Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Sebastian Kusyk

Nr albumu: 2011101527

Zbadanie rozkładów kątowych i energetycznych cząstek emitowanych z powierzchni Ag (111) pociskiem Ar1000

Praca licencjacka na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia

> Praca wykonana pod kierunkiem Prof. Dr hab. Zbigniewa Postawy Instytut Fizyki

Kraków 2016

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 złożyć serdeczne podziękowania Promotorowi, Panu Prof. Dr hab. Zbigniewowi Postawie, za umożliwienie mi napisania pracy licencjackiej w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii, za nieocenioną opiekę merytoryczną, cenne porady i sugestie, a także za poświęcony czas, życzliwość, wyrozumiałość i cierpliwość podczas moich zmagań z tematem.

Równocześnie dziękuję Kolegom z grupy Pana Profesora za okazane wsparcie i przyjacieską atmosferę podczas powstawania mojej pracy.

Spis treści

Wstęp	5
Metoda badawcza	
Symulacje komputerowe	6
Dynamika molekularna	7
Rozpylanie	
Opis modelowanego układu	
Statystyka	
Opracowanie wyników	
Widma masowe	
Widma energetyczne	
Widma kątowe - azymutalne	
Widma kątowe – polarne	
Podsumowanie	
Literatura	

Wstęp

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy licencjackiej jest zjawisko rozpylania, polegające na emisji cząstek z powierzchni próbki (monokryształu srebra, powierzchnia (111)) na skutek bombardowania jej przy pomocy pocisku (klasteru złożonego z 1000 atomów argonu) o energii kinetycznej przyjmującej wartości 40 keV oraz 20 keV. Rzeczywiste eksperymenty zastąpione zostały przez symulacje komputerowe przeprowadzone przy użyciu metod dynamiki molekularnej. Pozwala ona wyznaczyć siły działające na poszczególne atomy tworzące układ, jak również ich przyspieszenia, prędkości oraz położenia w kolejnych krokach czasowych. W przeciwieństwie do wcześniejszych prowadzonych tą techniką badań rozpylania monokryształów srebra klasterami argonu [1], których celem było wyznaczenie zależności współczynnika rozpylania od energii kinetycznej pocisku oraz liczby tworzących go atomów, tematyką niniejszej pracy są widma energetyczne oraz kątowe emitowanych cząstek.

Rozpylane cząstki mogą posiadać różną masę - w przypadku próbki zbudowanej z atomów jednego pierwiastka różnice te wynikają ze zmiennej liczby atomów tworzących poszczególne cząstki (podczas symulacji przyjęto założenie, iż wszystkie atomy danego pierwiastka posiadają taką samą masę, równą średniej mas atomowych wszystkich jego izotopów z uwzględnieniem ich stężenia w środowisku naturalnym), jak również z obecności odbitych atomów pocisku. Innym parametrem charakteryzującym emitowane atomy i molekuły są wektory ich prędkości. Aby opisać ogół rozpylanych cząstek przy użyciu metod statystycznych, sporządza się widma: masowe, energetyczne oraz kątowe (azymutalne i polarne). Ich przykłady, wygenerowane na podstawie wyników symulacji badanego układu, zostały zaprezentowane oraz omówione w niniejszej pracy.

Metoda badawcza

Symulacje komputerowe

Istotą wszelkich badań naukowych jest poznawanie praw rządzących Wszechświatem w wyniku obserwacji oraz eksperymentu, a następnie wykorzystanie uzyskanych wyników do tworzenia modeli opisujących rzeczywistość. Jeżeli rezultaty badań charakteryzują się dobrą statystyką, możliwe jest założenie, że otrzymany model będzie prawidłowo opisywał również układy niepoddane pomiarom, o ile posiadaja one zbliżone do nich parametry. W wielu przypadkach daje to możliwość zastąpienia obliczeniami teoretycznymi rzeczywistych doświadczeń, których przeprowadzenie może być utrudnione lub niemożliwe ze względu na ich wysokie koszty, ograniczenia techniczne, zagrożenia bezpieczeństwa lub inne czynniki. Niekiedy symulacje stosowane są w celu optymalizacji parametrów stosowanych w eksperymentach – przykładem jest komputerowe obliczanie widm kątowych rozpylanych cząstek w celu odpowiedniego ustawienia detektora, aby rejestrował on jak największą liczbę molekuł, co ma na celu zwiększenie dokładności wyników. Znajomość widm kątowych potrzebna jest podczas wykonywania badań przy pomocy techniki SIMS (spektrometria masowa jonów wtórnych), ponieważ zbyt szeroki rozkład kątowy może ograniczać rozdzielczość masową, jak również SNMS (spektrometria masowa neutronów wtórnych), w przypadku której konieczne jest jak najlepsze nakładanie się strumienia rozpylanych cząstek z jonizującą je wiązką lasera [2].

W przypadku prostych układów możliwe jest przewidywanie ich zachowania metodami analitycznymi. Należy w tym celu skorzystać z właściwego modelu matematycznego, podstawiając do zawartych w nim równań odpowiednie wartości poszczególnych parametrów i rozwiązując je w celu uzyskania poszukiwanych wartości bądź funkcji. Na przykład, znając potencjał oddziaływania pomiędzy dwoma atomami wybranych pierwiastków chemicznych oraz ich położenia i prędkości początkowe, można wyznaczyć ich położenia w funkcji czasu. Jednak w przypadku układów bardziej złożonych otrzymanie rozwiązania przy użyciu metod analitycznych

może być niemożliwe z przyczyn matematycznych lub zbyt dużej złożoności obliczeniowej. Wówczas konieczne jest przeprowadzenie symulacji.

Metody eksperymentalne i obliczeniowe charakteryzują się nieco innymi przyczynami niepewności otrzymywanych wyników. W pierwszym przypadku wynikają one z ograniczonej dokładności przyrządów pomiarowych. Problem ten nie występuje w przypadku metod obliczeniowych, w których wykonywanie pomiarów zastąpione zostało przez odczyt wybranych zmiennych i ewentualnie poddanie ich dodatkowym operacjom arytmetycznym. Umożliwia to również pomiar wielkości całkowicie niedostępnych dla obecnie stosowanych przyrządów pomiarowych. Niestety, metody obliczeniowe również nie umożliwiają uzyskania całkowicie dokładnych wyników. Jednym z powodów ich niepewności jest ograniczona pamięć komputerów, która wymusza stosowanie zaokrągleń obliczanych wartości [3]. Dodatkowo, wykorzystywany model matematyczny nie zawsze dokładnie odzwierciedla rzeczywistość, a zastąpienie obliczeń analitycznych symulacjami wymaga wprowadzenia dodatkowych niepewności. Przed dokonaniem wyboru sposobu badania danego zjawiska należy więc rozważyć zalety i wady eksperymentu oraz symulacji.

Dynamika molekularna

Dynamika molekularna jest techniką symulacji komputerowej umożliwiającą badanie ruchu atomów bądź molekuł tworzących układ oraz oddziaływań pomiędzy nimi w zależności od czasu. Podstawą symulacji są zadane położenia początkowe poszczególnych atomów. Pozwalają one, w połączeniu ze znanymi potencjałami, obliczyć siły międzyatomowe. Zgodnie z II zasadą dynamiki Newtona, przyspieszenie danego ciała obliczyć można, dzieląc działającą na nie siłę wypadkową przez jego masę. Powszechnie wiadomo również, iż jednokrotne zcałkowanie przyspieszenia w funkcji czasu prowadzi do obliczenia zmiany prędkości ciała, natomiast dwukrotne pozwala uzyskać zmianę jego położenia (o ile znana jest również jego prędkość początkowa). Jednak, w odróżnieniu od analitycznego rozwiązywania równań Newtona, w dynamice molekularnej w celu zredukowania czasu potrzebnego na przeprowadzenie symulacji oraz wymaganej mocy obliczeniowej stosuje się uproszczenie polegające na wprowadzeniu niezerowego kroku czasowego. Jest to czas upływający w symulowanym układzie, dla którego zakłada się, że zmiany sił międzyatomowych są zaniedbywalnie małe, a więc przyspieszenia poszczególnych atomów pozostają w nim stałe. Znając położenia, prędkości i przyspieszenia atomów lub molekuł, oblicza się ich położenia w następnym kroku czasowym. Wówczas siły międzyatomowe i wynikające z nich przyspieszenia obliczane są ponownie. Cały proces powtarzany jest wielokrotnie, aż do zrealizowania zadanej liczby kroków czasowych, upłynięcia w symulowanym układzie ustawionego czasu lub spełnienia innego, wybranego warunku, po czym symulacja zostaje zatrzymana. Jest to przykład skończonych metod różnicowych (FDM) [3].

Ważny jest odpowiedni dobór długości kroku czasowego. Jeżeli będzie on zbyt mały, obliczenia będą zbyt długotrwałe, natomiast zbyt długi krok czasowy może spowodować uzyskanie wyników o niesatysfakcjonującej dokładności. Przydatnym rozwiązaniem, które wykorzystano w badaniach opisanych w niniejszej pracy licencjackiej, jest zastosowanie zmiennego kroku czasowego. Jego wartość dopasowywana jest do wartości aktualnych prędkości atomów tworzących układ. Jeżeli są one niewielkie, można założyć, że również zmiany położeń atomów, oraz wynikające z nich zmiany sił międzyatomowych, pozostaną przez stosunkowo długi czas bliskie zeru. W takim przypadku możliwe jest zastosowanie dłuższego kroku czasowego, a tym samym uniknięcie dodatkowych obliczeń, które wydłużałyby rzeczywisty czas trwania symulacji, praktycznie nie zwiększając dokładności uzyskiwanych wyników. Z kolei dla wysokich prędkości atomów konieczne jest skrócenie kroku czasowego, ponieważ wówczas siły międzyatomowe podlegają bardziej dynamicznym zmianom.

W celu ograniczenia czasu trwania symulacji i wymaganej do jej przeprowadzenia mocy obliczeniowej, stosuje się dodatkowe uproszczenia. Jednym z nich jest tzw. obcięcie potencjału, które umożliwia znaczne ograniczenie czasu potrzebnego na przeprowadzenie modelowania [3]. Dla dostatecznie dużej, aczkolwiek skończonej, odległości dzielącej dwa atomy oddziaływania

8

pomiędzy nimi są zaniedbywalnie słabe. Z tego względu dla kolejnych kroków czasowych tworzone są listy par atomów znajdujących się wystarczająco blisko siebie (w odległości nie większej niż tzw. zasięg potencjału), aby mogły ze sobą oddziaływać siłami mającymi realny wpływ na przebieg symulacji, natomiast dla pozostałych par atomów siły nie są obliczane. Symulowane układy zbudowane są często ze znacznie mniejszej liczby atomów, niż ich odpowiedniki badane w rzeczywistych doświadczeniach, a ich oddziaływania z otoczeniem niepodlegającym modelowaniu uwzględniane są poprzez np. zastosowanie odpowiednich warunków brzegowych lub ograniczenie układu warstwą sztywną i stochastyczną, bardziej szczegółowo opisanych w podrozdziale *Opis modelowanego układu*.

Podobnie, jak w przypadku ciał makroskopowych, zderzenia pojedynczych atomów mogą mieć charakter elastyczny (jądrowy) bądź nieelastyczny (elektronowy) [4]. Podczas zderzeń elektronowych część energii kinetycznej przeznaczana jest na wzbudzenia elektronów. Zderzenia jądrowe, podczas których nie dochodzi do tego typu zjawisk, mogą być opisane przy użyciu zasad dynamiki Newtona. Prowadząc symulacje metodą dynamiki molekularnej w wielu przypadkach zakłada się, iż wszystkie zderzenia następujące w badanym układzie są elastyczne. Założenie to jest poprawne dla niewielkich energii kinetycznych, osiągających wartości maksymalnie rzędu keV (za wyjątkiem wodoru, helu i litu, będących najlżejszymi pierwiastkami) [5].

Przeprowadzanie symulacji komputerowych z zakresu dynamiki molekularnej wymaga zastosowania odpowiedniego oprogramowania. Niniejsze badania zrealizowane zostały przy użyciu programu LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), rozwijanego przez grupę S. Plimpton'a z Sandia National Labs and Temple University [6]. Jest to przykład wolnego i otwartego oprogramowania. Stosowana do przeprowadzenia niniejszych symulacji wersja LAMMPS została zmodyfikowana przez Pana Prof. Zbigniewa Postawę, co umożliwiło generowanie plików wynikowych zawierających informacje dotyczące rozpylanych cząstek, przeznaczone do analizy spektralnej.

Rozpylanie

Pocisk będący atomem, jonem, molekułą, klasterem (skupiskiem atomów np. gazu szlachetnego) itp. w wyniku zderzenia z powierzchnią próbki (tarczy) przekazuje jej atomom część swojej energii kinetycznej. Jeżeli będzie ona miała dostatecznie wysoką wartość, wówczas zderzenie może spowodować emisję fragmentów próbki, a jednocześnie zmianę ukształtowania jej powierzchni polegającą na utworzeniu krateru. Proces ten, nazywany rozpylaniem, przeprowadzany jest w celu uzyskania informacji na temat składu chemicznego próbki oraz rozmieszczenia przestrzennego jej składników, jak również modyfikacji jej powierzchni [7]. Może on być badany zarówno doświadczalnie, jak i poprzez symulacje komputerowe (przy użyciu metod dynamiki molekularnej). Podczas prac naukowych z zakresu rozpylania stosowane są różne rodzaje pocisków i tarcz, jak również parametrów określających ruch pocisku: jego energii kinetycznej oraz kątów względem powierzchni próbki. W przypadku próbek krystalicznych możliwe jest bombardowanie powierzchni różniących się między sobą wskaźnikami Millera.

Badaniom podlegać mogą zarówno ukształtowanie powierzchni zmodyfikowanej w wyniku uderzenia pocisku, jak też rodzaje i parametry wyemitowanych cząstek. W tym drugim przypadku, będącym przedmiotem niniejszej pracy licencjackiej, szczególne znaczenie mają różnego rodzaju widma – zależności liczby rejestrowanych cząstek od ich wybranego parametru: masy, energii kinetycznej lub jednego z kątów, pod jakimi się poruszają względem powierzchni próbki (azymutalnego bądź polarnego). Każde widmo obejmować może swym zakresem cały zbiór emitowanych cząstek bądź jego fragment, wybrany na podstawie parametru, dla którego sporządzane jest widmo, lub zupełnie innej wielkości (np. spektrum energetyczne dla ograniczonego zakresu kątów polarnych). Istotną wielkością mierzoną w procesie rozpylania jest również współczynnik rozpylania – stosunek liczby rozpylonych cząstek do liczby pocisków, którymi zbombardowano próbkę [8]. Rozpylane cząstki mogą być zjonizowane lub neutralne, o czym decyduje głównie materiał, z którego wykonano bombardowaną próbkę – w przypadku

metali większość rozpylanych cząstek jest neutralna, jak również znajduje się w stanie postawowym [9]. Z tego względu zastosowanie uproszczenia polegającego na traktowaniu wszystkich zderzeń w układzie jako elastyczne pozwala uzyskać w miarę dokładne wyniki.

Jeżeli drgania cieplne atomów tworzących układ mają zaniedbywalnie małe energie, może on być rozpatrywany jako atom bądź zbiór atomów (nieruchomych względem siebie nawzajem) tworzących pocisk poruszający się w kierunku nieruchomych atomów próbki. Atom pocisku zderzając się z umieszczonym na torze jego ruchu atomem próbki przekazuje mu część lub całość swojej energii kinetycznej. Wprawiony w ruch atom próbki bądź poruszający się (o ile nie wytracił całej energii kinetycznej) atom pocisku może uczestniczyć w kolejnych zderzeniach. Jeżeli w wyniku zainicjowanej kaskady zderzeń atom znajdujący się blisko powierzchni próbki otrzyma dostatecznie wysoką energię, większą od energii wiązania powierzchni, może on odłączyć się od próbki. Przeprowadzanie eksperymentu w odpowiednio wysokiej próżni pozwala zminimalizować prawdopodobieństwo dalszych zmian trajektorii wyemitowanych cząstek w wyniku zderzenia z cząstkami gazów zawartych w powietrzu atmosferycznym.

W przypadku pocisków zbudowanych z pojedynczych atomów i posiadających niewielką energię kinetyczną, do opisu procesu rozpylania zastosować można model liniowej kaskady zderzeń. Zakłada on, iż każde zderzenie jest oddziaływaniem pomiędzy dwoma atomami, spośród których jeden początkowo jest nieruchomy. Współczynnik rozpylenia S dany jest równaniem [9]:

$$S = \Lambda F_D,$$
 (1)

gdzie Λ jest stałą materiałową próbki, będącą funkcją jej gęstości atomowej, powierzchniowej energii wiązania oraz przekroju czynnego na zderzenie, natomiast F_D oznacza energię zdeponowaną w próbce w obszarze bombardowania. W przypadku modelu liniowej kaskady zderzeń F_D wynosi [9]:

$$F_D = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \alpha , \qquad (2)$$

11

gdzie E jest początkową energią pocisku, x – drogą przebytą przez pocisk wewnątrz próbki, a α – bezwymiarowym współczynnikiem, będącym funkcją kąta padania i energii pocisku, oraz stosunku mas atomów pocisku do mas atomów próbki.

Jeżeli jednak pocisk posiada wysoką energię kinetyczną lub składa się z wielu atomów, należy uwzględnić również zderzenia z atomami uprzednio wprawionymi w ruch (w przypadku pocisków klastrowych o niewielkiej energii pojedynczy atom może powodować liniową kaskadę, jednak występowanie wielu serii zderzeń tego typu z udziałem sąsiednich atomów próbki sprawia, że znaczna część wszystkich zderzeń następuje pomiędzy dwoma ruchomymi atomami). Powoduje to występowanie efektów nieliniowych (mechanizm spike'u) – współczynnik rozpylenia nie jest wprost proporcjonalny do pochodnej energii pocisku po drodze przebywanej przez niego w próbce, lecz do n-tej potęgi tej wielkości (n>1) [9].

W wyniku występowania efektów nieliniowych widmo energetyczne rozpylanych cząstek przybiera postać rozkładu Maxwella-Boltzmanna [10]. Wiąże się to z pojawianiem się składowej niskoenergetycznej, niewystępującej w modelu liniowej kaskady zderzeń.

Opis modelowanego układu

Badany układ początkowo składa się z dwóch części: półkulistej próbki będącej monokryształem srebra o wskaźnikach Millera bombardowanej powierzchni równych (111) oraz pocisku – amorficznego klasteru zbudowanego z 1000 atomów argonu. Pocisk umieszczony jest nad środkiem płaskiej powierzchni tarczy i porusza się prostopadle do niej (kąt padania wynosi 0°).

Pierwszy etap przygotowania układu symulacyjnego polegał na wygenerowaniu pocisku. Ważne jest, aby tworzące go atomy były gęsto upakowane, a kształt pocisku był zbliżony do kuli. Ponieważ argon jest gazem szlachetnym, do obliczania sił pomiędzy jego atomami zastosowano potencjał Lennarda-Jonesa [11].

Na początku utworzono 1000 atomów Ar rozmieszczonych losowo wewnątrz regionu sferycznego o promieniu 24 Å. Aby zapobiec eksplozji układu na skutek zbyt silnych oddziaływań

odległość odpychajacych. narzucono minimalna pomiedzy poszczególnymi atomami. Wprowadzenie tego ograniczenia nie gwarantuje jednak stabilności układu, ponieważ siły wypadkowe działające na poszczególne atomy pozostają zwykle niezerowe. Aby obniżyć energie atomów i uformować jednolity pocisk, ustawiono niezerowy współczynnik lepkości (viscous), co powodowało stopniowe odbieranie energii (na poruszające się atomy działała dodatkowa siła, mająca zwrot przeciwny do ich prędkości oraz proporcjonalną do niej wartość). Współczynnik lepkości w poszczególnych krokach czasowych dobrano metodą prób i błędów. Na początku symulacji lepkość powinna mieć stosunkowo dużą wartość, ponieważ wówczas układ posiada największą energię, którą należy zmniejszyć w stosunkowo krótkim czasie, aby atomy o największym pędzie nie odłączyły się od formowanej struktury. Dla następnych kroków czasowych lepkość powinna być mniejsza, ponieważ zbyt szybkie odbieranie energii powodowałoby unieruchomienie atomów zanim zdażyłyby one utworzyć jednolity, kulisty pocisk. Na koniec usuwano lepkość i przeprowadzano obliczenia położeń atomów dla dodatkowych 1000 kroków czasowych, co miało na celu sprawdzenie, czy atomy pocisku nie poruszają się względem siebie. Najlepsze rezultaty uzyskano ustawiając lepkość 0,1 Poise dla pierwszych 200 kroków czasowych, a następnie obniżając ją do 0,001 Poise dla kolejnych 10000 kroków czasowych. Dodatkowo sprawdzono wycentrowanie pocisku, obliczając średnią z położeń poszczególnych atomów. Otrzymany wynik był zbliżony do zera, co świadczy o prawidłowym wycentrowaniu.



Rysunek 1: Po lewej: gotowy pocisk wyświetlony przy użyciu metody QuickSurf w programie VMD. Po prawej: Przekrój poprzeczny pocisku (widoczne wyłącznie atomy o współrzędnej x > 0) ukazujący jego stosunkowo jednolitą strukturę.

Następnie rozpoczęto tworzenie właściwego układu symulacyjnego, składającego się z gotowego pocisku i bombardowanej tarczy. Do układu zawierającego wygenerowany pocisk dodano próbkę zbudowaną z atomów srebra i posiadającą charakterystyczną dla tego metalu strukturę FCC i stałą sieciowa równa 4,09 Å. W celu przeprowadzenia symulacji dobrze odzwierciedlającej rzeczywistość, przy jednoczesnym ograniczeniu wymaganej mocy obliczeniowej, konieczne jest odpowiednie ukształtowanie próbki. Z tego względu ma ona postać półkuli (całkowity promień 150 Å) ograniczonej warstwą sztywną o grubości 4 Å (siły działające na jej atomy są zawsze zerowe) oraz znajdującą się pod nią warstwą stochastyczną o grubości 16 Å (z ustawioną lepkością, mającą na celu tłumienie fal odbitych od warstwy sztywnej) [12]. Dzięki temu próbka o stosunkowo niewielkiej liczbie atomów zachowuje się tak, jakby stanowiła część większego kryształu. Zastosowanie półkulistego kształtu próbki związane jest ze sposobem rozchodzenia się zaburzenia powstałego w wyniku uderzenia pocisku – w danej chwili maksymalne odkształcenie występuje dla atomów równoodległych od środka powierzchni próbki (miejsca bombardowanego przez pocisk), więc zastosowanie próbki o innym kształcie (np. zastąpienie półkuli opisanym na niej prostopadłościanem) wiązałoby się z wprowadzeniem dodatkowych atomów, których obecność zwiększałaby czas trwania obliczeń, jednocześnie nie mając wpływu na uzyskane wyniki. Ponieważ w układzie występują zarówno atomy argonu oddziałujące siłami Van der Vaalsa, jak również atomy srebra tworzące dodatkowo wiązania metaliczne, dla uzyskania prawidłowych sił międzyatomowych konieczne było zastosowanie potencjału hybrydowego. Nie wprowadzano drgań termicznych, ponieważ w rzeczywistych doświadczeniach polegających na bombardowaniu próbki pociskami z zestalonego argonu układ ochładzany jest do niskich temperatur, więc ich wpływ na uzyskane wyniki byłby zaniedbywalnie mały.



Rysunek 2: Układ symulacyjny złożony z pocisku i próbki (wyświetlony przy użyciu metody Points) w pierwszym kroku czasowym.

Statystyka

W przypadku rzeczywistego eksperymentu podczas każdego uderzenia tworzony jest nowy pocisk, mogący nieznacznie różnić się od poprzedniego liczbą oraz rozmieszczeniem przestrzennym tworzących go atomów. Również współrzędne środka ciężkości klasteru rzutowane na powierzchnię próbki mogą ulegać fluktuacjom. Aby wyniki modelowania były wiarygodne, konieczne było przeprowadzenie wielu symulacji z różnymi wartościami owych parametrów. W celu zredukowania czasu obliczeń, do wszystkich symulacji wykorzystano identyczny pocisk, jednak zmieniano ziarno generatora liczb pseudolosowych odpowiadającego za jego orientację. Dla każdej orientacji klasteru przeprowadzono 100 symulacji różniących się położeniem środka pocisku w płaszczyźnie poziomej. Punkty poszczególnych uderzeń dobrano w taki sposób, aby stanowiły one reprezentatywną próbę spośród wszystkich punktów komórki elementarnej powierzchni próbki. Ponieważ stała sieci krystalicznej równa jest 4,09 Å, wybrano punkty o współrzędnych [n * 0,409 Å; m * 0,409 Å], gdzie n, m są liczbami naturalnymi od 0 do 9, a punkt [0; 0] odpowiada środkowi próbki. Punkty należące do tego zakresu wchodziły w skład różnych komórek elementarnych, jednak ze względu na periodyczność sieci krystalicznej można traktować je jako należące do jednej komórki.

Dla energii kinetycznej klasteru równej 40 keV przeprowadzono sześć, a dla 20 keV dwie serie symulacji. Dobór liczb symulacji podyktowany był większym znaczeniem zastosowania klasterów o energii kinetycznej równej 40 keV podczas rzeczywistych eksperymentów i wynikającej z tego faktu konieczności uzyskania w ich przypadku wyników o wyższej dokładności. Każda seria posiadała przyporządkowaną jej orientację pocisku i zawierała symulacje dla wszystkich 100 punktów bombardowania spośród wyżej wymienionego zakresu. Do każdej symulacji zastosowano identyczną, niebombardowaną wcześniej próbkę.

Opracowanie wyników

Zarejestrowane podczas poszczególnych symulacji informacje dotyczące wyemitowanych na skutek rozpylania atomów i cząstek poddano obróbce przy pomocy programu Sputsa, napisanego przez Pana Prof. Dr hab. Zbigniewa Postawę. Wyniki pogrupowano ze względu na energię kinetyczną pocisku (20 keV oraz 40 keV).

Wirtualny detektor cząstek zaimplementowany w programie Sputsa ma kształt płaszczyzny prostopadłej do powierzchni badanej próbki. Umożliwia on rejestrację masy, energii kinetycznej oraz kąta azymutalnego i polarnego rozpylanych cząstek. Na rysunku 3. przedstawiono rozmieszczenie punktów na powierzchni detektora zbombardowanych przez rozpylone cząstki podczas wszystkich symulacji przeprowadzonych dla danej energii kinetycznej pocisku. Możliwe jest dostrzeżenie zagęszczeń punktów występujących co 90° (tzw. plamki Wehnera [13]), co świadczy o niewielkich różnicach w liczbie emitowanych cząstek dla poszczególnych kątów azymutalnych. Występowanie plamek Wehnera w przypadku bombardowania monokryształów Ag(100) klastrami argonu stwierdzono również w publikacji *Computer Modelling of Angular Emission from Ag(100) and Mo(100) Surfaces due to Ar_n Cluster Bombardment [2].*



*Rysunek 3: Rozkład punktów na powierzchni detektora, dla których zarejestrowano rozpylane atomy Ag*₁ - suma po wszystkich symulacjach dla danej energii pocisku: 40 keV (po lewej) oraz 20 keV (po prawej)

Widma masowe

Na początku dla każdej energii pocisku wygenerowano wykresy widm masowych rozpylanych atomów i molekuł bez względu na ich energię kinetyczną i kąty emisji. Jest to konieczne w celu odpowiedniego ustawienia masy rejestrowanych cząstek podczas tworzenia widm energetycznych i kątowych – jeżeli liczba zarejestrowanych cząstek o danej masie będzie zbyt mała, nie będą one wystarczająco dokładne. Zgodnie z przewidywaniami, największa liczba wyemitowanych cząstek odpowiadała pojedynczym atomom argonu (zostały one pominięte na poniższych wykresach w celu zachowania ich czytelności). Jest to związane z niewielką energią wiązań Van der Waalsa występujących pomiędzy atomami argonu w porównaniu ze znacznie silniejszymi wiązaniami metalicznymi łączącymi atomy srebra. Na podstawie otrzymanych widm masowych wybrano cząstki poddawane dalszej analizie – Ag₁, Ag₂ oraz Ag₃.



Rysunek 4: Widmo masowe cząstek emitowanych przy energii pocisku równej 20 keV



Rysunek 5: Widmo masowe cząstek emitowanych przy energii pocisku równej 40 keV

Na rysunku 5. pomiędzy punktami odpowiadającymi cząstkom Ag₁, Ag₂ i Ag₃ zauważyć możemy dodatkowe punkty o rzędnych zbliżonych do 0. Ich obecność jest spowodowana zarejestrowaniem przez detektor pojedynczych cząstek złożonych z jednego atomu argonu oraz odpowiednio jednej lub dwóch cząstek srebra. Takie zjawisko zaobserwowano jedynie dla energii pocisku równej 40 keV – dla 20 keV prawdopodobieństwo jego wystąpienia jest mniejsze ze względu na niższy współczynnik rozpylenia oraz niższą liczbę przeprowadzonych symulacji (zarejestrowanie cząstek poruszających się po odpowiednich trajektoriach jest mniej prawdopodobne. Argon jest gazem szlachetnym, więc zazwyczaj nie tworzy on związków chemicznych, jednak poruszające się dostatecznie blisko siebie atomy Ag i Ar mogły zostać zarejestrowane przez zastosowany detekor

jako jedna cząsteczka.

Aby porównać stosunki liczb rejestrowanych cząstek o poszczególnych masach, powyższe widma znormalizowano do 1 i przedstawiono na wspólnym wykresie (rysunek 6.). Dla energii pocisku równej 40 keV pojedyncze atomy srebra stanowiły większą część liczby emitowanych cząstek, niż dla 20 keV.



Rysunek 6: Widma masowe dla obydwu energii pocisku znormalizowane do 1.

Widma energetyczne

Sporządzone widma energetyczne ukazują średnią liczbę rejestrowanych cząstek w funkcji ich energii kinetycznej. W celu wygenerowania poniższych wykresów, ustawiono rozdzielczość energetyczną detektora na 0,4 eV. Oznacza to, iż dla dowolnego punktu wykresu rzędna odpowiada średniej liczbie cząstek, których energie kinetyczne mogą przyjmować wartości większe bądź mniejsze od odciętej tego punktu o nie więcej niż wynosi połowa rozdzielczości energetycznej (w tym przypadku 0,2 eV) – szerokość tego zakresu odpowiada więc wybranej rozdzielczości energetycznej. W przypadku energii pocisku równej 20 keV maksimum rozkładu zaobserwowano dla energii rozpylanych cząstek 3 eV, natomiast w przypadku 40 keV – dla 1,8 eV. Jest to związane ze składową niskoenergetyczną pojawiającą się dla wyższych energii pocisku (większy udział efektów nieliniowych).



Rysunek 7: Widma energetyczne nieznormalizowane dla cząstek Ag1



Rysunek 8: Widma energetyczne znormalizowane do 1 dla cząstek Ag1

Następnie sporządzono widma energetyczne dla różnych kątów polarnych, pod którymi rozpylane są cząstki. Zastosowano przy tym kąt akceptacji równy 30°. Jest to parametr analogiczny do rozdzielczości energetycznej stosowanej podczas generowania widm energetycznych. W przypadku pocisków 40 keV otrzymano podobne rozkłady energetyczne dla wszystkich kątów polarnych. Dla energii pocisku równej 20 keV widma były bardziej zróżnicowane, jednak wynikało to z większych niepewności pomiaru.



Rysunek 9: Widma energetyczne Ag1 dla różnych kątów polarnych, energia pocisku 40 keV.



pocisku 20 keV.

Jednakże, analizując wykres przedstawiony na rysunku 9. zauważyć można, że widmo energetyczne zarejestrowane pod kątem 15° jest przesunięte w stronę niższych energii bardziej, niż widma odpowiadające wyższym kątom polarnym. Obserwowane zjawisko wynika prawdopodobnie

z zastosowania pocisku klasterowego – cząstki rozpylane w kierunku pionowym mogą ulegać spowolnieniu na skutek zderzeń z jego atomami poruszającymi się w dół. Podobne zjawisko występuje również dla energii pocisku równej 20 keV, jednak jest ono trudniejsze do dostrzeżenia ze względu na wyższy poziom szumów (rysunek 10.).

Widma kątowe - azymutalne

Następnie sporządzono wykresy azymutalne, stosując kąt akceptacji równy 10°. W przeciwieństwie do pocisków jednoatomowych, dla klasterów Ar₁₀₀₀ o energii 40 keV zaobserwowano emisję bardziej izotropową, jednakże również dostrzec można pewną anizotropię – "grzbiety" i "doliny" powtarzające się naprzemiennie co 90° (rysunek 11.). Są one związane ze strukturą krystaliczną powierzchni próbki, której komórki elementarne posiadają czterokrotną pionową oś symetrii. Ze względu na większy poziom szumów, podobne zjawisko jest dla energii pocisku 20 keV mniej dostrzegalne (rysunek 12.).



Rysunek 11: Wykresy azymutalne dla energii pocisku 40 keV



Rysunek 12: Wykresy azymutalne dla energii pocisku 20 keV

Widma kątowe – polarne

Dla poszczególnych energii pocisku sporządzono widma kątowe polarne, ukazujące zależność średniej liczby rejestrowanych cząstek od kątów polarnych, pod którymi są one emitowane. Kąty przedstawione na osiach odciętych mierzone są względem normalnej do powierzchni próbki. Zastosowano kąt akceptacji równy 10°. Poniższe wykresy przedstawiają widma polarne uwzględniające wszystkie rozpylane cząstki Ag₁, Ag₂ i Ag₃, niezależnie od ich energii kinetycznej ani od kątów azymutalnych, pod którymi są emitowane.





Rysunek 14: Widma polarne dla energii pocisku 40 keV, znormalizowane do 1



Rysunek 15: Widma polarne dla energii pocisku 20 keV, nieznormalizowane



Rysunek 16: Widma polarne dla energii pocisku 20 keV, znormalizowane do 1

Okazuje się, że dla mniejszej początkowej energii pocisku maksymalne rozpylanie odpowiada większym kątom polarnym. Rozpylanie w kierunku pionowym jest niewielkie prawdopodobnie ze względu na zastosowanie pocisku klastrowego – kiedy zdeponuje on część swojej energii

kinetycznej w próbce, jego atomy wciąż blokują emisję cząstek dla wysokich kątów polarnych.

Przesunięcie maksimów widm polarnych w stronę niższych kątów dla większej energii pocisku może być spowodowane osiąganiem przez niego większych głębokości pod początkową powierzchnią próbki. W wyniku uderzenia pocisku wypchnięte przez niego atomy tworzą otaczający go obszar o zwiększonej gęstości. Ponieważ sprężone atomy znajdują się pomiędzy pozostałą częścią próbki a wciąż poruszającymi się w dół atomami pocisku, jedynym sposobem na rozładowanie zgromadzonej energii jest emisja wprawionych w ruch cząstek do próżni w kierunku stycznej do powierzchni pocisku, wzdłuż krawędzi formującego się krateru [14].



Rysunek 17: Przekroje próbki w momencie osiągnięcia największej głębokości krateru.

Na trajektorie rozpylonych atomów wpływać mogą również ich oddziaływania z powierzchnią tarczy. W przypadku atomów poruszających się prostopadle do próbki lub posiadających duże prędkości, ich znaczenie jest niewielkie ze względu na krótki czas ich przebywania w obszarach, w których oddziaływania mają zauważalny wpływ. Inaczej jest w przypadku atomów emitowanych niemalże równolegle do próbki, zwłaszcza jeśli mają one niewielkie prędkości. Atomy rozpylane pod największymi kątami, a więc znajdujące się początkowo najbliżej próbki, podlegają oddziaływaniom odpychającym, które powodują wzrost pionowych składowych ich prędkości. Zjawisko oddziaływania rozpylonych atomów z powierzchnią tarczy może posłużyć do wyjaśnienia dlaczego dla większej energii pocisku maksimum widma polarnego występuje dla niższych kątów. Jak wcześniej stwierdzono na podstawie otrzymanych widm energetycznych, charakteryczna dla modelu spike'u składowa niskoenergetyczna ma bardziej decydujący wpływ w przypadku zastosowania klastrów o energii 40 keV, niż 20 keV. Wówczas większą część emitowanych cząstek stanowią te o niższych prędkościach, a więc przebywające dłuższy czas blisko powierzchni, w obszarze oddziaływań odpychających.

Następnie, w celu ukazania zależności rozkładów kątowych emitowanych cząstek od ich energii kinetycznej, sporządzono wykresy widm polarnych dla różnych przedziałów energii kinetycznej rozpylanych cząstek. Wyboru tych zakresów dokonano w oparciu o maksymalne energie kinetyczne wyznaczone na podstawie otrzymanych wcześniej widm energetycznych. Wykresy przedstawiono

zarówno w formie nieznormalizowanej, jak również znormalizowanej do 1, co ma na celu ukazać zależność liczby emitowanych cząstek od energii kinetycznej pocisku, umożliwiając jednocześnie dostrzeżenie przebiegu krzywych dla różnych zakresów energii.



Rysunek 18: Widma polarne dla różnych zakresów energii emitowanych cząstek Ag1, energia pocisku 40 keV, nieznormalizowane



Rysunek 19: Widma polarne dla różnych zakresów energii emitowanych cząstek Ag1, energia pocisku 40 keV, znormalizowane do 1



Rysunek 20: Widma polarne dla różnych zakresów energii emitowanych cząstek Ag1, energia pocisku 20 keV, nieznormalizowane



Rysunek 21: Widma polarne dla różnych zakresów energii emitowanych cząstek Ag1, energia pocisku 20 keV, znormalizowane do 1

W obydwu przypadkach nie zaobserwowano znacznego wpływu energii cząstek na położenie maksimum widma polarnego. Nie oznacza to jednak, że energia kinetyczna emitowanej cząstki nie

ma żadnego wpływu na kąt polarny, pod którym jest ona rejestrowana. Jednakże dla atomów rozpylanych pod kątami bliskimi maksimum widma polarnego działające na nie siły (jak wcześniej wspomniano, mogące zmieniać ich trajektorie w zależności od ich prędkości) są niewielkie.

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy licencjackiej było zbadanie rozkładów kątowych i energetycznych cząstek emitowanych z atomowo gładkiej powierzchni Ag(111) w wyniku bombardowania jej pociskiem klastrowym zbudowanym z 1000 atomów Ar. Badania przeprowadzono metodą symulacji komputerowych z zakresu dynamiki molekularnej. Energię kinetyczną pocisku ustawiano na 40 keV oraz 20 keV, a wyniki uzyskane dla każdej energii oddzielnie uśredniano. Dla poszczególnych wartości przeprowadzono odpowiednio 600 oraz 200 symulacji, stosując różne orientacje klasteru oraz współrzędne poziome jego środka (z uwzględnieniem periodycznej struktury powierzchni próbki).

Dla obydwu energii pocisku większość rozpylanych cząstek stanowiły pojedyncze atomy Ag, jednak zdarzały się również klastery złożone z tysięcy atomów. Podczas sporządzania widm energetycznych i kątowych skoncentrowano się na cząstkach Ag₁, Ag₂ i Ag₃.

Dla energii pocisku 40 keV maksimum widma energetycznego odpowiadało niższej energii niż w przypadku pocisku 20 keV. Jest to spowodowane większym znaczeniem efektów nieliniowych i związanej z nimi składowej niskoenergetycznej dla większej energii klasteru.

Zaobserwowane widma azymutalne wykazały periodyczność, związaną z budową sieci krystalicznej bombardowanej próbki. Zjawisko takie jest charakterystyczne dla pocisków jednoatomowych (posiadających rozmiar mniejszy niż stała sieci), jednak okazało się ono możliwe dla zaobserwowania również przy zastosowaniu klasterów Ar₁₀₀₀.

Na podstawie widm polarnych wywnioskować można, że najwięcej cząstek rozpylanych jest dla kątów ok. 50° (energia pocisku 40 keV) oraz ok. 60° (20 keV). Główną przyczyną niewielkiej emisji cząstek tarczy w kierunku pionowym jest duża objętość pocisku, który po rozpoczęciu kolizji blokuje ich ruch w górę. Natomiast znaczne ograniczenie rozpylania w kierunkach bliskich poziomu, jak również zaobserwowana zależność kąta maksymalnego rozpylania od energii pocisku,

spowodowane są ruchem atomów Ag wzdłuż stycznej do formującego się krateru, którego maksymalna głębokość rośnie wraz z energią pocisku. Innym sposobem wytłumaczenia tego zjawiska jest uwzględnienie oddziaływań wyemitowanych cząstek z próbką oraz uzyskanych uprzednio widm energetycznych.

Zjawisko rozpylania monokryształów srebra przy pomocy klasterów argonu wciąż nie zostało do końca wyjaśnione. Pomimo przeprowadzenia znacznej liczby symulacji dokładność wielu spośród otrzymanych rozkładów nie jest wystarczająca. Pomimo, że częściowo udało się uzasadnić otrzymane widma energetyczne oraz kątowe, nietrywialnym problemem pozostaje wyjaśnienie otrzymywanych widm masowych. Konieczne może być również przeprowadzenie podobnych symulacji dla próbek Ag, których powierzchnia nie jest atomowo gładka – nierówności bombardowanej powierzchni wynikać mogą nie tylko z jej początkowego ukształtowania, ale również pojawiać się na skutek wcześniejszych uderzeń odpowiednio dużej liczby pocisków na ograniczonej powierzchni [2].

Literatura

- [1] G. Palka, L. Rzeznik, R. Paruch and Z. Postawa, *Molecular Dynamics Simulations of Energetic Ar Cluster Bombardment of Ag(111)*, Acta Phys. Polonica A213 (2013) 831
- [2] D. Maciazek, M. Kanski, L. Gaza, B.J. Garrison, Z. Postawa, Computer Modelling of Angular Emission from Ag(100) and Mo(100) Surfaces due to Arn Cluster Bombardment, Journal of Vacuum Science & Technology B 34 (2016) 03H114
- [3] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer simulation of Liquids Clarendon Press, Oxford (1992)
- [4] P. Sigmund, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1979) 396
- [5] P. Sigmund, Elements of sputtering theory, 2011
- [6] http://lammps.sandia.gov/ [24.05.2017]
- [7] B. J. Garrison, Z. Postawa, Mass Spectrom. Rev. 27 (2008) 289
- [8] P. Sigmund, *Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., vol. 27, 1987, p. 1-20
- [9] P. Sigmund, R. Behrisch (Ed.), Sputtering by Particle Bombardment I, Top. Appl. Phys. 47 Springer, Berlin (1981) 9
- [10] M. Szymoński, A. E. De Vries, Phys. Lett. 63 (1977) 359
- [11] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1999)
- [12] Postawa, Z.; Czerwinski, B.; Szewczyk, M.; Smiley, E. J.; Winograd, N.;Garrison, B. J.Anal. Chem. 2003, 75, 4402 – 4407
- [13] G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 26, 1056 (1955)
- [14] M. F. Russo and B. J. Garrison, Anal. Chem. 78, 7206 (2006)