# Zbadanie procesów towarzyszących litografii jonowej samoorganizującej się warstwy organicznej BP3S/Au(111) wiązkami Bi i C<sub>60</sub>

Dawid Maciążek opiekun prof. dr hab. Zbigniew Postawa

 $28\ {\rm czerwca}\ 2013$ 

Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

# Podziękowania

Chciałbym bardzo podziękować promotorowi mojej pracy - Panu prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie za wszechstronną pomoc, cierpliwość oraz mnóstwo czasu poświęconego na konsultacje.

Ponadto dziękuję kierownikowi Zakładu Fizyki Doświadczalnej - Panu prof. dr hab. Markowi Szymońskiemu za umożliwienie mi pisania pracy w tym zakładzie.

# Spis treści

Spis treści				
1	Wst	tęp	1	
<b>2</b>	Pro	cesy zachodzące podczas zderzenia pocisku z tarczą	<b>2</b>	
	2.1	Rozpylanie	2	
	2.2	Liniowa kaskada zderzeń	2	
	2.3	Mechanizm spike'u	3	
3	San	noorganizujące się monowarstwy organiczne	4	
	3.1	Budowa warstwy SAM	4	
	3.2	Formowanie warstwy SAM	5	
	3.3	Warstwy SAM oparte na BPn	5	
4	Met	toda	6	
	4.1	Modelowanie komputerowe	6	
	4.2	Dynamika molekularna	7	
	4.3	Potencjały	8	
		4.3.1 Potencjał Moliere'a	8	
		4.3.2 Potencjał Morse'a	8	
		4.3.3 Potencjał Lennarda-Jonesa	9	
		4.3.4 Potencjał CEM	9	
		4.3.5 Potencjał AIREBO	9	
<b>5</b>	Bad	lany układ	10	
	5.1	Pocisk	10	
	5.2	Podłoże	10	
	5.3	Warstwa BP3	11	
	5.4	Warunki brzegowe	12	
	5.5	Stan stabilnej struktury	12	
	5.6	Strefa padania	13	
	5.7	Czas rzeczywisty symulacji	14	
6	Ana	diza wyników	16	
	6.1	Analiza uszkodzeń powierzchni	16	
	6.2	Zależność współczynnika rozpylenia od kąta padania	19	
		6.2.1 Au(111)	19	

	6.3 Widma masowe	22
7	Podsumowanie i wnioski	<b>23</b>
8	Literatura	25

# 1 Wstęp

Litografia jonowa jest techniką stosowaną do wytwarzania nanostruktur, która wykorzystywania jest w przemyśle elektronicznym. W metodzie tej stosuje się zogniskowaną wiązkę jonów o określonej energii kinetycznej, którą skanuje się powierzchnię próbki, w celu przeniesienia na nią określonego wzoru. Wiązka jonów możne zostać użyta do bezpośredniej modyfikacji materiału, jak również w sposób pośredni poprzez modyfikację warstwy maskującej. Ponieważ podczas zderzenia wysokoenergetycznego pocisku z powierzchnią próbki, zachodzi wiele złożonych procesów, opis analityczny tego zjawiska jest w wielu przypadkach niemożliwe. Z kolei metody doświadczalne nie pozwalają na pomiar wszystkich interesujących wielkości fizycznych. Dlatego też zastosowano modelowanie komputerowe do symulacji procesów zachodzących podczas uderzenia pocisku w powierzchnię materiału.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę wyników symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej, procesu rozpylania czystego kryształu złota (Au(111)) oraz warstwy SAM zbudowanej z molekuł BP3, osadzonej na powierzchni złota (BP3/Au(111)). Głównym celem pracy było odpowiedzenie na pytanie, która z badanych wiązek, atomowa (bizmut) czy klastrowa (C<sub>60</sub>), mogła by być zastosowana w litografii jonowej.

# 2 Procesy zachodzące podczas zderzenia pocisku z tarczą

## 2.1 Rozpylanie

Rozpylaniem nazywamy proces, w którym następuje emisja cząsteczek próbki, na skutek bombardowania tej powierzchni cząstkami obdarzonymi energią kinetyczną. Podczas zderzenia pocisku z atomami tarczy (rozpylanej próbki) dochodzi do przekazu energii kinetycznej. Energia ta może zostać przekazana w sposób elastyczny do układu jądrowego, poprzez zderzenia pocisku z cząstkami rozpylanej powierzchni. Wynikiem zderzeń mogą również być procesy nieelastyczne takie jak wzbudzenia lub jonizacja atomów tarczy. Udział tych procesów zależy od rodzaju rozpylanej powierzchni, rodzaju zastosowanego pocisku, jego energii kinetycznej oraz od kąta padania pocisku [1].

### 2.2 Liniowa kaskada zderzeń

Aby wyprowadzić model liniowej kaskady zderzeń, zakłada się, że podczas zderzenia pocisku z atomami podłoża następuje elastyczny przekaz energii kinetycznej [1]. Zakłada się również, że do pojedynczego aktu zderzenia dochodzi pomiędzy parą: atom nieruchomy - atom posiadający energię kinetyczną. Atomem przekazującym energię kinetyczną może być: atom pocisku podczas pierwszego zderzenia z rozpylanym podłożem, atom pocisku po serii zderzeń w których utracił część pierwotnej energii kinetycznej, lub też atom podłoża który uzyskał energię kinetyczną podczas zderzenia z innym atomem.

Podczas propagacji zderzeń, istnieje prawdopodobieństwo emisji atomu pocisku lub atomu rozpylanego podłoża. Aby nastąpiła emisja, atom musi spełniać następujące warunki: znajdować się blisko powierzchni, posiadać energię kinetyczną większą od energię jego wiązania do podłoża, posiadać prędkość skierowaną od podłoża. Proces ten proces ten został schematycznie przedstawiony na ilustracji (Rys. 1).

Aby opisać ilościowo wydajność procesu rozpylania należy wprowadzić współczynnik rozpylenia S, który definiuje się przez ilość cząstek wyemitowanych z bombardowanej powierzchni, przypadających na jeden pocisk. Uwzględniając założenia modelu liniowej kaskady zderzeń, współczynnik ten jest proporcjonalny do energii kinetycznej zdeponowanej przez pocisk, która w zderzeniach elastycznych jest przekazywana atomom przy powierzchni [1]:

$$S = \Lambda F_D, \tag{2.1}$$

gdzie  $\Lambda$  - stała materiałowa (zależna od gęstości tarczy, powierzchniowej energii wiązania i parametru przekroju czynnego na zderzenie),  $F_D$  - funkcja określająca ilość energii



Rysunek 1: Schemat modelu liniowej kaskady zderzeń

zdeponowanej w pobliżu powierzchni, którą opisuje następujące równanie [1]:

$$F_D = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \alpha,\tag{2.2}$$

gdzie  $\alpha$  - bezwymiarowa funkcja (zależna od stosunku masy cząstki tarczy do masy padającego pocisku, kąta padania pocisku oraz jego początkowej energii kinetycznej),  $(\frac{dE}{dx})_n$  - jądrowa zdolność hamowania (energia kinetyczna tracona przez pocisk w układzie jądrowym na jednostkę drogi w materiale).

Teoria liniowej kaskady zderzeń przewiduje również zależność współczynnika rozpylenia S od kąta padania pocisku. Zależność tą można przedstawić w postaci wzoru [1]:

$$S(\theta_0) = S(0)(\cos\theta)^{-f}, \qquad (2.3)$$

gdzie  $\theta$  - kąt padania pocisku względem normalnej do rozpylanej powierzchni, S(0) - wartość współczynnika rozpylenie dla pocisku padającego pod kątem  $\theta = 0^{\circ}$ .

## 2.3 Mechanizm spike'u

Jeżeli wartość energii, która została zdeponowana w obszarze kaskady zderzeń jest na tyle duża, że średnia energia przypadająca na jeden atom, przekracza pewną wartość progową, wtedy wiele atomów może zostać jednocześnie wprawionych w ruch. Proces taki nazywa się mechanizmem spike'u, który został schematycznie przedstawiony (Rys. 2).

Założenia modelu liniowej kaskady zderzeń przestają obwiązywać. Współczynnik rozpylenia nie ma liniowej zależności od jądrowej zdolności hamowania, lecz wyraża się wzorem [2]:

$$S \propto \left(\frac{dE}{dx}\right)^m,$$
 (2.4)

gdzie m > 1, w przeciwieństwie do liniowej zależności występującej w modelu liniowej kaskady zderzeń (2.1).



Rysunek 2: Schemat mechanizmu spike'u

# 3 Samoorganizujące się monowarstwy organiczne

# 3.1 Budowa warstwy SAM

Samoorganizujące się monowarstwy organiczne (Self-Assembled Monolayers (SAM)) są wysoko uporządkowanym zespołem molekularnym, który powstaje spontanicznie poprzez adsorbcję molekuł na odpowiednio dobranym podłożu. W budowie molekuły tworzącej samoorganizującą się monowarstwę organiczną, można wyróżnić następujące elementy: grupa czołowa, łańcuch węglowodorowy oraz znajdująca się na jego końcu grupa funkcyjna (Rys. 3).



Rysunek 3: Schemat budowy molekuły organicznej tworzącej warstwę SAM na przykładzie molekuły BP3

Grupa czołowa jest kluczowym elementem całej molekuły, ponieważ to ona jest od-

powiedzialna za wiązanie chemiczne z podłożem. Wysoka energia wiązania z podłożem sprawia, że molekuły nie mają możliwości swobodnego dyfundowania po powierzchni, przez co wiążą się z nią w określonych miejscach.

Trzon molekuły stanowi łańcuch węglowodorowy, który może się składać z grup alkilowych, pierścieni benzenowych lub też bardziej skomplikowanych grup [3]. Oddziaływania Van der Waalsa pomiędzy molekułami w warstwie decydują o orientacji molekuł względem siebie i względem podłoża.

Grupa funkcyjna jest odpowiedzialna za właściwości fizyko-chemiczne powstałej powierzchni. Dzięki możliwości różnego podstawiania lub modyfikacji istniejącej warstwy, istnieje możliwość bardzo swobodnej zmiany właściwości otrzymanej powierzchni. Takie własności warstwy SAM stwarzają wiele potencjalnych zastosowań, między innymi jako tanie warstwy maskujące dla elektroniki, materiały biokonpatybilne, czy też jako biochemiczne sensory [3, 4].

## 3.2 Formowanie warstwy SAM

Powstawanie warstwy SAM można podzielić na dwa etapy [5]. Pierwszy, w którym występuje błyskawiczna fizysorpcja molekuł na powierzchni. Zaadsorbowane cząstki układają się płasko na powierzchni, tworząc monowarstwę, która wiązana jest siłami Van der Waalsa [5]. Następnie występuje faza chemisorpcji, podczas której powstają wiązania kowalencyjne pomiędzy atomem siarki i atomami powierzchni. Na tym etapie intensyfikuje się proces reorganizacji struktury, molekuły zaczynają odrywać łańcuchy węglowodorowe od powierzchni, zwalniając tym samym miejsce dla kolejnych molekuł. Wraz ze wzrastającym zagęszczeniem, coraz większą role zaczyna odgrywać oddziaływanie Van der Waalsa pomiędzy cząsteczkami powstającej warstwy. W ciągu kilku do kilkunastu godzin warstwa stopniowo zwiększa stopień uporządkowania oraz gęstość upakowania. Cały proces został schematycznie pokazany na rysunku 4.

## 3.3 Warstwy SAM oparte na BPn

Badaną w pracy warstwą SAM, jest warstwa BP3 z szeregu homologicznego  $\omega$ -(4'metylo-bifenylo-4-yl)-alkanotioli o wzorze sumarycznym: CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SH (BPn, n=1-6). Badania wykazały, że molekuły te wiążą się na powierzchni złota (111) w dwóch różnych strukturach, w zależności od parzystości n [4]. Dla nieparzystych n, molekuły wiążą się z powierzchnią w komórce elementarnej ukośnej  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ , zawierającej dwie molekuły. Natomiast dla parzystych n, warstwa jest opisywana prostokątną komórką  $(5\sqrt{3} \times 3)$  zawierającą osiem molekuł. Sposób wiązania do podłoża dla nieparzystych n, co pokazuje rysunek 5.



Rysunek 4: Etapy powstawania monowarstwy SAM: a) etap fizysorpcji, b) postępująca chemisorpcja, c) samoorganizacja warstwy



Rysunek 5: Miejsca wiązania molekuły BPn do podłoża Au(111): a) dla nieparzystych n, b) dla parzystych n [4]

# 4 Metoda

## 4.1 Modelowanie komputerowe

Modelowanie komputerowe jest to metoda, która służy do symulowania procesów fizycznych. Technika ta opiera się na modelach matematycznych, tworzonych na potrzeby badanych problemów, a następnie implementowanych do programów komputerowych. Poprawność zaproponowanych modeli jest weryfikowana poprzez porównywanie wyników przez nie generowanych z wartościami uzyskiwanymi w rzeczywistych eksperymentach. Pozytywnie zweryfikowany model można wykorzystać do następujących celów:

- weryfikacji teorii analitycznych opisujących zjawiska fizyczne,
- przeprowadzenia eksperymentów, których w rzeczywistości nie dało by się przeprowadzić, lub są zbyt kosztowne,

• badania zjawisk których opis analityczny jest zbyt skomplikowany.

Głównym ograniczeniem warunkującym stopień skomplikowania badanego zjawiska, są możliwości zastosowanych do symulacji komputerów. Skończony rozmiar pamięci operacyjnej uniemożliwia badanie układów dowolnie dużych. Natomiast ograniczona moc obliczeniowa sprawia, że czas obliczeń dla zbyt skomplikowanego układu przekracza czas, który możemy przeznaczyć na symulację. Dlatego też podczas konstruowania modelu układu przyjmuje się pewne uproszczenia. Przede wszystkim rozmiar badanego układu przyjmuje się za możliwie jak najmniejszy (ograniczona ilość elementów), dbając równocześnie o to, aby cechy badanego układu odzwierciedlały cechy układu rzeczywistego. Jeśli w badanym układzie występują symetrie, to wykorzystuje się je do zmniejszenia ilości obliczeń. Stosowane potencjały w formie analitycznej posiadają nieskończony zasięg. Jednakże powyżej pewnej odległości ich wartość jest tak mała, że można ją pominąć, nie tracąc na dokładności obliczeń. Zabieg taki nazywany jest obcięciem, a odległość powyżej której zaniedbujemy oddziaływanie, nazywa się zasięgiem potencjału, który jest zależny od charakterystyki oddziaływania. Zabieg taki pozwala drastycznie zmniejszyć ilość wykonywanych operacji, a co za tym idzie czas obliczeń [6].

# 4.2 Dynamika molekularna

Modelem fizycznym leżącym u podstaw metody dynamiki molekularnej jest mechanika klasyczna. Model zakłada, że cząstki są strukturami elementarnymi, tzn. nie posiadają wewnętrznych stopni swobody. Natomiast ruch cząstek opisują równania Hamiltona, które dla układu N cząstek oddziałujących przybierają postać:

$$m_i \ddot{\mathbf{x}}_i = -\nabla_{\mathbf{x}_i} V, \tag{4.1}$$

gdzie  $m_i$  - masa i-tej cząstki,  $\ddot{\mathbf{x}}_i$  - druga pochodna wektora położenia po czasie, V - potencjał oddziaływania. Równania w tej postaci noszą nazwę *równań Newtona*, których rozwiązaniem jest zależność położenia i prędkości cząstki od czasu, czyli trajektoria.

Analityczne rozwiązanie równań Newtona dla układu N>3 cząstek jest niemożliwe, dlatego do rozwiązania większych układów stosuje się metody numeryczne. Obliczenia są wykonywane przy pomocy skończonych metod różnicowych (FDM) [6]. Dla zadanego dyskretnego kroku czasowego  $\delta t$ , na podstawie parametrów stanu układu (położenia w przestrzeni fazowej) w chwili t, obliczany jest jego stan w chwili  $t + \delta t$ . Dobór długości kroku czasowego, jest kompromisem pomiędzy dokładnością obliczeń a całkowitym czasem obliczeń.

Metodą numeryczną zaimplementowaną w wykorzystywanym programie (*sput2009*) jest algorytm predictor-corector Geara piątego rzędu [7]. Metoda ta polega na przewidzeniu wartości interesujących nas parametrów w następnym kroku czasowym, a następnie korekcji otrzymanych przybliżeń.

# 4.3 Potencjały

Podstawowym problemem metody dynamiki molekularnej jest rozwiązywanie równań ruchy (4.1), więc niezbędna jest znajomość potencjału oddziaływań V pomiędzy elementami badanego układu. Postać potencjału silnie zależy od typów oddziałujących między sobą atomów. Na przykład dla atomów gazu możemy zastosować prosty potencjał dwuciałowy Lennarda-Jonnesa, natomiast dla węglowodorów musimy stosować skomplikowany potencjał wielociałowy, ze względu na kierunkowość wiązań chemicznych. Dlatego też, w programie wykonującym symulację, istnieje konieczność zadania typu potencjału dla zadanych grup atomów. Poniżej zestawiono zastosowane w wykonywanej pracy potencjały.

#### 4.3.1 Potencjał Moliere'a

Potencjał Moliere'a jest dwuciałowym potencjałem odpychającym, który reprezentuje elektrostatyczne odpychanie dodatnio naładowanych jąder atomowych o liczbach atomowych  $Z_1$  i  $Z_2$ , ekranowanych ujemnie naładowaną chmurą elektronową. Potencjał można zapisać w ogólnej postaci [8]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(\frac{r}{a}),$$
(4.2)

gdzie r jest odległością między oddziałującymi ciałami, a funkcja ekranująca  $\Phi(\frac{r}{a})$  ma postać:

$$\Phi(\frac{r}{a}) = \sum_{i=1}^{n} c_i \exp(-d_i \frac{r}{a}), \Phi(0) = \sum_{i=1}^{n} c_i = 1,$$
(4.3)

dla potencjału Moliera, suma w równaniu 4.3 składa się z trzech składników (n=3), a parametr ekranowania wyraża wzór:

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{\frac{1}{3}} a_B * (Z_1 + Z_2)^{-\frac{1}{3}}, \tag{4.4}$$

gdzie  $a_B$  oznacza promień Bohra, a stałe z równania 4.3 przyjmują postać:  $c_1 = 0.35, c_2 = 0.55, c_3 = 0.1, d_1 = 0.3, d_2 = 1.2, d_3 = 6.0.$ 

#### 4.3.2 Potencjał Morse'a

Potencjał Morse'a [9] jest dwuciałowym potencjałem odpychająco-przyciągającym o następującej postaci:

$$V(r) = D\exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)], \qquad (4.5)$$

gdzie D - oznacza moduł minimalnej wartości potencjału, która występuje w  $r = r_0$ ,  $\alpha$  parametr określający nachylenie V i położenia miejsca zerowego. Składnik  $\exp[-2\alpha(r - r_0)]$  ma charakter odpychający, który dominuje przy małych odległościach, a -2  $\exp[-\alpha(r - r_0)]$  ma charakter przyciągający i odgrywa dominującą rolę dla dużych odległości.

W przypadku badanego w pracy układu, dla oddziaływania Au-S zastosowano zmodyfikowany potencjał Morse'a [10]. Zaimplementowana modyfikacja opierała się na wprowadzaniu zależności siły potencjału od wysokości rozpylonego fragmentu nad powierzchnią. Przyjęto taką postać potencjału ponieważ w takiej formie lepiej odtwarza energię wiązania tioli do powierzchni metali i klastrów złota [10].

#### 4.3.3 Potencjał Lennarda-Jonesa

Potencjał Lennarda-Jonesa typu "12-6" jest dwuciałowym potencjałem odpychającoprzyciągającym o następującej postaci:

$$V(r) = \epsilon [(\frac{\sigma}{r})^{12} - 2(\frac{\sigma}{r})^6]$$
(4.6)

gdzie  $\epsilon$  - oznacza moduł minimalnej wartości potencjału,  $\sigma$  - parametr określający nachylenie potencjału. Składnik "12" potencjału odpowiada za odpychanie dla małych odległości i odpowiada przekrywaniu się chmur elektronowych oddziałujących atomów. Składnik "6" - jest przyciągający dla dużych odległości i odpowiada oddziaływaniu dipol-dipol. Potencjał L-J służy do modelowania oddziaływania van der Waalsa.

#### 4.3.4 Potencjał CEM

Potencjał Corrected Effective Medium (CEM) jest potencjałem wielociałowym, stosowanym do modelowania oddziaływań pomiędzy atomami metali w krysztale, krystalizujących wg struktury fcc. Potencjał można przedstawić wzorem [11]:

$$E = \sum \nabla F_J(A_i, n_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_C(A_i, A_j), \qquad (4.7)$$

gdzie  $\nabla F_J$  jest energią osadzenia atomu  $A_i$  w ośrodku o gęstości elektronowej  $n_i$ , pochodzącej od jego sąsiadów, a  $V_c$  jest potencjałem dwuciałowym oddziaływania kulombowskiego.

#### 4.3.5 Potencjał AIREBO

Potencjał wielociałowy Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order [12] jest potencjałem wielociałowym opisującym oddziaływania C-C, C-H oraz H-H w węglowodorach. Potencjał można schematycznie przedstawić wzorem:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} [E_{ij}^{rebo} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{torsion}], \qquad (4.8)$$

gdzie  $E^{rebo}$  - dwuciałowy potencjał węglowodorowy REBO [13] który opisuje krótkozasięgowe wiązania C-C, C-H, H-H,  $E^{JL}$  - potencjał LJ, który wprowadza oddziaływania dalekozasięgowe,  $E^{torsion}$  - potencjał czterociałowy zależny od kierunkowości i wysycenia się wiązań w węglowodorach.

# 5 Badany układ

# 5.1 Pocisk

W przeprowadzonych symulacjach zastosowano dwa typy pocisków. Pojedynczy atom bizmutu o masie 208.98 u oraz fulleren C<sub>60</sub> o masie 720.669 u (każdy C o masie 12.01115 u). Wcześniejsze badania wykazały, że efektywność rozpylania dla czystych metali była większa dla wiązek klastrowych niż dla atomowych [14]. Natomiast, w przypadku słabo związanych warstw organicznych, wiązki atomowe wykazywały większą efektywność [15].



Rysunek 6: Graficzna reprezentacja fullerenu  $C_{60}$  o średnicy 7.1 Å

Do opisania oddziaływania pomiędzy atomami węgla w klastrze  $C_{60}$ , zastosowano wielociałowy potencjał AIREBO. Natomiast aby poprawnie odtworzyć potencjał oddziaływania atomów pocisku z atomami tarczy podczas rozpylania, zastosowano potencjał Moliere'a. Wiadomo, że potencjał ten dobrze odtwarza oddziaływanie między atomowe dla małych odległości, które występują podczas wysoko energetycznych zderzeń.

# 5.2 Podłoże

Jako podłoże do badania procesów zachodzących podczas modyfikacji czystego podłoża wiązką jonów, zastosowano kryształ złota w kształcie półkuli o promieniu 100Å, składający się z 170128 atomów Au o masie 196.97 u. Kryształ został odtworzony w naturalnie występującej formie tzn. o strukturze fcc, ze stałą sieciową 2.88 Å, natomiast sieć została tak zorientowana, aby powierzchnia która jest bombardowana była typu (111).



Rysunek 7: Graficzna reprezentacja czystego Au<br/>(111): a) widok pod kątem, b) widok z góry

Dla badanego kryształu wybrano kształt półkuli, ponieważ podczas uderzenia pocisku w powierzchnię, odkształcenie powstające wewnątrz materiału przybiera kulisty kształt. Dlatego stosując taki właśnie kształt, możemy zmniejszyć ilość atomów w układzie (co oznacza również skrócenie czasu symulacji), nie tracąc przy tym na dokładności wykonywanych symulacji.

Do symulacji oddziaływań pomiędzy atomami Au zastosowano potencjał CEM.

#### 5.3 Warstwa BP3

Do badań procesów zachodzących podczas litografii jonowej z użyciem warstwy maskującej, zastosowano maskę składającą się z molekuł BP3. Pierwotny kształt warstwy, otrzymano przy pomocy obliczeń DFT [16]. Układ ten składał się z niewielkiej liczby atomów, ponieważ obliczenia metodą DFT są skomplikowane. Z otrzymanego układu wycięto układ dwóch molekuł, na podstawie którego przez translację odtworzono całą warstwę. Otrzymana warstwa składała się z 167 molekuł BP3, co daje 5678 atomów. Następnie stworzono końcowy układ (Rys. 8), łącząc warstwę SAM z czystym kryształem złota, tym samym, który został zbudowany dla badania procesu rozpylania czystego złota(Rys. 7).

W obliczeniach przyjęto następujące masy atomów tworzących warstwę BP3 H <br/> - 1.002657 $u,\,{\rm C}$  - 12.01115 $u,\,{\rm S}$  - 32.066<br/> u.

Potencjałem który odtwarzał wzajemne oddziaływanie pomiędzy atomami H-H, C-C, C-H w molekule BP3, był wielociałowy potencjał AIREBO. Natomiast oddziaływania pomiędzy S-Au oraz S-S odtwarzał potencjał Morse'a, według formalizmu opisanego w pracy [10].



Rysunek 8: Graficzna reprezentacja warstwy BP3 na Au(111): a) widok pod kątem, b) widok z góry

## 5.4 Warunki brzegowe

Symulacje komputerowe przeprowadza się na możliwie małych układach, aby zredukować koszt obliczeń (czas symulacji). Z drugiej jednak strony, stworzenie zbyt małego układu może doprowadzić do sytuacji, w której efekty brzegowe(skończona objętość kryształu) zaburzą wynik symulacji.

Efekty brzegowe zostały zminimalizowane poprzez narzucenie na układ odpowiednich warunków brzegowych. W układzie wydzielono trzy strefy, każda ograniczona półsferami o odpowiednich promieniach:

- Strefa nieruchomych atomów utrzymuje ona całe podłoże w miejscu i zapobiega zaburzeniu całej struktury krystalicznej ( $100\text{\AA} > \text{R} > 94 \text{\AA}$ ).
- Strefa stochastycznych atomów ma za zadanie absorpcji energii fali uderzeniowej, tak aby nie odbijała się do strefy nieruchomych atomów (94 Å > R > 80 Å).
- Strefa swobodnych atomów obszar właściwy symulacji, w którym podczas obliczeń, nie narzucono żadnych dodatkowych warunków podczas symulacji, poza tymi wynikającymi z przyjętych oddziaływań (R < 80 Å).</li>

# 5.5 Stan stabilnej struktury

Tworzenie układów na potrzeby symulacji komputerowych, opiera się o wyniki doświadczalne lub wartości obliczone teoretycznie. Wychodząc z małego fragmentu układu (komórki elementarnej lub molekuły), przez proste operacje symetrii lub inne przekształcenia matematyczne, dochodzi się do gotowego układu. Tak otrzymana struktura zazwyczaj nie znajduje w minimum energii potencjalnej. Aby struktura zbudowanego układu,



Rysunek 9: Reprezentacja graficzne warunków brzegowych: a) przekrój, b) z góry. Strefę nieruchomych atomów oznaczono kolorem czerwonym, atomów stochastycznych zielonym, a atomów swobodnych niebieskim

odpowiadała rzeczywistej formie (w rozumieniu zastosowanego modelu teoretycznego oraz użytych potencjałów), należy go poddać tzw. relaksacji. W wyniku tej czynności, układ zostaje sprowadzony do minimum energii potencjalnej i kinetycznej. Proces relaksacji polega na przeprowadzeniu symulacji z odpowiednimi warunkami brzegowymi. Na atomy tworzące strefę stochastyczną oraz atomy swobodne (Rys. 9), zostaje narzucone tłumienie o bardzo małej wartości, natomiast na atomy ze strefy nieruchomej (Rys. 9) nakłada się warunek niezmienności pozycji.

W wyniku procesu relaksacji odbiera się układowi praktycznie całą energię kinetyczną, w skutek czego jego temperatura staje się bliska 0 K. Tak niska temperatura układu znacząco upraszcza obliczenia (krótszy czas symulacji), nie wpływając jednocześnie na wydajność rozpylania [6].

### 5.6 Strefa padania

Deterministyczny charakter symulacji metodą dynamiki molekularnej prowadzi do sytuacji, w której przy jednakowych parametrach początkowych, wyniki obliczeń dla dwóch i więcej symulacji dadzą taki sam wynik (w praktyce mogą wystąpić niewielkie różnice związane z precyzją liczb zmiennoprzecinkowych). Aby dysponować zróżnicowaną i reprezentatywną próbą, przeprowadzono po 100 symulacji dla układu Au(111) rozpylanego atomem bizmutu oraz 13 symulacji dla rozpylania klastrem C<sub>60</sub>, dla różnych kątów padania pocisku przy energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10 keV$ . Dla układu BP3/Au(111) wykonano po 13 symulacji dla pocisku atomowego i klastrowego, dla kąta  $\theta = 45^{\circ}$  i energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10 keV$ . Dla układu BP3/Au(111) wykonano wizualizację miejsc padania (Rys. 10).



Rysunek 10: Reprezentacja graficzna miejsc uderzeń w przypadku układu BP3/Au(111). Szare kółka - atomy Au, żółte - miejsca adsorbcji S, czerwone kropki - miejsca uderzeń pocisku

# 5.7 Czas rzeczywisty symulacji

Czas rzeczywisty symulacji wybiera się tak, aby dokładność otrzymanych wyników była możliwie jak największa, przy możliwie jak najmniejszym czasie symulacji. W przypadku badanego układu czas symulacji dobrano tak, aby całkowity współczynnik rozpylenia osiągał około 95 % ostatecznej wartości. W praktyce oznacza to, że wykres całkowitego współczynnika rozpylenia od czasu rzeczywistego ulega wysyceniu (Rys. 11,12).

Do obliczania współczynnika rozpylenia od czasu zastosowano prosty skrypt, który za atom rozpylony uznawał atom, o współrzędnej z (prostopadła do rozpylanej powierzchni) większej od 22 Å nad poziomem złota. Skutkiem zastosowania takiego algorytmu, są miejscowe spadki całkowitego współczynnika rozpylenia na wykresach (Rys. 11,12). Jest to spowodowane tym, że atomy rozpylonych klastrów posiadają minimalnie różną prędkość, niż prędkość wypadkowa całego klastra. W rezultacie może zajść sytuacja, w której dany atom w klastrze, w różnych klatkach czasowych będzie oscylował wokół wartości (współrzędnej z), przy której algorytm uznaje go za rozpylony lub nierozpylony.

Na podstawie wykresów zależności całkowitego współczynnika rozpylenia złota od czasu (Rys. 11,12), przyjęto czas rzeczywisty symulacji dla powierzchni czystego złota  $t_{Au} = 20ps$ , a dla złota z naniesioną warstwą BP3  $t_{BP3} = 39.8ps$ .

Porównując całkowity współczynnik rozpylania dla pocisków atomowych oraz klastrów, w zależności od rozpylanej powierzchni, można zauważyć odwrócenie zależności przy zmianie rozpylanej powierzchni. W przypadku powierzchni czystego złota (Rys. 11),



Rysunek 11: Wykres zależności całkowitego współczynnika rozpylenia złota od czasu rzeczywistego symulacji, dla rozpylania czystego złota, przy kącie padania  $45^o$ 



Rysunek 12: Wykres zależności całkowitego współczynnika rozpylenia złota od czasu rzeczywistego symulacji, dla rozpylania warstwy BP3 osadzonej na złocie, przy kącie padania  $45^{o}$ 

całkowity współczynnik rozpylenia, był znacznie większy dla pocisku klastrowego niż dla pocisku atomowego. Natomiast dla powierzchni z naniesioną warstwą BP3, współczynnik

ten okazał się większy dla pocisku atomowego. Wynik taki jest spowodowany tym, że dla układu BP3/Au(111) energia pocisku klastrowego jest deponowana w warstwie BP3, gdzie praktycznie w całości jest przeznaczana na fragmentację molekuł oraz usuwanie molekuł organicznych (przekazanie fragmentom pędu). Natomiast w przypadku pojedynczego atomu, pocisku z niewielkimi stratami dociera do warstwy złota, gdzie deponuje całą swoją energię kinetyczną.

# 6 Analiza wyników

# 6.1 Analiza uszkodzeń powierzchni

W celu jakościowego porównanie efektów bombardowania badanych układów, wiązkami C<sub>60</sub> oraz bizmutu, utworzono reprezentacje graficzne tych układów po uderzeniach. Efekt erozji uwidoczniono tworząc dwie perspektywy dla każdego przypadku: widok przekroju przechodzącego przez środek układu oraz widok pod kątem na wycinek układu. Ponieważ dla każdego zestawu parametrów (kąta padania, typu pocisku, typu rozpylanego podłoża) przeprowadzana jest pewna liczbę symulacji, w których zmienia się nieznacznie miejsce padania, do przedstawianej wizualizacji należało wybrać trajektorię, która najlepiej oddawałaby charakter całej populacji. Zastosowanym kryterium wyboru był całkowity współczynnik rozpylenia atomów złota, tzn. wybrano te trajektorie, dla których ten współczynnik był najbliższy średniej wartości ze wszystkich prób.

Efekty erozji powierzchni, opisano dla kątów padania  $45^{\circ}$ :

- 1. Bombardowanie bizmutem czystego złota (Rys. 13). W wyniku uderzenia powstał krater o głębokości około 6 Å i średnicy około 27 Å. Wokół krateru widoczne są koncentrycznie rozchodzące się defekty sieci. Oznacza to, że duża część energii kine-tycznej pocisku, została przekazana na deformację struktury kryształu. Na brzegach powstałego krateru widoczne są niewielkie asymetrycznie rozmieszczone akumulacje atomów złota.
- 2. Bombardowanie bizmutem czystego złota z naniesioną warstwą BP3 (Rys. 14). Powstanie asymetrycznego wgłębienia o głębokości około 2.5 Å, którego wlot skierowany jest w stronę z której nadlatywał pocisk. Widoczne asymetryczne odkształcenia sieci krystalicznej, jak również asymetryczne wypiętrzenie z z złota. Warstwa BP3 została mocno zdefektowana, przy czym tylko niewielka część powierzchni złota została odsłonięta.
- 3. Bombardowanie klastrem  $C_{60}$  czystego złota (Rys. 15). Wytworzenie dużego sferycznego krateru o głębokości około 8 Å i średnicy około 42 Å. Sieć krystaliczna wokół



Rysunek 13: Wizualizacja powierzchni Au<br/>(111) po uderzeniu atomem bizmutu o energii kinetycznej 10<br/>keV, pod kątem 45°, na podstawie stanu układu w 20<br/>ps symulacji



Rysunek 14: Wizualizacja powierzchni BP3/Au(111) po uderzeniu atomem bizmutu o energii kinetycznej 10keV, pod kątem  $45^{\circ}$ , na podstawie stanu układu w 39.8ps symulacji



Rysunek 15: Wizualizacja powierzchni Au<br/>(111) po uderzeniu klastrem C<sub>60</sub> o energii kinetycznej 10<br/>keV, pod kątem 45°, na podstawie stanu układu w 20ps symulacji



Rysunek 16: Wizualizacja powierzchni BP3/Au(111) po uderzeniu klastrem  $C_{60}$  o energii kinetycznej 10keV, pod kątem 45°, na podstawie stanu układu w 39.8ps symulacji

krateru jest praktycznie nienaruszona, oznacza to, że duża część energii kinetycznej pocisku, przełożyła się na emisję atomów podłoża.

4. Bombardowanie C<sub>60</sub> czystego złota z naniesioną warstwą BP3 (Rys. 16). Uderzenie prawie nie naruszyło struktury złota, widoczne są pojedyncze atomy które zostały wyrwane z pierwszej warstwy. Molekuły warstwy SAM zostały praktycznie całkowicie usunięte z obszaru w kształcie koła o średnicy około 90 Å. Obszar warstwy organicznej poza strefą, z której usunięto atomy, wykazuje niewielkie zdefektowanie.

# 6.2 Zależność współczynnika rozpylenia od kąta padania

W celu uzyskania informacji na temat efektywności erozji powierzchni w zależności od kąta padania wiązki, przeprowadzono serię symulacji badając całkowity współczynnik rozpylenia atomów złota zmieniając kąt padania pocisku. Całkowity współczynnik rozpylenia złota obliczono przy użyciu algorytmu, który na podstawie stanu układu w ostatnim kroku symulacji, obliczał ilość atomów które zostaną wyemitowane. Algorytm podczas obliczeń wykorzystuje informacje na temat pędów i wzajemnych położeń atomów. Procedura ta została przeprowadzona dla wszystkich trajektorii. Następie dla danego kąta, wyliczono średnią arytmetyczną wartości całkowitego współczynnika rozpylenia, wraz z odchyleniem standardowym.

Rozpylanie atomem bizmutu czystego złota, wykazywało znacznie większe wahania całkowitego współczynnika rozpylenia w porównaniu do klastra  $C_{60}$  (Rys. 17). Aby uzyskać dokładność porównywalną z wynikami dla klastra  $C_{60}$ , dla bizmutu przeprowadzono 100 symulacji.

#### 6.2.1 Au(111)

Całkowity współczynnik rozpylenia złota atomem bizmutu (Rys. 18), osiąga maksimum dla wartości kąta około 70°, a następnie drastycznie maleje. Występowanie maksimum dla takiego kąta jest spowodowane tym, że pocisk deponuje swoją energię blisko powierzchni, czyli w miejscu w którym istnieje największe prawdopodobieństwo emisji. Dla wyższych kątów, spadek emisji jest spowodowany tym, że pocisk zamiast deponować swoją energię kinetyczną w podłożu, odbija się od niego. Jak pokazano na rysunku 18 dla kąta w pobliżu 30°, widać spadek współczynnika rozpylenia. Jest to związane z efektem kanałowania. Efekt ten polega na tym, że przy pewnych kątach padania, pocisk atomowy pada na kryształ wzdłuż jego głównych płaszczyzny lub głównych osi krystalograficznych. Pocisk taki doświadcza wtedy jedynie nisokątowych odchyleń i porusza się w dużej odległości od atomów tarczy. Na skutek tego pocisk deponuje swoją energię kinetyczną głęboko w kryształe.



Rysunek 17: Porównanie całkowitych współczynników rozpylenia atomów złota dla poszczególnych trajektorii. Dla rozpylania bizmutem (po lewej) oraz klastrem C<sub>60</sub> (po prawej), przy kącie padania 45 ° i energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10$  keV



Rysunek 18: Zależność całkowitego współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku dla rozpylania czystego złota bizmutem i energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10$  keV

Dla klastra  $C_{60}$ , całkowity współczynnik rozpylenia (Rys. 19)osiąga maksimum dla wartości kąta w pobliżu 15°, a następnie monotonicznie maleje, aż do osiągnięcia praktycznie zera przy kącie równym 70°. Malejący charakter zależności, jest związany z tym, że im większy kąt padania, tym większe prawdopodobieństwo, że duża część atomów klastra nie zdeponuje swojej energii kinetycznej w powierzchni, tylko odbije się od niej nieznacznie zmniejszając swój pęd. Dla pocisków klastrowych nie występuje efekt kana-



Rysunek 19: Zależność całkowitego współczynnika rozpylenia od kąta padania pocisku, dla rozpylania czystego złota klastrem  $C_{60}$ 

łowania, tak ja w przypadku pocisków jonowych, ponieważ rozmiar klastra jest zbyt duży aby zmieścić się pomiędzy płaszczyznami kryształu.



Rysunek 20: Wykresy przedstawiające współczynniki odbicia dla bizmutu (po lewej) oraz klastra  $C_{60}$  (po prawej) w zależności od kąta padania

Sporządzono również wykres zależności całkowitego współczynnika odbicia pocisku w zależności od kąta padania (Rys. 20). Na wykresach mała wartość całkowitego współczynnika odbicia oznacza, że pocisk został zaimplementowany w bombardowany kryształ. Dla bizmutu, widać najmniejszy współczynnik odbicia dla wartości kąta, przy którym występuje kanałowałowanie. Dla większych wartości kąta współczynnik ten rośnie, co jest związane z większym prawdopodobieństwem odbicia się pocisku od powierzchni. Natomiast dla klastra  $C_{60}$  współczynnik odbicia wynosi praktycznie jeden dla wszystkich kątów padania. Oznacza to, że atomy węgla nie implantują się w bombardowanym materiale.

## 6.3 Widma masowe

Widma masowe zostały utworzone w celu zobrazowania wpływu uderzenia pocisku, na atomy przypowierzchniowej warstwy oraz molekuły warstwy maskującej. Do tego celu wykorzystano analogiczny algorytm jak do wyznaczania całkowitego współczynnika rozpylenia złota dla zależności kątowych. W tym przypadku, zliczane były masy emitowanych cząstek, a nie tylko liczba emitowanych atomów.



Rysunek 21: Widma masowe dla rozpylania czystego złota jonem bizmutu (po lewej) oraz klastrem C<sub>60</sub>, przy kącie padania 45 <sup>o</sup> i energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10$  keV

Dla rozpylania bizmutem (Rys. 21) linia o największym natężeniu znajduje się w m = 196.97u co odpowiada masie atomów złota. Natężenie kolejnych pików stopniowo maleje, a ich położenie odpowiada wielokrotnością masy atomu złota. Niewielki sygnał w pobliżu pierwszej linii pochodzi od bizmutu. Dla pocisku klastrowego linią o największej intensywności jest linia pochodząca od atomu węgla, który wchodził w skład pocisku. Dalsze linie mają podobny rozkład jak dla pocisku atomowego, posiadają jednak większą intensywność.

Przy rozpylaniu dla układu BP3/Au(111), pojawia się znacznie więcej linii, związane jest to z emisją fragmentów molekuł organicznych oraz klastrów złota z zadsorbowanymi molekułami. Obserwuje się większą liczbę linii oraz wielokrotnie większe ich natężenie dla pocisku klastrowego. Świadczy to o tym, że ten pocisk skuteczniej usuwa warstwę organiczną niż pocisk atomowy. Proces usuwania dla pocisku klastrowego, odbywa się głównie poprzez mocną fragmentację molekuł i nadanie tym fragmentom dużej energii



Rysunek 22: Widma masowe dla rozpylania warstwy BP3/Au(111), atomem bizmutu (po lewej) oraz klastrem C<sub>60</sub>, przy kącie padania 45 <sup>o</sup> i energii kinetycznej pocisku  $E_k = 10$ keV. Wykres dla C<sub>60</sub> powyżej przecięcia przedstawiono w skali logarytmicznej

kinetycznej.

# 7 Podsumowanie i wnioski

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów towarzyszących litografii jonowej układu Au(111), oraz układu BP3/Au(111), pociskami  $C_{60}$  i Bi o energii 10 keV. W układzie BP3/Au(111) warstwa BP3 pełniła rolę warstwy maskującej.

Analiza graficznej reprezentacji atomów w ostatnim kroku symulacji dowiodła, że w przypadku modyfikacji powierzchni czystego złota, wiązka klastrowa tworzy na powierzchni strukturę o regularnym kształcie w postaci kulistego krateru. Natomiast wiązka atomowa wytwarzała bezkształtny krater wprowadzając do materiału duże zdefektowanie oraz obce atom (implantacja pocisku w materiale). W przypadku wytwarzania wzoru w warstwie maskującej, wiązka klastrowa również posiadała lepsze własności niż wiązka atomowa, równomiernie usuwała warstwę maskującą oraz nie niszczyła powierzchni złota.

Na podstawie kątowej zależności całkowitego współczynnika rozpylenia złota pokazano, że wiązka klastrowa daje bardziej powtarzalne wyniki niż wiązka atomowa. Godną uwagi obserwacją jest to, że dla kąta powyżej 70° pocisk klastrowy nie powoduje emisji atomów złota z czystego podłoża złota. Fakt ten jest interesujący dlatego, że przy takim kącie padania można usuwać warstwę maskującą nie naruszając powierzchni złota, w przypadku trafienia w już odsłonięty fragment powierzchni.

Badania widma masowego emitowanych cząstek wskazały, że dużą efektywność usuwania warstwy maskującej, wiązka klastrowa osiąga poprzez dużą fragmentację molekuł tej warstwy.

Na podstawie otrzymanych wyników można jednoznacznie stwierdzić, iż w ewentualnej litografii jonowej dla układu Au(111) oraz BP3/Au(111) znacznie korzystniejsze jest zastosowanie wiązki klastrowej ( $C_{60}$ ) niż atomowej (bizmut).

# 8 Literatura

- [1] P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 27 (1987) 1.
- [2] M. Szymoński, A. E. De Vries, *Phys. Lett.* **63** (1977) 359.
- [3] Hai-Tao Rong, Stefan Frey, Yong-J ie Yang, Michael Zharnikov, Manfred Buck, Mario Wuhn, Christof Woll, and Gunter Helmchen, *Langmuir* 17 (2001) 1582.
- [4] Piotr Cyganik, Manfred Buck, Waleed Azzam, and Christof Woll, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 4989.
- [5] A. Ulman, An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly Corporate Research Laboratories Eastman Kodak Company Rochester, New York (1991).
- [6] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* Clarendon Press, Oxford (1992).
- [7] C. W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall (1971).
- [8] Moiere g. Naturforsch, A2 (1947) 133.
- [9] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** 57.
- [10] K. S. S Liu, C. W. Young, B. J. Garrison, and J. C. Vickerman, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3195.
- [11] M. S. Stave, D. E. Sanders, D. E. Raeker, A. E. DePristo, J. Chem. Phys. 93 (1990) 4413.
- [12] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, J. Chem. Phys. 112 (2000) 6472.
- [13] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, J. Phys.LCondens. Matter 14 (2002) 783.
- [14] Z. Postawa, B. Czerwinski, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd and B. J. Garrison, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7831.
- [15] Z. Postawa, B. Czerwinski, N. Winograd, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 11973.
- [16] M. Krawiec Institute of Physics M. Curie-Sklodowska University. Informacje prywatne (2013).