



UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Maksymilian Młynek

Nr albumu: 1077173

Zbadanie wpływu parametrów wiązki klasterowej oraz właściwości powierzchni na efektywność rozpylania metali szlachetnych

Praca licencjacka na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia

> Praca wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Zbigniewa Postawy w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków 2014



Zwiększenie liczby absolwentów innowacyjnych kierunków studiów: Zaawansowane materiały i nanotechnologia oraz Studia matematyczno-przyrodnicze na Uniwersytecie Jagiellońskim

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego 2459953283(1)

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Kraków, dnia

Podpis autora pracy

Oświadczenie kierującego pracą

Potwierdzam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i kwalifikuje się do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

Kraków, dnia

Podpis kierującego pracą

Chciałbym serdecznie podziękować opiekunowi pracy, prof. dr hab. Zbigniewowi Postawie, za możliwość napisania pracy związanej z realnymi badaniami prowadzonymi przez niego i zaprzyjaźnionych mu naukowców, oraz za poświęcony mi czas i wybitną cierpliwość.

> Dziękuję również członkom grupy prof. Postawy za wsparcie merytoryczne i dyskusje naukowe.

Spis treści:

1.	Wst	Wstęp								
2.	Proces rozpylania – podejście teoretyczne.									
3.	Proc	Proces rozpylania – podejście praktyczne7								
4.	Metoda badawcza									
4	.1. Dyn		amika molekularna	8						
	4.1.1.		Potencjał Lennarda-Jonesa	9						
	4.1.2.		Potencjał CEM 1	0						
5.	Badany układ									
5	.1.	Pocisk10								
5	.2. Powi		vierzchnia	0						
	5.2.	5.2.1. Dyskusja wpływu parametrów podłoża na wydajność procesu rozpylania 12								
6.	Analiza wyników pomiarowych									
7.	Podsumowanie i wnioski									
8. Literatura										

1. Wstęp.

Proces rozpylania substancji organicznych przy pomocy klasterów argonu jest przedmiotem badań eksperymentalnych i symulacji komputerowych [1-6]. Klastery argonu używane są chętnie używane jako pociski rozpylające w spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS), ponieważ rzadko powodują dodatkowe zniszczenie powierzchni próbki organicznej [7]. Za pomocą dynamiki molekularnej zbadano współczynnik rozpylenia w zależności od rozmiaru argonowego pocisku, jego energii kinetycznej i kąta pod jakim następuje uderzenie [8]. Stwierdzono [9-11], iż zależność ta dla danego podłoża jest w pewnym zakresie energetycznym liniowa, niezależnie od rodzaju pocisku jakim bombarduje się powierzchnię. Jest to możliwe dzięki skalowaniu zarówno współczynnika rozpylenia powierzchni jak i energii pocisku przez wielkość pocisku. W przypadku stosowania jednorodnego chemicznie rodzaju pocisku wygodnie jest stosować skalowanie przez liczbę atomów w pocisku. Uogólnione skalowanie polegające na dzieleniu przez liczbę nukleonów w pocisku pozwala połączyć ze sobą wspomniane zależności dla pocisków o różnym składzie.

Zależności współczynnika rozpylenia od energii różnią się dla odmiennych podłoży [12]. Pozostaje pytanie jakie parametry podłoża decydują o tej różnicy i czy jest możliwe wprowadzenie skalowania, które pozwoliłoby przedstawić wszystkie wyniki w formie uniwersalnej reprezentacji, w której współczynnik rozpylenia nie będzie zależał od rozmiaru pocisku czy rodzaju bombarowanego podłoża. W tym celu w pracy zbadano współczynnik rozpylenia klasterami argonu podłoża zbudowanego z metali szlachetnych (Pt, Au, Ag), krystalizujących w strukturze fcc, różniących się parametrami takimi jak masa atomowa, stała sieci, energia sublimacji i koncentracja. Pierwiastki dobrano tak, aby ułatwić dostrzeżenie ewentualnych różnic we współczynniku rozpylenia spowodowanych konkretnymi parametrami, przykładowo złoto i srebro posiadają prawie identyczną stałą sieci, podczas gdy złoto i platyna mają zbliżoną masę atomową. Współczynnik rozpylenia wyrażono następnie w reżimie objętości, jako rozpyloną objętość i sprawdzono, czy wspomniane wcześniej liniowe zależności dotyczą również podłoży metalicznych oraz w jaki sposób znormalizować rozkłady rozpylonej objętości dla poszczególnych podłoży aby były one zbieżne, tj. znajdowały się na wykresie na jednej linii. Wyniki obliczeń zostały opublikowane w The Journal of Physical Chemistry Letters [13].

2. Proces rozpylania – podejście teoretyczne.

Rozpylanie oznacza erozję powierzchni i związaną z nią emisję cząstek wywołaną bombardowaniem przez pociski (atomy, jony, cząsteczki) [14]. Pełni ono ważną rolę w nanotechnologiach top-down (nanolitografia) oraz w spektrometrii mas wtórnych jonów (SIMS). Symulacje komputerowe posiadają w badaniach podstawowych nad rozpylaniem równie ważna rolę, jak teoria i fizyczne eksperymenty. Zmiennymi parametrami obliczeń związanych z procesem rozpylania mogą być rozmiar pocisku, jego struktura, energia, kąt pod jakim następuje uderzenie oraz charakter podłoża, w tym struktura krystalograficzna. Wielkości mierzone to przede wszystkim: liczba wyemitowanych atomów podłoża, ich rozkład energii kinetycznej oraz widmo masowe. Obserwowane są również zmiany kształtu powierzchni wywołane uderzeniem.

Procesy zachodzące podczas zderzenia pocisku z powierzchnią można podzielić na jądrowe (elastyczne) i elektronowe (nieelastyczne) [14]. Elektronowe to procesy związane ze zmianą stanu elektronów w atomach. Procesy jądrowe z kolei opierają się na elastycznych zderzeniach zgodnych z prawami mechaniki klasycznej (zmianie może ulec pęd cząstki, ale jej wewnetrzna struktura już nie). Dominują one przy niskich energiach (poza trzema najlżejszymi pierwiastkami dotyczy to energii z zakresu keV i mniejszych) i mogą być symulowane za pomocą dynamiki molekularnej, z zaniedbaniem zachowania się elektronów [14]. Energia kinetyczna pocisku podczas procesu rozpylania rozchodzi się w tym przypadku na skutek kaskady zderzeń, w której atomy pocisku przekazują swój pęd atomom powierzchni, wybijając je z pozycji węzłowych. Kaskadę zderzeń można podzielić na kaskadę liniową, w której kolejne zderzenia balistyczne powodują przekaz pędu, oraz na mechanizm spike'u, w którym gęstość energii jest na tyle duża, że nie dochodzi do bezpośredniego zetknęcia się atomu pocisku z atomem powierzchni w jego położeniu równowagi [14]. W przypadku kaskady liniowej energia atomu powierzchni może przekroczyć wartość energii wiązania powierzchnii i tym samym wyrwać się z istniejącej struktury krystalograficznej, co oznacza jego emisję. Proces ten nazywamy właśnie rozpylaniem. Parametrem określającym rozpylanie jest współczynnik rozpylenia Y, będący stosunkiem ilości rozpylonych atomów do liczby pocisków (jonów) [15]:

$$Y = \frac{\text{średnia liczba rozpylonych atomów}}{\text{liczba bombardujących jonów}}.$$
(1.1)

W modelu liniowej kaskady zderzeń współczynnik rozpylenia jest proporcjonalny do funkcji F_D określającej energię zdeponowaną przez pocisk w pobliżu powierzchni tarczy [15]:

$$Y = \Lambda F_D , \qquad (1.2)$$

gdzie Λ to stała materiałowa, zależna od gęstości atomowej i powierzchniowej energii wiązania tarczy oraz przekroju czynnego na zderzenie, natomiast F_D określona jest wzorem:

$$F_D = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \alpha k \quad , \tag{1.3}$$

gdzie E to energia kinetyczna pocisku, x to droga przebyta przez pocisk w tarczy, a α to bezwymiarowa funkcja związana ze stosunkiem mas atomów pocisku do atomów tarczy, kąta padania pocisku i jego energii. Stąd pochodna energii po drodze oznacza ilość energii traconej przez pocisk w trakcie penetracji tarczy [14].

W przypadku mechanizmu spike'u współczynnik rozpylenia spełnia zależność:

$$Y \propto \left(\frac{dE}{dx}\right)^m,$$
 (1.4)

gdzie m>1.

3. Proces rozpylania – podejście praktyczne.

Współczynnik rozpylenia, rozumiany jako liczba atomów wyemitowanych z powierzchni dzielona przez atomy pocisku, jest skalowany przez liczbę atomów w pocisku. Y/n w funkcji energii zredukowanej $\varepsilon = E/U_0$ (gdzie U_o to energia kohezji) przyjmuje zależność [10]:

$$\frac{Y}{n} = \alpha \frac{\varepsilon^{b+1}}{(\varepsilon_c + \varepsilon)^b},$$
(2.1)

gdzie α i b są parametrami krzywej (b opisuje zakres nieliniowych zależności, a α determinuje wzrost współczynnika rozpylenia), a ϵ_c to skalowana energia progowa E_{th}/U_0 powyżej której nieliniowy charakter zależności Y/n od energii staje się liniowy. Dla $\epsilon >> \epsilon_c$ powyższe równanie przyjmuje postać:

$$\frac{Y}{n} = \alpha \left(\varepsilon - b\varepsilon_c \right). \tag{2.2}$$

Zależność pomiędzy współczynnikiem rozpylenia a energią kinetyczną pocisku Ar_n (klastera składającego się z n atomów argonu) może być przybliżona krzywą daną wzorem [16]:

$$\frac{Y}{n} = \frac{(\frac{E}{An})^{q}}{1 + (\frac{E}{An})^{q-1}},$$
(2.3)

gdzie A i q to parametry wyznaczone w procesie dopasowywania krzywej, Y to współczynnik rozpylenia, E to energia kinetyczna klastera Ar_n o liczbie atomów n. Krzywa ta odpowiada obliczeniom zarówno dla małych pocisków zbudowanych nie tylko z argonu, jak pojedynczy C₆₀ i koronen bombardujące powierzchnię polietylenu [9], jak dla serii pocisków argonu, z zakresu energii $1 \le \frac{E}{n} \le 250$ uderzających w powierzchnię benzenu [8].

Z kolei współczynnik rozpylenia w zależności od wyemitowanej masy Δm można określić wzorem [17]:

$$Y = \frac{\Delta m}{M_2 n} N_0, \tag{2.4}$$

gdzie M₂ to masa atomowa podłoża, n to liczba atomów w pocisku, a N₀ to liczba Avogadra.

W rozdziale tym przedstawiono różne podejścia do empirycznego opisu procesu rozpylania traktujące współczynnik rozpylenia ilościowo, jako ilość wyemitowanych atomów. W tej pracy współczynnik rozpylenia przedstawiony zostanie natomiast w reżimie objętościowym, jako wyemitowaną z powierzchni objętość.

Metoda badawcza. 4.1. Dynamika molekularna.

Dynamika molekularna, choć wykorzystywana do opisu świata w skali nanometrycznej, opiera się na prawach mechaniki klasycznej [18]. W tej metodzie atom nie jest złożonym układem mniejszych cząstek lub kulą określoną gęstością elektronową, a jedynie matematycznym punktem w przestrzeni. Punkt ten posiada przypisane mu parametry, przede wszystkim składowe położenia i masę. Dodatkowe parametry, jak prędkość i siła, wyliczane są w każdym kolejnym kroku czasowym. Krok czasowy jest dyskretnym przedziałem czasu, po którym obliczane jest nowe położenie atomu. Obliczenie zmiany położenia wymaga rozwiązania równania Newtona dla każdego atomu z osobna, zgodnie z drugą zasadą dynamiki:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2},\tag{3.1}$$

gdzie $\vec{F_i}$ to siła działająca na dane ciało, m_i to jego masa, a $\frac{d^2x}{dt^2}$ to druga pochodna położenia x_i ciała po czasie, czyli jego przyspieszenie.

Siła działająca na ciało *i* obliczana jest jako gradient z pola potencjału, w którym znajduje się atom:

$$\vec{F}_i = -\nabla V(r_1, \dots, r_n).$$
(3.2)

To oznacza, że pole potencjału dla każdego atomu w ogólnym przypadku generowane jest przez wszystkie pozostałe atomy w układzie (w szczególniejszych przypadkach, np. układach biologicznych, dochodzą zależności potencjału od ładunku z oddziaływań kulombowskich). Poza elementarnymi przypadkami rozwiązanie analityczne równań Newtona jest niemożliwe i stosuje się metody numeryczne [18]. Najważniejszą częścią metody dynamiki molekularnej jest algorytm całkujący, wykorzystujący parametry atomu w danym kroku czasowym, a często także w kilku wcześniejszych i obliczający nowe położenie cząstki [18]. Pozostaje jednak pytanie jak obliczyć zmianę ruchu dla dyskretnego kroku czasowego. Najprostszym algorytmem całkującym jest algorytm Verlet'a, który wykorzystuje rozwinięcie równania ruchu w szereg Taylora. Po odcięciu wyrazów trzeciego i wyższych rzędów otrzymuje się równanie [19-20]:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{m}\Delta t^2$$
. (3.3)

Warto zauważyć, iż algorytm ten korzysta z parametrów opisujących ruch ciała jedynie w bieżącym i poprzednim kroku czasowym. Algorytm Verlet'a jest szybki, wymaga mało pamięci operacyjnej i zachowuje względnie stałą energię nawet dla dużych kroków czasowych, zawodzi jednak gdy siły zależne są od prędkości, jak w układach ze stałą temperaturą [21]. W tej pracy korzysta się z algorytmu Geara piątego rzędu, należącego do grupy metod typu predictor-corrector, które dobrze radzą sobie z siłami zależnymi od prędkości [21]. Tutaj nowe pozycje i ich pochodne są wpierw przewidywane z ich bieżących wartości przy pomocy rozwinięcia w szereg Taylora po czasie. Następnie są one poprawiane w wyniku zmiany sił w trakcie kroku czasowego δt [19].

Metody predictor-corrector dopuszczają ponadto zmianę wartości kroku czasowego podczas trwania symulacji. Dobór odpowiedniego kroku czasowego jest jednym z kluczowych zadań podczas przygotowywania symulacji metodą dynamiki molekularnej. Zbyt długi krok czasowy powoduje zwiększenie błędów w obliczeniach położenia ciała, zwłaszcza dla wysokich prędkości. Z kolei mały krok czasowy oznacza większy rzeczywisty czas trwania symulacji. Kompromisem jest zmienny krok czasowy. Jego aktualną wartość program powinien ustalać tak, aby siły i prędkości ciał w dwóch kolejnych krokach były w przybliżeniu niezmienne. Oznacza to, że dla szybkich zmian potencjału działającego na ciało, np. w bliskiej odległości od drugiego ciała, krok czasowy będzie niewielki, natomiast powiększy się, gdy ciała oddalą się od siebie. Dlatego w stosowanym w tej pracy programie krok czasowy zależny jest od zmian przyspieszenia (definiuje się maksymalną zmianę przyspieszenia, ściśle zależną od zmian potencjału w jakim znajduje się ciało). Jest on ponadto wprost proporcjonalny do maksymalnej zmiany położenia w kolejnym kroku czasowym (ustalonej przed symulacją) oraz odwrotnie proporcjonalny do prędkości najszybszego atomu w układzie w danym momencie.

4.1.1. Potencjał Lennarda-Jonesa.

W metodach symulacji komputerowych gazy szlachetne, takie jak argon, są chętnie wykorzystywane ze względu na ich prostotę. Oddziaływania pomiędzy atomami argonu oraz pomiędzy atomami argonu i metalu można opisać i obliczyć za pomocą prostych potencjałów dwuciałowych, takich jak potencjał Lennarda-Jonesa, dany wzorem [20]:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^{6}}{r_{ij}^{6}}\right],$$
 (3.4)

gdzie r_{ij} to odległość pomiędzy dwoma atomami, ε to głębokość studni potencjału, w jakiej znajdzie się atom gazu szlachetnego w molekule, a σ to dwukrotność promienia van der Waalsa (w przypadku dwóch atomów tego samego rodzaju), a więc parametr ten definiuje najmniejszą odległość, na jaką mogą zbliżyć się cząstki, zanim zaczną się intensywnie odpychać.

4.1.2. Potencjał CEM.

Potencjał CEM (Corrected Effective Medium) to wielociałowy (uwzględniający zmiany w oddziaływaniach pary atomów spowodowane wpływem innych atomów znajdujących się w pobliżu) potencjał nadający się do opisu oddziaływań pomiędzy atomami metali krystalizujących wg struktury fcc [21]. Stosowany jest on jednak przede wszystkim do symulacji metali szlachetnych. Jest on dany wzorem [22]:

$$E = \sum \nabla F_j(A_i, n_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_C(A_i, A_j),$$
(3.5)

gdzie ∇F_J to energia potrzebna do osadzenia atomu A_i w ośrodku o gęstości elektronowej n_i , a V_C to potencjał dwuciałowy związany z oddziaływaniem kulombowskim.

5. Badany układ.

5.1. Pocisk.

Powierzchnię bombardowano pojedynczymi klasterami argonu Ar_n dla n = {60, 101, 366, 872, 2953} pod kątem 0° w stosunku do powierzchni, dla energii kinetycznej klasterów z zakresu od 1 do 50 keV, przy czym zakres energii różnił się dla różnych kombinacji klasterów i rodzajów podłoża. Klastery argonu są jednymi z najpopularniejszych stosowanych w spektroskopii mas jonów wtórnych – SIMS podczas badania układów organicznych. Proces rozpylania powierzchni za pomocą klasterów argonowych jest intensywnie badany [1-6][8][23-24]. Wiązka złożona z klasterów argonu pozwala na tworzenie na powierzchni materiałów organicznych kraterów z wysoką dokładnością[1]. Ponadto argon jako gaz szlachetny nie ma tendencji do reagowania ze składnikami powierzchni. Przykład wyglądu pocisku argonowego o rozmiarze n = 60 przedstawiono na Rys. 1. Klastery tego rodzaju nie są ułożone w sposób uporządkowany, jak ma to miejsce w krysztale argonu i po nadaniu im prędkości mają tendencję do zmiany swojego kształtu.



Rysunek 1 - Klaster Ar60 nad powierzchnią metalu (111)

5.2. Powierzchnia.

W celu zbadania zjawisk zachodzących na powierzchni metalu podczas bombardowania wiązką klasterową wykorzystano prostopadłościenny model kryształu o wymiarach wzdłuż

odpowiednich osi: x = 122 nm, z = 70 nm, y = 39 nm. W badanym układzie oś prostopadłą do rozpatrywanej powierzchni (111) stanowiła oś y. Dla klasterów o większych rozmiarach (Ar2953) oraz dla klasterów o dużej energii ($E_{kin} > 40$ keV) rozmiary kryształu zwiększono do następujących wymiarów: x = 183 nm, z = 105 nm, y = 57 nm. Wygląd kryształu przedstawiono na Rys. 2.



Rysunek 2 - Kryształ Ag stosowany jako cel dla uderzeń jonów o energii większej niż 40 keV. Kryształ przedstawiono zgodnie z przyjętym układem współrzędnych

W symulacjach korzystano z na tyle dużych klasterów argonu (Ar_n dla n > 60), że w znaczącym stopniu zminimalizowano wpływ miejsca uderzenia pocisku (związanego z ustaloną trajektorią lotu pocisku) na wydajność rozpylania [21]. Jednak wynik każdej symulacji był uśrednioną wartością rozpylonej masy dla 10 różnych trajektorii lotu pocisku, przy czym wszystkie pociski były wycelowane w okolice środka badanej powierzchni kryształu. W ten sposób uzyskano wynik uśredniony, który pozwalał na obliczenie niepewności pomiarowej. Ponadto sam klaster w każdej symulacji był rotowany względem pozycji początkowej o losowy kąt. Trajektorie zostały dobrane tak, aby geometryczny środek każdego klastera w powtarzanej symulacji kierował się w dziesięć różnych miejsc w obszarze powierzchni nie większym od stałej sieci. Takie podejście pozwala zniwelować wpływ miejsca uderzenia pocisku na ilość rozpylonego materiału powierzchni. Oczywiście im większy klaster, tym wpływ ten jest mniejszy [21]. W przypadku badań nad pociskami będącymi pojedynczymi atomami kluczowe znaczenie ma jednak to, czy atom uderzy w któryś z węzłów sieci, czy też w obszar pomiędzy nimi [21]. Dla mniejszego modelu stosowanego w tej pracy współrzędne pierwszej trajektorii wynosiły x = 21,3 nm i z = 20,8 nm, licząc od krawędzi prostopadłościanu, a dla większego odpowiednio x = 31,9 nm oraz z = 31,2 nm.

Część zewnętrzną kryształu, nie licząc boku stanowiącego bombardowaną powierzchnię, stanowiły jednoatomowa warstwy nieruchoma i leżąca pomiędzy nią, a właściwym wnętrzem kryształu, trójatomowa warstwa stochastyczna. Zadaniem warstwy nieruchomej, której atomy mają stałą pozycję w przestrzeni symulacji, jest utrzymanie kryształu w zadanym kształcie i miejscu. W wyniku uderzenia jonów poprzez kryształ rozchodzi się fala uderzeniowa, która może odbić się od warstwy atomów nieruchomych. Jest to niemożliwe w krysztale w przybliżeniu nieskończonym, dlatego stosuje się warstwę stochastyczną, w której drgania atomów są ustalone z góry i służą

kontroli temperatury całego kryształu, bazując na zerowej zasadzie termodynamiki. W tej pracy zadaną temperaturą była temperatura zera bezwzględnego T = 0 K.

Kryształ został wypełniony atomami metali według sieci fcc, odpowiedniej dla rozpatrywanych pierwiastków w taki sposób, że bombardowana powierzchnia posiadała orientację krystalograficzną (111). Każdy z trzech rozpatrywanych metali posiadał inne parametry, w tym stałą sieci, odpowiadającą za gęstość upakowania atomów w zadanych rozmiarach. Wartości wybranych parametrów zebrano w tabeli 1.

metal\parametr	masa atomowa M [Da] [25]	stała sieci a [nm] [26]	energia kohezji U₀ [eV] [27]	koncentracja n₀ [1/nm³]	objętość atomowa B [nm³]
Ag	107,87	0,409	2,946	58,7	$1,704 \cdot 10^{-2}$
Au	196,97	0,408	3,806	59,1	$1,692 \cdot 10^{-2}$
Pt	195,084	0,392	5,834	66,4	$1,506 \cdot 10^{-2}$

Tabela 1 – Parametry podłoży użyte w symulacjach

W celu łatwiejszego wyizolowania wpływu parametrów na proces rozpylania dobrano metale tak, aby parami reprezentowały zbliżone wartości indywidualnych parametrów. Przykładem jest podobna stała sieci krystalicznej (srebro i złoto) lub zbliżona masa atomowa (złoto i platyna).

5.2.1. Dyskusja wpływu parametrów podłoża na wydajność procesu rozpylania.5.2.1.1. Masa atomowa.

Współczynnik rozpylenia Y definiowany jest jako stosunek ilości wyemitowanych atomów powierzchni do liczby pocisków (jonów). Ponieważ symulacje w tej pracy opierają się na pomiarze materii rozpylonej w wyniku uderzenia jednego pocisku (przy czym jest to uśredniona ilość rozpylonej materii dla dziesięciu różnych trajektorii), to współczynnik rozpylenia równy jest wprost ilości rozpylonych atomów. Aby uogólnić współczynnik na podłoża o różnym składzie pierwiastkowym można stosować zamiast ilości rozpylonych atomów ich masę [11]. Tak więc w przedstawionych tu badaniach zmierzono całkowitą masę wyemitowaną w wyniku uderzenia pojedynczych klasterów argonowych. Masę mierzono w jednostkach masy atomowej (w daltonach). Masa atomowa M srebra jest znacznie mniejsza, niż masa pozostałych dwóch badanych metali. Ma ona istotny wpływ na prędkość, jaką może zyskać dany atom w wyniku przekazu pędu. Im większa masa atomowa, tym trudniej wprawić w ruch dany atom. Ponieważ każde podłoże składa się z jednego typu atomu, można powiązać współczynnik rozpylenia z mierzoną w tej pracy rozpyloną masą Δm następującym równaniem:

$$Y = \frac{\Delta m}{M},$$
(4.1)

5.2.1.2. Stała sieci.

Metale charakteryzują się brakiem ukierunkowania wiązań chemicznych, wobec czego krystalizują w gęsto upakowanych strukturach. Wszystkie badane w tej pracy metale krystalizują w strukturze regularnej ściennie centrowanej (fcc). Zlikwidowano w ten sposób ewentualny wpływ

struktury krystalograficznej na właściwości rozpylania. Jedynym krystalograficznym parametrem różniącym badane metale jest stała sieci a. Jest ona tożsama z długością boku sześcianu – regularnej komórki elementarnej. Im mniejsza stała sieci tym mniejsza objętość komórki elementarnej i większa liczba atomów znajdujących się w krysztale o zadanych rozmiarach.

5.2.1.3. Energia kohezji.

Energia kohezji U₀ jest energią jaką należy dostarczyć, aby rozłożyć kryształ na zbiór swobodnych elementów składowych. Przyjęło się, że przy analizie procesu rozpylania energia kohezji jest równoważna energii sublimacji, a także energii wiązania na powierzchni kryształu [28]. Energia sublimacji to energia, konieczna do zamiany części kryształu bezpośrednio w fazę gazową, natomiast energia wiązania potrzebna jest do rozdzielenia atomów w krysztale na tyle dużą odległość, aby przestały ze sobą oddziaływać. W skali pojedynczych atomów definicje wszystkich tych energii stają się zbieżne. W tej pracy zadaną temperaturą początkową dla kryształu jest T = 0 K. Temperatura taka jest niemożliwa do uzyskania w fizycznych warunkach eksperymentalnych. Ponieważ jednak w tej pracy badana jest jednak zależność współczynnika rozpylenia od energii sublimacji, to zrozumiałe jest, że temperatura wyższa mogłaby zmniejszyć rzeczywistą wartość energii koniecznej do wyrwania atomu z sieci krystalicznej. Symulowanie zachowania układu w temperaturze zera bezwzględnego pozwala więc uzyskać łatwe do porównania wyniki dla kryształów o różnej energii kohezji.

5.2.1.4. Koncentracja i objętość atomowa.

Struktura typu fcc posiada N = 4 atomy w komórce elementarnej o objętości V = a^3 . Te dwie wielkości wiąże koncentracja n₀, zadana wzorem:

$$n_0 = \frac{N}{V} \left[\frac{1}{nm^3} \right] , \qquad (4.2)$$

Bardziej intuicyjnym parametrem jest odwrotność koncentracji, będąca miarą objętości jaką zajmuje w krysztale jeden atom. Jest to objętość atomowa B. Należy pamiętać, iż nie jest to wielkość tożsama z objętością samego atomu, a raczej z obszarem, jaki ten atom rezerwuje w przestrzeni będąc częścią kryształu. Ponieważ można każdemu atomowi przypisać jego indywidualną objętość atomową, a współczynnik rozpylenia jest miarą ilości rozpylonych atomów, to można go wyrazić również w reżimie objętości, jako objętość rozpylenia Y_v [nm³] [29]. Z kolei zwykły, ilościowy współczynnik rozpylenia jest zależny wprost od koncentracji. Już w latach 60-tych przedstawiono uproszczoną zależnośc współczynnika rozpylenia od koncentracji i objętości krateru, pozostawionego przez uderzający jon [30]:

$$Y \cong n_0 \pi R^2 \Delta z, \tag{4.3}$$

gdzie πR^2 jest powierzchnią koła, którego promień jest tożsamy z promieniem krateru przy samej powierzchni, a Δz to średnia głębokość krateru. Jak widać w podejściu pierwotnym nie skupiono się na tym, jaki dokładny kształt ma ubytek powierzchni spowodowany rozpyleniem jej materiału przez pocisk, poza przyjęciem, że jego podstawa jest okrągła a on sam staje się walcem z uśrednioną wysokością Δz . W nowszym podejściu, modelu MEDF (mesoscale energy deposition footprint) ubytek powierzchni przybliżony jest geometrycznym stożkiem, a współczynnik rozpylenia dany jest wzorem [31]:

$$Y = n_0 \frac{\pi}{3} R_{cyl} \tilde{E}_{j}$$
(4.4)

gdzie R_{cyl} jest wysokością stożka, a \tilde{E} to gęstość energii dana wzorem [32]:

$$\tilde{E} = \frac{E_{exc}}{U_0},\tag{4.5}$$

gdzie E_{exc} to średnia energia wzbudzenia, a U_0 to energia kohezji. Objętość V_k krateru spowodowanego uderzeniem klastera (czyli *de facto* rozpylona objętość – współczynnik rozpylenia w reżimie objętości) jest liniowo zależna od energii pocisku [7]:

$$V_k(E) = a(\epsilon - \epsilon_c), \ \epsilon > \epsilon_c \tag{4.6}$$

gdzie $\varepsilon = E/U_0$ to energia pocisku skalowana przez energię kohezji podłoża, ε_c to energia powyżej której obserwuje się liniowy charakter zależności (skalowana energia progowa $\varepsilon_c = E_{th}/U_0$), natomiast współczynnik kierunkowy prostej a nazywany jest wydajnością kraterową.

6. Analiza wyników pomiarowych.

Wykreślono zależność rozpylonej masy w jednostkach masy atomowej od energii kinetycznej pocisku (Rys.3). Zauważono, że dla większych energii rozpylona masa rośnie w przybliżeniu liniowo wraz z energią (na Rys. 3 zaznaczono przykładową linię dla pocisku Ar60 bombardującego powierzchnię złota), jednak nie można tego samego stwierdzić dla gęsto ułożonych punktów pomiarowych przy energiach rzędu kilku keV. Kolejnym spostrzeżeniem jest porównanie punktów pomiarowych dla tej samej energii i podłoża, ale różnych pocisków. Stwierdzono ogólną zależność, że mniejszy klaster o tej samej energii powoduje emisję większej ilości materiału z powierzchni niż większy, zgodnie z szeregiem:

gdzie m (Ar*n*) oznacza masę rozpyloną przez klaster złożony z *n* atomów argonu. Wynika to z faktu, że w przypadku mniejszych pocisków energia dzielona jest na mniejszą liczbę atomów (mniejszą masę), tym samym zyskują one większą prędkość:

$$E = \frac{mv^2}{2},$$
 (5.1)

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$
 (5.2)

Mniejszy klaster poruszający się z większą prędkością oznacza także większą gęstość energii w rejonie uderzenia, co zwiększa szansę na przekroczenie przez atom kryształu energii sublimacji. Ponadto w przypadku większych klasterów zwiększa się szansa na to, że atom powierzchni o odpowiedniej energii i odpowiednim zwrocie wektora prędkości aby zostać rozpylonym może zostać

zahamowany przez dalsze atomy pocisku. Z kolei ilość rozpylonej masy dla identycznej energii pocisku i jego wielkości, ale różnych podłoży można przedstawić w następującym szeregu:

gdzie m (k) oznacza ilość rozpylonej masy z podłoża k przy stałej energii kinetycznej i wielkości pocisku.



Rysunek 3 - Zależność rozpylonej masy od energii kinetycznej pocisku

Aby lepiej zwizualizować rozkład w zakresie mniejszych energii przedstawiono zależność na skali podwójnie logarytmicznej (Rys 4). Zauważono bardzo duże niepewności dla wartości rozpylonej masy dla kilku punktów w rejonie niskich energii. Dwa punkty posiadające wyraźnie rażące błędy (jeden dla pocisku Ar60-Au, drugi dla Ar101-Pt) odrzucono z dalszej analizy. Ich wysokie niepewności wynikały z metodologii obliczania średniej masy z dziesięciu trajektorii. Dla odpowiednio niskiej energii klastera może się zdarzyć, iż w kilku trajektoriach żaden atom nie zostanie rozpylony, podczas gdy w innych tak. Wskazuje to na konieczność statystycznego uśrednienia rozpylonej masy za pomocą powtórzenia pomiarów dla różnych punktów uderzenia dla niskich energii kinetycznych, czego nie podano w literaturze.



Rysunek 4 – Zależność rozpylonej masy od energii kinetycznej pocisku (skala podwójnie logarytmiczna)

W przypadku, gdy zarówno współczynnik rozpylenia jak i energię kinetyczną pocisku podzieli się przez liczbę nukleonów konkretnego klastera punkty pomiarowe na skali podwójnie logarytmicznej układają się od pewnego zakresu w jednej linii (Rys. 5). Jest to możliwe, ponieważ rozkład staje się znormalizowany względem rozmiaru pocisku. Zgodnie z przewidywaniami zależność ta dotyczy wszystkich rodzajów pocisków dla danego podłoża, przy czym umiejscowienie tych rozkładów jest odmienne dla różnych podłoży. W przypadku energii kinetycznej punkty posiadające tę samą wartość E/n oznaczają punkty o identycznej prędkości, ponieważ zadana pociskowi energia jest wcześniej dzielona przez jego masę, związaną z liczbą atomów w pocisku. Sugeruje się, że prędkość pocisku [33].



Rysunek 5 - Zbiorczy wykres zależności rozpylonej masy od energii pocisku przy skalowaniu przez liczbę nukleonów pocisku

Najwyżej w skali rozpylonej masy na nukleon umiejscowiony jest rozkład dla podłoża Au, następnie znajduje się rozkład Ag i na końcu Pt. Wśród parametrów zebranych w Tabeli 1 nie ma żadnego, którego wartość zmieniałaby się zgodnie z tym szeregiem rosnąco lub malejąco. Pierwszym krokiem na drodze do uzyskania zbieżnych rozkładów rozpylonej masy było wykorzystanie zależności rozpylenia od energii skalowanej $\varepsilon = E/U_0$ [10]. Na Rys. 6 przedstawiono wykres zależności rozpylonej masy od skalowanej energii.



Rysunek 6 - Zależność rozpylonej masy na nukleon od skalowanej energii kinetycznej na nukleon

Zastosowana procedura rzeczywiście pozwala na uzyskanie zbieżnych rozkładów dla złota i platyny w zakresie liniowości. Jednak rozkład dla srebra znajduje się wyżej na skali energetycznej. Jest to spowodowane tym, iż złoto i platyna posiadały większą energię sublimacji, wobec czego ich wartości na osi odciętych dzielone były przez większą liczbę. W celu ujednolicenia rozkładów dla wszystkich trzech metali dokonano próby przejścia z reżimu rozpylonej masy na reżim rozpylonej objętości, jako miary wydajności rozpylenia. Miarą ilości rozpylonych atomów jest współczynnik rozpylenia Y. W tej pracy badano rozpylona mase m w jednostkach masy atomowej M. Wielkości te wiąże relacja przestawiona w równaniu 4.1. Można ją rozumieć w ten sposób, że po podzieleniu rozpylonej masy przez masę atomową podłoża odzyskuje się ilość rozpylonych atomów. Następnie ilość rozpylonych atomów zamieniono na rozpyloną objętość za pomocą parametru objętości atomowej, różnego dla różnych pierwiastków (równanie 5.3). Objętość atomowa B to hipotetyczna objętość, jaką atom kryształu "rezerwuje" dla siebie w przestrzeni. Ponieważ komórka elementarna fcc zawiera 4 atomy, to objętość atomowa dla kryształu fcc wynosić będzie ¼ objętości komórki elementarnej. Tym samym po pomnożeniu współczynnika rozpylenia przez objętość atomową uzyskuje się rozpyloną objętość. Należy jednak pamiętać, że jest to wielkość tożsama raczej z objętością ubytku w powierzchni (krateru), niż z objętością atomów jako sfer (same atomy w gęsto upakowanej strukturze fcc zajmują jedynie 74% przestrzeni):

$$V = YB = \frac{m}{Mn_0} \left[nm^3 \right] , \qquad (5.3)$$

gdzie n_0 to koncentracja zdefiniowana wcześniej (w podrozdziale 5.2.1.4). Na Rys. 7 przedstawiono wykres zależności rozpylonej objętości od energii. To co pozostało niezmienne względem poprzednich wykresów to skalowanie na nukleon.



Rysunek 7 - Zależność rozpylonej objętości od skalowanej energii

Stwierdzono, iż zastosowanie takiej procedury rzeczywiście pozwala na wykazanie zbieżności rozkładów dla pewnego zakresu energii w obszarze liniowości. Jest to obserwacja nie publikowana do tej pory w literaturze. Pozostało jednak pytanie, gdzie ta liniowość się zaczyna. Energię, powyżej której zależność rozpylonej objętości od energii jest liniowa nazywa się energią progową E_{th} [7]. Skalowana energia progowa wyraża się z kolei wzorem $\varepsilon_c = E_{th}/U_0$. Wyznaczenie energii progowej dla każdego metalu sprowadza się więc do wyznaczenia skalowanej energii progowej ε_c dla łącznego rozkładu od wszystkich podłoży. Wyznaczona literaturowa zależność rozpylonej objętości od skalowanej energii dla energii większej od progowej dana jest wzorem 4.6. Jednak wzór ten nie uwzględnia skalowania energii przez liczbę nukleonów w pocisku, co przeprowadzono w tej pracy. Rys. 7 wskazuje, iż poniżej szukanej energii progowej rozrzut punktów pomiarowych jest znaczący. Ponieważ jednak praca ta skupia się na obszarze liniowej zależności, to dalszą analizę prowadzono dla zakresu liniowości ponad przyjęty arbitralnie punkt progowy wynoszący $\varepsilon'_c = 0,113$, zaznaczony na Rys. 7 czarną strzałką. Do wybranego w tej sposób zbioru punktów dopasowano funkcję liniową uzyskując następujące współczynniki:

$$\frac{V}{n} = 1,571(25)\frac{\varepsilon}{n} - 6,145(11).$$
(5.4)

Równanie można przedstawić również w formie prezentującej wykorzystane wcześniej do skalowania stałe materiałowe, co pozwala na jego uniwersalne (przynajmniej dla trzech zbadanych metali szlachetnych) wykorzystywanie w przypadku znania tych stałych dla danego podłoża:

$$\frac{YB}{n} = 1,571(25)\frac{E}{nU_0} - 6,145(11),$$
(5.5)

$$\frac{m}{nMn_0} = 1,571(25)\frac{E}{nU_0} - 6,145(11).$$
(5.6)

Tym samym stwierdzono, iż powyżej punktu ε'_c na skali energii emitowana w wyniku procesu rozpylania klasterami argonu o różnej wielkości masa jest dla trzech badanych metali funkcją liniową energii, zależną od ilości nukleonów n w klasterze, stałych materiałowych (masy atomowej M, koncentracji n₀ oraz energii kohezji U₀) oraz wyznaczonych współczynników funkcji liniowej.

7. Podsumowanie i wnioski.

Celem pracy było znalezienie uniwersalnej reprezentacji, w której wydajność rozpylenia nie będzie zależała od rozmiaru pocisku i rodzaju bombardowanego podłoża. Stwierdzono, że rozkłady rozpylonej masy w zależności od energii wygodnie jest skalować przez liczbę nukleonów w pocisku. Pozwala to uzyskać zbieżne rozkłady rozpylonej masy dla każdego podłoża z osobna. Przez zbieżne rozumie się, iż powyżej pewnej energii progowej E_{th} istnieje liniowa zależność rozpylonej masy dzielonej na liczbę nukleon od energii na nukleon. Ponieważ poszczególne metale wymagają różnej energii do rozpylenia atomu z powierzchni wygodnie jest stosować dodatkowe skalowanie energii pocisku przez energię sublimacji U₀ kryształu.

Atomy różnego typu oddziałują ze sobą w krysztale z różną siłą. Dlatego ich gęstości w danej przestrzeni różnią się. W tej pracy zastosowano wydajność rozpylania jako rozpyloną objętość. Dzięki temu przeskalowano ilość wyemitowanego materiału na jego objętość, dzięki znanej koncentracji, którą z kolei obliczono z parametrów komórki elementarnej. Otrzymano ostateczną zależność liniową, powyżej wyznaczonej energii progowej. Parametry bombardowanego metalu, z których składa się stała materiałowa, będąca współczynnikiem proporcjonalności to masa atomowa, objętość atomowa i energia sublimacji.

Nowym elementem w związanych z pracą symulacjach było zbadanie kilku różnych podłoży metalicznych bombardowanych pociskami klasterowymi, w celu znalezienia uniwersalnego skalowania pozwalającego na przedstawienie współczynników rozpylenia różnych podłoży w funkcji energii na jednej linii. Pokazano, iż przynajmniej w przypadku trzech badanych podłoży (Pt, Ag, Au) jest możliwe przedstawienie ich rozkładów tak, aby powyżej pewnej energii progowej stały się zbieżne. Dzieje się tak w przypadku, gdy współczynnik rozpylenia przedstawi się w reżimie objętości (czyli pomnoży przez objętość atomową danego metalu), natomiast energię klastera podzieli przez energię kohezji danego metalu.

8. Literatura.

[1] J. L. S. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I. S. Gilmore, M. P. Seah, A. G. Shard, *Organic depth profiling of a nanostructured delta layer reference material using large argon cluster ions,* Anal. Chem., 2010, 82(1), pp 98-105.

[2] L. Rzeznik, B. Czerwinski, B.J. Garrison, N. Winograd, Z. Postawa, *Microscopic Insight into the Sputtering of Thin Polystyrene Films on Ag*{111} *Induced by Large and Slow Ar Clusters*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 521-531.

[3] L. Rzeznik, R. Paruch, B. Czerwinski, B.J. Garrison, Z. Postawa, *Sputtering of thin films of bariated molecules of arachidic-acid by large noble gas clusters*, Vacuum 83 (2009) S155-S158.

[4] L. Rzeznik, B. Czerwinski, R. Paruch, B.J. Garrison, Z. Postawa, *Sputtering of thin benzene films by large noble gas clusters*, Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 1436-1399.

[5] L. Rzeznik, R. Paruch, B. J. Garrison, Z. Postawa, *Sputtering of a Coarse-Grained Benzene and Ag(111) Crystals by Large Ar Clusters - Effect of Impact Angle and Cohesive Energy*, Surface and Interface Analysis, 45 (2013) 27-30.

[6] L. Rzeznik, R. Paruch, B.J. Garrison and Z. Postawa, *Sputtering of Benzene Sample by Large Ne, Ar and Kr Clusters Molecular Dynamics Computer Simulations*, Acta Physica Plonica A, 123 (2013) 825-827.

[7] S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, *Precise and fast secondary ion mass spectrometry depth profiling of polymer materials with large Ar cluster ion beams*, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009, 23: 1601-1606.

[8] Z. Postawa, R. Paruch, L. Rzeznik, B. J. Garrison, *Dynamics of large Ar cluster bombardment of organic solids*, Surf. Interface Anal. 2013, 45, 35-38.

[9] A. Delcorte, B.J. Garrison, K. Hamraoui, *Dynamics of molecular impacts on soft materials: from fullerens to organic nanodrops*, Anal. Chem. 2009, 81, 6676-6686.

[10] C. Anders, H. M. Urbassek, R. E. Johnson, *Linearity and additivity in cluster-induced sputtering: A molecular-dynamics study of van der Waals bonded systems*, Phys. Rev. B 70, 155404 (2004).

[11] A. Delcorte, O. A. Restrepo, B. Czerwinski, B. J. Garrison, *Surface sputtering with nanoclusters: the relevant parameters,* Surf. Interface Anal. 2013, 45, 9-13.

[12] Y. Yamamura, H. Tawara, *Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 62, 2 (1996).

[13] R. J. Paruch, B. J. Garrison, M. Mlynek, Z. Postawa, *On universality in sputtering yields due to cluster bombardment*, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, pp 3227-3230.

[14] P. Sigmund, *Elements of sputtering Theory*, 2011 (static.sdu.dk/mediafiles/9/8/4/%7B984B2092-78B7-4EDC-9C91-3409C4941BFD%7DP.sigmund.elementsofsputteringtheory.pdf).

[15] P. Sigmund, *Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., vol. 27, 1987, p. 1-20.

[16] M. P. Seah, *Universal equation for argon gas cluster sputtering yields*, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 12622–12632.

[17] W. Eckstein, *Sputtering Yields*, Topics in Applied Physics Volume 110, 2007, s. 34.

[18] D. W. Heermann, *Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.

[19] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. 76, 637 (1982).

[20] L. Verlet, *Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. 159, 98 (1967).

[21] B. J. Garrison, Z. Postawa, *Molecular dynamics simulations, the theoretical partner to dynamic cluster SIMS experiments*, TOF-SISM: Surface analysis by mass spectrometry 2nd edition, ch. 6, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2013.

[22] M. S. Stave, D. E. Sanders, T. J. Raeker, A. E. DePristo, *Corrected effective medium method. V. Simplifications for molecular dynamics and Monte Carlo simulations*, J. Chem. Phys. 93 (6), 1990.

[23] L. Rzeznik, R. Paruch, B. Czerwinski, B.J. Garrison, Z. Postawa, *Erosion of Ag surface by continuous irradiation with slow, large Ar clusters*, Nucl. Instr. Meth. B, 269 (2011) 1586-1590.

[24] G. Palka, L. Rzeznik, R. Paruch and Z. Postawa, *Molecular Dynamics Simulations of Energetic Ar Cluster Bombardment of Ag(111)*, Acta Physica Polonica A, 123 (2013) 831-833.

[25] M. E. Wieser, *Atomic weights of the elements 2006 (IUPAC Technical Report),* Pure and Applied Chemistry, vol. 78, 11, p. 2051-2066 (2009).

[26] K. Hermann, *Crystallography and surface structure: an introduction for surface scientists and nanoscientists*, Wiley Online Library, Appendix E: Parameter Tables of Crystals, 2011.

[27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005, p. 50.

[28] P. Sigmund, *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets,* Phys. Rev. vol. 184, 2, 1969.

[29] E. Niehuis, R. Moellers, D. Rading, H.-G. Cramer, R. Kersting, *Analysis of organic multilayers and 3D structures using Ar cluster ions*, Surf. Interface Anal. 2013, 45, 158-162.

[30] H. M. Urbassek, H. Kafemann, R. E. Johnson, *Atom ejection from a fast-ion track: a molecular-dynamics study*, Phys. Rev. B, vol 49. no 2., pp. 786-795.

[31] M. F. Russo, B. J. Garrison, *Mesoscale energy deposition footprint model for kiloelectronvolt cluster bombardment of solids*, Anal. Chem. 2006, 78, 7206-7210.

[32] M. M. Jakas, E. M. Bringa, R. E. Johnson, *Fluid dynamics calculation of sputtering from a cylindrical thermal spike*, Phys. Rev. B 65, 165425, 2002.

[33] K. E. Ryan, B. J. Garrison, *Cluster size depencence and yield linearity in cluster bombardment simulations of benzene*, Anal. Chem. 2008, 80, 6666-6670.