Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Marta Pietrzak

Nr albumu: 1123532

Wpływ ładunków chwilowych na perforacje warstw grafenu pociskiem C_{60}

Praca licencjacka na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia

Praca wykonana pod kierunkiem Prof. dr. hab. Zbigniewa Postawy Zakład Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii

Kraków, 2018

Podziękowania

Chciałabym bardzo serdecznie podziękować mojemu opiekunowi pracy Panu Profesorowi dr. hab. Zbigniewowi Postawie za okazaną pomoc przy tworzeniu mojej pracy licencjackiej, poświęcony czas i cierpliwość.

Chciałabym również podziękować moim kolegom z grupy badawczej: Mgr. Mikołajowi Gołuńskiemu, Mgr. Michałowi Kańskiemu i Mgr. Dawidowi Maciążkowi za cenne rady i uwagi dotyczące mojej pracy licencjackiej.

Spis treści

1	Wstęp	2			
2	Procesy zachodzące na powierzchni 2.1 Ładunki chwilowe. Jak powstają? 2.2 Ogólna definicja rozpylania 2.3 Liniowa kaskada zderzeń 2.4 Mechanizm spike'u	3 3 3 4			
3	Metoda badawcza 3.1 Czym jest dynamika molekularna? 3.2 Cechy dynamiki molekularnej 3.3 Algorytm dynamiki molekularnej 3.3.1 Zainicjowanie układu 3.3.2 Obliczanie sił 3.3.3 Rozwiązywanie równań numerycznie 3.3.4 Krok czasowy a maszynowy 3.3.5 Wybór kroku czasowego	5 5 5 7 7 7 9			
4	Opis układu4.1Parametry układu i opis techniczny badań4.1.1Parametry układu4.1.2Opis techniczny badań4.2 C_{60} 4.3Grafen4.4Warunki brzegowe	 10 10 10 10 11 12 12 			
5	Wyniki 5.1 Ewolucja układu 5.2 Miejsca uderzeń 5.3 Miejsca nałożenia ładunków 5.4 Pomiary 5.5 Analiza wyników	 13 14 15 15 16 			
6	Wnioski 22				

1 Wstęp

Nauka wciąż się rozwija. Z roku na rok przybywa wiele nowych odkryć naukowych. Jest to związane przede wszystkim z rozwojem technologii informacyjnej, która również coraz prężniej się rozwija. Coraz więcej zjawisk, które trudno zaobserwować doświadczalnie jest modelowanych za pomocą symulacji komputerowych, np. procesy, które towarzyszą litografii jonowej samoorganizujących się warstw czy też bombardowanie powierzchni pociskami klastrowymi. W ostatnich latach dużą uwagę naukowców zwróciły badania powierzchni i zjawisk na niej zachodzących. Ich zrozumienie pozwoliło na rozwój współczesnej elektroniki.

Niedawno jedna z grup naukowców zajmująca się bombardowaniem podłoża grafenowego pociskami klastrowymi odkryła doświadczalnie, iż otwory powstałe po zbombardowaniu tarczy są większe niż się spodziewali [1]. Z otrzymanych wyników grupa wysunęła wniosek, iż być może przy uderzeniu doszło do silnej emisji elektronów wtórnych obok rozpylania atomów i jonów [1]. W wyniku emisji elektronów wtórnych na powierzchni wytworzył się nadmiar ładunku dodatniego, a na skutek oddziaływań odpychających między dodatnimi ładunkami dziura się powiększyła [1]. Odkrycie tej grupy badawczej jest moją motywacją do badań.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu ładunków chwilowych na otwór powstały po zbombardowaniu pociskiem klastrowym C_{60} podłoża grafenowego. W swoich badaniach ładunki chwilowe będę nakładać samodzielnie na atomy znajdujące się na obrzeżach dziury po pocisku. W tym celu posłużę się dynamiką molekularną, gdyż pozwala na kontrolowane, sztuczne umieszczanie ładunków, przez co jest możliwe zbadanie wpływu ładunków na wzrost dziury. Prowadzenie obliczeń za pomocą dynamiki molekularnej jest możliwe dzięki pakietowi LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [2].

Bombardowanie pociskiem C_{60} warstwy grafenowej różni się bardzo od bombardowania podłoża 3D – podczas bombardowania pociskiem C_{60} warstwy grafenowej dochodzi do silnej jonizacji wyrzucanych cząstek [3]. Obserwuje się również silną emisję elektronów wtórnych [3]. Fakty te można wykorzystać podczas badania jonów wtórnych i elektronów wtórnych pochodzących z warstwy grafenowej, na której po przeciwnej stronie do trajektorii lotu pocisku umieszczono małą ilość substancji organicznej (analitu)[3,4,5]. Emitowane jony wtórne (zjonizowane cząstki grafenu z analitem lub sam analit) i elektrony wtórne, które mogą być badane za pomocą techniki SIMS (*ang. Secondary Ion Mass Spectrometry* [6], czyli spektroskopia jonów wtórnych. Polega ona na procesie wybijania z powierzchni, za pomocą pocisku, jonów wtórnych.) z dołączonym mikroskopem EEM (*ang. Electron Emmision Microscope* [7], mikroskop badający elektrony pochodzące z próbki), co pozwala na poznanie wpływu procesów fizycznych (np. rozpylania) zachodzących na analicie. Dodatkowo użycie tak cienkiej warstwy jak grafen może umożliwiać badanie jonów wtórnych, które zostały wyemitowane w kierunku przeciwnym do konwencjonalnej emisji jonów wtórnych [8].

2 Procesy zachodzące na powierzchni

2.1 Ładunki chwilowe. Jak powstają?

Jak było wspomniane na wstępie, najbardziej prawdopodobne jest powstawanie ładunków chwilowych w wyniku emisji elektronów wtórnych [1]. W efekcie podczas uderzenia pociskiem w podłoże, na podłożu powstaje nadmiar ładunku dodatniego [1], który przyczynia się najprawdopodobniej do powiększenia się dziury powstałej po uderzeniu pociskiem. Istnieje kilka mechanizmów prowadzących do emisji elektronów.

Pierwszy z nich to termoemisja. W wyniku uderzenia następuje lokalny wzrost temperatury na w miejscu uderzenia, co z kolei skutkuje termoemisją elektronów na obrzeżach dziury [3]. Pod wpływem drgań termicznych elektrony zostają wybite z grafenu, podobnie jak w mechanizmie emisji elektronów z rozgrzanego metalu [3].

Innym możliwym mechanizmem jest opuszczenie elektronów z emitowanych jonów wtórnych (cząstki podłoża wraz z cząstkami pocisku)[3]. Mechanizm ten wymaga jeszcze potwierdzenia przez zmierzenie energii kinetycznych elektronów [3]. Dodatkowym procesem może być emisja kinetyczna elektronów, tj. emisja elektronów na skutek przekazu energii do podłoża przez pocisk, jednakże jest ona nie wydajna dla pocisku o energii kinetycznej 50 keV (pocisk o takiej energii kinetycznej został użyty w moich badaniach) [3].

2.2 Ogólna definicja rozpylania

Rozpylanie jest konsekwencją bombardowania powierzchni atomami/molekułami z nadaną energią kinetyczną [10]. W czasie uderzenia pociskiem w podłoże zostaje przekazana energia kinetyczna na sposób elastyczny (zderzenia atomów) i nieelastyczny (np.jonizacja). W wyniku zderzeń cząstek pocisku i tarczy może nastąpić wiele procesów np.emisja atomów i jonów wtórnych, wzbudzenia elektronowe. Występowanie tych procesów jak i ich natężenie jest zależne m.in od kąta padania pocisku, jego energii kinetycznej, rodzaju podłoża/pocisku [11].

2.3 Liniowa kaskada zderzeń

Podczas uderzenia pocisku w podłoże dochodzi do elastycznego przekazu energii kinetycznej [11]. Jak zakłada teoria liniowej kaskady zderzeń, każde zderzenie powinno następować między ruchomym atomem a nieruchomym [11]. W wyniku coraz większej liczby zderzeń może dojść do emisji atomów/jonów z pocisku lub podłoża. Jednakże, taka emisja nie byłaby możliwa, jeśli takie atomy/jony nie znajdowałyby się blisko powierzchni i nie miałyby energii kinetycznej większej niż energia wiązania atomów z podłożem. Dodatkowo, aby emisja była możliwa, atomy/jony muszą mieć skierowaną prędkość w kierunku powierzchni. Na rysunku nr 1 przedstawiono mechanizm liniowej kaskady zderzeń.



Rys. 1: Rysunek przedstawiający liniowa kaskadę zderzeń (rysunek wykorzystany w pracy za zgodą Mgr Dawida Maciążka)

2.4 Mechanizm spike'u

Mechanizm spike – nieliniowa kaskada zderzeń. Energia kinetyczna przypadająca na jeden atom jest tak duża, iż jest w stanie wprawić w ruch nie tylko jeden atom a kilka. Założenia stosowane w liniowej kaskadzie zderzeń nie sprawdzają się tutaj, gdyż należy uwzględnić zderzenia pomiędzy wieloma ruchomymi atomami, których nie przewiduje się w modelu liniowej kaskady zderzeń. Na rysunku nr 2 przedstawiono mechanizm spike'u.



Rys. 2: Rysunek przedstawiający nieliniową kaskadę zderzeń (rysunek wykorzystany w pracy za zgodą Mgr Dawida Maciążka)

3 Metoda badawcza

3.1 Czym jest dynamika molekularna?

Dynamika molekularna służy do wyznaczania trajektorii ruchu zbioru cząstek za pomocą rozwiązywania równań ruchu Newtona przy początkowo założonych warunkach i potencjałach oddziaływań międzyatomowych. Opiera się ona na mechanice klasycznej [12]. Najczęściej dynamiki molekularnej używa się do symulacji atomistycznych [12]. Dla dynamiki molekularnej najważniejsze są dwa równania [12]:

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \tag{1}$$

$$\vec{F}_{iN} = -\vec{\bigtriangledown}_{iN} V(\vec{r}_{i}...\vec{r}_{N}) \tag{2}$$

 \vec{F} to siła, \vec{V} – potencjał, $\vec{r_i}$ – położenie cząstki $i,\,m$ – masa, t– czas. Dzięki tym równaniom oblicza się siły oraz położenia i prędkości atomów o czym będzie mowa w podrozdziale 3.3.2.

3.2 Cechy dynamiki molekularnej

Dynamika molekularna charakteryzuje się bardzo dużą liczbą zmiennych (dla każdej cząstki jest obliczana siła, przyspieszenie, położenie)[12]. Za pomocą dynamiki molekularnej możemy tworzyć zarówno małe (kilkadziesiąt atomów) układy jak i ogromne (kilka milionów atomów). Im większy układ, tym czas obliczeniowy jest większy, obliczenia zajmują więcej pamięci obliczeniowej, a co za tym idzie, wzrasta koszt obliczeń. Ważną cechą dynamiki molekularnej jest również obowiązek podania warunków początkowych układu (np. prędkości, położenia cząstek). Należy też wspomnieć, iż w celu obliczenia przyspieszenia i położenia cząsteczek w n+1 kroku maszynowym potrzebne są dane z n-tego kroku maszynowego. Za pomocą dynamiki molekularnej możemy modelować zjawiska, które trwają kilka femtosekund, jak i takie, które trwają miliony lat [12].

3.3 Algorytm dynamiki molekularnej

Algorytm dynamiki molekularnej – schemat wykonywanych czynności podczas obliczeń metodą dynamiki molekularnej. Na początku obliczeń trzeba zainicjować układ, tj. określić położenie początkowe wszystkich atomów układu, potencjał oddziaływania między atomami oraz prędkości atomów. W kolejnym kroku następuje obliczanie sił dla każdego atomu. Kolejną czynnością jest rozwiązywanie numerycznie równań ruchu dla każdej cząstki. Następnie dochodzi do ewolucji układu o zadany krok czasowy. Jeśli czas trwania symulacji jest większy od czasu założonego na tą symulację, to następuje koniec obliczeń. W przeciwnym przypadku schemat się powtarza. Na rysunku nr 3 przedstawiono schematycznie algorytm dynamiki molekularnej. W dalszej części pracy postaram się przybliżyć każdy krok schematu z osobna.



Rys. 3: Algorytm dynamiki molekularnej

3.3.1 Zainicjowanie układu

Aby zainicjować układ, należy wiedzieć czy modelowana substancja jest substancją krystaliczną czy amorficzną. Następnie w zależności od rodzaju modelowanej próbki, podaje się odpowiednie parametry lub obowiązuje pewien schemat postępowania. W przypadku próbki krystalicznej należy podać parametry sieci krystalicznej, układ jednostek w jakich będziemy prowadzić obliczenia czy też określić obszar symulacji. Jeśli zaś modelowana próbka jest próbką amorficzną, to możemy zamodelować ją na dwa sposoby. W pierwszym z nich należy stworzyć kryształ i ustalić periodyczne warunki brzegowe, a następne podgrzać go do stopienia się i schłodzić. W drugim sposobie należy przypadkowo rozmieścić elementy układu, tak aby otrzymać gęstość układu odpowiadającą gęstości danej próbki amorficznej. Na koniec tak przygotowany układ należy zrelaksować poprzez wprowadzenie lepkości tak, aby w stanie równowagi był nieruchomy. Wprowadzenie lepkości powoduje zmniejszanie się energii układu, aż do ustalenia się stanu równowagi.

3.3.2 Obliczanie sił

W dynamice molekularnej prędkości i położenia atomów obliczane są zawsze dla n+1ego kroku maszynowego. Aby obliczyć prędkości i położenia atomów w n+1-szym kroku maszynowym, należy mieć informacje o sile przypadającej na każdą z cząstek z n-tego kroku maszynowe, gdyż siła jest liczona jako gradnient potencjału po położeniach z ntego kroku maszynowego(wzór (2)).Dlatego też, w momencie inicjowania układu podaje się warunki początkowe. Dzięki obliczonej sile, można wyliczyć przyspieszenia, a w konsekwencji położenia cząstek w n+1 kroku maszynowym ze wzoru (1).

3.3.3 Rozwiązywanie równań numerycznie

Aby móc przeprowadzić obliczenia, należy rozwiązać równania ruchu dla każdej cząstki. Należy zatem wybrać odpowiednią metodę, która umożliwi ich rozwiązanie. Powinna ona spełniać kilka warunków, aby obliczenia były dokładne. Metoda powinna być przede wszystkim szybka i nie powinna zabierać dużo pamięci obliczeniowej. Dodatkowo powinna być prosta w programowaniu. Należy również podkreślić, iż w wybranej metodzie siły powinny być rzadko liczone, gdyż jest to najwolniejszy proces w całym algorytmie dynamiki molekularnej i zabiera dużo pamięci obliczeniowej. Aby czas obliczeń był optymalny, metoda powinna pozwalać na użycie dużych kroków czasowych. Aby była w pełni optymalna powinna być również dokładna, czyli w układzie powinna być zachowana całkowita energia i pęd. Dynamika molekularna jest oparta na mechanice klasycznej, a więc metoda powinna być odwracalna w czasie.

Każda z użytych metod opiera się na rozwijaniu w szereg Taylora położeń i kolejnych pochodnych położenia po czasie (prędkości, przyspieszeń, itd.) [13]. Rozwiązywanie równań umożliwia metoda stałej siły, średniej siły, Verlet'a czy też predictor-corrector [13]. Najczęściej stosowana jest metoda Verlet's oraz predictor-corrector [13]. Obie metody są szybkie, wymagają jednokrotnego obliczania sił w każdym kroku czasowym. Jednakże różni je jedna rzecz – metoda Verlet'a nie radzi sobie, jeśli siły zależą od prędkości, metoda predictor-corrector wprost przeciwnie. W metodzie Verlet'a rozwijamy prędkości i położenia do trzeciego wyrazu w szeregu Taylora. Natomiast w metodzie predictor-corrector nawet do piątego wyrazu w szeregu Taylora, jak w algorytmie Gear 5 [13].

3.3.4 Krok czasowy a maszynowy

Podczas jednego kroku maszynowego następuje obliczanie położeń i prędkości atomów w czasie t+dt. Różnica czasu między kolejnymi krokami maszynowymi to krok czasowy dt.

3.3.5 Wybór kroku czasowego

Krok czasowy dt jest bardzo ważnym elementem w algorytmie dynamiki molekularnej. Od jego wyboru zależy czas obliczeń i ich poprawność. Najważniejszym kryterium wyboru kroku czasowego jest zmiana potencjału działającego na atom. Ta zmiana powinna być mała, gdyż w innym wypadku układ będzie niefizyczny (przy zbyt dużym kroku czasowym dwa atomy mogą w jednym kroku czasowym za bardzo się do siebie zbliżyć, co w efekcie, w następnym kroku skutkuje bardzo dużą, niefizyczną siłą odpychającą). Krok czasowy powinien być również tak dobrany, aby otrzymać dużą dokładność rozwiązanych równań ruchu oraz taki, by całkowita energia układu, jak i całkowity pęd, były zachowane. Należy również wspomnieć od czego krok czasowy będzie zależał. Przede wszystkim będzie zależał od wielkości przemieszczenia, a w konsekwencji od prędkości cząstek i szybkości zmian potencjału siły (dzięki znajomości wielkości siły w n-tym kroku maszynowym, można wyliczyć położenia i przyspieszenia cząstek dla n+1 kroku maszynowego, o czym była mowa w podrozdziale 3.3.2). Należy również wspomnieć, iż krok czasowy będzie również zależał od dopuszczalnej wielkości zmian energii całkowitej. Żadna metoda nie jest tak dokładna, aby uzyskać rzeczywistą, dokładną energię całkowitą, zawsze jest ona liczona z pewną niedokładnością.



Rys. 4: Zależność potencjału V od odległości r między atomami

Rysunek nr 4 przedstawia zależność potencjału od przemieszczenia – wyraźnie widać miejsca gdzie zmiana potencjału na atom jest duża, a gdzie jest mała przy takim samym przemieszczeniu w obu przypadkach. Można wnioskować, iż najlepszym położeniem, w którym zmiana potencjału jest niewielka, jest położenie równowagi.

Jak było wspomniane wcześniej, krok czasowy jest niezmiernie ważny. Co więc stanie się jeśli będzie zbyt krótki? Wydłuży niepotrzebnie obliczenia. Jeśli natomiast będzie zbyt długi, to obliczenia mogą być błędne, gdyż zbyt długi krok czasowy może wskazywać na to, iż zmiana potencjału na atom jest za duża. Krok czasowy będzie właściwie dobrany, jeśli uzyska się maksymalną prędkość obliczeń przy jak najmniejszej zmianie potencjału na atom.

W badanym przeze mnie układzie został zastosowany zmienny krok czasowy. Jest to związane z dynamiką tego układu, tj. podczas uderzenia zachodzi wiele procesów np. rozpylanie, dlatego krok czasowy jest mały, natomiast po uderzeniu, kiedy pocisk znajdzie się pod warstwą grafenu, zachodzi o wiele mniej procesów, więc krok czasowy może być większy.

3.4 Potencjały

W obliczeniach został użyty potencjał ReaxFF [14]. Potencjał ten ma dość szerokie zastosowanie m.in bardzo dobrze opisuje oddziaływania w węglowodorach, czy też może on posłużyć do opisywania oddziaływań w czasie reakcji heterokatalizy [14].

Potencjał ReaxFF (ang. Reactive Force Field) – jest potencjałem opisującym pole sił, zależnym od rzędu wiązania. Umożliwia opis tworzenie się wiązania miedzy atomami jak i jego zrywanie [15]. Różnica między zwykłymi niereaktywnymi polami sił a ReaxFF jest taka, że ReaxFF jest zależy od rzędu wiązania obliczanego w każdym kroku obliczeń dynamiki molekularnej. To pozwala wiązaniom na zrywanie i tworzenie ich podczas symulacji [15]. Potencjał ReaxFF bierze również pod uwagę oddziaływania van der Waalsa i Coulombowskie niezależnie od wiązań atomowych [15]. Energia obliczona dzięki potencjałowi ReaxFF składa się z kilku czynników [14]:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} + E_{Specific}$$
(3)

 E_{bond} to energia wiązań międzyatomowych związana z tworzeniem się wiązań, E_{over} to energia zapobiegająca wiązaniu się zbyt wielu atomów, E_{angle} i E_{tors} to energie związane z naprężeniem kąta trójatomowego i czteroatomowego kąta torsyjnego, $E_{vdWaals}$ i $E_{Coulomb}$ to energie związane z oddziaływaniem siły van der Waalsa i Coulomba, $E_{Specific}$ to energia opisująca dodatkowe zjawiska np. wiązania wodorowe, która to nie jest zawsze uwzględniana w potencjale ReaxFF.

Natomiast rząd wiązania jest obliczany z międzyatomowej odległości za pomocą wzoru [14]:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} =$$

$$= \exp\left[p_{bo1}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{bo2}}\right] + \exp\left[p_{bo3}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{bo4}}\right] + \exp\left[p_{bo5}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo6}}\right]$$
(4)

 BO_{ij} to rząd wiązania między i-tym a j-tym atomem, r_{ij} to odległość międzyatomowa, r_0 to długość wiązania, a p_{bo} to empiryczne parametry [14].

Aby potwierdzić dokładność potencjału ReaxFF za jego pomocą obliczono parametry komórek elementarnych grafitu, diamentu, fulerenu i cykloheksanu [16]. Na podstawie wyników można wywnioskować, iż obliczenia prowadzone z pomocą ReaxFF dają dużą dokładność otrzymanych danych [16].

W potencjale ReaxFF jest wiele możliwych ścieżek reakcji [15]. Jednakże, symulacje prowadzone z pomocą tego potencjału są obliczane, w taki sposób, że ścieżka reakcji będzie kinetycznie i termodynamicznie najbardziej korzystna [15].

4 Opis układu

4.1 Parametry układu i opis techniczny badań

4.1.1 Parametry układu

Badany przeze mnie układ składał się z pocisku klastrowego C_{60} oraz z podłoża grafenowego. Energia kinetyczna pocisku wynosiła 50 keV, kąt uderzenia w warstwę grafenową wynosił 0° w stosunku do normalnej do powierzchni, a promień podłoża grafenowego 195 Å. Masa jednego atomu węgla to 12,011 u. Wartość współczynnika lepkości w warstwie stochastycznej wynosiła 120 Poise. Ilość atomów w jednej warstwie grafenowej to 46081. Zastosowano zmienny krok czasowy. Długość obliczeń dla każdego z plików to 4000 fs. Wykonano symulację 9 uderzeń dla układu z jedną warstwą grafenowa. Wybrano taką liczbę uderzeń, aby móc wykonać analizę statystyczną. Miejsca uderzeń zostały wybrane dowolnie. Natomiast jeśli chodzi o ładunki chwilowe, to na każdy atom na obrzeżach dziury stworzonej przez pocisk nałożono jeden ładunek elementarny. Podczas badań użyto pakietu LAMMPS [2], który został zmodyfikowany przez Prof. Postawę. Potencjałem wybranym do obliczeń był potencjał ReaxFF.

4.1.2 Opis techniczny badań

Przeprowadzono wstępną symulację dla układu z jedną warstwą grafenu. Stworzono film obrazujący uderzenie w jedną warstwę. Na jego podstawie stwierdzono, iż uderzenie następuje w czasie pierwszych 100 fs. Skrócono obliczenia do 100 fs i wyznaczono moment uderzenia. W układzie przeze mnie badanym uderzenie następuje w 27 fs. Za przebicie uznaję moment, w którym pocisk znajduje się pod warstwą grafenu, gdyż dopiero w tym momencie można uzyskać pewność, iż procesy, które powinny zajść podczas uderzenia już się dokonały i można badać ich skutki. W 27 fs symulacji atomom tworzącym dziurę nadano ładunek elementarny. W tym celu odczytywano każdy atom tworzący krawędź dziury. Następnie tym atomom nadano ładunki chwilowe i prowadzono obliczenia aż do 4000 fs. Przeprowadzono symulacje dla układów, w których zostały nadane ładunki chwilowe oraz, aby uzyskać próbę kontrolną, układy, w których nie zostały one nadane. Dla uzyskania odpowiedniej próby statystycznej symulacje przeprowadzono dla 9 różnych po-łożeń startowych pocisku względem tarczy.

4.2 C₆₀



Rys. 5: Pocisk C_{60} wymodelowany w programie VMD [9]

 C_{60} – alotropowa odmiana węgla. C_{60} jest pierwszym stabilnym fulerenem pod względem budowy, np. C_{50} jest nietrwały ze względu na brak oddzielenia pierścieni pentagonalnych heksagonalnymi. Pierścienie pentagonalne wprowadzają duże naprężenia w molekule, co powoduje jej nietrwałość [17].

W badanym przeze mnie układzie został użyty pocisk C_{60} o masie 720,66 u (każdy atom węgla ma masę 12,011 u).

Badania wykazują, iż używając pocisków klastrowych zamiast wiązek atomowych rozpylanie jest bardziej efektywne [18].

4.3 Grafen



Rys. 6: Jedna warstwa grafenu widziana z góry wymodelowana w programie VMD [9]

Grafen – jedna warstwa grafitu.

Grafen w opisywanym układzie został użyty jako podłoże do bombardowania. W modelowanym przeze mnie układzie badam sytuację, kiedy pocisk C_{60} uderza w jedną warstwę grafenu. Liczba atomów węgla w warstwie wynosi 46081. Każdy atom węgla ma masę 12,011 u.

4.4 Warunki brzegowe

Aby zminimalizować czas i koszt obliczeń oraz zapobiec samoistnemu rozpadowi układu, narzucono na układ pewne warunki brzegowe. Warunki brzegowe dotyczące prezentowanego układu są realizowane przez ustalenie kilku stref atomowych. Na poniższym rysunku każda z tych stref została zaznaczona odpowiednim kolorem: czerwony to strefa nieruchomych atomów, niebieski to strefa stochastyczna, a czarny to strefa uderzeniowa.



Rys. 7: Stefy atomowe (rysunek wykorzystany w pracy za zgodą Mgr M.Gołuńskiego)

Strefa nieruchomych atomów (kolor czerwony na rysunku n
r7) -zapobiega rozpadowi układu i utrzymuje warstwy grafenu w miejscu. Zawier
a2352 atomów.

Strefa stochastyczna (kolor niebieski na rysunku nr 7) – strefa, w której oprócz właściwych sił włączono również siły tarcia. Zadaniem tej strefy jest absorpcja energii fali wytworzonej przy przebiciu grafenu pociskiem. Ma ona kształt okręgu z wyciętymi nierównościami i działa jak falochron, tj. fale załamują się na nierównościach, interferują destruktywnie ze sobą i osłabiają się. Dzięki temu, nawet jeśli jakaś część energii wraca do układu, to jest ona o wiele słabsza niż gdyby w układzie została użyta strefa o kształcie okręgu. Zawiera 20745 atomów.

Strefa uderzeniowa (kolor czarny na rysunku n
r7)– strefa, w którą uderza pocisk. Nie zostały na nią nałoż
one dodatkowe siły. Zawiera 22984 atomów.

5 Wyniki

5.1 Ewolucja układu

Aby móc nałożyć ładunki na dziurę powstałą po uderzeniu pocisku należało wyznaczyć, w której fs następuje przebicie. Jak było wspominane w podrozdziale "Opis techniczny badań", tworzono jeden film obrazujący uderzenie w jedną warstwę. Na jego postawie stwierdzono, iż w uderzenie następuje w czasie pierwszych 100 fs. Na tej podstawie zmniejszono czas obliczeń do 100 fs z zapisem co 1 fs. Zbadano, w której fs następuje przebicie warstwy grafenu. Rysunki poniżej przedstawiają kadry z tego filmu:



Rys. 8: Sekwencja przebicia podłoża

Każdy z tych czterech kadrów przedstawia dany moment w czasie. Dzięki temu z łatwością można zauważyć ewolucję układu w czasie.

5.2 Miejsca uderzeń

W celu zobrazowania dokładnych miejsc uderzeń pocisku stworzono rysunek przedstawiający miejsca uderzeń pocisku w warstwę grafenu. Czarny punkt to początek układu współrzędnych (0,0)Å i zarazem pierwszy punkt uderzenia. Inne wybrane punkty (pokolorowane na niebiesko) to: (0;1,57)Å, (0;3,14)Å, (1,57;1,57)Å, (1,57;0)Å, (1,57;3,14)Å, (3,14;0)Å, (3,14;1,57)Å, (3,14;3,14)Å. Jak wspomniano wcześniej, dobór miejsc uderzenia był dowolny.



Rys. 9: Miejsca uderzeń pocisku.

5.3 Miejsca nałożenia ładunków

Miejscem nakładania ładunków chwilowych były atomy tworzące dziurę po przebiciu pociskiem C_{60} . W celu nałożenia ładunków chwilowych, odczytywano numery atomów tworzących krawędź dziury w programie VMD [9] i wpisywano je do pliku wejściowego, a następnie w programie LAMMPS [2] dokonywano obliczeń takich układów. Na rysunku poniżej przedstawiono miejsca nałożenia ładunków chwilowych (kolor zielony) przy uderzeniu pociskiem w punkt (0;1,57) Å:



 ${\bf Rys.}$ 10: Przykładowy rysunek pokazujący miejsca nałożenia ładunków

5.4 Pomiary

Na rysunku nr 11 pokazano otwór z nałożonymi ładunkami chwilowymi powstały po uderzeniu pociskiem C₆₀ o energii kinetycznej 50 keV w pojedynczą warstwę grafenu, w punkt (0;1,57) Å. W celu oszacowania wielkości otworu mierzono jego rozmiary wzdłuż osi x i y, tak jak pokazano na rysunku:



Rys. 11: Odczytywanie rozmiaru otworu wzdłuż osi x i y

Podczas odczytywania rozmiarów dziury, w układach z nałożonymi ładunkami chwilowymi, pojawiły się pewne trudności związane z odczytywaniem, a mianowicie atomy tworzące dziurę pod wpływem ładunków jednoimiennych poodpychały się nawzajem wystając poza otwór czego dowodzi rysunek nr 12. Na rysunku nr 12 porównano układ bez nałożonych ładunków chwilowych i z nałożonymi ładunkami chwilowymi dla położenia (0;1,57) Å. W układzie z nałożonymi ładunkami chwilowymi więcej atomów wystaje poza powierzchnię grafenu niż w układzie bez nałożonych ładunków chwilowych, co jest bezpośrednią konsekwencją oddziaływań odpychających pomiędzy ładunkami. W takiej sytuacji trudno byłoby odczytać rozmiary dziury, więc zdecydowano, iż wymiary dziury będą odczytywanie jedynie w płaszczyźnie warstwy.



Rys. 12: Dwa obrazy przedstawiające widok z boku na układ bez nałożonych ładunków chwilowych (po lewej) oraz z nałożonymi ładunkami chwilowymi (po prawej) dla położenia (0;1,57) Å.

5.5 Analiza wyników

W tym podrozdziale przedstawię wyniki pomiaru wielkości dziury utworzonej przez pocisk padający w różnych miejscach grafenu.

Aby móc lepiej zobrazować porównanie wielkości otworu z nałożonymi ładunkami chwi-

lowymi i bez nich, utworzono rysunki przedstawiające sytuację przed i po nałożeniu ładunków chwilowych (rys.13-21).



Rys. 13: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (0;0) Å



Rys. 14: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (0;1,57) Å



Rys. 15: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punktu (0;3,14) Å



Rys. 16: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (1,57;0) Å



Rys. 17: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (1,57;1,57) Å



Rys. 18: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (1,57;3,14) Å



Rys. 19: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (3,14;0) Å



Rys. 20: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (3,14;3,14) Å



Rys. 21: Wielkość utworzonej dziury po uderzeniu pocisku bez naniesionych ładunków chwilowych (obrazek na lewo) i z naniesionymi ładunkami chwilowymi (obrazek po prawej stronie) odpowiadająca uderzeniu pocisku C_{60} w punkt (3,14;1,57) Å

Poniżej umieszczono tabele ze zmierzonymi wielkościami dziur oraz wyliczoną średnia arytmetyczną wraz z odchyleniem standardowym dla szerokości wzdłuż osi x i szerokości wzdłuż osi y. Wielkości podane są w angstromach. **Tab. 1:** Tabela przedstawiająca wyniki pomiarów wielkości dziury utworzonej przez pocisk w przypadku braku nałożenia ładunków chwilowych i z nałożonymi ładunkami chwilowymi dla 9 różnych punktów uderzenia

	Bez nałożonych ładunków chwilowych		Z nałożonymi ładunkami chwilowymi	
	Szerokość wzdłuż	Szerokość wzdłuż	Szerokość wzdłuż	Szerokość wzdłuż
	osi x [Å]	osi y [Å]	osi x [Å]	osi y [Å]
Położenie (0;0)Å	12,7	10,5	21,1	18,0
Położenie (0;1,57)Å	10,2	13,1	18,4	15,2
Położenie (0,3,14)Å	12,6	7,9	20,5	12,1
Położenie (1,57;0)Å	13,0	13,2	18,1	14,7
Położenie (1,57;1,57)Å	13,9	11,8	22,9	12,7
Położenie (1,57;3,14)Å	10,3	8,8	20,3	18,0
Położenie (3,14;0)Å	13,3	9,5	14,6	14,0
Położenie (3,14;3,14)Å	12,8	10,3	16,0	16,9
Położenie (3;14;1,57)Å	12,1	13,1	18,1	13,8

Tab. 2: Tabela przedstawiająca średnie szerokości dziury wzdłuż osi x i y bez nałożonych ładunków chwilowych i z nałożonymi ładunkami chwilowymi

	Bez nałożonych ładunków	Z nałożonymi ładunkami
	chwilowych	chwilowymi
Średnia szerokość wzdłuż osi x	$12,3{\pm}0,4$ Å	$18,9{\pm}0,9$ Å
Średnia szerokość wzdłuż osi y	$10,9{\pm}0,7$ Å	$15,0{\pm}0,7$ Å

Aby wykonać ilościowe porównanie średniej wielkość dziury w układzie bez nałożonych ładunków chwilowych i w układzie z nałożonymi ładunkami chwilowymi, kształt dziury przybliżono jako elipsę. Obliczone pola dla obu przypadków umieszczono w tabeli nr 3. Stosunek pól elips wynosi $2,1\pm0,2$ tj. średnia wielkość dziury z nałożonymi ładunkami chwilowymi jest około dwa razy większa niż wielkość dziury bez nałożonych ładunków.

Tab. 3: Średnie pole powierzchni dziury

	Bez nałożonych ładunków	Z nałożonymi ładunkami
Pole powierzchni elipsy	$420{\pm}30$ Å ²	$890 \pm 60 \text{ Å}^2$

Podczas analizowania rysunków nr 13-21 można dojrzeć, iż pod wpływem nałożonych ładunków chwilowych dziura się powiększa. Biorąc pod uwagę wartości liczbowe zauważalne jest, iż w niektórych wypadkach dziura powiększa się dość znacznie np. w położeniu (0;0) Å wzdłuż osi x. W innych przypadkach widać, iż różnice nie są aż tak duże np. w położeniu (1,57;1,57) Å wzdłuż osi y. Jednakże, porównując średnie wielkości z obu przypadków (z nałożeniem ładunków chwilowych i bez nałożenia) oraz odchylenia standardowe, można stwierdzić, iż zmiana średniej wielkości dziury pod wpływem nałożonych ładunków chwilowych nie mieści się w granicy błędu dla dziury bez nałożonych ładunków chwilowych, co oznacza, że otwór powstały po uderzeniu pociskiem C₆₀ się powiększa pod wpływem odpychającego działania na siebie ładunków jednoimiennych.

6 Wnioski

Celem pracy było zbadanie wpływu ładunków chwilowych na perforację warstw grafenu pociskiem C₆₀. Badania zostały wykonane na jednej warstwie grafenu za pomocą dynamiki molekularnej i pakietu LAMMPS [2]. Przeprowadzono symulacje uderzeń pocisku w podłoże grafenowe w 9 różnych miejscach. Aby móc jak najlepiej opisać wpływ ładunków chwilowych na dziurę wytworzoną przez uderzenie pociskiem C₆₀, badano oddzielnie układ bez nałożonych ładunków na wytworzony otwór i układ z nałożonymi ładunkami na atomy tworzące krawędź otworu. Symulacja dla każdego położenia obojętnie czy z nałożonymi ładunkami, czy bez trwała 4000 fs. Pocisk był skierowany w stosunku do normalnej do podłoża pod kątem 0°, a jego energia kinetyczna wynosiła około 50 keV. Otrzymane pliki z trajektoriami zbioru cząstek zostały zwizualizowane w programie VMD [9], który pozwolił na interpretację wyników. Za jego pomocą zmierzono wielkości powstałych dziur i wykonano zdjęcia, które je przedstawiają.

Już na zdjęciach wyraźnie widać, iż dziury w układach bez nałożonych ładunków były o wiele mniejsze niż te w układach z nałożonymi ładunkami. Średnia szerokość dziury w układach bez nałożonych ładunków chwilowych wzdłuż osi x wynosiła ($12,3\pm0,4$) Å, natomiast średnia szerokość wzdłuż osi x w układach z nałożonymi ładunkami chwilowymi wynosiła ($18,9\pm0,9$) Å. Średnia wielkość (pole powierzchni) dziury po nałożeniu ładunków nie mieści się w granicy odchylenia standardowego dziury bez nałożonych ładunków. Średnia wielkość dziury z nałożonymi ładunkami chwilowymi jest około dwa razy większa niż średnia wielkość dziury bez nałożonych ładunków chwilowych. Na podstawie wykonanych przeze mnie badań, stwierdzam iż w wyniku nałożenia ładunków chwilowych na atomy tworzące krawędź otworu, dziura znacznie się powiększa. Ma to związek z tym, iż ładunki jednoimienne położone w tak małej odległości od siebie odpychają się znacznymi siłami elektrostatycznymi.

Literatura

[1] S.V. Verkhoturov, Texas A&M University. Informacje prywatne

[2] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, 117, 1-19 (1995)

[3] S. V.Verkhoturov, S. Geng, B. Czerwiński, A. E. Young, A. Delcorte and E.A. Schweikert, *Single impacts of keV fullerene ions on free standing graphene: Emission of ions and electrons from confined volume*, The Journal of Chemical Physics **143**, 164302 (2015)

[4] M.Gołuński i Z. Postawa, Effect of Sample Thickness on Carbon Ejection from Ultrathin Graphite Bombarded by keV C_{60} , Acta Physica Polonica A, Vol. **132** (2017)

[5] M.Gołuński i Z. Postawa, Effect of kinetic energy and impact angle on carbon ejection from a free-standing graphene bombarded by kilo-electron-volt C_{60} , Journal of Vacuum Science & Technology B **36**, 03F112 (2018)

[6] D.J. O'Connor, B.A.Sexton, R.St.C.Smart (Eds.), *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Springer – Verlag Berlin Heidelberg GmbH (1992)

[7] G.Möllenstedt, F.Lenz, *Electron Emission Microscopy*, Adv Electron El Phys **18**, 1963, 251-329

[8] S. V.Verkhoturov, S. Geng, E.A. Schweikert, M. J. Eller, A. B. Clubb, *Characterization of individual free-standing nano-objects by cluster SIMS in transmission*, Journal of Vacuum Science & Technology B **34**, 03H117 (2016)

[9] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., 'VMD - Visual Molecular Dynamics', J. Molec. Graphics 1996, 14.1, 33-38

[10] P.Sigmund, Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts (1981)

[11] P.Sigmund, *Mechanisms And Theory Of Physical Sputtering By Particle Impact*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B27 (1987) 1-20

[12] F.Ercolessi, International School for Advanced Studies (SISSA-ISAS) (1997)

[13] M.P. Allen, D.J. Tidesley *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992) [14] Thomas P Senftle et al, *The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions* npj Computational Materials (2016) 2, 15011

[15] Kimberly Chenoweth, Adri C.T. van Duin, and William A Goddard, III*, *Re-axFF Reactive Force-field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation* J.Phys. Chem. A 2008, 112,1040-1053

[16] Adri C.T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant and William A Goddard, III*, *ReaxFF: A Reactive Force-field for Hydrocarbons* J.Phys. Chem. A 2001, 105, 9396-9409

[17] H.W.Kroto, The stability of fullerenes C_n with n = 24, 28, 32, 26, 50, 0 and 70 School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK

[18] Z.Postawa, B. Czerwiński, M. Szewczyk, E. J. Smiley, N. Winograd and B. J. Garrison, J.Phys. Chem. B **108** (2004), 7831