P.C. Zalm, Surf. Inter. Anal., 11, 1988, 1.

[ZHE08a] L. Zheng, A. Wucher, N. Winograd, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 19, 2008, 96.

[ZHE08b] L. Zheng, A. Wucher, N. Winograd, Appl. Surf. Sci., 255, 2008, 984.

[ZHE08c] L. Zheng, A. Wucher, N. Winograd, Anal. Chem., 80, 2008, 7363.

[ZHI98] L. V. Zhigilei, B.J. Garrison, Rapid Commun. Mass Spectrom., 12, 1998, 1273.

[ZHI03] L.V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y.G. Yingling, M.I. Zeifman, Chem. Rev., 103, 2003, 321.

[ZIE85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Matter, vol. 1, Pergamnon Press, New York 1985.

[ZIM06] S. Zimmermann, H. Urbassek, M. Phys. ReV. A: At., Mol., Opt. Phys. 74, 2006, 63203.