

В.Ф. Башев, А.М. Овруцький, А.А. Мухін, М.С. Расщупкіна

## Моделювання конденсації тонких бінарних плівок систем Fe-Cu та Ni-Ag з газової фази

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара пр. Гагаріна 72,  
49050, м. Дніпропетровськ, Україна [a-ovru@ukr.net](mailto:a-ovru@ukr.net), [chipyo@i.ua](mailto:chipyo@i.ua)

Аморфні фази часто отримують в системах, у яких компоненти не змішуються у рідкому стані. Було вивчено формування тонких плівок з газової фази для двох таких систем – Fe-Cu та Ni-Ag за допомогою кінетичного моделювання за методом Монте-Карло. Розглядалися випадки різних концентрацій компонентів у газовій фазі. Проведено повний аналіз структури плівок. Дрібнокристалічні та аморфно-кристалічні плівки отримувались в залежності від їхнього складу.

**Ключові слова:** кінетичний метод Монте-Карло, тонкі плівки, аморфний та нанокристалічний стан, центр кристалізації.

*Стаття поступила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.06.2010.*

### Вступ

Одним з методів отримання аморфних та нанокристалічних матеріалів є напilenня на охолоджену підкладку. Для цього застосовуються спеціальні методи, такі як термічне та іоно-плазмове напilenня, магнетронне розпilenня [1-3]. Багато досліджень проводиться щодо до питань термодинамічних критеріїв аморфізації металевих сплавів. В [4] показано, що схильність до аморфізації спостерігається в металевих системах, що мають фазові діаграмами евтектичного типу з досить низькою температурою евтектики. З іншого боку відомо, що у сплавах металів, діаграми стану яких мають область незмішування в рідкій фазі, таких як Ag-W, Cu-W, Fe-W, Ni-Ag, можна отримати аморфні плівки в певному діапазоні їх концентрацій [3,5].

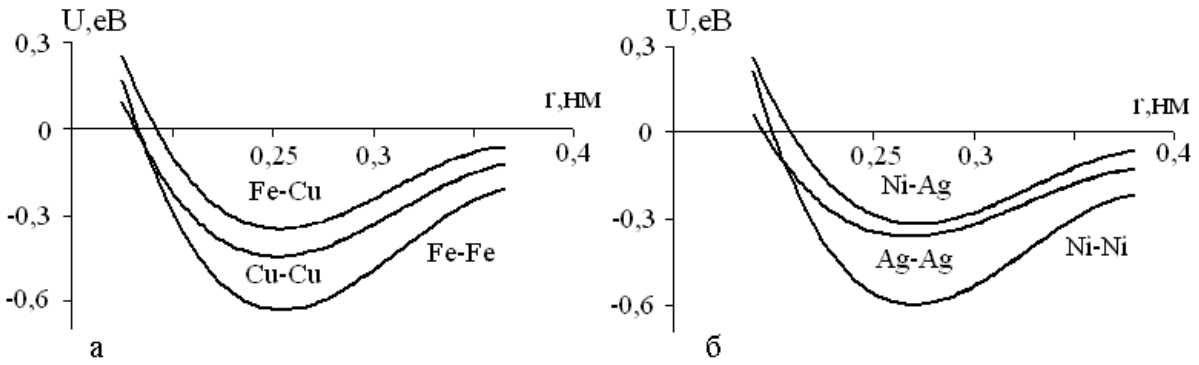
В [5] приведені дані щодо плівок Ni-Ag, різного складу, отриманих методом іоно-плазмового напilenня. Складові цих сплавів (Ni та Ag) сильно відрізняються за теплою випаровування. Авторами були зафіксовані як кристалічні плівки з розчинністю більшою, ніж рівноважна, так і аморфні плівки у досить широкому діапазоні концентрацій (25-45 ат.% Ag). Відомо, що на діаграмі стану системи Fe-Cu також існує область незмішування у рідкій фазі, але теплоти випаровування складових цієї системи розрізняються не так значно, як у системі Ni-Ag.

В даній статті відображені результати досліджень структуроутворення плівок Ni-Ag та Fe-Cu при конденсації з газової фази шляхом кінетичного моделювання цього процесу за методом Монте-Карло. Незважаючи на недоліки цього методу

порівняно з методом молекулярної динаміки, він краще підходить до процесів, що вивчалися через те, що для нього менші просторові та часові обмеження. Розглядалися випадки різного співвідношення компонентів у падаючому потоці, потоку різної інтенсивності, різних температур підкладки.

### І. Метод моделювання

Розроблена методика кінетичного моделювання процесів конденсації багатокомпонентних плівок за методом Монте-Карло дозволяє відтворити всі процеси, що відбуваються при утворенні аморфних та кристалічних плівок. В нашій моделі (її варіант для однокомпонентних систем описаний в [6]) немає умовного розділення атомів на різні типи ("тверді", "рідкі"). Використовується модельна сітка з кроком, що істотно менше міжатомної відстані. Враховується дифузія атомів, можливість утворення рідких крапель (при достатньо високих температурах) й їх подальшої кристалізації. Ймовірність осадження атома на підкладку, приєднання атома до краплі рідини чи кристала визначається потоком атомів  $I$  до поверхні. Реалізація стрибків на вільні місця визначалась за алгоритмом Метрополіса:  $P = \tau \nu_0 \exp(- (E_{\text{new}} - E_{\text{old}}) / k_B T)$ , де  $E_{\text{new}}$  та  $E_{\text{old}}$  – енергії взаємодії атома (в одиницях  $k_B T$ ,  $k_B$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура) з усіма сусідніми атомами в межах сфери обрізки, які розраховувались з урахуванням потенціалів міжатомної взаємодії (рис. 1).



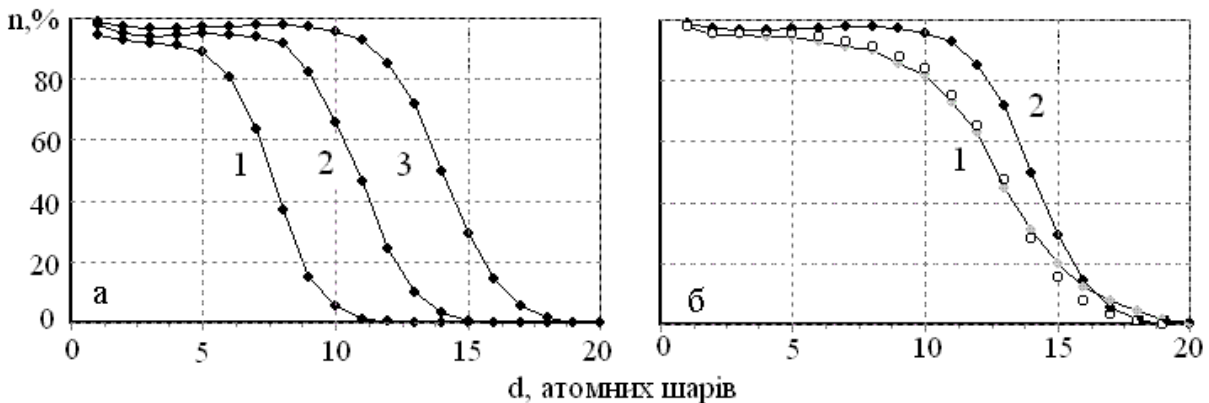
**Рис. 1.** Потенціали міжатомної взаємодії:  
а) система Fe-Cu; б) система Ni-Ag;

Парні потенціали міжатомної взаємодії побудовані, виходячи зі значень теплоти випаровування та модуля Юнга. Мінімуми парних потенціалів для чистих елементів визначалися, як  $H_{ev}/6$ , де  $H_{ev}$  – теплота випаровування. Інші значення – за формулою:  $U = U_0 + bx^2 - gx^3$ ,  $x$  – зміщення другого атома відносно рівноважної позиції,  $b = E \cdot a / 3$  де,  $E$  – модуль Юнга;  $a$  – параметр кристалічної ґратки), постійна  $g$  пов’язана з коефіцієнтом теплового розширення  $\alpha$ . Для узгодження з табличними даними по температурі плавлення і зменшення швидкості випаровування при високих температурах ліва гілка потенціалу робилася більш крутою (подалі від мінімуму), а права – більш пологою. Враховуючи особливості діаграм стану розглянутих систем, потенціали парної взаємодії різномісних атомів будувались таким чином, щоб вони відповідали меншим силам взаємодії (менші за модулем значення енергії). Побудовані потенціали незначно відрізняються від потенціалів, що наведені в літературі [7,8] (не більше ніж на 10 % за глибиною потенціальної ями). Щодо

потенціалів взаємодії між різномісними атомами, то враховуючи тип діаграми стану, ми вважали, що утворення різномісних пар атомів енергетично не вигідне, тому ми вибирали мінімуми потенціалів менш від’ємними.

Інтерфейс програми дозволяє задавати всі параметри наплення: інтенсивність потоку падаючих атомів (для кожного компоненту), температуру підкладки, енергію зв’язку атомів з підкладкою, також він дозволяє відображати повну інформацію щодо структурних характеристик плівок: концентрації компонентів плівок по всім атомним шарам (у вигляді графіків), частку кристалічної фази з певною структурою, розподіли нанокристалічних центрів кристалізації за їх розмірами, парні функції радіального розподілу атомів.

Наплення робилося на аморфну підкладку. Плівки при моделюванні отримувалися при температурах підкладки 300 К та 700 К. Значення інтенсивності потоків змінювалось від 30 до 200 ат/мкс.



**Рис. 2.** Ступінь заповнення послідовних атомних шарів від часу та інтенсивності потоку: а)  $T=325$  К,  $I = 34$  ат/мкс для 1, 2, 3 час  $t = 1, 1.5, 2$  мкс відповідно; б) 1 -  $T=325$  К,  $I = 7.2$  ат/мкс, 2 -  $T=325$  К,  $I = 0.72$  ат/мкс; о – відпал (1),  $T=1100$  К,  $t = 2$  мкс.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Щільність та структура поверхні плівок залежать від інтенсивності потоку падаючих атомів та температури підкладки. Так, для чистого нікелю при мінімальній для наших розрахунків інтенсивності і

температури підкладки  $T = 325$  К були отримані досить якісні плівки (рис.2, а). Підвищення інтенсивності потоку збільшує ширину зовнішньої поверхні плівки (рис.2, б). Після відпалу (результати відображені кружечками) структура практично не покращується.

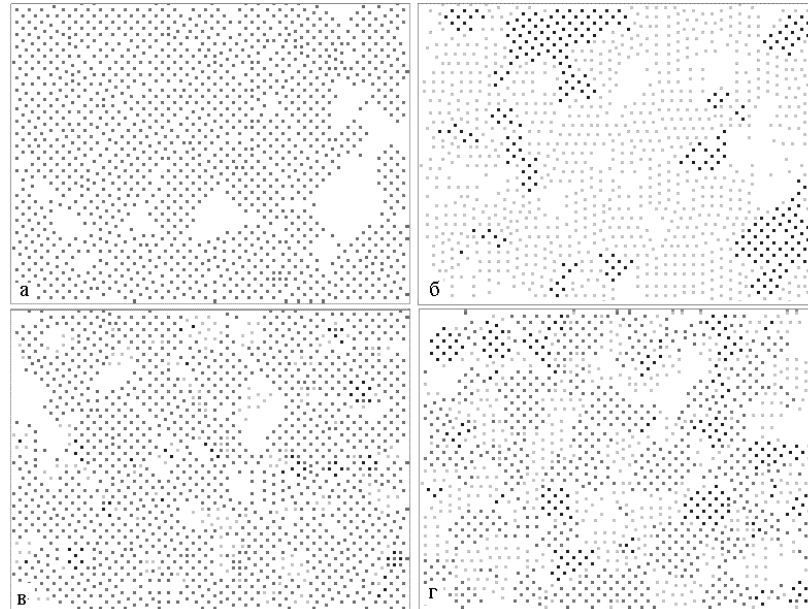


Рис. 3. Перерізи деяких отриманих плівок: а) чистий Cu,  $T=300$  К,  $I=34$  ат/мкс; б) чистий Ni,  $T=700$  К,  $I=170$  ат/мкс; в)  $Fe_{20}Cu_{80}$ ,  $T=300$  К,  $I=34$  ат/мкс; г)  $Ni_{60}Ag_{40}$ ,  $T=300$  К,  $I=34$  ат/мкс.

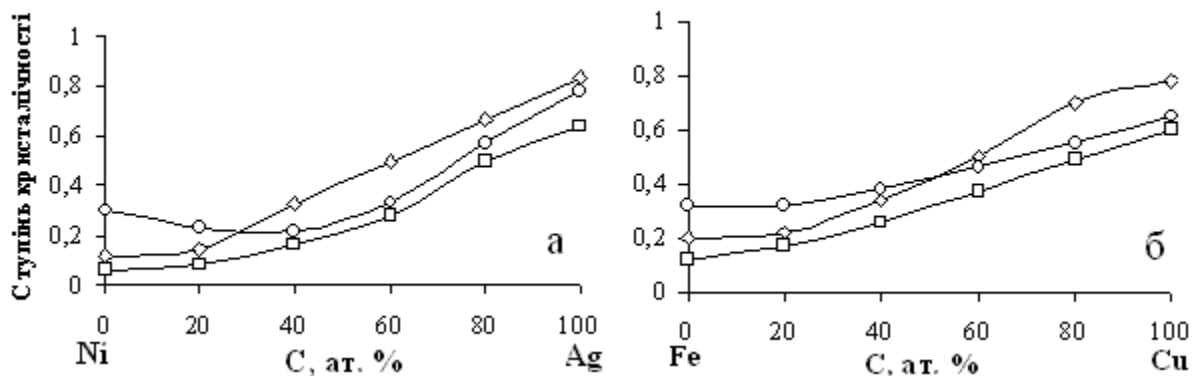


Рис. 4. Ступінь кристалічності свіжонапиленних плівок в залежності від їх складу (а-система Ni-Ag, б-Fe-Cu),  $\diamond$ ,  $\circ$  –  $T=300$  К,  $I= 34$  і  $160$  ат/мкс;  $\circ$  –  $T=700$  К,  $I= 160$  ат/мкс.

Підвищення температури підкладки дозволяє застосовувати більш високі інтенсивності потоків з отриманням майже з такою самою якістю плівок за щільністю та структурою поверхні (рис. 3, 4). В залежності від величини потоків атомів до підкладки, температури підкладки та складу сплавів отримували плівки з різним ступенем кристалічності. На рис.3. відображені деякі з отриманих структур (перерізи плівок паралельні підкладці; атоми, що мають більше 6 сусідів у правильних ГЦК позиціях виділені більш темним кольором). Як видно з рис. 3, плівки з великим вмістом міді або срібла майже повністю кристалічні з досить великим розміром центрів

кристалізації. Плівки, в яких основним компонентом є залізо або нікель, містять у собі значно меншу частку центрів кристалізації з ГЦК структурою й багато неупорядкованих (аморфних) ділянок.

Отже, для чистих Ag та Cu були отримані майже повністю кристалічні плівки зі структурою типу ГЦК при температурі 300 К (70-80% кристалічної фази). Для чистих Ni та Fe свіжонапилені плівки були аморфно-кристалічними з порівняно невеликою кількістю кристалічної фази (8 % та 20 % відповідно) при температурі 300 К. За умов напилення на більш гарячу підкладку (700 К) ступінь кристалічності плівок Ni та Fe підвищувався. Так, у Ni вона досягла

20 %, а у Fe – 32 %. Ступінь кристалічності плівок чистих Ag та Cu при напиленні на більш гарячу підкладку не змінювалась. При збільшенні інтенсивності потоків падаючих на підкладку атомів ступінь кристалічності плівок зменшується, як це і має бути.

На рис.4 наведені результати щодо ступеня кристалічності свіжонапиленних плівок, а на рис.5 показано графік залежності середнього розміру

центрів кристалізації від складу плівок. На рис. 6 представлено декілька розподілів центрів кристалізації за їхніми розмірами. Як можна бачити з цих рисунків, найбільший ступінь кристалічності спостерігався в обох системах при температурі 300 K та інтенсивності напилення 34 ат/мкс. Найбільші центри кристалізації утворювалися в обох системах при температурі 700 K та інтенсивності напилення 160 ат/мкс.

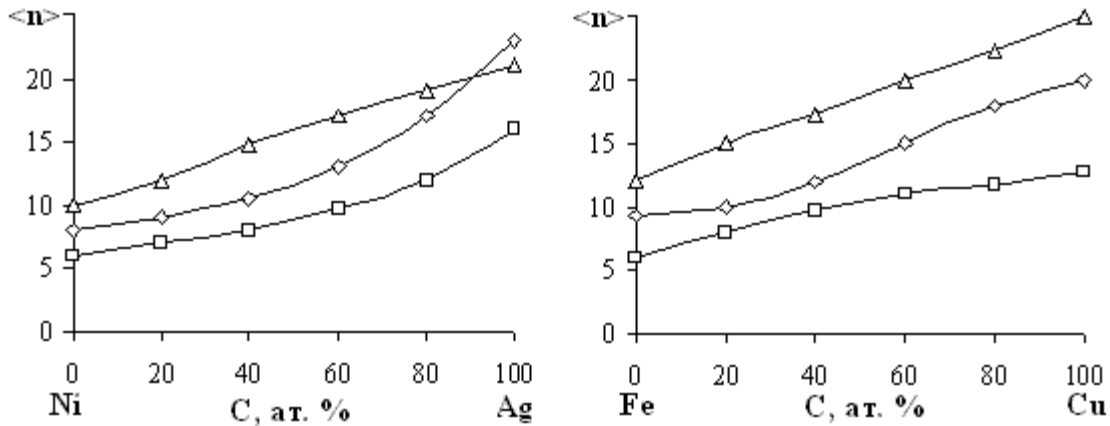


Рис. 5. Середні розміри центрів кристалізації (число атомів  $\langle n \rangle$  у перерізах центрів) в залежності від складу плівок (а-система Ni-Ag, б-Fe-Cu),  $\circ, \diamond - T=300$  K,  $I=34$  і 160 ат/мкс;  $\Delta - T=700$  K,  $I=160$  ат/мкс.

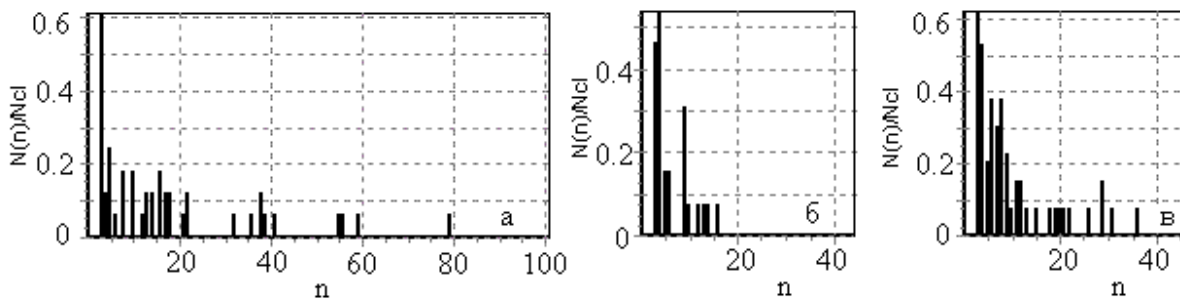


Рис. 6. Розподіли центрів кристалізації за їхніми розмірами,  $T=300$  K,  $I=34$  ат/мкс: а- чисте срібло, б – чисте залізо, в –  $Ni_{60}Ag_{40}$

Отже за результатами моделювання спостерігаються плівки з дрібнокристалічною або аморфно-кристалічною структурою, в залежності від інтенсивності потоку напилення та вмісту компонентів у потоці. У плівках існують кристаліти з різними атомними структурами. При відносно сильній взаємодії атомів з підкладкою (більше за  $0,5 \cdot H_{ev}$ ) найближчий до неї прошарок плівки має підвищену щільність за обома компонентами. Що стосується впливу інтенсивності потоків на розчинність компонентів у центрах кристалізації обох фаз, такий вплив є: зі збільшенням інтенсивності розчинність зростає. Але вона залишається малою, тому зробити її кількісну оцінку складно. З розгляду перерізів структур можна стверджувати, що більш ефективно зростає розчинність в аморфній фазі.

## Висновки

З одержаних результатів моделювання випливає, що чистий аморфний стан не формується при використаних параметрах. Структура плівок залежить від температури підкладки та інтенсивності потоку падаючих атомів. При підвищених температурах підкладки збільшується ступінь кристалічності плівок з високим вмістом нікелю або заліза, а з боку міді або срібла вона залишається високою.

Неоднорідності поверхневої структури поверхні плівок простягаються на 6-8 атомних шарів при малих інтенсивностях потоку. У випадку підігрітих підкладок таке ж розмиття можна отримувати при значно більших інтенсивностях потоку.

**Башев В.Ф.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедрою металофізики ДНУ ім. О. Гончара;  
**Овруцький А.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Мухін А.А.** – аспірант;  
**Расщупкіна М.С.** – аспірант.

- [1] И.Я. Миттова. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов: учебное пособие. Изд-во ВГУ, Воронеж. 36 с. (2007).
- [2] V.F. Bashev. Influence of crystallization parameters on the formation of highly non-equilibrium states in immiscible systems. // *International Journal of Non-Equilibrium Processing*, **10** (3/4), pp. 315-321 (1998).
- [3] В.Г. Дубровский. *Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур: учебное пособие.* Изд-во СПбГУ, СПб. 347 с. (2006).
- [4] Д.К. Белашенко. Термодинамические критерии аморфизации металлических сплавов // *Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов.* Наука, М. (1987).
- [5] V.F. Bashev, O.E. Beletskaya, Z.V. Balyuk, G.P. Brekharya. Peculiarities of structural and physical properties of Ni-Ag films in metastable states. // *Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка*, **8**, сс.61-64. (2002).
- [6] А.М. Овруцкий, М.С. Расщупкина, С.А. Лесняк. Моделирование конденсации тонких пленок из газовой фазы. // *Збірник наукових праць Міжнародної наукової конференції "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур"* 8-10 жовтня 2008р, Харків, Україна, **1**, сс. 198-202. (2008).
- [7] А.П. Шпак. *Микроненормодное строение неупорядоченных металлических систем.* Академперіодика, К. 324 с. (2005).
- [8] Sakir Erkos. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties // *Physics Reports*, **278**, pp.79-105. (1997).

V.F. Bashev, A.A. Mukhin, A.M. Ovrutsky, M.S. Raschupkina

## **Simulations of The Binary Thin Films of Systems Fe-Cu and Ni-Ag Condensation from the Gas Phase**

Amorphous phases are often obtained in the system, in which the components are not mix in the liquid state. Forming of thin films from the gas phase have been studied for two such systems – Fe-Cu and Ni-Ag using simulation by the kinetic Monte-Carlo simulation. Different concentrations of components were put in gas phase. And full analysis of film structures was fulfilled. Films, which content small crystals and an amorphous phase, were mainly obtained.